



Estudo dos Agentes Metalúrgicos

Fernando de Almeida Gonçalves



Cuiabá-MT
2014





Presidência da República Federativa do Brasil
Ministério da Educação
Secretaria de Educação Profissional e Tecnológica
Diretoria de Integração das Redes de Educação Profissional e Tecnológica

© Este caderno foi elaborado pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará - PA para a Rede e-Tec Brasil, do Ministério da Educação em parceria com a Universidade Federal de Mato Grosso.

Equipe de Revisão

Universidade Federal de Mato Grosso – UFMT
Coordenação Institucional
Carlos Rinaldi

Coordenação de Produção de Material Didático
Impresso
Pedro Roberto Piloni

Designer Educacional
Daniela Mendes

Designer Master
Marta Magnusson Solyszko

Fotos

Téo de Miranda

Diagramação
Téo de Miranda

Revisão de Língua Portuguesa
Marcy Monteiro Neto

**Instituto Federal de Educação, Ciência e
Tecnologia do Pará – PA**

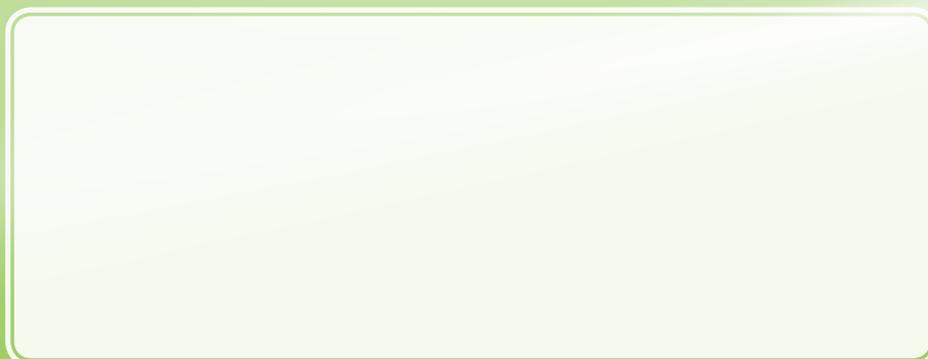
Coordenador Institucional
Erick Alexandre de Oliveira Fontes

Coordenador de Curso
Antonio Roberto Oliveira

Equipe Técnica
Carlos Lemos Barboza
Darlindo Veloso
Gisely Regina Lima Rebelo
Wyllen Soares Pinheiro

Projeto Gráfico
Rede e-Tec Brasil / UFMT

Ficha catalográfica





Apresentação Rede e-Tec Brasil

Prezado(a) estudante,

Bem-vindo(a) à Rede e-Tec Brasil!

Você faz parte de uma rede nacional de ensino que, por sua vez, constitui uma das ações do Pronatec - Programa Nacional de Acesso ao Ensino Técnico e Emprego. O Pronatec, instituído pela Lei nº 12.513/2011, tem como objetivo principal expandir, interiorizar e democratizar a oferta de cursos de Educação Profissional e Tecnológica (EPT) para a população brasileira propiciando caminho de acesso mais rápido ao emprego.

É neste âmbito que as ações da Rede e-Tec Brasil promovem a parceria entre a Secretaria de Educação Profissional e Tecnológica (Setec) e as instâncias promotoras de ensino técnico, como os institutos federais, as secretarias de educação dos estados, as universidades, as escolas e colégios tecnológicos e o Sistema S.

A educação a distância no nosso país, de dimensões continentais e grande diversidade regional e cultural, longe de distanciar, aproxima as pessoas ao garantir acesso à educação de qualidade e ao promover o fortalecimento da formação de jovens moradores de regiões distantes, geográfica ou economicamente, dos grandes centros.

A Rede e-Tec Brasil leva diversos cursos técnicos a todas as regiões do país, incentivando os estudantes a concluir o ensino médio e a realizar uma formação e atualização contínuas. Os cursos são ofertados pelas instituições de educação profissional e o atendimento ao estudante é realizado tanto nas sedes das instituições quanto em suas unidades remotas, os polos.

Os parceiros da Rede e-Tec Brasil acreditam em uma educação profissional qualificada – integradora do ensino médio e da educação técnica – capaz de promover o cidadão com capacidades para produzir, mas também com autonomia diante das diferentes dimensões da realidade: cultural, social, familiar, esportiva, política e ética.

Nós acreditamos em você!

Desejamos sucesso na sua formação profissional!

Ministério da Educação
Julho de 2014

Nosso contato
etecbrasil@mec.gov.br

Rede e-Tec Brasil



Indicação dos ícones

Ícones: elementos gráficos utilizados para ampliar as formas de linguagem e facilitar a organização e a leitura hipertextual.



Atenção: indica pontos de maior relevância no texto



Saiba mais: oferece novas informações que enriquecem o assunto ou “curiosidades” e notícias recentes relacionadas ao tema.



Glossário: indica a definição de um termo, palavra ou expressão utilizada no texto.



Mídias integradas: remete o tema para outras fontes: livros, filmes, músicas, *sites*, programas de TV.



Atividades de aprendizagem: apresenta atividades em diferentes níveis de aprendizagem para que o estudante possa realizá-las e conferir o seu domínio do tema estudado.



Refleta: é o momento de uma pausa na leitura para refletir/escrever sobre pontos importantes e/ou questionamentos.





Palavra do professor-autor

Caro(a) estudante.

Estamos iniciando uma nova disciplina e com ela novos desafios. Essa é uma caminhada que só terá sucesso se atuarmos em parceria. Você terá que dispensar parte do seu tempo para as leituras, atividades propostas e estudo e eu estou empenhado em apresentar um material acessível e com conteúdos interessantes para sua aprendizagem.

Você deve estar se perguntando para que serve essa disciplina, então vamos esclarecer melhor, para que desde o início você saiba a aplicabilidade dessas informações para seu crescimento enquanto profissional.

A disciplina de “Estudo dos Agentes Metalúrgicos” é parte importante do seu curso Técnico em Metalurgia, pois dará subsídios para conhecer certos materiais de suma importância para os processos metalúrgicos.

Esses conhecimentos poderão ser utilizados para extração, purificação e transformação de um metal.

Por outro lado, se não tivéssemos acesso a estas informações, nosso conhecimento ficaria mais restrito e isso dificultaria o procedimento correto em situações como entender o aquecimento de fornos ou como evitar a perda de calor dos mesmos.

Como você pode perceber, esta é uma caminhada rumo a um aprendizado que dará instrumentos para sua atuação como um(a) técnico(a) com qualificação para atuar na função que lhe couber dentro da área escolhida para trabalhar.

Estamos juntos nesse processo de aprendizagem.

Prof. Fernando de A. Gonçalves



Apresentação da Disciplina

A metalurgia é a ciência que estuda e gerencia a extração e transformação dos metais, utilizando como matéria-prima básica os minérios. Essa transformação não ocorre isoladamente e sim sob a forma combinada constituindo os minérios. Nestes minérios, os metais estão sob a forma de óxidos, sulfetos, sulfatos, carbonatos e outros misturados a impurezas, ou seja, compostos em cuja composição não é encontrado o metal em questão. Esta parte impura é chamada de ganga ou ainda de estéril.

Para extrair e posteriormente transformar o metal, inicialmente são realizadas as operações de beneficiamento com o objetivo de separar o composto metálico de sua ganga (impurezas). Depois desta etapa diz-se que o minério está concentrado. Obtido o minério concentrado, a etapa seguinte é a de extração do metal. A extração do metal é feita através de reações químicas que, dependendo da natureza do composto, acontecem, ou não, em temperatura acima da ambiente.

Obtido o metal são realizadas as operações de transformação em produtos acabados. Tais transformações ocorrem, na maioria das vezes, em condições diferentes das ambientais, portanto as operações metalúrgicas necessitam de certos agentes para suas realizações, como combustíveis para se ter altas temperaturas, isolantes térmicos para evitar a perda de calor, entre outros. A estes agentes denominamos de **agentes metalúrgicos**, os quais constituem objeto de estudo desta disciplina.

Observe a figura abaixo e você poderá visualizar o conteúdo que terá pela frente.

Bom estudos!

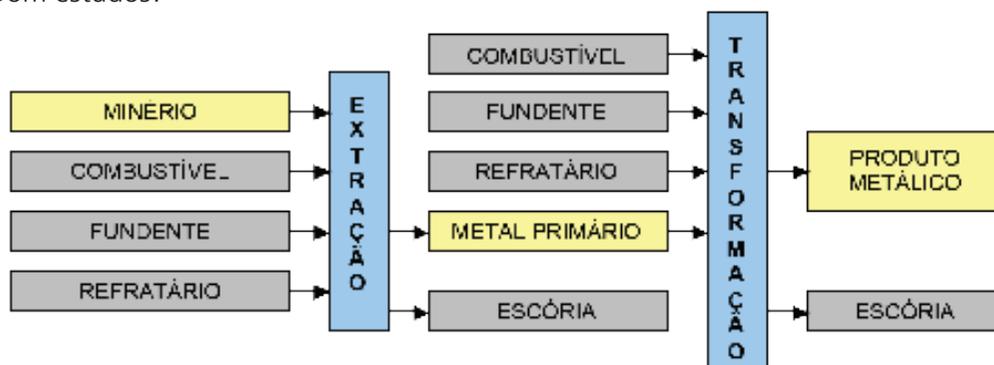


Figura: Esquema das operações metalúrgicas mostrando a participação dos agentes metalúrgicos (combustível, fundente, escória e refratário) no processo.



Sumário

Aula 1. Combustíveis	13
1.1 Combustíveis	13
1.2 Comburente	14
1.3 Combustão	15
1.4 Tipos de combustão	16
1.5 Cálculos de combustão	17
Aula 2. Poder calorífico.....	25
2.1 Calor de combustão	25
2.2 Temperatura de ignição	25
2.3 Poder calorífico	27
2.4 Temperatura de chama.....	31
Aula 3. Classificação dos combustíveis.....	35
3.1 Classificação	35
3.2 Principais combustíveis usados na metalurgia	38
3.3 Combustão e meio ambiente	45
Aula 4. Estudo das escórias	51
4.1 Escórias.....	51
Aula 5. Fundentes	57
5.1 Generalidades	57
5.2 Classificação dos fundentes.....	58
5.3 Preparação do fundente	59
Aula 6. Refratários	61
6.1 Generalidades	61



6.2 Propriedades gerais 62

6.3 Composição dos refratários 65

Aula 7. Classificação 67

7.1 Classificação dos refratários..... 67

7.2 Refratários silico-aluminosos..... 70

7.3 Refratários de sílica 72

7.4 Refratários de alumina 75

7.5 Refratários de magnesita 77

7.6 Refratários de cromomagnesita 79

7.7 Refratários de cromita 80

7.8 Refratários de dolomita 80

7.9 Refratários de carbetto de silício 81

7.10 Refratários de carbono 81

7.11 Refratários de zirconita 82

7.12 Refratários de zircônia 82

Palavras finais 86

Guia de Soluções..... 87

Currículo do professor-autor 90



Aula 1. Combustíveis

Objetivos:

- Conceituar os combustíveis usados nos processos metalúrgicos.
- Identificar o processo, o produto, o tipo e o cálculo de combustão.

Caro(a) estudante,

Nessa unidade abordaremos assuntos que podem nos auxiliar a entender como os fornos metalúrgicos atingem temperaturas elevadas, muitas vezes superiores a 1.000°C, que são capazes de fundir (liquefazer) os metais. São os combustíveis que fornecem energia térmica para os fornos, seja na indústria metalúrgica ou em outras, como mecânica, química, etc. Vamos iniciar a aula tratando deles

1.1 Combustíveis

Segundo Wylen (1995), combustível é toda e qualquer substância capaz de reagir rapidamente com o oxigênio e fornecer luz e calor passíveis de aproveitamento industrial. O combustível deve ser ainda um material que reaja facilmente com o oxigênio do ar e produzir uma grande quantidade de calor, atendendo a um conjunto de pré-requisitos técnico-econômicos tais como baixo custo, facilidade de obtenção, facilidade na utilização, segurança na utilização e transporte e não produzir substâncias corrosivas e nem tóxicas. A exemplo do carvão, madeira, bagaço de cana, álcool, derivados do petróleo, etc, na composição da maioria dos combustíveis são encontrados os elementos C, H, O, S e N.

A qualidade do combustível está vinculada ao seu teor de C e H; o S, apesar de reagir com o oxigênio e produzir calor, é considerado indesejável, pois não atende os requisitos acima citados para o combustível ser considerado econômica e industrialmente viável.



Conclui-se então que a metalurgia é dependente dos combustíveis, principalmente o carvão, pois são fontes de calor e carbono.



Téo de Miranda

Carvão mineral e carvão vegetal.

1.2 Comburente

É a substância que ao lado do combustível origina a reação de combustão. Ou seja, é o material à custa do qual o combustível sofre oxidação. Na maioria dos casos o comburente é o ar, mistura gasosa com 20% de O_2 , 79% de N_2 e 1% de argônio. Uma vez que o nitrogênio e os demais gases são inertes, o elemento comburente é oxigênio.

Nos cálculos de “combustão” considera-se a **composição volumétrica** ou molar do ar seco como:

Oxigênio	21% (peso molecular= 32)
Nitrogênio	79% (peso molecular= 28)

Pode-se considerar que em **100 litros** de ar atmosférico seco encontramos 21litros de oxigênio e 79 litros de nitrogênio ou que **100 moles** de ar atmosférico seco apresentam 21moles de oxigênio e 79 moles de nitrogênio.

A composição em massa do ar atmosférico pode ser tomada como sendo:

Oxigênio	23,2%
Nitrogênio	76,8%





1.3 Combustão

É o fenômeno observado quando o oxigênio reage com outra substância produzindo calor. Quimicamente, esta reação é classificada como uma reação de oxiredução, sendo o oxigênio o elemento redutor.

Esta reação pode ser descrita segundo o esquema abaixo:



Quando os átomos de carbono se combinam com os átomos de oxigênio, é libertada energia que se manifesta sob vários tipos de atividades e radiação, inclusive o calor. Sendo uma reação de oxidação em alta temperatura, necessita de energia de ativação, conseguida pela elevação de temperatura em um ponto do combustível, e o calor liberado neste ponto serve em parte para ativar os demais pontos de maneira sucessiva até a extinção completa do combustível.

Fumos

Produto da reação de combustão, normalmente visualizados em chaminés ou condutos de escape, sendo composto pelos **gases residuais** (CO_2 , CO , SO_2 , N_2 , O_2), pelo vapor d'água, por "**neblinas**" (partículas de líquidos em suspensão - água ou HC pesados e condensados pelo resfriamento), "**poeiras**" constituídas por partículas sólidas em suspensão (cinzas ou partículas de combustíveis sólidos arrastados pelos gases). É onde está contido todo o material volátil do combustível ou produzido durante a reação e ainda os sólidos em suspensão.

Cinzas

Resíduos sólidos da combustão de um combustível líquido, formada pelos seus componentes inorgânicos. No caso do carvão mineral esta cinza é o produto da decomposição da matéria mineral (silicatos hidratados de alumínio, piritas, carbonatos de cálcio e magnésio, cloretos alcalinos e etc.) em óxidos e sulfatos.

Calor

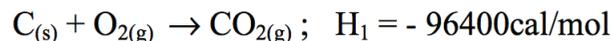
É a energia liberada devido às alterações nas ligações, que está quase toda contida nos fumos e pronta para ser transferida para outro sistema.

A reação de combustão só ocorre em condições ideais de temperatura e pressão. A combustão do carbono sólido com o oxigênio gasoso, por exemplo, ocorre em temperaturas superiores a 400°C .



1.4 Tipos de combustão

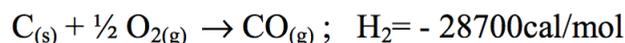
a) Completa: é a combustão em que o carbono do combustível atinge seu ponto máximo de oxidação,



Quando no combustível está presente o hidrogênio, os produtos da combustão completa são gás carbônico (CO_2) e vapor d'água.

