

Apêndice I – Cálculo da relação Carbono / Oxigênio

Relação C/O

C/O = Carbono disponível para a redução / oxigênio a ser removido dos óxidos de ferro.

- SCM-AL

$$\frac{C}{O} = \frac{C_{\text{fixo}} \cdot \text{Carvão}_{\text{mistura}}}{(Fe_2O_3_{\text{Minério}} \cdot O_{Fe_2O_3} + \%FeO_{\text{Minério}} \cdot O_{FeO}) \cdot \text{Minério}_{\text{mistura}}} \quad \text{eq. (20)}$$

$$\frac{C}{O} = \frac{85,6 \cdot 20,7}{(93,17 \cdot 0,3 + 1,53 \cdot 0,22) \cdot 70,4} = 0,89$$

- MCM-BR

$$\frac{C}{O} = \frac{C_{\text{fixo}} \cdot \text{Carvão}_{\text{mistura}}}{(Fe_3O_4_{\text{Minério}} \cdot O_{Fe_3O_4}) \cdot \text{Minério}_{\text{mistura}}} \quad \text{eq. (21)}$$

$$\frac{C}{O} = \frac{70,54 \cdot 21,72}{(87,14 \cdot 0,2759) \cdot 71,62} = 0,89$$

Apêndice II – Análise química

Determinação do Ferro total

- Reagentes Necessários
 - a) Ácido Clorídrico p.a (HCl);
 - a) Cloreto estanoso a 10% – pesar 2,5g e dissolver em 30ml de ácido clorídrico. Após dissolução adicionar mais de 20ml de água deionizada;
 - b) Cloreto de mercúrio a 5% (HgCl₂) – pesar 5g e dissolver em 100ml de água deionizada;
 - c) Solução sulfo-fosfórica – 300ml de água deionizada, 300ml de H₂SO₄ e 300ml de H₃PO₄. Adicionar o H₂SO₄ lentamente na água, esperar esfriar e adicionar o H₃PO₄;
 - d) Solução indicadora – pesar 0,1g de difenilamino sulfonato de sódio em 100ml de água;
 - e) Solução de K₂Cr₂O₇ 0,1N – secar o bicromato de potássio a 140-150C por 1 hora. Pesar exatamente 4,904g e dissolver com água em balão volumétrico de 1 litro.
- Procedimentos de análise
 - a) Pesar 0,25g de amostra e transferir para Erlenmeyer de 500ml contendo um pouco de água (5-10ml);
 - b) Adicionar 20ml de HCl e 3 gotas de solução de cloreto estanoso 10%;
 - c) Aquecer em chapa branda (80-90C) até a decomposição total da amostra;
 - d) Retirar da chapa e adicionar, sob agitação, gota a gota, solução de cloreto estanoso até o desaparecimento da coloração amarelada. Adicionar uma gota em excesso;
 - e) Lavar as paredes do Erlenmeyer com água fria até ± 50ml;

- f) Resfriar em água corrente até temperatura ambiente e então adicionar 10ml de solução de cloreto mercúrico 5%, agitar brandamente e deixar em repouso por 5 minutos;
- g) Diluir com água fria até ± 200 ml;
- h) Adicionar 15ml de solução sulfo-fosfórica;
- i) Adicionar 3 gotas de solução indicadora;
- j) Titular com solução de $K_2Cr_2O_7$ 0,1N até viragem do indicador de verde para violeta.

$$\%Fe = \frac{\text{Volume}_{K_2Cr_2O_7} \times 0,1 \times 0,055845 \times 100}{\text{peso}_{da}_{amostra}}$$

Determinação do Ferro metálico

- Reagentes Necessários
 - a) solução de sulfato de Cu a 4%
 - b) ácido sulfúrico p.a (H_2SO_4)
 - c) zinco metálico p.a (em pó)
- Procedimentos de análise
 - a) Pesar 0,5g de amostra e transferir para o copo de Becker de 300ml;
 - b) Adicionar 50ml de solução de sulfato de cobre a 4%;
 - c) Aquecer e manter em ebulição branda por 60 min. Manter o volume com adições de água quente durante aquecimento;
 - d) Diluir com 30 ml de água fria e filtrar para separar o resíduo, recebendo o filtrado em copo de Becker de 600ml (usar papel de filtro de média porosidade);
 - e) Lavar o resíduo várias vezes com água, até um volume de ± 500 ml;

