

# EFEITO DO FLUXO DE HIDROGÊNIO NA REDUÇÃO ASSISTIDA POR PLASMA DE PÓS DE HEMATITA DE ALTA PUREZA<sup>1</sup>

Letícia Miranda Alves<sup>2</sup>  
Adonias Ribeiro Franco Júnior<sup>3</sup>  
Maria Cristina Yukiko Nakayama<sup>4</sup>  
Estéfano Aparecido Vieira<sup>3</sup>  
Ramiro Conceição Nascimento<sup>3</sup>

## Resumo

Neste trabalho é feito um estudo da influência do fluxo de hidrogênio sobre a redução assistida por plasma (*RAP*) de pós de óxido de ferro (hematita com 99,0% de pureza e granulometria <5  $\mu$ m). Os experimentos de redução foram realizados em reator a plasma pulsado *DC*, tensão entre eletrodos de 540 V, na temperatura de 400°C, sob pressão de 300 Pa e por tempos de 1,5 h, utilizando fluxos de hidrogênio (pureza de 99,99%) variando de 50 cm<sup>3</sup>/min a 500 cm<sup>3</sup>/min. Os pós de hematita antes e após os experimentos de *RAP* foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e perda de massa de oxigênio por gravimetria. Verificou-se que a fração de redução da hematita passa de 0,63 para 0,96 com o aumento do fluxo de hidrogênio de 50 cm<sup>3</sup>/min para 500 cm<sup>3</sup>/min. A partir de 500 cm<sup>3</sup>/min, a única fase detectada é o ferro metálico (Fe- $\alpha$ ), que se apresenta com morfologia porosa.

**Palavras-chave:** Redução a plasma; Hematita; Fluxo de hidrogênio; Ferro esponja.

## EFFECT OF HYDROGEN FLOW-RATE ON PLASMA ASSISTED REDUCTION OF HIGH-PURITY HEMATITE

### Abstract

In this work, the influence of hydrogen flow rate on plasma assisted reduction (*PAR*) of powdered iron oxide was studied. Reduction experiments were carried out in a *DC* pulsed plasma reactor, voltage of 540V, at 400°C, under 300 Pa, for reduction times of 1.5 h, using hydrogen flow rates varying from 50 to 500 cm<sup>3</sup>/min. Before and after *PAR* experiments, hematite powders were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and mass loss of oxygen (gravimeter analysis). The results show an increasing in the reduction fraction from 0.63 to 0.96 with increasing hydrogen flow-rate from 50 cm<sup>3</sup>/min to 500 cm<sup>3</sup>/min. The only phase detected using hydrogen flow of 500 cm<sup>3</sup>/min was ferrite ( $\alpha$ -Fe), which exhibits a sponge morphology.

**Key word:** Plasma assisted reduction; Hematite; Hydrogen flow-rate; Sponge iron.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 43º Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, 14º Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro e 1º Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro, 1 a 4 de setembro de 2014, Belo Horizonte, MG, Brasil.

<sup>2</sup> Graduanda em Engenharia Metalúrgica, IFES, Campus Vitória, ES, Brasil.

<sup>3</sup> Professor Doutor, Programa de Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais (Propemm), IFES, Campus Vitória, ES, Brasil.

<sup>4</sup> Mestranda, Programa de Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais (Propemm), IFES, Campus Vitória, ES, Brasil.