Dependendo das quantidades proporcionais de combustível e de comburente (oxigênio) a combustão será denominada “teoricamente completa” se o oxigênio estiver na sua quantidade estequiométrica ou será denominada “praticamente completa” se a quantidade de oxigênio estiver acima da estequiometricamente calculada para oxidar completamente a matéria combustível.

b) Incompleta: é aquela em que o carbono não atinge seu estado final de oxidação,



Na combustão incompleta ocorre a formação do monóxido de carbono que deve ser manipulado com cuidado por causa da sua toxidez. Esta reação acontece quando o carbono está incandescente.

c) Imperfeita: é a combustão que ocorre com queima parcial do combustível e junto com o produto da reação encontra-se carbono na forma de fuligem,



Na queima do material combustível, a matéria mineral não gaseifica e passa a constituir as *cinzas* juntamente com o resíduo orgânico que não foi queimado e é denominado cinza. Cinzas, portanto, é composto pela cinza e



pela matéria mineral. A composição das cinzas varia largamente. Em termos de óxidos, esta composição (em %) tem a seguinte variação:

SiO ₂	20-60
Al ₂ O ₃	10-35
Fe ₂ O ₃	5-35
Cão	1-20
MgO	0.3-4.0
TiO ₂	0.5-2.5
Na ₂ O e K ₂ O	1.0-4.0
SO ₃	0.1-1.2

O conhecimento da composição das cinzas do carvão é útil para não contaminar o metal.

1.5 Cálculos de combustão

Oxigênio Teórico: A quantidade de oxigênio necessária, mas não em excesso, para queimar o carbono, o hidrogênio e o enxofre presentes no combustível, é o **oxigênio teórico**. O peso ou o volume de oxigênio teórico depende da composição química do combustível ou, se a composição química não for bem conhecida, deve-se saber a proporção dos componentes.

Na combustão completa de um combustível que contém carbono, hidrogênio, enxofre e oxigênio as reações finais são:

C	+	O ₂	->	CO ₂ (GÁS)	(1)
12		32		44	
H ₂	+	½ O ₂	->	H ₂ O _(VAP)	(2)
S	+	O ₂	->	SO ₂ (GÁS)	(3)
32		32		64	

Segundo a reação (1), para queimar-se 1g de C necessitamos de 8/3g de O e assim obteremos 11/3 g de CO₂. Da mesma forma, na reação (3) serão necessários 1g de oxigênio para queimar 1g de enxofre produzindo 2g de SO₂, assim como na reação (2) 1g de hidrogênio necessita de 8g de oxigênio para fornecer 9g de água.



A quantidade de **oxigênio teórico** necessário para combustão pode ser expressa da seguinte forma:

$$O_2 \text{ teórico} = O_2 \text{ para combustão completa} - O_2 \text{ do combustível}$$

Segundo Gomes (2000), veremos então alguns conceitos importantes abaixo:

Ar Teórico: Denomina-se ar teórico a quantidade de ar que contenha a quantidade de oxigênio teórico. Sabendo-se que a % de oxigênio no ar é de 21% em volume ou em moles, o ar teórico pode ser expresso por:

$$V_{(\text{ar teórico})} = \frac{V_{(O_2 \text{ teórico})}}{0,21} \quad \text{ou} \quad n_{(\text{ar teórico})} = n_{O_2 \text{ teórico}} / 0,2$$

Ar em excesso: Uma combustão completa só pode ser obtida na prática se o ar usado estiver em quantidade acima daquela calculada estequiometricamente. Têm-se o **ar real** ou o ar realmente utilizado, que é o ar teórico acrescido de um **excesso**, que estão relacionados pela expressão:

$$\text{Qtd. de ar real} = \text{Qtd. de ar teórico} + \text{Qtd. de ar em excesso}$$

Entretanto, se o excesso for grande, a temperatura final dos fumos cairá devido à massa desnecessária de material não utilizado na combustão e diminuirá o aproveitamento do poder calorífico do combustível. A percentagem ótima de ar em excesso varia de acordo com o estado físico do combustível:

- 5 a 30% para combustível gasoso;
- 20 a 40% para combustível líquido
- 30 a 100% para combustível sólido.

Para efeito de cálculo é considerado que em 100 litros ar atmosférico seco temos 21 litros de oxigênio e 79 litros de nitrogênio, assim como em 100 moles de ar, 21 moles são de O_2 e 79 moles são de N_2 . E que 1 litro de O_2 equivale a 3,76 litros de N_2 . E que 1 mol de O_2 corresponde a 3,76 moles de N_2 .



Produtos da combustão: O volume dos gases gerados pode ser calculado a partir do conhecimento do peso do combustível consumido. A análise dos gases de combustão realizada, por exemplo, em aparelho de Orsat (veja figura abaixo) fornece a percentagem de CO_2 , CO , O_2 e N_2 que é utilizada na determinação da quantidade de calor contida nestes gases.

No cálculo dos produtos da combustão podemos supor que os produtos formados nas Condições Normais de Temperatura e Pressão-CNTP (760mmHg e 0°C) e nestas condições cada molécula gasosa ocupa 22,4 l/g.mol ou $22,4 \text{ m}^3/\text{Kg.mol}$, o que na prática pode implicar em erro quanto ao volume ocupado. A outra maneira, mais exata, de calcular é utilizando o peso específico correspondente à pressão e temperatura nas quais se encontram os produtos gasosos.

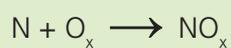
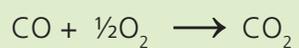
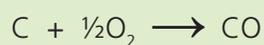


Aparelho Orsat

(Fonte: [www. tradeindia.com](http://www.tradeindia.com))

É importante saber:

A combustão pode ser sintetizada pelas seguintes reações:





Considerações a serem feitas para os cálculos da combustão:

a) Quanto ao combustível:

- Carbono produz CO_2 nos fumos
- Hidrogênio produz H_2O nos fumos
- Enxofre produz SO_2 nos fumos
- Nitrogênio passa a N_2 nos fumos
- Oxigênio passa a H_2O nos fumos
- Umidade produz H_2O nos fumos
- Cinza fará parte do resíduo sólido

b) Quanto ao comburente:

Oxigênio puro:

- em quantidade teórica não produz O_2 nos fumos
- em excesso produz O_2 nos fumos;

Ar atmosférico seco:

- na quantidade teórica produz N_2 nos fumos
- em excesso produz N_2 e O_2



Atividades de aprendizagem

Para que você aplique as informações apresentadas até aqui, vamos juntos resolver alguns exercícios. Acompanhe a demonstração para depois fazer sozinho.

Para calcular o consumo teórico de oxigênio necessário à combustão de 160 g de metano (CH_4), seguimos os seguintes passos:

1. Escrever a equação da combustão e balanceá-la



2. Calcular o mol das substâncias das quais foram fornecidas as massas e daquelas que foram solicitadas:



3. Montar a regra de três para calcular a massa da substância pedida a partir dos mols calculados e das massas fornecidas:

$$\begin{array}{l}
 16 \text{ ----- } 64 \\
 160 \text{ ----- } x \qquad x = \frac{160 \cdot 64}{16} = 640 \text{ g de O}_2
 \end{array}$$

4.a) Para transformar a massa em volume precisamos conhecer a massa específica do material em questão. De um modo geral, o ar puro e seco apresenta a pressão de 1 atm às seguintes massas específicas:

Dados do ar seco a 1atm.

Temperatura (°C)	Massa específica (kg/m³)	Volume específico (m³/kg)
0	1,293	0,7736
25	1,184	0,8443
50	1,093	0,9151
75	1,014	0,0858
100	0,9464	1,0566

4.b) Para calcular o volume de ar necessário à queima do metano a que se refere o problema anterior, considerando $P = 760 \text{ mmHg}$ e $T = 25 \text{ °C}$ seguimos os seguintes passos:

1. Considerando que para cada mol de oxigênio envolvido há 3,76 mols de nitrogênio e que

$$\text{Massa de ar} = \text{massa de O}_2 + \text{massa de N}_2.$$

$$\text{N}_2 / \text{O}_2 = 3,762$$

$$\text{N}_2 = 3,762 \cdot 640 = 2407,68 \text{ Kg}$$

$$\text{Ar} = 640 + 2407,68 = 3047,68 \text{kg}$$

2. Transformando em volume:

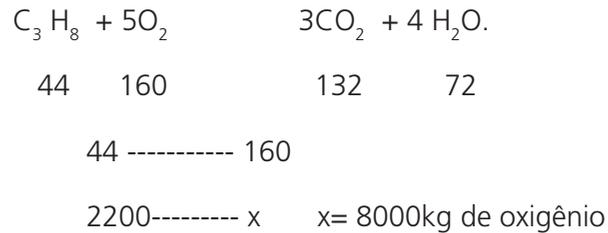
$$\text{A } 25 \text{ °C} \quad 1 \text{Kg de ar -----} 0,8443 \text{m}^3$$

$$3047,68 \text{ kg ----- } x$$

$$X = 2573,15 \text{ m}^3$$



Para calcular o consumo de ar atmosférico necessário à combustão de 2200 Kg de propano (C_3H_8), considerando a necessidade de excesso em 35%. E determinar a composição da fumaça, seguimos os seguintes passos:



1. Calcular a massa de ar:

$$N_2 / O_2 = 3,762$$

$$N_2 = 3,762 \cdot 8000 = 30096 \text{ Kg de nitrogênio e argônio}$$

$$\text{Massa de ar} = 30096 + 8000 = 38096 \text{ kg de ar}$$

2. Incluir o excesso de 35%:

$$38096 \cdot 1,35 = 51429,6 \text{ kg de ar.}$$

3. Transformar a massa em volume: (consultar a tabela para $t=25^\circ C$)

$$51429,6 \cdot 0,8443 = 43\,422 \text{ m}^3 \text{ de ar}$$

4. Determinar a composição da fumaça:

De acordo com a reação química os produtos desta combustão são CO_2 e H_2O :

Calculando o gás carbônico formado:

$$\begin{array}{r}
 44 \text{ ----- } 132 \\
 2200 \text{ ----- } x \qquad \qquad x = (2200 \cdot 132) / 44 = 6600 \text{ kg de } CO_2
 \end{array}$$

5. Calcular a água formada:

$$\begin{array}{r}
 44 \text{ ----- } 72 \\
 2200 \text{ ----- } x \qquad \qquad x = (2200 \cdot 72) / 44 = 3600 \text{ kg de } H_2O
 \end{array}$$



Aula 2. Poder calorífico

Objetivo:

- Calcular a energia liberada na queima do combustível

Olá!

Agora iniciamos nossa segunda aula. É um novo passo nessa nossa caminhada. Você conseguiu assimilar os novos conteúdos? É importante não deixar dúvidas pendentes, pois nesse momento outras informações irão ser acrescentadas no seu aprendizado. A seguir, trataremos de assuntos que vão auxiliar no entendimento da quantidade de combustível necessária ao processo de queima.

2.1 Calor de combustão

Qualquer que seja o tipo de combustível e qualquer que seja a técnica da combustão, o objetivo principal é o mesmo, ou seja, desenvolver em uma forma útil a máxima proporção de calor potencial do combustível.

Para ocorrer a combustão, o combustível deve ser aquecido a uma determinada temperatura conhecida como **temperatura de ignição**.

2.2 Temperatura de ignição

É, portanto, a temperatura mínima a que deve estar o combustível para que a reação de combustão se processe de modo rápido e eficiente.

Quando a mistura queima sem qualquer fonte de ignição ela é dita inflamável. Para inflamar a mistura, ou seja, levá-la à temperatura de ignição, podem-se usar diversos métodos: centelha elétrica, superfícies quentes, chama ou ondas de choques.





Esta temperatura de chama varia com a razão entre o combustível e o ar. **Em geral, quanto maior o % de ar, menor será a temperatura de ignição.**

Para determinar a temperatura de ignição, um dos métodos mais importante é o de Moore, que consiste em deixar cair pequenas porções do combustível sólido ou líquido sobre uma chapa metálica aquecida a temperaturas cada vez maiores. Ao aparecer a chama, lê-se a temperatura da chapa aquecida.

A tabela a seguir apresenta a temperatura de ignição de alguns combustíveis em presença de ar e pressão atmosférica.

Combustível	Fórmula	Temperatura em °C
Enxofre	S	245
Carvão Mineral	C	400-600
Monóxido de carbono	CO	650-670
Petróleo bruto	-	65-320
Querosene	-	250-320
Metano	CH ₄	650-760
Gasolina Comum	C ₈ H ₁₈	240-430
Acetileno	C ₂ H ₂	300-440
Etileno	C ₂ H ₄	480-550
Etano	C ₂ H ₆	470-630
Hidrogênio	H ₂	575-610

Quando um combustível é queimado, desenvolve-se calor e a quantidade de calor é proporcional ao peso do material queimado. A quantidade de calor liberado por unidade de massa é diferente para as diferentes substâncias. A medida desse calor é denominada poder calorífico.



2.3 Poder calorífico

É por assim definido como a quantidade de calor desprendido durante a combustão completa de uma unidade de massa ou de volume de um combustível quando queimado completamente, em uma dada temperatura (18 ou 25 °C), sendo os produtos da combustão resfriados até a temperatura inicial do combustível.

Teoricamente, o poder calorífico é numericamente igual à entalpia padrão de combustão, porém com sinal contrário: $PC = -H_{\text{combustão}}$. Na prática, uma parte deste calor é perdida por radiação ou na forma de calor sensível levado pelos fumos quando saem em temperatura acima da inicial do combustível.

Entalpia de combustão em Kcal/kg

Combustão	Grafite	Coque	Carbono mineral
C a CO	2210	2250	2390
CO a CO ₂	5640	5640	5640
C a CO ₂	7850	7890	8030

A maioria dos combustíveis contém hidrogênio em sua constituição e seu processo de combustão ocorre com formação de água. A água formada pode permanecer no estado vapor ou se condensar no ambiente da combustão, resultando assim, dois valores para o calor de combustão do combustível que contem hidrogênio, de acordo com Gomes (2000):

- **O Poder Calorífico Superior (PCS)** correspondente ao calor produzido pela combustão completa do combustível, havendo formação somente de gás carbônico e água e ficando toda essa água no estado líquido.
- **O Poder Calorífico Inferior (PCI)** é o valor obtido quando se considera que toda água produzida, mais a inicialmente presente no combustível, permanece no estado vapor. Sendo este de maior precisão é também chamado de poder calorífico útil.

A diferença entre os dois valores será exatamente o calor de vaporização da água que existe no carvão ou que se forma pela oxidação do hidrogênio livre.

$$PCI = PCS - L m$$



Onde L é o calor de evaporação da água a 18°C e m é a massa da água nos fumos. A massa de água inclui tanto a inicialmente presente no combustível quanto a formada durante a combustão. Sendo $L = 0,586\text{kcal/g}$, temos:

$$\text{PCI} = \text{PCS} - 0,586 (m_{\text{H}_2\text{O nos fumos}})$$

Utiliza-se convencionalmente nos balanços de energia o poder calorífico superior, visto que o estado de referência para toda a água envolvida no processo é o estado líquido.

Unidades do poder calorífico: as unidades usadas para expressar o PC são:

- Caloria por quilo ou caloria por grama (cal/kg ou cal/g) é a quantidade de calor necessária para elevar de 15 para 16°C um grama de água;
- Unidade britânica de calor por libra (BTU/lb) é a quantidade de calor necessária para elevar a temperatura de 1lb de água de 60 a 61°F .
- Unidade britânica de calor por galão - BTU/gal
- Unidade britânica de calor por pé cúbico - BTU/ft^3
- Caloria por metro cúbico - cal/m^3 .
- Unidades molares: kcal/kmol e Kcal/mol

Relações entre as unidades:

1 BTU/lb	= 0,555	Kcal/kg
1 BTU/pe3	= 8,9	Kcal/m3
1 Kcal/kg	= 1,8	BTU/lb
1 Kcal/Kmol	= 1000	Kcal/mol



2.3.1 Determinação do poder calorífico

A quantidade de calor liberada pela combustão de uma unidade de massa ou volume de qualquer combustível pode ser determinada no calorímetro ou através dos calores de reação ou empiricamente, como veremos abaixo, tomando como princípio os estudos de Silva (1979):

- A. A partir da composição do combustível e dos calores de combustão de suas frações dados na tabela abaixo:

Calores de combustão

Composto	Fórmula	Estado	PC a 25°C e pressão const.			
			H ₂ O(liq.) e CO ₂ (g)		H ₂ O(v) e CO ₂ (g)	
			Kcal/mol	Cal/g	Kcal/mol	Cal/g
Hidrogênio	H ₂	Gás	68,32	33887	57,79	28669
Carbono(grafite)	C	Sol.	94,5	7831	-	-
Monóxido de carbono	CO	Gás	67,64	2415	-	-
Carbono amorfo	C	Sol.	96,7	8083	-	-

- B. Por fórmulas empíricas

Para carvões minerais, pode-se utilizar a fórmula de Dulong, que permite calcular o poder calorífico superior a partir dos dados da análise elementar, obtendo-se resultados aceitáveis para carvões com teor de carbono superior a 76% e menor que 90%:

$$PCS \text{ (Kcal/Kg)} = 81,4 C + 345 (H - O/8) + 25 S$$

Onde:

C é o teor de carbono no combustível.

