

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	4
2. INFORMAÇÕES PRELIMINARES – ESTEQUIOMETRIA – BALANÇO DE MASSA.....	7
2.1. Reações de oxidação.....	7
2.2. Reações de redução	8
2.3. Reações de ustulação	8
2.4. Reações de calcinação.....	9
2.5. Porcentagem em peso.....	9
2.6. Fração molar ou atômica.....	10
2.7. Lei universal dos gases ideais ou perfeitos	10
2.8. Lei de Dalton (pressões parciais)	11
2.9. Simbologia	12
3. BALANÇO DE MASSA.....	12
4. CONCEITOS FUNDAMENTAIS - DEFINIÇÕES.....	13
4.1. Energia interna e a 1ª lei da termodinâmica.....	15
4.2. Transformações a volume constante	17
4.3. Transformações a pressão constante - Entalpia(H).....	18
5. TERMOQUÍMICA	21
5.1. Capacidade térmica média	22
5.2. Entalpia das reações químicas.....	24
5.3. Lei de Kirchoff.....	25
5.4. Temperatura teórica de reação - temperatura teórica de chama – temperatura adiabática de chama	27
6. SEGUNDA LEI DA TERMODINÂMICA.....	27
6.1. Processos espontâneos ou naturais.....	27
6.2. Entropia e a quantificação da irreversibilidade.....	28
6.3. A entropia como critério de equilíbrio	29
6.4. Dependência da temperatura e a 3ª lei da termodinâmica.....	29
7. CRITÉRIOS DE EQUILÍBRIO EM FUNÇÃO DA COMPOSIÇÃO DO SISTEMA	31
7. TERMODINÂMICA DOS GASES.....	33
7.1. Reações envolvendo gases.....	33
7.2. Efeito da temperatura em K_P	34
7.3. Efeito da pressão em K_P	34

8. TERMODINÂMICA DAS FASES CONDENSADAS.....	35
8.1. Conceito de atividade termodinâmica	35
8.2. Cálculo da variação de energia livre de Gibbs	36
8.3. Diagramas de Ellingham	37
8.4. Equação de Clausius-Clapeyron	37
8. CRITÉRIOS DE EQUILÍBRIO EM FUNÇÃO DA COMPOSIÇÃO DO SISTEMA	39
8.1. Variação da composição química do sistema - potencial químico (sistemas abertos).....	39
9. TERMODINÂMICA DAS SOLUÇÕES.....	41
9.1. Grandezas molares parciais	48
9.2. Funções de mistura.....	51
9.3. Propriedades de excesso	54
9.4. Soluções regulares.....	55
9.5. Integração da equação de Gibbs-Duhem	60
9.6. Escala henriana de atividade	63
9.7. Soluções multicomponentes e desvios da lei de Henry ..	65
10. INTRODUÇÃO À TERMODINÂMICA DAS ESCÓRIAS	70
10.1. Basicidade.....	73
10.2. Fósforo e Desfosforação.....	78
10.3. Reações de Desfosforação	79
10.4. Capacidade de Fosfato.....	83
10.5. Fórmulas Empíricas.....	87
10.6. Enxofre e Dessulfuração	88
10.7. Relações Empíricas	97
11. DESOXIDAÇÃO	99
11.1. Desoxidação por Mn e Escória de Aluminato de Cálcio.	100
11.2. Desoxidação por Si e Mn	102
11.3. Desoxidação com Alumínio.....	106
CINÉTICA DOS PROCESSOS METALÚRGICOS	108
12. INTRODUÇÃO.....	108
13. VELOCIDADE DAS REAÇÕES QUÍMICAS	110
13.1. Relações matemáticas das equações de velocidade	111
13.2. Reações de ordem nula.....	112
13.3. Reações de primeira ordem	112
13.4. Reações de segunda ordem	113
13.5. Determinação empírica das equações de velocidade ...	115
13.5.1. Método diferencial	115

13.5.2. Método integral.....	115
13.6. Efeito da temperatura sobre a velocidade	116
14. TIPOS DE REAÇÕES QUÍMICAS.....	119
14.1. Reações homogêneas	119
14.2. Reações heterogêneas.....	120
14.2.1. Etapas de uma reação heterogênea	121
14.2.2. Interfaces características.....	123
14.2.3. Fração de reação.....	125
15. REAÇÕES COM FLUIDOS	126
15.1. Reações fase condensada-líquido	126
15.2. Difusão em fases fluidas.....	129
15.3. Reações sólido-gás.....	132
15.3.1. Modelo da esfera diminuindo de tamanho	133
15.3.2. Modelo do núcleo não reagido.....	136
15.4. Resumo dos modelos abordados.....	140
16. OXIDAÇÃO DE METAIS	132
17. FORMAÇÃO DE BOLHAS	132
18. FLOTAÇÃO/DECANTAÇÃO DE INCLUSÕES	136
19. BIBLIOGRAFIA	137
20. EXERCÍCIOS	138

FÍSICO-QUÍMICA APLICADA

1. INTRODUÇÃO

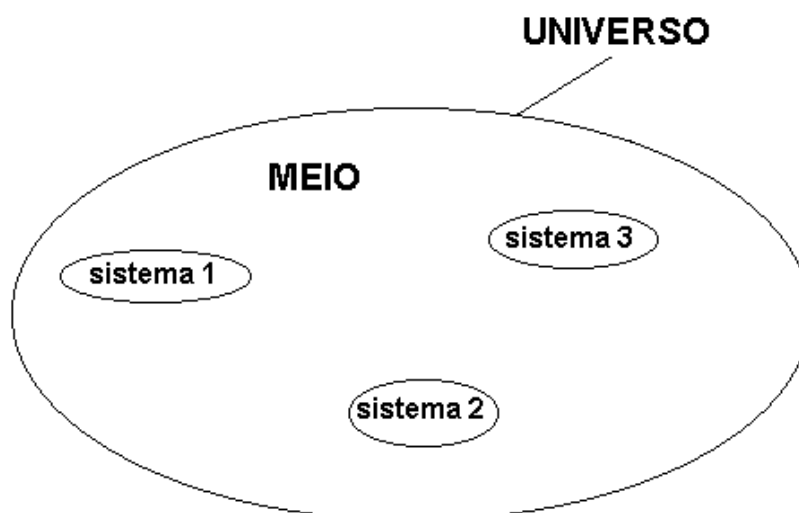
Os cursos de termodinâmica têm sido, na maioria das vezes, de grande dificuldade para os alunos. O interessante é que o assunto é abordado desde o primeiro curso de química (às vezes até no de ciências). As causas dessa dificuldade é que alguns dos princípios termodinâmicos são pouco intuitivos e geralmente são abordados de forma hermética sem qualquer ligação com a realidade. Uma das formas de minimizar esse isolamento é através do uso de exemplos, na forma de exercícios, sempre procurando mostrar ao aluno como o conceito termodinâmico pode ajudá-lo na solução de problemas práticos.

A aplicação dos conceitos da físico química em metalurgia cobre um campo extenso, desde a química do processamento de minérios até os tratamentos superficiais e corrosão passando pela preparação de materiais, refino e até fenômenos de estado sólido.

Um curso de físico química metalúrgica está normalmente dividido em 3 partes básicas. A primeira trata dos conceitos fundamentais da termodinâmica e a sua aplicação nos sistemas condensados (sólidos e líquidos) puros e misturas gasosas. A segunda trata da termodinâmica das soluções (sistemas condensados impuros). Finalmente, uma terceira parte que trata da velocidade e dos mecanismos das reações químicas.

A termodinâmica estuda o comportamento da matéria. A região do universo objeto do estudo termodinâmico é chamada de **SISTEMA**. Nas engenharias metalúrgica e de materiais, os sistemas nos quais os princípios termodinâmicos são aplicados são normalmente as reações químicas. Os sistemas podem trocar matéria e energia entre si ou com o

meio. Um sistema que não troca energia com os demais e com o meio é chamado de **adiabático**. Se ele também não troca massa, ele é chamado de **isolado**.



Um exemplo que pode ser dado é um reator revestido com um refratário contendo um metal ou liga líquida e uma escória de refino. Quais seriam os sistemas?

Quatro sistemas podem ser identificados imediatamente: o líquido metálico, a escória líquida, o refratário e a atmosfera do reator. Tomando como referência o líquido metálico, verifica-se que ele poderia reagir com o refratário e com a escória mas estaria, a princípio, isolado da atmosfera do reator. Isto não é verdade pois a escória poderia reagir com a atmosfera que por sua vez reagiria com o líquido metálico, ou seja, mesmo que um sistema não possua contato físico com outro, isto não significa que eles estejam isolados entre si.

O **objetivo central** da termodinâmica química aplicada é determinação do efeito do ambiente ou meio no estado do resto, ou melhor, do sistema (estado termodinâmico).

As questões fundamentais de um processo de metalurgia extrativa são:

1. Verificar se uma transformação (reação) é possível ou não;
2. Se a transformação for impossível, qual é a modificação que o sistema deve sofrer para torná-la possível;
3. Qual é o estado de equilíbrio antes e após (principalmente) da transformação;
4. Qual a velocidade da transformação;
5. Qual o mecanismo da transformação.

EXEMPLOS

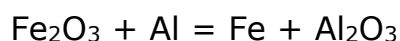
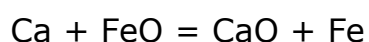
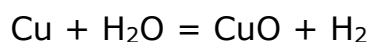
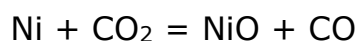
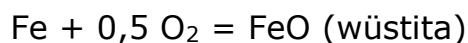
- 1) Qual é a temperatura necessária para que ocorra a calcinação do calcário?
- 2) Qual é a quantidade de sucata necessária para abaixar a temperatura de uma panela contendo aço a 1580°C para 1560°C?
- 3) Qual deve ser a relação CO/CO₂ da atmosfera para que o Fe₂O₃ possa ser reduzido até Fe?

2. INFORMAÇÕES PRELIMINARES – ESTEQUIOMETRIA – BALANÇO DE MASSA

Alguns conceitos, a maioria deles já apresentados em cursos anteriores, são extremamente necessários para uma disciplina de termodinâmica aplicada e para o dia a dia de um engenheiro metalurgista. Entretanto, devido ao tempo decorrido e pela falta de uso tais conceitos não foram devidamente fixados. Este capítulo do presente curso tentará abordar sumariamente tais conceitos.

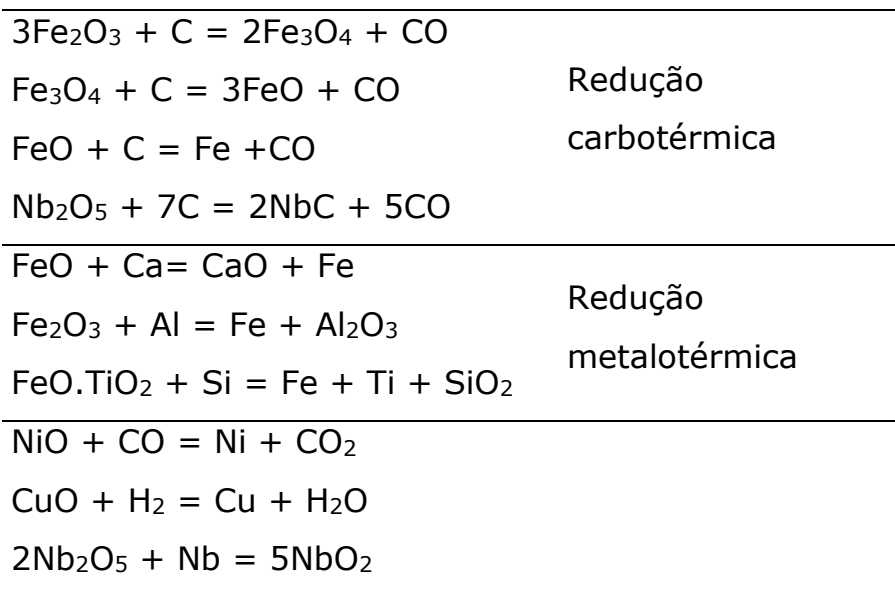
2.1. Reações de oxidação

São reações em que um metal ou um semi-metal reage com o oxigênio transformando-se em um óxido. Deve ser ressaltado que a fonte de oxigênio pode ser o próprio gás, um gás oxidante (CO₂ por exemplo) ou um óxido de menor estabilidade termodinâmica.

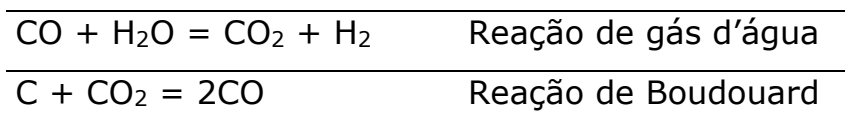


2.2. Reações de redução

São reações em que o oxigênio de um óxido é removido total ou parcialmente pela sua combinação com uma espécie química cujo óxido tem maior estabilidade termodinâmica.

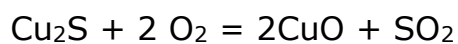
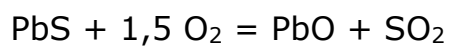


Deve ser notado que sempre uma reação de redução implica numa reação de oxidação simultânea (oxi-redução). Reações de oxi-redução importantes em metalurgia mas que não produzem metal são:



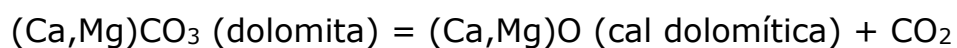
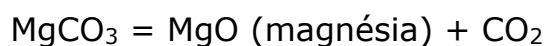
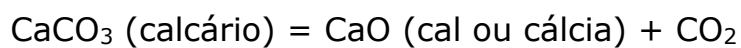
2.3. Reações de ustulação

São as reações em que um sulfeto ou sulfato se transforma em um óxido. São reações importantes na metalurgia, por exemplo, do Pb, Cd e Cu.

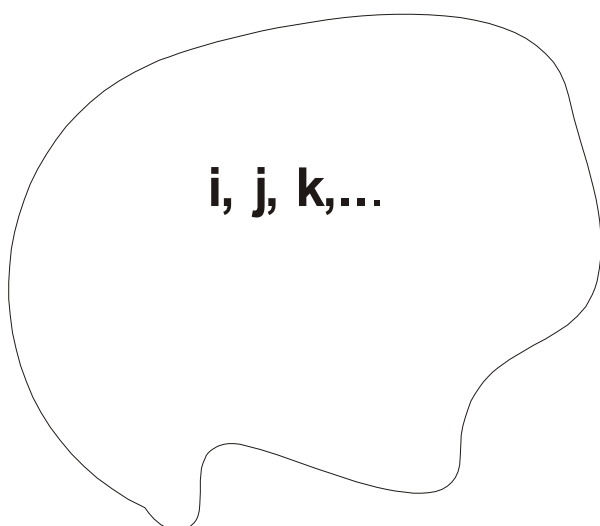


2.4. Reações de calcinação

São reações em que um carbonato transforma-se em um óxido pela perda do CO_2 combinado. São reações ativadas termicamente.



2.5. Porcentagem em peso



$$m_t = m_i + m_j + m_k + \dots$$

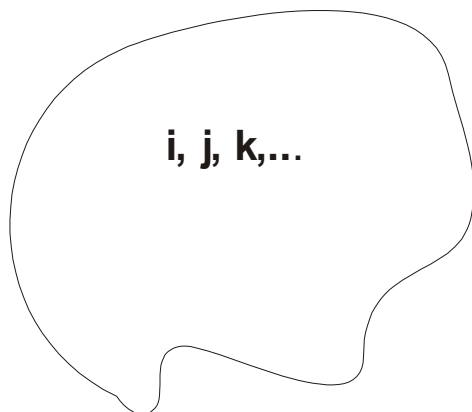
$$\%i = m_i \cdot 100 / m_t$$

$$\%j = m_j \cdot 100 / m_t$$

$$\%k = m_k \cdot 100 / m_t$$

$$\%i + \%j + \%k + \dots = 100$$

2.6. Fração molar ou atômica



$$n_i = m_i/M_i$$

$$n_j = m_j/M_j$$

$$n_k = m_k/M_k$$

$$n_t = n_i + n_j + n_k + \dots$$

$$X_i = n_i/n_t$$

$$X_j = n_j/n_t$$

$$X_k = n_k/n_t$$

$$X_i + X_j + X_k + \dots = 1$$

Para elementos químicos a fração molar é igual à atômica. Para compostos químicos, só a fração molar é aplicada.

2.7. Lei universal dos gases ideais ou perfeitos

$$P.V = n. R. T$$

$$R = 0,082057 \text{ litros.atm/grau.mol}$$

$$82,06 \text{ cm}^3.\text{atm/grau.mol}$$

$$1,987 \text{ cal/grau.mol}$$

$$8,3144 \text{ J/grau.mol}$$

2.8. Lei de Dalton (pressões parciais)

Em um sistema contendo n espécies gasosas, a pressão total do sistema será:

$$P_T = p_a + p_b + p_c + \dots + p_n$$

Mas $p_i = n_i \cdot R \cdot T / V$ e dessa forma:

$$P_T = p_a + p_b + p_c + \dots + p_n = (n_a + n_b + n_c + \dots + n_n) \cdot (RT/V)$$

Combinando as duas equações, tem-se:

$$p_a / (p_a + p_b + p_c + \dots + p_n) = n_a / (n_a + n_b + n_c + \dots + n_n) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow p_a / P = X_a \text{ ou}$$

$$p_i = X_i \cdot P_T$$

Para gases ideais¹

¹ Neste curso, salvo informação adicional, todos os gases e misturas gasosas serão considerados ideais

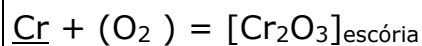
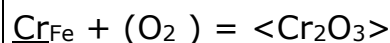
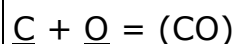
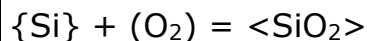
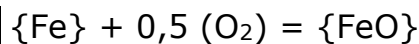
2.9. Simbologia

<i> = sólido

{i} = líquido

(i) = gás

i ou [i]_{fase} = dissolvido



3. BALANÇO DE MASSA

A idéia básica de um balanço de massa é que não há perdas no sistema, ou seja, tudo o que entra no sistema deve sair dele. Em outras palavras, a variação de massa da entrada em relação à saída deve ser igual a **zero**.



$$m_{\text{entrada}} = m_{\text{saída}}$$

Para exemplificar, o balanço de massa da queima com ar de um carvão contendo 80% de carbono fixo, 5% de H₂ e 15% de cinzas será:

ENTRADA	PROCESSO	SAÍDA
Base de cálculo:	$C + 0,5O_2 = CO$	15 kg de
100 kg de carvão	12g 11,2L 22,4L	cinzas
80kg de C	80kg 74,7Nm ³ 149,3Nm ³	149,3 Nm ³ de
5kg de H ₂	$H_2 + 0,5O_2 = H_2O$	CO
15kg de cinzas	2g 11,2L 22,4L	56 Nm ³ de H ₂ O
Volume (ou massa)	5 kg 28Nm ³ 56Nm ³	410,8 Nm ³ de
de ar	$V_{O_2} = 74,7 + 28 = 102,7 \text{ Nm}^3$ (do ar	N ₂
(estequiométrico)	- estequiométrico)	

4. CONCEITOS FUNDAMENTAIS - DEFINIÇÕES

a. **Sistema aberto:** quando há variação da quantidade de matéria ou energia. Há troca de matéria entre sistema abertos ou entre o sistema e o meio.

b. **Sistema fechado:** Quando há uma quantidade de matéria constante. Na inexistência de forças externas, o sistema está em equilíbrio.

c. **Estado termodinâmico (ESTADO):** Situação geral, do ponto de vista termodinâmico, que o sistema se encontra. Normalmente, quando se define o estado de um sistema, se define automaticamente as suas propriedades e vice e versa.

d. **Propriedades extensivas:** aquelas que dependem da quantidade de matéria ou do tamanho do sistema (volume, energia, massa,...). São também chamadas de propriedades aditivas.

e. **Propriedades intensivas:** Aquelas de independem do tamanho do sistema (temperatura, densidade, pressão,...).

As propriedades que fixam ou definem o estado termodinâmico de um sistema são chamadas de propriedades de estado. A variação de tais propriedades independem do caminho tomado para que ela ocorra. A energia potencial, por exemplo, seria uma propriedade de estado pois depende somente da altura que o corpo está, independentemente do caminho tomado pelo corpo para atingir aquela altura. Entretanto, o trabalho executado para atingir tal altura depende do caminho tomado, ou seja, o trabalho não seria uma propriedade de estado.

As inter-relações entre as propriedades de estado são chamadas de funções ou equações de estado. Uma função de estado muito conhecida é a equação universal dos gases ideais.

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

4.1. Energia interna e a 1ª lei da termodinâmica

CONVENÇÃO:



A partir das experiências de Joule(1843-1848) pode-se dizer que:

$$\Delta E = q - w$$

1ª lei da termodinâmica

$\Delta E = E_2 - E_1$: variação de energia interna do sistema quando da transformação²

q = calor

w = trabalho

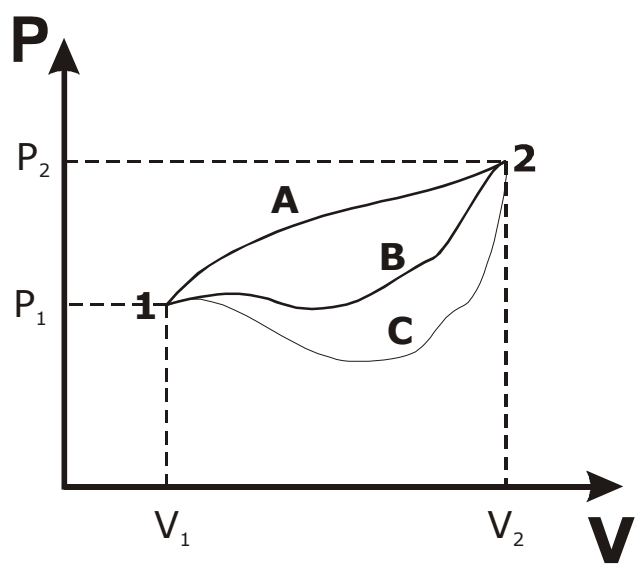
A primeira lei da termodinâmica é essencialmente a lei de conservação de energia. Ela mostra que o calor gerado ou absorvido pela introdução ou geração de trabalho no sistema considerado nunca serão iguais³. Infinitesimalmente, tem-se:

² Nos livros texto, a energia interna é comumente expressa como U

³ Uma consequência da 1ª lei é a impossibilidade da construção de um moto-contínuo

$$dE = \delta q - \delta w$$

A diferença q-w independe do caminho tomado. Portanto **E** é uma propriedade de estado mas **q** e **w** não são. A figura a seguir mostra a dependência do caminho tomado na realização do trabalho.



$$E = E_2 - E_1 = P_2.V_2 - P_1.V_1$$

$$\int \delta w = \int P.dV$$

$$W_1 < W_2 < W_3$$

Se a temperatura e o volume são escolhidos como variáveis independentes, então:

$$E = E(V,T)$$

A diferenciação da equação anterior resultará:

$$dE = (\delta E / \delta V)_T . dV + (\delta E / \delta T)_V . dT$$

Outras variáveis podem ser escolhidas e, conseqüentemente, deveriam ser examinados os processos que ocorrem a pressão (isobáricos), volume (isocóricos) e temperatura (isotérmicos) constantes, além dos processos adiabáticos ($q=0$). A maioria das transformações de interesse na engenharia metalúrgica e de materiais ocorrem a pressão constante. Portanto, é preciso estudá-las mais detalhadamente.

4.2. Transformações a volume constante

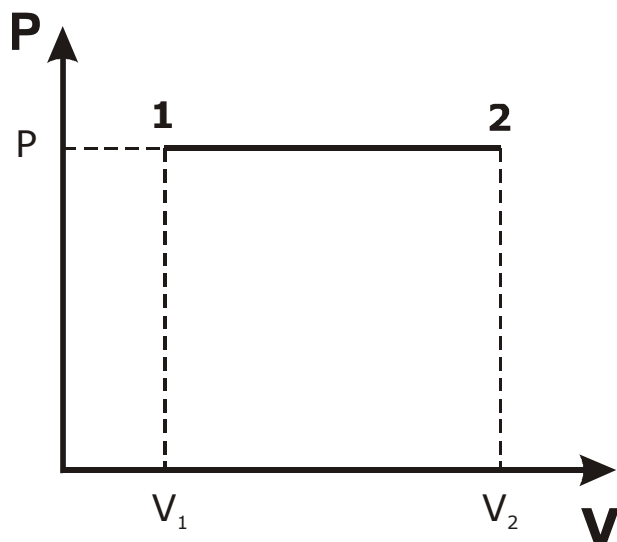
Como não há trabalho ($P.\Delta V=0$), pela 1ª lei:

$$dE = \delta q_v$$

$$\Delta E = q_v$$

Ou seja, num processo a volume constante, a variação de energia interna é igual ao calor absorvido ou rejeitado durante o processo

4.3. Transformações a pressão constante - Entalpia(H)



$$\delta w = PdV = P(V_2 - V_1)$$

$$\Delta E = q_p - P(V_2 - V_1)$$

$$q_p = (E_2 - PV_2) - (E_1 - PV_1)$$

Por definição:

$$H = E + P.V$$

Em consequência:

$$\Delta H = q_p$$

A variação de entalpia de um processo a pressão constante é simplesmente igual ao calor fornecido ou retirado do

Isto significa que o aquecimento ou o resfriamento de uma substância qualquer, ocorrendo à pressão constante, será igual respectivamente à energia fornecida à substância pelo meio ou ao meio pela substância.

Substâncias diferentes necessitam de energias diferentes para serem aquecidas na mesma faixa de temperatura utilizando a mesma base (n° de moles, por exemplo). Dessa constatação é que surge o conceito de capacidade térmica.

Capacidade térmica(C): razão entre o calor retirado ou fornecido ao sistema para uma dada variação de temperatura na transformação.

$$C = \frac{q}{\Delta T} \text{ ou } C = \frac{\partial q}{dT}$$

A pressão constante:

$$C_p = \left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_p = \frac{dH}{dT}$$

A volume constante:

$$C_v = \left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_v = \frac{dE}{dT}$$

Para os gases ideais:

$$C_p - C_v = R$$

Ou, para uma quantidade fixa de sistema:

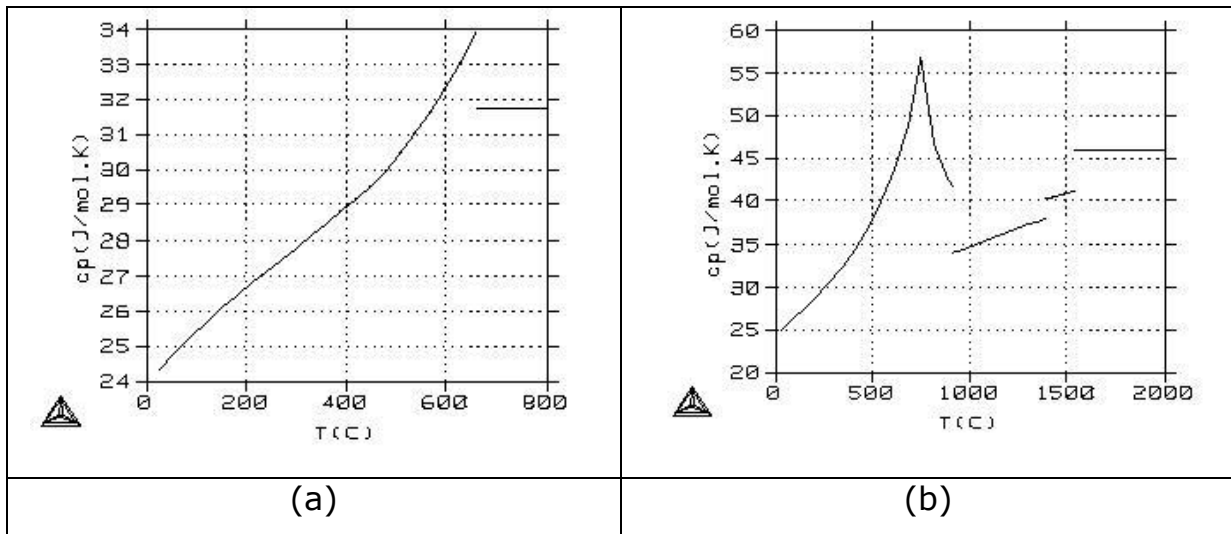
$$c_p = \frac{C_p}{n}$$

$$c_p = a + bT + cT^{-2} \quad (\text{cal/mol.K})^4$$

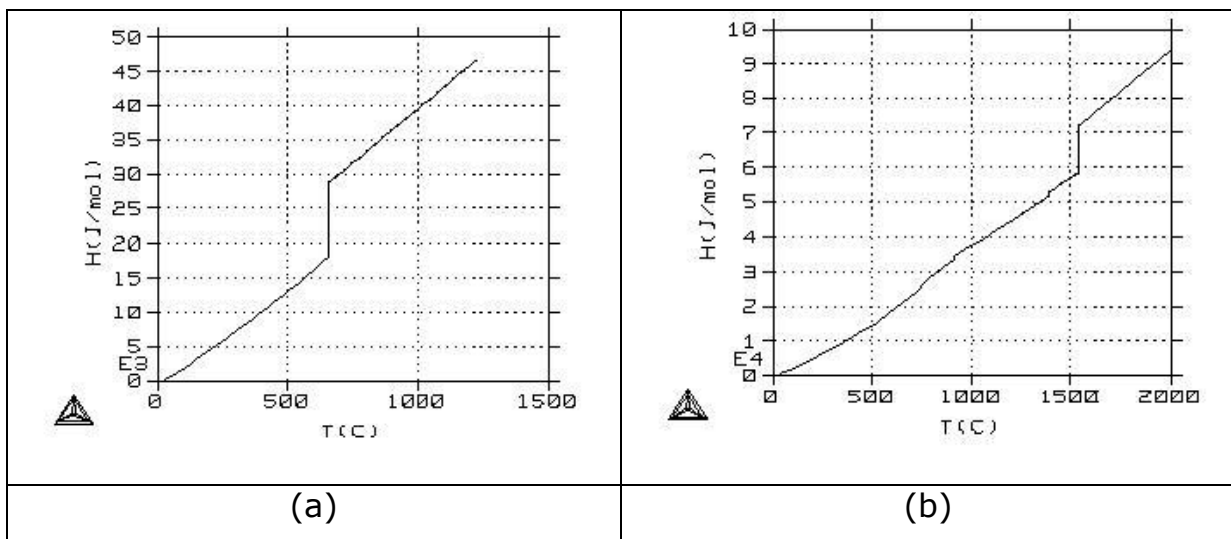
Elemento	C_p1000K (cal/mol.K)
Alumínio(Al)	7,90
Ferro(Fe)	10,68
Cobre(Cu)	6,91
Alumina(Al ₂ O ₃)	29,47
Sílica(quartzo)(SiO ₂)	16,34

NAS TRANSFORMAÇÕES DE FASE, c_p NÃO É DEFINIDO

⁴ Ultimamente tem-se aceito a equação $c_p = a + bT + cT^2 + dT^{-2}$, que é o polinômio recomendado por Kubaschewski



Variação do Cp do Al(a) e do Fe(b) com a temperatura (banco de dados SSOL)



Variação da entalpia do Al(a) e do Fe(b) com a temperatura (banco de dados SSOL)

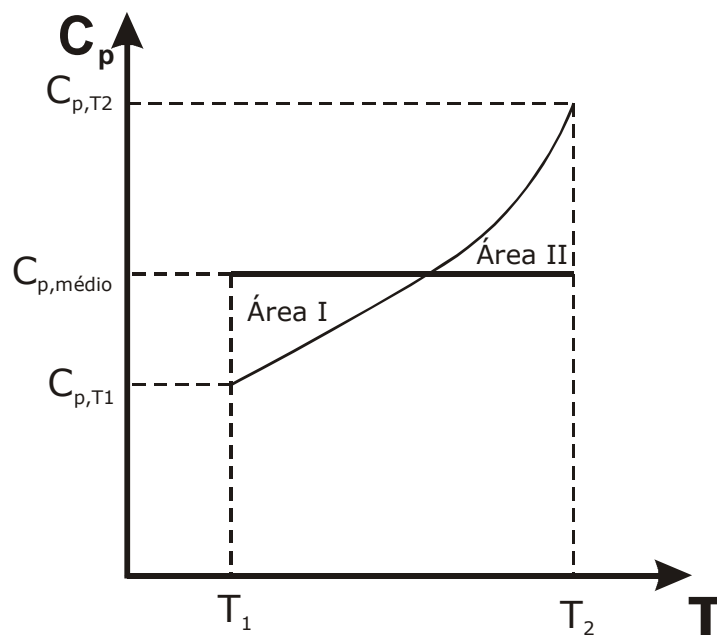
5. TERMOQUÍMICA

A aplicação da 1ª lei da termodinâmica para os sistemas de interesse em metalurgia

$$dH = c_p \cdot dT \Rightarrow \int_{T_1}^{T_2} dH = \int_{T_1}^{T_2} c_p \cdot dT = H_{T_2} - H_{T_1} = \Delta H$$

$$\Delta H = a(T_2 - T_1) + \frac{b}{2}(T_2^2 - T_1^2) - c(T_2^{-1} - T_1^{-1}) \text{ (cal/mol)}$$

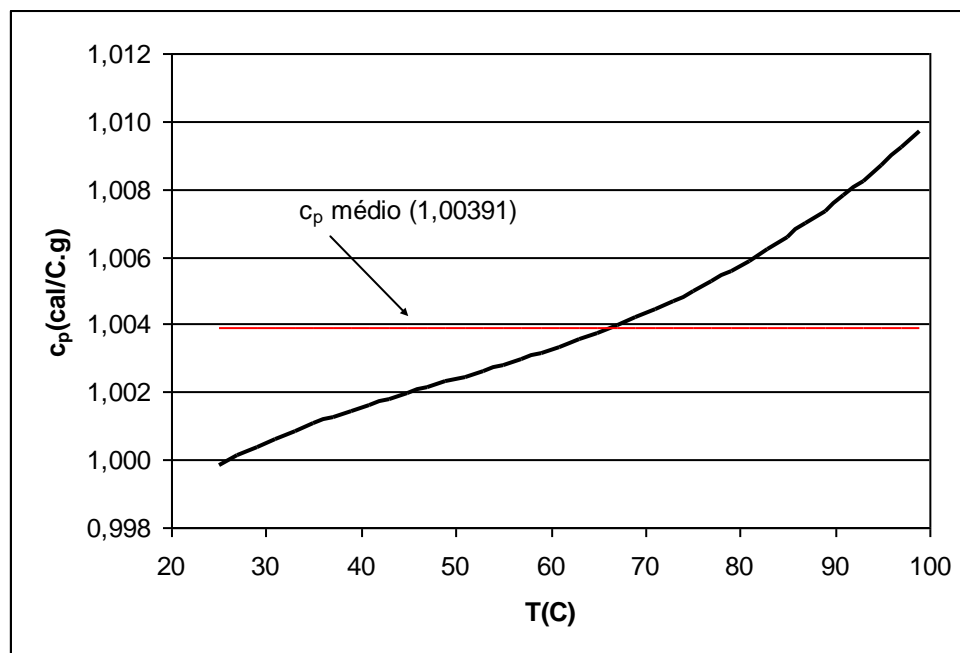
5.1. Capacidade térmica média



$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} c_p \cdot dT = \bar{c}_p \cdot \Delta T = \bar{c}_p \cdot (T_2 - T_1) \Rightarrow$$

$$\bar{c}_p = \frac{\Delta H}{\Delta T} = \frac{\int_{T_1}^{T_2} c_p \cdot dT}{(T_2 - T_1)}$$

Deve ser notado que as áreas AI e AII do gráfico devem ser próximas. Para exemplificar, calculando a capacidade térmica média da água líquida entre a temperatura ambiente (25°C) e o seu ponto normal de ebulição (100°C – temperatura do equilíbrio líquido/vapor a 1 atm de pressão), tem-se:

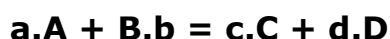


Variação do Cp da água líquida com a temperatura e o Cp médio correspondente

É facilmente observado na figura anterior que a capacidade térmica média da água líquida será, entre as temperaturas mencionadas, em torno de 1 (um), na unidade considerada (cal/°C.g) que é o valor de capacidade térmica comumente conhecida.

5.2. Entalpia das reações químicas

Para as reações químicas é a diferença entre a entalpia dos produtos (estado final) e a entalpia dos reagentes (estado inicial) que é o enunciado da **lei de Hess**.



$$\Delta H_{\text{reação}} = \mathbf{c.H_{C,(T,P)} + d.H_{D,(T,P)} - a.H_{A,(T,P)} - b.H_{B,(T,P)}}$$

Se $\Delta H < 0 \rightarrow$ **exotérmica**

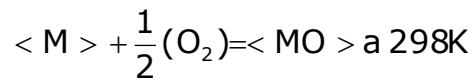
Se $\Delta H > 0 \rightarrow$ **endotérmica**

O valor absoluto de **H** para qualquer estado não é conhecido (somente variações podem ser medidas). Conseqüentemente, adota-se uma convenção ou referência que é atribuir o valor **zero** para as substâncias elementares puras (elementos químicos e gases mono e diatômicos a 1 atm) a 298 K (25°C).

O zero de entalpia é escolhido, normalmente, como sendo a entalpia do elemento puro, em sua fase mais estável, a temperatura de 25°C e pressão de 1 atm. Este estado é chamado de SER (**S**tandard **E**lement **R**eference) É importante lembrar que esta escolha é arbitrária e podem existir outras mais convenientes, em outros casos. Assim, no caso do ferro, por exemplo, tem-se:

$$H_{\text{Fe}}^{\text{SER}} = H_{\text{Fe}}^{\text{ccc},298\text{K},1\text{atm}} = 0$$

A variação de entalpia de uma reação química qualquer será:



$$\Delta H_{298}^{\circ} = H_{\langle MO \rangle, 298K} - H_{\langle M \rangle, 298K} - \frac{1}{2} H_{\langle O_2 \rangle, 298K}$$

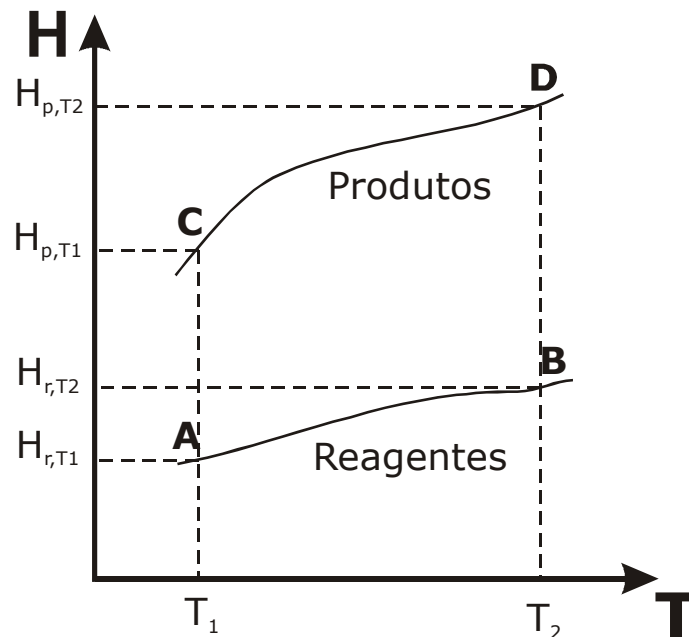
ou

$$\Delta H_{298}^{\circ} = \Delta H_{MO, 298}$$

5.3. Lei de Kirchoff

Tomando como exemplo a seguinte reação química genérica:

REAGENTES → PRODUTOS



$$\Delta H_{T1} = H_{p,T1} - H_{r,T1}$$

$$\Delta H_{A \rightarrow C} = \Delta H_{\text{reação}, T_1} = \Delta H_{A \rightarrow B} + \Delta H_{B \rightarrow D} + \Delta H_{D \rightarrow C}$$

$$\Delta H_{B \rightarrow D} = \Delta H_{\text{reação}, T_2}$$

$$\Delta H_{A \rightarrow B} = \int_{T_1}^{T_2} \sum c_{\text{Preagentes}} dT$$

$$\Delta H_{D \rightarrow C} = \int_{T_2}^{T_1} \sum c_{\text{Produtos}} dT$$

Portanto:

$$\Delta H_{T_1} = \int_{T_2}^{T_1} \sum c_{\text{Produtos}} \cdot dT + \Delta H_{T_2} + \int_{T_1}^{T_2} \sum c_{\text{Preagentes}} \cdot dT \Rightarrow$$

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} (\sum c_{\text{Produtos}} - \sum c_{\text{Preagentes}}) \cdot dT$$

Assim:

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta c_p \cdot dT$$

LEI DE KIRCHOFF

Deve ser observado que se entre as temperaturas T_1 e T_2 houverem transformações de fase, elas deverão ser consideradas assim como as variações de c_p com a temperatura. Por exemplo, se houver uma transformação de fase qualquer de um dos reagentes na temperatura T_t , a equação de Kirchoff ficará:

$$\Delta H_{T_1} = \int_{T_2}^{T_1} \sum c_{p_{\text{produtos}}} \cdot dT + \Delta H_{T_2} + \int_{T_1}^{T_t} \sum c_{p_{\text{reagentes}}} \cdot dT + \Delta H_{\text{transformação}} + \int_{T_t}^{T_2} \sum c'_{p_{\text{reagentes}}} \cdot dT$$

Uma regra prática para a realização do cálculo da variação a variação de entalpia de uma reação química em qualquer situação é:

- Levar todos os reagentes para uma temperatura de referência, normalmente 298K - ΔH_a ;
- Fazer a reação química na temperatura de referência - $\Delta H_b = \Delta H_{\text{reação}, 298K}$;
- Levar todos os produtos para as temperaturas reais - ΔH_c .

$$\Delta H_{\text{reação}} = \Delta H_a + \Delta H_b + \Delta H_c$$

5.4. Temperatura teórica de reação - temperatura teórica de chama – temperatura adiabática de chama

A temperatura teórica de reação (**TTR**) é a temperatura atingida pelos processos que ocorrem em condições adiabáticas. Isto significa que todo calor ou energia gerada pelas reações químicas do processo é transferido para os produtos. Para sistemas gasosos a TTR é chamada de temperatura teórica de chama (**TTC**) ou temperatura adiabática de chama.