# 1 INTRODUÇÃO

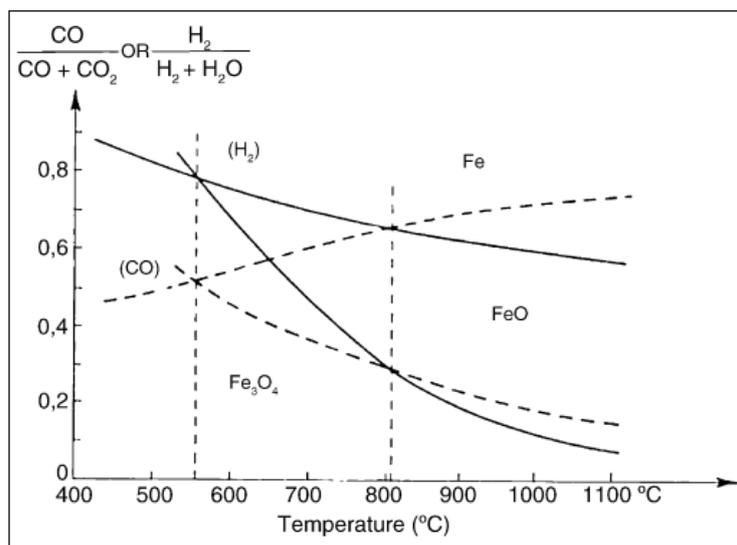
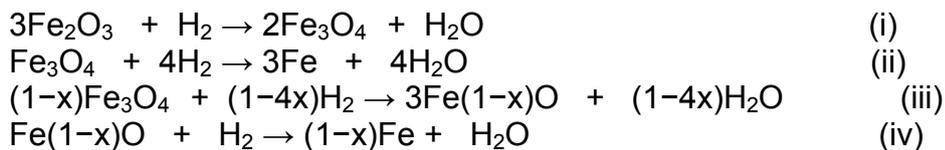
Atualmente a produção mundial de aço bruto é de 1,4 bilhões de toneladas por ano. O principal minério utilizado para este propósito é a hematita e o agente redutor empregado é à base de carbono. Durante o processo de redução, mais de duas toneladas de CO<sub>2</sub> são geradas para cada tonelada de ferro-gusa, o que não é benéfico certamente ao meio ambiente.<sup>(1-3)</sup> Por outro lado, no processo de redução de hematita por hidrogênio o produto gasoso obtido é H<sub>2</sub>O (Tabela 1). Além disso, o consumo de hidrogênio é bem menor quando comparado com aquele associado ao carbono sólido.<sup>(1,3)</sup>

**Tabela 1.** Balanço de massa redutor e produto na redução da hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) para ferro metálico (Fe)\*<sup>(1)</sup>

Reação	C	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 3C = 2Fe + 3CO (1)	36	84			
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 3/2C = 2Fe + 3/2CO <sub>2</sub> (2)	18		66		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 3H <sub>2</sub> = 2Fe + 3H <sub>2</sub> O (3)				6	54

\* Dados para a produção de 112 toneladas de ferro metálico (Fe).

Apesar das vantagens supracitadas pelo uso do hidrogênio na redução da hematita, todavia, é importante relatar as desvantagens advindas do seu uso como redutor. Segundo Pineau, Kanarl e Gaballah,<sup>(4)</sup> em razão do fenômeno de sinterização verificado entre as partículas de hematita, em temperaturas acima de 415°C, camadas compactas são produzidas e, dessa maneira, há um efeito deletério sobre a taxa de redução. Além disso, o custo de produção de hidrogênio é ainda elevado. O diagrama de Bell, apresentado na Figura 1<sup>(4)</sup> mostra que a redução da hematita por hidrogênio pode ocorrer em duas ou três etapas, abaixo e acima de 570°C, via, respectivamente, magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) e wustita (Fe(1-x)O):



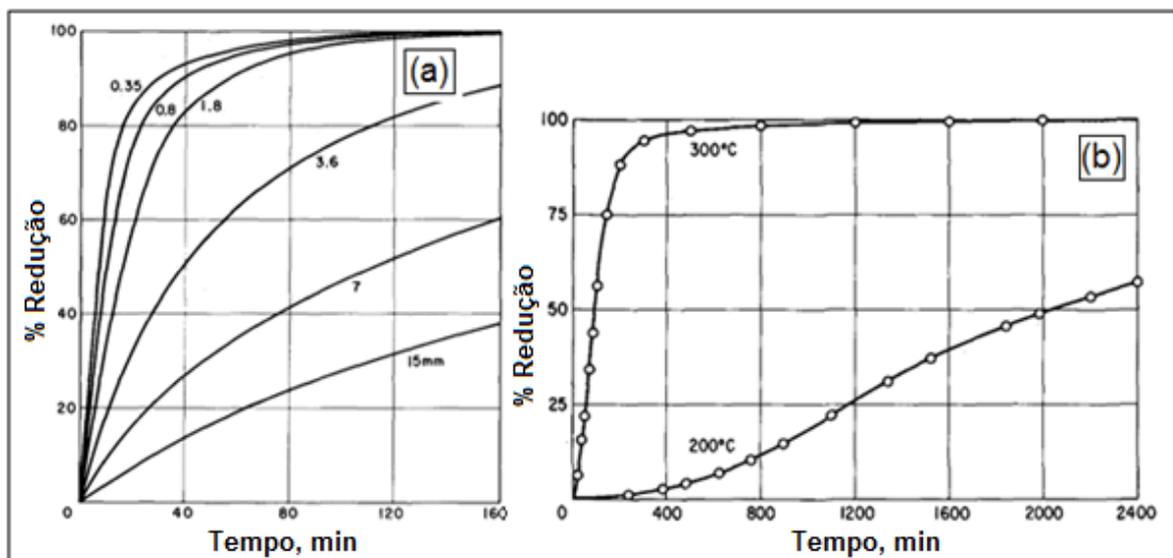
**Figura 1.** Diagrama de Bell (equilíbrio) para o Fe-C e Fe-O-CH-O; pressão de 1 atm.<sup>(3)</sup>