H é o teor de hidrogênio no combustível

O é o teor de oxigênio no combustível

S é o teor de enxofre no combustível.

Os coeficientes são valores aproximados dos respectivos calores de combustão divididos por 100, para que assim possa ser utilizado o valor da percentagem dos elementos.

(H-O/8) representa o hidrogênio livre, disponível para a combustão.

O/8 equivale ao hidrogênio combinado.



Para valores abaixo de 76%:

$$\text{PCS (Kcal/Kg)} = 8070 C + 34550 (H - 0/8) + 2248 S$$

Para a determinação do poder calorífico inferior pode-se efetuar a subtração do calor latente de condensação de toda água presente nos fumos ou utilizar a expressão:

$$\text{PCI (kcal/kg)} = 81,4. C + 290 (H - 0/8) + 25. S - 6. H_2O$$

Onde H_2O é a percentagem de “umidade” do combustível.

C. Medida experimental

O poder calorífico de um combustível pode ser determinado experimentalmente em um aparelho denominado bomba calorimétrica (visualize-a na figura abaixo). A bomba é um recipiente de aço inox resistente a altas pressões, contendo um cadinho.

Para fazer esta medida, uma quantidade pesada de carvão ou óleo combustível é colocada no cadinho e a bomba preenchida com oxigênio a uma pressão de 25 atm; em seguida esta bomba é imersa em uma quantidade pesada de água contida em um “vaso calorimétrico”.

Um filamento fusível é aquecido eletricamente o que permite a queima do combustível. O calor produzido eleva a temperatura da bomba e da água do vaso calorimétrico. O calor é determinado a partir da medida cuidadosa da elevação desta temperatura.



Bomba calorimétrica

(fonte: webs.uvigo.es)



2.4 Temperatura de chama

Intensidade calorífica ou Temperatura de chama ou Temperatura Teórica de Combustão: é a temperatura máxima atingida pelos fumos da combustão completa, se toda quantidade de calor desprendida fosse utilizada unicamente para aquecimento dos fumos, sem haver perda de calor.

Temperatura teórica da chama de combustíveis gasosos na presença de ar em proporção correta.

Combustível	Temperatura (°C)
Hidrogênio	2155
Monóxido de Carbono	2120
Metano	1920
Etano	1950
Propano	1970
Butano	1965
Gás Natural	1960
Gás de Carbureto	1965
Gás de alto forno	1455
Gás de Coqueria	1985

Como o processo de combustão real sempre ocorre em excesso de ar é difícil atingir a temperatura teórica.

Cálculo da Temperatura de chama (TC):

$$TC = \frac{PC}{C_1V_1 + C_2V_2 + \dots + C_nV_n}$$

PC = poder calorífico do combustível;

$C_{1\dots n}$ = calor específico dos produtos da combustão;

$V_{1\dots n}$ = volume dos produtos da combustão.

Havendo pré-aquecimento do ar e do combustível seus calores sensíveis serão somados ao PC e,

$$TC = \frac{PC + Q_a + Q_c}{C_1V_1 + C_2V_2 + \dots + C_nV_n}$$



A temperatura efetiva de combustão é acentuadamente menor, não alcança 80% da teórica, porém sua determinação permite prever a temperatura máxima a que estarão sujeitos os materiais que estarão em contato com os fumos da combustão ou com a chama da combustão.

Resumo

Nesta aula tratamos sobre a energia térmica liberada do combustível por ocasião de sua queima, ou seja, o seu poder calorífico. Como consequência também mostramos sobre a temperatura mínima que o combustível precisa estar para queimar, bem como a temperatura que a chama atinge.

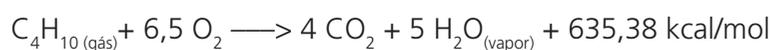
Caro(a) estudante, agora que você já pôde conhecer a energia liberada na combustão e como calcular, pois são pontos relevantes de nosso estudo, pense e responda o questionamento seguir.



Atividades de aprendizagem

Para que você aplique as informações apresentadas até aqui, vamos juntos resolver alguns exercícios novamente e continuaremos no decorrer das outras aulas. Acompanhe a demonstração para depois fazer sozinho.

1. Determinar o poder calorífico inferior de uma mistura gasosa de 60% em volume de propano (C_3H_8) e 40% em volume de n-butano (C_4H_{10}), a partir dos calores de combustão a seguir:



Base de cálculo: 1000 litros ($1m^3$)

Seguimos os seguintes passos:

- 1) Calculando o volume dos componentes da mistura.

$$V_p = 60\% \times 1000 = 600 \text{ litros de propano}$$

$$V_b = 40\% \times 1000 = 400 \text{ litros de n-butano}$$

- 2) Calculando o número de moles dos componentes (n_p e n_b).

Nas CNTP o volume de qualquer gás é igual a 22,4 l/mol e assim teremos as seguintes quantidades molares (o volume molar equivale ao mol das determinações mássicas):



$n_p = 600 / 22,4 = 26,785$ moles de propano e $n_b = 400 / 22,4 = 17,857$ moles de n-butano

3) Calculando o poder calorífico da mistura.

Na queima dessas quantidades molares haverá desprendimento de calor de acordo com os calores de combustão das reações do propano e do n-butano:

$$Q = n \times \text{calor de combustão}$$

$$Q = 26,785 \text{ moles/m}^3 \times 488,53 \text{ kcal/mol} + 17,857 \text{ moles/m}^3 \times 635,38 \text{ kcal/mol}$$

$Q = 24.431 \text{ kcal/m}^3$ ou **PCI = 24.431 kcal/m³**, pois as equações mostram a formação da água no estado vapor.

2. Um carvão mineral apresenta a seguinte análise elementar em % em peso:

Carbono	Hidrogênio (livre)	Nitrogênio	Enxofre	Água combinada	Umidade	Cinza
66,6	3,2	1,4	0,5	9,5	9,6	9,2

Determine o PCS e o PCI utilizando a fórmula de Dulong

$$\text{PCS (Kcal/Kg)} = 8070 C + 34550 (H - 0/8) + 2248 S$$

(H - 0/8) equivale ao hidrogênio livre

Seguimos os seguintes passos:

1) Substituímos na fórmula os valores fornecidos na tabela

$$\text{PCS} = 8070 \times (66,6/100) + 34550 (3,2/100) + 2248(0,5/100)$$

$$\text{PCS} = \mathbf{6.491 \text{ kcal/kg}}$$

2) Para calcular o PCI, proceder da mesma maneira.

$$\text{PCI (kcal/kg)} = 81,4 \cdot C + 290 (H - 0/8) + 25 \cdot S - 6 \cdot \text{H}_2\text{O}$$

A percentagem de água no combustível será a soma da água combinada e da água de umidade.

$$\text{PCI (kcal/kg)} = 81,4 \times (66,6) + 290 (3,2) + 25 \times (0,5) - 6 \times 19,1$$

$$\text{PCI} = \mathbf{6.247,14 \text{ kcal/kg}}$$



Resumo

Nesta aula tratamos sobre a energia térmica liberada do combustível por ocasião de sua queima, ou seja, o seu poder calorífico. Como consequência também mostramos sobre a temperatura mínima que o combustível precisa estar para queimar, bem como a temperatura que a chama atinge.

Caro(a) estudante, agora que você já pôde conhecer a energia liberada na combustão e como calcular, pois são pontos relevantes de nosso estudo, pense e responda o questionamento seguir.



Atividade de aprendizagem

Determine o PCS e PCI de um carvão mineral que apresenta a seguinte análise elementar em % em peso:

Carbono	Hidrogênio (livre)	Nitrogênio	Enxofre	Água combinada	Umidade	Cinza
70	2,5	1,5	0,5	7,5	10,0	8,0

Caro(a) estudante,

Após seus estudos nessa aula, espero que consiga visualizar a aplicabilidade das informações aqui obtidas. Pesquise em outros materiais (disponíveis nas Referências), converse com seus colegas de curso e complemente seu aprendizado sempre que possível. Vamos em frente! Na próxima aula o tema será a classificação dos combustíveis. Bons estudos!



Aula 3. Classificação dos combustíveis

Objetivos:

- Classificar os combustíveis usados em metalurgia.
- Identificar o processo de combustão e sua relação com o meio ambiente.

Estimado(a) estudante,

Agora estamos na metade da nossa caminhada. Você já refletiu como está sua compreensão do conteúdo? Ainda temos mais alguns avanços pela frente. Não desanime, pois ao final você perceberá a importância dos conhecimentos adquiridos.

3.1 Classificação

Os combustíveis podem ser classificados de várias maneiras. Entretanto, como é o seu estado físico que determina o método de utilização e o tipo de equipamento necessário à combustão, os combustíveis são classificados prioritariamente em:

- a) sólidos
- b) líquidos
- c) gasosos

Cada uma destas classes pode ser ainda subdividida em “naturais” ou “primárias” e “preparadas”, “derivadas” ou “secundárias”. Veja a seguir:

Classificação Geral dos Combustíveis

SÓLIDOS	Combustíveis primários	Carvões minerais (turfa, linhito, hulha, antracito, madeira, etc.)
	Combustíveis secundários	Coque, carvão vegetal, coque de petróleo, resíduos industriais, combustíveis sólidos de foguetes (tiocol, hidrazina, nitrocelulose)
LÍQUIDOS	Combustíveis primários	Petróleo cru
	Combustíveis secundários	Gasolina, querosene, óleo diesel, HC da pirólise da hulha e do xisto betuminoso.
GASOSOS	Combustíveis primários	Gás Natural
	Combustíveis secundários	Gás de hulha, gás de água, gás de alto forno, gases da refinação de petróleo.



Téo de Miranda

Em sua maioria, os combustíveis são *fósseis*:

- Carvão, petróleo e seus derivados.
- *Não-fósseis*: esta classificação inclui a madeira e seus derivados e o carvão vegetal.

A turfa e o linhito estão incluídos entre os carvões, apesar da turfa ficar no limite de divisão entre o vegetal e o fóssil.

Outra maneira de caracterizar os combustíveis é pelo seu poder calorífico. Logo eles podem ser classificados como de *alto poder calorífico* ou de *baixo poder calorífico*. Deste modo, o coque com 90% de carbono é mais forte ou de maior poder calorífico que a turfa, que contém um alto conteúdo de água.

De acordo com Silva (1979), o gás natural possui maior poder calorífico que o gás artificial em virtude deste apresentar um alto conteúdo de nitrogênio. Os combustíveis podem também ser distinguidos como sendo *renováveis* e *não-renováveis*:

- ***Não-renováveis*** são todos os combustíveis fósseis e os elementos radioativos dos quais obtém-se a energia nuclear - considerada energia limpa - estando porém, em quantidades bem superiores, quase ilimitada se forem considerados os recursos do fundo dos oceanos.
- ***Renováveis***: Madeira é renovável, mas em taxa muito baixa. A água, o vento e as marés fornecem energia indefinidamente, entretanto, a taxas insuficientes para atender a necessidade de um forno. Outra fonte inexaurível de calor é o sol e as fontes geotermiais que, no entanto, necessitam de tecnologias mais adequadas para poderem ser utilizadas em larga escala.



Podem também ser classificados como *naturais* e *artificiais*; encontrados ou obtidos no estado sólido, líquido e gasoso:

- **Naturais** - Biomassa: madeira, substâncias açucaradas, substâncias amiláceas, óleos vegetais, gorduras animais, ceras, resinas, petróleo, gás natural, carvão mineral (hulha, antracito, linhito, turfa) e os xistos betuminosos.

A turfa é o primeiro estágio da decomposição da madeira, formada pela ação bacteriana e química não só da madeira como também dos restos de plantas. É fibrosa e de cor marron. Sua formação se dá pela acumulação e posterior compactação de musgos, plantas, detritos florestais, juncos, etc. em região pantanosa, bastante úmida. Possui alto teor de umidade. A ação posterior do calor, da pressão e de outros agentes físicos, leva à formação das várias espécies de carvão, do linhito ao antracito.



Turfa

(Fonte: gckbr.com)



Linhito

(Fonte: mundoeducacao.com.br)



Antracito

(Fonte: teotokus.com.br)

Metalurgicamente não é um combustível importante. Se disponível em grande quantidade ela é seca e usada industrialmente, em certos casos até para geração de energia elétrica.

O linhito é um carvão mineral intermediário entre a turfa e o carvão semibetuminoso. Contém 10 a 40% de umidade e de 5 a 12% de cinzas. É de uso bastante restrito na metalurgia.

O antracito é uma variedade dura do carvão mineral, não é coqueificável e não apresenta mais vestígio de sua origem vegetal. Na metalurgia encontra utilização apenas como refratário. Possui 86,5% de carbono fixo, arde com dificuldade e possui alto poder calorífico.

- **Artificiais** - são obtidos por transformações químicas, físicas e mecânicas dos combustíveis naturais. Por destilação fracionada do petróleo obtêm-se gasolina, querosene, óleo combustível, etc. Por catálise obtêm-se o óleo diesel.

Pela transformação do carvão mineral obtêm-se diferentes tipos de coque; da madeira e da celulose são obtidos o carvão vegetal, o gás de água, o gás de ar. Além destes temos o gás de coqueria, o gás de alto-forno, o gás de óleo e o gás de gasogênio.



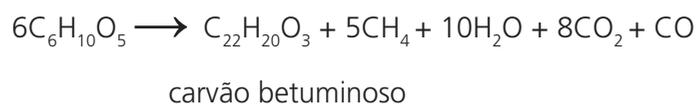
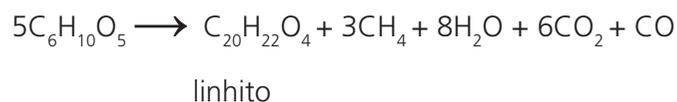


3.2 Principais combustíveis usados na metalurgia

Os principais combustíveis usados na metalurgia são aqueles de maior facilidade de aquisição, menor custo e com características que atendam as necessidades metalúrgicas, são eles:

3.2.1 Combustíveis naturais

a) **madeira**: não é empregada diretamente como combustível na metalurgia, sendo, porém a matéria-prima da formação dos depósitos carboníferos e da fabricação do carvão vegetal. Segundo a teoria de Parr, a celulose - principal componente da madeira - decompõe-se conforme as reações a seguir:



Durante o processo de transformação da madeira ocorre um aumento na quantidade de carbono e uma diminuição do hidrogênio e do oxigênio, eliminados pela formação dos voláteis.

b) **carvão betuminoso ou hulha ou carvão mineral**: é um dos principais combustíveis industriais. Contém alto teor de material volátil e é constituído de hidrocarbonetos e matéria mineral, formada de argila, óxidos e areia, podendo conter também pirita (FeS_2) e fósforo dependendo do meio onde foi formado. Conforme seu comportamento, durante a queima na ausência de ar, ele pode ou não ser coqueificável.

A presença do enxofre e do fósforo pode inviabilizar sua utilização metalúrgica como matéria-prima para a fabricação do coque, gás e carvão pulverizado. Constitui a etapa mais avançada das transformações a que foi submetida à matéria vegetal, situando-se entre o linhito e o antracito. Possui 63,5% de carbono fixo.

3.2.2 Combustíveis artificiais

a) **Carvão pulverizado**: pode ser obtido de qualquer tipo de carvão, é feito para ser utilizado em queimadores especiais. Deve apresentar 80% de suas partículas a 200 meshes (0.075mm) ou 95% com 100 meshes (0.150mm). A pulverização é feita em moinhos de bola após britagem e secagem. Este carvão, obviamente, queima melhor que o carvão em pedaços e utiliza ar em



quantidade praticamente igual à estequiométrica.