6. SEGUNDA LEI DA TERMODINÂMICA

6.1. Processos espontâneos ou naturais

Num sistema duas situações podem ocorrer:

- Permanecer no estado em que se encontra → **reversível**;
- Mover para outro estado de acordo com a sua preferência. → **natural ou espontâneo** → **irreversível**

6.2. Entropia e a quantificação da irreversibilidade

$$\Delta S = \frac{q}{T}$$

Mas, pelo ciclo de Carnot:

$$\oint \frac{\partial q_{\text{rev}}}{T} = 0$$

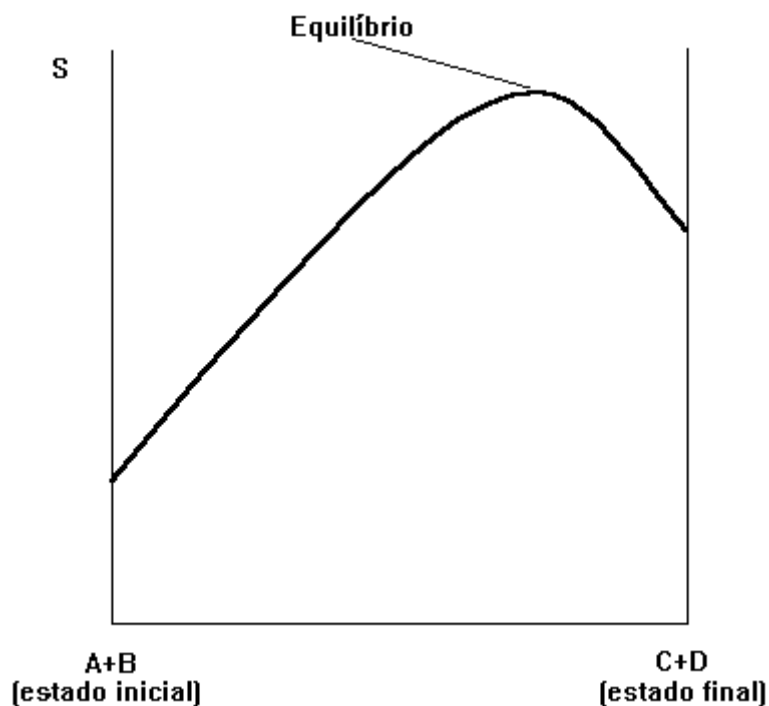
Portanto a entropia é uma propriedade de estado e conseqüentemente:

$$dS = \frac{\partial q_{\text{rev}}}{T}$$

- Enunciado de Clausius (fluxo de calor);
- Enunciado de Kelvin-Planck (conversão de calor em trabalho);
- A entropia é uma função de estado;
- A entropia em sistemas adiabáticos nunca pode decrescer;**

e. A entropia aumenta em processos adiabáticos irreversíveis ($dS > 0$) e permanece constante nos processos adiabáticos reversíveis ($dS = 0$).

6.3. A entropia como critério de equilíbrio



Para as transformações adiabáticas:

$\Delta S > 0 \rightarrow$ transformação possível
 $\Delta S = 0 \rightarrow$ equilíbrio
 $\Delta S < 0 \rightarrow$ transformação impossível

6.4. Dependência da temperatura e a 3ª lei da termodinâmica

Para um processo reversível:

$$dS = \frac{\delta q_{rev}}{T}$$

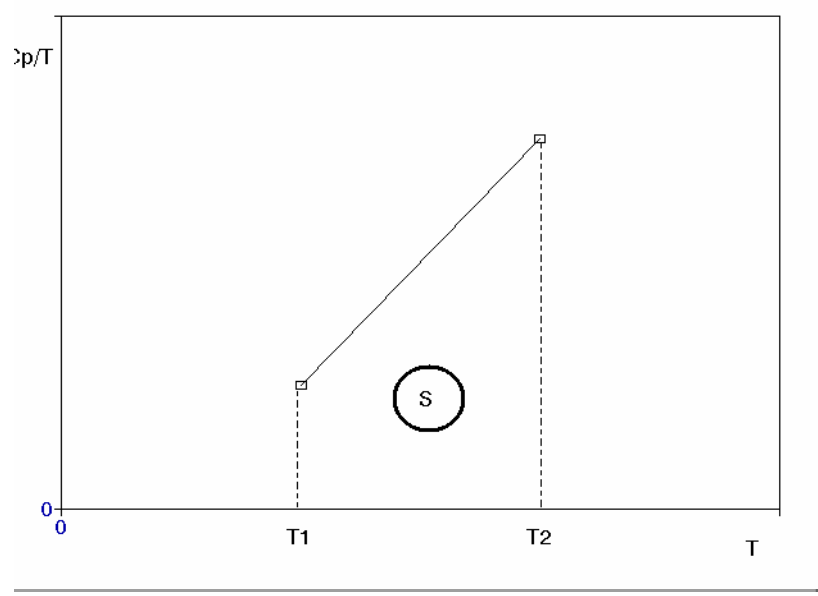
à pressão constante:

$$\delta q = dH = c_p \cdot dT$$

$$dS = c_p \cdot dT/T$$

ou

$$\Delta S = S(T_2, P) - S(T_1, P) = \int_{T_1}^{T_2} c_p \cdot \frac{dT}{T}$$



A qualquer temperatura, a entropia por mol de um sistema será:

$$S_T = S_o + \int_0^T \frac{c_p}{T} \cdot d\ln T = S_o + \int_0^T \frac{c_p}{T} \cdot \frac{dT}{T}$$

S_o = entropia a 0 K = zero → 3ª lei da

$$S_T = \int_0^T c_p \cdot d\ln T$$

Nas transformações isotérmicas das substâncias:

$$\Delta S_{tr} = \frac{\Delta H_{tr}}{T_{tr}}$$

Para reações químicas:

$$\Delta S = S_{\text{produtos}} - S_{\text{reagentes}}$$

Lei de Kirchoff:

$$\Delta S_{T_1} = \Delta S_{T_0} + \int_{T_0}^{T_1} \left(\frac{\Delta c_p \cdot dT}{T} \right)$$

7. CRITÉRIOS DE EQUILÍBRIO EM FUNÇÃO DA COMPOSIÇÃO DO SISTEMA

A combinação da 1ª lei com a 2ª lei resulta, para os processos reversíveis:

$$dE = T.dS - P.dV$$

Energia livre de Helmholtz (A), definida à volume constante

$$A = E - T.S$$

Note que $dA=0$ para os processos reversíveis e $\neq 0$ para os irreversíveis.

Energia livre de Gibbs (G), definida à pressão constante,

$$G = E + P.V - T.S = H - T.S$$

Da mesma forma, $dG=0$ para os processos reversíveis e $\neq 0$ para os irreversíveis.

Se G é função de:

$$G = G(T, P, n_1, n_2, \dots, n_k)$$

$$dG = -S.dT + V.dP + \sum_{i=1}^{i=n} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n, \dots} . dn_i$$

O termo dependente do número de moles do sistema é chamado de **potencial químico** e é designado como μ_i .

$$dG = -S.dT + V.dP + \sum_{i=1}^{i=n} \mu_i . dn_i$$

7. TERMODINÂMICA DOS GASES

Em sistemas fechados ($dn_i=0$), uma variação de estado isotérmica ($dT=0$) resulta:

$$dG = V.dP$$

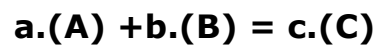
$$\therefore dG = \frac{R.T}{P}.dP \Rightarrow G(P_2, T) - G(P_1, T) = R.T.\ln \frac{P_2}{P_1}$$

$$G(P, T) = G^\circ(P^\circ, T) + R.T.\ln(P/P^\circ)$$

Para $P^\circ = 1 \text{ atm}$:

$$G = G^\circ + R.T.\ln P$$

7.1. Reações envolvendo gases



$$G_{\text{sist}} = n_A.G_A + n_B.G_B + n_C.G_C$$

$$\left(\frac{\partial G_{\text{sist}}}{\partial n_i} \right)_{T,P} = a \cdot G_A + b \cdot G_B - c \cdot G_C = 0 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow a \cdot G_A^0 + a \cdot R \cdot T \cdot \ln p_A + b \cdot G_B^0 + b \cdot R \cdot T \cdot \ln p_B - c \cdot G_C^0 - c \cdot R \cdot T \cdot \ln p_C = 0 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow c \cdot G_C^0 - a \cdot G_A^0 - b \cdot G_B^0 = -R \cdot T \cdot \ln \frac{p_C^c}{p_A^a \cdot p_B^b} \Rightarrow$$

$$\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K_p$$

$K_p \rightarrow$ constante de equilíbrio.

K depende somente da temperatura e do sistema considerado.

7.2. Efeito da temperatura em K_p

$$K_p = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{R \cdot T}\right) \Rightarrow$$

$$K_p = \exp\left(-\frac{\Delta H^\circ}{R \cdot T} + \frac{\Delta S^\circ}{R}\right)$$

Forma Integrada da equação de Van't Hoff

7.3. Efeito da pressão em K_p



$$K_P = \frac{p_C^c}{p_A^a \cdot p_B^b} = \frac{x_C^c \cdot P}{x_A^a \cdot P \cdot x_B^b \cdot P} = \frac{x_C^c}{x_A^a \cdot x_B^b} \cdot P^{(c-a-b)}$$

$$K_x = \frac{x_C^c}{x_A^a \cdot x_B^b} \text{ e } \Delta n = c - a - b$$

$$\therefore K_P = K_x \cdot P^{\Delta n}$$

Como K_P depende somente da temperatura:

$\Delta n < 0 \rightarrow K_x$ aumenta com o aumento da pressão total do sistema,

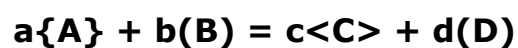
$\Delta n = 0 \rightarrow K_x$ é independente da variação da pressão total do sistema.

$\Delta n > 0 \rightarrow K_x$ diminui com o aumento da pressão total do sistema

8. TERMODINÂMICA DAS FASES CONDENSADAS

8.1. Conceito de atividade termodinâmica

atividade termodinâmica \rightarrow é a capacidade dessa substância em participar de uma reação química.



O equilíbrio poderá ser expresso por:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_{<C>}^c \cdot p_{(D)}^d}{a_{\{A\}}^a \cdot p_{(B)}^b}$$

$$K = \frac{a_{<C>}^c \cdot p_{(D)}^d}{a_{\{A\}}^a \cdot p_{(B)}^b}$$

Como no equilíbrio $\Delta G = 0$, teremos:

$$\Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_{<C>}^c \cdot p_{(D)}^d}{a_{\{A\}}^a \cdot p_{(B)}^b} = 0 \quad \text{ou} \quad K = \frac{a_{<C>}^c \cdot p_{(D)}^d}{a_{\{A\}}^a \cdot p_{(B)}^b} = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{R \cdot T}\right)$$

Se A e C forem substâncias condensadas puras, $a_i = 1$, então:

$$K = \frac{p_{(D)}^d}{p_{(B)}^b} = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{R \cdot T}\right)$$

8.2. Cálculo da variação de energia livre de Gibbs

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$$

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta c_p \cdot dT$$

$$\Delta S_T^\circ = \Delta S_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta c_p \cdot \frac{dT}{T}$$

$$\therefore \Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta c_p \cdot dT - T \cdot \Delta_{298}^\circ - T \cdot \int_{298}^T \Delta c_p \cdot \frac{dT}{T}$$

$$\Delta G_T^\circ = \Delta \tilde{H}_{298}^\circ - T \cdot \Delta \tilde{S}_{298}^\circ$$

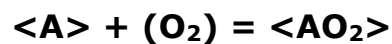
ou

$$\Delta G^\circ = A + B.T.\log T + C.T$$

Se há uma transformação de fase entre 298 K e T o valor de ΔG°_{tr} pode ser calculado da seguinte forma:

$$\Delta G^\circ_{tr} = \Delta H^\circ_{tr} - T.(\Delta S^\circ_{tr}/T_{tr})$$

8.3. Diagramas de Ellingham



No equilíbrio:

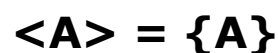
$$\Delta G^\circ = -R.T.\ln\left(\frac{1}{P_{O_2}}\right) = A + B.T$$

$$\Delta G_T = \Delta G_T^\circ + R.T.\ln(1/1) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \Delta G_T = \Delta G_T^\circ = A + B.T$$

8.4. Equação de Clausius-Clapeyron

Considerando uma reação de mudança de fase do tipo:



No equilíbrio:

$$G_{(l)} = G_{(s)}$$

$$dG_{(i)} = -S_{(i)} \cdot dT + V_{(i)} \cdot dP \Rightarrow$$

$$\Rightarrow -S_{(l)} \cdot dT + V_{(l)} \cdot dP = -S_{(s)} \cdot dT + V_{(s)} \cdot dP$$

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{eq} = \frac{S_{(s)} - S_{(l)}}{V_{(s)} - V_{(l)}} = \frac{\Delta S_{(l \rightarrow s)}}{\Delta V_{(l \rightarrow s)}}$$

Ou:

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{eq} = \frac{\Delta H}{T \cdot \Delta}$$

Equação de Clausius-Clapeyron

$$V_{cond} \ll V_{vapor}$$

$$\Delta V = V_{vapor}$$

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{eq} = \frac{P \cdot \Delta}{R \cdot T^2} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{dP}{P} = \frac{\Delta H}{R \cdot T^2} \cdot dT \Rightarrow$$

$$\Rightarrow d \ln P = \frac{\Delta H}{R \cdot T^2} \cdot dT$$

A integração da equação resulta:

$$\ln P = -\frac{\Delta H}{R \cdot T} + \text{constante}$$

Desenvolvendo:

$$\log P = \frac{A}{T} + B \cdot \log T + C$$

Observação: 1 cal = 43,31 cm³.atm

8. CRITÉRIOS DE EQUILÍBRIO EM FUNÇÃO DA COMPOSIÇÃO DO SISTEMA

A combinação da 1ª lei com a 2ª lei resulta:

$$dE = T \cdot dS - P \cdot dV$$

Energia livre de Helmholtz (A), definida à volume constante

$$A = E - T \cdot S$$

Energia livre de Gibbs (G), definida à pressão constante,

$$G = E + P \cdot V - T \cdot S = H - T \cdot S$$

8.1. Variação da composição química do sistema - potencial químico (sistemas abertos)

$$G = G(T, P, n_1, n_2, \dots, n_k)$$

$$dG = -S.dT + V.dP + \sum_{i=1}^{i=n} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n,\dots} .dn_i$$

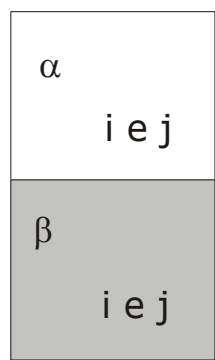
O termo dependente do número de moles do sistema é chamado de **potencial químico** e é designado como μ_i .

$$dG = -S.dT + V.dP + \sum_{i=1}^{i=n} \mu_i .dn_i$$

Considerando um processo isotérmico e isobárico:

$$dG = \sum_{i=1}^{i=n} \mu_i .dn_i$$

A energia livre de um sistema constituído de 2 fases e dois componentes será:



$$G_{\text{sistema}} = G^{\alpha} + G^{\beta}$$

ou

$$dG_{\text{sistema}} = dG^{\alpha} + dG^{\beta}$$

Considerando que i é o soluto:

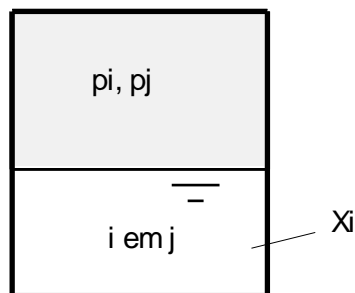
$$dG_{\text{sistema}} = dG_i^\alpha + dG_i^\beta = \mu_i^\alpha \cdot dn_i^\alpha + \mu_i^\beta \cdot dn_i^\beta$$

mas, $dn_i^\alpha = -dn_i^\beta$ e no equilíbrio $dG_{\text{sistema}} = 0$. Assim:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$$

Isto significa que, no equilíbrio químico, os potenciais químicos da espécie química i devem ser iguais em todas as fases do sistema.

9. TERMODINÂMICA DAS SOLUÇÕES



No equilíbrio,

$$G_{i,(gás)} = G_{i,(cond)} = \mu_{i,(cond)}$$

Mas,

$$G_{i,(gás)} = R.T.\ln p_i$$

Dessa forma, na fase condensada:

$$\mu_{i,(cond)} = R.T.\ln p_i$$

O trabalho de mudança de estado, de uma referência (*) para o estado real é representado por:

$$\dot{i}_{(na\ refer\ência)} = \dot{i}_{(no\ estado\ real)}$$

$$\Delta G_i = G_i - G_i^* = R.T.\ln \frac{p_i}{p_i^*}$$

A relação p_i/p_i^* é definida como **atividade termodinâmica** tomando como referência a concentração x_i^* de i em j. Assim:

$$a_i = \frac{p_i}{p_i^*}$$

ou $a_i = \exp\left(\frac{G_i - G_i^*}{R.T}\right)$

mas,

$$p_i = x_i \cdot P_{Total}$$

Então:

$$a_i = \frac{x_i \cdot P_{Total}}{x_i^* \cdot P_{Total}} = \frac{x_i}{x_i^*}$$

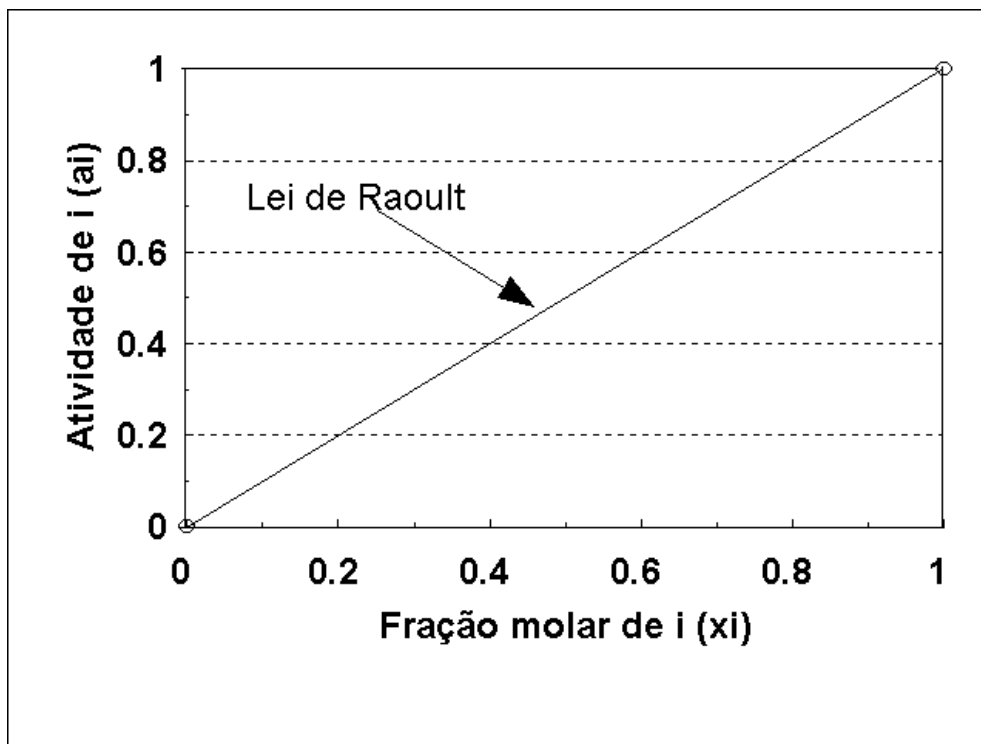
Onde x_i e x_i^* são as concentrações de i na solução i/j. Se a referência adotada for a substância pura, teremos:

$$a_i = \frac{p_i}{p_i^\circ} = \frac{x_i}{x_i^\circ}$$

Onde p_i° é a pressão de vapor do elemento i puro. Portanto:

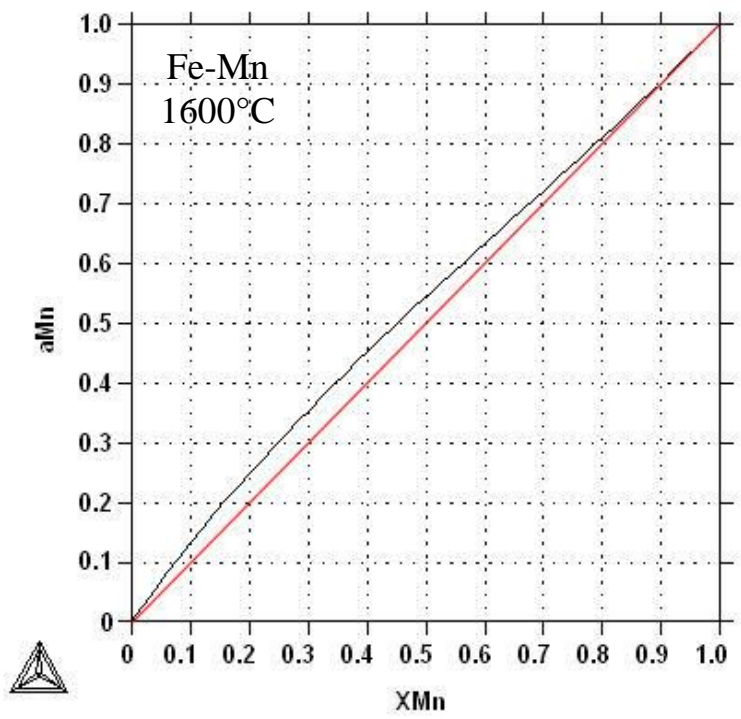
$a_i = X_i$

Lei de Raoult



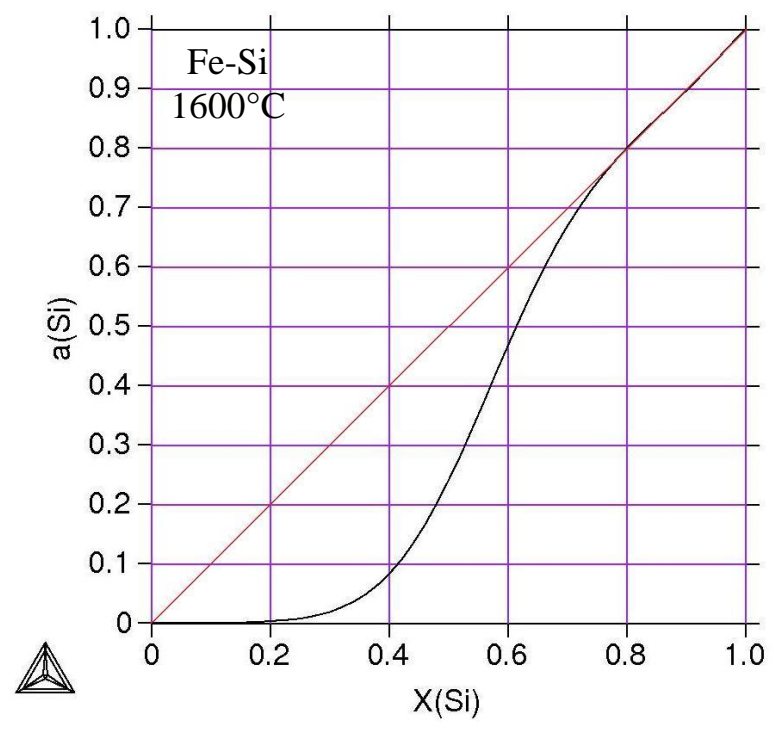
As soluções que seguem a lei de Raoult são chamadas de soluções ideais. Poucas soluções têm tal comportamento mas algumas soluções são ideais em intervalos de composição. Normalmente há desvios da idealidade. Esses desvios podem ser negativos ($a_i < x_i$) ou positivos ($a_i > x_i$). Vale lembrar que uma mesma solução pode ter desvio negativo e positivo dependendo da composição química. Observa-se que a solução Fe-Mn,

sempre considerada ideal⁵, tem um leve desvio positivo. Já as soluções Fe-Si e Fe-Cu têm fortes desvios negativo e positivo, respectivamente.

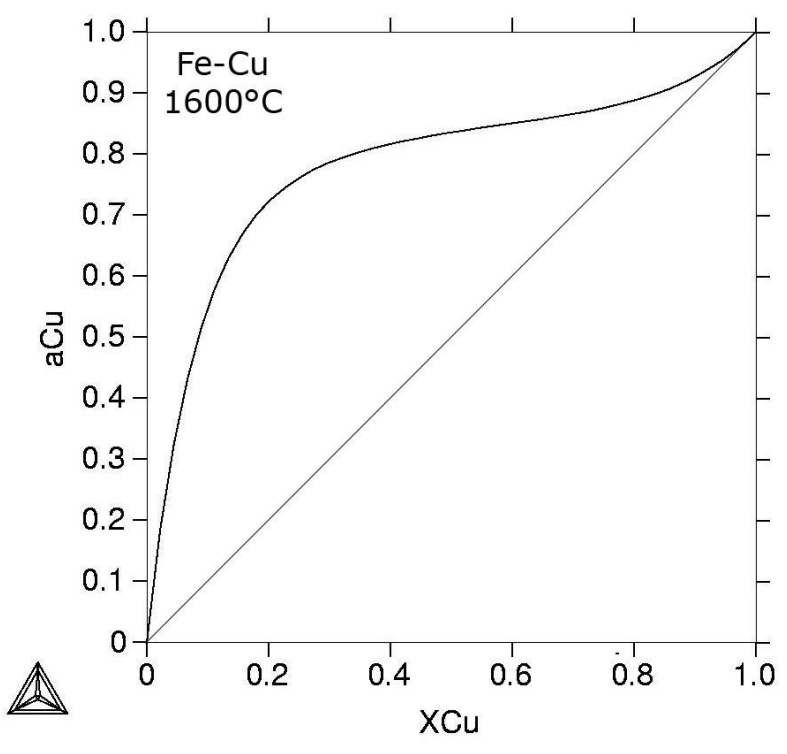


(a)

⁵ Há um ditado que diz: “A única solução ideal é a Nb-Cb”



(b)

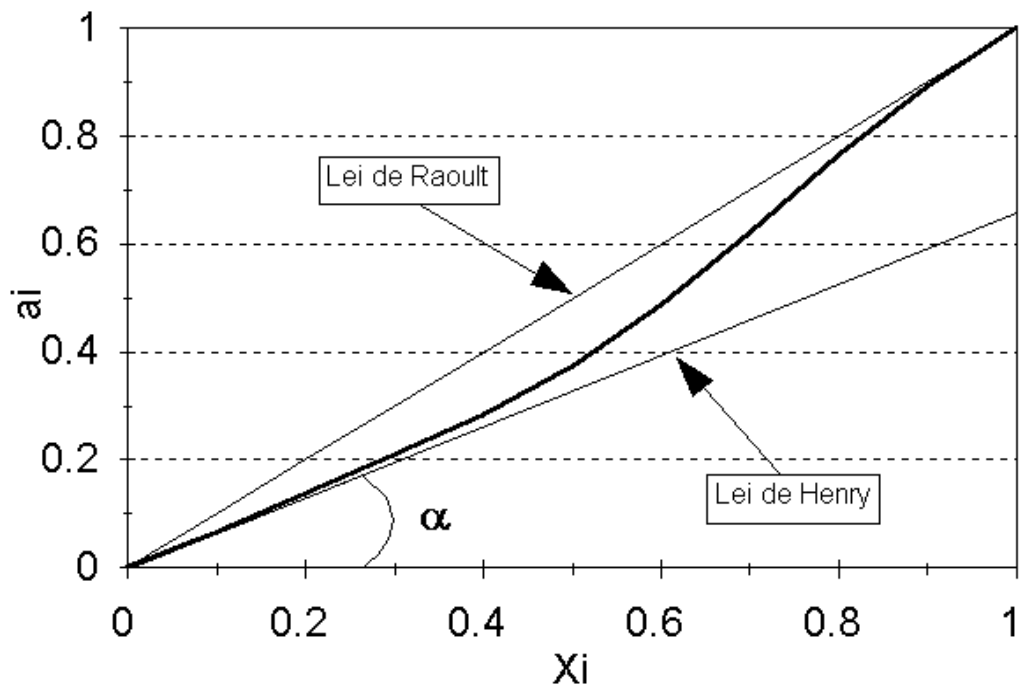


(c)

Uma boa parte das soluções de interesse tecnológico tem baixa concentração de soluto. Dessa forma, pode-se linearizar o trecho inicial da curva de atividade pela tangente à curva em $X_i = 0$. A variação da atividade com a composição segue uma equação do 1º grau onde o coeficiente angular é denominado **coeficiente de atividade raoultiano**⁶ (γ_i°). Essa equação é chamada de **lei de Henry**.

$$a_i = \gamma_i^\circ \cdot x_i$$

Graficamente tem-se:



⁶ Em alguns livros textos ele é também denominado de *henriano*

SOLUÇÃO/DESVIO	γ°_i
real/positivo	>1
Ideal	1
real/negativo	<1

Os valores do coeficiente de atividade raoultiano das soluções de interesse tecnológico estão normalmente tabelados.

Vale mencionar que a medida que a concentração de soluto cresce aumenta a diferença entre a atividade prevista pela lei de Henry e a curva real de atividade. O único ponto de contato da curva de atividade e a lei de Henry está em $X_i=0$. Isto significa que há um intervalo de composição que a lei de Henry é válida que é justamente onde a solução pode ser considerada **infinitamente diluída**.

A infinita diluição pode ser caracterizada pela inexistência de interações soluto-soluto, ou seja, há somente interações soluto-solvente e solvente-solvente.

O intervalo de validade da lei de Henry depende da solução considerada e depende também do grau de precisão necessário para os cálculos termodinâmicos. É possível verificar nas curvas de atividade que com altas concentrações de soluto a solução se aproxima da lei de Raoult, ou seja, há um intervalo de validade da lei de Henry e também um intervalo de validade da lei de Raoult. De maneira geral, o intervalo de validade da lei de Henry para o soluto é o intervalo de validade da lei de Raoult para o solvente e vice e versa.

É claro que outros valores de coeficiente de atividade raoultiano podem ser obtidos em outras concentrações de soluto, ou seja, quando a solução não é infinitamente diluída. Nestes casos o coeficiente de atividade é designado com sendo γ_i .

9.1. Grandezas molares parciais

Considerando uma função termodinâmica extensiva qualquer Z' , pode-se descrevê-la como:

$$Z' = f(T, P, n_1, n_2, \dots, n_n)$$

A diferencial total da função será:

$$dZ' = \left(\frac{\partial Z'}{\partial T} \right)_{P, n_1, n_2, \dots, n_n} .dT + \left(\frac{\partial Z'}{\partial P} \right)_{T, n_1, n_2, \dots, n_n} .dP +$$

$$+ \left(\frac{\partial Z'}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_2, \dots, n_n} .dn_1 + \left(\frac{\partial Z'}{\partial n_2} \right)_{T, P, n_1, \dots, n_n} .dn_2 + \dots + \left(\frac{\partial Z'}{\partial n_n} \right)_{T, P, n_1, n_2, \dots, n_{n-1}} .dn_n$$

Pode-se agora introduzir uma nova quantidade termodinâmica chamada de **quantidade molar parcial** (\bar{Z}'_i). Assim

$$\bar{Z}'_i = \left(\frac{\partial Z'}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_1, \dots, n_{i-1}}$$

A quantidade molar parcial é a variação da propriedade Z' quando uma quantidade infinitesimal do componente i se agrega ao sistema com todas as outras variáveis constantes⁷.

Para um sistema a P e T constantes:

$$Z' = \sum n_i \bar{Z}'_i \text{ ou } dZ' = \sum dn_i \bar{Z}'_i$$

⁷ Essa condição é possível quando se agrega uma quantidade pequena de i num sistema muito grande

Para um tamanho de sistema fixo (por mol de sistema - n_t):

$$\frac{Z'}{n_t} = \sum \frac{n_i}{n_t} \cdot \bar{Z}_i \text{ ou } Z = \sum X_i \cdot \bar{Z}_i$$

Aplicando para as propriedades termodinâmicas de interesse, temos:

$$\begin{aligned} H &= X_1 \cdot \bar{H}_1 + X_2 \cdot \bar{H}_2 + \dots + X_n \cdot \bar{H}_n \\ S &= X_1 \cdot \bar{S}_1 + X_2 \cdot \bar{S}_2 + \dots + X_n \cdot \bar{S}_n \\ G &= X_1 \cdot \bar{G}_1 + X_2 \cdot \bar{G}_2 + \dots + X_n \cdot \bar{G}_n \end{aligned}$$

Onde \bar{G}_i também é chamado de potencial químico (μ_i) como já mencionado anteriormente. Dessa forma:

$$a_i = \exp\left[\frac{(\bar{G}_i - G_i^\circ)}{R.T}\right] \Rightarrow \bar{G}_i = G_i^\circ + R.T.\ln a_i$$

ou

$$d\bar{G}_i = R.T.d\ln a_i$$

Pode-se demonstrar facilmente que:

$$\sum X_i \cdot d\bar{Z}_i = 0$$

Equação de Gibbs-Duhem

Assim para as funções termodinâmicas de interesse:

$$\begin{aligned} X_1 \cdot d\bar{H}_1 + X_2 \cdot d\bar{H}_2 + \dots + X_n \cdot d\bar{H}_n &= 0 \\ X_1 \cdot d\bar{S}_1 + X_2 \cdot d\bar{S}_2 + \dots + X_n \cdot d\bar{S}_n &= 0 \\ X_1 \cdot d\bar{G}_1 + X_2 \cdot d\bar{G}_2 + \dots + X_n \cdot d\bar{G}_n &= 0 \end{aligned}$$

Considerando agora uma solução binária A-B:

$$Z = X_A \cdot \bar{Z}_A + X_B \cdot \bar{Z}_B$$

Diferenciando a equação anterior tem-se:

$$dZ = X_A \cdot d\bar{Z}_A + X_B \cdot d\bar{Z}_B + dX_A \cdot \bar{Z}_A + dX_B \cdot \bar{Z}_B$$

Pela equação de Gibbs-Duhem $X_A \cdot d\bar{Z}_A + X_B \cdot d\bar{Z}_B = 0$, portanto:

$$dZ = dX_A \cdot \bar{Z}_A + dX_B \cdot \bar{Z}_B$$

ou

$$\frac{dZ}{dX_A} = \bar{Z}_A + \frac{d(1 - X_A)}{dX_A} \cdot \bar{Z}_B = \bar{Z}_A - \bar{Z}_B \Rightarrow$$

$$\Rightarrow X_B \cdot \frac{dZ}{dX_A} = X_B \cdot \bar{Z}_A - X_B \cdot \bar{Z}_B = X_B \cdot \bar{Z}_A - (Z - X_A \cdot \bar{Z}_A)$$

Portanto:

$$\bar{Z}_A = Z + X_B \cdot \frac{dZ}{dX_A}$$

e

$$\bar{Z}_B = Z + X_A \cdot \frac{dZ}{dX_B}$$

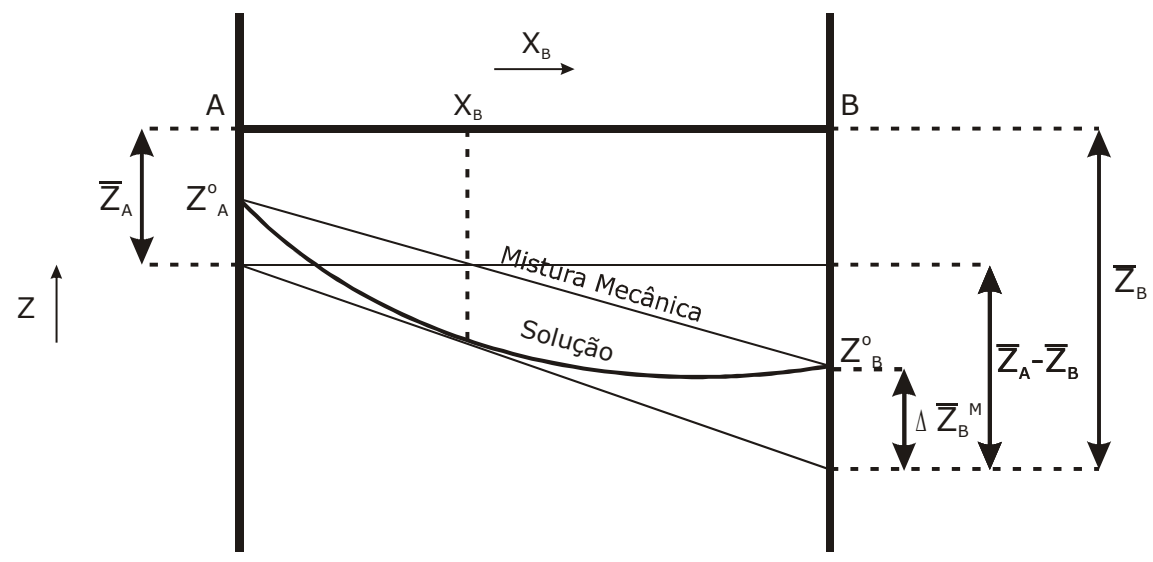
Dessa forma:

$$\bar{Z}_A - X_B \cdot \frac{dZ}{dX_A} = \bar{Z}_B - X_A \cdot \frac{dZ}{dX_B} \Rightarrow \bar{Z}_A - \bar{Z}_B = X_B \cdot \frac{dZ}{dX_A} - \frac{dZ}{dX_B} + X_B \cdot \frac{dZ}{dX_B}$$

Mas $\frac{dZ}{dX_A} = -\frac{dZ}{dX_B}$, portanto:

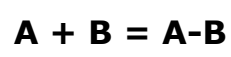
$$\begin{aligned} \bar{Z}_A - \bar{Z}_B &= \frac{dZ}{dX_A} \\ \text{e} \\ \bar{Z}_B - \bar{Z}_A &= \frac{dZ}{dX_B} \end{aligned}$$

Em conseqüência, a tangente da curva Z versus X_i indica os valores de \bar{Z}_A e \bar{Z}_B como se segue:



9.2. Funções de mistura

A reação que representa a formação de uma solução binária A-B é:



A variação de uma propriedade termodinâmica qualquer para a transformação considerada será:

$$\Delta Z = Z_{\text{solução real}} - Z_{\text{mistura mecânica}} = \Delta Z^M$$

A variação ΔZ^M é chamada de propriedade:

- De formação da solução
- De mistura
- Integral de mistura
- Integral relativa

$$\Delta Z^M = (X_A \bar{Z}_A + X_B \bar{Z}_B) - (X_A Z_A^\circ + X_B Z_B^\circ) = X_A (\bar{Z}_A - Z_A^\circ) + X_B (\bar{Z}_B - Z_B^\circ)$$

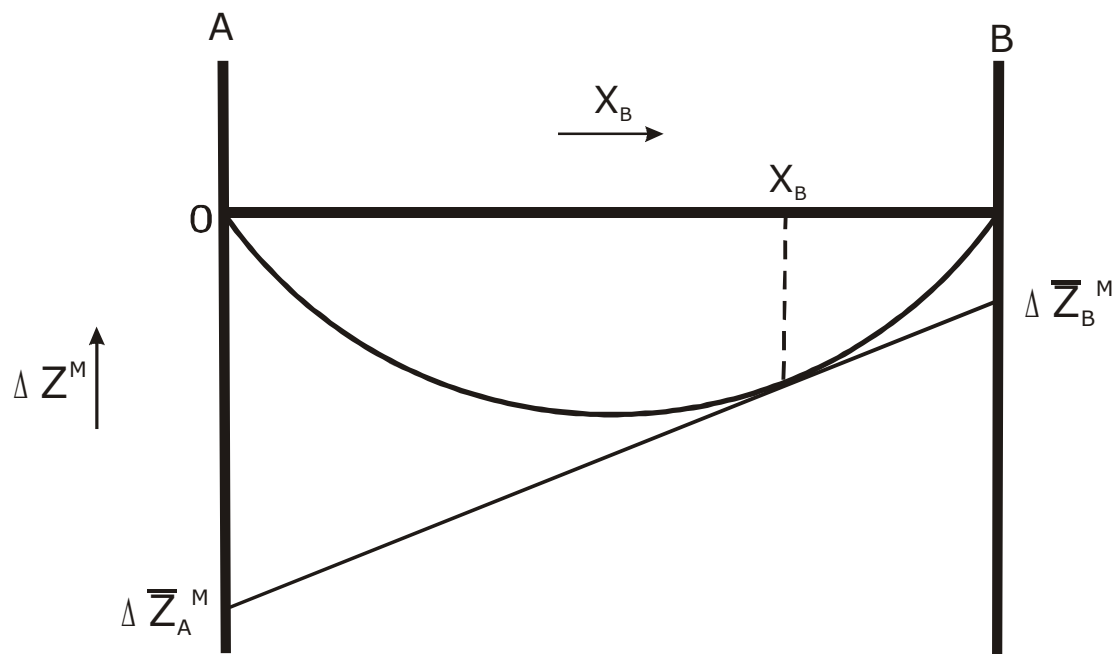
O termo $\bar{Z}_i - Z_i^\circ$ é conhecido como *propriedade molar parcial de mistura* ou *propriedade molar parcial relativa* (\bar{Z}_i^M ou $\Delta \bar{Z}_i^M$ ou simplesmente $\Delta \bar{Z}_i$). Assim:

$$\Delta Z^M = X_A \bar{Z}_A^M + X_B \bar{Z}_B^M$$

Para a energia livre de Gibbs teremos (lembrando que vale para as demais propriedades termodinâmicas):

$$\Delta G^M = X_A \bar{G}_A^M + X_B \bar{G}_B^M$$

Graficamente tem-se:



Mas: $\bar{G}_i = G_i^\circ + R.T.\ln a_i$, portanto:

$$\Delta G^M = X_A.R.T.\ln a_A + X_B.R.T.\ln a_B \Rightarrow$$

$$\Delta G^M = R.T.(X_A.\ln a_A + X_B.\ln a_B)$$

Conseqüentemente, para uma solução ideal ($a_i = X_i$):

$$\Delta G^{M,ideal} = R.T.(X_A.\ln X_A + X_B.\ln X_B)$$

Vale lembrar que $\left(\frac{\partial G^M}{\partial P}\right)_T = V^M$ e $\left(\frac{\partial(G^M/T)}{\partial T}\right)_P = H^M$.