## 1.1 Redução Assistida por Plasma de Hidrogênio

Além das moléculas de hidrogênio gasoso ( $H_2$ ), o plasma de hidrogênio é constituído de hidrogênio excitado ( $H^*$ ), hidrogênio iônico ( $H^+$ ), hidrogênio atômico ( $H^0$ ), entre outras espécies altamente reativas.<sup>(1,5,6)</sup> Rajput et al.<sup>(1)</sup> mostram que a redução por plasma de hidrogênio ocorre em temperaturas tão baixas quanto  $300^\circ\text{C}$ . O mesmo efeito não é obtido com a simples introdução de hidrogênio gasoso ( $H_2$ ). A redução por meios gasosos é comparável à redução por plasma de hidrogênio somente a partir de temperaturas de aproximadamente  $800^\circ\text{C}$ . Por exemplo, para a redução do óxido de ferro ( $Fe_2O_3$ ), a energia de ativação associada ao processo de redução por plasma de hidrogênio é bem menor do que aquela associada à redução pelo gás de hidrogênio, isto é, respectivamente,  $5,06\text{ kJ/mol}$  contra  $45,78\text{ kJ/mol}$ . Ou seja, cineticamente o processo de redução sob plasma de hidrogênio é mais favorável, quando comparado à redução via  $H_2$ . Segundo Raiput et al.<sup>(1)</sup> e Zhang, Ding e Guo,<sup>(6)</sup> a redução de óxidos metálicos pelo plasma de hidrogênio, em baixas temperaturas, deve-se principalmente às espécies excitadas ( $H^*$ ) presentes no plasma.

Em experimentos de redução usando como agente redutor o hidrogênio, Turkdogan e Vinters<sup>(7)</sup> mostraram que a taxa de redução diminui com o progresso da redução e aumenta com a diminuição do tamanho das partículas de pó de hematita. Este fenômeno pode ser verificado na Figura 2a. Por outro lado, em baixas temperaturas de redução, como a de  $200^\circ\text{C}$ , verifica-se uma inflexão na taxa de redução após aproximadamente 25% de redução (Figura 2b).

De acordo com esses pesquisadores, esta inflexão observada nas curvas de redução em baixas temperaturas é indicativa da baixa taxa de nucleação da fase reduzida (ferro  $\alpha$ ).



**Figura 2.** (a) Influência do tamanho das partículas de hematita (diâmetro de 0,35 a 15 mm) na redução a  $400^\circ\text{C}$ . (b) Aspecto das isotermas de redução da hematita nas temperaturas de  $200^\circ\text{C}$  e  $300^\circ\text{C}$ .<sup>(7)</sup>

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Óxido de Ferro

Os experimentos de redução assistida por plasma de hidrogênio foram realizados usando óxido de ferro (hematita) adquirido da Sigma-Aldrich. De acordo com o fornecedor, o grau de pureza da hematita é de 99,0% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e 95% das partículas apresentam granulometria abaixo de  $5\mu\text{m}$ .

### 2.2 Redução a Plasma

Os experimentos de redução foram realizados em reator a plasma pulsado *DC* modelo Thor NP da marca SDS, pertencente ao laboratório do Grupo de Engenharia de Superfícies e Metalurgia do Plasma (ENGES) do IFES. O equipamento, mostrado esquematicamente na Figura 3, consiste de uma câmara cilíndrica de aço inoxidável austenítico AISI 304 (500 mm de diâmetro e 750 mm de altura) onde na parte central do reator se localiza o catodo, sobre o qual foram colocadas as amostras de pó utilizadas nos experimentos de redução.