É uma vantagem que provém do fato deste carvão possuir maior superfície de contato. Para se ter uma ideia melhor, um cubo de carvão com 2,5cm de lado apresenta uma superfície exposta igual a 37,5cm² entretanto, se este cubo for pulverizado em partículas de 200 meshes, sua superfície de contato (área de todas as partículas) sobe para 27.500m².

Sua desvantagem está em não poder ser estocado durante muito tempo, no máximo 48 horas, por causa da sua combustão espontânea. Seu teor de cinzas deve ser o menor possível, pois esta poderá formar uma camada isolante sobre a carga do forno.

b) Carvão briquetado: é o carvão pulverizado que foi comprimido em mistura com uma substância aglutinante, de modo a formar cubos, denominados briquetes. O aglomerante usado pode ser o piche, o alcatrão, o naftaleno, o asfalto, etc.

c) Carvão vegetal: é o resíduo da destilação da madeira, realizada em ambiente com insuficiência de ar, com eliminação inicialmente da umidade, seguida do material volátil e deixando como resíduo o carbono. A transformação completa ocorre entre 400°C e 1000°C. Possui baixo teor de cinza e nenhum enxofre. Seu poder calorífico é de 6100 cal/kg, em média. A vantagem deste carvão está na ausência de enxofre; a desvantagem é sua baixa resistência (40kg/cm²) e a devastação das florestas.

d) Óleo combustível - Os principais tipos de óleo combustível utilizados nas indústrias são os óleos residuais da destilação do petróleo a 3800C entre o querosene e os óleos lubrificantes - é um líquido escuro constituído de uma mistura complexa de hidrocarbonetos. Seu poder calorífico é de 10000 a 10200cal/kg, os quais são classificados de acordo com o teor de enxofre (alto e baixo) e com a viscosidade. Existe também o consumo de combustíveis leves como o diesel e o querosene em menor escala. A sua utilização na metalurgia requer um baixo teor de enxofre (BTE), pois este elemento contamina o banho metálico.

e) Gás de Gasogênio - É o gás obtido pelo sopro de ar e/ou vapor em quantidade suficiente apenas para realizar a combustão incompleta, através de uma camada de combustível sólido aquecido. Gasogênio é o nome do equipamento onde é realizada a produção que pode utilizar carvão, coque, antracito, linhito, independentemente de sua qualidade como, por exemplo, o seu teor de enxofre.

Quando se injeta ar, têm-se o **gás de ar**; quando se injeta vapor através do carbono incandescente temos o **gás de água**, também chamado de



gás azul em virtude da cor da chama da sua combustão. Injetando-se simultaneamente ar e vapor, temos o gás misto. A operação é realizada em ciclos alternados de injeção de ar e vapor; a reação de obtenção do gás de água é endotérmica e, por isso, tende a resfriar rapidamente o leito do coque ou do carvão, o que é compensado pelo calor liberado durante a reação de obtenção do gás de ar.

Na obtenção do gás de ar, a reação principal a ocorrer deve ser:



A reação principal na obtenção do gás de água é:



f) Gás de Coqueria - é um subproduto da fabricação do coque e também da destilação do carvão betuminoso em ausência de ar. É limpo, incolor e geralmente saturado de água; sua composição é:

Composição química do gás de coqueria

Constituinte	Fórmula	Porcentagem
Hidrogênio	(H ₂)	46.5 a 57.9%
Metano	(CH ₄)	26.7 a 32.1%
Monóxido de Carbono	(CO)	4.6 a 6.9%
Dióxido de Carbono	(CO ₂)	1.3 a 2.4%
HC n-saturados		3.1a 4.0%
Oxigênio	(O ₂)	0.2 a 0.9%

Seu poder calorífico (PC) é 4500 cal/m³. É usado na siderurgia para aquecer as próprias retortas de coqueificação, misturado ao gás de alto-forno como combustível nos fornos de recozimento, no preparo de atmosfera desoxidante.

g) Gás de alto-forno - a operação de redução do minério de ferro, realizada em alto-forno, produz um gás composto principalmente de N₂, CO₂ e CO. Este último resulta da reação inicial do coque com o ar soprado e, ao atravessar a carga, promove a redução do óxido de ferro. O CO₂ é resultante desta reação que, misturado ao CO restante mais o N₂ do ar constitui o gás de alto forno cuja análise típica é:

CO	25%
CO ₂	14.5%
H ₂	3.0%
N ₂	57.5%





Ao sair do alto-forno este gás vem acompanhado de impurezas necessitando de lavagem e purificação. Seu poder calorífico é baixo, 900cal/m^3 , devido ao alto teor de nitrogênio e ao pequeno teor de matéria volátil no coque usado para a redução, sendo utilizado principalmente nos regeneradores.

h) Gás de aciaria - Os gases emanados da aciaria a oxigênio são ricos em CO e, portanto, combustíveis. Após passar por um sistema de recuperação, constituído por uma série de precipitadores de poeira e filtro, o gás é acumulado em um gasômetro para daí ser utilizado em outras unidades da redução. Seu PC é 2200 cal/m^3 e sua composição:

CO	65 %
CO ₂	15 %
N ₂	20 %

i) Coque metalúrgico ou coque "hard": O carvão mineral, quando aquecido acima de 950°C na ausência de ar está sujeito a uma alteração de composição e estrutura. Dele se desprendem gases e um resíduo de carbono. Estes gases apresentam uma composição química de acordo com a natureza do carvão.

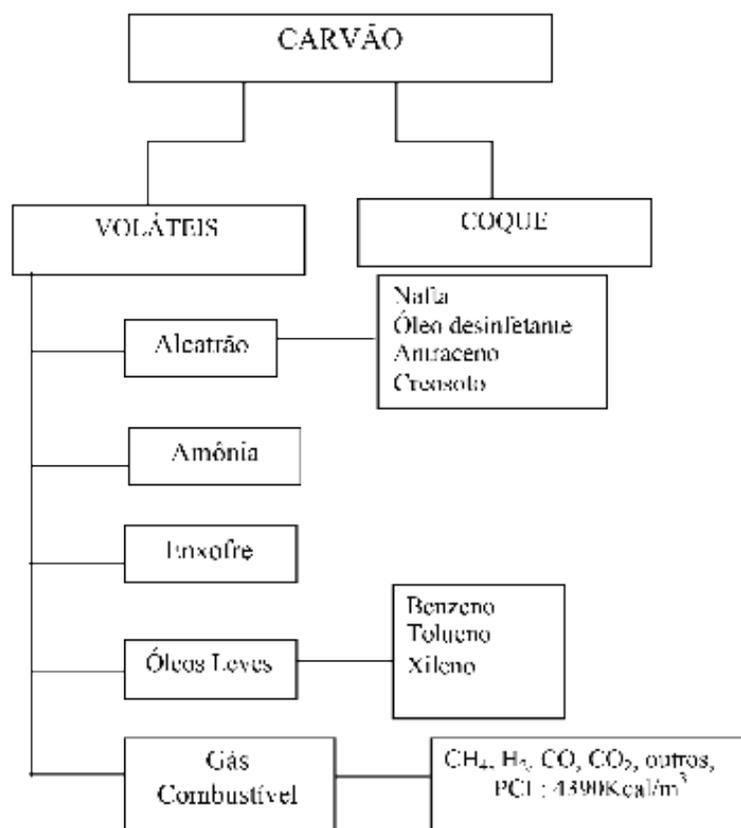
O resíduo carbonoso rígido, consistente e poroso, vem constituir o coque, de poder calorífico equivalente a 8000cal/kg , que se classifica em metalúrgico e não metalúrgico, dependendo de suas características físicas e químicas.

A matéria volátil extraída, dependendo do processo usado para a obtenção do coque, é aproveitada após conveniente resfriamento.

Por definição, ***coque é o resíduo sólido da decomposição do carvão mineral pelo calor, na ausência de ar.***

Para produção do coque, outros carvões além do carvão mineral podem ser utilizados. Para isso devem possuir características coqueificantes, ou seja, serem aglutináveis. É considerado coqueificável aquele carvão que amolece durante o aquecimento, torna-se plástico, posteriormente funde e à medida que os voláteis são eliminados volta a solidificar numa nova estrutura.

Veja a figura:



No caso do carvão betuminoso, o aquecimento é feito entre 300 e 400° C. Nesta temperatura sofre um amolecimento, sua fluidez alcança o valor máximo, após o que decresce para finalmente solidificar-se entre 450 e 500°C.

Os carvões não coqueificáveis não se fundem, ficando no máximo pastoso. Em média cada tonelada produz:

Alcatrão	30/35L
Sulfato de amônio	10/12 L
Óleos leves	10/12 L
Gás de coqueria	350m ³

O uso do carvão mineral brasileiro, na siderurgia, apresenta restrições devido ao grau de impurezas, cinza e enxofre, o que requer uma intensa cominuição (redução da granulometria) para a liberação da pirita (FeS).



3.2.3 Fatores que mais influenciam nas propriedades coqueificantes dos carvões

Na preparação dos carvões encontramos outras substâncias, além da parte combustível, e condições que influenciam nas suas propriedades. São eles:

- **Matéria Volátil (MV):** não sendo constituída de elementos combustíveis, o teor de MV no carvão deve ser no máximo 35%. Carvões com MV alto fornecem coque de baixa resistência. Entretanto, o carvão de MV muito baixo também é inadequado na medida em que este sofre expansão durante o aquecimento e pode exercer pressões perigosas contra as paredes da retorta, além disto, a quantidade de subprodutos é menor. A alta MV de um carvão pode ser compensada pela mistura com outro de MV baixa de tal forma que a mistura contenha entre 28 e 30% de material volátil.

- **Cinza:** o teor de cinza do coque é aproximadamente 1,35 vezes a do carvão usado, portanto este teor deve ser baixo, no máximo 10% na mistura de carvões a ser coqueificada. A cinza é geralmente sílica e alumina que devem ser escorificadas no alto-forno com cal. A presença de cinza no coque diminui o seu rendimento.

- **Enxofre:** este elemento, por ser altamente prejudicial ao aço, não pode ultrapassar 0,8% no coque para o alto-forno ou 1% no coque para fundição. Conseqüentemente, o seu conteúdo no material a ser coqueificado deve ser o mais baixo possível, visto que 60 a 80% do S do carvão passam para o coque. E como a maioria deste enxofre deve ser removida na forma de CaS, quanto maior o conteúdo de enxofre maior o consumo de calcário e, conseqüentemente, o de coque para aquecê-lo e fundi-lo.

- **Umidade:** umidade em excesso pode danificar o refratário da retorta na qual está acontecendo a coqueificação, devendo estar em torno de 7%, no máximo.

- **Oxigênio:** um carvão com teor de oxigênio acima de 8% em base seca (livre de cinza) não fornecerá um bom coque. Um dos fatores que contribuem para o aumento do teor deste elemento é o tempo de estocagem.

- **Variação de volume:** durante o aquecimento os carvões tanto podem sofrer expansão quanto compressão, não havendo um meio seguro de prever seu comportamento a não ser através de experiência. Em geral, os carvões de MV baixo expandem e, os de MV alto, contraem. Um determinado carvão com 18% de MV expande 40% e, com 42% de MV, contrai até 30%. Outro carvão expande 20% com 17% de MV e contrai apenas 3% com 24% de MV. Para diminuir a expansão faz-se, como já foi dito anteriormente, a mistura de carvões de alta MV com carvões de baixa MV. A pulverização mais acentuada e uma maior umidade tendem a diminuir a expansão ao diminuir a densidade aparente.



- **Pressão desenvolvida:** segundo a pressão desenvolvida, os carvões betuminosos classificam-se em:

Alto volátil - 0.5 a 0.66 psi durante toda a coqueificação.

Médio volátil - 0.5 no carregamento a 1.75 psi após meia hora, podendo atingir um pico de 4psi após 7 horas.

Baixo volátil - 0.5 no carregamento a 6psi após 7 horas.

- **Granulometria:** o carvão usado deve possuir 80 a 90% de suas partículas menor que 3mm. Se o número de partículas nesta faixa granulométrica for menor, por exemplo 70%, o coque obtido será menos duro. Entretanto, se houver muito material fino surgirá o problema da deposição nas tubulações.

3.2.4 Características do coque metalúrgico:

O coque é utilizado na siderurgia como: *combustível, redutor e carburente*. Como combustível é o responsável pelo fornecimento de calor aos processos; como redutor promove a redução dos óxidos de ferro a ferro metálico; e como carburente fornece C para a formação da liga Fe-C, o gusa. Estas funções, todas de natureza química, exigem que o coque apresente um alto conteúdo de carbono fixo. Deste modo, a composição típica em base seca (sem cinzas, umidade ou mv) deve estar próxima de:

Carbono	95%
Hidrogênio	1%
Nitrogênio	1%
Enxofre	1%
Oxigênio	2%

O coque deve possuir propriedades físicas de resistência à abrasão e compressão que permitam a sua chegada à região das ventaneiras sem ter sofrido fragmentação significativa, apesar do peso da carga. Deve possuir uma homogeneidade granulométrica de tal maneira a não prejudicar a passagem dos gases ascendentes em contra corrente.

Apesar de toda carga poluente que geram, o coque e os demais combustíveis obtidos a partir da elaboração, principalmente do carvão, ainda são os mais utilizados em metalurgia, onde prevalece a economia e o bom desempenho dos equipamentos de queima que, aliás, são projetados para utilização deste tipo de combustível.





3.3 Combustão e meio ambiente

Desde os primórdios da humanidade, o consumo de energia só vem aumentando, tanto no consumo per capita como no consumo global. O homem primitivo consumia 2.000 kcal por dia, quantidade mínima necessária à sua sobrevivência. Este valor se elevou para cerca de 200.000 kcal por dia. Para suprir esta necessidade energética, o homem precisa de combustíveis. Dentre estes temos os alimentos que garantem o funcionamento de seu organismo e aqueles necessários para o funcionamento de um complexo sistema industrial decorrente das exigências e dos hábitos adquiridos por força da evolução do homem.



Os combustíveis líquidos do petróleo utilizados nas indústrias, geralmente óleos combustíveis pesados, concorrem de forma significativa para a deterioração do meio ambiente devido a vários fatores como: dificuldade de se manter as condições ideais para atomização e presença de elementos como o enxofre e alguns metais, mesmo em pequenas percentagens, como vanádio, níquel, sódio e ferro.

Conforme Barros, Deleo e Costa, (2004), os principais efeitos dos combustíveis e produtos da combustão no meio ambiente são:

- A. Chuva ácida, causada pela formação de SO_2 , SO_3 , CO_2 , N_2O e NO .
- B. Aquecimento global, causado pelo efeito estufa oriundo do CO_2 , N_2O e CH_4 .
- C. Neblina que irrita os olhos, causada pela foto oxidação dos vapores dos HC não queimados em presença de NO_2 e da luz solar.
- D. Aumento de material particulado na atmosfera devido à emissão de fuligem (carbono não-queimado).



A emissão de produtos incompletos da combustão para a atmosfera, como vapores de hidrocarbonetos, monóxido de carbono e fuligem está associada a condições inadequadas de combustão como:

- I Baixa turbulência, ou seja, insuficiente superfície de contato entre o combustível e o comburente, como ocorre em uma má atomização do óleo combustível.
- II Baixo tempo de residência da mistura combustível-comburente nas condições de ignição.
- III Rápida queda da temperatura da chama, antes que a queima seja completa, fenômeno esse que é chamado de “congelamento da chama”.
- IV Insuficiência de comburente, também chamada de mistura rica.

A formação de NOx está relacionada com o uso do ar atmosférico (comburente) como:

- I Mistura pobre (excesso de ar de combustão elevado).
- II Tempo de residência elevado em condições de ignição.
- III Alta turbulência.
- IV Chama e processo de alta temperatura.

As condições ideais da combustão são aquelas em que o excesso de ar de combustão é o mínimo necessário para garantir a queima completa do combustível. Assim, a eficiência de combustão é maximizada, reduzindo a formação dos produtos da combustão: CO₂, H₂O, SO_x e NO_x.

