

REDUÇÃO DIRETA DE PÓS DE HEMATITA POR PLASMA FRIO DE HIDROGÊNIO

Iraldo de Sá Silveira¹
Estéfano Aparecido Vieira²
Ramiro Conceição Nascimento³
Adonias Ribeiro Franco Júnior³

Resumo

Neste trabalho estudou-se a cinética de redução de pós de hematita de alta pureza usando como agente redutor o plasma frio de hidrogênio. Os experimentos foram realizados em reator a plasma pulsado DC, sob fluxos de hidrogênio de 300 cm³/min, pressão de 400 Pa, tempos entre 30 e 120 min e temperaturas de 320, 340, 360 e 380°C. Os pós foram caracterizados por difração de raios-X, microscopia óptica e perda de massa de oxigênio por gravimetria. Os resultados mostram que na temperatura de 380°C após 120min é possível a obtenção de pó de ferro metálico (Fe- α) com fração de redução aproximada de 0,93. A hematita (Fe₂O₃) numa primeira etapa se transforma em magnetita (Fe₃O₄) e numa segunda etapa se converte para ferro metálico: Fe₂O₃→Fe₃O₄→Fe- α . A energia de ativação determinada experimentalmente quando se usa o plasma frio de hidrogênio como agente redutor foi de aproximadamente 98,4 kJ/mol.

Palavras-chave: Redução direta; Hematita; Plasma de hidrogênio; Energia de ativação.

DIRECT REDUCTION OF HEMATITE POWDERS VIA COLD HYDROGEN PLASMA

Abstract

The goal of this work was to study the reduction kinetics of hematite powders (Fe₂O₃) using cold hydrogen plasma as reducing agent. Reduction experiments were carried out in a DC pulsed plasma reactor, under hydrogen flow-rates of 300 cm³/min, at pressure of 400 Pa, times from 30 to 120 minutes and temperatures of 320, 340, 360 and 380°C. Fe₂O₃ powders after reduction experiments were characterized by X-ray diffraction, weight loss of oxygen (gravimetric analyses) and light microscopy. The results show that using a reduction temperature of 380°C after 120 min allows obtaining α -iron with a reduction fraction of about 0.93. The powder particles are transformed into two steps: Fe₂O₃→Fe₃O₄→Fe- α . The apparent activation energy experimentally established for the reduction of Fe₂O₃ is about 98.4 kJ/mol.

Keywords: Direct reduction; Hematite; Hydrogen plasma; Activation energy.

1 INTRODUÇÃO

Desde a Antiguidade os metais vêm sendo obtidos por processos carbotérmicos e atualmente ainda são os mais importantes na siderurgia e em grande parte da metalurgia dos metais não-ferrosos. Esses processos, no entanto, geram resíduos sólidos e gases efeito do estufa [1]. A partir da década de 1970 vários grupos de pesquisa têm buscado

desenvolver rotas alternativas para promover a redução não só do ferro como também de vários outros metais. Entre as propostas, podem ser mencionadas: redução direta de óxidos usando como agente redutor o gás hidrogênio, redução carbotérmica a vácuo, redução eletroquímica direta de óxidos refratários (Processo Cambridge), redução

¹Tecnólogo em Engenharia Mecânica, Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Membro da ABM, Programa de Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais – Propemm, Instituto Federal do Espírito Santo – IFES, Campus Vitória, Vitória, ES, Brasil. E-mail: iraldoss@gmail.com

²Engenheiro Metalurgista, Doutor em Ciência dos Materiais, Membro da ABM, Professor Doutor, Programa de Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais – Propemm, Instituto Federal do Espírito Santo – IFES, Campus Vitória, Vitória, ES, Brasil. E-mail: estefanovieira@cefetes.br

³Engenheiro Metalurgista, Doutor em Engenharia Metalúrgica, Membro da ABM, Professor Doutor, Programa de Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais – Propemm, Instituto Federal do Espírito Santo – IFES, Campus Vitória, Vitória, ES, Brasil. E-mail: ramiro@ifes.edu.br; adonias.franco@yahoo.com.br

metalotérmica e redução por moagem de alta energia (*mechanical alloying*) [2-7].

O desenvolvimento de processos baseados no uso do hidrogênio como agente redutor se constitui em alternativa muito interessante, dada a possibilidade do uso direto de finos de minério evitando-se tratamentos prévios tais como sinterização e pelletização. É possível a eliminação da emissão de gases do efeito estufa e geração de apenas vapor d'água. Contudo, a implantação e ascensão industrial de métodos de redução a hidrogênio esbarram no alto custo de produção devido às etapas de reforma de hidrocarbonetos ou hidrólise da água [8].

O potencial de aplicação do plasma frio, também denominado plasma de não equilíbrio, na redução de metais tem sido demonstrado experimentalmente por diferentes grupos de pesquisa ao longo dos últimos 10 anos [9-15]. Em 2003, Silva [9] mostra que entre 600°C e 800°C a cinética de redução do óxido de tungstênio (WO_3) por plasma frio de hidrogênio é bem maior que a por gás hidrogênio. No ano seguinte Zhang et al. [10] publicaram um artigo mostrando que na temperatura de 200°C o óxido de cobre (CuO) é totalmente reduzido a cobre metálico (Cu) após 2 h de experimento, o que não ocorreu quando se usou o gás de hidrogênio. Recentemente, Rajput et al. [12] mostraram que a partir da hematita (Fe_2O_3) pode ser obtido ferro metálico com frações de redução (α) de 0,94 após 2 horas na temperatura de 300°C em reator a plasma de micro-ondas de 2,45 MHz. Segundo informações constantes no trabalho, a cinética de redução da hematita pelo gás de hidrogênio (H_2) é comparável à redução pelo plasma de hidrogênio somente a partir de temperaturas acima de 800°C. Nakayama [13] mostra que o plasma frio de hidrogênio como agente redutor propicia um aumento considerável na cinética de redução de pós de óxido de cobalto (Co_3O_4), para temperaturas de redução entre 250°C e 300°C. Na temperatura de 250°C, o plasma permitiu obter frações de redução em torno de 0,90 após 50 min de redução. Sob essas mesmas condições, o uso do gás resultou em frações de redução máximas de apenas 0,30. Portanto, além de apresentar as vantagens já mencionadas para o gás de hidrogênio, um método de redução baseado no plasma frio de hidrogênio teria como diferencial a baixa temperatura de processo.