As amostras de hematita na forma de pó foram colocadas em 5 cadinhos feitos de aço inoxidável 316L, de 30 mm de diâmetro por 3 mm de altura. Em cada um dos cadinhos, foram colocados cerca de 200mg de hematita, totalizando 1 grama. Após a devida pesagem, os cadinhos foram colocados dentro do reator e para os experimentos de redução as seguintes condições foram adotadas:

- tensão entre eletrodos de 540V;
- atmosferas contendo 100% de hidrogênio;
- temperaturas de  $400^\circ\text{C}$ ;
- tempos de 1h 30 min;
- pressão de 300 Pa; e
- fluxos variáveis de: 50, 100, 150, 300, e  $500\text{ cm}^3/\text{min}$ .

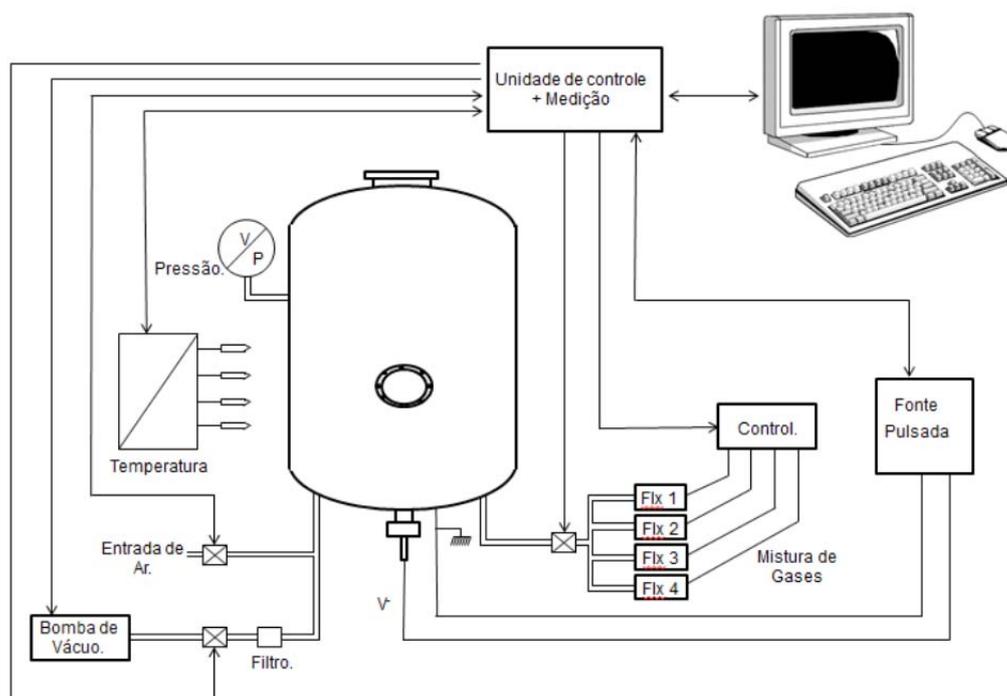


Figura 3. Desenho esquemático do reator a plasma pulsado utilizado nos experimentos de redução.

É importante ressaltar que o gás hidrogênio utilizado nos experimentos de redução, fornecido pela White Martins, possui grau de pureza de 99,99% e que para todos os experimentos foram adotados os seguintes passos:

- 1- evacuação da câmara até pressões inferiores a 10 Pa;
- 2- aquecimento até a temperatura de trabalho realizado através de uma resistência elétrica (sistema “catodo quente”), onde a taxa de aquecimento pôde ser controlada pela potência dissipada cedida por tal sistema;
- 3- introdução do gás de hidrogênio;
- 4- desligamento da resistência elétrica quando alcançada a temperatura de trabalho;
- 5- acionamento do plasma e controle da potência cedida através de variações na largura do pulso;
- 6- desligamento da fonte de geração do plasma e fechamento do fluxo de hidrogênio após se atingir o tempo de redução estabelecido no experimento;
- 7- resfriamento, sob vácuo na própria câmara, até a temperatura ambiente ou próxima.