Portanto, como a composição (X_i) não varia nem com a temperatura nem com a pressão:

$$V^{M,ideal} = 0 \text{ e } H^{M,ideal} = 0$$

Dessa forma:

$$\Delta S^{M,ideal} = -R.(X_A \cdot \ln X_A + X_B \cdot \ln X_B)$$

Sendo válidas as propriedades molares parciais relativas.

9.3. Propriedades de excesso

As propriedades das soluções reais diferem, obviamente, das propriedades das soluções ideais. Quando essa diferença não é substancial, é conveniente considerar um desvio da idealidade. Dessa forma, a propriedade de uma solução real será calculada como a soma da propriedade de uma solução ideal com uma propriedade de excesso. Assim:

$$Z^{M,real} = Z^{M,ideal} + Z^{excesso}$$

ou

$$Z^E = Z^M - Z^{M,id} \text{ e } Z_i^E = Z_i^M - Z_i^{M,id}$$

Para uma solução real ($a_i = \gamma_i^0 \cdot x_i$), tem-se que:

$$\Delta G^{M,real} = R.T.(X_A \cdot \ln \gamma_A^0 + X_B \cdot \ln \gamma_B^0)$$

Portanto:

$$\Delta G^{M,real} = R.T.(X_A \cdot \ln \gamma_A^0 + X_B \cdot \ln \gamma_B^0) + R.T.(X_A \cdot \ln X_A + X_B \cdot \ln X_B)$$

Dessa forma:

$$\Delta G^E = R.T.(X_A \cdot \ln \gamma_A^o + X_B \cdot \ln \gamma_B^o)$$

e

$$G_i^E = R.T. \ln \gamma_i^o$$

Para as demais propriedades tem-se:

$$S_i^E = S^M - S^{M,id} = -R \ln a_i - R.T.(\partial \ln a_i / \partial T)_p + R \ln X_i$$

e

$$H_i^E = H^M - H^{M,id} = H^M$$

9.4. Soluções regulares

São soluções reais que têm pequenos desvios da lei de Raoult, principalmente quando as diferenças de tamanhos atômicos não são substanciais e quando não há fortes interações entre eles. Este conceito foi formulado por Hildebrand em 1929 que definiu hipoteticamente que as soluções regulares são aquelas que a entropia de mistura é a mesma das soluções ideais. Para uma solução binária tem-se, então:

$$\Delta S^{M,reg} = -R.(X_A \cdot \ln X_A + X_B \cdot \ln X_B)$$

Mas para uma solução qualquer

$$\Delta G^M = R.T.(X_A \cdot \ln a_A + X_B \cdot \ln a_B)$$

E, conseqüentemente

$$\Delta H^{M,reg} = R.T.(X_A \cdot \ln \gamma_A + X_B \cdot \ln \gamma_B)$$

As funções de excesso ficam sendo:

$$\Delta G^{E,reg} = R.T.(X_A \cdot \ln \gamma_A + X_B \cdot \ln \gamma_B)$$

e

$$\Delta S^{E,reg} = 0$$

Conseqüentemente,

$$\Delta H^{E,reg} = R.T.(X_A \cdot \ln \gamma_A + X_B \cdot \ln \gamma_B)$$

Sempre valendo o mesmo raciocínio para as propriedades molares parciais relativas. Assim⁸:

$$\Delta \bar{H}_i^{M,reg} = R.T. \ln \gamma_i \Rightarrow \gamma_i = \exp\left(\frac{\Delta \bar{H}_i^{M,reg}}{R.T}\right)$$

e

$$\Delta \bar{S}_i^{M,reg} = -R. \ln X_i$$

Utilizando as equações de Margules desenvolvidas em 1895 através de séries de potência, pode-se introduzir a **função α** ⁹ que é **independente da composição química para as soluções regulares.**

Dessa forma:

$$\ln \gamma_i = \alpha \cdot X_j^2$$

⁸ Algumas das energias livres de dissolução a 1% foram calculadas baseadas no modelo de soluções regulares

⁹ A função α é também definida como sendo igual a Ω/RT . Ω é o coeficiente das equações de Margules

e

$$\Delta G^{E,reg} = \Delta H^{E,reg} = R.T.\alpha.X_A.X_B$$

De maneira que:

$$\Delta G^{M,reg} = R.T.(X_A.\ln X_A + X_B.\ln X_B) + R.T.\alpha.X_A.X_B$$

Definindo Ω como a energia de interação que correspondente à diferença entre a energia de atração do par A-B e a média das energias de atração das interações entre os pares A-A e B-B:

$$\Omega = \text{energia de interação} \approx [E_{AB} - 1/2 (E_{AA} + E_{BB})] = \alpha.R.T$$

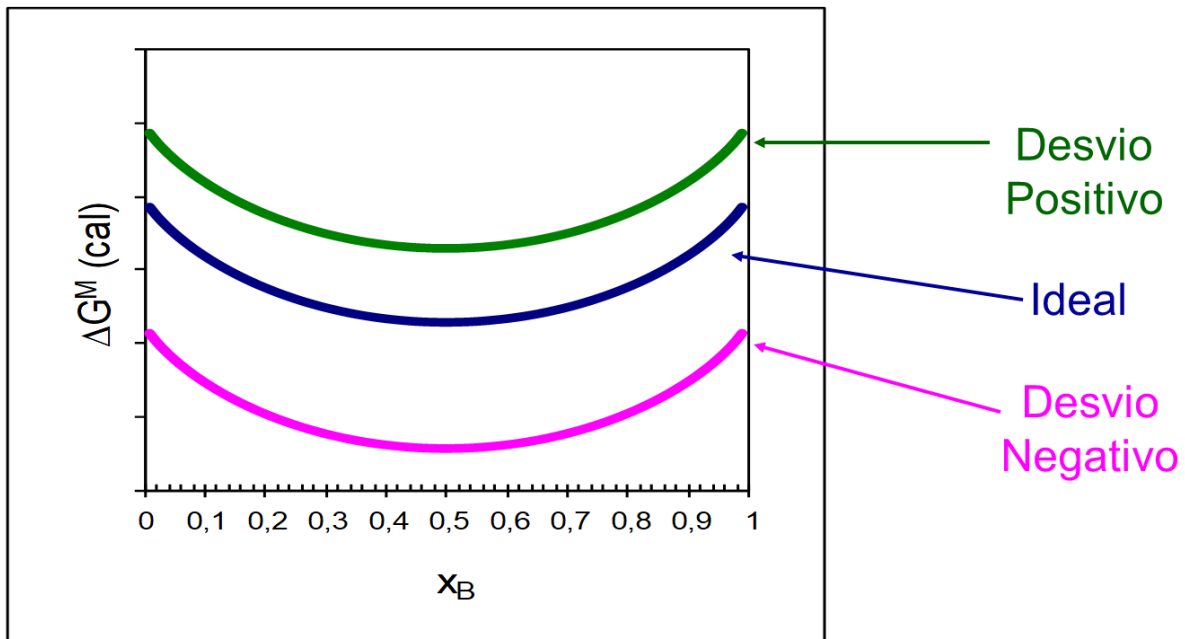
O parâmetro de interação W pode ser dependente ou não da T (por exemplo, $\Omega = A + B.T$). Ele pode ser ainda ajustado matematicamente às soluções através de uma série de potências do tipo REDLICH-KIESTER. Dessa forma, a energia livre de Gibbs de excesso ficaria:

$$\Delta G^E = X_A.X_B.\sum L_V^T.(X_A - X_B)^v$$

Se $v=0$, a solução é chamada de estritamente regular. Assim:

$$\Delta G^E = L_0^T.X_A.X_B = \Omega.X_A.X_B$$

Graficamente tem-se:



Para $v=1$ e $v=2$, as soluções são denominadas sub-regular e sub-sub-regular, respectivamente.

Considerando a unicamente a fase em uma solução estritamente regular, tem-se:

$$\Delta G^{M,reg} = R.T.(X_A \cdot \ln X_A + X_B \cdot \ln X_B) + \Omega \cdot X_A \cdot X_B = G^{fase} + G^{MM}$$

Mas

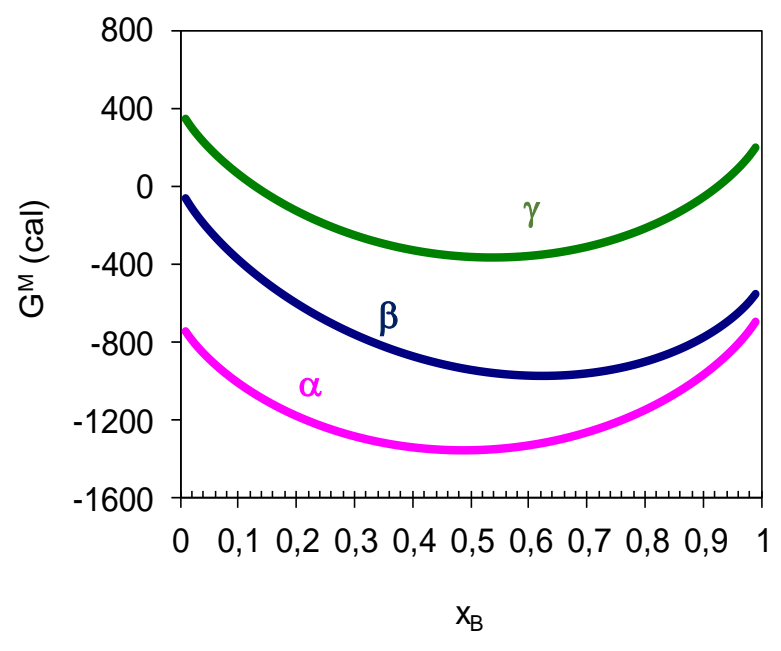
$$G^{MM} = X_A \cdot G_A^o + X_B \cdot G_B^o$$

Ou seja:

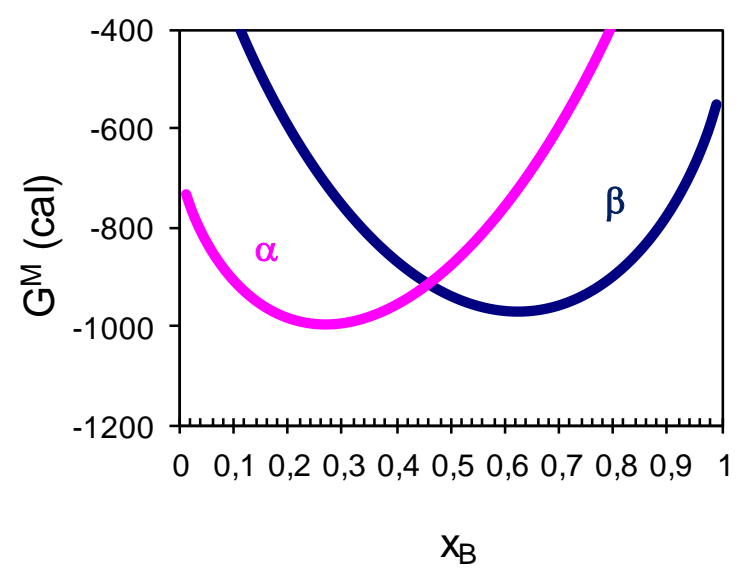
$$G^{fase} = X_A \cdot G_A^o + X_B \cdot G_B^o + R.T.(X_A \cdot \ln X_A + X_B \cdot \ln X_B) + \Omega^{fase} \cdot X_A \cdot X_B$$

Se há mais de uma fase estável no sistema, dependendo da temperatura e composição química, pode-se analisar graficamente as

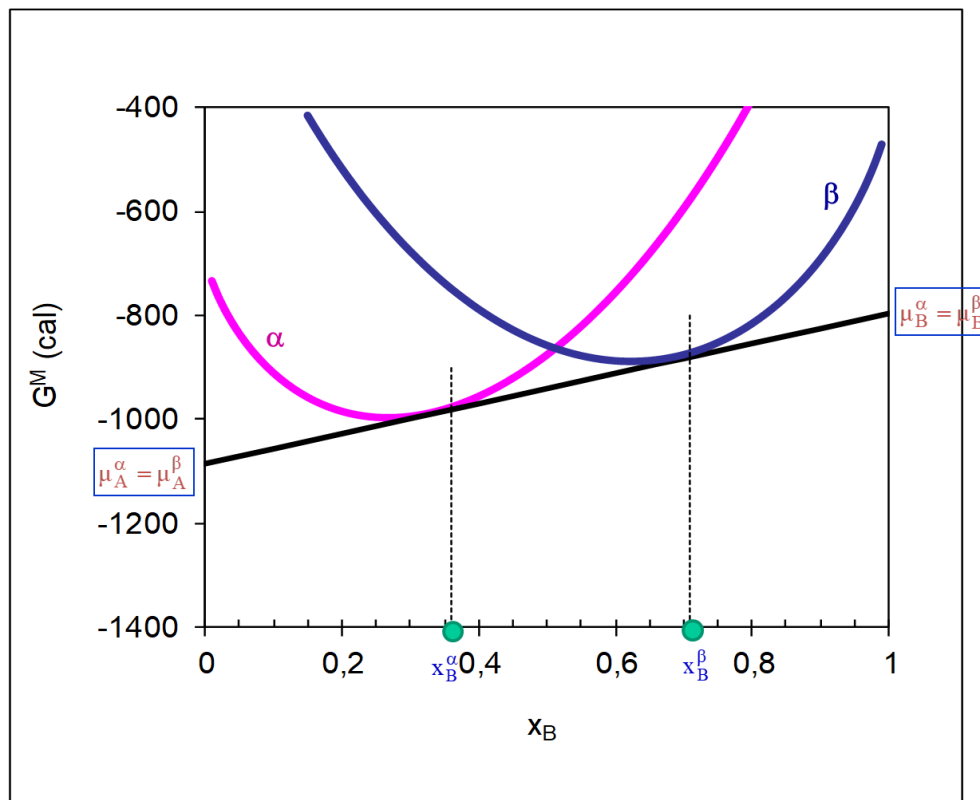
estabilidades relativas das fases. Dessa forma, quando na temperatura T_1 somente a fase α é estável:



Quando há mais de uma fase estável na temperatura o diagrama de energia livre das fases pode se apresentar da seguinte forma:



Deve ser observado na figura anterior que a condição de equilíbrio para as duas fases somente é atendida quando os potenciais químicos das espécies químicas nas fases são igualados. Esta condição acontece somente na tangente comum das curvas de energia livre.



Nota-se ainda na figura anterior que entre as composições x_B^α e x_B^β , as misturas mecânicas de a e b têm energias livres menores que as das fases na composição. Fora deste intervalo de composição química as fases de menor energia livre são mais estáveis.

9.5. Integração da equação de Gibbs-Duhem

Como já apresentado, a equação de Gibbs-Duhem tem a seguinte forma:

$$\sum X_i \cdot d\bar{Z}_i = 0$$

Para uma solução binária A-B, temos:

$$X_A \cdot d\bar{Z}_A + X_B \cdot d\bar{Z}_B = 0$$

Rearranjando a equação anterior resulta:

$$d\bar{Z}_B = -\frac{X_A}{X_B} \cdot d\bar{Z}_A$$

Integrando, tem-se:

$$\int_{X_B=1}^{X_B} d\bar{Z}_B = (\bar{Z}_B)_{X_B} - (\bar{Z}_B)_{X_B=1} = - \int_{X_B=1}^{X_B} \frac{X_A}{X_B} \cdot d\bar{Z}_A$$

Isto significa que de posse dos dados termodinâmicos em função da composição de um dos componentes da solução binária, é possível determinar os dados do outro componente (\bar{Z}_B) através da área sobre a curva X_A/X_B versus \bar{Z}_A .

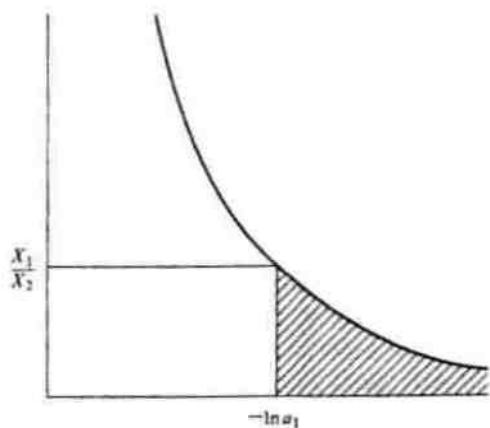
Sabendo que $d\bar{G}_i = RT d \ln a_i$, então:

$$(\ln a_B)_{X_B} - (\ln a_B)_{X_B=1} = - \int_{X_B=1}^{X_B} \frac{X_A}{X_B} \cdot d \ln a_A$$

Para a referência raoultina, $a_B = 1$ quando $X_B = 1$, assim:

$$(\ln a_B)_{X_B} = - \int_{X_B=1}^{X_B} \frac{X_A}{X_B} \cdot d \ln a_A$$

Graficamente a área sobre a curva $-\ln a_A$ versus X_A/X_B fornece o valor de $\ln a_B$ para um determinado valor de X_B .

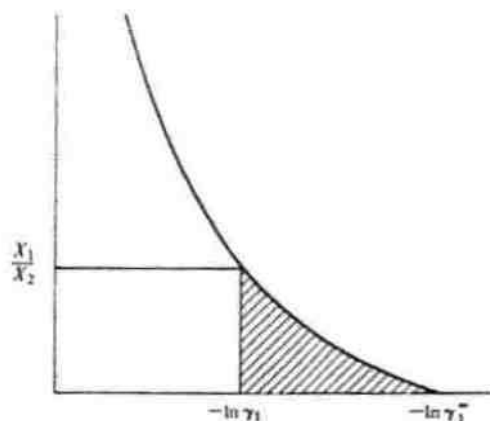


Pode ser observado que a curva é assintótica em relação aos dois eixos já que para X_1 tendendo a zero a_1 tende a zero e, conseqüentemente, $\ln a_1$ tende a infinito. Para a_1 tendendo a 1, a relação X_1/X_2 tende a infinito. Essa situação dificulta a avaliação da área sobre a curva.

Uma maneira de minimizar esta dificuldade é utilizando o coeficiente de atividade raoultiano (γ). A equação ficaria:

$$(\ln \gamma_B)_{X_B} = - \int_{X_B=1}^{X_B} \frac{X_A}{X_B} \cdot d \ln \gamma_A$$

Neste caso, para X_A tendendo a zero, γ_A tende a γ° , que é diferente de zero. No eixo y, a curva continua assintótica. Graficamente tem-se:



9.6. Escala henriana de atividade

O estado de referência da atividade raoultiana (substância pura) é muito distante do estado das soluções reais, as quais são diluídas. Além disso, normalmente se expressa a composição química em % em peso e não em fração molar.

Para suplantar estes dois problemas foi desenvolvida uma escala de atividade considerando, inicialmente, que a solução tem um comportamento henriano, ou seja, ela segue a lei de Henry. Ademais, considera-se uma concentração de referência igual a 1% em peso. A atividade na referência é, obviamente, unitária.

$$h_i = \frac{p_i}{p_i^{1\%}}$$

$p_i^{1\%}$ → pressão de vapor de i de equilíbrio para uma solução com i dissolvido a 1%.

h_i → atividade **henriana** com concentração de referência de 1%

$$h_i = \frac{x_i \cdot P_{Total}}{x_i^{1\%} \cdot P_{Total}} = \frac{x_i}{x_i^{1\%}}$$

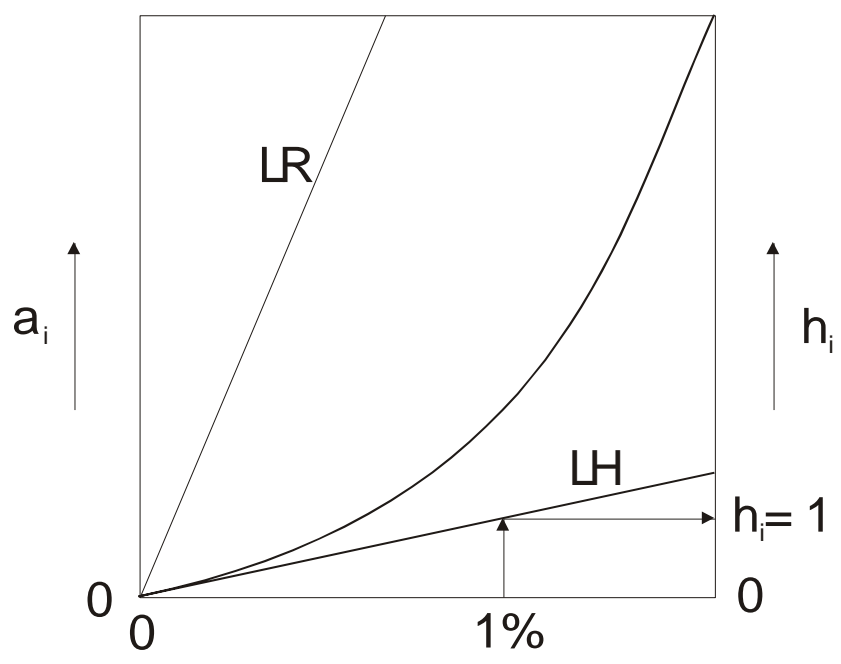
Mas:

$$x_i = \frac{\frac{\%i}{M_i}}{\sum_{i=1}^n \frac{\%i}{M_i}}$$

Portanto,

$$h_i = \frac{\%i}{\%i^{1\%}} = \%i$$

Graficamente tem-se:

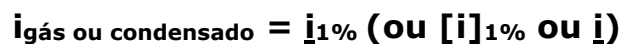


Fica claro na representação esquemática que a lei de Henry não é válida para a concentração de 1% de i. A atividade henriana é corrigida por um coeficiente de atividade henriano (f_i).

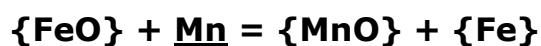
$$h_i = f_i \cdot \%i$$

No intervalo de validade da lei de Henry f_i tem valor unitário. O modelamento fora do intervalo de validade da lei de Henry será descrito mais tarde.

As tabelas de ΔG° comuns têm as espécies químicas no estado raoultiano (puro). Para a conversão para o estado henriano dissolvido a 1% deve-se utilizar a reação química de dissolução, cujos valores de ΔG° também estão publicados na literatura para a maioria das soluções de interesse. Vale lembrar que as espécies químicas nas soluções metálicas dissolvem-se atomicamente.



Com a reação química anterior pode-se misturar espécies químicas no estado raoultiano com outras no estado henriano dissolvido a 1%.



É importante mencionar que há outras escalas de atividade henrianas mas são pouco utilizadas na prática.

9.7. Soluções multicomponentes e desvios da lei de Henry

Até o momento foram modeladas, através da lei de Henry, as soluções compostas de 2 componentes, ou seja, as soluções binárias. A maioria das soluções, entretanto, tem mais do que 2 componentes. Um aço carbono comum, por exemplo, tem pelo menos 9 componentes (C,

Mn, Si, P, S, Al, O, N). Da mesma forma, considerou-se somente as soluções que estão dentro do intervalo de validade da lei de Henry.

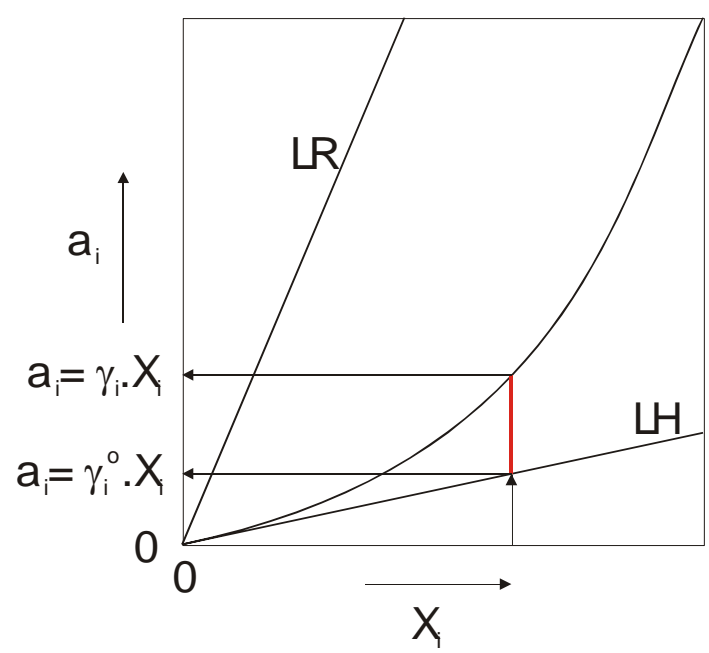
O efeito de 3^{os} solutos e o efeito de concentrações de soluto que levam a solução para fora do intervalo de validade da lei de Henry, foi modelado por Wagner através da expansão de séries de Taylor. Este modelamento gera para as soluções raoultianas um novo coeficiente chamado de *coeficiente de interação raoultiano de 1^a ordem* (ε_i^j) cujos valores estão publicados na literatura. A equação geral é:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^\circ + \sum_{j=1}^n \varepsilon_i^j \cdot x_j$$

Para as soluções binárias há somente um coeficiente de interação (ε_i^i).

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^\circ + \varepsilon_i^i \cdot x_i$$

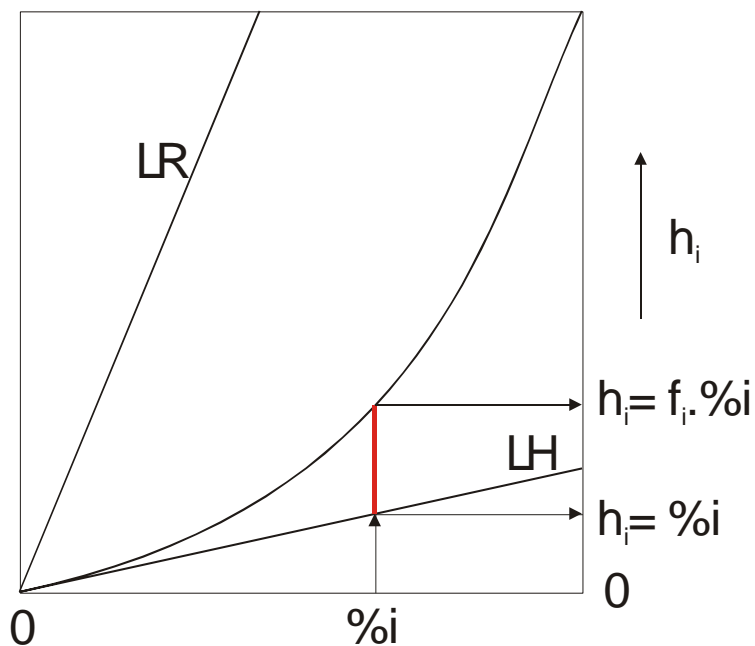
Na próxima figura pode-se visualizar esquematicamente a correção no coeficiente de atividade raoultiano.



Para as soluções henrianas fora do intervalo de validade o coeficiente de atividade também foi modelado por Wagner através da expansão de séries de Taylor. Este modelamento gera para as soluções henrianas um outro coeficiente chamado de *coeficiente de interação henriano de 1ª ordem* (e_i^j) cujos valores também estão publicados na literatura. A equação geral é:

$$\ln f_i = \sum_{j=1}^n e_i^j \cdot X_j$$

Na figura a seguir pode-se observar graficamente o efeito do coeficiente de atividade.



Outras relações importantes são:

$$\varepsilon_i^j = \varepsilon_j^i$$

$$\varepsilon_i^j = 230 \cdot \frac{M_i}{M_{sv}} \cdot e_i^j + \frac{M_{sv} - M_i}{M_{sv}}$$

$$e_j^i = e_i^j \cdot \frac{M_j}{M_i} + 4,34 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{M_i - M_j}{M_i}$$

Considerando a reação de dissolução genérica a seguir:

$$i_{\text{puro}} = i_1\%$$

A constante de equilíbrio desta reação será:

$$K = \frac{h_i}{a_i}$$

Sendo válida a lei de Henry no intervalo de composição considerado, tem-se que $f_i = 1$. Mostra-se facilmente que:

$$K = \frac{100.M_i}{\gamma_i^\circ.M_j}$$

Onde j é o solvente.

Dessa forma:

$$\Delta G_{R \rightarrow h(1\%)}^\circ = R.T \ln\left(\frac{\gamma_i^\circ.M_j}{100.M_i}\right)$$

Caso esteja disponível a equação da variação do γ° com a temperatura ($\ln\gamma^\circ = A+B/T$) tem-se:

$$\Delta G_{R \rightarrow h(1\%)}^\circ = B.R + R.T \ln\left(\frac{A.M_j}{100.M_i}\right)$$

Consequentemente:

$$\Delta H_{R \rightarrow h(1\%)}^\circ = B.R \text{ e } \Delta S_{R \rightarrow h(1\%)}^\circ = -R \ln\left(\frac{A.M_j}{100.M_i}\right)$$

Para soluções onde há uma maior concentração de solutos como, por exemplo, os aços inoxidáveis e os aços rápidos, é preciso utilizar os coeficientes de 2ª ordem das expansões de séries de Taylor do formalismo de Wagner. Tais dados são mais difíceis de serem encontrados na literatura mas eles estão disponíveis para as soluções e solutos mais importantes. As equações dos coeficientes de atividade ficariam:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^\circ + \sum_{j=2}^c \varepsilon_i^j . X_j + \sum_{j=2}^c \rho_i^j . X_j^2$$

e

$$\log f_i = \sum_{j=2}^c e_i^j \cdot \%j + \sum_{j=2}^c r_i^j \cdot \%j^2$$

Onde ρ_i^j e r_i^j são os coeficientes raoultiano e henriano de interação de 2ª ordem, respectivamente.

10. INTRODUÇÃO À TERMODINÂMICA DAS ESCÓRIAS¹⁰

Escórias são formadas nos processos metalúrgicos com três objetivos principais:

- Reter compostos indesejáveis presentes nas matérias primas e formados durante o processamento;
- Minimizar a contaminação pela atmosfera e;
- Controlar (minimizar) as perdas térmicas do metal.

Assim, as características das escórias são extremamente importantes nos processos metalúrgicos. A escória, em um processo metalúrgico não é um subproduto que ocorre de forma pouco controlada. Para garantir a eficiência da remoção das impurezas e a separação dos compostos indesejáveis, assim como a própria separação da escória do metal, é necessário que propriedades como viscosidade, temperatura liquidus, densidade e tensão superficial sejam cuidadosamente controladas. Assim, adições de fundentes e de formadores de escória são utilizadas em, essencialmente, todos os processos metalúrgicos.

Por outro lado, a seleção dos refratários empregados nas operações de refino está, normalmente, condicionada a escória que será utilizada.

A tabela a seguir apresenta composições típicas de escórias de processos siderúrgicos.

Escória	Composição Química (% peso)
---------	-----------------------------

¹⁰ Os próximos capítulos foram extraídos, com algumas alterações, da referência 7

	SiO₂	CaO	FeO	Al₂O₃	MgO	Outros
AF	30-40	35-45	-	12-18	38	MnO
Conversor	10-20	40-50	10-25		4-10	MnO, P ₂ O ₅
FEA*	15-20	60-65	<1	<3	5-10	CaF ₂

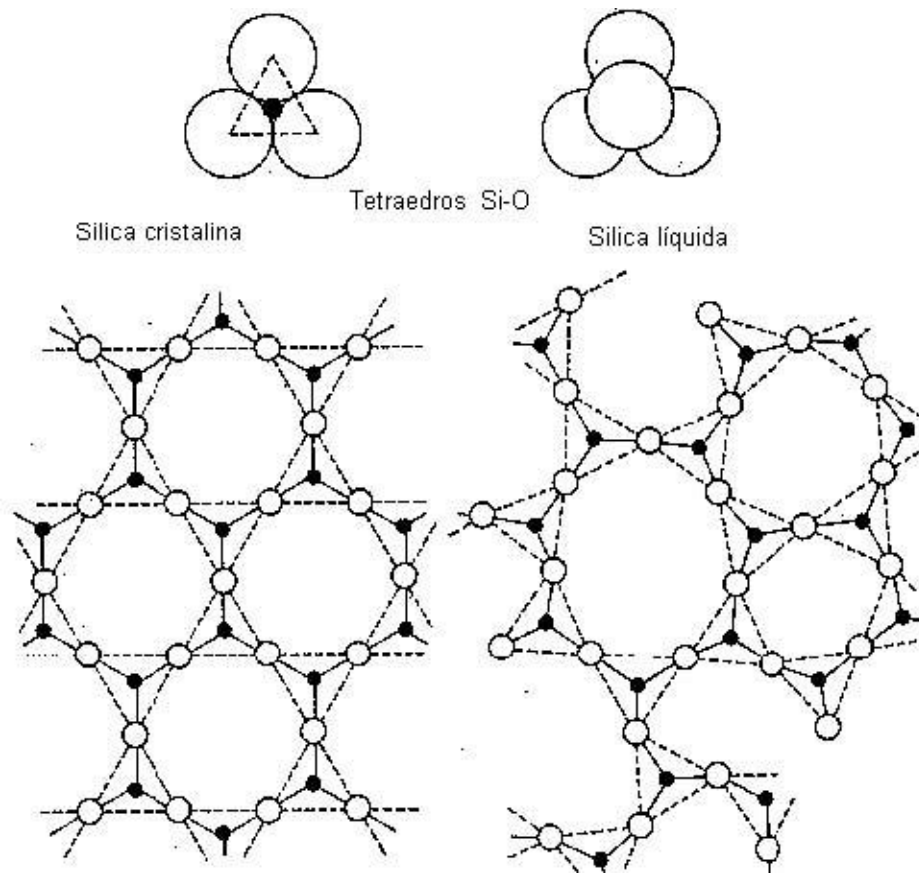
*redutora

Enquanto a descrição do comportamento dos solutos nos metais líquidos é relativamente simples a descrição do comportamento dos diferentes solutos em escórias industriais tem sido um desafio contínuo. Isto se deve ao fato de que estas escórias raramente são soluções diluídas, e devido à complexidade da estrutura destes líquidos.

A compreensão da estrutura das escórias líquidas pode auxiliar na formulação de modelos de solução que eventualmente venham a descrever adequadamente o seu comportamento sob o ponto de vista termodinâmico.

As escórias líquidas são normalmente condutoras elétricas, enquanto vários dos seus constituintes não conduzem eletricidade no estado sólido. Assim, é razoável supor que as escórias líquidas contenham íons positivos (cátions), tais como Ca²⁺, Mg²⁺ e Fe²⁺ e íons negativos (anions) como O²⁻, PO₄³⁻ e SiO₄⁴⁻.

Acredita-se que, a semelhança das estruturas das fases sólidas da SiO₂, o silício se coordene com quatro O²⁻, formando SiO₄⁴⁻ com estrutura de tetraedros, como mostra a figura abaixo:



É evidente que, para que esta estrutura seja compatível com a estequiometria, é necessário que os vértices dos tetraedros sejam compartilhados, como indica a figura. O processo de fusão da sílica, neste modelo, é um processo de desorganização de uma estrutura ordenada de tetraedros, passando a formação de redes de tetraedros com alguma mobilidade relativa. Daí decorreria a elevada viscosidade da sílica líquida.

Dependendo do teor de sílica em uma escória, um número variável de unidades SiO_4^{4-} estarão "ligadas" em correntes ou anéis, formando o que se denomina uma estrutura de rede. O comportamento destas escórias ricas em sílica pode ser descrito bastante bem por modelos de líquidos poliméricos. Escórias com maior número de correntes ou anéis longos tenderão a ter naturalmente maior viscosidade.

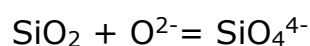
As escórias de aciaria e de alto-forno, entretanto, têm adições significativas de outros óxidos tais como CaO e MgO.