Independentemente do energético utilizado, existem muitas possibilidades para reduzir o impacto ambiental da queima de combustíveis, todas elas ligadas a medidas de conservação de energia:

Controle da Combustão e da Tiragem

O controle é feito através da análise dos produtos da combustão, monitorando os teores de O₂, CO₂, CO e carbono não queimado. Através do controle da tiragem é possível regular a pressão interna do equipamento térmico, evitando a perda de gases quentes e a entrada de ar frio do ambiente.

Basicamente a otimização da combustão resume-se em minimizar o excesso de ar de combustão sem a presença significativa de frações combustíveis,



sendo percebida pelo aumento do teor CO₂ e pela diminuição do teor de O₂ na análise dos produtos da combustão. Benefícios imediatos para o meio ambiente: redução das emissões totais de CO₂ e de NO_x devido ao mínimo excesso de ar.

Preaquecimento do Ar de Combustão

O preaquecimento do ar de combustão é uma medida que proporciona significativa economia de combustível, principalmente em processos térmicos de alta temperatura. Este preaquecimento pode ser feito através de recuperadores ou de regeneradores. Portanto, sob o ponto de vista da emissão de CO₂, esta medida contribui para sua redução por diminuir a quantidade de combustível queimado.

Porém, aumenta o potencial para formação de NO_x devido à elevação da temperatura da chama. Mas esta formação pode ser reduzida através da redução do excesso de ar de combustão

3.3.1 Combustão, meio ambiente e o setor siderúrgico

Segundo os especialistas Barros, Deleo e Costa (2004), a eficiência dos processos convencionais está se aproximando do seu limite teórico e, conseqüentemente, não podemos mais esperar reduções significativas na emissão de poluentes. Estes fatos, somados ao efeito sobre o meio ambiente da queima dos combustíveis fósseis e ao esgotamento eminente das reservas de petróleo do planeta motivaram o desenvolvimento de pesquisas para modificar a matriz energética atualmente usada.

Atualmente as siderúrgicas em parceria com universidades fazem estudo de viabilidade de substituição do carvão mineral pelo carvão vegetal produzido a partir de biomassa diversa. No Brasil há empresas cuja matriz energética é constituída por 86% de biomassa plantada. Bagaço de cana-de-açúcar, casca de arroz, resíduo de madeira, capim-elefante e eucalipto são exemplos da utilização da biomassa que, além de fornecer carbono, proporciona a "reciclagem do CO₂".

No balanço global, a utilização do carvão vegetal reflorestado retira o CO₂ de forma cíclica uma vez que as árvores utilizadas na produção do carvão são colhidas antes que sua fase de crescimento tenha se completado e, estando constantemente em fase de crescimento, absorvem mais CO₂ do que liberam.

Até que se encontre um substituto a altura, a alternativa é racionalizar o uso dos atuais combustíveis.





A **cogeração** é um exemplo de racionalização. **Cogeração** é a geração sequencial em temperatura de trabalho de energia elétrica ou mecânica e de energia térmica (calor ou 'frio') através de uma única queima de combustível. Este processo de geração de energia é de grande futuro por utilizar basicamente o gás.

Na cogeração aproveita-se o potencial existente nos produtos resultantes da queima de um combustível que estão a alta temperatura para geração de trabalho e energia térmica. Na metalurgia, a cogeração já vem sendo utilizada, a exemplo da utilização do gás de coqueria, gás de aciaria e gás de alto forno. O aproveitamento dos finos do carvão é uma outra tentativa para amenizar os prejuízos ao meio ambiente provocados pela queima de combustível.

Resumo

Nesta aula você pôde aprender a classificar e identificar as características dos combustíveis, verificamos também os principais combustíveis usados na metalurgia, especialmente o coque e o carvão vegetal. Foi realizada uma abordagem sobre a questão ambiental relacionada com a produção e utilização dos combustíveis.

Agora que você já adquiriu mais conhecimentos sobre os combustíveis usados na metalurgia, responda as questões a seguir.



Atividades de aprendizagem

1. São combustíveis não renováveis:

- a – coque, madeira e carvão vegetal
- b – coque, petróleo e carvão vegetal
- c – coque, petróleo e carvão mineral.

2. São combustíveis artificiais:

- a – coque, acetileno e carvão vegetal
- b – coque, acetileno e carvão mineral
- c – coque, acetileno e petróleo.

3. Combustão

- a – É a reação entre combustível e comburente, gerando luz e odor
- b – É a reação entre combustível e comburente, gerando luz e cor





c – É a reação entre combustível e comburente, gerando luz e calor

4. Poder calorífico de um combustível é:

a – quantidade de calor liberada por unidade de massa ou volume de combustível queimado

b – quantidade de calor liberada por unidade de massa ou volume de combustível fundido

c – quantidade de calor liberada por unidade de massa ou volume de combustível armazenado

5. A temperatura mínima para que a reação de combustão se processe e a temperatura atingida na combustão chamam-se, respectivamente:

a – Chama e ignição; b – Chama e queima; c – Ignição e chama

6. Coque é um combustível obtido da destilação:

a – da madeira; b – do carvão vegetal; c – do carvão mineral.

7. Carvão vegetal é um combustível obtido da destilação:

a – da madeira; b – do carvão vegetal; c – do carvão mineral.

8. São exemplos de combustível natural:

a – madeira – petróleo – gasolina;

b – madeira – petróleo – ulha;

c – madeira – ulha – gasolina.

9. São exemplos de combustível artificial:

a – coque – carvão vegetal – álcool;

b – coque – petróleo – álcool;

c – coque – petróleo – gasolina.

10. Identifique o combustível que é produzido a partir de qualquer carvão pelo processo de moagem:

a- carvão triturado

b- carvão granulado

c- carvão pulverizado





11. São vantagens do carvão vegetal sobre o coque:

- a - alta resistência mecânica e renovável;
- b - alta pureza e renovável;
- c - renovável e sem poluição.

Prezado(a) estudante,

Terminamos mais uma aula. Parabéns pelo seu empenho. Como foi seu aproveitamento nesta unidade? Conseguiu desenvolver um pouco mais sua formação profissional? É importante acreditar que cada conhecimento aqui adquirido é parte fundamental no seu curso. Acredite em você e no seu potencial. Vamos para a próxima aula, na qual abordaremos as escórias.



Aula 4. Estudo das escórias

Objetivos:

- Reconhecer as escórias formadas durante os processos metalúrgicos de extração e refino de metais
- Identificar sua formação e reaproveitamento

Caro(a) estudante,

A partir deste ponto iremos conhecer outro material de suma importância, pois se trata de um subproduto que pode ser reaproveitado em outras operações, além de fornecer informações para avaliar o desempenho do processo.

4.1 Escórias

Escórias são as impurezas não gasosas geradas pelo processo de obtenção do metal. Elas são produtos da ação dos fundentes sobre a ganga do minério e sobre as cinzas do combustível.

O processo de formação da escória envolve a reação entre um óxido ácido e um óxido básico. A escória contém, portanto, a parte inútil da carga. A figura a seguir apresenta uma escória de siderurgia.

As escórias podem ser reaproveitadas na indústria cerâmica para produção de cimento, pisos e revestimentos, bem como para produção de fertilizantes, entre outras aplicações.





4.1.1 Requisitos necessários a uma escória

Ao estudarmos sobre as escórias, precisamos pensar em alguns pontos principais para ficarmos atentos. Segundo Silva (1979), os requisitos principais a uma escória são:

- Possuir ponto de fusão tal que possa fundir completamente à temperatura do forno e esta fusão não ocorra antes que a carga esteja fundida;
- Possuir baixa temperatura de formação;
- Possuir baixa densidade, que possibilita a separação entre as fases metálicas e não metálicas;
- Ser imiscível, de maneira que possa flutuar sobre o metal líquido;
- Conter o menor teor possível do óxido metálico do qual está sendo extraído o metal;
- Possuir baixa viscosidade para, da mesma forma que a densidade, separar o metal e para que possa fluir sem arrastar a porção metálica;
- Possuir baixo calor específico para minimizar as perdas de calor;
- Possuir baixo poder dissolvente dos constituintes metálicos ou dos compostos intermediários como as mates e speiss.

4.1.2 Classificação das escórias

Já foi dito que a reação de formação da escória se dá entre um óxido que funciona como base e outro que funciona como ácido.

Quanto à natureza do óxido ácido formador, as escórias podem ser *silicatadas* e *não-silicatadas*.

Escórias *silicatadas* são aquelas em que o óxido ácido formador é a sílica (SiO_2) e o outro óxido pode ser qualquer óxido básico (CaO , MgO , FeO , MnO , BaO , ZnO , Na_2O , etc.).

Escórias *não-silicatadas* são as escórias formadas pela reação entre um óxido ácido qualquer excetuando a sílica (P_2O_5 , SO_3 , TiO_2 , Sb_2O_5 , As_2O_5 , B_2O_5 , etc..) e óxidos básicos.

As escórias silicatadas são as mais importantes por possuírem grande utilização na metalurgia. Estas escórias, metalurgicamente, são caracterizadas pelo “grau de silicato” S , definido pela relação entre o peso do oxigênio na sílica e o peso do oxigênio nos demais óxidos.



As escórias formadas possuem as seguintes fórmulas gerais: $(MO)_n (SiO_2)_m$, $(M_2O_3)_n (SiO_2)_m$, onde M é o metal. De acordo com o valor de S, a escória recebe as seguintes designações:

Subsilicato, quando $S = 0.5$; a exemplo de $4Mn_2O_3.SiO_2$

Monossilicato, quando $S = 1.0$; a exemplo de $2FeO.SiO_2$

Sesquissilicato, quando $S = 1.5$; a exemplo de $4CaO.3SiO_2$

Bissilicato (metassilicato) $S = 2$; a exemplo de $NaO.SiO_2$

Trissilicato, quando $S = 3$; a exemplo de $2CaO.3SiO_2$

Os trissilicatos não se formam e deve ser evitada a sua formação nas operações metalúrgicas por causa de sua alta viscosidade. Os bissilicatos raramente se formam.

4.1.3 Basicidade da escória

A natureza da escória é o fator que determinará o tipo de refratário usado no revestimento do forno. Se o processo gera escória ácida, o revestimento do forno deverá ser também ácido.

A basicidade V é determinada pela relação entre o percentual de óxidos básicos e o percentual de óxidos ácidos contidos na escória

$$V = \frac{\sum \% \text{óxidos básicos}}{\sum \% \text{óxidos ácidos}}, \text{ se}$$

$V < 1$ P Escória ácida;

$V = 1$ P Escória neutra;

$1 < V < 2$ P Escória semibásica;

$V > 2$ P Escória básica.

Para as escórias silicatadas:

$$V = \frac{\text{óxidos básicos}}{SiO_2}$$



Resumo

Nesta aula tratamos sobre a escória, desde sua formação, tipos até a função nos processos metalúrgicos de extração. Também mostramos como determinar sua natureza química, ou seja, a basicidade.

Agora que você já pôde conhecer a escória e sabe o quanto ela é importante nos processos metalúrgicos, pois como vimos ela tem função, pense e responda as questões a seguir.



Atividades de aprendizagem

1. O resultado da reação do fundente com ganga denomina-se:

a - refratário; b - minério puro; c - escória.

2. Basicidade de uma escória é:

α - % óxidos ácidos / β - % óxidos básicos

β - % óxidos básicos / α - % óxidos ácidos

χ - % óxidos básicos / α - % óxidos neutros

3. Escória básica possui:

a - $V > 1$ b - $V < 1$ c - $V = 1$

4. Escórias silicatadas são aquelas em que o óxido formador é:

a - TiO_2 b - P_2O_5 c - SiO_2

5. São exemplos de fundentes básicos:

a - Cal e magnesita b - Sílica e quartzo c - Criolita e fluorita

6. A escória de composição SiO_2 - 35%; MgO - 47%; MnO - 18% é:

a - Básica b - Semibásica c - Ácida

7. Determinar a basicidade da escória e identificar o tipo de refratário a ser utilizado no alto-forno. A composição da escória é a que se segue: SiO_2 - 35%; Al_2O_3 - 10%; CaO - 40%; MgO - 7%; P_2O_5 - 15%.



Aula 5 – Fundentes

Objetivo:

- Apontar os materiais que possibilitam a remoção das impurezas das matérias-primas usadas nos processos metalúrgicos.

Caro(a) estudante,

Separar os metais de suas impurezas é muito importante pois quanto mais puro, melhor será o metal. Nesta aula iremos demonstrar como isso se processa e você poderá verificar que o fundente é o facilitador da remoção das impurezas.

5.1 Generalidades

Nos processos pirometalúrgicos de obtenção dos metais, as temperaturas de trabalho são elevadas, o que requer uso de combustível. Conseguir minimizar o gasto de combustível é uma das maneiras de otimizar economicamente o processo. Trabalhar na temperatura mais baixa possível é uma maneira não só de economizar combustível como também de evitar a redução das substâncias que constituem a ganga. Entretanto, os compostos da ganga possuem, em geral, pontos de fusão elevados.

Substâncias que reagem com a ganga e formam compostos de ponto de fusão inferior ao dos reagentes que lhes deram origem são denominadas de *fundentes*.

Por definição, *fundentes* são substâncias utilizadas nos processos pirometalúrgicos para, mediante fusão ígnea, tornar a ganga do minério mais fusível em temperatura mais conveniente para a separação do metal.

Além de escorificar a ganga, ou seja, reagir com esta para transformá-la em material mais facilmente separável do metal, o fundente também escorifica as cinzas do combustível e as impurezas do metal na etapa de refino.

A escolha do fundente exige conhecimento prévio da composição e das propriedades do minério e de sua ganga. A neutralização dos óxidos ácidos da ganga será feita pela adição de fundente básico, assim como o fundente ácido neutralizará os óxidos básicos.



5.2 Classificação dos fundentes

Para falarmos sobre a classificação dos fundentes, tomamos como base os conceitos de Silva (1979), que nos aponta que de acordo com sua composição os fundentes classificam-se em fundente ácido, fundente básico e fundente neutro.

Fundentes ácidos: são aqueles que se compõem basicamente de sílica. Deste modo são utilizados como fundentes ácidos o quartzo, quartzito, argila e areia silicosa, sendo esta o principal fundente das gangas básicas;



Quartzo

Calcário

Fundentes básicos: os principais fundentes de gangas ácidas são:

Calcário (CaCO_3), usado na fusão de minério de Pb e de Cu; é o principal fundente das gangas ácidas;

Cal (CaO), usado em aciaria a oxigênio;

Dolomita ($\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$), usado em alto-forno;

Criolita ($3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$) é um fundente da alumina, usado na extração de alumínio;

Oxidos de Fe (Fe_2O_3 e Fe_3O_4), usado na fusão de Pb, Cu e, algumas vezes, Ag.



Dolomita



Fluorita



Fundentes Neutros: estes fundentes são utilizados para modificar as propriedades da escória a exemplo da fluorita (CaF_2), que é usada para aumentar a fluidez.

5.3 Preparação do fundente

Para ser utilizado como fundente o material deve ser submetido a:

- Secagem ao ar;
- Britagem;
- Peneiramento.

A granulometria (medida dos grânulos) das partículas é de vital importância, pois ela vai influenciar no rendimento e na velocidade da reação de escorificação.

Resumo

Nesta aula verificamos o que é um fundente, qual sua função nos processos metalúrgicos, ou seja, são substâncias facilitadoras na remoção das impurezas. Aprendemos também como estão classificados levando em conta seu caráter químico, bem como sua preparação para serem utilizados.

Agora que você já reconheceu os fundentes e pôde verificar que são pontos relevantes para remoção das impurezas dos minérios acredito que está apto a efetuar as atividades de aprendizagem propostas. Pense e responda as questões a seguir.

Atividade de aprendizagem



Responder:

1. A função dos fundentes:





2. Diante de uma ganga ácida, qual o fundente indicado?

3. Qual é o fundente utilizado na siderurgia?

4. Em que situação é utilizada a criolita?

Prezado(a) estudante,

Caminhamos muito até o final desta aula e realizar as atividades com êxito é reflexo dos seus estudos. Caso tenha sentido dificuldade em compreender algum tópico, volte ao início da aula e releia as informações que estão disponíveis no caderno. Bom trabalho! Vamos para a próxima aula na qual o tema será refratários.