### **2.3 Gravimetria e Determinação da Fração de Redução**

Após cada experimento de redução, os cinco cadinhos foram pesados novamente a fim de determinar a fração de redução ( $f_r$ ) através de cálculos estequiométricos. O equipamento utilizado foi uma balança semi-analítica de alta precisão da marca *OHAUS* modelo *Explorer*, pertencente ao laboratório de Análises Químicas do IFES, campus Vitória. De posse desses resultados foi traçada a curva fração de redução ( $f_r$ ) em função do fluxo de hidrogênio.

### **2.4 Difração de Raios-X (DRX)**

As análises de difração de raios X (DRX) foram realizadas em um difratômetro Bruker modelo D2 Phaser pertencente ao Laboratório de Caracterização do IFES, campus Vitória. Os ensaios foram realizados com radiação Cu K- $\alpha$ , com  $2\theta$  variando de  $10^\circ$  a  $80^\circ$ , passo de  $0,02$  e com um tempo de contagem de  $0,3s$ .

### **2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

Primeiramente, para observação ao microscópio foram preparadas amostras dos pós de hematita submetidos às diferentes condições de fluxo de hidrogênio. No método de preparação das amostras, foram selecionadas partículas de baquelite com granulometria inferior a  $90 \mu m$  através de peneiramento e mistura com os pós do óxido na proporção de 3 para 1. Fez-se uma primeira camada com essa mistura e uma segunda camada composta de baquelite não peneirado. Esse procedimento garantiu amostras contendo maiores superfícies de análise e partículas de pós mais aderidas ao baquelite, devido à necessidade de maior resistência durante as etapas de lixamento e polimento. Após embutimento, as amostras passaram pelo lixamento na lixa de 1200 # e polimento com alumina de  $0,3\mu m$ , obtendo-se o aspecto mostrado na Figura 4.

As observações em microscópio eletrônico de varredura foram realizadas com a finalidade de estabelecer distinção da morfologia das partículas não reduzidas com aquelas submetidas às diferentes condições de fluxo. As imagens foram obtidas em microscópio eletrônico de varredura modelo S440 da marca Leica pertencente ao

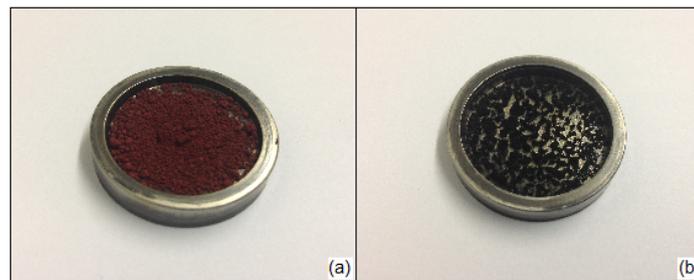
Laboratório de Teste Mecânico e Metalurgia Física da Arcelor Mittal Tubarão. O detector utilizado no ensaio foi o retroespalhado (QBSD), WD (work distance) de 25nm e potencial de aceleração de 20kV.



**Figura 4.** Amostra de pó de hematita embutida a quente com baquelite para observações em MEV.

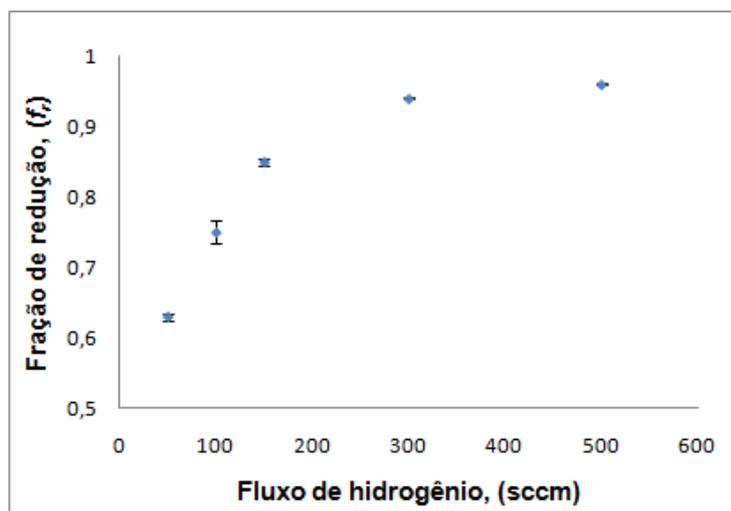
### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O aspecto da hematita antes e após a redução a plasma pode ser visto na Figura 5. É nítida a mudança de coloração e a diminuição de volume da cama de pó de hematita após a redução em razão da perda de massa sofrida.