10.1. Basicidade

Uma classificação útil para os óxidos, dentro do modelo iônico de escórias é distingui-los entre doadores ou receptores de ions O^{2-} . Assim, podem-se classificar os óxidos que constituem as escórias entre doadores e receptores de ion O^{2-} .



ou



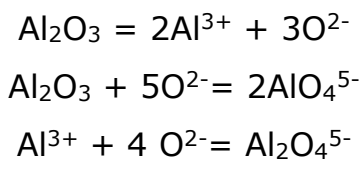
Os óxidos doadores de O^{2-} são classificados como óxidos básicos e os receptores, ácidos. Um modo de classificar a tendência a doar ou receber O^{2-} é através da eletronegatividade do cátion (dificuldade em remover um elétron do elemento)

A tabela abaixo lista a eletro-negatividade dos principais cátions encontrados em escórias e sua classificação entre ácidos, intermediários ou anfóteros:

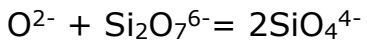
Classificação do Óxido	Óxido
Básicos	Na ₂ O
	BaO
	CaO
Intermediários ou anfóteros	MnO
	FeO
	ZnO
	MgO

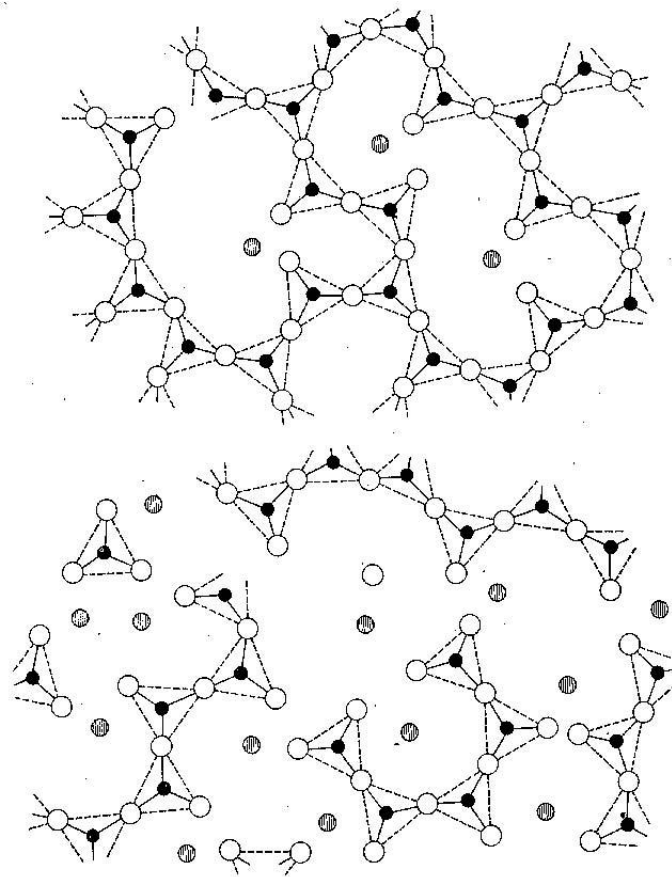
	Cr ₂ O ₃
	Al ₂ O ₃
	Fe ₂ O ₃
Ácidos	TiO ₂
	B ₂ O ₃
	SiO ₂
	P ₂ O ₅

Enquanto os óxidos básicos são sempre doadores de O²⁻, e os óxidos ácidos são sempre receptores deste anion, o comportamento dos óxidos intermediários depende da atividade de O²⁻. O comportamento da Al₂O₃, por exemplo, envolve as seguintes reações possíveis:



O efeito prático da adição de um óxido básico (CaO, por exemplo) a um silicato líquido, leva a formação de cadeias menores, e a escória fica mais fluida. Um exemplo deste processo de "quebra" de cadeias de sílica é:





Quebra das cadeias de tetraedros de sílica pela adição de óxido básico.

Círculos cinza: Ca^{2+}

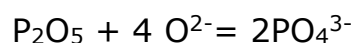
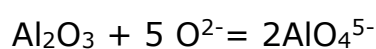
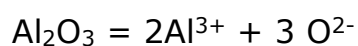
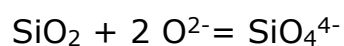
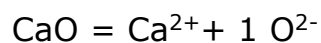
A definição ideal de basicidade para escórias seria, então, similar a definição de pH para soluções aquosas, como proposto por Banya:

$$B = \log(a_{\text{O}^{2-}})$$

Esta definição esbarra, entretanto, na dificuldade experimental de medir a atividade do íon O^{2-} . Para contornar este problema, diversos indicadores indiretos são definidos para quantificar o caráter da escória com respeito à atividade do íon O^{2-} . A tabela abaixo lista os principais indicadores usuais:

Basicidade V	$\frac{\% \text{CaO}}{\% \text{SiO}_2}$	
	$\frac{\% \text{CaO}}{\% \text{SiO}_2 + \% \text{Al}_2\text{O}_3}$	Alto Forno (% peso)
	$\frac{\% \text{CaO}}{\% \text{SiO}_2 + \% \text{P}_2\text{O}_5}$	Aciaria (% peso)
	$\frac{\% \text{CaO} + \% \text{MgO}}{\% \text{SiO}_2 + \% \text{P}_2\text{O}_5}$	Aciaria (% peso)
	$\frac{X_{\text{CaO}}}{X_{\text{SiO}_2} + 2.X_{\text{P}_2\text{O}_5} + 0,5.X_{\text{Al}_2\text{O}_3} + 0,5.X_{\text{Fe}_2\text{O}_3} *}$	Fração molar
Excesso de Base	$B = \% \text{CaO} - 1,86\% \text{SiO}_2 - 1,19\% \text{P}_2\text{O}_5 *$	% peso
	$B = X_{\text{CaO}} - 2.X_{\text{SiO}_2} - 4.X_{\text{P}_2\text{O}_5} - 2.X_{\text{Al}_2\text{O}_3} - X_{\text{Fe}_2\text{O}_3} *$	Fração molar
Basicidade Ótica	$\Lambda = \sum \Lambda_i . X_i$ $\Lambda_i = \frac{0,74}{(\chi - 0,26)}$	Média ponderada da basicidade ótica de cada óxido, calculada em função da eletronegatividade

*Nota: Os coeficientes aplicados as diferentes concentrações dos óxidos nas relações indicadas estão relacionados a doação ou consumo de ions O²⁻ de cada um dos óxidos envolvidos. Assim, no caso do excesso de base em fração molar, por exemplo:



Efeito "resultante"

$$5-3=2$$

Classificação do Óxido	Composto	Λ_i
Básicos	Na ₂ O	1,11
	BaO	1,08
	CaO	1,0
Intermediários	MnO	0,95
	FeO	0,94
	ZnO	0,91
	MgO	0,92
	Cr ₂ O ₃	0,77
	Al ₂ O ₃	0,66
	Fe ₂ O ₃	0,72
Ácidos	TiO ₂	0,65
	B ₂ O ₃	0,42
	SiO ₂	0,47
	P ₂ O ₅	0,38
Fluoretos	CaF ₂	0,67
	MgF ₂	0,51
	NaCl	0,68
	BaF ₂	0,78

Basicidade Ótica dos Principais Constituintes de Escórias (Nakamura, 1986)

Todas as relações constantes desta tabela são empíricas. O objetivo de sua formulação é a definição de alguma variável capaz de apresentar boa correlação com algum aspecto do comportamento das escórias. Alguns destes indicadores são eficientes em algumas correlações, enquanto outros somente se aplicam bem a outras correlações.

É importante sempre ter em mente o caráter empírico destas relações, evitando criar a expectativa de que todos os aspectos do

comportamento termodinâmico (ou físico-químico) de escórias podem ser correlacionados com apenas um destes parâmetros.

10.2. Fósforo e Desfosforação

O fósforo estabiliza a fase CCC (ferrita) do ferro. Nesta fase, age como um poderoso endurecedor por solução sólida. Isto pode conduzir a fragilidade a frio (devido ao aumento do limite de escoamento). Por vezes este efeito é aproveitado em aços de baixo carbono, visando obter resistência mecânica mais elevada (com algum sacrifício de ductilidade e tenacidade).

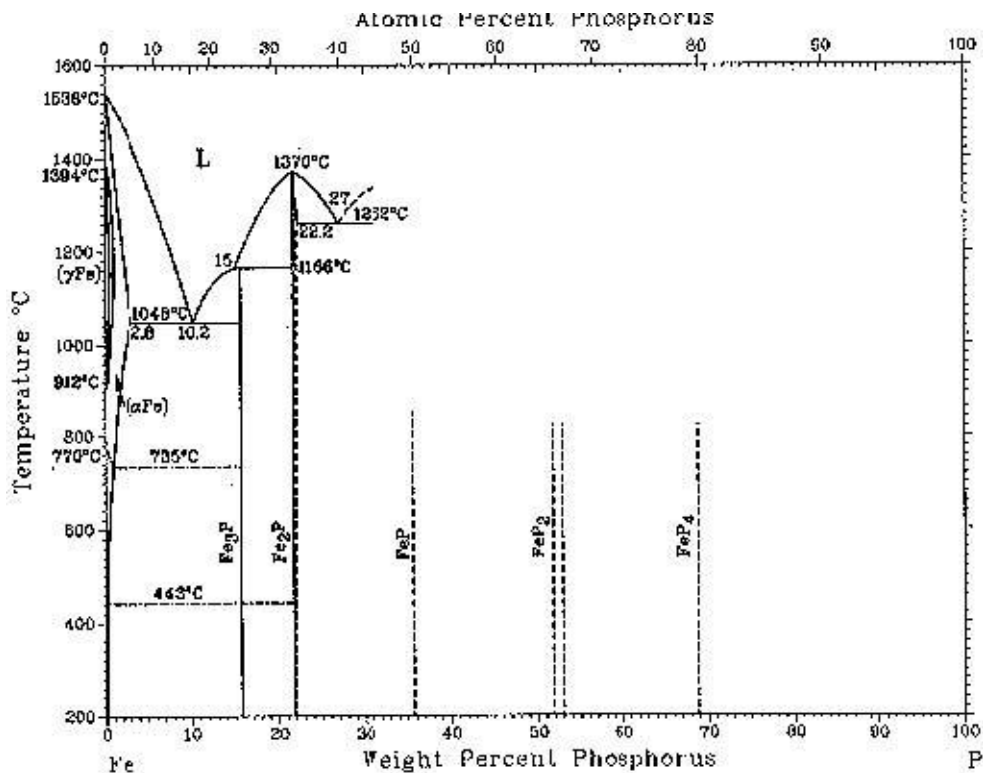


Diagrama de equilíbrio Fe-P

O fósforo, além disto, forma diversos fosfetos com o ferro, todos frágeis. O fosfeto mais rico em ferro Fe_3P , em particular, forma um eutético de baixo ponto de fusão com a fase CCC do ferro, como pode ser observado do diagrama de fases.

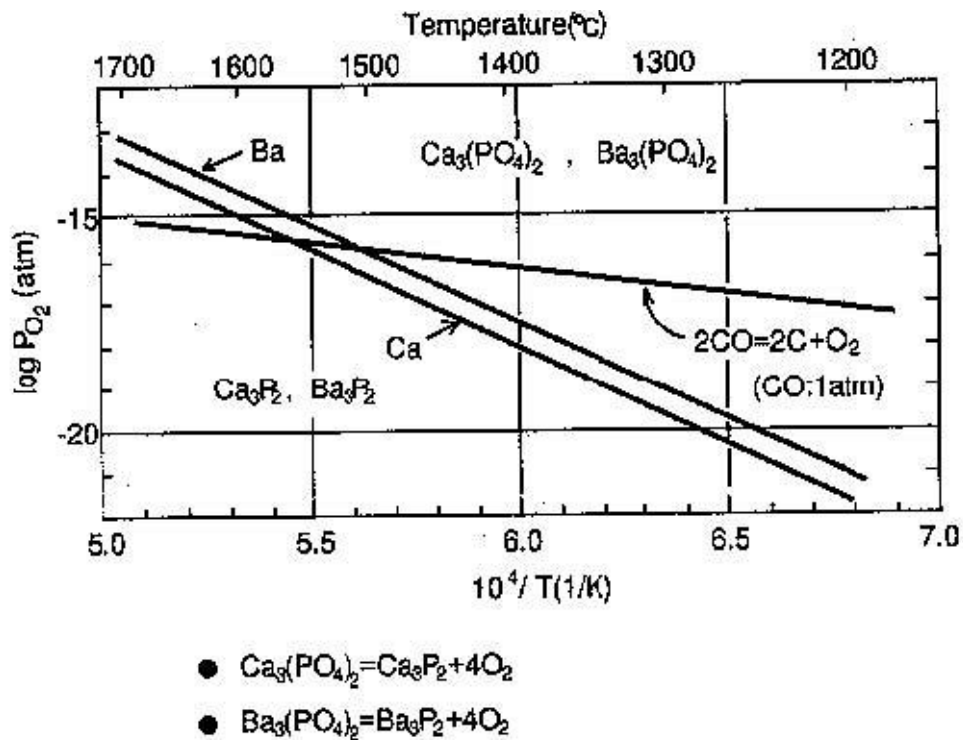
Por fim, o fósforo é responsável, em aços temperados e revenidos, pela ocorrência de fragilidade de revenido (faixa de 500 a 600°C) associada, em geral, a segregação deste elemento para os contornos de grão austeníticos prévios.

Em geral, o fósforo provém do minério de ferro e, devido a estabilidade relativamente baixa de seus óxidos (ver diagrama de Ellingham) estes são reduzidos no alto forno, incorporando-se ao gusa. Uma das operações mais importantes no refino dos aços é a remoção do fósforo, chamada desfosforação.

10.3. Reações de Desfosforação¹¹

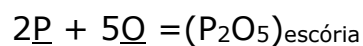
O fósforo ocorre em escórias como íon P^{3-} ou PO_4^{3-} , dependendo da temperatura e do potencial de oxigênio do sistema, como mostra a figura abaixo:

¹¹ Este item é baseado em parte, em N. Sano, Thermodynamics of Slags, Adv. Phys. Chem. For Process Metallurgy, 1997, Academic Press

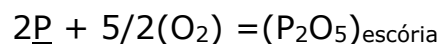


Estabilidade de fosfetos e fosfatos em função da temperatura e pressão de oxigênio (Sano 1991)

A linha do equilíbrio C/CO é o limite do mais baixo potencial de oxigênio usualmente encontrado em processos de refino de aços comuns. Assim, a desfosforação se processa usualmente através da reação de oxidação do fósforo a fosfeto. É comum representar a desfosforação como:



ou

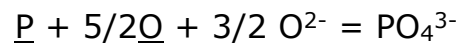


É fácil verificar que a atividade do P_2O_5 tem que ser extremamente baixa para que esta reação seja viável termodinamicamente. Além disto, como este óxido não é a espécie presente na escória, esta representação não é a mais correta.

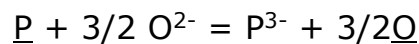
Outra representação muito comum para o processo de desfosforação é:



As reações anteriores são reações de desfosforação representadas do ponto de vista *molecular*. Do ponto de vista *iônico* o processo de desfosforação em meio oxidante é:



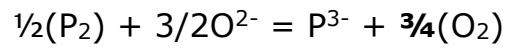
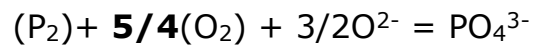
No caso da desfosforação em meio redutor, a reação aplicável é:



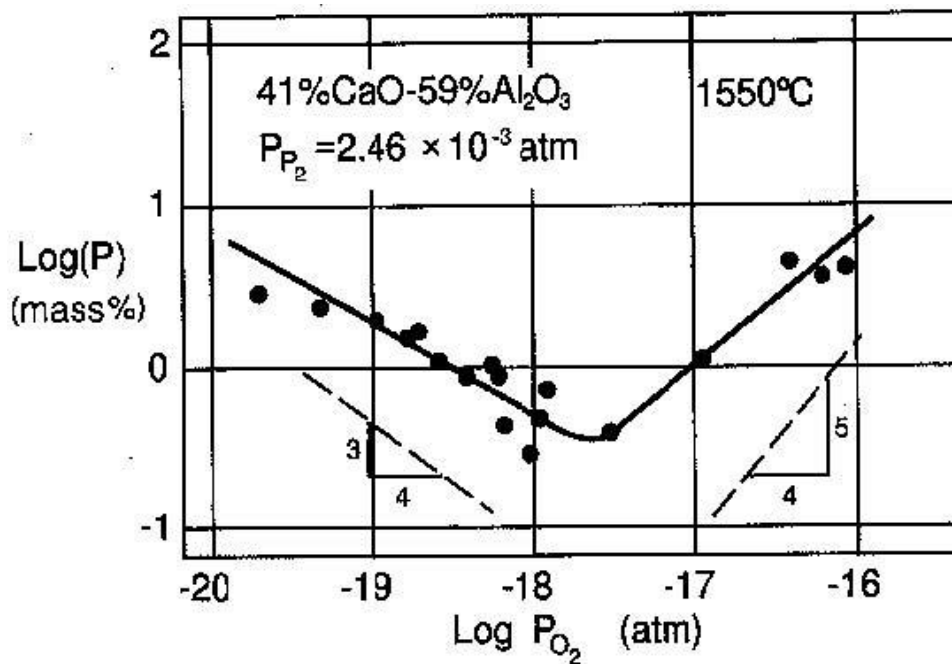
O processo de desfosforação em meio redutor vem se tornando importante na elaboração de aços inoxidáveis e de alto manganês, em que é necessário remover fósforo sem produzir condições que conduzam a oxidação de Cr e Mn. Nos processos de refusão sob escória eletrocondutora (Electroslag Remelting - ESR) escórias CaCaF_2 tem sido avaliadas com este fim. A limitação do processo é principalmente ambiental devido a geração de PH_3 (fosfina - que é tóxica) quando a escória é exposta a umidade.

É evidente que o equilíbrio desta reação depende de características da escória (comportamento dos ion O^{2-} e PO_4^{3-} na escória) e do grau de oxidação do metal.

Estas mesmas equações podem ser expressas em função do equilíbrio escória-gás (ao invés de escória-metal). A vantagem deste procedimento é a facilidade relativa de controle da composição do gás. Assim, as reações do fósforo podem ser expressas como:



A figura abaixo mostra o efeito do potencial de oxigênio sobre o fósforo dissolvido em uma escória pré-definida. É evidente que não é possível caracterizar o comportamento da escória se não for fixada a pressão de oxigênio (ou o grau de oxidação do aço).

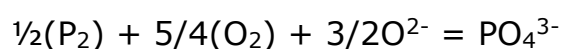


Teor de P em escória CaO-Al₂O₃ em função da pressão parcial de oxigênio.
 (Momakawa e Sano, 1982)

Como o potencial de oxigênio na fabricação do aço pode variar entre 10⁻¹⁵ a 10⁻⁸ atm aproximadamente, da figura fica evidente que a remoção de fósforo do aço ocorrerá em condições oxidante.

10.4. Capacidade de Fosfato

Para que seja possível expressar uma característica fixa da escória, é necessário isolar as propriedades que dependem da escória daquelas que dependem do gás e/ou do metal. Assim, para a reação em meio oxidante:



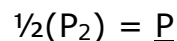
Pela reação química anterior fica claro que a desfosforação é favorecida pela basicidade da escória ($a_{O^{2-}}$) e pelo seu grau de oxidação (p_{O_2}). Conseqüentemente, as escórias para desfosforação devem ser básicas e oxidantes. Além disso, sendo uma reação de oxidação, portanto exotérmica, ela deve ser favorecida por pelo abaixamento da temperatura. A constante de equilíbrio da reação é:

$$K = \frac{a_{PO_4^{3-}}}{p_{P_2}^{1/2} \cdot p_{O_2}^{5/4} \cdot a_{O^{2-}}^{3/2}} = \frac{f_{PO_4^{3-}} \cdot \%PO_4^{3-}}{p_{P_2}^{1/2} \cdot p_{O_2}^{5/4} \cdot a_{O^{2-}}^{3/2}}$$

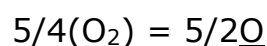
Rearranjando a equação anterior de maneira a concentrar as variáveis difíceis ou impossíveis de serem avaliadas em um único termo, lembrando que a $\%PO_4^{3-}$ é proporcional ao %P da escória, tem-se a definição da capacidade de fosfato da escória ($C_{PO_4^{3-}}$):

$$C_{PO_4^{3-}} = \frac{\%PO_4^{3-}}{p_{P_2}^{1/2} \cdot p_{O_2}^{5/4}} = \frac{K \cdot a_{O^{2-}}^{3/2}}{f_{PO_4^{3-}}}$$

Considerando as reações de dissolução de P e O no metal tem-se:

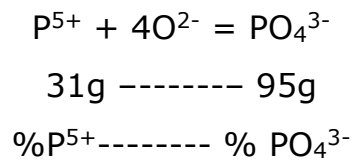


$$K_P = \frac{h_P}{p_{P_2}^{0,5}} \Rightarrow p_{P_2}^{0,5} = \frac{h_P}{K_P} = \frac{f_P \cdot \%P}{K_P}$$



$$K_o = \frac{h_o^{2,5}}{p_{o_2}^{1,25}} \Rightarrow p_{o_2}^{1,25} = \frac{h_o^{2,5}}{K_o} = \frac{f_o^{2,5} \cdot \%O^{2,5}}{K_o}$$

Considerando ainda a formação do íon PO_4^{3-} , tem-se:

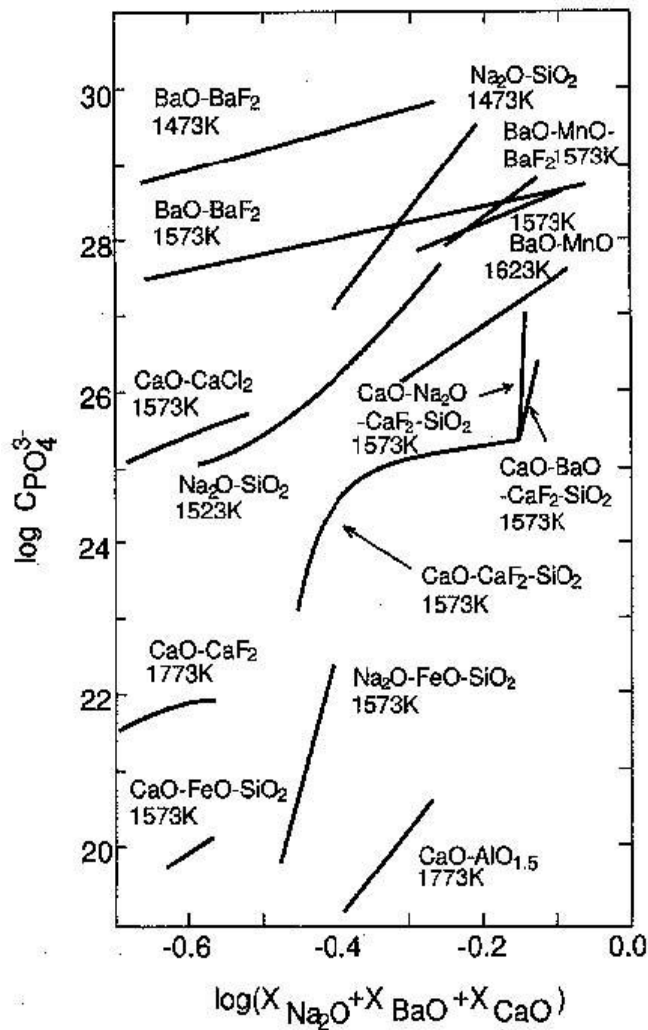


Portanto: $\%PO_4^{3-} = \frac{\%P^{5+} \cdot 95}{31}$

Substituindo as equações anteriores na equação da capacidade de fosfato obtém-se:

$$C_{PO_4^{3-}} = \frac{\%PO_4^{3-}}{p_{P_2}^{1/2} \cdot p_{O_2}^{5/4}} = \frac{\frac{\%P^{5+} \cdot 95}{31}}{\frac{f_P \cdot \%P}{K_P} \cdot \frac{f_o^{2,5} \cdot \%O^{2,5}}{K_o}}$$

A figura abaixo mostra valores de capacidade de fosfato para diferentes escórias:



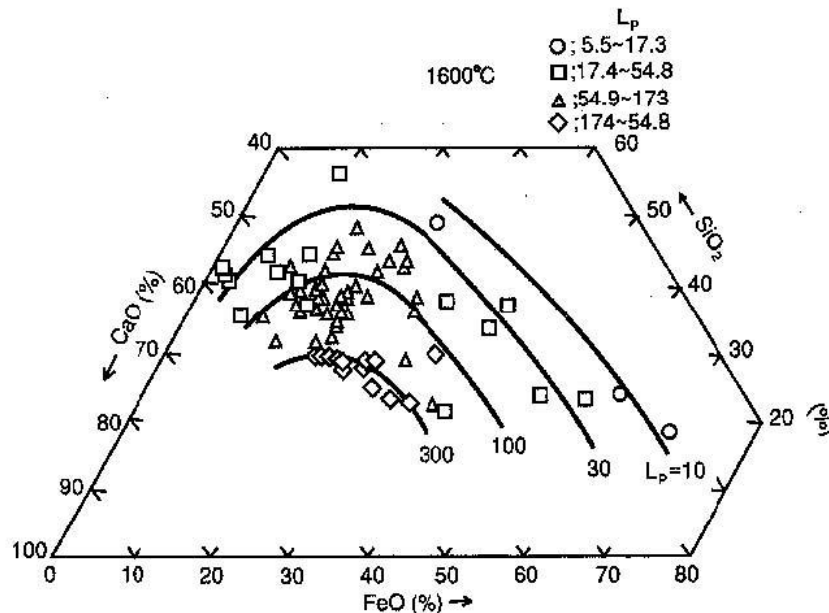
Capacidade de fosfato de diversas escórias (Tsukihashi e Sano 1994)

Rearranjando a equação anterior:

$$\frac{\%P^{5+}}{\%P} = \frac{C_{PO_4^{3-}} \cdot f_P \cdot f_O^{2.5} \cdot \%O^{2.5} \cdot 31}{95 \cdot K_P \cdot K_O} = L_P$$

O termo L_P é denominado de partição de fósforo ou razão de distribuição de fósforo. Ele permite calcular a quantidade de escória necessária para uma dada desfosforação objetivada.

A figura abaixo mostra a razão de distribuição para diversas corridas em conversor LD no fim do sopro. A elevada dispersão dos dados pode estar associada a variações no grau de oxidação final das corridas.



Razão de distribuição de fósforo (%P escória/%P aço) no fim do sopro em LD (Kishitaka, 1977)

10.5. Fórmulas Empíricas

Diversos autores buscaram obter correlações empíricas ou semi-empíricas entre a razão de partição de fósforo e variáveis de processo relevantes para aciaria. É evidente que qualquer relação empírica deve levar em conta:

- a) A temperatura, pois a estabilidade dos óxidos formados (fosfato) decresce com o aumento da temperatura (vide diagrama de Ellingham).
- b) Alguma medida da atividade de O^{2-} , seja algum índice de basicidade ou o teor de CaO.

- c) O grau de oxidação do aço, medido diretamente através do potencial de oxigênio dissolvido ou através do teor de FeO na escória, supondo que exista equilíbrio entre metal e escória (o que nem sempre é verdadeiro em conversor!)

A fórmula mais conhecida é a de Healy, que propôs, para escórias no sistema CaO-FeO-SiO₂ com as quantidades "usuais" de MgO, MnO e Al₂O₃ encontradas em conversores, a seguinte relação:

$$\log L_p = \frac{22350}{T} - 16,0 + 2,5 \log \% Fe_t + 0,08 \% CaO \pm 0,4$$

Esta relação, em que pese o emprego de base termodinâmica e de teoria iônica de escórias, foi ajustada empiricamente por Healy. Para os resultados apresentados por este autor, a fórmula tende a superestimar a partição de escória. Se for empregada diretamente para a previsão do teor de CaO a empregar em conversor, um fator de ajuste que leve em conta este fato deve ser introduzido.

10.6. Enxofre e Dessulfuração

O enxofre é uma das impurezas críticas para os aços. Assim como o oxigênio, tem pouca solubilidade no ferro sólido e elevada solubilidade no ferro líquido, como mostra o diagrama Fe-S abaixo.

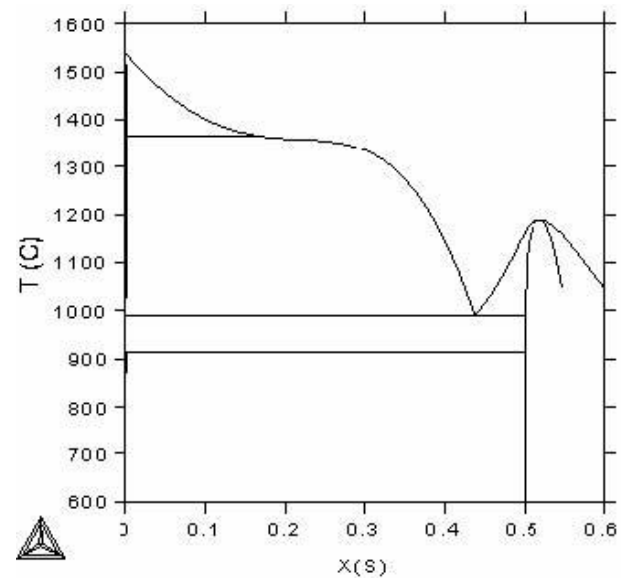
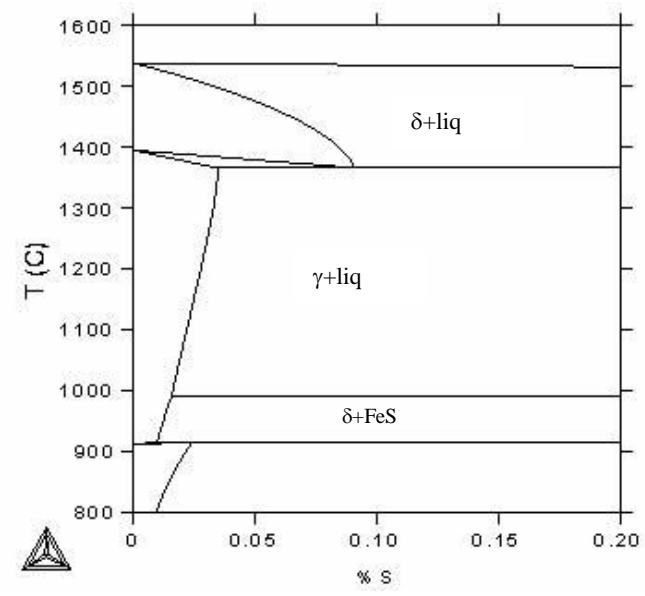


Diagrama de equilíbrio Fe-S (1 atm)

Para garantir a ausência de líquido de baixo ponto de fusão, de acordo com o diagrama de equilíbrio de fases é necessário manter o teor de enxofre abaixo de cerca de 0,01%, como mostra o diagrama da região rica em ferro.

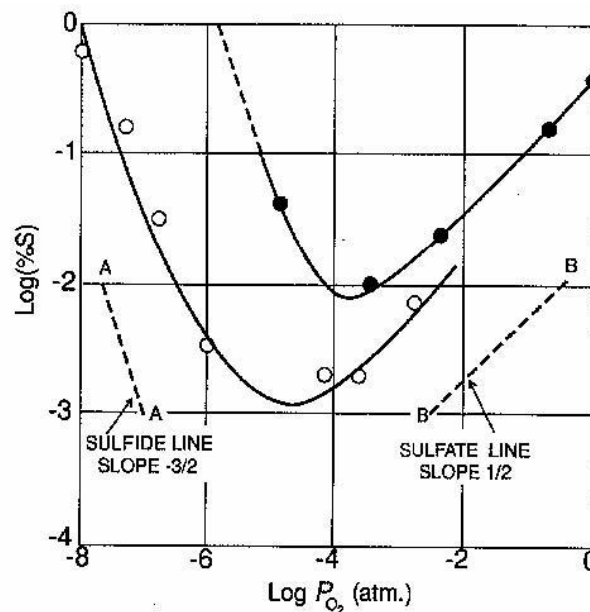


Detalhe do diagrama de equilíbrio Fe-S (1 atm)

Na presença de oxigênio, oxisulfetos podem se formar. A presença de enxofre (associado ou não a oxigênio) é reconhecida como uma das

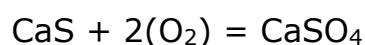
principais causas de baixa ductilidade a quente (fragilidade a quente ou "hot-shortness").

Como o fósforo, o enxofre reage para formar sulfeto ou sulfato, dependendo do potencial de oxigênio reinante no sistema. A figura abaixo mostra a faixa de potencial de oxigênio em que as diferentes reações são possíveis.



Teor de S em escórias. Pontos abertos: escórias CaO-FeO 1873K, P_{SO₂}=6-8%. Pontos pretos: CaO-FeO-SiO₂ 1773K p_{SO₂}=2% (McGannon 1964)

Como o potencial de oxigênio na fabricação do aço pode variar entre 10⁻¹⁵ a 10⁻⁸ atm aproximadamente, da figura fica evidente que a remoção de enxofre do aço ocorrerá em condições redutoras, em vista do potencial de oxigênio associado ao equilíbrio molecular:

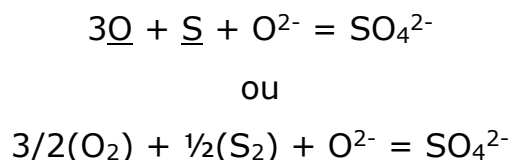


Por este motivo, a maior parte da remoção do enxofre ocorre no alto-forno, ou em pré-tratamento do gusa ou, eventualmente em forno

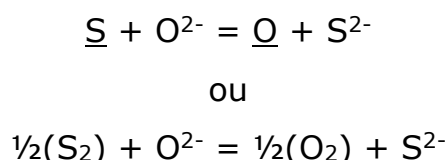
panela, onde é possível obter potenciais de oxigênio bastante baixos e escórias básicas.

Antes do advento da metalurgia de panela, era comum ter-se uma etapa redutora na elaboração em forno elétrico. Este tipo de processamento se torna muito caro, em função da ocupação do forno elétrico por um tempo longo com uma operação para a qual não é otimizado.

A reação de dessulfuração pode ser expressa, em meio oxidante, por:



Entretanto, como visto anteriormente, a reação mais importante é a dessulfuração em meio redutor, que pode ser expressa por:

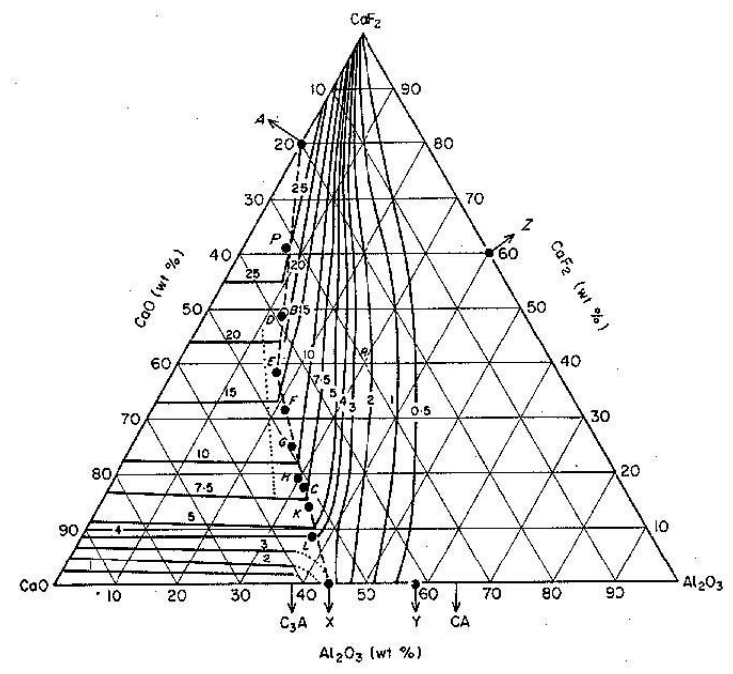


Pela reação química anterior fica claro que a dessulfuração é favorecida pela basicidade da escória ($a_{O^{2-}}$) e desfavorecida pelo seu grau de oxidação (p_{O_2}). Conseqüentemente, as escórias para dessulfuração devem ser básicas e redutoras. Além disso, sendo uma reação endotérmica, ela deve ser favorecida por pelo aumento da temperatura.

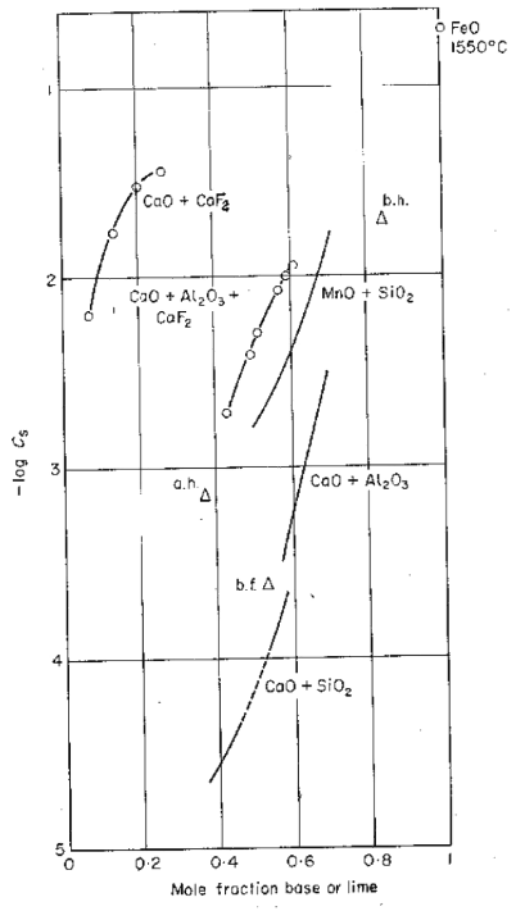
Considerando a constante de equilíbrio (K) desta última reação, a capacidade de sulfeto da escória (C_S) pode então ser expressa por:

$$C_S = \%S^{2-} \cdot \frac{p_{O_2}^{0.5}}{p_{S_2}^{0.5}} = \frac{K \cdot a_{O^{2-}}}{f_{S^{2-}}}$$

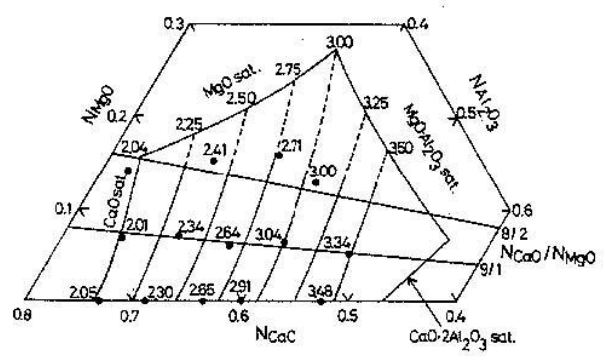
As figuras a seguir apresentam valores medidos de capacidade de sulfeto para alguns sistemas de escórias de interesse para siderurgia.