O diagrama de *Ellingham-Richardson* [16] mostra que o hidrogênio atômico (H), uma entre as muitas espécies presentes no plasma, é capaz de reduzir os vários óxidos existentes não só em baixas como em altas temperaturas. De acordo com Bullard e Lynch [17], enquanto o gás se encontra na temperatura ambiente, os elétrons podem alcançar temperaturas da ordem de 10^4 a 10^5 °C. A colisão desses elétrons, altamente energéticos, com moléculas do gás pode resultar em excitação, ionização, dissociação, produção de elétrons e, entre outras espécies reativas, na formação do hidrogênio atômico [11,17]. As reações de dissociação aumentam a cinética de redução uma vez que as mesmas fomentam a produção de hidrogênio atômico (H), espécie apta a se difundir através da estrutura do óxido. Em

estudos de redução de óxidos por gás hidrogênio, Kim et al. [18] enfatizam o importante papel das lacunas de oxigênio sobre a difusão e a cinética de redução. Como o bombardeio pelas espécies provenientes do plasma provoca um considerável aumento na geração desse tipo de defeito na superfície do óxido [19], em baixas temperaturas a cinética de redução deve ser favorecida com o uso do plasma.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho foram usadas amostras de pó de hematita com granulometria na faixa de 1 mm a 5 mm as quais corresponderam a 80% da massa utilizada. O grau de pureza foi superior a 99,0% de Fe_2O_3 . Para promover a redução utilizou-se gás hidrogênio analítico 5.0. Estas especificações foram fornecidas pelos fabricantes.

2.1 Experimentos de Redução Assistida por Plasma

Todos os experimentos de redução foram realizados em reator a plasma pulsado DC modelo Thor NP da marca SDS, pertencente ao Laboratório de Engenharia de Superfícies do Instituto Federal do Espírito Santo (IFES), Figura 1.

O reator compõe-se de uma câmara de 50 cm de diâmetro por 75 cm de altura, fonte de tensão pulsada de tensão máxima de 650 V e frequência de 3,4 kHz, bomba mecânica com capacidade de atingir pressões abaixo de 1,0 Pa, fluxímetro com vazão máxima de H_2 de 500 cm^3/min , medidor de pressão, termopares para monitoramento da temperatura das amostras e sistema de aquecimento externo para aquecimento das amostras até a temperatura de trabalho, antes do acionamento do plasma. O aquecimento externo, realizado através de uma resistência elétrica colocada no interior do catodo, permitiu eliminar o uso do plasma de nitrogênio ou argônio na etapa de aquecimento, o que minimizou a contaminação da atmosfera de redução.

Nas reduções, foram empregados os seguintes parâmetros: tensão entre eletrodos de 540 V, pressão de 400 Pa, e fluxo de hidrogênio de 300 cm^3/min . Os experimentos foram realizados nas temperaturas de 320, 340, 360 e 380°C, por tempos de 30, 60, 90 e 120 min. Em cada experimento, foram usadas cinco amostras contidas em cadinhos de aço inoxidável 316L, totalizando oitenta amostras. A massa inicial de cada uma das amostras era de aproximadamente 200 mg de hematita.

2.2 Gravimetria

Após os experimentos de redução, a fonte de geração do plasma era interrompida e as amostras resfriadas no interior da câmara sob vácuo até a temperatura ambiente. A massa das partículas de pó, antes e após os experimentos de redução, foi determinada por gravimetria, empregando-se uma balança da marca OHAUS modelo

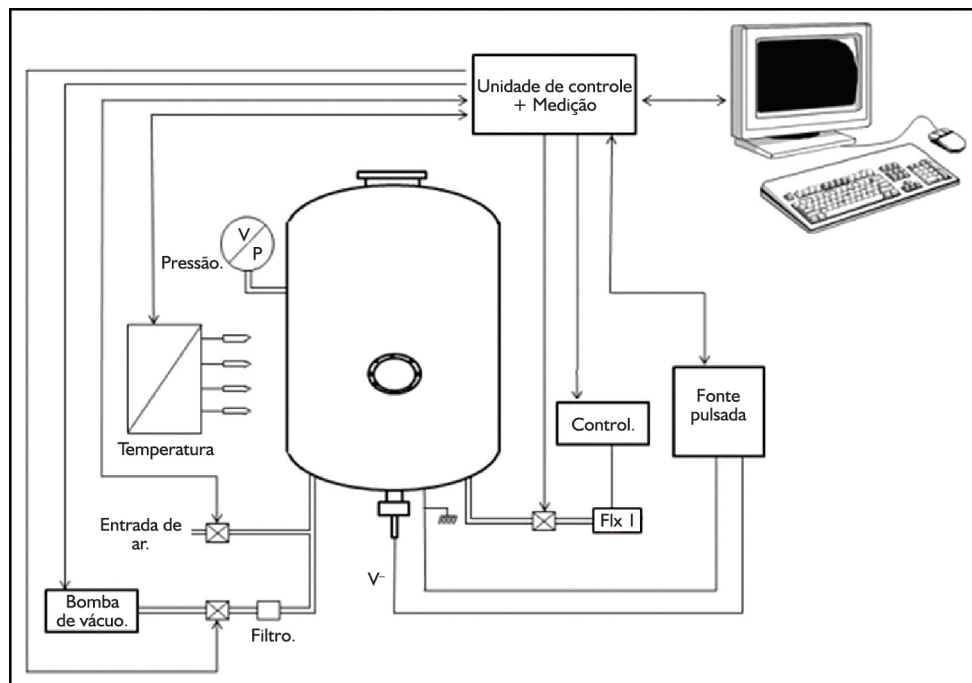


Figura 1. Representação esquemática do reator a plasma pulsado DC utilizado nos experimentos de redução a plasma.