**Figura 5.** Cadinho com hematita: (a) antes da redução e (b) após redução usando fluxo de hidrogênio de 500 cm<sup>3</sup>/min, por 1,5 h, na temperatura de 400°C.

A Figura 6 mostra o efeito do fluxo de hidrogênio ( $f_r$ ) sobre a fração de redução ( $f_r$ ) da hematita. Nota-se que  $f_r$  cresce com o aumento do fluxo e a partir de 300 cm<sup>3</sup>/min o valor de  $f_r$  tende a se estabilizar.



**Figura 6.** Variação da fração de redução ( $f_r$ ) com o fluxo de hidrogênio. Experimentos de redução a plasma realizados na temperatura de 400°C, pressão de 300 Pa, por tempos de 1,5 h.

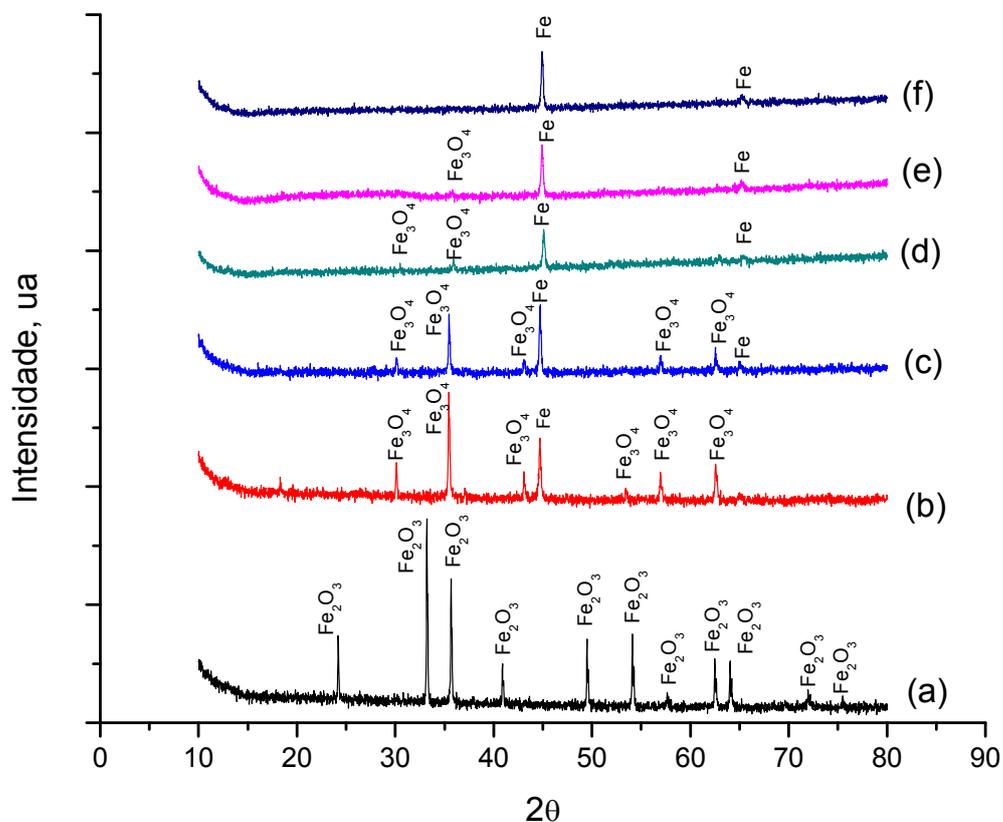
A Figura 7 mostra a evolução das fases presentes no pó de hematita após os experimentos de redução a plasma de hidrogênio na temperatura de 400°, pressão de 300 Pa, 1 h e 30 min, por fluxos variáveis de 50 a 500 cm<sup>3</sup>/min.

Como pode ser visto na figura 7(a), o pó de hematita de elevada pureza utilizado no presente trabalho, é constituída somente de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

As Figuras 7b a 7f mostram que há um desaparecimento da hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e a formação de outras fases quando o material é submetido à redução sob plasma de hidrogênio.