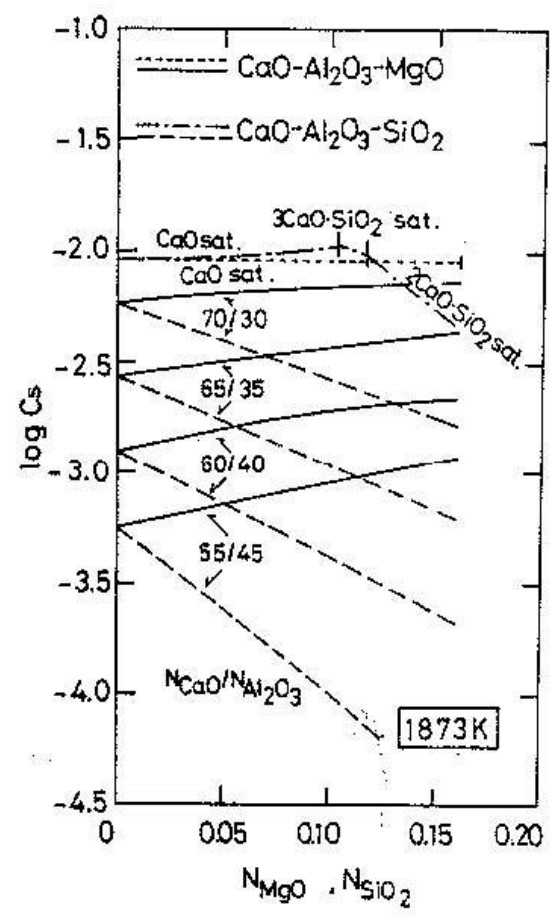
Capacidade de sulfeto (10^3) a 1500°C em escórias CaO-CaF₂-Al₂O₃ (Kor e Richardson, 1969)



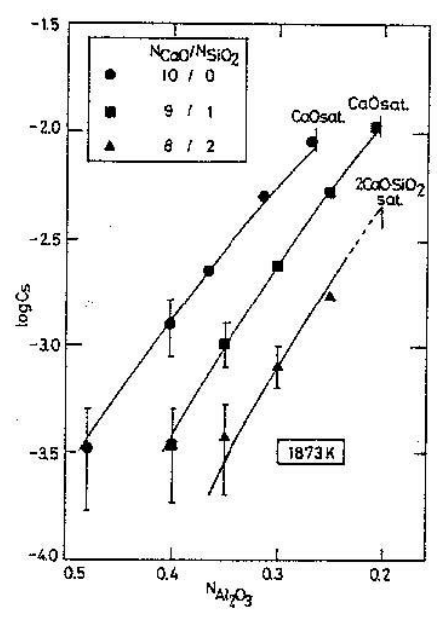
Capacidades de sulfeto a 1650°C para vários sistemas (Richardson, 1974)



Curvas de isocapacidade de sulfeto para escórias $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ a 1600°C. Valores numéricos são $-\log C_s$. Hino, Kitagawa e Ban-ya (1993).

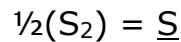


Efeito da adiç3o de SiO₂ ou MgO sobre a capacidade de sulfeto para esc3rias CaO-Al₂O₃-X a 1600°C. Hino, Kitagawa e Ban-ya (1993).

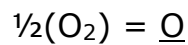


Capacidade de sulfeto para escórias CaO-Al₂O₃-SiO₂ a 1600°C, Hino, Kitagawa e Ban-ya (1993).

Considerando as reações de dissolução de S e O no metal tem-se:



$$K_S = \frac{h_S}{p_{S_2}^{0,5}} \Rightarrow p_{S_2}^{0,5} = \frac{h_S}{K_S} = \frac{f_S \cdot \%S}{K_S}$$



$$K_O = \frac{h_O}{p_{O_2}^{0,5}} \Rightarrow p_{O_2}^{0,5} = \frac{h_O}{K_O} = \frac{f_O \cdot \%O}{K_O}$$

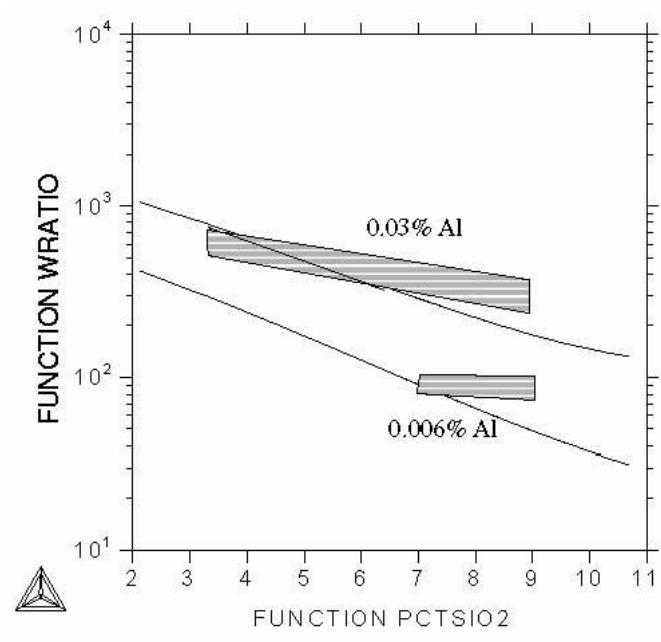
Substituindo as duas equações anteriores na equação de capacidade de sulfeto, pode-se obter uma equação de partição de enxofre (LS). Dessa forma:

$$LS = \frac{\%S^{2-}}{\%S} = \frac{C_S \cdot f_S \cdot K_O}{f_O \cdot \%O \cdot K_S}$$

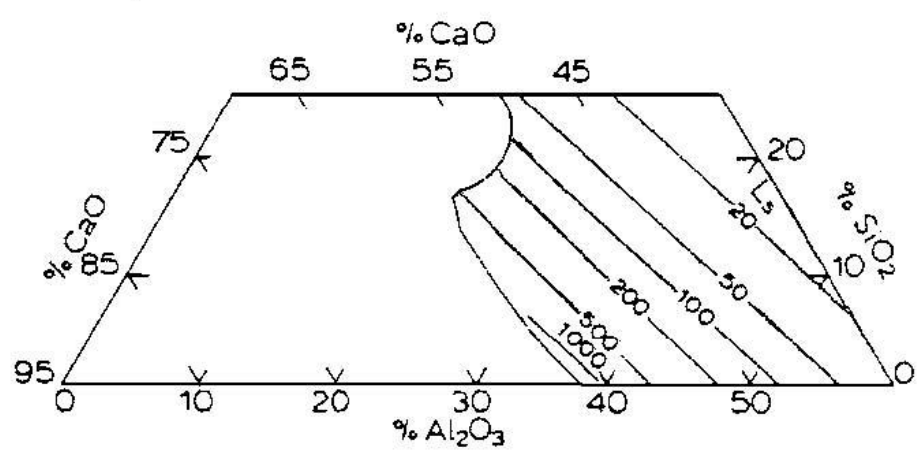
Como no caso de LP, o LS permite calcular a quantidade de escória necessária para uma dada dessulfuração objetivada.

Uma alternativa interessante no caso de escórias complexas em que dados de C_S são de difícil obtenção é o cálculo empregando programas de termodinâmica computacional. É evidente que nestes casos tanto C_S como LS podem ser calculados, dependendo da aplicação desejada.

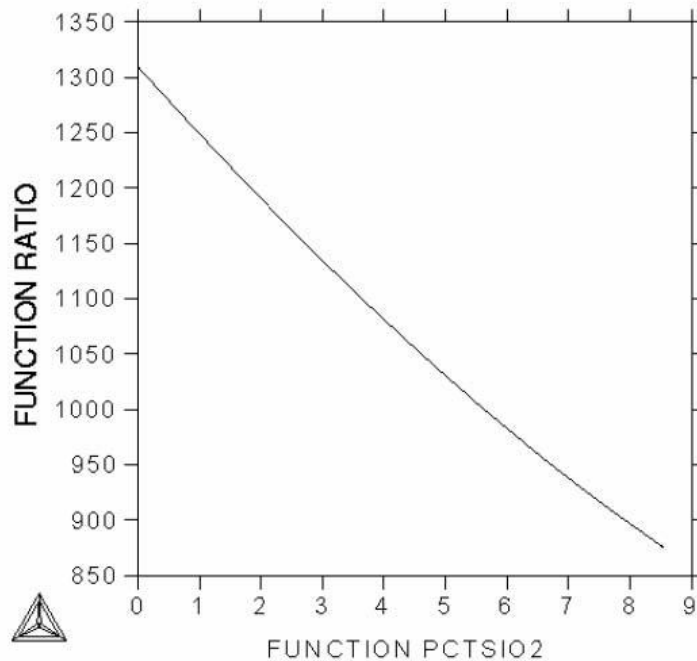
As figuras abaixo apresentam exemplos de cálculos de equilíbrio metal-escória envolvendo enxofre, utilizando o programa Thermocalc, e o banco de dados do IRSID.



LS calculada para escórias CaO-Al₂O₃-SiO₂ com 40%Al₂O₃, em função do teor de SiO₂ da escória. O aço contém 0.03 ou 0.006%Al a 1600°C. Dados experimentais de Turkdogan 1997.



Valores de LS a 1600°C para escórias CaO-Al₂O₃-SiO₂. Aços com 0.04%Al. Lange, 1988.



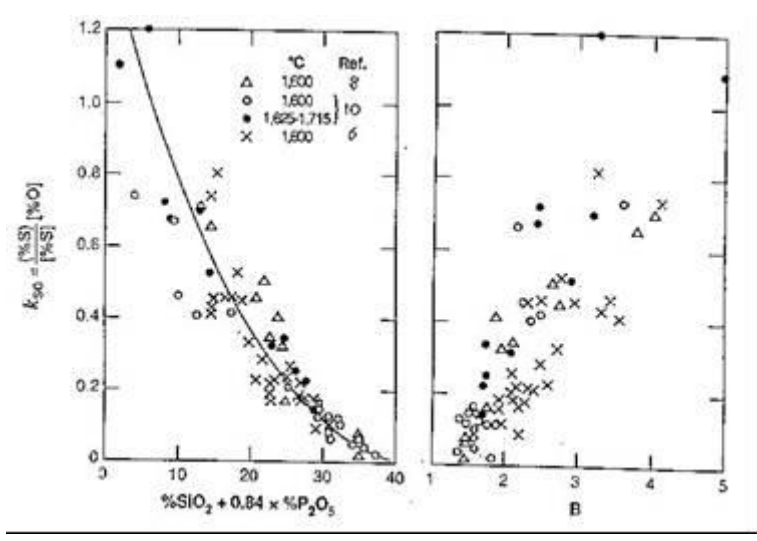
LS calculada para escórias CaO-Al₂O₃-SiO₂ com 57% CaO, em função do teor de SiO₂ na escória. Aço com 0.04%Al a 1600°C.

10.7. Relações Empíricas

Como no caso da desfosforação, não é possível obter uma relação (%S)_{escória}/%S para cada escória, pois esta razão de partição é função do nível de oxidação do banho. Turkdogan propõe um indicador para a capacidade de sulfeto (k_{SO}) como:

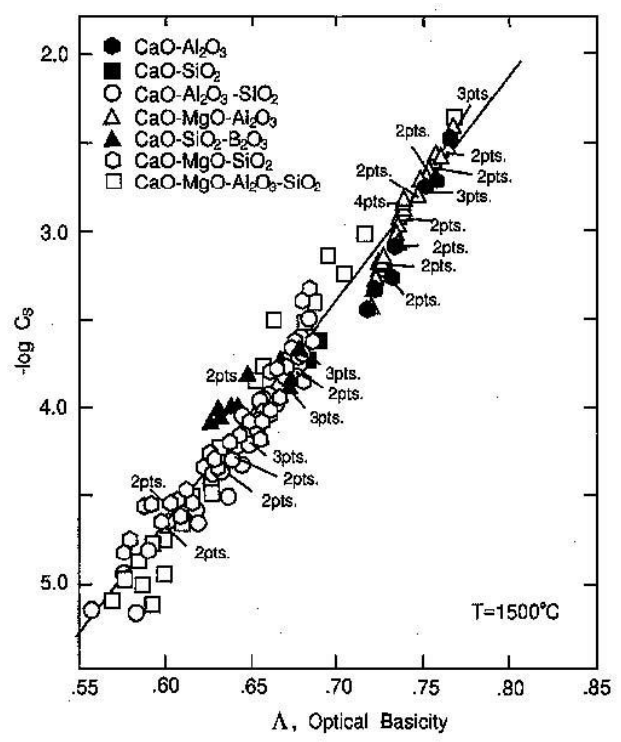
$$k_{SO} = \frac{\%S_{escória}}{\%S_{metal}} \cdot \%O_{metal}$$

A figura abaixo apresenta uma relação proposta por Turkdogan entre k e a concentração de óxidos ácidos na escória (%SiO₂+0,84 %P₂O₅).



Capacidade de enxofre para várias escórias em função da basicidade e do teor de óxidos ácidos (Turkdogan 1997)

A basicidade ótica apresenta correlação razoável com a capacidade de sulfeto para ampla gama de escórias como pode ser observado da figura a seguir:



Correlação entre capacidade de sulfeto e basicidade ótica a 1500°C (Sano, 1997)

Gaye e colaboradores (1987) apresentaram uma expressão empírica derivada destas observações e incluindo o efeito da temperatura. De forma semelhante a relação empírica de Turkdogan (1997) foi proposta uma capacidade de sulfeto:

$$\log C_s = \frac{B}{A} - \frac{13300}{T} + 2,82$$

Onde:

$$B = 5,62\%CaO + 4,15\%MgO - 1,15\%SiO_2 + 1,46\%Al_2O_3$$

$$A = \%CaO + 1,39\%MgO + 1,87\% SiO_2 + 1,65\%Al_2O_3$$

11. DESOXIDAÇÃO

Do ponto de vista dos cálculos termodinâmico, há três situações principais quando se analisa processos de desoxidação:

1. Desoxidação com produto (óxido) puro;
2. Desoxidação com formação de misturas de óxidos; e
3. Desoxidação com auxílio de escórias.

Os cálculos relativos ao primeiro tipo de desoxidação são, em geral, mais simples, pois não envolvem a determinação da atividade do óxido em compostos, misturas ou escórias. Já o segundo e o terceiro caso, apresentam um aumento de complexidade no tratamento termodinâmico, devido a dificuldade em determinar a atividade do óxido formado nas soluções (escórias ou misturas de óxidos) presentes.

Os processos de desoxidação em que o produto da desoxidação é dissolvido em alguma solução (escória, por exemplo) vem encontrando

aplicação crescente, em vista da maior eficiência de desoxidação obtida. Assim, se a atividade do óxido formado é mais baixa, é possível obter uma melhor desoxidação (menor teor de oxigênio em solução após desoxidação) para uma mesma adição de desoxidante ou empregar uma menor quantidade de desoxidante para atingir um mesmo nível de desoxidação.

Três casos clássicos de desoxidação assistida pela redução da atividade do óxido são:

1. Desoxidação por silício e manganês, em faixas de composição em que silicatos são formados;
2. Desoxidação por alumínio na presença de escórias de aluminato de cálcio, em forno panela; e
3. Desoxidação pelo carbono sob vácuo.

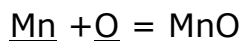
Com exceção do último caso, em que a determinação da atividade do CO é simples, os demais casos envolvem a determinação da atividade do óxido em misturas de óxidos.

Além destes casos clássicos, outras técnicas vêm sendo aplicadas ou pesquisadas, como discutido a seguir.

11.1. Desoxidação por Mn e Escória de Aluminato de Cálcio

Turkdogan (1996) analisou os resultados da prática de adição de 1800 kg de aluminato de cálcio saturado em CaO (C3A) durante o vazamento de corridas de 200t (9 kg/t) simultaneamente com a adição de FeMn. Nesta prática, a atividade do óxido formado (MnO) é reduzida na escória, e é possível obter teores de O em solução bastante mais baixos do que quando apenas Mn é adicionado. Posteriormente, Al é adicionado

através da injeção de fio, para atingir o nível de desoxidação desejado. A reação de desoxidação é:



Para o caso da formação de MnO puro, (ou misturas de MnO, FeO, no caso dos teores mais elevados de oxigênio em solução) uma boa estimativa pode ser obtida fixando-se $a_{\text{MnO}}=1$, em relação ao óxido líquido, puro. A curva acima e a direita, na figura abaixo, mostra o equilíbrio correspondente a este processo, a 1630°C. É evidente que para os teores de Mn usuais em aços de baixo carbono, por exemplo, praticamente nenhuma desoxidação ocorrerá. (Supondo que o vazamento ocorra com 700 ppm O e que o teor de Mn adicionado seja 0,3%).

Se a atividade do MnO na escória é conhecida, e assumindo que permanecerá constante para qualquer condição de desoxidação, é possível calcular a hipérbole indicada na figura abaixo. Esta linha pode ser calculada de duas formas:

- a) Através da consulta a dados do sistema CaO-Al₂O₃-MnO, para uma composição estimada de escória ou
- b) Através de cálculo de equilíbrio utilizando um modelo de solução para descrever a escória.

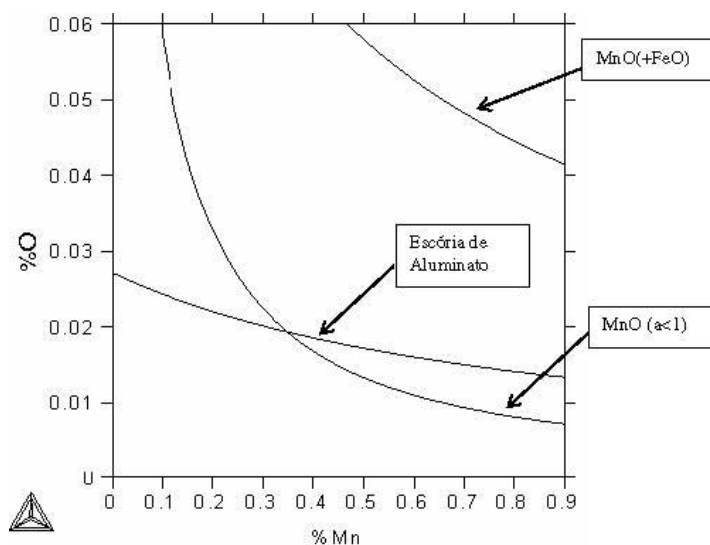
Neste segundo caso, é possível definir as seguintes condições termodinâmicas:

- Saturação da escória em CaO ($a_{\text{CaO}}=1$).
- Presença de 28% em peso de Al₂O₃ na escória (aproximada do binário).
- Teor de Mn do aço.
- Temperatura.

Para estas condições, é possível calcular o equilíbrio entre escória e metal, para qualquer teor de Mn no metal, como indicado na figura

abaixo. Para teores baixos de Mn, entretanto, este método pode superestimar o poder desoxidante da escória, por assumir equilíbrio metal-escória para todos os óxidos¹².

Uma alternativa para evitar este problema é fixar a atividade do MnO obtida nos cálculos para um teor de Mn relativamente elevado. Neste caso, obtém-se uma hipérbole que se aproxima dos resultados experimentais relatados por Turkdogan.



Desoxidação por Mn. Formação de MnO puro, ou desoxidação assistida por adição de CaO+C3A durante o vazamento.

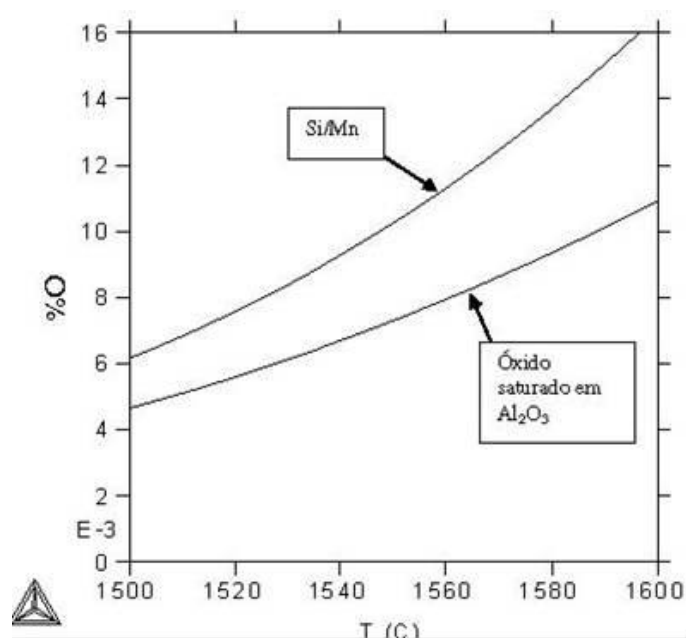
11.2. Desoxidação por Si e Mn

Para um aço contendo 0,8%Mn e 0,2% Si, cerca de 50 ppm de O em solução serão obtidos quando uma pequena adição de alumínio é realizada para garantir a formação de aluminossilicato de manganês.

¹² Comentário: Quando o teor de Mn diminui, a desoxidação passa a ser controlada por Al e Ca dissolvidos no aço, provenientes da escória. Como existem CaO e Al₂O₃ em contacto com o aço líquido, o equilíbrio somente é atingido quando existe Ca e Al em solução no aço, em equilíbrio com o O dissolvido. Por este motivo, nos cálculos, quando o teor de Mn diminui, o aumento do teor de O é limitado pela “decomposição” da CaO e da Al₂O₃ e reversão destes elementos para o aço. É evidente que este fenômeno não ocorre no curto espaço de tempo disponível neste processo.

Outros valores do equilíbrio Mn-Si-O-Fe na presença ou não de alumina são mostrados na figura abaixo. A vantagem de uma pequena adição de alumínio na eficiência da desoxidação é evidente. Os resultados de Turkdogan indicam que a adição de 5kg/t de escória de aluminato de cálcio à panela pode reduzir o oxigênio residual para 20ppm.

No caso de aço contendo 0,4%Mn e 0,05% Si, é possível comparar o efeito da presença ou não de alumínio no banho. É importante notar que a presença de alumínio, no caso, destinase apenas a garantir a formação de produto de desoxidação saturado em Al_2O_3 .



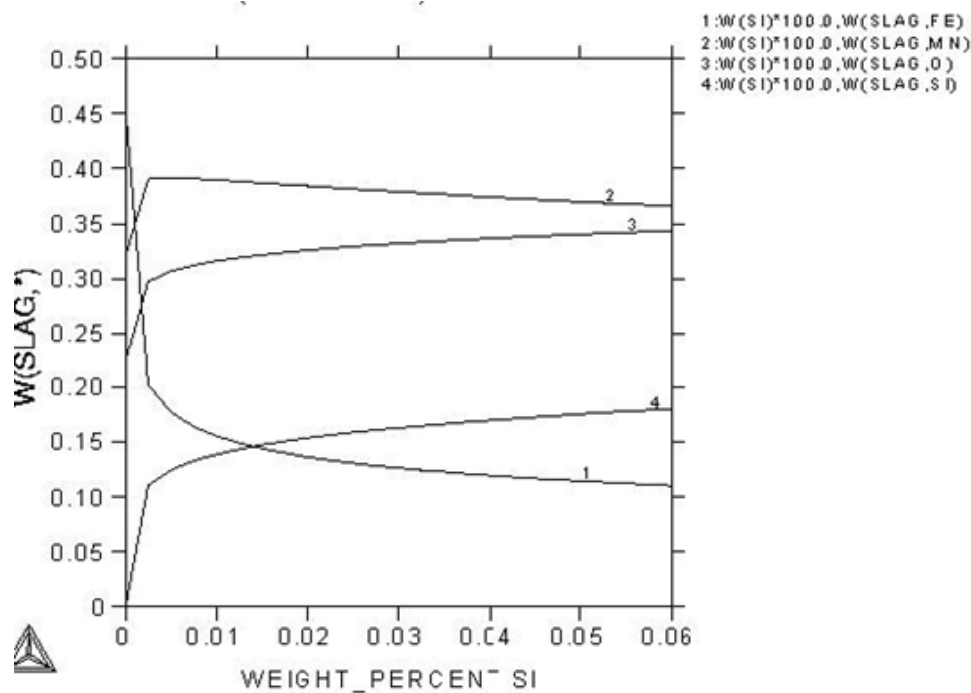
Equilíbrio de desoxidação com 0,4%Mn e 0,05%Si com ou sem saturação do produto de desoxidação em Al_2O_3 . (Segundo Turkdogan, 0,16kgAl/t são suficientes para obter esta condição. (ver as instruções para cálculo, abaixo).

Os cálculos da figura acima foram realizados utilizando o banco de dados do IRSID (SLAG) no programa Thermocalc.

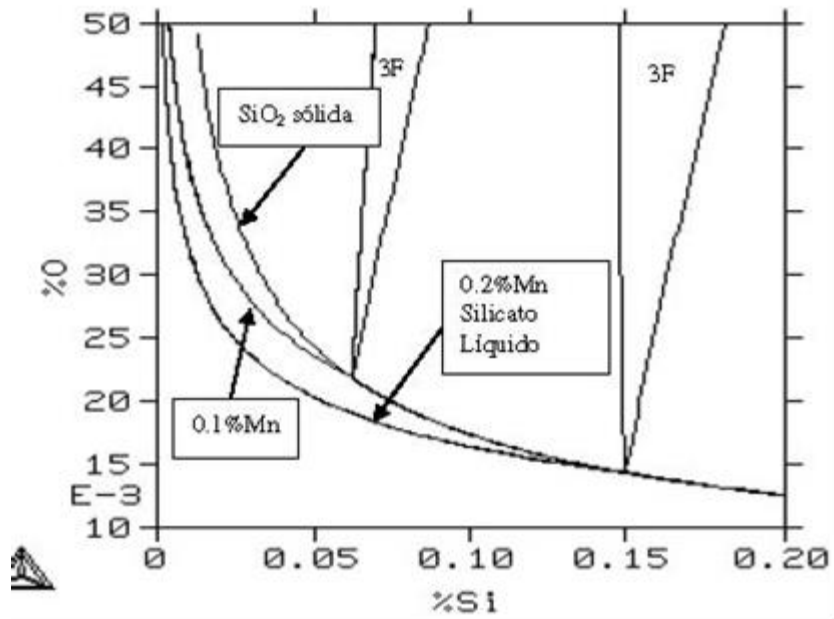
Uma análise interessante, neste caso, é o efeito da redução do teor de silício sobre a composição dos silicatos formados (na ausência de alumínio). A figura abaixo mostra até que nível de silício é possível obter

produto de desoxidação com teor de FeO relativamente baixo. Se a adição de silício for muito baixa, o produto de desoxidação será rico em FeO, o que pode ser indesejável.

Os cálculos de equilíbrio para o sistema Fe-Si-O-Mn mostram em que condições é possível obter o benefício da formação de silicatos de manganês. Fora desta faixa, o produto de desoxidação será MnO ou SiO₂, sem que haja redução da atividade de nenhum dos dois óxidos, o principal benefício da utilização conjunta dos dois desoxidantes.



Efeito do teor de Si sobre a composição do produto de desoxidação de aço contendo 0.4%Mn, 1600°C.



Equilíbrio Fe-Mn-Si-O a 1600°C, para 0%Mn, 0.1%Mn e 0.2%Mn. (campos trifásicos indicados como "3F")

Estes cálculos podem ser também realizados desde que se conheça o comportamento dos óxidos na mistura SiO₂-MnO, mostrado abaixo:

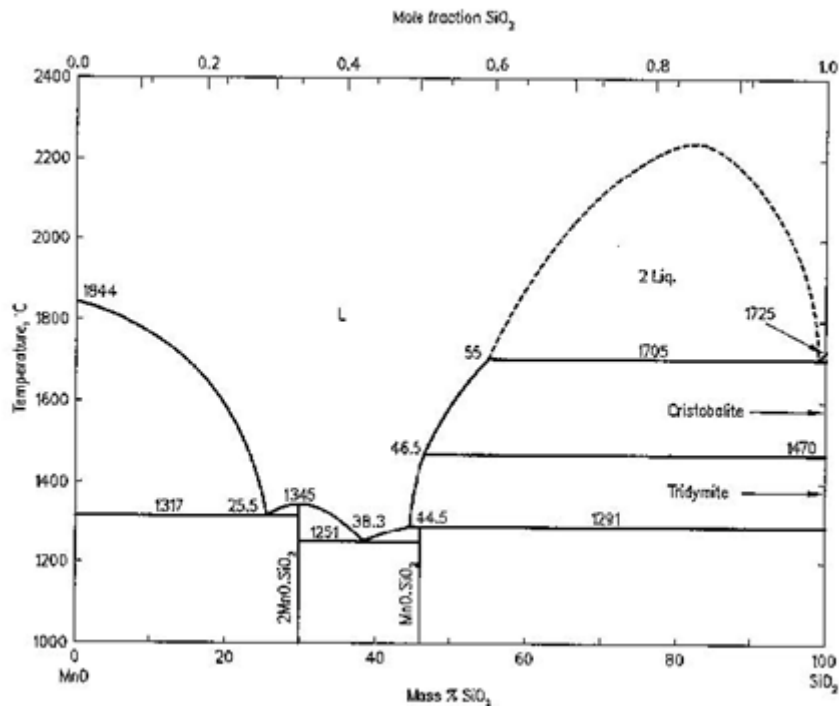
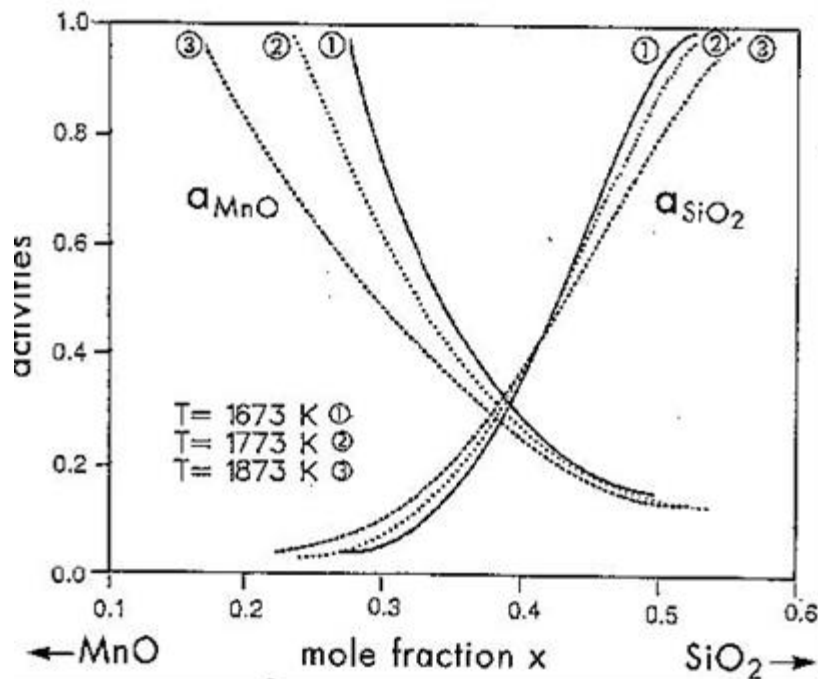


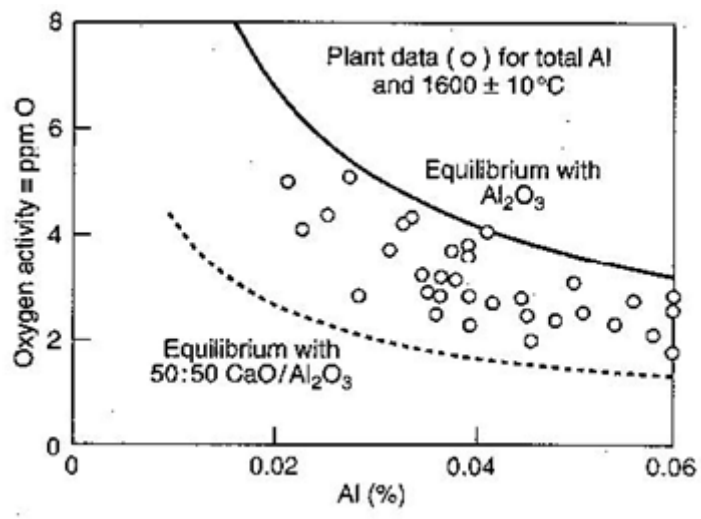
Diagrama de equilíbrio MnO-SiO₂



Atividades no sistema binário MnO-SiO₂ (Slag Atlas 1995)

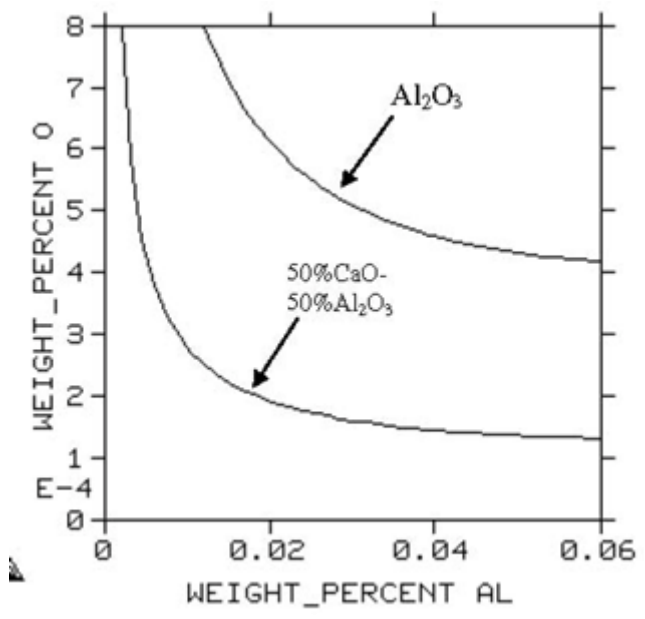
11.3. Desoxidação com Alumínio

O uso de escórias também pode favorecer a desoxidação pelo alumínio, tanto durante o vazamento como nas operações de forno panela. Turkdogan relatou experimentos em que uma escória 50%CaO - 50%Al₂O₃ é empregada no vazamento, em conjunto com a desoxidação por alumínio, As medidas de oxigênio em solução (obtidas por sensor de f.e.m.) indicam que os valores obtidos se situam entre o equilíbrio com Al₂O₃ e com escória com a composição citada, como mostra a figura abaixo:



Resultados de desoxidação com Al em presença de escória de aluminato (Turkdogan 1996)

Os resultados podem ser verificados através de cálculos de equilíbrio como mostra a figura abaixo.



Equilíbrio na desoxidação com alumínio. Formação de Al₂O₃ pura ou tratamento com escória de aluminato de cálcio.

CINÉTICA DOS PROCESSOS METALÚRGICOS

12. INTRODUÇÃO

A termodinâmica nos dá respostas a algumas questões fundamentais que podem ser resumidas como se segue:

- a) Verificar se uma transformação (reação) é possível ou não;
- b) Se a transformação for impossível, qual é a modificação que o sistema deve sofrer para torná-la possível;
- c) Qual é o estado de equilíbrio antes e após (principalmente) da transformação;

As questões que surgem quando essas respostas são fornecidas, consideradas de caráter cinético, são:

1. De que forma a reação se processará?
2. Com que velocidade?

Tanto a termodinâmica quanto a cinética necessitam do entendimento completo do processo foco do estudo. Do ponto de vista econômico, com a questão termodinâmica devidamente equacionada, a abordagem cinética se torna fundamental. Obviamente, quanto mais rápido um processo de produção, maior vai ser a sua produtividade (produção/ano.empregado). Além disso, é bem provável que o custo de produção seja menor (R\$/t) e qualidade do produto seja maior. Como resultado, o lucro da empresa deve crescer. Por outro lado, podem existir

reações indesejáveis ao processo. O conhecimento da cinética dessas reações permite a minimização da sua velocidade ao menor custo.

Para mostrar de maneira simples o que foi anteriormente mencionado, apresentam-se os exemplos a seguir.

EXEMPLO 1: Conversão de gusa em LD

Um dos grandes problemas do aciarista é saber, para uma dada especificação de carbono no aço, qual é o tempo necessário para parar o sopro. Se soprar menos oxigênio que o necessário (%C maior que a especificação), a produtividade cairá devido ao tempo de resopro e de análise química. Se soprar mais O₂ que o necessário (%C menor que a especificação), haverá um gasto desnecessário de O₂, um maior desgaste do revestimento, mais alumínio será gasto para desoxidar o aço e um maior tempo de conversão. Na prática se utilizam, portanto, abordagens estatísticas do tempo de sopro e/ou dispositivos de medição da %C durante o sopro (sub-lança). Na figura 1 estão exemplificadas as variações dos teores de C, P, S e Mn de um aço.

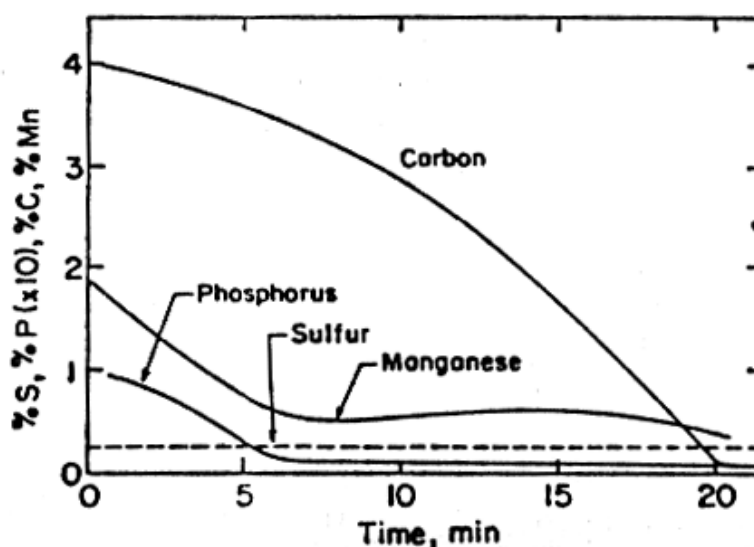


Figura 1: Variação da composição química durante a conversão de gusa em LD (extraído da ref. 1)

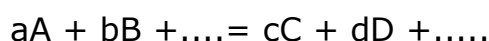
13. VELOCIDADE DAS REAÇÕES QUÍMICAS

O modelamento matemático da velocidade das reações químicas pode ter 3 abordagens distintas, a saber:

- Empírica
- Semi-empírica
- Mecanística

Obviamente a abordagem mecanística é sempre mais conveniente já que leva em consideração o mecanismo do processo, que deve ser conhecido previamente ou deve ser estabelecido por ensaios específicos. Entretanto, na maioria dos casos uma abordagem empírica ou semi-empírica (que considera alguma particularidade do processo) atende o objetivo principal do modelamento que é o de prever, sem ensaio, a velocidade de um determinado processo.

Considerando a seguinte reação química genérica:



Do ponto de vista estequimétrico pode-se descrever a velocidade da reação como sendo:

$$\frac{1}{a} \cdot \left(-\frac{dC_A}{dt}\right) = \frac{1}{b} \cdot \left(-\frac{dC_B}{dt}\right) = \frac{1}{c} \cdot \left(\frac{dC_C}{dt}\right) = \frac{1}{d} \cdot \left(\frac{dC_D}{dt}\right)$$

Esta descrição leva em consideração somente as concentrações dos reagentes e dos produtos. Em muitos casos, entretanto, o uso da concentração pode não ser o parâmetro mais conveniente. Perda ou ganho de massa, variação de volume, propriedades mecânicas, elétricas

ou magnéticas são exemplos que podem indiretamente descrever a velocidade de uma determinada reação química.