Aula 6. Refratários

Objetivos:

- Conceituar os refratários;
- Identificar as propriedades que caracterizam o refratário e a sua aplicação na metalurgia.
- Listar a composição do refratário

Caro(a) estudante,

Esta é a penúltima aula da disciplina e um grande número de informações já foram passadas no conteúdo visto. Mas é preciso continuar pois o que virá também é relevante para a sua capacitação. Evitar que o calor do interior dos fornos se perca para o meio ambiente é muito importante, pois além de manter a temperatura necessária ao processo tem-se economia de combustível. Isso é conseguido com a utilização de revestimento cerâmico chamado de refratário. O estudo desse material será abordado nessa aula.

6.1 Generalidades

Os materiais que ficam expostos a altas temperaturas, líquidos e gases corrosivos e correntes de gases quentes e assim protegem os equipamentos usados nos processos piro e eletrometalúrgicos são chamados de refratários.

Segundo a **ABNT** (Associação Brasileira de Normas Técnicas), materiais ou produtos refratários são “materiais naturais ou artificiais, geralmente não metálicos, mas não excluídos aqueles que contenham constituintes metálicos, capazes de suportar temperaturas elevadas em condições específicas de emprego sem se deformarem”.

Para que o material possa ser considerado refratário, deve resistir a pelo menos 1.435°C sem se deformar.

Na metalurgia, o refratário é o material que nos fornos atua como isolante térmico, protege as estruturas da ação da temperatura e pressão, dos líquidos e gases corrosivos e, em casos especiais, como os das coquearias, atua como condutor de calor.



Refratários

Fonte :<http://www.scandelari.ind.br>

6.2 Propriedades gerais

Para entendermos melhor sobre as propriedades gerais vamos tomar como princípio os estudos de Cottrell (1975) e Silva (1979). Eles nos indicam que a escolha do refratário deve levar em consideração as seguintes propriedades:

a) Resistência às altas temperaturas: a capacidade do refratário resistir a esforços em altas temperaturas está relacionada com a temperatura de amolecimento e fusão.

A fusão da maioria dos materiais refratários ocorre de forma gradual. O ponto em que surge a fase líquida é denominado de temperatura de amolecimento. Dependendo da viscosidade desta fase líquida e da cristalização da fase sólida presente, o material pode ou não continuar desempenhando sua função de refratário, sem perigo de colapso. A temperatura de amolecimento é determinada no teste de refratariedade sob carga enquanto a de fusão é determinada mediante o uso dos cones pirométricos Seger.

b) Resistência ao ataque químico: os componentes dos refratários em contato com os óxidos do processo podem com estes reagir e produzir substâncias de menor refratariedade que se destacam do corpo refratário ocorrendo, assim, sua destruição. Ou seja, o refratário não deve reagir com o material envolvido no processo;

c) Resistência à esfoliação: esfoliação é o fenômeno segundo o qual as camadas do refratário são destruídas e novas camadas vão sendo expostas e sucessivamente consumidas. Pode ser de origem térmica, mecânica e química.

A esfoliação térmica causa o aparecimento de fendas nos tijolos e é provocada pelo choque térmico que por sua vez provoca as sucessivas expansões e contrações que levam ao desprendimento das camadas superficiais do refratário.



A esfoliação mecânica é resultante de pancadas recebidas durante o transporte, carregamento, raspagem de escórias e outros procedimentos sem o devido cuidado.

A esfoliação química resulta do ataque de escória, gases, e etc.

A esfoliação, de qualquer origem, deve ser minimizada.

d) Expansão e variação de volume: a variação nas dimensões do refratário deve ser a menor possível para evitar a deformação e até a destruição do forno nas fases de aquecimento.

e) Porosidade: a quantidade de vazios ou poros, assim como seus tamanhos e distribuição influem em outras propriedades.

A relação entre o volume de poros abertos (comunicam-se com o exterior) e o volume total do tijolo é chamada *porosidade aparente*. Quanto maior esta porosidade, maior o ataque químico pelas escórias e gases.

A percentagem de todos os vazios no refratário é a *porosidade total*. A resistência a frio, capacidade calorífica, condutibilidade térmica, etc. diminuem com o aumento da porosidade; os refratários isolantes apresentam porosidade bastante alta (60 a 80% de vazios) e são fabricados juntamente com serragens, cortiça, que quando queimados, deixam vazios.

f) Permeabilidade: indica a maior ou menor tendência dos líquidos e gases se difundirem através do refratário. E quanto maior o número de poros conectados entre si, modo a formar canais, maior será a permeabilidade. O refratário pode ser destruído se permitir grande difusão de líquidos e gases, ou seja, se tiver alta permeabilidade.

g) Densidade aparente e densidade absoluta: quanto maior a densidade aparente (massa do tijolo/ volume), maior a resistência, a estabilidade volumétrica e a resistência ao ataque da escória. A densidade absoluta é a densidade do material que constitui o refratário e pode indicar o grau de transformação do material.

h) Condutibilidade térmica: é a propriedade usada na determinação de perdas de calor pelos revestimentos para o meio ambiente. Sofre influência da resistência do material ao choque térmico e da capacidade térmica de transmissão de calor do refratário, e varia com a temperatura. Por definição, o coeficiente de condutibilidade térmica é a quantidade de calor que passa por unidade de superfície para uma diferença de temperatura de um grau centígrado, expresso em $\text{Kcal/m}^2 \text{ h } ^\circ\text{C/m}$. Em geral, os refratários devem ter baixa condutibilidade térmica para diminuir as perdas de calor através das paredes do equipamento.



Em alguns casos, a condutibilidade térmica deve ser alta como nos processos de aquecimento através das paredes usados em retortas de coqueificação e em muflas e nos empilhamentos de tijolos dos regeneradores de calor.

i) Condutibilidade elétrica: via de regra, os refratários são isolantes. A exceção é para os refratários usados em fornos elétricos que são de carbono na forma de grafite (altamente refratários e condutores elétricos), utilizados como eletrodo e no revestimento destes fornos. Os refratários com componentes metálicos também são condutores.

j) Resistência a frio: é determinada em ensaio de compressão, é o quociente entre a carga total e a área da seção. O refratário, além de resistir à carga da estrutura dos fornos, deve apresentar resistência suficiente para não sofrer quebras no transporte e manuseio.

l) Resistência à abrasão: é a propriedade mecânica que relaciona o desgaste físico superficial de um sólido contra o outro. Nos refratários a abrasão é provocada por atrito da carga, poeiras, ação corrosiva dos gases e etc.

A medida de cada uma das propriedades pode ser obtida através de testes de qualidades encontrados em normas nacionais e internacionais, como: ABNT, ASTM, ISO, etc.

Nos fornos usados em metalurgia, o material refratário deve apresentar o seguinte comportamento:

- Suportar temperaturas de até 1800°C;
- Suportar mudanças bruscas de temperaturas, além de ciclos bruscos de aquecimento e resfriamento;
- Ter resistência a compressão (a frio e a quente);
- Ter resistência a abrasão e ao impacto das partículas arrastadas;
- Ter resistência à ação química das escórias, gases e poeiras arrastadas;
- Possuir pequenos coeficientes de expansão.

Mesmo nos dias de hoje, não se encontram refratários que possuam propriedades para trabalhar sob a ação de muitas condições agressivas. Cada tipo de material apresenta propriedades específicas próprias, com base nas quais é determinada uma esfera racional do campo de aplicação. Os chamados super-refratários são refratários especificamente destinados para condições extremas de temperatura e de meio.





2. Qual a função dos refratários nos fornos metalúrgicos?

3. Que características os refratários devem possuir?

4. Quais as principais substâncias formadoras dos refratários usados na metalurgia?

Prezado(a) estudante,

Estamos nos momentos finais de estudo desta disciplina. Parabéns pelo seu empenho.No entanto o seu processo de aprendizagem ainda precisa continuar. Na próxima aula trataremos da classificação dos refratários. Não desista e nem deixe de realizar as atividades de aprendizagem.



Aula 7 . Classificação

Objetivos:

- Classificar os refratários segundo sua constituição mineralógica, comportamento químico e forma física;
- Identificar as etapas de fabricação e aplicação dos refratários.

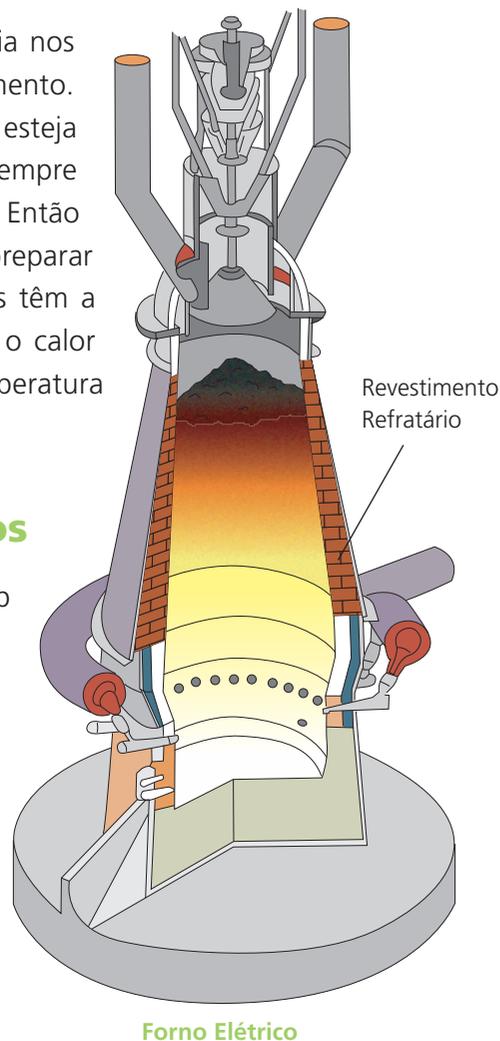
Caro(a) estudante,

Essa é nossa última aula. Invista toda sua energia nos momentos finais de construção do seu conhecimento. Faça revisões dos conteúdos das outras aulas e esteja atento(a) as suas dúvidas, esclarecendo-as sempre que possível. Parabéns, você chegou até aqui. Então vamos terminar conhecendo os tipos e como preparar os refratários, tendo sempre em mente que eles têm a responsabilidade de revestir os fornos para que o calor não escape para o ambiente, mantendo a temperatura elevada e protegendo os operadores.

7.1 Classificação dos refratários

Os refratários podem ser classificados sob diversos critérios, dentre eles: a classificação segundo a constituição mineralógica e segundo a sua composição química.

a) A classificação segundo a constituição mineralógica é de acordo com o mineral predominante em sua composição: refratário de sílica, refratário de magnesita, refratário de carbono, de cromo-magnesita, etc.





b) A classificação quanto ao comportamento químico é feita de acordo com a natureza química de sua composição e são classificados como:

- **Refratário ácido**, nos quais predominam os óxidos ácidos, dentre os quais a sílica é o mais típico; reagem escórias básicas e por isso não podem ser usados em processos básicos.

- **Refratário básico**, nos quais predominam os óxidos básicos, dentre os quais o MgO é o mais comum; reagem escórias ácidas e por isso não podem ser usados em processos ácidos.

- **Refratário neutro**, que não reage com a carga e pode ser usado em qualquer tipo de processo.

Além da composição química e mineralógica, os refratários argilosos também são divididos em classes pela ASTM (American Society for Testing Materials) segundo a resistência térmica. Assim, pela classificação americana há as seguintes classes:

“Super duty”, de resistência igual a 1743oC;

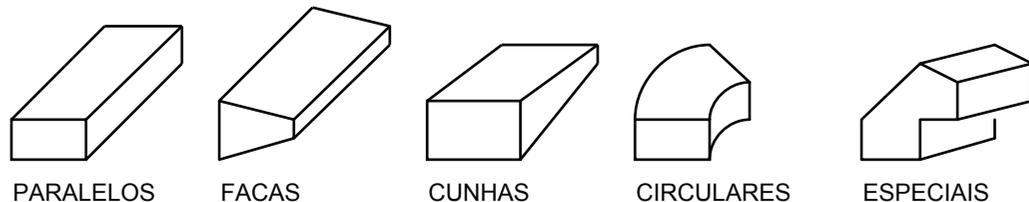
“High duty”, de resistência igual a 1699oC;

“Medium duty”, de resistência igual a 1659oC;

“Low duty”, de resistência igual a 1430oC;

Segundo esta mesma associação, o refratário “super duty” deve possuir $Al_2O_3 \geq 42\%$, $SiO_2 \leq 53\%$, refratariedade 1743°C, porosidade aparente $\leq 20\%$, resistência a compressão 200 Kgf/cm², retração linear permanente após recozimento a 1600°C $\leq 1\%$.

c) A classificação quanto à forma - Conforme sua forma física, os refratários podem ser divididos em duas subclasses: formados e não formados. Os formados compreendem produtos refratários que têm formato definido: paralelos, facas, cunhas, radiais, circulares e de formatos especiais.





Sob a designação de não formados, classificam-se as argamassas, cimentos, massas de socar e concretos, que por não terem forma física definida, têm de ser fornecidos em baldes, sacos, tambores ou caixas.

As argamassas e cimentos são utilizados como agentes ligantes no assentamento de formados em alvenarias. As argamassas só desenvolvem pega após queima, isto é, têm pega cerâmica enquanto os cimentos desenvolvem pega química e, posteriormente, após queima, pega cerâmica.

Os cimentos podem ser fornecidos, prontos para uso, em baldes metálicos ou secos, ou ainda em sacos. Neste caso é necessário adicionar a eles uma certa porcentagem de água.

As massas de socar, que também podem ter qualquer dos dois tipos de pega, necessitam de uma socagem violenta, geralmente por meio de marteletes pneumáticos.

Os concretos refratários são caracterizados pela pega hidráulica que desenvolvem e podem ser aplicados quer por vazamento quer por projeção pneumática.

Adotaremos a seguinte classificação-chave para os refratários, segundo Silva (1979):

- **Refratários ácidos:** aqueles em que predomina a sílica (SiO_2), usados em processos ácidos:

- a. Silicoso ou de Sílica
- b. Sílico aluminoso
- c. Aluminosos

- **Refratários básicos:** aqueles em que predominam os óxidos básicos, usados em processos básicos:

- a. Magnesita
- b. Cromo-magnesita ou magnésio-cromita
- c. Dolomita

- **Refratários neutros:** podem ser usados tanto em processos ácidos como básicos:

- a. Cromita (CrO_2)
- b. Carbono
- c. Carbetto de silício (SiC)
- d. zircônia (ZrO_2)

- **Refratários raros:** usado para trabalhos experimentais:

SrO_2 (2750°C); ThO_2 (2450°C); etc.



7.2 Refratários silico-aluminosos

Os refratários mais usados em metalurgia são produzidos a partir da argila refratária, constituída essencialmente por uma mistura de hidrossilicatos, quartzo, feldspato e mica. Esta argila possui temperatura de fusão de 1435°C. Ao ser misturada com água torna-se plástica e após secagem enrijece ao ponto de suportar tensões geradas por seu próprio peso ou mais. A presença de impurezas do tipo CaO, MgO, TiO₂ e FeO prejudica a refratariedade da argila.

A. Constituintes das argilas refratárias:

- **Caolinita** (Al₂O₃.2SiO₂.2H₂O): É o constituinte essencial para a refratariedade; quando puro este argilomineral é branco, mole, leve, untoso ao tato, fracamente plástico, possui odor de barro e quando aquecido sofre grande contração. Tem ponto de fusão a 1790°C e densidade 2,6.

- **Sílica** (SiO₂): Ocorre nas argilas tanto no estado livre (quartzo e areia) como na forma combinada (sílica hidratada e silicatos). Em argilas de alta refratariedade, o teor de sílica é inferior a 1%, alcançando 38% nas argilas arenosas semirrefratárias. Seus cristais são angulares nas argilas residuais e arredondados nas argilas sedimentares.

Durante aquecimento, a sílica sofre uma expansão que compensa em certo grau a contração do tijolo de argila refratária. A sílica livre é prejudicial às argilas em virtude da possibilidade de reação com os outros componentes da argila, tais como óxidos de ferro e álcalis, formando silicatos de baixo ponto de fusão.