- f) Eliminar resíduo;
 - g) Ao filtrado, adicionar 10ml de H_2SO_4 e zinco metálico e cobrir o Becker com vidro de relógio;
 - h) Deixar em repouso por no mínimo 5 horas até que a reação cesse e desapareça todo e qualquer vestígio de coloração azulada (cor azul indica presença de cobre não reduzido. Caso persista a cor azulada, adicionar mais zinco e aguardar novamente);
 - i) Filtrar em papel de baixa porosidade e lavar o resíduo com água quente (\pm 600-700ml);
 - j) Esfriar;
 - k) Adicionar 20 ml de solução sulfo-fosfórica;
 - l) Adicionar 3 gotas de solução indicadora;
 - m) Titular com $K_2Cr_2O_7$ até virar a cor de verde para violeta.
- Cálculo da percentagem de ferro metálico

$$\%Fe = \frac{V \times (0,1 \times 0,055845 \times 100)}{m}$$

onde :

V - volume gasto de solução de $K_2Cr_2O_7$ (0,1N)

m - massa de amostra tomada para análise

Apêndice III - Modelo utilizado

O primeiro autor a propor esta equação para correlacionar experimentalmente as taxas de reação foi Rao⁽³⁹⁾, com base na equação de taxa para a oxidação do carbono, em temperatura e relação CO/CO₂ constante, proposta por Turkdogan e Vinters⁽²⁶⁾:

$$\frac{dW_c}{dt} = -\kappa.W_c$$

Esta equação supõe um controle químico da reação global de redução, aliado a reação de Boudouard como sendo a etapa controladora da reação global. Além disto a reação de Boudouard, deve seguir um comportamento de primeira ordem em relação ao carbono, o que foi observado experimentalmente por Turkdogan.

A mesma equação pode ser escrita como:

$$-\frac{dW_c}{W_c} = \kappa.dt$$

integrando,

$$-\int_{W_{c,0}}^{W_c} \frac{dW_c}{W_c} = \kappa \cdot \int_{t=0}^{t=t} dt$$

$$\ln\left(\frac{W_{c,0}}{W_c}\right) = \kappa.t$$

sabendo que,

$$\chi = 1 - \frac{W_c}{W_{c,0}}$$

temos,

$$\ln\left(\frac{1}{1-\chi}\right) = \kappa \cdot t$$

ou

$$-\ln(1-\chi) = \kappa \cdot t$$

Outra maneira seria,

Para uma dada reação $A+B \rightarrow C$, a partir da teoria das leis cinéticas, temos as seguintes equações básicas:

- Equação de taxa

$$-r = \kappa \cdot C_A^n = -\frac{dC_A}{dt}$$

- Equação de conversão

$$\chi_A = \frac{\text{moles reagidos}}{\text{moles alimentados}} = \frac{N_{A0} - N_A}{N_{A0}}$$

como,

$$C_A = \frac{N_A}{V_A}$$

para volume constante,

$$\chi_A = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}} \quad \text{ou} \quad C_A = C_{A0} \cdot (1 - \chi_A)$$

derivando,

$$dC_A = -C_{A0} \cdot d\chi$$

substituindo na equação de taxa,

$$-r = \frac{d\chi}{dt} = \kappa \cdot \frac{C_A^n}{C_{A0}}$$

- Observações empíricas comprovaram que as concentrações dos reagentes nas reações de redução apresentam um comportamento exponencial, ou seja,

$$C_A^n = C_{A0} \cdot \exp(-z.t)$$

portanto temos,

$$-r = \frac{d\chi}{dt} = \kappa \cdot \frac{C_{A0} \cdot \exp(-z.t)}{C_{A0}} = \kappa \cdot \exp(-z.t)$$

ou

$$d\chi = \kappa \cdot \exp(-z.t) \cdot dt$$

integrando...

$$\chi = -\frac{\kappa}{z} \cdot \exp(-z.t) + K$$

...e aplicando os limites:

$$t=0 \Rightarrow \chi = 0, \text{ logo } K = \kappa/z$$

$$t=\infty \Rightarrow \chi = 1, \exp(-z.t)=0, \text{ logo } K=1$$

$$\text{portanto } K=1 = \kappa/z \Rightarrow z = \kappa$$

- Logo a equação $\chi=f(t)$, fica:

$$\chi = -\frac{\kappa}{\kappa} \cdot \exp(-\kappa.t) + 1$$

ou

$$\chi = 1 - \exp(-\kappa.t)$$

$$-\ln.(1 - \chi) = \kappa.t$$

onde

r = velocidade da reação [$\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$]

κ = constante de taxa da reação [s^{-1}]

C_A = concentração do reagente A [mol.m^{-3}]

n = ordem da reação

t = tempo [s]

N_A = número de moles da substância reagente A [mol]

N_{A0} = número de moles inicial da substância reagente A [mol]

χ_A = conversão da reação com relação à substância A

V_A = volume ocupado pela substância A [m^3]

C_{A0} = concentração inicial do reagente A [mol.m^{-3}]

W_c , é a massa de carbono