Nas Figuras 7b a 7e, que correspondem respectivamente a fluxos de hidrogênio de 50 cm<sup>3</sup>/min a 300 cm<sup>3</sup>/min, pode-se notar a presença de magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) e ferro (Fe-α). Com o aumento do fluxo de hidrogênio no plasma, observa-se uma menor presença de magnetita no pó reduzido.

O uso de fluxos de hidrogênio de 500 cm<sup>3</sup>/min permite a redução total da hematita, conforme mostra a Figura 7f.



**Figura 7.** Difratogramas de raio X das partículas de óxido de ferro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) não reduzido (a), reduzido com fluxo de: 50 cm<sup>3</sup>/min (b), 100 cm<sup>3</sup>/min (c), 150 cm<sup>3</sup>/min (d), 300 cm<sup>3</sup>/min (e) e 500 cm<sup>3</sup>/min (f). A partir do fluxo de 500 cm<sup>3</sup>/min evidencia-se a presença apenas de Fe-α.

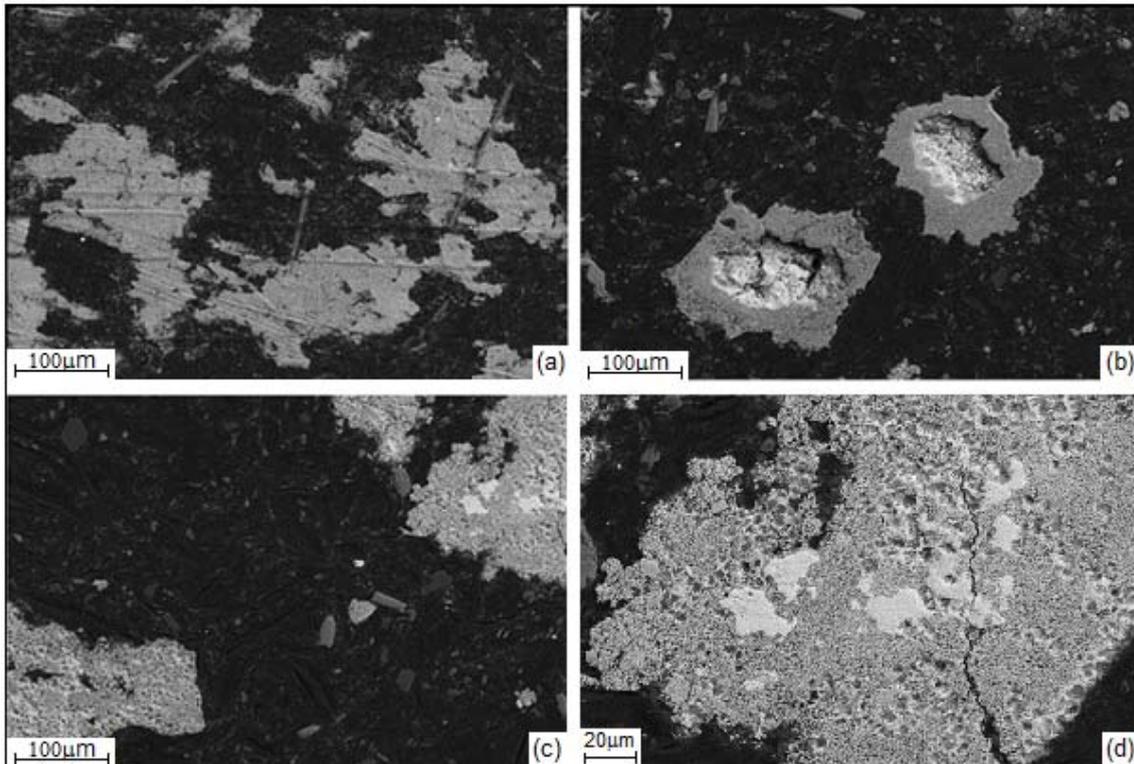
A Figura 8 mostra aspectos morfológicos das partículas de hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) antes e após os experimentos de redução a plasma de hidrogênio na temperatura de 400°C, 300 Pa, tempo de 1,5h, sob diferentes fluxos de hidrogênio.