Explorer de precisão de 0,1 mg. O cálculo da fração de redução, α , foi feito da seguinte forma (Equação 1):

$$\alpha = \frac{M_H}{3.M_o} \cdot \left(\frac{m_i - m_f}{m_i} \right) \approx 3,33 \cdot \left(\frac{m_i - m_f}{m_i} \right) \quad (1)$$

onde: α é fração de redução, m_i é a massa inicial, m_f é a massa final, M_H é o peso molecular da hematita que vale aproximadamente 160 g e M_o é o peso molecular do oxigênio que vale 16 g.

De posse dos resultados de α , foi possível traçar as curvas fração de redução (α) x tempo de redução, determinar as constantes de velocidade (k) para as diferentes temperaturas de redução e estimar a energia de ativação (E_a) para o processo de redução das partículas de hematita sob plasma de hidrogênio.

2.3 Difração de Raios-X

Os produtos da redução obtidos nas diferentes condições experimentais foram identificados qualitativamente através de análises por difração de Raios-X (DRX). Foi utilizado um difratômetro modelo D2 Phaser marca Bruker com radiação $K_{\alpha-Cu}$ com comprimento de onda de 1,54 Å pertencente ao Laboratório de Caracterização dos Materiais do IFES – Campus Vitória. Foram empregadas amostras de pó possuindo massa entre 700 e 1.000 mg. Os parâmetros para medições foram os seguintes: tempo de contagem de 0,3 s, com 2θ variando de 10° a 80°, passo de 0,02° em 2θ e velocidade de rotação de 5 rpm.

2.4 Análise Microestrutural

Após os experimentos de redução, as amostras de pó foram analisadas por microscopia óptica. A preparação consistiu em embutimento a quente com baquelite, lixamento com lixas de carbetto de silício até a granulometria de 1.200 mesh e polimento em alumina 0,3 μm . As amostras não foram atacadas e as imagens foram obtidas com o auxílio de um microscópio óptico da marca LEIZ modelo Metallux pertencente ao Laboratório de Corrosão do IFES, campus Vitória.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Figuras 2 a 5 apresentam sucessivamente os difratogramas dos pós de hematita antes e após os experimentos de redução a plasma nas temperaturas de 320, 340, 360 e 380°C. Na Figura 2b tem-se que na temperatura de 320°C após 30 min de redução coexistem hematita (Fe_2O_3) e magnetita (Fe_3O_4). Após 60 min, Figura 2c, já se nota a presença do ferro metálico ($\text{Fe-}\alpha$) juntamente com a magnetita (Fe_3O_4), não mais se detectando a hematita (Fe_2O_3). Com o aumento do tempo para 120 min, Figura 2e, o difratograma não é muito diferente daquele dos pós-submetidos à redução por 60 ou 90 min.

A Figura 3b mostra que na temperatura de 340°C, com 30 min de redução já aparece o Fe metálico ($\text{Fe-}\alpha$) associado à hematita (Fe_2O_3), denotando que o aumento da temperatura de 320°C para 340°C favorece o aparecimento do $\text{Fe-}\alpha$ num tempo mais curto. Acima de 60 min, o Fe_2O_3 já não está mais presente, evidenciando-se apenas picos relativos à magnetita (Fe_3O_4) e ao ferro metálico ($\text{Fe-}\alpha$).

Aumentando a temperatura para 360°C, Figura 4, já nos primeiros 30 minutos de redução não se detectam quaisquer vestígios de hematita (Fe₂O₃), aparecendo apenas picos de magnetita (Fe₃O₄) e de ferro metálico (Fe-α), Figura 3b. Com o aumento do tempo de redução, as Figuras 3b a 3e mostram que há um aumento das intensidades relativas aos picos de Fe-α em detrimento das de Fe₃O₄.

Na temperatura de 380°C após 30 min de redução, Figura 5b, o Fe-α já está associado à magnetita (Fe₃O₄), não se detectando a presença de hematita (Fe₂O₃). Comparando a Figura 5b com a Figura 2e verifica-se que para o pó reduzido na temperatura de 380°C por 30 min, o pico relativo ao Fe-α (111) é bem mais nítido, apresentando intensidade maior que a do mesmo pico relativo ao pó reduzido na temperatura de 320°C por 120 min. Isso denota que a quantidade de fase Fe-α após redução na temperatura de 380°C em apenas 30 min é maior que a obtida após redução na temperatura de 320°C por 120 min. Com o aumento do tempo de redução para 120 min, Figura 5e, detecta-se

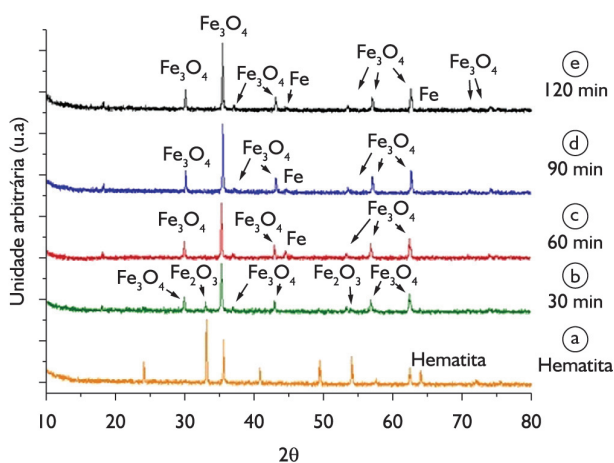


Figura 2. Evolução das fases presentes nos pós de hematita em função do tempo após redução a plasma na temperatura de 320°C.