13.1. Relações matemáticas das equações de velocidade

Considerando um componente qualquer da reação, pode-se escrever¹³:

$$v_i = \frac{dC_i}{dt} = k \cdot C_A^x \cdot C_B^y \dots$$

Onde:

x+y+....=n → ordem da reação

k → constante de velocidade

A ordem da reação pode ser inteira ou fracionária e, ocasionalmente, negativa dependendo da complexidade da reação química. Ordens maiores que 2 são raramente observadas. Felizmente, na maior parte dos casos a velocidade de uma reação química depende unicamente de um dos componentes da reação. Assim, a equação geral de velocidade será:

$$v_i = \frac{dC_i}{dt} = k \cdot C_i^n$$

Entretanto, na maioria das vezes a velocidade de uma reação química pode ser expressa como dependente unicamente da concentração

¹³ Para tornar a constante k sempre positiva pode-se impor um sinal negativo para os reagentes

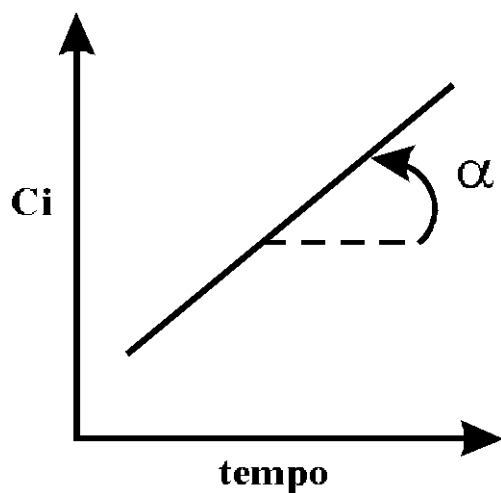
de uma única espécie química da reação. Ordens maiores que 2 são raramente observadas, mas ordens fracionárias existem com frequência. Assim:

13.2. Reações de ordem nula

$$v_i = \frac{dC_i}{dt} = k.C_i^0 = k \Rightarrow$$

$$dC_i = k.dt \Rightarrow \int_{C_i^0}^{C_i^t} dC_i = k.\int_0^t dt \Rightarrow$$

$$C_i^t - C_i^0 = k.t$$



$$\text{tg}(\alpha) = k$$

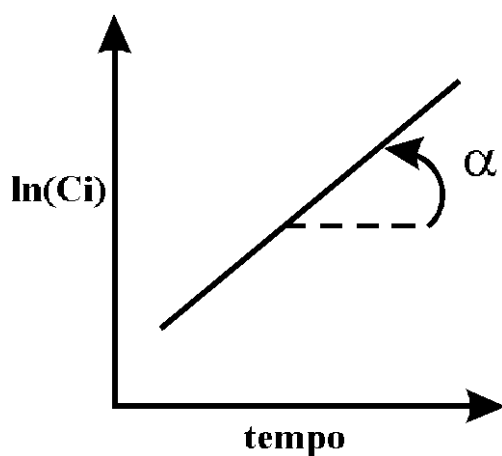
13.3. Reações de primeira ordem

$$v_i = \frac{dC_i}{dt} = k \cdot C_i^1 \Rightarrow$$

$$\frac{dC_i}{C_i} = k \cdot dt \Rightarrow \int_{C_i^0}^{C_i^t} \frac{dC_i}{C_i} = k \cdot \int_0^t dt \Rightarrow$$

$$\ln C_i^t - \ln C_i^0 = k \cdot t \Rightarrow \ln\left(\frac{C_i^t}{C_i^0}\right) = k \cdot t$$

Graficamente, tem-se:



$$\text{tg}(\alpha) = k$$

13.4. Reações de segunda ordem

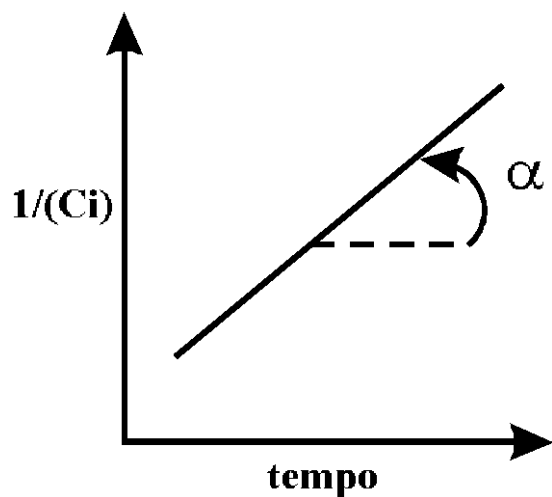
$$v_i = \frac{dC_i}{dt} = k \cdot C_i^2 \Rightarrow$$

$$\frac{dC_i}{C_i^2} = k \cdot dt \Rightarrow \int_{C_i^0}^{C_i^t} \frac{dC_i}{C_i^2} = k \cdot \int_0^t dt \Rightarrow$$

$$\frac{1}{C_i^0} - \frac{1}{C_i^t} = k.t \text{ ou}$$

$$\frac{1}{C_i^t} - \frac{1}{C_i^0} = -k.t$$

Graficamente, tem-se:



$$\text{tg}(\alpha) = -k$$

Para qualquer ordem, exceto para $n=1$, a integração da equação geral de velocidade resultará:

$$\frac{1}{n-1} \left[\frac{1}{C_0^{n-1}} - \frac{1}{C_t^{n-1}} \right] = k.t$$

Exercício 1: Uma antiguidade de madeira tem 25,6% de C_{14} a mais que uma madeira crescida recentemente. Se a quantidade de C_{14} na atmosfera quando a madeira velha morreu era a mesma que agora, qual é a idade da madeira? Dados: o tempo de meia vida ($t_{0,5}$) do C_{14} é de 5600 anos e o decaimento radioativo segue uma cinética de 1ª ordem.

13.5. Determinação empírica das equações de velocidade

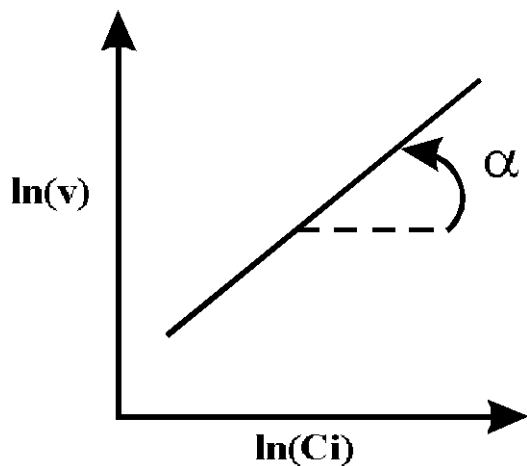
- Tempo de meia vida: muito pouco utilizado por ser complexo e impreciso
- Método diferencial
- Método integral

13.5.1. Método diferencial

$$v = k.C_i^n \Rightarrow$$

$$\ln v = \ln k + n \cdot \ln C_i$$

Graficamente tem-se:



$$\text{tg}(\alpha) = n$$

13.5.2. Método integral

É o método mais utilizado. Consiste em testar os dados experimentais em todas as equações de velocidade conhecidas. A ordem da reação é aquela em que os pontos melhor se ajustaram do ponto de vista estatístico.

13.6. Efeito da temperatura sobre a velocidade

É mais ou menos intuitivo que a velocidade das reações químicas aumentam com o aumento da temperatura. Um químico sueco chamado Svante August Arrhenius (1859-1927/Prêmio Nobel 1907) derivou uma equação que descreve a relação entre k e T também chamada de *equação de Arrhenius*, como apresentada a seguir:

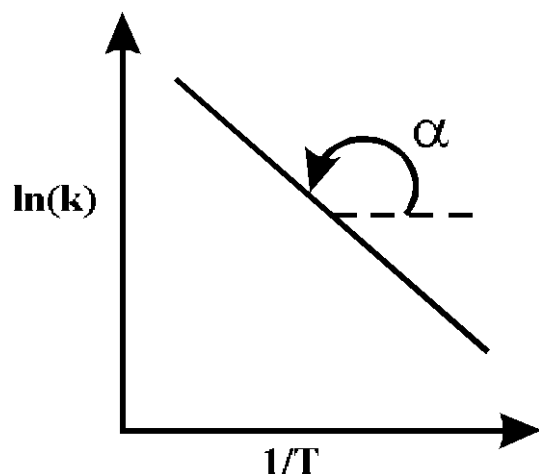
$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R.T}\right)$$

ou

$$\ln k = \ln k_0 - \left(\frac{E_a}{R.T}\right)$$

A constante k_0 é normalmente chamada de *fator de frequência*, **A**. A quantidade E_a é chamada de energia de ativação.

Graficamente, a equação logarítmica de Arrhenius seria:



$$\text{tg}(\alpha) = -E_a/R$$

Um pouco diferente da equação de Arrhenius é a equação que foi derivada pelo mexicano criado no Arizona Henry Eyring (1880-1981) (<http://www.lib.utah.edu/spc/photo/p250/p250.html>) que prevê uma espécie química intermediária, chamada de *complexo ativado*, que se formaria antes da formação dos produtos propriamente ditos. A reação química seria representada pela equação:



Onde M^* é o complexo ativado

A equação de Eyring seria igual a:

$$k = \frac{R.T}{N.h} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{R.T}\right) = \frac{R.T}{N.h} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta S^*}{R}\right) \cdot T \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H^*}{R.T}\right)$$

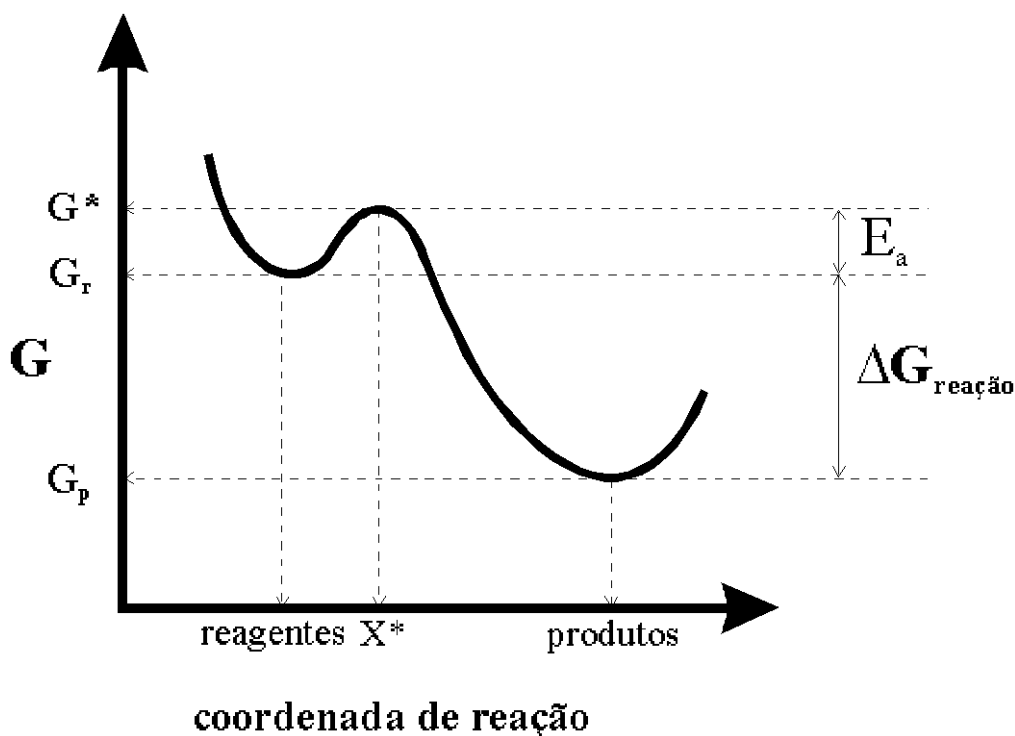
ou

$$k = k_0 \cdot T \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H^*}{R.T}\right)$$

Na maioria das medidas cinéticas, não se pode detectar qualquer diferença entre as equações de Arrhenius e de Eyring. Conseqüentemente, pela conveniência matemática, a equação de Arrhenius é quase sempre

utilizada, muito embora a última tenha uma base teórica mais consistente. De qualquer forma, a teoria de Eyring permitiu que a teoria de Arrhenius fosse mais bem entendida.

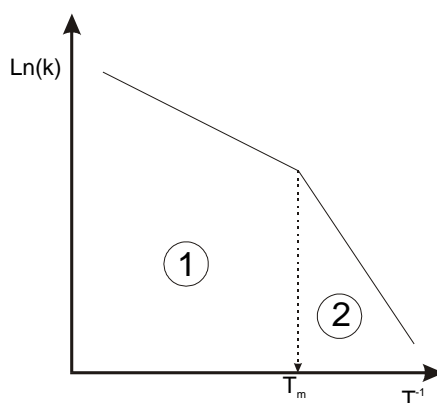
Na figura a seguir se apresenta graficamente como, do ponto de vista energético, os reagentes se transformam em produtos sempre passando por um complexo ativado (X^*) de energia maior que os reagentes.



Como pode ser observado na figura, o complexo ativado se comporta como uma barreira energética dificultando o prosseguimento da reação. Quanto maior for a energia do complexo ativado maior será o aporte de energia necessário para vencer a barreira.

A forma gráfica da equação de Arrhenius pode também indicar mudança de mecanismo à medida que a temperatura do processo é alterada. A figura a seguir exemplifica uma mudança de mecanismo num processo que segue a equação de Arrhenius. Há um mecanismo de baixa temperatura (mecanismo ②) e, a partir de T_m , um de alta temperatura (mecanismo ①).

De maneira geral, um processo controlado por um fenômeno físico (difusão, por exemplo) tem uma energia de ativação menor que 10 kcal/mol. Um processo controlado por um fenômeno químico tem uma energia de ativação maior que 100 kcal/mol. É importante mencionar que esses são números de referência, ou seja, não é uma regra.



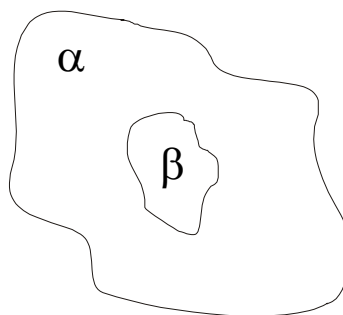
14. TIPOS DE REAÇÕES QUÍMICAS

14.1. Reações homogêneas

São aquelas que ocorrem no interior de uma única fase do sistema. Normalmente ocorrem em sistemas gasosos muito embora em condições especiais podem ocorrer em sistemas condensados (p.ex: sistemas supersaturados).

Considerando a reação química genérica a seguir:

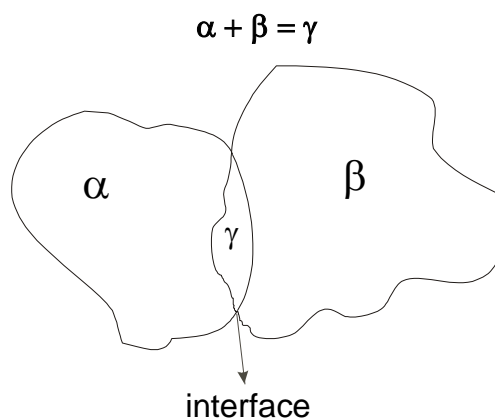




Pode ser notado que a interface α/β é totalmente criada na reação. Tal interface necessita de uma grande quantidade de energia motivo pelo qual tal tipo de reação não é frequente.

14.2. Reações heterogêneas

São aquelas que envolvem duas ou mais fases de um sistema, ou seja, sempre ocorrem em uma **interface**.



As reações heterogêneas necessitam uma menor quantidade de energia para ocorrerem já que uma parte da superfície da fase em formação já existe. Elas são, ao contrário das reações homogêneas, muito frequentes. Conseqüentemente, o presente curso detalhará somente tais reações.

14.2.1. Etapas de uma reação heterogênea

Sendo um processo que ocorre numa determinada região do sistema, ela necessariamente deve possuir três etapas básicas:

1. Transporte dos reagentes até a interface (convecção e difusão)
2. Reação química
3. Transporte dos produtos para longe da interface (convecção e difusão)

A etapa mais lenta determinará a velocidade global do sistema se elas forem em série. Caso as etapas sejam em paralelo, a etapa mais rápida é a que determina a velocidade global do processo¹⁴.

As etapas básicas podem ser divididas em:

1. Transporte dos reagentes até a interface (convecção e difusão)
 - 1.1. Transporte convectivo dos reagentes até uma região próxima a interface;
 - 1.2. Transporte difusivo dos reagentes até a interface;
2. Reação química
 - 2.1. Adsorção dos reagentes na interface;
 - 2.2. Reação química propriamente dita;
 - 2.3. Desorção dos produtos da interface;
3. Transporte dos produtos para longe da interface (convecção e difusão);
 - 3.1. Transporte difusivo dos produtos para uma região perto da interface;
 - 3.2. Transporte convectivo dos produtos para uma região longe da interface.

¹⁴ Pode-se citar como exemplo o sistema viário das grandes cidades. A velocidade dos carros numa grande avenida é sempre determinada pela velocidade da rua que ela termina (série). Por outro lado, se para chegar a

Muito embora o transporte convectivo seja em alguns casos importante nos processos metalúrgicos, ele na maioria das vezes é muito rápido em relação ao transporte difusivo e à reação química e, conseqüentemente, não é o mecanismo controlador da cinética do processo. Por essa razão, este curso abordará somente as etapas de difusão e reação química.

É mais ou menos intuitivo que o mesmo processo ocorrendo em tamanhos de interface diferentes (com todas as variáveis restantes iguais), aquele que ocorre numa interface maior será o que desenvolverá maior velocidade. Isto ocorre porque a existência de uma interface, que possui uma dimensão finita, impõe o estabelecimento de um critério dentro da equação geral de velocidade que leve em consideração o tamanho da interface¹⁵.

Dentro da equação geral de velocidade, a variável na qual está inserido o tamanho da interface é a constante de velocidade, k , como é apresentado a seguir:

$$v_i = \frac{dC_i}{dt} = k \cdot C_i^n \Rightarrow$$

$$\frac{dC_i}{dt} = \beta \cdot \frac{S}{V} \cdot C_i^n$$

S/V → área específica

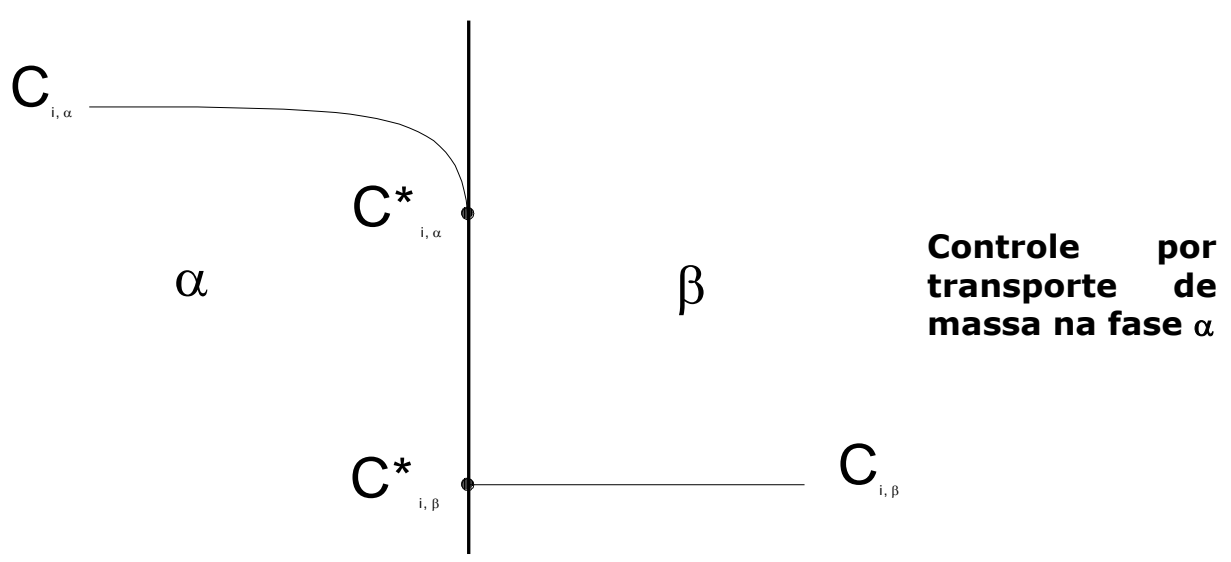
β → coeficiente de transferência de massa

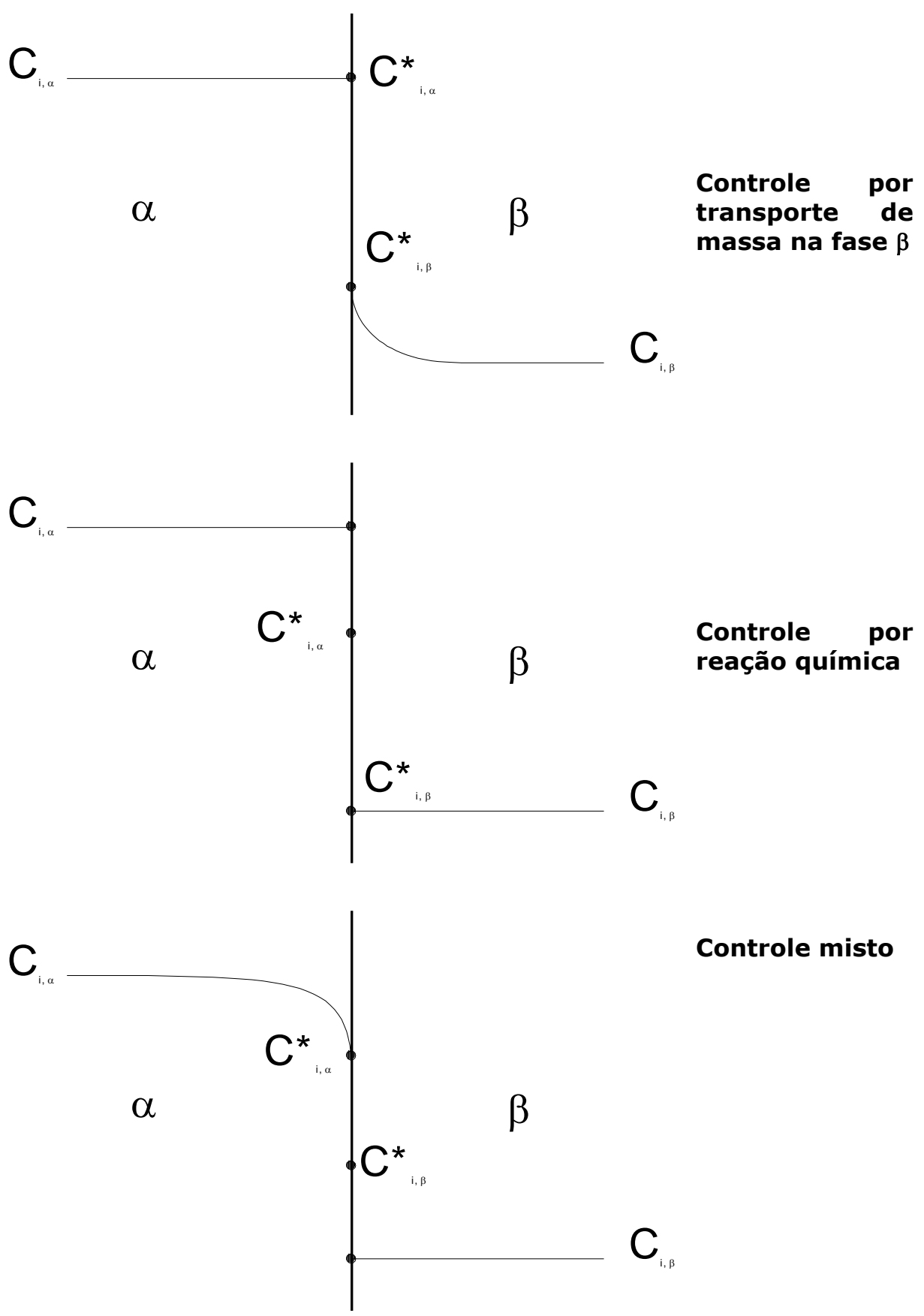
um determinado lugar pode-se tomar uma grande avenida ou uma pequena rua, a tendência é tomar a avenida de grande velocidade (paralelo).

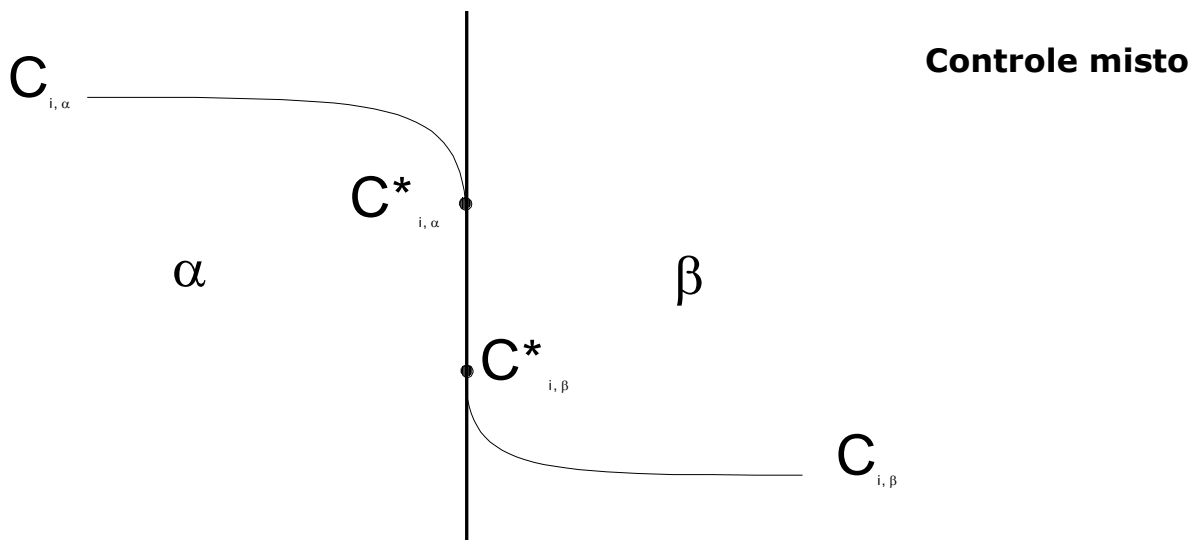
¹⁵ O efeito do tamanho da interface pode ser visualizado pelo método de medida de precipitação pluviométrica, cuja medida é feita pela altura de enchimento em mm de um recipiente por unidade de tempo. Note que o volume ou massa por unidade de tempo não seria representativo para o processo se ele fosse medido em recipientes diferentes, muito embora a precipitação fosse a mesma. Somente a medida da altura é que representa a quantidade de chuva independentemente do recipiente utilizado.

É importante visualizar a importância de β . Para um mesmo processo em sistemas diferentes em tamanho, β será sempre o mesmo muito embora k não será, ou seja, β é uma medida absoluta da velocidade. Com a constante de velocidade se pode avaliar o efeito de alteração de variáveis num mesmo sistema, mas com β se pode verificar se um sistema é mais eficiente que o outro. Essa avaliação é fundamental no projeto de reatores metalúrgicos.

14.2.2. Interfaces características







14.2.3. Fração de reação

Muitas vezes a cinética de um processo qualquer é melhor abordada pelo conceito de fração de reação (α). Ela indica o quão longe o processo está de uma determinada meta, tal como, massa, teor de equilíbrio, etc. Por exemplo, a oxidação do carbono pode ter como meta a reação total, ou seja, a transformação total da massa analisada em CO ou CO₂. Outro exemplo seria a dissolução de carbono no aço ou ferro fundido. Neste caso a meta seria o teor de saturação.

Exemplos de equações que expressam a fração de reação estão apresentados a seguir.

$$\text{Teor de saturação: } \alpha = \frac{\%_{\text{saturação}} - \%_{\text{no tempo } t}}{\%_{\text{saturação}}}$$

$$\text{Reações com sólido: } \alpha = \frac{V_{\text{inicial}} - V_{\text{nãoreagido}}}{V_{\text{inicial}}}$$

Para uma esfera:

$$\alpha = \frac{r_0^3 - r^3}{r_0^3} = 1 - \frac{r^3}{r_0^3} \Rightarrow$$
$$1 - \alpha = \frac{r^3}{r_0^3} \Rightarrow r^3 = (1 - \alpha) \cdot r_0^3 \Rightarrow$$
$$r = r_0 \cdot (1 - \alpha)^{1/3}$$

15. REAÇÕES COM FLUIDOS

As reações em que participam pelo menos uma fase fluida (líquido ou gás) são bastante comuns nos processos metalúrgicos. Podem ser citadas as reações de redução, a dissolução de elementos de liga em banhos metálicos, as reações de oxidação, as reações de carbonetação ou carbonitretação, entre outras. As abordagens para a matematização desses processos são muitas vezes mecânicas, ou seja, levam em consideração o modo em que as espécies químicas envolvidas estão se movimentando no sistema.

15.1. Reações fase condensada-líquido

É uma abordagem semi-empírica e, em consequência, mais simples, que considera somente duas etapas no processo: o transporte de massa na fase líquida até a interface e a reação química na interface. Ela toma como base a mais simples equação geral de fluxo, ou seja, que o fluxo é sempre proporcional ao *driving force* (força motriz) do processo. Assim:

$$\mathbf{J = k.driving\ force}$$

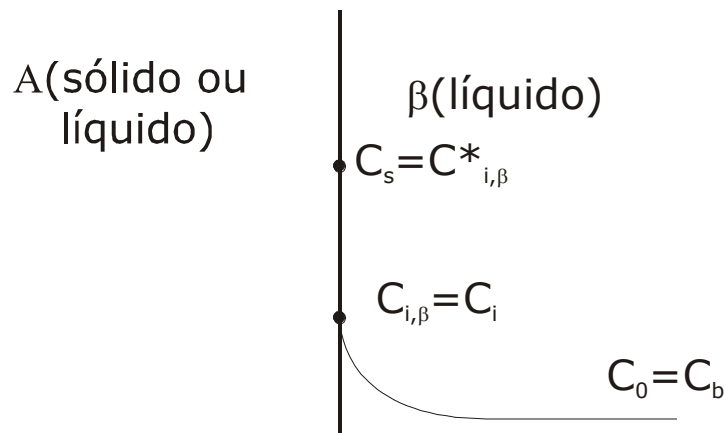
Fazendo uma analogia elétrica à equação de fluxo (J=corrente, força motriz=tensão e k^{-1} =resistência), tem-se:

$$J = \frac{\text{força motriz}}{\frac{1}{k}}$$

ou

$$J = \text{força motriz} \cdot k^{-1}$$

Considerando um sistema onde o volume de fase fluida é muito grande, ou seja, não há alteração da sua composição química com o tempo, tem-se:



Portanto:

$$J_{RQ} = k^{RQ} \cdot (C_s - C_i)$$

$$J_{TM} = k^{TM} \cdot (C_i - C_b)$$

O fluxo total no sistema será (considerando resistências em série):

$$J_{\text{total}} = \frac{(C_s - C_b)}{\frac{1}{k_{\text{total}}}} = \frac{(C_s - C_b)}{\frac{1}{k^{\text{RQ}}} + \frac{1}{k^{\text{TM}}}}$$

Dessa forma:

Se $k^{\text{RQ}} \gg k^{\text{TM}} \Rightarrow \mathbf{J} = \mathbf{k}^{\text{TM}} \cdot (\mathbf{C}_s - \mathbf{C}_b)$ – CONTROLE POR TRANSPORTE DE MASSA

Se $k^{\text{TM}} \gg k^{\text{RQ}} \Rightarrow \mathbf{J} = \mathbf{k}^{\text{RQ}} \cdot (\mathbf{C}_s - \mathbf{C}_b)$ – CONTROLE POR REAÇÃO QUÍMICA

Considerando uma reação sólido(esfera)-líquido, tem-se:

$$J_i = k^{\text{TM}} \cdot (C_s - C_b)$$

$$J_i = \frac{1}{S} \cdot \frac{dn_i}{dt} = \frac{1}{4 \cdot \pi \cdot r^2} \cdot \frac{dm}{dt} = \frac{1}{4 \cdot \pi \cdot r^2} \cdot \frac{\rho_B \cdot dV}{dt}$$

$$J_i = \frac{1}{4 \cdot \pi \cdot r^2} \cdot \frac{\rho_{\text{sólido}} \cdot 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot dr}{dt} = \frac{1}{4 \cdot \pi \cdot r^2} \cdot \frac{\rho_{M_{\text{sólido}}} \cdot 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot dr}{dt}$$

$$J_i = \frac{\rho_{M_{\text{sólido}}} \cdot dr}{dt} = k^{\text{TM}} \cdot (C_s - C_b) \Rightarrow$$

$$-\int_{r_0}^r dr = \frac{k^{\text{TM}} \cdot (C_s - C_b)}{\rho_{M_{\text{sólido}}}} \cdot \int_0^t dt \Rightarrow r_0 - r = \frac{k^{\text{TM}} \cdot (C_s - C_b)}{\rho_{M_{\text{sólido}}}} \cdot t \Rightarrow$$

$$1 - \frac{r}{r_0} = \frac{k^{\text{TM}} \cdot (C_s - C_b)}{\rho_{M_{\text{sólido}}}} \cdot t$$

Em termos de fração de reação (α):

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = \frac{k^{\text{TM}} \cdot (C_s - C_b)}{\rho_{M_{\text{sólido}}} \cdot r_0} \cdot t$$

Deve ser observado que o desenvolvimento da equação cinética para o controle por reação química é o mesmo que o anterior, ou seja, a

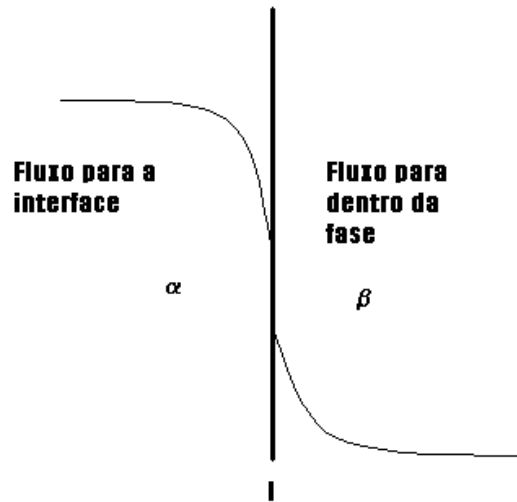
equação é exatamente a mesma a menos da constante k^{TM} que passa a ser k^{RQ} .

15.2. Difusão em fases fluidas

O modelo anterior tem uma limitação ou simplificação por considerar a composição química da fase fluida constante muito embora existam sistemas com esta característica. Uma das formas de superar tal limitação é definindo o controle do processo como sendo por transporte de massa e considerando que a difusão para a interface é o transporte mais lento.

O processo de difusão já foi abordado detalhadamente em cursos anteriores. A questão fundamental é que a **difusão somente ocorre se houver uma diferença de potencial químico**. O potencial químico, conseqüentemente, é o *driving force* ou força motriz da difusão. Isto significa que se houver uma diferença de composição química dentro de uma mesma fase poderá ocorrer difusão.

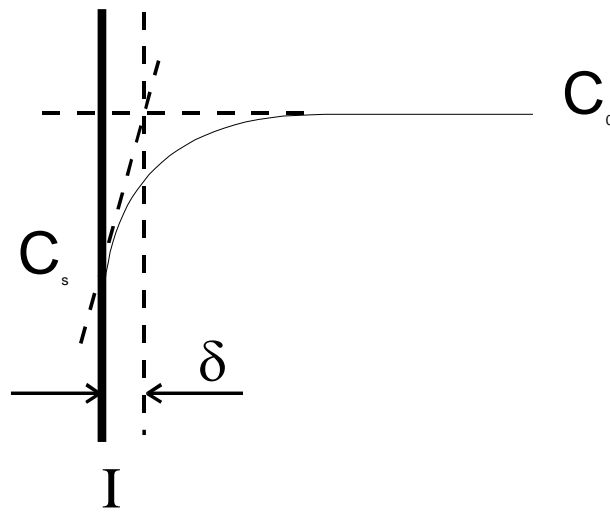
A difusão é matematizada com relativo sucesso pelas leis de Fick. Nos sólidos, onde a movimentação de átomos ou moléculas é mais difícil, há uma variação de fluxo ao longo do material e, por essa razão, utiliza-se a 2ª lei de Fick. Em fases fluidas, entretanto, tal movimentação é mais fácil podendo-se considerar um único fluxo em todo sistema, obviamente onde há uma variação de potencial químico que ocorre sempre perto da interface.



A 1ª lei de Fick é representada pela seguinte equação diferencial:

$$\text{Fluxo} = J = D \frac{\partial C}{\partial x}$$

A relação $\frac{\partial C}{\partial x}$ exprime o gradiente de composição em relação à direção x do sistema considerado (a mesma equação pode descrever a difusão em relação às outras direções). Tal gradiente não se altera com o tempo assim como a diferença de composição entre a interface e o núcleo do sistema (grande volume). Consequentemente, a distância x também é constante, de maneira que a equação anterior pode ser escrita como:



$$J = D \cdot \frac{\Delta C}{\Delta x}$$

Dessa forma, considerando que Δx é a região da fase considerada em que a difusão predomina sobre a convecção e denominando-a de espessura da camada limite de difusão (δ), a expressão se torna:

$$J = \frac{D}{\delta} \cdot (C_s - C_0)$$

$$J = \frac{dn}{S \cdot dt} = \frac{d\left(\frac{m}{M}\right)}{S \cdot dt} = \frac{d\left(\frac{\rho \cdot V}{M}\right)}{S \cdot dt} = \frac{V \cdot d\rho_M}{S \cdot dt} = \frac{V \cdot dC}{S \cdot dt} = \frac{D}{\delta} \cdot (C_s - C_0)$$

O termo ρ_M é chamado de densidade molar e é equivalente à concentração na espécie química no sistema.

$$\frac{V \cdot dC}{S \cdot dt} = \frac{D}{\delta} \cdot (C_s - C_0) \Rightarrow \int_{C_0}^{C_s} \frac{dC}{(C_s - C_0)} = \frac{S}{V} \cdot \frac{D}{\delta} \cdot \int_0^t dt$$

Dessa forma:

$$\ln\left(\frac{C_s - C_0}{C_s - C_t}\right) = \frac{S}{V} \cdot \frac{D}{\delta} \cdot t$$

A equação anterior define a **teoria da camada limite de Nerst** e tem como qualidade fundamental, a simplicidade na sua aplicação em sistemas onde há um líquido como fase principal (sólido-líquido ou líquido-líquido). Entretanto, o coeficiente de difusão (D) e, principalmente, a espessura da camada limite (δ) são difíceis de serem avaliados com precisão e, conseqüentemente, tornam o modelo impreciso. Deve ser notado ainda que a concentração C_t não pode chegar nunca a C_s (a força motriz para a difusão cessaria).

15.3. Reações sólido-gás

Para o modelamento dos sistemas, inicialmente consideram-se as seguintes hipóteses ou condições de contorno:

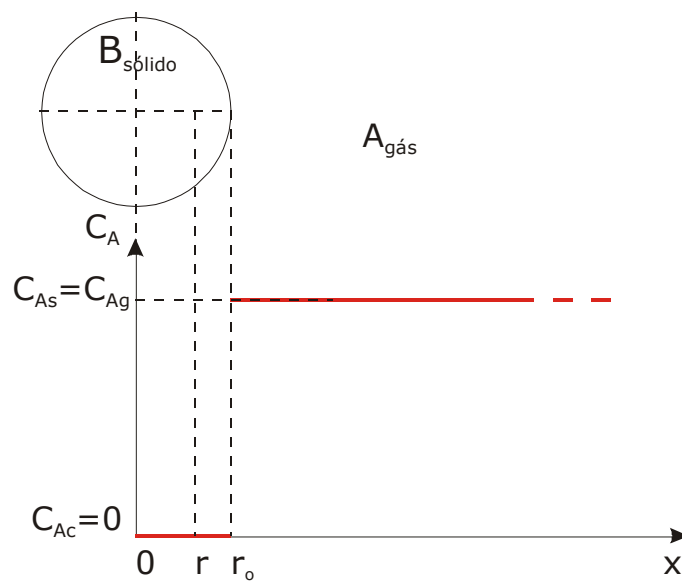
1. Reação de 1ª ordem;
2. Reação irreversível do ponto de vista cinético: concentração nula dos reagentes gasosos na interface de reação;
3. Reação base: $\mathbf{A}_{\text{gás}} + \mathbf{bB}_{\text{sólido}} = \mathbf{cC}_{\text{gás}}$;
4. Se o produto de reação for um sólido, ele deve possuir uma densidade semelhante ao sólido B.

Há duas situações que podem ocorrer nos sistemas sólido-gás. Em uma delas, o produto de reação é gasoso ou um produto sólido que não fica na superfície do material. Tudo se passa como um sólido (B) que reage com um gás (A) diminuindo seu volume. Tal situação é chamada de *modelo da esfera diminuindo de tamanho*. Em outra situação, o produto de reação é sólido que fica aderido à superfície do sólido original. Os reagentes e os produtos devem então ter condições de ultrapassar a barreira de produto formada por difusão no estado sólido (sólido sem

poros) ou difusão gasosa (sólido poroso). Esta situação é chamada de *modelo no núcleo não reagido* ou *modelo da camada de cinza*.