Verifica-se que são bem distintas as morfologias das partículas não reduzidas, Figura 8a, daquelas que apresentam baixa (0,63) e alta fração de redução (0,96), respectivamente Figura 8b e Figura 8c.

O DRX apresentado na Figura 7(b) mostra a presença de duas fases, Fe-α e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, na estrutura do pó submetido à redução usando fluxo de hidrogênio de 50 cm<sup>3</sup>/min. A parte mais clara, localizada no centro do aglomerado de pó, Figura 8b, deve

corresponder à magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) enquanto a parte cinza, que existe em maiores quantidades, deve corresponder ao ferro metálico ( $\text{Fe-}\alpha$ ).

Conforme detalhes apresentados na Figura 8d, a superfície do pó reduzido ( $f_r=0,96$ ) é porosa caracterizando a formação do ferro esponja. As análises de DRX evidenciaram a presença apenas da fase  $\text{Fe-}\alpha$ , conforme mostrado na Figura 7f. No entanto, podem-se observar no centro do aglomerado algumas partes claras que possivelmente se tratam de hematita não reduzida. Como essas regiões se encontram na parte central dos aglomerados, possivelmente correspondem aos cerca de 4% de hematita não reduzida, cuja presença não se evidenciou nas análises por DRX.



**Figura 8.** Morfologia das partículas de óxido de ferro: antes (a) e após a redução por plasma de hidrogênio na temperatura de  $400^\circ\text{C}$ , tempo de 1,5 h com fluxos variáveis de  $50 \text{ cm}^3/\text{min}$  (b) e  $500 \text{ cm}^3/\text{min}$  (c-d).

### 3 CONCLUSÃO

- Sob plasma de hidrogênio, a redução da hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) na temperatura de  $400^\circ\text{C}$  ocorre com as seguintes etapas de redução:  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe-}\alpha$ ;
- após 1 h e 30 min, sob pressão de 300 Pa e temperatura de  $400^\circ\text{C}$ , a fração de redução ( $f_r$ ) da hematita tende a ser a mesma quando se usam fluxos de hidrogênio iguais ou acima de  $400 \text{ cm}^3/\text{min}$ ; e
- as condições de redução estudadas permitem a obtenção de ferro com morfologia porosa (ferro esponja).

## Agradecimentos

Ao Programa Institucional de Formação, Consolidação e Apoio a Grupos de Pesquisa, PRO-GRUPOS/IFES 2012, pela bolsa concedida à autora Letícia Miranda Alves.

Ao Laboratório de Teste Mecânico e Metalurgia Física da Arcelor Mittal Tubarão, pelas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura.

## REFERÊNCIAS

- 1 RAJPUT, P.; BHOI, B.; SAHOO, S.; PARAMGURU, R. K.; MISHRA, B. K. Preliminary investigation into direct reduction of iron in low temperature hydrogen plasma. *Ironmaking and Steelmaking*, v.40, n.1, p 61-68, 2013.
- 2 NORGATE, T. E.; JAHANSHAHI, S.; RANKIN, W. J. Assessing the environmental impact of metal production process. *Journal of Cleaner Production*, v.15, n 8-9, p.838-848, 2006.
- 3 SASTRI, M. V. C.; VISWANATH, R. P.; VISWANATHAN, B. Studies on the reduction of iron oxide with hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 7, n.12, p. 951-955, 1982.
- 4 PINEAU, A.; KANARI, N.; GABALLAH, I. Kinetics of reduction of iron oxides by H<sub>2</sub> - Part I: Low temperature reduction of hematite. *Thermochimica Acta*, v.447, p. 89-100, 2006.
- 5 BULLARD D.E.; LYNCH D.C. - Reduction of titanium dioxide in a nonequilibrium hydrogen plasma. *Metallurgical and Materials Transaction B*, v.28, n.6, p. 1069-1080, 1997.
- 6 ZHANG, Y.; DING, W.; GUO, S.; XU, K. Reduction of metal oxide in nonequilibrium hydrogen plasma. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, v.14, n. 2, 317-321, 2004.
- 7 TURKDOGAN, E. T.; VINTERS, J. V. Gaseous reduction of iron oxides: Part I. Reduction of hematite in hydrogen. *Metallurgical Transactions*, v. 2, n.11, 3175-3188, 1971.