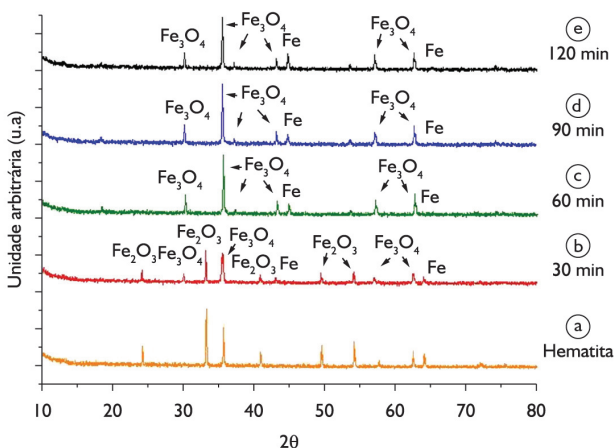
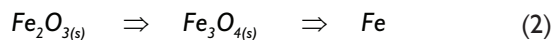


Figura 3. Evolução das fases presentes nos pós de hematita em função do tempo após redução a plasma na temperatura de 340°C.

apenas a presença do ferro metálico (Fe-α) e de traços da magnetita (Fe₃O₄).

Portanto, os resultados de DRX indicam que a formação da fase Fe-α é favorecida pelo aumento tanto do tempo quanto da temperatura. Infere-se que a hematita (Fe₂O₃) numa primeira etapa se reduz em magnetita (Fe₃O₄) para posteriormente converter-se em ferro metálico (Fe-α). As etapas de redução podem ser representadas resumidamente da seguinte forma (Equação 2):



3.1 Modelo Cinético

A Figura 6 mostra os resultados de fração de redução (α) em função da temperatura e do tempo de redução para a hematita após os experimentos de redução a

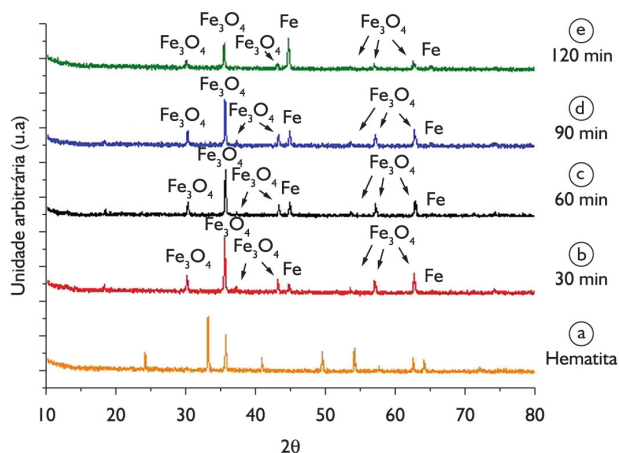


Figura 4. Evolução das fases presentes nos pós de hematita em função do tempo após redução a plasma na temperatura de 360°C.

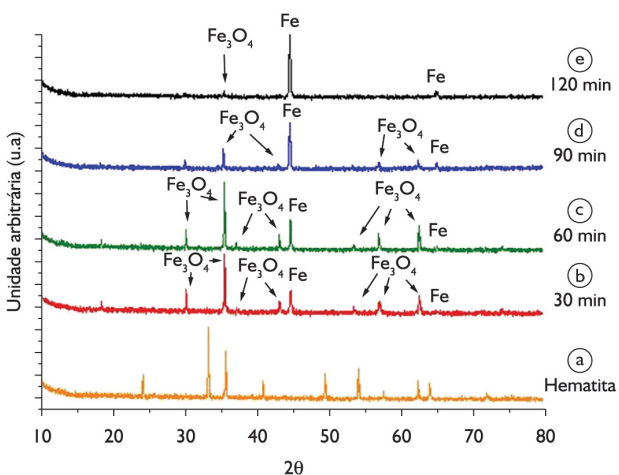


Figura 5. Evolução das fases presentes nos pós de hematita em função do tempo após redução a plasma na temperatura de 380°C. Após 120 min, juntamente com o Fe-α evidencia-se ainda a presença de uma certa quantidade de magnetita (Fe₃O₄).

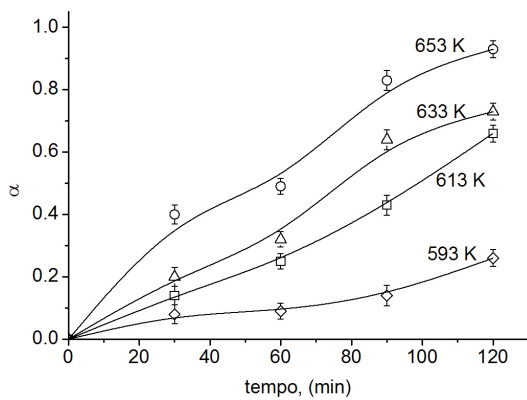


Figura 6. Variação da fração de redução da hematita em função do tempo e da temperatura de redução a plasma.

plasma. Confirmando os resultados de difração de Raios-X, constata-se que tanto a temperatura quanto o tempo de redução são variáveis que exercem uma forte influência na redução da hematita. As diferentes condições de tempo e temperatura permitiram a obtenção de valores de α que variaram de 0,08 (320°C, 30 min) a 0,93 (380°C, 120 min).