- **Feldspato e mica**: A presença destes minerais nas argilas é justificada pela origem da caulinita, que se forma a partir da decomposição de rochas feldspáticas com formação de micas em um estágio anterior à formação da caulinita. O feldspato mais comumente encontrado é o ortoclásio (K₂O.Al₂O₃.6SiO₂) e dentre as micas a mais comum é a mica muscovita (K₂O.3Al₂O₃.6SiO₂.2H₂O).

Todos os óxidos (K₂O, Na₂O, FeO, etc..) presentes nestes silicatos são prejudiciais à refratariedade das argilas.

-**Titânio**: É encontrado na forma de TiO₂ e só torna-se prejudicial em concentrações acima de 2%.

- **Matéria Orgânica**: É proveniente dos restos de animais ou vegetais e está na forma de linhito, ceras e derivados do ácido húmico. Ela é responsável pela cor escura, plasticidade e porosidade das argilas, sendo eliminada durante o aquecimento.



- **Água:** Pode estar na forma de umidade ou na forma combinada; como umidade, o seu excesso torna a argila pegajosa e difícil de manusear e em deficiência diminui a plasticidade; na forma combinada não exerce influência sobre a plasticidade e é eliminada entre 400°C e 600°C produzindo ligeira contração.

Entretanto a matéria-prima não se constitui apenas de argila ou de um único tipo de argila. Em geral são produzidos a partir de misturas naturais (as argilas plásticas refratárias e argilas do tipo flint) ou artificiais (chamota refratária), caulins e outros minerais.

A análise química dos tijolos silico-aluminosos mostra que são constituídos principalmente de sílica e alumina, com teor de alumina variando de 21 a 50%.

B. Fabricação dos refratários de argila.

A partir das ideias de Silva (1979), entendemos que o fluxograma de fabricação é característico de cada refratário. No entanto, as etapas de preparação da mistura, moldagem, secagem e queima são comuns à maioria destes fluxogramas:

- **Preparação da mistura:** nesta etapa estão incluídas lavagem para retirada de impurezas, adição de água para obtenção de plasticidade adequada ou de argila plástica para correção da plasticidade, adição de chamota para diminuir a contração quando a matéria-prima é argila gorda ou britagem, e moagem se a argila for rochosa.

- **Moldagem:** A moldagem pode ser manual ou mecânica e neste caso utilizam-se prensas. Os tijolos são moldados em formas e tamanhos variados, dependendo do uso. Todos os fabricantes publicam catálogos que ilustram com detalhes as diversas formas produzidas. A moldagem manual é utilizada na fabricação de tijolos de formato mais elaborado; a moldagem mecânica possibilita a obtenção de tijolos de alta densidade e, portanto, mais resistente à impregnação por gases e escórias.

- **Secagem:** o objetivo da secagem é o de eliminar lentamente a água e assim, com o aumento de sua resistência, possibilitar o empilhamento dos tijolos nos fornos de queima. Pode ser realizada ao ar livre ou em galpões cobertos.

- **Queima:** o parâmetro mais importante desta etapa é a temperatura de queima, a qual influencia as propriedades do tijolo e é específica para cada tipo de refratário. Para os refratários silico-aluminosos, a temperatura de queima fica entre 1280 e 1350°C, controlada pelos cones Seger (de 9 a 12) ou por pirômetros (óticos ou termoeletrônicos).



C. Propriedades dos tijolos sílico-aluminosos:

Conforme Silva (1979), as propriedades dos tijolos refratários dependem da composição da mistura, classificação granulométrica, processo de fabricação, umidade, pressão de moldagem e temperatura de queima:

- Refratariedade: cresce com o teor de alumina;
- Resistência a quente: possui boa resistência a quente;
- Resistência a frio: os tijolos de queima branda são friáveis e quebram facilmente, porém ainda são resistentes a compressões acima de 0.7 kg/mm^2 ;
- Resistência à esfoliação térmica: possuem boa resistência à esfoliação térmica em temperaturas não muito altas porque possuem baixa expansão térmica;
- Expansão térmica: sua expansão térmica é menor que a dos refratários silicosos;

São bastante sensíveis à deformação plástica.

D. Uso dos tijolos sílico-aluminosos

Altos-fornos, câmaras de regeneração, abóbodas, revestimentos de painéis, fornos para tratamento térmico, fornos para cimento e indústria cerâmica.

7.3 Refratários de sílica

A sílica (SiO_2) é um dos minerais mais abundantes e um dos mais puros existentes na crosta terrestre. Sua ocorrência na natureza se faz sob diversas formas, chamadas também de variedades alotrópicas.

As variedades alotrópicas da sílica são amorfas e cristalinas. Dentre as formas cristalinas, o Quartzo, a Tridimita e a Cristobalita são as mais estáveis das seis formas existentes.

O quartzo é a forma mais densa da sílica. Os vazios existentes na sua estrutura são tão pequenos que dificilmente outros átomos podem entrar e isto contribui para sua elevada pureza.

Cristaliza na forma hexagonal, é estável à temperatura ambiente até 573°C quando passa para quartzo b. Na forma de quartzo b ele é estável desde 573 até 870°C . Com o aquecimento acima desta temperatura ele vai lentamente se transformando em tridimita.





A tridimita apresenta-se na forma tetragonal e assim permanece até 1470°C. Acima desta temperatura a tridimita transforma-se em cristobalita, que cristaliza na forma cúbica e é estável até 1726°C. Acima desta temperatura, a cristobalita funde e torna-se vidro de sílica.

A transformação quartzo ---> tridimita ---> cristobalita é irreversível e pode ser acelerada pela presença de átomos estranhos que tendem a distorcer o reticulado cristalino e assim acelerar esta transformação. Como exemplo temos o óxido de cálcio, cuja presença durante a queima do tijolo refratário acelera a inversão de quartzo a tridimita e a cristobalita.

A transformação de quartzo em tridimita ocorre com um aumento de volume total de 15%, devido à diminuição de densidade que no quartzo é 2.65 enquanto na tridimita é 2.26. De tridimita para cristobalita há uma ligeira diminuição de volume

Nos refratários, a variedade alotrópica de melhor conveniência é a tridimita e os fatores que facilitam a transformação de quartzo em tridimita são:

- a) granulometria dos grãos de quartzo;
- b) temperatura de aquecimento;
- c) tempo de encharque nesta temperatura;
- d) presença da fase líquida devido a minerais básicos que funcionam como fluxo sobre a sílica.

Os refratários de sílica são refratários tipicamente ácidos, onde o SiO_2 é o componente predominante.

A. Matéria-prima dos refratários de sílica: rochas que contenham alto teor de sílica, teor de álcalis mais alumina abaixo de 3% e teor de ferro abaixo de 0,8%. O quartzito tipo “ganister” e o arenito são dois tipos de rochas que contêm alto teor de sílica (acima de 96%).

B. Propriedades dos refratários de sílica:

- Alta refratariedade: o seu ponto de fusão está situado entre 1700 e 1750°C, mas seu ponto de amolecimento fica próximo ao ponto de fusão;
- Alta dureza e de difícil corte;
- Boa porosidade;
- Baixa condutibilidade calorífica;



- Ótima resistência à esfoliação térmica acima de 600°C, porém abaixo desta ocorrem expansões bruscas que podem causar danos ao tijolo;
- Boa resistência química aos óxidos de ferro, porém são fortemente atacadas por álcalis, CaO, MgO;
- Boa condutividade térmica;
- Variação de volume: podem apresentar bruscas variações de volume até 540°C dependendo do grau de transformação sofrida pelo quartzo e das proporções de cristobalita e tridimita presentes. Entretanto, em altas temperaturas estas expansões praticamente não existem, daí sua utilização em abóbodas de fornos para produção de aço;
- Boa resistência à abrasão;
- Boa resistência em altas temperaturas, ou seja, sofrem pouca deformação a quente.

C. Uso dos tijolos de sílica: por ser um excelente refratário, os tijolos de sílica possuem um grande número de utilização. Dentre estes, temos:

Abóboda de forno revérbero de alta temperatura, de fornos elétricos para aço e de fornos regenerativos para a fusão de cobre, câmaras de regeneração, coquearias, paredes de retortas, regeneradores.

No mercado são encontrados vários tipos de tijolos de sílica, com teores variados de fluxos (alumina, titânio e álcalis).

D. Etapas da fabricação dos tijolos de sílica: britagem, moagem, classificação granulométrica, calibragem, prensagem, secagem e queima.

A moagem é realizada até 3mm; durante a calibragem, o arenito é misturado com cal na proporção de 2% e esta agirá como cimento soldando os grãos de sílica. A secagem, feita com o objetivo de eliminar lentamente a água, pode ser feita ao ar livre, em galpões ou em túneis onde fumaça proveniente da queima entra em contracorrente aos tijolos dispostos em esteiras ou em canaletas.

Após a queima, por um longo período entre 1500 e 1550°C, o tijolo de sílica consiste basicamente de cristobalita e tridimita, com quartzo na proporção máxima de 5%.





7.4 Refratários de alumina

São os refratários que apresentam um alto teor de alumina, de 50 a 90%. Em função deste alto teor de Al_2O_3 , os tijolos aluminosos são mais refratários que os de argila e usados em condições mais severas.

A. Matéria-prima: a alumina para refratário pode ser obtida a partir de inúmeras matérias-primas, tais como: aluminossilicatos anidros (cianita, andaluzita e silimanita), mulita, bauxita, diásporo, gibbsita (formas hidratadas da alumina), alumina a (calcinação), alumina tabular, alumina eletrofundida, alumina bolha e das formas coloidais. A alumina pura possui densidade igual a 3.9 e ponto de fusão a 2050°C.

Os aluminossilicatos se caracterizam por, ao ser aquecidos, se dissociarem em mulita e cristobalita, segundo a equação:



Este grupo de minerais é utilizado como matéria-prima para produção de refratários com elevados teores de mulita, cujas propriedades são:

- baixo coeficiente de expansão térmica; resistência ao choque térmico;
- boa resistência às cargas, em altas temperaturas;
- boa resistência ao ataque das escórias;
- coeficiente de dilatação linear = 41×10^{-7} entre 20°C e 500°C;
- condutibilidade térmica = 5,1 Kcal/mol/m²/h/°C, entre 600°C e 800°C.

A mulita é o silicato de alumínio $3 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ originário da Ilha de Mull (Escócia). Sua ocorrência natural é rara e sem significado comercial sendo, portanto, obtida sinteticamente. A cianita é o mineral do grupo de aluminossilicatos mais abundante no Brasil.

Os tijolos de mulita fabricados a partir dela destinam-se ao revestimento de fornos siderúrgicos, principalmente os elétricos aquecidos por indução e usados para fusão de bronzes, ligas cromo-níquel, ferro-ligas, zinco e ouro.

Para o uso em refratário, a cianita deve possuir um teor de alumina superior a 58%, Fe_2O_3 abaixo de 1% e álcalis inferior a 0,5%.

Na fabricação do refratário, a cianita é beneficiada para retirada do quartzo, ferro e outras impurezas, posteriormente calcinada, moída, misturada a aglomerantes e prensada na forma de tijolos. Os tijolos são queimados em fornos túnel, em temperaturas acima de 1500°C.



De acordo com o processo de obtenção tem-se a mulita eletrofundida e a mulita sinterizada. Suas propriedades gerais são: expansão térmica relativamente pequena, boa resistência ao choque térmico, boa resistência a deformação sob carga, estável a até 1830°C.

Para produção de refratário de alta alumina, a matéria-prima utilizada é a bauxita e deve apresentar no mínimo 85% de alumina, no máximo 7% de SiO_2 , 3,75 % de FeO e de TiO_2 . Óxidos de titânio e de ferro em excesso diminuem a refratariedade.

As propriedades dos refratários produzidos com bauxita dependem principalmente do teor em alumina; pode-se afirmar que **quanto maior o teor em alumina maior será a resistência aos agentes corrosivos, a resistência à abrasão, à refratariedade e à condutibilidade térmica**, mas tendem a perder a resistência às variações de temperaturas (choques térmicos).

B. Propriedades dos refratários aluminosos:

- As propriedades refratárias aumentam com o conteúdo de alumina;
- Possuem inércia quase total frente ao monóxido de carbono e grande resistência à desintegração em atmosferas de gás natural até 1000°C.
- Os tijolos de alta alumina são classificados como super-refratários.

C. Uso dos refratários aluminosos: os refratários aluminosos são utilizados nas partes dos fornos sujeitas a maiores temperaturas e variações térmicas em que os tijolos de argila refratária ou os de sílica não podem operar:

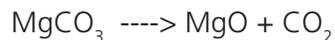
- Zona de fusão de fornos para clínquer de cimento (queima da mistura de argila e calcário);
- Paredes laterais de fornos para níquel;
- Zona de combustão de fornos revérberos para cobre e outros não-ferrosos;
- Muflas;
- Abóbodas de fundição de chumbo;
- Portas resfriadas a água dos fornos Siemens-Martin;
- Fornos para refusão de alumínio, etc.



7.5 Refratários de magnesita

São refratários básicos em cuja fabricação é utilizada a magnesita (MgCO_3), daí seu nome. Possuem alta refratariedade e ótima resistência às escórias básicas.

A magnesita tem estrutura cristalina, dureza 4 na escala de Mohs, densidade 3 e, após calcinação, tem aspecto ígneo. Em temperaturas ao redor de 700°C , a magnesita se dissocia de acordo com a equação:



Calcinada em altas temperaturas a magnésia (MgO) se cristaliza lentamente em periclásio, cristal estável com dureza de Mohs situada entre 6 e 7.

A. Matéria-prima: a magnesita pode ser obtida dos seguintes materiais:

- Mineral magnesita, de ocorrência natural;
- Mineral brucita ($\text{MgO} \cdot \text{H}_2\text{O}$);
- Hidróxido de magnésio precipitado quimicamente a partir da reação entre a cal e a salmoura (água do mar);
- Junto com a magnesita ocorrem dolomita, talco, serpentina, sílica e carbonatos de ferro como impurezas.

B. Propriedades dos tijolos de magnesita:

- Ponto de fusão: 2800°C , quando puro; a presença do espinélio que funde a 2135°C ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), da forsterita ($\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$) a 1905°C , de magnésio-ferrita ($\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) a 1765°C e outros rebaixam este ponto para 2150°C ;
- Alta refratariedade;
- Resistentes à ação química de escórias básicas;
- Sofrem esfoliação quando submetidos a bruscas variações químicas;
- Possuem expansão uniforme, ultrapassando 1,25% a 1000°C ;
- A condutibilidade térmica do refratário de magnesita vai decrescendo lentamente com o aumento da temperatura sendo, no entanto, mais elevada que a maioria dos refratários mais comumente utilizados ($1,6 \text{ Kcal/mol/m}^2/\text{h}^\circ\text{C}$);
- Possuem alta resistência a deformação: menos de 3% em temperaturas acima de 1815°C .



C. Uso dos refratários de magnesita:

- Abóbadas de forno revérbero para fusão de cobre;
- Fundo de fornos elétricos básicos;
- Conversor para “matte” de cobre. No caso particular das abóbodas suspensas, é comum o uso dos tijolos envolvidos com chapas de aço (metalcased brick).
- Os refratários de magnesita são usados também na forma de pó, que é socado nas soleiras. Este pó, além do periclásio, possui em sua composição escória britada, alcatrão, silicato de sódio ou outro material que atue como cimento.

D. Etapas da fabricação dos tijolos de magnesita: calcinação, britagem, peneiramento, adição de cimento e água, prensagem, secagem e queima.

Como pode ser observado, a primeira operação consiste em calcinar completamente a matéria-prima em temperaturas de 1540 a 1840°C, com a finalidade de obter o periclásio (MgO) na forma de grandes cristais. Esta temperatura de calcinação é maior quanto mais puro for o mineral, pois a presença de impurezas dá origem a compostos de menor ponto de fusão que favorecem a transformação da magnesita em periclásio.

Muitas vezes, por razões econômicas, são adicionadas impurezas para rebaixar a temperatura de calcinação, embora haja prejuízo de refratariedade.

O produto desta calcinação é na sua totalidade constituído por periclásio, que pode apresentar também uma pequena massa de silicato de Mg e Ca, às vezes óxido de ferro, que lhe confere a cor marrom escuro.