15.3.1. Modelo da esfera diminuindo de tamanho

Considerando o controle por reação química na interface:



A equação geral de fluxo para $A_{gás}$ será:

$$J_A = k^{RQ} \cdot (C_{Ac} - C_{As})$$

$$J_A = \frac{1}{S_{ext}} \cdot \frac{dn_A}{dt} = \frac{1}{b} \cdot \frac{1}{S_{ext}} \cdot \frac{dn_B}{dt} = \frac{1}{b} \cdot \frac{1}{4 \cdot \pi \cdot r^2} \cdot \frac{dm}{dt} = \frac{1}{b} \cdot \frac{1}{4 \cdot \pi \cdot r^2} \cdot \frac{\rho_B \cdot dV}{dt}$$

$$J_A = \frac{1}{b} \cdot \frac{1}{4 \cdot \pi \cdot r^2} \cdot \frac{\rho_B \cdot 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot dr}{dt} = \frac{1}{b} \cdot \frac{1}{4 \cdot \pi \cdot r^2} \cdot \frac{\rho_{M_B} \cdot 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot dr}{dt}$$

mas $C_{Ac}=0$ e $C_{As}=C_{Ag}$, portanto:

$$k^{RQ} \cdot (-C_{Ag}) = \frac{1}{b} \cdot \frac{1}{4 \cdot \pi \cdot r^2} \cdot \frac{\rho_{M_B} \cdot 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot dr}{dt}$$

$$\int_{r_o}^r dr = \frac{b \cdot k^{RQ} \cdot (-C_{Ag})}{\rho_{M_B}} \int_0^t dt$$

Portanto:

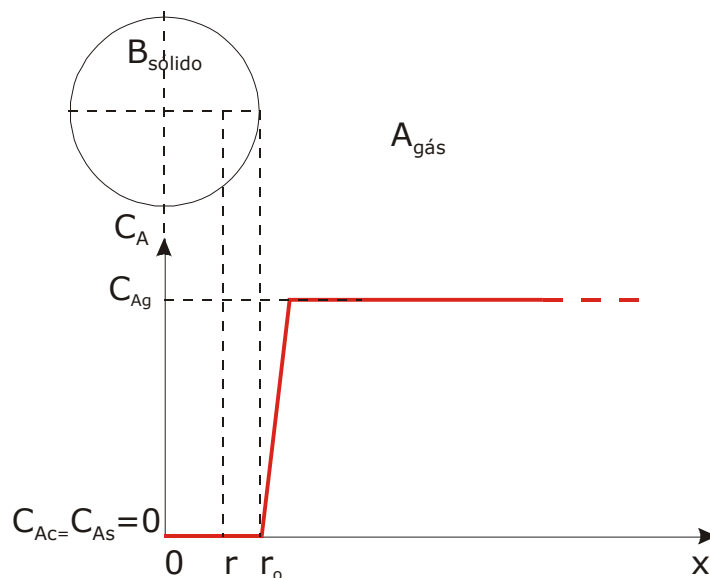
$$r_o - r = \frac{b \cdot k^{RQ} \cdot C_{Ag}}{\rho_{M_B}} \cdot t \Rightarrow$$

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = k_{cin}^{RQ} \cdot t$$

onde:

$$k_{cin}^{RQ} = \frac{b \cdot k^{RQ} \cdot C_{Ag}}{\rho_{M_B} \cdot r_o}$$

Considerando o controle por transporte de massa no gás



Fazendo as mesmas considerações anteriores, tem-se:

$$J_A = k^{TM} \cdot (C_{As} - C_{Ag})$$

Conseqüentemente:

$$k^{TM} \cdot (C_{As} - C_{Ag}) = \frac{1}{b} \cdot \frac{1}{4 \cdot \pi \cdot r^2} \cdot \frac{\rho_{M_B} \cdot 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot dr}{dt}$$

Mas para fluidos estagnados¹⁶ $Re=0$ e dessa forma $Sh=2$.

$$\text{Como } Sh = \frac{k^{TM} \cdot r}{D_{A_g}} \Rightarrow k^{TM} = \frac{2 \cdot D_{A_g}}{r}$$

Assim:

$$\begin{aligned} \frac{2 \cdot D_{A_g}}{r} \cdot (C_{As} - C_{Ag}) &= \frac{1}{b} \cdot \frac{1}{4 \cdot \pi \cdot r^2} \cdot \frac{\rho_{M_B} \cdot 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot dr}{dt} \Rightarrow \\ \Rightarrow \int_{r_0}^r r \cdot dr &= \frac{2 \cdot D_A \cdot b \cdot C_{Ag}}{\rho_{M_B}} \cdot \int_0^t dt \Rightarrow \end{aligned}$$

Resultando em:

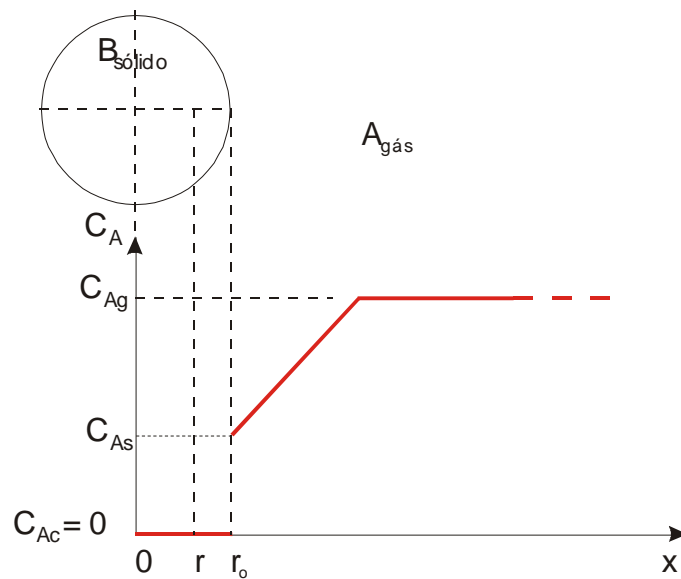
$$\frac{r^2}{2} - \frac{r_0^2}{2} = \frac{2 \cdot D_A \cdot b \cdot C_{Ag}}{\rho_{M_B}} \cdot t$$

ou

$$1 - (1 - \alpha)^{2/3} = \frac{4 \cdot D_A \cdot b \cdot C_{Ag}}{\rho_{M_B} \cdot r_0^2} \cdot t$$

Para controle misto tem-se:

¹⁶ $Sh = 2,0 + 0,6 \cdot Re^{1/2} \cdot Sc^{1/3}$

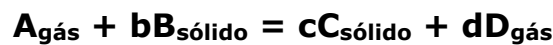


Como são etapas consecutivas: $t_{total} = t_{TM} + t_{RQ}$. Portanto:

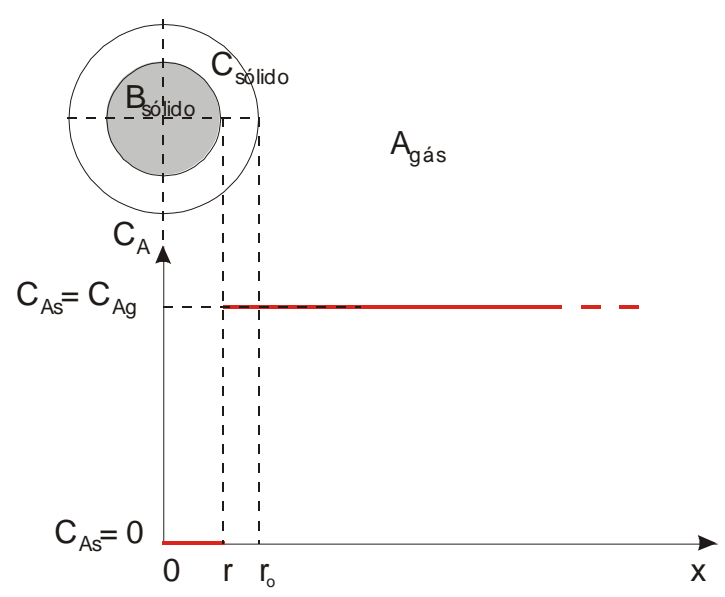
$$t_{total} = \frac{\rho_{M_B} \cdot (r_0 - r)}{k^{RQ} \cdot b \cdot C_{A_g}} + \frac{\rho_{M_B} \cdot (r_0^2 - r^2)}{4 \cdot D_A \cdot b \cdot C_{A_g}}$$

15.3.2. Modelo do núcleo não reagido

É também chamado de modelo da camada de cinza pois foi desenvolvido para a cinética da queima de carvão em cujo processo o resíduo de cinza poderia dificultar a movimentação de produtos e/ou reagentes. As seguintes reações químicas podem representar o sistema:



Considerando o controle por reação química na interface:



Como não há restrição ao fluxo de A na camada de produto, a abordagem é a mesma que a realizada no modelo da esfera diminuindo de tamanho, ou seja:

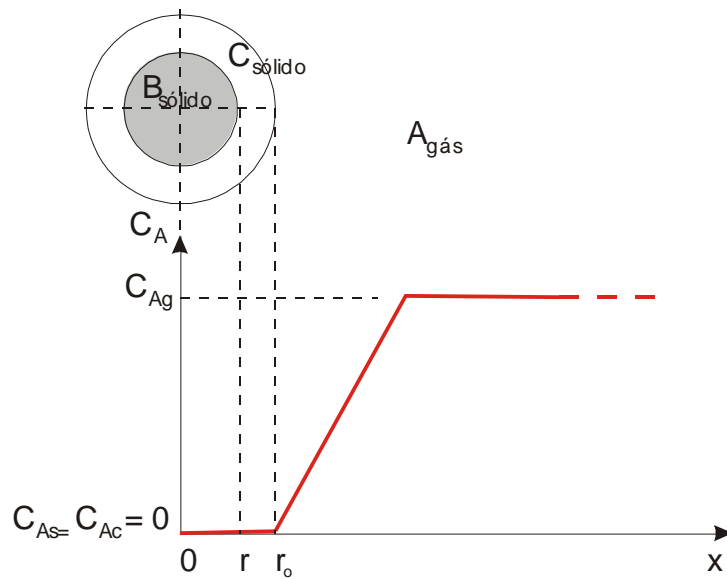
$$r_0 - r = \frac{b \cdot k^{RQ} \cdot C_{Ag}}{\rho_{M_B}} \cdot t \Rightarrow$$

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = k_{cin}^{RQ} \cdot t$$

onde:

$$k_{cin}^{RQ} = \frac{b \cdot k^{RQ} \cdot C_{Ag}}{\rho_{M_B} \cdot r_0}$$

Quando o controle é por transporte de massa no gás, tem-se:



Como a área externa da partícula, onde ocorre o fluxo, é constante (ver modelamento anterior):

$$k^{TM} \cdot (C_{As} - C_{Ag}) = \frac{1}{b} \cdot \frac{1}{4 \cdot \pi \cdot r_o^2} \cdot \frac{\rho_{M_B} \cdot 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot dr}{dt}$$

$$\int_{r_o}^r r^2 \cdot dr = - \frac{b \cdot k_g^{TM} \cdot C_{Ag} \cdot r_o^2}{\rho_{M_B}} \cdot \int_0^t dt \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{1}{3} \cdot (r^3 - r_o^3) = - \frac{b \cdot k_g^{TM} \cdot C_{Ag} \cdot r_o^2}{\rho_{M_B}} \cdot t \Rightarrow$$

$$1 - \left(\frac{r}{r_o}\right)^3 = \frac{3 \cdot b \cdot k_g^{TM} \cdot C_{Ag}}{\rho_{M_B} \cdot r_o} \cdot t$$

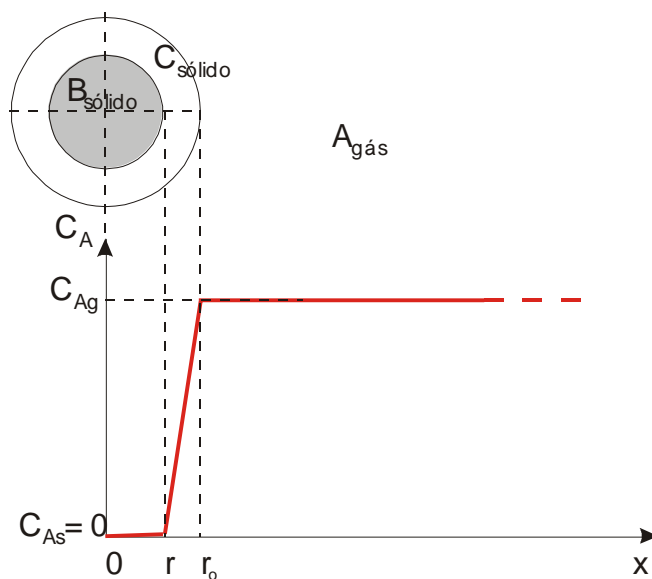
ou

$$\alpha = \frac{3 \cdot b \cdot k_g^{TM} \cdot C_{Ag}}{\rho_{M_B} \cdot r_o} \cdot t$$

ou

$$\alpha = k_{cin}^{TMg} \cdot t$$

Para o controle por transporte de massa na camada de produto tem-se:



Aplicando a 1ª lei de Fick na camada de produto, sabendo que a espessura da camada varia (dr), mas não há variação das concentrações nas interfaces consideradas ($C_{As}-C_{Ac}$), tem-se:

$$J_A = -\frac{dn_A}{S \cdot dt} = D \cdot \frac{\partial C_A}{\partial r} \Rightarrow$$

$$-\frac{dn_A}{dt} = S \cdot D \cdot \frac{\partial C_A}{\partial r} = 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot D \cdot \frac{dC_A}{dr} \Rightarrow$$

$$-\frac{dn_A}{dt} \int_{r_0}^r \frac{dr}{r^2} = 4 \cdot \pi \cdot D \cdot \int_{C_{As}=C_{Ag}}^{C_{Ag}=0} dC_A \Rightarrow -\frac{dn_A}{dt} \cdot \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_0} \right) = 4 \cdot \pi \cdot D \cdot C_{Ag} \Rightarrow$$

$$-\frac{4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot dr \cdot \rho_{M_B}}{b \cdot dt} \cdot \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_0} \right) = 4 \cdot \pi \cdot D \cdot C_{Ag} \Rightarrow -r^2 \cdot \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_0} \right) \cdot dr = \frac{b \cdot D \cdot C_{Ag}}{\rho_{M_B}} \cdot \int_0^t dt \Rightarrow$$

$$1 - 3 \cdot (1 - \alpha)^{2/3} + 2 \cdot (1 - \alpha) = \frac{6 \cdot b \cdot D \cdot C_{Ag}}{\rho_{M_B} \cdot r_0^2} \cdot t$$

ou

$$1 - 3 \cdot (1 - \alpha)^{2/3} + 2 \cdot (1 - \alpha) = k_{cin}^{TMp} \cdot t$$

Esta última equação é também chamada de *equação de Ginstling-Brounshein*.

15.4. Resumo dos modelos abordados

Comportamento da partícula	Forma	Variável	Modo de transporte de massa		
			Difusão Gasosa	Difusão no Produto	Reação Química
Tamanho constante	Placa Plana	$g(\alpha)$	α	α^2	α
		k_{cin}	$\frac{b.k_g^{TM}.C_{Ag}}{\rho_{M_B}.L}$	$\frac{2.b.D.C_{Ag}}{\rho_{M_B}.L^2}$	$\frac{b.k^{RQ}.C_{Ag}}{\rho_{M_B}.L}$
	Cilindro	$g(\alpha)$	α	$\alpha + (1-\alpha).ln(1-\alpha)$	$1-(1-\alpha)^{1/2}$
		k_{cin}	$\frac{2.b.k_g^{TM}.C_{Ag}}{\rho_{M_B}.r_o}$	$\frac{4.b.D.C_{Ag}}{\rho_{M_B}.r_o^2}$	$\frac{b.k^{RQ}.C_{Ag}}{\rho_{M_B}.r_o}$
	Esfera	$g(\alpha)$	α	$1 - 3.(1 - \alpha)^{2/3} + 2.(1 - \alpha)$	$1-(1-\alpha)^{1/3}$
		k_{cin}	$\frac{3.b.k_g^{TM}.C_{Ag}}{\rho_{M_B}.r_o}$	$\frac{6.b.D.C_{Ag}}{\rho_{M_B}.r_o^2}$	$\frac{b.k^{RQ}.C_{Ag}}{\rho_{M_B}.r_o}$
Tamanho variável (diminuindo)	Esfera	$g(\alpha)$	$1 - (1 - \alpha)^{2/3}$	NÃO SE APLICA	$1 - (1 - \alpha)^{1/3}$
		k_{cin}	$\frac{4.D_A.b.C_{Ag}}{\rho_{M_B}.r_o^2}.t$		$\frac{b.k^{RQ}.C_{Ag}}{\rho_{M_B}.r_o}$

16. OXIDAÇÃO DE METAIS

O modelamento da oxidação de metais e ligas pode ser realizado utilizando os mesmos conceitos apresentados anteriormente. Os comportamentos dos sistemas quanto à oxidação são muito diferentes entre si. Conseqüentemente, a generalização do modelamento não é possível. Entretanto, a velocidade de oxidação em uma boa parte dos sistemas sob condições moderadas de temperatura segue uma lei parabólica, ou seja:

$$\frac{dy}{dt} = \frac{k'}{y}$$

Onde y é a espessura da camada de óxido. A integração da última equação resulta em:

$$y^2 = 2.k'.t + A'$$

A' é uma constante de integração.

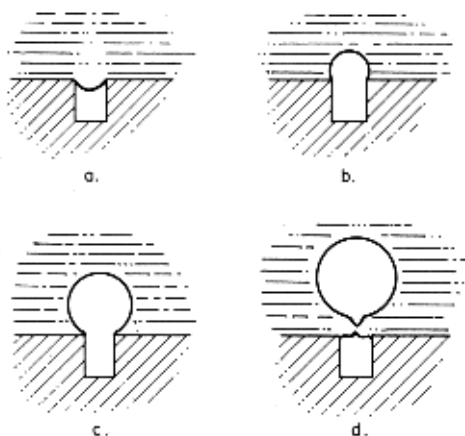
Normalmente, a oxidação de metais e ligas é expresso em termos de ganho de massa (Δm). A equação anterior se torna:

$$\Delta m^2 = 2.k.t + A$$

17. FORMAÇÃO DE BOLHAS

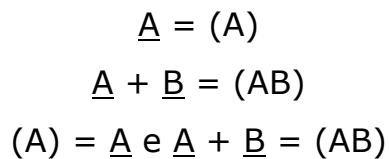
A formação de bolhas nos processos metalúrgicos tem um papel muito importante seja pela inerente formação de fase gasosa num meio líquido (conversão do aço, descarburagem em forno elétrico, carbodesoxidação sob vácuo) seja pelo uso de artifícios para aumento de interfaces (borbulhamento de gás inerte para agitação de banhos para aumento da área metal/escória ou para desgaseificação).

Por ser um processo heterogêneo, uma bolha necessita de uma interface para se formar. A interface mais comum, já que o líquido pode ser considerado uma fase homogênea, é a superfície do refratário que o contém. A superfície do refratário por sua vez contém porosidades e são nelas que as bolhas são formadas por questões energéticas. A quantidade e morfologia das porosidades diferem de refratário para refratário. Tais diferenças estão relacionadas com o seu processo de confecção e o seu desgaste durante o uso.

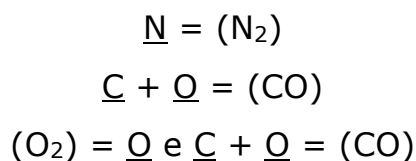


É importante observar na figura anterior que a bolha formada sempre tem o diâmetro da porosidade, ou seja, o seu conhecimento é fundamental para a avaliação do diâmetro inicial da bolha.

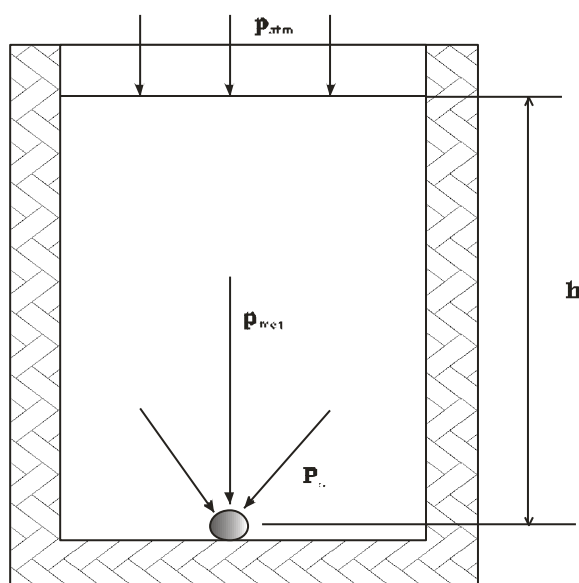
Uma bolha é formada a partir de uma única ou uma série de reações químicas. Por exemplo:



Exemplos:



Os produtos gasosos são formados numa pressão (p_{bolha}) determinada pelas condições termodinâmicas, ou seja, pela composição química e temperatura. Entretanto, forças atuantes no sistema agem contra a sua formação. Elas são a pressão atmosférica (p_{atm}), a pressão metalostática (p_{met}) e uma pressão oriunda da própria formação da bolha, ou seja, pela formação da superfície da bolha que gera uma tensão interfacial entre ela e o líquido. Essa pressão será aqui denominada de "pressão de superfície" (p_{σ}).



Para que a bolha sobreviva, a sua pressão termodinâmica deve ser superior à somatória das pressões contrárias sobre ela, ou seja:

$$p_{bolha} > p_{atm} + p_{met} + p_{\sigma}$$

$$p_{bolha} > p_{atm} + \rho \cdot g \cdot h + 2\sigma/r$$

onde:

ρ =densidade do banho

g =aceleração da gravidade

h =altura da coluna de metal líquido

σ =tensão superficial bolha/metal líquido

r =raio da bolha

Deve ser notado que, a princípio, a bolha crescerá continuamente. Além disso, à medida que a bolha flutua em direção da interface metal/atmosfera, a pressão metalostática vai diminuindo (pela diminuição da coluna metálica) assim como a pressão de superfície (pelo aumento do raio), contribuindo ainda mais para o seu crescimento.

Refratários sem porosidades (vitrificados) ou com porosidades muito pequenas (confeccionados com tamanhos de partículas pequenas) dificultariam a formação de bolhas. Em contrapartida, a diminuição da pressão da atmosfera sobre o banho (pelo uso de sistema de vácuo) facilitaria a sua formação. Da equação anterior pode-se facilmente derivar uma equação que expresse o raio mínimo ou crítico que sustente o crescimento da bolha.

O modelamento da movimentação das bolhas no banho leva em consideração o seu formato. Para bolhas muito pequenas, o formato esférico persiste até a interface metal/atmosfera de maneira que se pode aplicar a lei de Stokes.

$$v_{\infty} = \frac{2 \cdot g \cdot r_{bolha}^2 (\rho_{banho} - \rho_{bolha})}{9 \cdot \mu}$$

como $\rho_{bolha} \ll \rho_{banho}$

$$\rho_{banho} - \rho_{bolha} = \rho_{banho}$$

Onde:

v_{∞} = velocidade terminal

Φ = viscosidade

Com o aumento do diâmetro da bolha ocorre uma distorção no formato, passando do esférico para elipsoidal. Para uma bolha com formato de uma capa esférica a expressão mais aceita para velocidade terminal é:

$$v_{\infty} = 0,72 \sqrt{g \cdot d_e}$$

Onde, d_e é o diâmetro equivalente (volume igual ao de uma esfera).

18. FLOTAÇÃO/DECANTAÇÃO DE INCLUSÕES

A elaboração de metais e ligas sempre leva à formação de inclusões (óxidos, sulfetos, oxi-sulfetos, nitretos, etc). Se elas são formadas pela interação de espécies químicas dissolvidas no líquido, elas são chamadas de endógenas. Caso elas sejam introduzidas na microestrutura pelo desgaste do refratário ou por aprisionamento de escória durante o vazamento, elas são chamadas de exógenas. Pelos seus efeitos deletérios nas propriedades dos materiais metálicos a prática de elaboração sempre objetiva a sua minimização.

Uma das formas de minimizar a quantidade de inclusões (endógenas e exógenas) é aguardar que uma parte delas flitem em direção à superfície do banho e sejam incorporadas por uma escória específica. A velocidade de flotação dessas inclusões segue a lei de Stokes, ou seja:

$$v_{\infty} = \frac{2 \cdot g \cdot r_{\text{inclusão}}^2 (\rho_{\text{banho}} - \rho_{\text{inclusão}})}{9 \cdot \mu}$$

Ao contrário da abordagem para a flotação de bolhas, a densidade da inclusão não é desprezível em relação ao banho e, portanto, deve permanecer na equação da velocidade terminal.

Deve ser mencionado que as inclusões exógenas são, de maneira geral, muito maiores que as endógenas. Conseqüentemente, elas têm um v_{∞} muito maior e saem rapidamente do sistema sendo incorporadas pela escória.

19. **BIBLIOGRAFIA**

1. GASKELL, D.R. - **Introduction to Metallurgical Thermodynamics**. McGraw-Hill Kogakusha, LTD. Tokyo, 1973.
2. ADAMIAN, R. - **Termodinâmica Metalúrgica**. ABM, São Paulo, 1985.
3. ROSENQVIST, T. - **Principles of Extractive Metallurgy**. McGraw-Hill Kogakusha, LTD. Tokyo, 1974.
4. UPADHYAYA, G.S.; DUBE, R.K. - **Problemas de termodinâmica y cinética en metalurgia**. Editorial Geminis S.R.L., Buenos Aires, 1979.

5. LÚCIO, A.; CAVALLANTE, F., **Físico Química Metalúrgica**, ABM, 1973
6. LUPIS, C.H.P., **Chemical Thermodynamics of Materials**, Elsevier, 1983
7. COSTA E SILVA, A.L.V., **Termodinâmica Aplicada a Aciaria**, www.equilibrium.trix.net
8. LEVENSPIEL, OCTAVE, **Engenharia das Reações Químicas** – Volume 2 - Cálculo de Reatores; Editora Edgard Blücher Ltda, 1974
9. RAY, HEM SHANKER, **Kinetics of Metallurgical Reactions**, , Oxford & IBH Publ. Co. PVT. Ltd, 1973

20. **EXERCÍCIOS**

1. A análise de uma mistura gasosa redutora, em base volumétrica, é 70% H₂, 15% CO, 5% CO₂, 5% H₂O e 5% N₂. Expresse a composição da mistura gasosa em:
 - a. Porcentagem molar;
 - b. Porcentagem em peso.
2. Uma amostra de minério de ferro contém Fe, Si e O. Sua análise mostra que o ferro está presente a 68%. Assumindo que todo o oxigênio presente está na forma de Fe₂O₃ e SiO₂, pede-se:
 - a. Calcule a % de SiO₂ do minério;
 - b. Expresse a composição do minério em % molar.
3. A composição do ar seco é 78,09% N₂, 20,94% O₂, 0,93% Ar, 0,0018% Ne, 5,2x10⁻⁴% He, 1x10⁻⁴% Kr e 5x10⁻⁵% H₂. Encontre a

massa molecular média do ar assim como a sua densidade média. Supor que o ar se comporta como gás ideal.

4. A solubilidade do nitrogênio no ferro líquido a 1600°C e 1 atm de pressão é 0,0451%. Calcule o volume de N dissolvido em 1 kg de Fe líquido nas condições especificadas. Expresse o volume em cm^3 .

a.CNTP;

b. 1600°C e 750 mmHg.

5. Os depósitos de minério de Cu nos EUA no início da década de 90 continham em média 0,5% Cu. O consumo de Cu neste período foi de 2,7 milhões de t. Assumindo que $\frac{2}{3}$ da demanda de Cu é proveniente de minério, calcule a quantidade de minério que deve ser processado por ano. Assuma que a recuperação é de 84%

6. Pirita, FeS_2 , ocorre naturalmente com uma pureza de 93,6%. Quantos kg de enxofre estão presentes em 1 t deste minério. Se a pirita é completamente oxidada a Fe_2O_3 e SO_2 , quais são as quantidades desses produtos por t de pirita?

7. Ferro pode ser produzido pela redução da wüstita ($\text{Fe}_{0,94}\text{O}$) com CO. Calcule a massa de wüstita necessária e o volume de CO consumido para produzir 1 t de Fe.

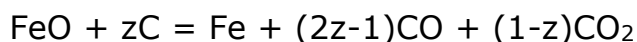
8. Um alto-forno produz 2400 t de gusa por dia. A análise química do gusa é: 92,9% Fe; 4% C; 1,38% Si; 0,9% P; 0,8% Mn; 0,02% S. O minério carregado contém 72,2% Fe_2O_3 , 9,6% SiO_2 , 7,8% Al_2O_3 , 6,2% H_2O , 3,1% MnO e 1,1% P_2O_5 . O coque contém 89% C, 8% SiO_2 , 2% Al_2O_3 e 1% FeS. O calcário contém 96,5% CaCO_3 e 3,5% SiO_2 . O alto-forno é alimentado com 1800 e 1200 t de coque e calcário por dia, respectivamente. Adicionalmente, 98,5% de todo o Fe que entra, sai efetivamente como gusa. Calcular: [16]

a.O consumo diário de minério;

b.A geração diária de escória e a sua composição química, supondo que ela não contenha carbono.

9. Considere uma usina siderúrgica integrada que produza 3 milhões de toneladas de aço por ano. Determine a quantidade de C e CO_2 que ela emite para a atmosfera por tonelada de aço e compare com o valor real disponibilizado na literatura.

10. A wüstita(FeO) é reduzida diretamente a Fe metálico por carbono sólido. A estequiometria da reação é:



O produto gasoso contém 75% de CO e 25% de CO₂. Calcular:

a.O valor de z;

b.A quantidade de C necessário para produzir 1 t de Fe

11. Calcário é calcinado num forno rotativo queimando gás natural. O forno produz 280 t de cal virgem por dia. O calcário tem uma composição de 96% CaCO₃, 2% SiO₂, 1% Fe₂O₃ e 1% H₂O. Calcular:[85]

a.O consumo diário de calcário;

b.A análise química da cal produzida.

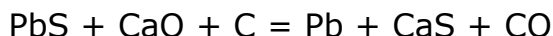
12. Um conversor de cobre é carregado com 100 t de mate contendo 55% FeS e o resto em Cu₂S. Os sulfetos são oxidados, soprando ar no conversor, a FeO e Cu. Calcular:

a.O volume necessário de ar;

b.O volume de SO₂ formado;

c.A massa de Cu e faialita (2FeO.SiO₂) da escória formada.

13. Sulfeto de Pb pode ser reduzido diretamente a Pb de acordo com a seguinte reação química:



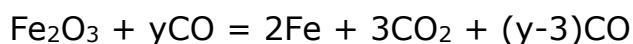
Calcular, por tonelada de Pb:

a.A massa de PbS, CaO e C necessários;

b.A massa de CaS produzida;

c.O volume de CO formado.

14. Num alto-forno ideal, hematita (Fe_2O_3) é reduzida a Fe por CO. O CO é produzido pela combustão do C com ar. Para conseguir uma redução completa da Fe_2O_3 , um excesso de CO deve estar presente. A reação que representa o processo é: [37]



A relação CO/CO_2 da mistura gasosa é igual a 1,6, em volume. O forno produz 2000 t por dia.

- Determinar o valor de y ;
 - Calcule os volumes, em Nm^3 , de CO em excesso e CO_2 produzidos diariamente;
 - Calcule o consumo de coque, por t de Fe, sabendo que ele contém 88% de C;
 - Encontre o volume, em Nm^3 , do ar necessário para a produção de CO, por t de Fe;
 - Se o forno foi carregado com calcário em $\frac{1}{4}$ do Fe_2O_3 reduzido, qual é a relação final CO/CO_2 do gás de saída.
15. Deseja-se preparar 100 kg de uma liga Cu35%Zn. Para tanto dispõe-se de 60 kg de Cu_2O , 20 kg de Cu eletrolítico, 48 kg de ZnS, 6,93 kg de Si metalúrgico, 47 kg de grafita e 10 kg de Zn eletrolítico. Para o barateamento da produção da liga, os componentes de Cu e Zn foram totalmente utilizados. Todo o Cu_2O foi reduzido com Si e o ZnO, produzido pela ustulação do ZnS, foi reduzido pelo Si restante e pelo carbono. Pede-se:
- O volume de oxigênio utilizado na ustulação do ZnS (Nm^3);
 - O volume e a composição química do gás de saída da ustulação, sabendo que o oxigênio foi fornecido pelo ar (80% N_2 e 20% O_2);
 - A massa e a composição química da escória formada após a produção da liga, sabendo que a sílica (SiO_2) é neutralizada com fluorita (CaF_2) numa relação de 10/1 ($\text{CaF}_2/\text{SiO}_2$);
 - A massa das matérias primas que sobraram após a produção da liga.
16. A carga de um alto-forno contém 160 kg de Fe_2O_3 , 54 kg de SiO_2 , 20 kg de Al_2O_3 , 78 kg de C além de uma quantidade estequiométrica de ar (80% N_2 e 20% O_2). O gusa produzido contém 4% C e 1% Si. Os óxidos remanescentes formam uma escória sem Fe e C. O carbono está presente no gás de saída na forma de CO_2 . Calcular: [14]
- A massa de gusa;

- b) A massa e a composição química da escória;
c) O volume e a composição química do gás de saída.
17. Carrega-se de um conversor a oxigênio contendo com 200t de gusa contendo 92,9% Fe;4% C;1,38% Si;0,9% P;0,8% Mn; 0,02% S, 50t de sucata de aço contendo 0,1% C e 10t de cal. O aço produzido contém 0,05% C, 0,03% P, 0,2% Mn e 0,03% S. Determinar: [17]
a. O volume de O_2 soprado;
b. A massa e a composição química da escória formada
18. Um conversor a oxigênio é carregado com 200t de gusa contendo 4,2% C;1,5% Si;0,4% P;0,8% Mn e 20 t de sucata contendo 0,2% C. A carga foi soprada com oxigênio (98% puro) a uma taxa de 1t/min. O sopro oxidava inclusive o Fe da carga (4% do gusa) na forma de FeO. Os gases continham CO e CO_2 numa proporção de 9:1. Assuma que foi adicionada cal para formar uma escória contendo 38%CaO. Calcule: [86]
a. A quantidade de oxigênio utilizado;
b. O tempo de sopro
c. A massa e a composição da escória
19. Um concentrado de Zn contendo 68% ZnS, 4% PbS, 2% CdS, 5% FeS, 4% FeS_2 , 10 % SiO_2 e 7% H_2O é ustulado num reator de leito fluidizado. O produto ustulado contém CdO, Fe_2O_3 , PbO, $PbSO_4$, SiO_2 , ZnO e $ZnO.Fe_2O_3$. O Pb está dividido igualmente em PbO e $PbSO_4$. Pede-se:
a) A necessidade teórica de ar;
b) O volume e a composição química do gás de ustulação quando se utiliza 15% de excesso de ar;
c) Idem para o ar enriquecido com O_2 (28% de O_2) e 10% em excesso. Utilize como base de cálculo 1 t de concentrado.
20. Calcário com 56% de CaO e 44% de CO_2 é calcinado em um forno rotativo. Para cada kg de calcário, 150 g de óleo combustível com 85% de C e 15% de H_2 são usados e o volume do ar de combustão é de 2,10 Nm^3 . O combustível queima completamente a CO_2 e H_2O os quais se misturam ao CO_2 gerado pela calcinação. Calcule, em Nm^3 , o volume do gás de calcinação assim como a sua composição química na base úmida e seca. Supõe-se que o ar contenha 21% O_2 e 79% N_2 . [13]

21. Um minério de Cu contém 1,5% de Cu. Após a sua preparação, 4,5% de concentrado, com 30% de Cu são obtidos a partir de 100kg de minério. Calcular:
- A razão de concentração;
 - A recuperação;
 - A massa e a %Cu da ganga
22. Expresse em fração atômica a composição química de um ferro fundido cinzento comum.
23. Calcule a quantidade de oxigênio por tonelada de aço necessária para descarburar um aço de 0,3% para 0,04% de C.
24. Deseja-se produzir 50lb de Zn reduzindo carbotermicamente um minério contendo 56% ZnO. O redutor contém 90% de C fixo e 10% de cinzas. É usado redutor com um excesso de 400%. Pede-se calcular:
- A massa de minério da carga;
 - A % de redutor na carga;
 - O volume de CO gerado em ft³.
25. Um conversor recebe 6 t de mate contendo 54% FeS, onde o FeS é oxidado por sopro de ar conforme a reação:
- $$2\text{FeS} + 3\text{O}_2 = 2\text{FeO} + 2\text{SO}_2$$
- Qual o volume de ar necessário? (Nm³)
 - Volume de SO₂ formado?
 - Quantos kg FeO formado?
 - Peso da escória formada (t), FeO = 65% de escória
26. Óxido de ferro é reduzido para Fe em forno elétrico de acordo com a reação: [12]
- $$4\text{Fe}_2\text{O}_3 + 9\text{C} = 8\text{Fe} + 6\text{CO} + 3\text{CO}_2$$
- kg de Fe₂O₃ para 1 t de Fe
 - kg de C
 - kg de CO e CO₂
 - m³ de CO e CO₂ formados (CNTP)
27. Calcular o volume de O₂ necessário para descarburar 100 toneladas de gusa contendo 4,5%C, 0,4%Si e 0,1%P assim como a

composição química da escória sabendo que ela contém cerca de 20% do Fe do gusa vai para a escória. Os teores finais do aço produzido são: 0,01%C, 0,03%Si e 0,03%P.

28. Calcular a quantidade anual de carepa necessária para abaixar o teor de Si do gusa de 0,4% para 0,01% sabendo que a produção do AF é de 5 milhões de toneladas e que o rendimento de dessiliciação é de 80%.
29. Calcular a quantidade de CaC_2 necessário para dessulfurar 100 t de gusa de 0,06% para 0,005%S.
30. Um conversor a oxigênio é carregado com 200 t de gusa líquido e 20 t de sucata. A composição química da carga é:
 - Gusa líquido: 4,2%C; 1,5%Si; 0,8%Mn; 0,4%P
 - Sucata: 0,2%C

A carga foi soprada com O_2 com pureza de 98% a uma taxa de 1t/min. O sopro oxidou todo C, Mn, Si e P assim como 4% do Fe do gusa líquido. Todo o FeO assim formado foi para a escória. Os gases continham CO e CO_2 na proporção de 9:1. Assuma que foi adicionada cal para que a escória contivesse 38% de CaO. Calcule:

- a. A quantidade de O_2 utilizada;
 - b. O tempo de sopro;
 - c. A massa e a composição química da escória
31. Estudando-se a variação de c_p para o ouro sólido, chegou-se à conclusão que, entre 298 e 1336 K é válida a relação:

$$c_p = 5,66 + 1,24 \cdot 10^{-3} T \text{ (cal/mol.K)}$$

- a. Calcular a capacidade calorífica média do ouro, entre 298 e 1000 K; (6,46 cal/mol.K)
- b. Com os dados acima, calcular a variação de entalpia de 100 g de ouro, quando aquecido entre 25°C a 700°C. (2869 cal)

32. Medidas calorimétricas efetuadas com prata sólida pura resultaram nos seguintes valores:

T(K)	c_p (cal/mol. K)
298	6,103
400	6,131
500	6,254

Deduzir uma expressão do tipo $c_p = a + bT + cT^{-2}$ para a prata sólida, no intervalo 298-500 K.