Na temperatura de 320°C, por exemplo, com 30 min obtém-se um valor de α de 0,08 e após 90 min esse valor sobe para 0,14. Valores de α em torno de 0,26 podem ser obtidos após 120 min. Portanto, nessa temperatura ocorre um aumento lento, mas progressivo da fração de redução com o tempo de redução. O DRX mostrado na Figura 2b indica a coexistência das fases hematita (Fe_2O_3) e magnetita (Fe_3O_4) até cerca de 30 min. A partir 60 min, Figura 2c, as únicas fases detectadas são a magnetita (Fe_3O_4) e o ferro metálico (traços), não mais se percebendo a existência da hematita (Fe_2O_3).

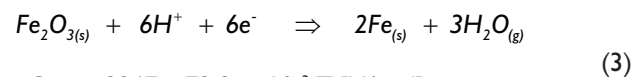
Para a temperatura de 340°C, após 60 min obtém-se uma fração de redução, α , aproximada de 0,25. Nessa temperatura é possível obter valores para α de 0,64 após 120 min. As análises DRX fornecidas na Figura 3 mostram que os pós se constituem das fases Fe_3O_4 e $\text{Fe}-\alpha$.

Na temperatura de 360°C, após 30 min alcança-se uma fração de redução, α , de 0,20. Conforme mostram as análises DRX correspondentes, Figura 4, após 30 min não mais se observa a presença de hematita, evidenciando-se apenas picos de magnetita (Fe_3O_4) e ferro metálico ($\text{Fe}-\alpha$). Aumentando a temperatura de 360 para 380°C, com apenas 30 min de redução já se consegue o dobro do valor da fração de redução, α , conforme mostra a Figura 6. Valores para α de 0,93 podem ser obtidos com o aumento do tempo de redução para 120 min. Nesta condição, as análises de DRX, Figura 5e, evidenciaram a presença de $\text{Fe}-\alpha$ e de traços da fase Fe_3O_4 .

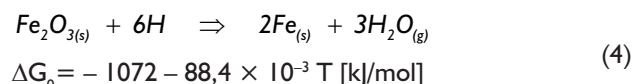
3.1.1 Constantes de velocidade de reação e energia de ativação

Em um trabalho recente, Rajput et al. [12] demonstraram que a redução da hematita pelo hidrogênio sob temperaturas inferiores a 573K só é possível com a presença

de plasma frio. O uso do plasma reduz a energia de ativação para redução da hematita de 46,78 kJ/mol para 5,07 kJ/mol. Portanto, efetivamente tem-se que a presença do plasma torna o processo menos sensível a temperatura quando comparado com o hidrogênio molecular $\text{H}_{2(g)}$. Embora seja conhecido que no plasma existam espécies tais como H, H^+ , entre outras com grande afinidade termodinâmica pelo oxigênio, Rajput et al. [12] atribuem que a redução da hematita sob temperaturas baixas é devido a formação do hidrogênio molecular excitado ($\text{H}_{2(\text{excitado})}$). Contudo, esta afirmação deixa dúvidas pois, o autor baseia-se em resultados obtidos em um outro estudo de dissociação do hidrogênio gasoso sob plasma apresentado por Sharda e Mira [20] em 1996. Rajput et al. [12] não explicam de forma clara, como foram obtidos as parcelas de redução atribuídas a cada uma das possíveis espécies presentes tais como o H, H^+ e $\text{H}_{2(\text{excitado})}$. No caso da redução pelo H^+ e pelo H as reações globais são as seguintes (Equações 3 e 4):



$$\Delta G_0 = -8847 - 78,8 \times 10^{-3} T \text{ [kJ/mol]}$$



$$\Delta G_0 = -1072 - 88,4 \times 10^{-3} T \text{ [kJ/mol]}$$

Um aspecto interessante é que na redução por plasma a variação da pressão total poderá alterar o equilíbrio termodinâmico. Neste caso, existe a possibilidade do balanço da reação resultar em diferentes números de moles de gás para os produtos e reagentes como mostram as reações 3 e 4. Na redução da hematita usando o hidrogênio $\text{H}_{2(g)}$ molecular o número de moles de gás no lado dos produtos é o mesmo do lado dos reagentes, portanto, a pressão total não afeta o equilíbrio termodinâmico. Na verdade, para a redução sob plasma não se sabe exatamente quais são as espécies que se formam durante o processo e sendo assim, prever o efeito da pressão total sobre a cinética e o equilíbrio químico do processo é bastante difícil.

A partir dos dados da Figura 6, foram testadas várias expressões cinéticas disponíveis na literatura [2,21-23]. Verificou-se que os dados ajustaram-se melhor ao modelo por controle químico com fator de correlação (R^2) mínimo de 0,90, ou seja (Equação 5):

$$1-(1-\alpha)^{1/3} = k.t \quad (5)$$

onde: α é a fração de redução e t é o tempo de redução.

Na redução de partículas de hematita por plasma de hidrogênio, podemos considerar que fisicamente tem-se um sólido esférico envolvido por um fluido. Tomando-se o modelo do núcleo não reagido, largamente utilizado para processos de redução por hidrogênio molecular temos esquematicamente a Figura 7 adaptada para o processo de redução por plasma frio. Neste caso tem-se a parte central envolta por uma camada de produto que é o ferro metálico e finalmente as espécies redutoras como: H, H^+ ,

entre outras, que são gerados pelo plasma do gás hidrogênio de acordo com relatos de Rajput et al. [12]. Como os experimentos de redução por plasma foram realizados abaixo 570°C, logo, não existiu a formação de wustita (FeO). Para a redução de partículas de hematita com hidrogênio gasoso, tem-se que as etapas envolvidas para que o processo de redução ocorra são: i) difusão dos reagentes do seio do gás até a superfície externa da partícula; ii) difusão dos reagentes através da camada de produto, neste caso o ferro metálico; iii) adsorção dos reagentes na interface de reação; iv) reação química propriamente dita reduzindo o Fe₂O₃ para Fe₃O₄ e de Fe₃O₄ para Fe metálico. Cada uma destas etapas funciona com uma espécie de “resistência” e somadas irão determinar a velocidade do processo. Existem também outras etapas pós-reação que são: i) dessorção dos produtos gasosos; ii) nucleação e crescimento de