Depois de calcinada, a magnesita é britada e, em seguida, peneirada de forma a separar as partículas acima de 1.6mm e os finos.

Para soldar os grãos de periclásio, adiciona-se cimento e água (de 4 a 7%) homogeneizados em moinho de galga.

Após armazenagem em tempo suficiente para a hidratação é realizada a prensagem seguida pela secagem. A secagem deve ser lenta e em temperaturas de 20 a 25°C.

Em fornos contínuos ou descontínuos é feita a queima ou cozimento, realizada preferencialmente a 1500 / 1580°C, pois quanto maior a temperatura de queima, maior a qualidade do tijolo.

A aglomeração dos grãos de periclásio não é necessariamente feita através da queima. No processo Ritex de fabricação de tijolos refratários de Magnesita,



a aglomeração é feita por produtos químicos e, neste caso, o tijolo é de qualidade superior, forte, denso e mais resistente à esfoliação.

7.6 Refratários de cromomagnesita

Os tijolos de magnesita não suportam carga elevada em altas temperaturas, mas esta dificuldade pode ser superada com a adição de minérios de cromo, daí surge o refratário de cromomagnesita, que também é um refratário básico, de melhor refratariedade que os de cromita.

A proporção de cromita vai de 70 a 30% e, neste último caso, o refratário é denominado magnésio-cromita.

A. Matéria-prima

Magnesita calcinada e cromita. A cromita é um mineral formado pela associação de vários espinéis, $M^{+2}O.M_2^{+3}O_3$. Como $M^{+2}O$ tem-se o FeO ou o MgO e como $M_2^{+3}O_3$, o Cr_2O_3 , Fe_2O_3 e Al_2O_3 . Quanto às impurezas, deve haver um mínimo de cal, sílica e no máximo 14% de Fe_2O_3 .

B. Propriedades dos tijolos de cromomagnesita:

- Resistentes à esfoliação;
- Alta refratariedade;
- São sujeitos ao fenômeno denominado “iron oxide bursting”, que é uma expansão anormal sofrida pelos tijolos devido à formação de espinéis, que são compostos que possuem a mesma estrutura cristalina do mineral chamado espinel ($MgO.Al_2O_3$), do tipo ferrita ($FeO.Fe_2O_3$), provocada pela presença de óxidos de ferro; este fenômeno pode ocasionar a ruptura e destruição do material.

C. Uso dos tijolos de cromomagnesita:

- Abóbodas de fornos SM;
- Fornos revérberos;
- Fornos elétricos;
- Zona de queima de fornos de cimento;
- Cobertura de diversos fornos de reverberação para metais não ferrosos;



7.7 Refratários de cromita

São refratários em cuja composição predomina a cromita ($\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$); sendo um espinel, o Fe pode ser parcialmente substituído por Mg e o Cr_2O_3 pode em parte ser substituído pelo Al_2O_3 . É termicamente estável. Entretanto, o mineral natural sempre contém impurezas em solução sólida, tais como Ca, Mg, Al e minerais agregados tais como o silicato. A sílica em grande quantidade torna-se prejudicial, pois durante o aquecimento ela dá origem a uma grande quantidade de vidro, o que diminui a resistência mecânica dos refratários de cromita quando submetidos a altas temperaturas. A adição de MgO em quantidade adequada para que se forme a forsterita ($2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$) diminuirá a quantidade de vidro e dará uma melhor refratariedade visto que este é o silicato mais estável a alta temperatura.

A fabricação dos tijolos de cromita inclui britagem e mistura com um aglutinante que pode ser argila, CaO e MgO, ou serpentina ($3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) seguida de moldagem, secagem e queima.

Propriedades dos tijolos refratários de cromita:

- Ponto de fusão a 2050°C e sua refratariedade é melhor que da cromita
- Sofrem grandes expansões sob ação do calor;
- São bons condutores de calor;
- São considerados refratários neutros, pois resistem satisfatoriamente à ação de óxidos ácidos (SiO_2) e básicos (MgO) até 1650°C , daí sua utilização na separação destes dois tipos de tijolos;

7.8 Refratários de dolomita

São constituídos essencialmente de CaO e MgO formando uma solução sólida. O aquecimento da dolomita $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ à 700°C dá origem ao MgO e, a 900°C , dá origem ao CaO. A cal e a magnésia são de fácil hidratação e por isso não podem ser usados para fabricar tijolo refratário, precisando ser estabilizados. Esta estabilização é feita com a mistura de serpentina ($3\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) em fornos rotativos em temperatura de 1600°C e, assim, a cal passa a constituir outro composto, o silicato de cálcio.

Este tipo de refratário caracteriza-se por sua elevada refratariedade, forte basicidade e boa resistência às variações bruscas de temperatura.



7.9 Refratários de carbeto de silício

Classificado como um refratário especial, é fabricado a partir do SiC, obtido pela eletrofusão de sílica e coque. O carbeto de silício é o conhecido carborundum, possui alta dureza (9 a 9,5), grande resistência à abrasão, boa condutibilidade térmica e elétrica.

É relativamente estável, mas acima de 1400°C apresenta tendência à oxidação, necessitando de proteção a esta possível oxidação. São usados em cadinhos, trocadores de calor, muflas. Sua alta condutibilidade térmica, que é 5 a 10 vezes superior à dos outros refratários, aumenta com o grau de pureza do SiC e diminui com o aumento da temperatura de queima, presença de ligante argiloso e com o aumento da porosidade.

Podem ser atacados por escórias básicas, escórias ferruginosas, por óxidos metálicos e metais fundidos.

O ligante usado pode ser substituído pelo nitreto de silício.

7.10 Refratários de carbono

São refratários neutros obtidos a partir do coque de petróleo, quando se deseja um produto com baixo conteúdo em cinzas, ou do coque de carbono natural. São constituídos essencialmente de carbono. Estes refratários são muito utilizados nas células eletrolíticas para a obtenção de alumínio, nos revestimentos das partes inferiores de alto fornos (cadinho e rampa), nos eletrodos dos fornos a arco elétrico.

A. Fabricação dos refratários de carbono

O coque é moído e misturado a quente com alcatrão ou breu seguido da formação dos blocos por extrusão ou prensagem. Os blocos são posteriormente aquecidos a temperaturas de 760 a 980°C durante 4 a 6 semanas.

B. Propriedades dos refratários de carbono

Alta resistência mecânica a quente e a frio. Possui baixo coeficiente de dilatação, boa resistência ao choque térmico, grande estabilidade de volume, deformação sob carga praticamente nula. Resiste bem ao ataque da maioria dos metais e aos ácidos, mesmo ao ácido fluorídrico e aos seus licoros alcalinos. Sua condutividade térmica e elétrica é superior à dos melhores produtos silicoluminosos. São utilizados em cadinhos de alto-forno.



7.11 Refratários de zirconita

São refratários fabricados a partir da zirconita, o $ZrSiO_4$.

Suas principais propriedades são:

- alta refratariedade, funde em $2400^{\circ}C$;
- boa resistência a escória, mesmo as ferruginosas;
- boa condutibilidade elétrica;
- baixa dilatação térmica e condutibilidade térmica.

A obtenção deste tipo de refratário é feita pela mistura de zirconita com ligantes orgânicos submetidos à conformação seguida de queima em temperaturas da ordem de $1650 - 1700^{\circ}C$ em atmosfera oxidante. Seu uso é maior na indústria de vidro.

7.12 Refratários de zircônia

A zircônia é o ZrO_2 , obtido pela decomposição a quente ($1500 - 1650^{\circ}C$) da zirconita. Suas propriedades são: alta refratariedade, $PF=2700^{\circ}C$; resistência às escórias básicas e ácidas, a sílica e aos metais fundidos é $2000^{\circ}C$; baixa condutibilidade térmica e elétrica (até $1000^{\circ}C$) mas em seguida torna-se boa; baixa resistência ao óxido de ferro. São usados em cadinhos para fundir metais não ferrosos, como o irídio.

Resumo

Nesta aula tratamos sobre a classificação dos refratários em vários aspectos, sendo a mais importante quanto à natureza química. Tivemos ainda oportunidade para demonstrar sobre a composição, propriedades e processo de fabricação dos diversos tipos. Finalmente apresentamos a utilização dos refratários nas variadas áreas da metalurgia. Concluímos então que sem refratário não tem forno; sem forno não tem metalurgia extrativa; sem metalurgia extrativa não tem metal livre; e, finalmente, sem metal não tem ligas nem os diversos tipos de peças para produção de bens de consumo doméstico e industrial.

Com as informações sobre a classificação dos refratários, sua função e metodologia de fabricação, que constitui peça importante no nosso estudo, pense e responda as questões a seguir.



Atividades de aprendizagem



1. A função básica dos refratários é evitar:
 - a – A fuga de calor para o ambiente
 - b - A fuga de fumaça para o ambiente
 - c - A fuga de metal para o ambiente

2. São qualidades dos materiais refratários:
 - a - Alto coeficiente de expansão
 - b - Alta resistência a erosão
 - c - Alta capacidade de se deformar

3. Os refratários:
 - a - Sempre são maus condutores de calor e eletricidade
 - b - Sempre são bons condutores de calor e eletricidade
 - c - Em geral são maus condutores de calor e eletricidade

4. Os refratários ácidos são utilizados em revestimento de processos:
 - a - ácidos
 - b - básicos
 - c - neutros

5. São refratários básicos aqueles feitos de:
 - a - Sílica e magnesita
 - b - Dolomita e magnesita
 - c - Cromita e magnesita

6. Para um material ser considerado refratário é necessário que sua temperatura de fusão seja:
 - a - Igual a 1435°C
 - b - Igual ou superior a 1435°C
 - c - Igual ou inferior a 1435°C



7. A argila é considerada refratária quando o teor de impurezas for:

- a - Igual a 5% b - Superior a 5% c - Inferior a 5%

8. O processo geral de fabricação dos materiais refratários pode ser assim esquematizado:

- a. preparação da massa – sinterização – moldagem – secagem
b. preparação da massa – moldagem – secagem – sinterização
c. preparação da massa – moldagem – sinterização– secagem

9. A argila refratária é a principal matéria-prima para produção de:

- a - refratários silico-aluminosos
b- refratários aluminosos
c- refratários silicosos

10. Os elementos responsáveis pela plasticidade da argila são:

- a- água e areia
b- água e matéria orgânica
c- areia e matéria orgânica

11. A função dos aditivos na massa cerâmica para refratários é:

- a- conferir plasticidade e lubrificação
b- apenas lubrificar
c- apenas plastificante

12. São processos de moldagem de produtos refratários:

- a- extrusão e dobramento
b- dobramento e prensagem
c- prensagem e extrusão



13. A remoção da água durante a secagem na fabricação dos refratários:

- a- é lenta para evitar trincas
- b- é lenta para evitar poros
- c- é lenta para evitar queima

14. A sinterização de produtos refratários é realizada em temperaturas:

- a- acima do ponto de fusão
- b- abaixo do ponto de fusão
- c- no ponto de fusão

Prezado(a) estudante,

Acabamos nossa disciplina. Parabéns pelo seu empenho! Espero que tenha conseguido alcançar o melhor que está ao seu alcance.





Palavras finais

Chegamos ao final dessa disciplina. É um desafio superado e tenho certeza que com a dedicação e interesse que você teve ao longo das aulas, pode perceber a importância que tem o estudo dos agentes metalúrgicos para a indústria metalúrgica. Só aprende quem estuda e se empenha naquilo que está realizando. Você será sempre um bom profissional quando estudar, entender e dominar o que está fazendo.

Sabemos da dificuldade que talvez tenha encontrado para compreender os assuntos aqui abordados. Esperamos que a leitura deste caderno tenha despertado em você interesse em se dedicar ainda mais ao curso e entender o quanto isso pode ser importante para sua formação.

As dificuldades são para serem superadas e, ao chegar ao final dessa disciplina, ficou clara a sua capacidade e interesse em prosseguir mantendo acesa a curiosidade de sempre aprender cada vez mais.

Sucesso!



Guia de Soluções

Aula 1

Inicialmente calcule a massa de O_2 (400kg), em seguida a massa de N_2 (1.504,8kg), depois a massa de ar (1.904,8kg), finalmente converter essa massa em volume (1.608,22m³).

Agora calcule a massa de CO_2 (275kg) e depois a massa de vapor d'água (225kg).

Aula 2

PCS = 6.524 kcal/kg e PCI = 6.330 kcal/kg

Aula 3

1) c; 2) a; 3) c; 4) a; 5) c; 6) c; 7) a; 8) b; 9) a; 10) c; 11) b.

Aula 4

Gabarito das questões de 1 a 6: 1) a; 2) b; 3) a; 4) c; 5) a; 6) a;

Solução da 7:

1º Passo: Determinar a basicidade "V" da escória

$$V = \frac{\sum \% \text{óxidos básicos}}{\sum \% \text{óxidos ácidos}}; V = \frac{40+7}{35+15}; V = 0,95$$

2º Passo: Como $V < 1$, temos uma escória **ácida**, portanto o refratário utilizado deverá ser **ácido** para não **reagir** com a escória.

Aula 5

1. A função dos fundentes: escorificar a ganga, ou seja, reagir com esta para transformá-la em material mais facilmente separável do metal. O fundente também escorifica as cinzas do combustível e as impurezas do metal na etapa de refino.

2. Diante de uma ganga ácida qual o fundente indicado? Fundente básico

3. Qual fundente utilizado na siderurgia? Calcário, dolomita e quartzo

4. Em que situação é utilizada a criolita? É usada para aumentar a fluidez da escória.



Aula 6

1. O que é um refratário?

São materiais que ficam expostos a altas temperaturas, líquidos e gases corrosivos e correntes de gases quentes e assim protegem os equipamentos usados nos processos piro e eletrometalúrgicos.

2. Qual a função dos refratários nos fornos metalúrgicos?

Material que, nos fornos, atua como isolante térmico, protege as estruturas da ação da temperatura e pressão, dos líquidos e gases corrosivos e, em casos especiais, como os das coqueiras, atua como condutor de calor.

3. Que características os refratários devem possuir?

- Suportar temperaturas de até 18000C;
- Suportar mudanças bruscas de temperaturas além de ciclos bruscos de aquecimento e resfriamento;
- Ter resistência à compressão (a frio e a quente);
- Ter resistência à abrasão e ao impacto das partículas arrastadas;
- Ter resistência à ação química das escórias, gases e poeiras arrastadas;
- Possuir pequenos coeficientes de expansão.

4. Quais as principais substâncias formadoras dos refratários usados na metalurgia?

Óxidos minerais de altos pontos de fusão e boa refratariedade, além de impurezas que em geral prejudicam a refratariedade. Grafite, carvão de silício e alguns metais.

Aula 7

1) a; 2) b; 3) c; 4) a; 5) b; 6) b; 7) c; 8) b; 9) a; 10) b; 11) a; 12) c; 13) a; 14) b.



Referências

WYLEN, Gordon Van; SONNTAG, Richard; BORGNAKKE, Claus. **Fundamentos da Termodinâmica Clássica**. Editora Edgard Blücher Ltda. 4ª edição: São Paulo – SP, 1995.

HILSDORF, Jorge Wilson; DE BARROS, Newton Deleo; COSTA, Isolda. **Química Tecnológica**. Pioneira Thomson Learning: São Paulo, 2004.

SILVA, Prof. Pedro. **Curso de Metalurgia Geral**. Apostila das aulas- ETFES. Volta Redonda – RJ, 1979.

GOMES, Walter Antonio. **Introdução ao Estudo da Combustão e Combustíveis**- Escola Politécnica da USP. São Paulo – SP, 2000.

COTTRELL, Alan. **Introdução à Metalurgia**. Vol. 1. 2 ed. Editora Calouste Gulbenkian: Lisboa, 1975.





Currículo do professor-autor



Fernando de Almeida Gonçalves

Graduado em Engenharia Metalúrgica pela Universidade Federal Fluminense -UFF e Licenciado Pleno pela Universidade Federal do Pará – UFPa; Especialista em Perícia, Auditoria e Gestão Ambiental pela Fundação Getúlio Vargas – FGV; Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal do Pará – UFPa; Doutor em Engenharia Mecânica pela Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Departamento de Materiais – DEMA; Professor do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Estado do Pará – IFPA.