novas fases; iii) difusão dos produtos fluidos através das camadas de produto e iv) difusão dos produtos fluidos até a superfície externa. Estas etapas também podem ter influência no processo cinético. Como os dados experimentais adaptaram-se a uma equação cinética conhecida para redução com gás, então assumiu-se que também para o plasma a mesma pode ser aplicada. No entanto, sabe-se que o processo pode ser mais complexo já que pode existir outras espécies redutoras desconhecidas. E assim, assume-se que a etapa controladora é a reação química propriamente dita. As demais etapas não limitam a redução da hematita de forma significativa.

A Figura 8a mostra a fração de redução, α em função do tempo de redução para as diferentes temperaturas. Na Figura 8b é apresentada a energia de ativação determinada experimentalmente. A Figura 8a sugere que a energia de ativação deve variar devido a uma possível mudança do mecanismo controlador do processo já que os pontos não se alinham perfeitamente. Para confirmar esta hipótese é necessário obter pontos adicionais através da realização de outros experimentos de redução. No caso da redução utilizando o hidrogênio molecular, Pineau et al. [24] relatam que a redução da hematita sob temperaturas inferiores a 693°C segue a seguinte sequência: de Fe₂O₃ para Fe₃O₄ e depois diretamente para Fe- α . No mesmo trabalho foi encontrado que a energia de ativação para redução de hematita para magnetita é da ordem de 76 kJ/mol. Já para a redução da magnetita para Fe metálico a energia de ativação encontrada foi de 87,5 kJ/mol para temperaturas inferiores a 690K e para temperaturas superiores a energia de ativação encontrada foi de 39,0 kJ/mol. Aqui neste estudo encontrou-se um valor de 98,4 kJ/mol para a reação global, logo, da mesma ordem de grandeza obtida por Pineau et al. [24]. Portanto, não foi confirmado os resultados obtidos por Rajput et al. [12] e mesmo sob plasma os resultados mostram que o processo é bastante sensível a temperatura. Este tipo de diferença pode estar associado ao tipo de plasma usado, tipo de equipamento e outras variáveis desconhecidas que podem estar atuando.

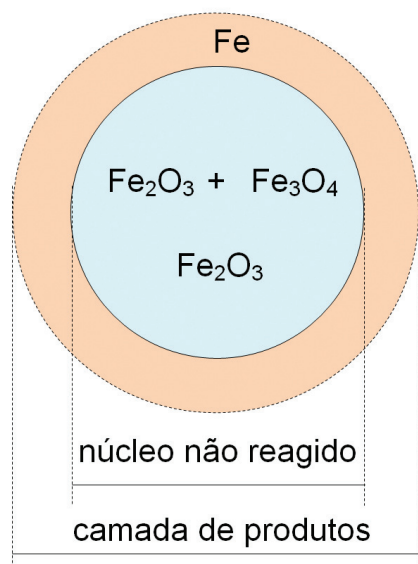


Figura 7. Esquema de uma seção de uma partícula de hematita esférica parcialmente reduzida sob temperaturas inferiores a 580°C.

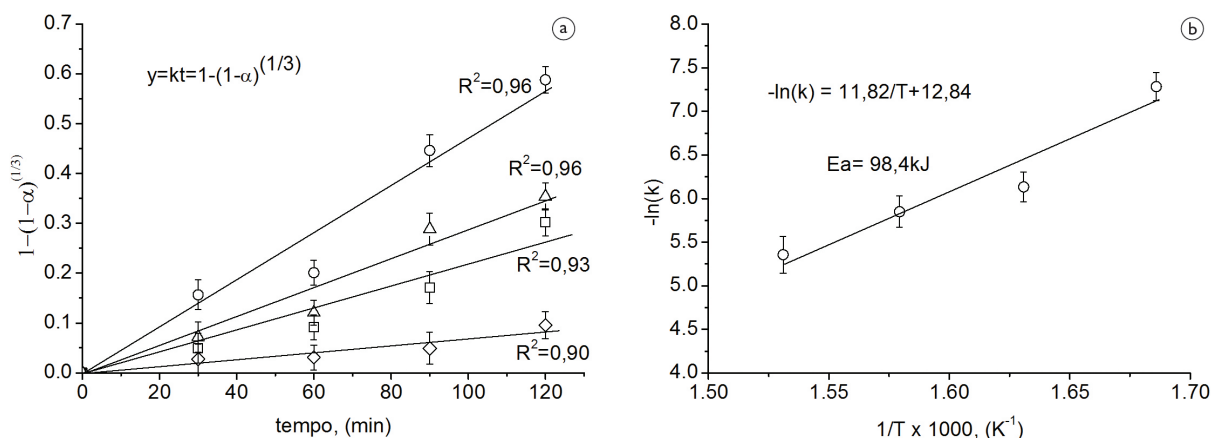


Figura 8. Aplicação do modelo por controle químico na redução da hematita por plasma frio de hidrogênio: (a) $f(\alpha)$ com relação linear com o tempo sob diferentes temperaturas e (b) energia de ativação determinada a partir dos resultados.

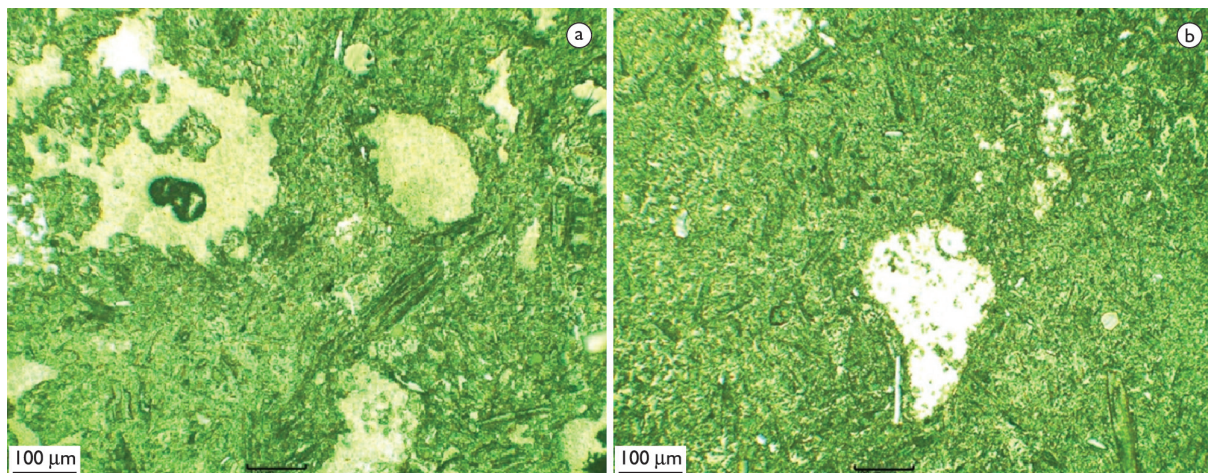


Figura 9. Seção transversal de aglomerados de partículas de hematita após redução a plasma na temperatura de 380°C por tempos de: (a) 30 min e (b) 120 min.

Investigações futuras são necessárias para tentar entender melhor os mecanismos que governam este tipo de processo.

3.2 Aspectos Morfológicos Após Redução

As análises metalográficas validam os resultados obtidos por balanço de massa e difração de Raios-X. Constatou-se que com o aumento da temperatura e do tempo de processamento tem-se a redução de uma maior fração volumétrica de hematita. A Figura 9 exemplifica alguns aglomerados de partículas típicos encontrados após redução a plasma dos pós de hematita. Para a temperatura de 380°C, aumentando-se o tempo de redução de 30 min para 120 min praticamente todas as porções mais escuras dos aglomerados, se transformaram em porções mais claras. As partes mais claras provavelmente correspondem ao ferro metálico enquanto as escuras correspondem a magnetita, conforme mostram os difratogramas apresentados na Figura 5b e Figura 5e. Nesse caso, o valor da fração de redução “ α ” passou de 0,40 para 0,93.

Em experimentos de redução usando como agente redutor o gás de hidrogênio, Tien e Türkdogan [2] mostraram que a redução ocorre primeiro a partir das camadas mais externas do aglomerado de hematita e, posteriormente, com o aumento do tempo ela progride de fora para o núcleo do aglomerado, o que provoca uma diminuição das porções situadas no núcleo (*núcleo não reagido*) e deixa para trás ferro convertido até que todo o óxido se transforme em ferro metálico (Fe- α). Acredita-se que o mesmo mecanismo ocorre aqui, onde, no entanto, se fez o uso do plasma de hidrogênio como agente redutor.

4 CONCLUSÕES

O uso do plasma frio de hidrogênio pode se constituir em uma alternativa futura para a redução da hematita. Assim, deste trabalho conclui-se que:

- O plasma frio de hidrogênio como agente redutor permite obter frações de redução em torno de 0,93 quando o processo de redução a plasma é realizado na temperatura de 380°C, por 120 min, sob pressão de 400 Pa e fluxo de hidrogênio de 300 cm³/min.
- O tempo e a temperatura de redução são fatores determinantes no processo de redução do referido óxido. Maiores rendimentos podem ser obtidos com o aumento dos dois parâmetros.
- O pó de hematita (Fe₂O₃) usado neste trabalho, com mais de 80% de suas partículas com granulometria 1-5 mm, numa primeira etapa se transforma em magnetita (Fe₃O₄) que em seguida se converte para ferro metálico: Fe₂O₃ → Fe₃O₄ → Fe- α
- A energia de ativação de redução da hematita (Fe₂O₃) é de aproximadamente 98,4kJ/mol.
- Provavelmente, a cinética de redução do óxido em baixas temperaturas é fomentada pelas espécies redutoras derivadas do hidrogênio molecular presentes no plasma e à geração de lacunas na superfície do óxido durante bombardeio iônico.
- Os pontos experimentais se ajustaram bem ao modelo cinético por controle químico. Um estudo mais detalhado é necessário para verificar se existem mudanças na etapa controladora do processo de redução.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro direto dado pela FINER, CNPq através do Edital Universal 2011-2012 e a FAPES pela concessão de bolsa de mestrado.

REFERÊNCIAS

- 1 Norgate TE, Jahanshahi S, Rankin WJ. Assessing the environmental impact of metal production processes. *Journal of Cleaner Production*. 2006;15(8):838-848.
- 2 Tien RH, Turkdogan ET. Gaseous reduction of iron oxides: Part IV. Mathematical analysis of partial internal reduction-diffusion control. *Metallurgical Transactions*. 1972;3(8):2039-2048. <http://dx.doi.org/10.1007/BF02643212>.
- 3 Sastri MVC, Viswanath RP, Viswanathan B. Studies on the reduction of iron oxide with hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*. 1982;7(12):951-955. [http://dx.doi.org/10.1016/0360-3199\(82\)90163-X](http://dx.doi.org/10.1016/0360-3199(82)90163-X).
- 4 Chen GZ, Fray DJ, Farthing TW. Direct electrochemical reduction of titanium dioxide to titanium in molten calcium chloride. *Nature*. 2000;407(6802):361-364. <http://dx.doi.org/10.1038/35030069>. PMID:11014188
- 5 Kubaski ET, Cintho OM. Obtenção de Nb metálico através da redução de Nb₂O₅ por moagem de alta energia. *Tecnologica em Metalurgia, Materiais e Mineração*. 2010;6(4):185-191.
- 6 Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science*. 2001;46(1-2):1-184. [http://dx.doi.org/10.1016/S0079-6425\(99\)00010-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0079-6425(99)00010-9).
- 7 Halmann M, Frei A, Steinfeld A. Vacuum carbothermic reduction of Al₂O₃, BeO, MgO-CaO, TiO₂, ZrO₂, HfO₂ + ZrO₂, SiO₂, SiO₂ + Fe₂O₃, and GeO₂ to the metals. A thermodynamic study. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*. 2011;32(4):247-266. <http://dx.doi.org/10.1080/08827508.2010.530723>.
- 8 Peña MA, Gómez JP, Fierro JLG. New catalytic routes for syngas and hydrogen production. *Applied Catalysis A, General*. 1996;144(1-2):7-57. [http://dx.doi.org/10.1016/0926-860X\(96\)00108-1](http://dx.doi.org/10.1016/0926-860X(96)00108-1).
- 9 Silva GG. *Estudo da redução do trióxido de tungstênio ativado por plasma de hidrogênio* [tese de doutorado]. Natal: Universidade Federal do Rio Grande do Norte; 2003.
- 10 Zhang Y, Ding W, Lu X, Guo S, Xu K. Reduction of metal oxide in nonequilibrium hydrogen plasma. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*. 2004;14(2):317-321.
- 11 Zhang Y, Ding W, Lu X, Guo S, Xu K. Reduction of TiO₂ with hydrogen cold plasma in DC pulsed glow discharge. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2005;15(3):594-599.
- 12 Rajput P, Bhoi B, Sahoo S, Paramguru RK, Mishra BK. Preliminary investigation into direct reduction of iron in low temperature hydrogen plasma. *Ironmaking & Steelmaking*. 2013;40(1):61-68. <http://dx.doi.org/10.1179/1743281212Y.0000000023>.
- 13 Nakayama MCY. *Estudo da cinética de redução do óxido de cobalto (Co₃O₄) por plasma de hidrogênio em baixas temperaturas* [dissertação de mestrado]. Vitória: Instituto Federal do Espírito Santo; 2013.
- 14 Ramos SV, Franco AR Jr, Nascimento RC, Vieira EA. Influência da temperatura na redução de óxido de cobre sob plasma frio de hidrogênio. In: Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração. Anais do 68º Congresso Anual da ABM; 2013 Julho 30 a Agosto 02; Belo Horizonte, Brasil. Belo Horizonte: ABM; 2013. p. 2094-2103.
- 15 Santos BB, Franco AR Jr, Vieira EA, Nascimento RC. Redução do óxido de estanho (SnO₂) por plasma de hidrogênio em baixas temperaturas. In: Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração. Anais do 68º Congresso Anual da ABM; 2013 Julho 30 a Agosto 02; Belo Horizonte, Brasil. Belo Horizonte: ABM; 2013. p. 2380-2388.
- 16 Robino CV. Representation of mixed reactive gases on free energy (Ellingham-Richardson) diagrams. *Metallurgical and Materials Transactions. B, Process Metallurgy and Materials Processing Science*. 1996;27(1):65-69. <http://dx.doi.org/10.1007/BF02915078>.
- 17 Bullard DE, Lynch DC. Reduction of titanium dioxide in a nonequilibrium hydrogen plasma. *Metallurgical and Materials Transaction B*. 1997;28(6):1069-1080. <http://dx.doi.org/10.1007/s11663-997-0061-z>.
- 18 Kim JY, Rodriguez JA, Hanson JC, Frenkel AI, Lee PL. Reduction of CuO and Cu₂O with H₂: H embedding and kinetic effects in the formation of suboxides. *Journal of the American Chemical Society*. 2003;125(35):10684-10692. <http://dx.doi.org/10.1021/ja0301673>. PMID:12940754
- 19 Chapman BN. *Glow discharge processes*. New York: John Wiley & Sons; 1980.
- 20 Sharda T, Misra DS, Avashi DK, Mehta GK. Dissociation kinetics of molecular hydrogen in a microwave plasma and its influence on the hydrogen content in diamond films. *Solid State Communications*. 1996;98(10):879-883. [http://dx.doi.org/10.1016/0038-1098\(96\)00040-3](http://dx.doi.org/10.1016/0038-1098(96)00040-3).
- 21 Viswanath RP, Viswanathan B, Sastri MVC. Kinetics and mechanism of reduction of ferric oxide by hydrogen. *Transactions of the Japan Institute of Metals*. 1977;18(3):149-154. <http://dx.doi.org/10.2320/matertrans1960.18.149>. [atual JIM]

- 22 Wimmers OJ, Arnoldy P, Moulijn JA. Determination of the reduction mechanism by temperature-programmed reduction: application to small iron oxide (Fe_2O_3) particles. *Journal of Physical Chemistry*. 1986;90(7):1331-1337. <http://dx.doi.org/10.1021/j100398a025>.
- 23 Turkdogan ET, Vinters JV. Gaseous reduction of iron oxides: Part I. Reduction of Hematite in Hydrogen. *Metallurgical Transactions*. 1971;2(11):3175-3188. <http://dx.doi.org/10.1007/BF02814970>.
- 24 Pineau A, Kanari N, Gaballah I. Kinetics of reduction of iron oxides by H_2 : Part I: Low temperature reduction of magnetite. *Thermochimica Acta*. 2007;456(1):75-88. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2007.01.014>.

Recebido em: 10 Abr. 2014

Aceito em: 23 Out. 2014