33. Sabendo-se que a capacidade calorífica do cobre sólido é dada pela equação:

$$c_p = 5,41 + 1,50 \cdot 10^{-3}T \text{ (cal/mol.K) - (298-1356 K)}$$

Determinar:

- c. Capacidade calorífica média do cobre entre 25 e 500°C;
 - d. Idem entre 25 e 1000°C.
34. Calcular a energia necessária para fundir 100 t de aço a 1650°C.
35. Determinar a quantidade de sucata de aço necessária para resfriar 200t de aço líquido de 1700°C a 1650°C.
36. Determinar a quantidade de sucata de aço a 25°C que deve ser adicionada a uma panela de aço líquido contendo 150 t a 1620°C para abaixar a temperatura para 1600°C. [77]
37. Em uma panela contendo 1 t de aço são injetados 1000 NI/min de argônio durante 40 min. Admitindo que a temperatura do aço inicial é 1600°C e que o argônio sai da panela a 1000°C, calcule a temperatura do aço após tratamento. Despreze as perdas térmicas. [74]

38. Determinar a quantidade de energia necessária para fundir 100 kg de aço com a seguinte composição química: 2%C, 2%Mn, 1%Si, 5%Cr, 5%Mo e 5%W sabendo que a sua $T_{\text{fusão}}=1320^{\circ}\text{C}$.
39. Um recipiente adiabático contém 1000 g de alumínio líquido a 700°C . Calcular a massa de Cr_2O_3 a 25°C que, ao ser adicionado ao alumínio líquido, eleva a temperatura da mistura resultante para 1000°C . (181 g).
40. Determinar o calor de reação de Na_2O sólido puro com HCl gasoso a 1 atm, formando NaCl e água a 25°C . Os calores de formação a 25°C em kcal/mol são: (-120,82 kcal/mol Na_2O)

<NaCl>	-98,6	(HCl)	-22,00
<Na ₂ O>	-100,7	{H ₂ O}	-68,32

41. Calcular o calor de formação de PbO_2 sólido a partir de chumbo sólido e oxigênio a 1 atm de pressão e 25°C . (-66,1kcal)

Reação	ΔH°_{298} (kcal)
<Pb>+(O ₂)=<PbO>	-52,4
3<PbO>+(O ₂)=<Pb ₃ O ₄ >	-18,4
<Pb ₃ O ₄ >+(O ₂)=3<PbO ₂ >	-22,7

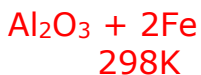
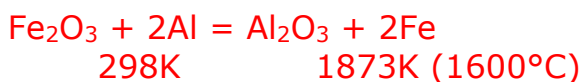
42. Avaliar a entalpia da reação de formação de Cr_2O_3 a 1900°C e o calor necessário para elevar a temperatura de 1 mol deste óxido de 10 a 1900°C .
43. Um banho de Cu líquido é superesfriado a 5°C abaixo do seu ponto de fusão. A nucleação de cobre sólido e o restante da solidificação ocorrem sob condições adiabáticas. Qual é a % do banho que se solidifica? [76]

44. Calcule a temperatura do super-resfriamento para que, de 1 mol de cobre líquido, solidifique apenas 0,5 mol, em condições adiabáticas. [39]
- 45.
46. Encontre o calor de reação quando a austenita é oxidada por oxigênio puro formando FeO sólido a 1350°C. (a 25°C, $\Delta H = -46979$ cal/mol).
47. Um gás de alto forno a 600°C é reaproveitado num forno de reaquecimento de placas pela sua queima estequiométrica com ar a 25°C. Os fumos saem a 1050°C. A composição volumétrica do gás de alto forno é: 20% CO, 10% CO₂ e 70% N₂. Supondo que a composição do ar seja 20% O₂ e 80% N₂. Fazer o balanço térmico. ($\Delta H_{\text{útil}} = -572669,4$ cal)
48. Um gás de alto forno a 600°C é reaproveitado num forno de reaquecimento de placas pela sua queima estequiométrica com ar a 25°C. A composição volumétrica do gás de alto forno é: 20% CO, 10% CO₂ e 70% N₂. Supondo que a composição do ar seja 20% O₂ e 80% N₂. Calcular a temperatura teórica de chama. (1478°C).
49. Deseja-se aquecer 1000 kg de Fe de 25 a 900°C através da queima de uma mistura gasosa contendo 20%CO, 20% H₂, 40% CO₂ e 20% N₂ a 600°C. O ar disponível está a 200°C e os fumos saem do forno a 700°C. Calcular o volume necessário de gás em Nm³. [98]
50. Cr₂O₃ puro reage com uma quantidade estequiométrica de Al, ambos inicialmente a 25°C, produzindo alumina e cromo líquido puro. Se a máxima temperatura obtida no cadinho foi de 1900°C, calcular o calor perdido para o meio por kg de Al. [22].
51. Vapor a 100°C é borbulhado em uma piscina com água a 15°C de dimensões de 25x9x1,5m. A temperatura da água é elevada para 20°C. Encontre a massa de vapor utilizado ($m_{\text{vapor}} = 4,69 \times 10^4$ kg).
52. Um rapaz deseja tomar banho de banheira com água a temperatura de 30°C misturando água quente com água fria. Inicialmente ele coloca na banheira 100L de água fria a 20°C. Desprezando a

capacidade térmica da banheira e a perda de calor de água pergunta-se:

- a. Quantos litros de água quente a 50°C deve colocar na banheira?
 - b. Se a vazão da torneira de água quente é 0,20 L/s durante quanto tempo a torneira devera ficar aberta?
53. Cinquenta gramas de vapor a 100°C passam em um calorímetro adiabático contendo 200 g de gelo e 100 g de água a 0°C. Encontre a temperatura final da água.
54. Um banho de Al puro é resfriado em direção ao seu ponto de fusão numa velocidade constante de 5°C/min. Assumindo que a velocidade de perda de calor permaneça constante e que o equilíbrio é mantido durante o processo de solidificação, calcule o tempo para a solidificação isotérmica do banho e a velocidade de resfriamento logo após a solidificação. [34]
55. Calcule a temperatura do super-resfriamento para que, de 1 mol de cobre líquido, solidifique apenas 0,5 mol, em condições adiabáticas. [39]
- DADOS: $\Delta H_f = 3100 \text{ cal/atg}$; $T_f = 1083^\circ\text{C}$; $c_{p,s} = 5,41 + 1,5 \times 10^{-3} \cdot T$ (cal/atg.K);
 $c_{p,l} = 7,5 \text{ cal/atg.K}$.
56. Durante o esmerilhamento de aços, fagulhas são geradas como um resultado do lançamento de partículas de ferro líquido a altas velocidades reagindo com o oxigênio do ar formando FeO líquido. Assumindo que a ação de esmerilhamento aumenta a temperatura das partículas de Fe a 1600°C, qual é a máxima temperatura atingida pela fagulha em ar a 25°C? Que hipóteses foram feitas para os cálculos?
57. Óxido de ferro e pó de alumínio são misturados em quantidades estequiométricas para a reação: **$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} = \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{Fe}$** . A ignição da mistura é feita a 298K e a reação completa-se inteiramente. Despreza-se o calor da ignição.
 Dados: $\Delta H^\circ_{298, \text{Fe}_2\text{O}_3} = -196,3 \text{ kcal/mol}$; $\Delta H^\circ_{298, \text{Al}_2\text{O}_3} = -400,0 \text{ kcal/mol}$

- a) Sabendo que os produtos atingem 1600°C (1873K) calcule o calor liberado para o *meio externo*.



$$\Delta H_{298}^{\circ} = -400 - (-196,3) = -203,7 \text{ kcal}$$

$$\Delta H_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 46 \text{ kcal/mol}$$

$$2\Delta H_{\text{Fe}} = 2 \times 18,5 \text{ kcal/mol} = 37,0 \text{ kcal}$$

$$\Delta H = -203,7 + 46 + 37,0 = -120,7 \text{ kcal}$$

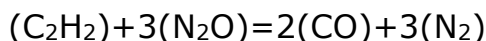
- b) Certa massa de **Fe** foi colocada no local da reação e também atingiu 1600°C, de modo que, neste caso, o calor trocado com o meio externo foi nulo. A partir de sua resposta anterior, calcule a massa Fe adicionada (em mol e/ou em gramas). Dado: $M_{\text{Fe}} = 56 \text{ g}$.

$$n_{\text{Fe}}\Delta H = 120,7$$

$$n_{\text{Fe}}18,5 = 120,7$$

$$n_{\text{Fe}} = 6,524 \text{ mol Fe (365,4 g Fe)}$$

58. Um gás com 5% CO₂, 25% CO, 2% H₂O, 14% H₂ e 54% N₂ é alimentado em um forno a 700°C. É desejado aquecer o forno tão rápido quanto possível, mas a máxima temperatura da chama não deve exceder 1600°C ou o refratário do forno se amoleceria. Qual é o volume mínimo de ar a ser alimentado no forno para cada 28,32 Nm³ de gás para tanto? Assuma que as capacidades térmicas variem linearmente com a temperatura.
59. Se FeO é aquecido a 1000°C e exposto a uma mistura de CO e H₂ em proporções adequadas, ele pode ser reduzido a metal sem qualquer suprimento de energia (ou seja, o processo é autógeno ou termicamente auto-suportado). Encontre a relação ótima $p_{\text{CO}}/p_{\text{H}_2}$ (onde $p_{\text{CO}}+p_{\text{H}_2}=1$) para o gás de redução de maneira conseguir esta condição, assumindo que a perda de calor para o meio é de 11.023,11 cal/kg de óxido reduzido.
60. Provoca-se a combustão do acetileno com óxido nitroso como oxidante a 25°C em um espectrofotômetro de chama. Calcule a máxima temperatura alcançada se a melhor mistura corresponde a seguinte reação:(4207K)



	ΔH°_{298} (kcal/mol)	c_p (cal/mol.K)
C₂H₂	54,23	
N₂O	19,70	
CO	26,42	$6,8 + 1,0 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,11 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$
H₂O	57,80	$7,17 + 2,56 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,08 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$
N₂		$6,5 + 1,0 \cdot 10^{-3} \cdot T$

61. Considera-se que o carbureto de cálcio é um combustível em potencial em um conversor básico a oxigênio. Dependendo das condições se supõe que ele se queimar transformando-se em CaO e CO ou CO₂. Se o calor necessário para aumentar a temperatura de uma corrida de aço a 1600°C é de 333 kcal/kg, calcule quantos kg de aço deveriam ser carregados para cada 1000 kg de CaC₂ quando:

- Todo CaC₂ se consome como CO; **(8940kg)**
 - Todo o CaC₂ se consome como CO₂; **(15285kg)**
 - 60% do CaC₂ se transforma em CO₂ e o resto em CO. **(12745 kg)**
- Supor que a reação ocorra a 25°C.

62. Na redução aluminotérmica dos óxidos de manganês a carga é misturada fria e uma vez entrando em ignição ela deve se auto-sustentar alcançando 2000°C no final do processo. Se os calores necessários para elevar a 2000°C 1 mol de Mn e Al₂O₃ são, respectivamente, 24 kcal e 85 kcal, calcule a relação Al₂O₃/óxido de Mn mínima da carga necessária para que a reação seja auto-sustentada, sabendo que:

$$\square H^{\circ}_{298, (MnO)} = -92 \quad \text{kcal/mol}$$

$$\square H^{\circ}_{298, (Mn_3O_4)} = -331,4 \quad \text{"}$$

$$\square H^{\circ}_{298, (MnO_2)} = -124,3 \quad \text{"}$$

$$\square H^{\circ}_{298, (Al_2O_3)} = -400 \quad \text{"}$$

63. Deseja-se aquecer 100 kg de Fe de 1000 a 1200°C através da queima de uma mistura gasosa contendo 10%CO, 10% H₂, 50%

CO₂ e 30% N₂ a 500°C. O ar disponível está a 300°C e os fumos saem do forno a 900°C. Calcular o volume necessário de gás em Nm³/100 kg de Fe. [21](9,17Nm³/100kg Fe)

64. Calcule a entalpia da reação de redução do NiO pelo CO sabendo que ambos reagem em quantidades estequiométricas a 500°C e os produtos saem a 1000°C.
65. Calcule a temperatura teórica de chama da zona das ventaneiras de um alto-forno a partir dos seguintes dados:
- Coque pré-aquecido a 1550°C;
 - volume de sopro: 6,2.106 m³/dia (ar com 12 g de umidade por m³);
 - Coque com 89% de C (desprezar efeito das cinzas no balanço final);
 - Ar a 900°C;
 - 1/5 do C do coque é trocado por óleo contendo 86% C e 12% H₂.
66. Um grama de carvão contendo 80% C, 5% H₂, 5% de umidade e 10% de cinzas é queimado completamente num calorímetro. O carvão sofre ignição por meio de uma corrente elétrica e um total de 1500 W.seg foram usados. Após a combustão, a temperatura do calorímetro aumentou de 24 para 26°C. O calorímetro foi calibrado eletricamente quando se constatou que para uma entrada de 18000 W.seg a temperatura aumentou 1°C. Calcular:
- a. A capacidade térmica do calorímetro;
 - b. O calor de combustão do carvão.
- (1 cal = 4,19 W.seg)
67. Cem (100 kg) de Cu a 25°C são fundidos em um forno a indução em 1 hora a 1200°C. As perdas médias por irradiação são de 30% do calor necessário para fundir o Cu. Adicionalmente, passam pelas bobinas de indução cerca de 10 l/min de água. Calcular: [88]
- a) As perdas térmicas em relação à energia total utilizada;
 - b) A potência total necessária para o processo.

Dados: Temperatura de entrada da água: 25°C;

Temperatura de saída da água: 60°C;

Desprezar o aquecimento do revestimento refratário;

$$1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$$

$$1 \text{ W} = 1 \text{ J/seg}$$

68. Qual é o calor associado à queima do silício do gusa líquido (1% Si) no conversor LD formando sílica dissolvida na escória? (-220900 cal/mol)



69. Calcule o consumo de energia elétrica por tonelada de ferro quando se deseja aquecer ferro puro a 25°C até a temperatura de 1700°C supondo que as perdas térmicas sejam 10% do calor cedido ao forno. (1 kwh = 860 cal) (444,4 kWh)
70. Considerando o exemplo anterior, ao invés de se utilizar energia elétrica como fonte de calor, queima-se carbono puro carregado a 200°C com ar pré-aquecido a 450°C. Qual seria o consumo de carbono neste caso supondo o ar em quantidade estequiométrica e os gases saindo do forno a 1227°C? (62,75kg)
71. Determinar qual é o valor total envolvido quando se adiciona 10 kg de Si a 1600°C de tal modo que a liga resultante tenha 0,8 molar de Fe. (-10.451,45 kcal)
72. Determinar o calor total associado à mistura de 10 kg de Si líquido em 99 kg de Fe líquido a 1600°C. (-11.416,47 kcal)
73. Em um reator utiliza-se nitrogênio (N₂) para fazer o aquecimento de um minério de Fe contendo 5% de SiO₂. O minério entra no reator a 25°C e sai a 627°C. O N₂ entra a 827°C e sai a 127°C. Considerando que são consumidos 700 Nm³ de N₂ por tonelada de minério, determinar as perdas térmicas. [18](26415,6 kcal)
74. Calcular a energia necessária para aquecer 1 t de gusa de 25°C até 1400°C sabendo que nesta temperatura ele se encontra líquido.

Composição do gusa: 4,5%C; 0,5%Si; 0,5%Mn; 0,1%P; 0,02%S e 94,38%Fe

75. Determinar a quantidade de energia necessária para fundir 100 kg de aço a 25°C com a seguinte composição química: 2%C, 2%Mn, 1%Si, 5%Cr, 5%Mo e 1%Ti sabendo que a sua $T_{\text{liquidus}}=1410^{\circ}\text{C}$ [20]
76. Um forno de indução contém 1000 kg de Ni puro líquido a 1590°C. A potência líquida transferida pelo forno ao metal é 100 kW. Quantos segundos de aquecimento são necessários para aumentar a temperatura do Ni líquido para 1600°C ?[73]
- c_p do Ni líquido: 9,2 cal/mol.K
 - 1 kWh = 860,42 kcal
 - Massa atômica do Ni : 58,7 g/mol

Listed in Table 1 are experimental molar heat capacity values of solid KCl determined at very low temperatures.

Table 1. Molar heat capacities of KCl at low temperature

T	
(K)	
€	
$C_{p,m}$	
! (T)	
(J/mol-K)	
2.345	0.00392
2.71	0.00674
3.52	0.01414
4.29	0.02318
5.14	0.04226
6.73	0.07958
7.89	0.1632
9.23	0.2594
10.06	0.3506

13.01 0.8954

14.73 1.297

16.69 1.787

17.09 1.916

21.21 3.523

2

1. Using Microsoft Excel, make a graph in which the molar heat capacity of KCl is plotted on the y-axis and the temperature is plotted on the x-axis.

2. Using the data in the table for $T=21.21$ K, determine the constant a in Equation (2) for KCl. Report your result for a with the appropriate units.

3. Using the constant a determined in part #2, calculate using Equation (2) the molar heat capacity of KCl at the temperatures listed in the table. Plot these calculated values on the same graph that you made for the experimental values in part #1. Turn this graph in with your assignment. How well does the Debye Law perform for KCl when you compare the calculated molar heat capacities with the experimental ones? Be quantitative in your comparisons—to help with this, you should also include a table of the experimental values, the calculated values, and percent differences.

4. The absolute molar entropy of KCl at temperature T_1

is given by Equation (1). Using the Debye expression for the low-temperature molar heat capacity, Equation (2), substitute this into Equation (1) and integrate to obtain an analytic expression for the absolute molar entropy at low temperature; the result of this integration will

depend upon the constant a in Equation (2). Once you have the analytic expression, determine a numerical

value for the absolute molar entropy of KCl at

€

$T_1 = 21.21 \text{ K}$, S!

(21K) ; use the constant a that you determined in

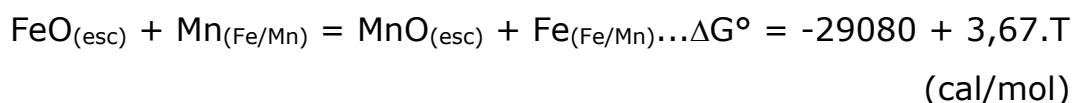
part #2. Report these results.

77. Verificar se uma mistura gasosa contendo 10% CO_2 , 10% CO , 20% H_2O e 60% H_2 está em equilíbrio a 1000K. Se não, qual é a composição de equilíbrio?
78. Um gás contendo 10% CO , 20% CO_2 , 20% H_2 , 40% H_2O e 10% N_2 é colocado num forno a 900°C. Qual é a composição de equilíbrio?
79. Um mol de uma mistura gasosa constituída de 50% CO , 25% CO_2 e 25% H_2 é introduzida em um forno a 800°C e 1 atm. Determinar a composição de equilíbrio em %.
80. Calcular a composição de equilíbrio de uma mistura gasosa ideal de H_2 , H_2O , CO e CO_2 a 1600°C, sabendo que inicialmente havia no sistema 10 moles de CO e 10 moles de H_2O .
81. Em relação à reação $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{CO} + 2\text{H}_2$, pergunta-se:
- Em que direção o equilíbrio se desloca quando a temperatura é aumentada;
 - e quando a pressão total do sistema é aumentada?
82. Calcular a composição química de equilíbrio a 1000K da reação para uma mistura gasosa com 1 mol de SO_2 e 0,5 mol de O_2 :
- $$\text{SO}_2 + 0,5\text{O}_2 = \text{SO}_3$$
83. Verificar se a reação de redução do FeO pelo CO é espontânea a 900°C.
84. Determinar a temperatura a partir da qual se torna viável a redução do FeO pelo C .

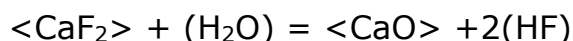
85. Considerando a reação de redução da magnetita pelo CO formando Fe (reação hipotética), determinar o sentido da reação quando a magnetita e o ferro são colocados em contato com uma mistura gasosa contendo 20% de CO e 80% de CO₂ a 500°C. (não é possível pois $\Delta G = 35100 \text{ J/mol} > 0$)
86. A 1800°C, a pressão de dissociação da alumina é de 10^{-16} atm enquanto que a 1400°C é de 10^{-22} atm. Calcule a energia livre de formação da alumina a 1800 e a 1400°C assumindo que o oxigênio está a pressão atmosférica e os constituintes sólidos estão no estado puro. Calcule também a entropia de formação da alumina naquela faixa de temperatura, sabendo que a sua entalpia de formação permanece constante.
87. Demonstre que a constante de equilíbrio depende somente da temperatura, como ela varia com a temperatura e como varia a composição de um sistema gasoso com a alteração da pressão total do sistema.
88. Deseja-se produzir TiO₂ a partir da ilmenita (FeO.TiO₂) utilizando um gás redutor contendo H₂O e H₂. Calcular o teor máximo de H₂ do gás para que este processo a 1000°C seja possível.
89. Determine a temperatura que o óxido de Cu (Cu₂O) pode dissociar a 10^{-5} mmHg.
90. Em qual temperatura o MgCO₃ deve ser aquecido numa atmosfera contendo uma pressão parcial de CO₂ de 1 atm e 10^{-2} atm de maneira que a decomposição do carbonato ocorra?
91. Em qual temperatura o MgCO₃ contendo 10% de SiO₂ deve ser aquecido numa atmosfera contendo uma pressão parcial de CO₂ de 1 atm e 10^{-2} atm de maneira que a decomposição do carbonato ocorra?
92. Determinar a pressão parcial de O₂ mínima necessária para oxidar a FeO uma chapa de aço a 1000°C quando:
- a. A chapa é de Fe puro; ($263,4 \times 10^{-18}$ atm)

b. A chapa contém 8% de Ni.

93. Uma peça de Cu laminada a frio deve ser recozida a 650°C. Para evitar a oxidação, o tratamento térmico deve ser realizado sob vácuo. Determine qual é a pressão máxima que a peça pode ser recozida sem sofrer oxidação. Determine também em qual temperatura um vácuo de 10^{-2} mmHg pode ser utilizado. ($2,64 \times 10^{-12}$ atm)
94. Calcule a temperatura a partir da qual Ag_2O puro decompõe-se numa atmosfera de O_2 puro e numa atmosfera contendo ar. (463,8K e 417,7K)
95. Determine a máxima pressão de vapor de água no hidrogênio para que Cr seja aquecido a 1500°C sem oxidação. A oxidação do Cr pelo vapor de água é endo ou exotérmica?
96. Uma mistura contendo argônio (Ar) e H_2 a 1 atm de pressão total é passada através de uma câmara de reação a 900°C contendo Sn e SnCl_2 líquidos. A composição do gás de saída é 50% H_2 , 7% HCl e 43% Ar. O equilíbrio foi obtido na câmara de reação?
97. Qual é a máxima pressão de CO_2 que pode ser admitida numa mistura contendo CO e CO_2 a 1 atm de pressão total sem que a oxidação do Ni ocorra a 1500°C?
98. As soluções líquidas de MnO em FeO e Mn em Fe podem ser consideradas ideais a 1600°C. Calcule a concentração de MnO na escória (em % peso) que se encontra em equilíbrio com uma liga com 25% Mn (99%MnO e 1%FeO).
99. As soluções líquidas de MnO em FeO e Mn em Fe podem ser consideradas ideais a 1600°C. Calcule a concentração de Mn em Fe (em % peso) que se encontra em equilíbrio com uma escória com 40% MnO (99%Fe e 1%Mn). Dados:

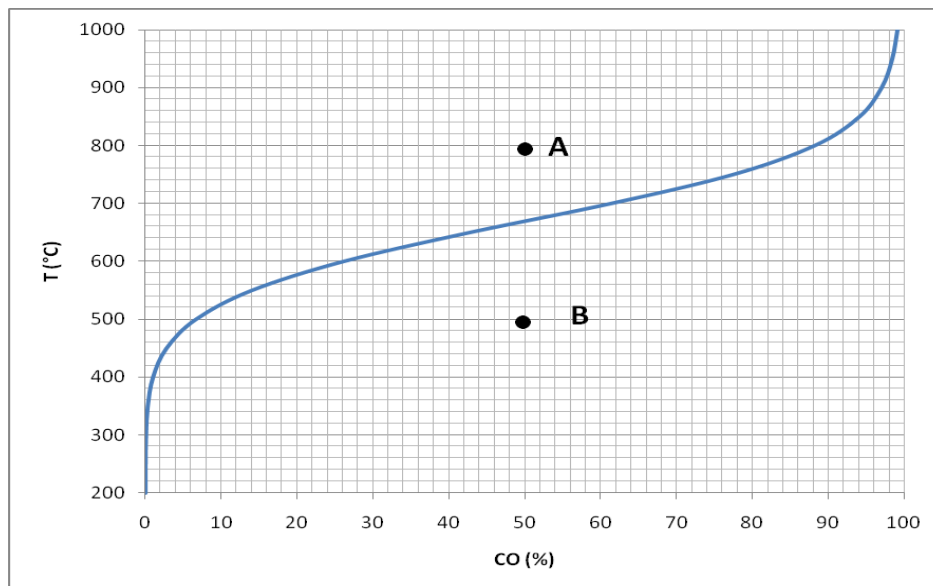


100. Verificar se uma atmosfera contendo CO e CO₂ a 1000K com a relação $p_{(CO)}/p_{(CO_2)} = 1,23$ é oxidante ou redutora em relação a:
- Alumínio, líquido, puro (oxidante)
 - Cobre, sólido, puro (redutora)
101. Um grama de CaCO₃ é colocado num reator rígido e evacuado com um volume de 1 L à temperatura ambiente. O sistema é então aquecido. Calcule (a) a maior temperatura que o carbonato está presente, (b) a pressão dentro do reator a 1000K e (c) a pressão dentro do reator a 1500K.
102. Uma mistura gasosa Ar-H₂O com uma $p_{H_2O}=0,9$ atm (P=1atm) passa através de CaF₂ e como resultado forma-se CaO de acordo com a reação a seguir:



A reação prossegue até o equilíbrio e as fases condensadas são imiscíveis. Quando o fluxo gasoso é de 1L/min (25°C e 1 atm), as perdas de massa da amostra são de $1,47 \times 10^{-4}$ g/h e $4,53 \times 10^{-3}$ g/h a 900 e 1100K, respectivamente. Através desses dados calcular o ΔG° com a temperatura da reação. ($\Delta G^\circ = 67390 - 29T$ cal)

103. Um lingote de aço formaria carepa (FeO) em um forno poço a 1300°C contendo gases com a seguinte composição: 62% N₂; 36% CO₂ e 2% CO ?
104. Determinar o potencial de oxigênio em do gás do exercício anterior utilizando o diagrama de Ellingham.
105. A curva da figura abaixo apresenta o equilíbrio da reação de Boudouard
(C + CO₂ = 2 CO) para pressão total de 1 atm ($p_{CO} + p_{CO_2}$).



- Que característica da reação de Boudouard faz com que a relação %CO/%CO₂ aumente com o aumento da temperatura?
- O que acontece com a composição do gás quando uma mistura 50% CO/50%CO₂ é mantida na temperatura de 800°C (ponto A)? E na temperatura de 500°C (ponto B)? Explique.
- Responda a mesma pergunta do item (b) para o caso em que há excesso de carbono no sistema.

106. Num diagrama de Ellingham é possível estimar graficamente a pressão parcial de equilíbrio da formação dos óxidos e ao mesmo tempo estimar a estabilidade relativa desses compostos. Demonstre a razão.

107. Deseja-se reduzir 100 g de pó de MnO a Mn metálico passando um fluxo de H₂ numa vazão de 100 Ncm³/min numa temperatura de 1000K e uma pressão de 1 atm. Assumindo que a cinética de redução é muito alta, estime o tempo total de redução. Dados: □G°_{MnO} = -74.550 cal/mol e □G°_{H₂O} = -46.040 cal/mol

108. Os seguintes dados foram obtidos para os potenciais de O₂ (p_{O₂}) do equilíbrio entre os óxidos CuO e Cu₂O:

T(K)	1173	1223	1273	1303	1350
p_{O₂}(atm)	0,0208	0,0498	0,1303	0,225	0,504

Estime os valores de ΔH° e ΔS° da seguinte reação: $2\text{CuO} = \text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2$

109. Através de medidas de equilíbrio entre H_2 e HCl , ambos gasosos, com Na e $NaCl$, ambos líquidos, a pressão parcial de Cl_2 em equilíbrio com as duas fases condensadas foi calculada como sendo igual a $2,2 \times 10^{-48}$ atm a $500^\circ C$. Se $\Delta H^\circ_{298, NaCl}$ é igual a $-98,6$ kcal/mol e é independente da temperatura, calcule a pressão parcial de Cl_2 a $600^\circ C$. ($5,3 \times 10^{-40}$ atm)
110. Sabe-se que uma mistura gasosa $CO-CO_2$ contendo 1,95% CO está em equilíbrio com Ni e NiO sólidos a $1500^\circ C$ e 1 atm. Calcule a p_{O_2} de equilíbrio entre as duas fases condensadas e o ΔG° de formação do NiO nesta temperatura. ($6,62 \times 10^{-5}$ atm; -17000 cal/mol)
111. Determine se o Cr_2O_3 pode ser reduzido por C sólido a $1000^\circ C$ sem a formação de $Cr_{23}C_6$.
112. Na oxidação da maioria das ligas $Fe-Ni$ a $840^\circ C$ forma-se FeO puro. Calcule a atividade do Fe numa liga que é equilibrada com uma mistura gasosa contendo H_2-H_2O com 57,5% de H_2 na mesma temperatura. Se o teor de Ni da liga é de 49%, determine o coeficiente de atividade do Fe . [56]
113. As densidades do Bi líquido e sólido são 10,0 e 9,673 g/cm³, respectivamente. O calor de fusão é de 2,633 kcal/mol e sua temperatura normal de fusão de $271^\circ C$. Calcule o ponto de fusão do Bi se submetido a uma pressão de 100 atm. ($256,74^\circ C$)
114. O ponto de fusão do Ga é de $30^\circ C$ a 1 atm. As densidades do Ga sólido e líquido são 5,885 e 6,08 g/cm³, respectivamente. O calor de fusão do Ga é de 18,5 cal/g. Calcule a variação do ponto de fusão do Ga quando a pressão é aumentada em 1 atm. ($-2,16 \times 10^{-3}$ °C)
115. A uma atmosfera de pressão o sódio funde a $97,8^\circ C$, com um calor latente de fusão igual a 630 cal/atg e com um aumento de volume específico de 0,0279 cm³/g. Calcular a pressão necessária para que a fusão do Na ocorra a $98,8^\circ C$ (aumente de apenas $1^\circ C$). DADOS: $Na = 23$; $1 \text{ cal} = 41,293 \text{ atm} \times \text{cm}^3$; $cp(s) = cp(l)$ e ΔV independente da temperatura'

116. A 1 atm de pressão o sódio funde a $97,8^{\circ}\text{C}$ ($370,95\text{K}$). O calor de fusão é igual a 630 cal/atg e o aumento de volume específico é de $0,0279\text{ cm}^3/\text{g}$. Calcular o ponto de fusão do sódio a 10 atm. [44]

DADOS: $M_{\text{Na}} = 23\text{ g/atg}$; $1\text{ cal} = 41,293\text{ atm} \times \text{cm}^3$;

117. Deseja-se aumentar o ponto de fusão do In em 5°C . Mostre, qualitativamente o que deve ser feito. Dados: densidades do sólido e do líquido são $7,303$ e $7,025\text{ g/cm}^3$, respectivamente.

118. O carbono tem duas alotropias, grafita e diamante. A 25°C e 1 atm de pressão, a grafita é a fase estável. Calcule a pressão que deve ser aplicada à grafita a 25°C de maneira a transformá-la em diamante.

Dados: $H_{298,\text{grafita}} - H_{298,\text{diamante}} = -454\text{ cal/mol}$; $S_{298,\text{grafita}} = 1,37\text{ eu}$;

$S_{298,\text{diamante}} = 0,58\text{ eu}$; $d_{25^{\circ}\text{C},\text{grafita}} = 2,22\text{ g/cm}^3$; $d_{25^{\circ}\text{C},\text{diamante}} = 3,515$

g/cm^3

119. A pressão de vapor do Zn sólido varia com a temperatura pela equação: $\log[p(\text{mmHg})] = -6850/T - 0,755\log T + 11,24$; e a do líquido pela equação: $\log[p(\text{mmHg})] = -6620/T - 1,255\log T + 12,34$. Calcule:

- O ponto normal de ebulição; (1181K)
- A temperatura do ponto triplo; (708K)
- A entalpia de evaporação no ponto normal de ebulição; (27340 cal/mol)
- A entalpia de fusão no ponto triplo; (1756 cal/mol)
- A diferença entre as capacidades térmicas do sólido e do líquido. ($0,933\text{ cal/mol.K}$)

120. A pressão de vapor do NaF sólido varia com a temperatura pela equação: $\ln[p(\text{atm})] = -34450/T - 2,01\ln T + 33,74$; e a do líquido pela equação: $\ln[p(\text{atm})] = -31090/T - 2,52\ln T + 34,66$. Calcule:

- O ponto normal de ebulição; (2006K)
- A temperatura e a pressão do ponto triplo; (1239K ; $2,29 \times 10^{-4}\text{ atm}$)
- A entalpia de evaporação no ponto normal de ebulição; (216.500 J)
- A entalpia de fusão no ponto triplo; (33.150 J)
- A diferença entre as capacidades térmicas do sólido e do líquido. ($4,24\text{ J/mol.K}$)

121. O calor de vaporização do Mn é 53,7 kcal/mol, seu ponto ebulição é 2095°C. Determinar a pressão de vapor do Mn a 1600°C. O que aconteceria com a pressão de vapor do Mn se ele estivesse em solução? (0,04899 atm)

122. No refino de aço sob vácuo utilizam-se pressões da ordem de 10^{-4} torr. Qual é a variação no ponto de fusão do aço?

123. O manganês puro sólido tem quatro formas alotrópicas que são designadas de α , β , γ e δ . Fazendo-se a têmpera do Mn_{γ} até a temperatura ambiente, ocorre sua transformação parcial em α (sem passar pela transformação em β). Calcular a temperatura teórica de transformação $\gamma = \alpha$, assumindo que:

- as entalpias e entropias de transformação são independentes da temperatura;
- os dados de c_p para as fases α e γ podem ser extrapolados para temperaturas maiores e menores do que suas faixas de validade.

Dados: [100]

$$c_p (Mn_{\alpha}) = 5,16 + 3,81 \times 10^{-3} \cdot T \text{ (cal/K.mol)} \dots\dots [298K - 993K]$$

$$c_p (Mn_{\beta}) = 8,33 + 0,66 \times 10^{-3} \cdot T \text{ (cal/K.mol)} \dots\dots [993K - 1373K]$$

$$c_p (Mn_{\gamma}) = 10,70 \text{ (cal/K.mol)} \dots\dots [1373K - 1410K]$$

$$c_p (Mn_{\delta}) = 11,30 \text{ (cal/K.mol)} \dots\dots [1410K - 1517K]$$

$$T(\alpha - \beta) = 720^{\circ}\text{C}; \Delta H(\alpha - \beta) = 0,48 \text{ kcal/mol};$$

$$T(\beta - \gamma) = 1100^{\circ}\text{C}; \Delta H(\beta - \gamma) = 0,55 \text{ kcal/mol};$$

$$T(\gamma - \delta) = 1136^{\circ}\text{C}; \Delta H(\gamma - \delta) = 0,43 \text{ kcal/mol};$$

$$S_{298, Mn} = 7,6 \text{ cal/K.mol};$$

124. Para o sistema Fe-Si, a pressão de vapor do Si a 1000°C foi medida, obtendo-se os resultados a seguir. Considerando válidas as propriedades deduzidas para as atividades raoultiana e henriana, pede-se:

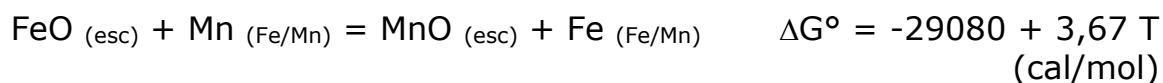
- O intervalo de validade da lei de Raoult para o Si;
- O intervalo de validade da lei de Raoult para o Fe;
- Considerando comportamento regular para a liga Fe-Si, determinar a atividade henriana para 60 átomos por cento de Si a 1200°C.

X_{Si}	p_{Si} (atm)
0,05	0,0225
0,1	0,045

0,15	0,0675
0,2	0,09
0,25	0,1125
0,3	0,1350
0,35	0,1575
0,4	0,18
0,45	0,216
0,5	0,252
0,55	0,315
0,6	0,378
0,65	0,45
0,7	0,522
0,75	0,621
0,8	0,72
0,85	0,765
0,9	0,81
0,95	0,855
1	0,9

125. As soluções líquidas de MnO em FeO e Mn em Fe podem ser consideradas ideais a 1600°C. Calcule a concentração de MnO na escória (em % peso) que se encontra em equilíbrio com uma liga com 25% Mn (99%MnO e 1%FeO).

126. As soluções líquidas de MnO em FeO e Mn em Fe podem ser consideradas ideais a 1600°C. Calcule a concentração de Mn em Fe (em % peso) que se encontra em equilíbrio com uma escória com 40% MnO (99%Fe e 1%Mn). Dados:



127. Verificar se uma atmosfera contendo CO e CO₂ a 1000 K com a relação $p_{(\text{CO})}/p_{(\text{CO}_2)} = 1,23$ é oxidante ou redutora em relação a:

a) Alumínio, líquido, puro (oxidante)

b) Cobre, sólido, puro (redutora)

128. Um lingote de aço formaria carepa (FeO) em um forno poço a 1300°C contendo gases com a seguinte composição: 62% N₂; 36% CO₂ e 2% CO ?

129. Determinar o teor de oxigênio em equilíbrio com o gás do exercício anterior.

130. Cobre presente como impureza no chumbo líquido, pode ser removido pela adição de PbS de acordo com a seguinte reação:



Admitir que os sulfetos presentes sejam imiscíveis e que a solubilidade do cobre no chumbo líquido para temperaturas menores que 850°C seja dada pela expressão:

$$\log x_{\text{Cu}} = 3,5/T - 2,261 \quad \text{onde } x_i = \text{fração atômica}$$

Admitindo-se que a solução de cobre em chumbo obedeça a L.H., calcular o teor de cobre no chumbo líquido a 800°C.

131. Calcule o potencial de oxigênio de um aço, a 1600°C, que foi desoxidado com Al, tendo a seguinte composição: C = 0,27%; Si = 0,5% e Al = 0,03%. O produto da desoxidação é alumina sólida. Qual o teor de oxigênio deste aço em ppm?

132. Calcule o teor residual de oxigênio contido em ferro líquido que possui 0,10% Si em equilíbrio com sílica sólida a 1600°C.

133. Ferro líquido contém 0,2% Al e 0,05% N a 1620°C. Discuta a possibilidade de formação do precipitado AlN, sabendo-se que, para

$$\text{AlN} = \text{Al}_{(\text{Fe}\%)} + \text{N}_{(\text{Fe}\%)}, \text{ tem-se } K = 6 \times 10^{-3}.$$

134. Comparar o poder desoxidante do silício, do vanádio e do alumínio, considerando-se a desoxidação de 10t de aço, a 1600°C, com teores inicial e final: 0,03% e 0,01%, respectivamente. Considerar o elemento com maior poder desoxidante aquele que com menor massa consegue o grau de desoxidação pretendido.

135. Uma corrida de aço contém 0,002% de oxigênio. Adiciona-se uma quantidade de vanádio a 1557°C, para preparar um produto que contenha 1% de vanádio. Qual deverá ser o maior teor de oxigênio do aço para evitar perda de vanádio? (Supor válida a Lei de Henry).

136. Considerando o exercício anterior, qual deverá ser a quantidade de vanádio que devemos adicionar em 50 toneladas de aço, para obtermos aquele produto?

137. Determinar a atividade do FeO, a 1595°C, na seguinte escória: 45% CaO; 19% SiO₂; 20% FeO; 6% MnO; 7% MgO e 3% P₂O₅. Indicar o estado de referência adotado.
138. Tem-se uma escória com 40,93% CaO; 45,81% SiO₂ e 13,26% Al₂O₃ a 1550°C. Qual será a atividade de SiO₂ nesta escória? Indicar o estado de referência adotado.
139. Tem-se um aço, a 1550°C, com 0,1% C, submetido a um vácuo de 100 torr (1torr = 1mmHg). Qual o potencial de oxigênio estabelecido pelo carbono?
140. Calcular o potencial de oxigênio na interface escória-banho a 1600°C, sabendo-se que a escória tem a composição: MnO = 4,51%; SiO₂ = 15,41%; MgO = 6,52%; P₂O₅ = 2,19%; CaO = 42% e FeO=29,37% e o banho :C=0,04%, Si=0,05% e P=0,01%
141. Calcular o potencial do oxigênio no seio do banho de um aço com 0,37% C a 1600°C e pressão de 1 atm.
142. Calcular o potencial de oxigênio da seguinte escória: CaO = 40%; SiO₂ = 30%; FeO = 15%; Fe₂O₃ = 15% a temperatura de 1550°C.
143. Calcular o potencial de oxigênio da seguinte escória a 1550°C: CaO = 40%; SiO₂ = 25%; FeO = 10%; Fe₂O₃ = 15% e RO = 10%.
144. Calcular o teor de carbono de um aço que está em equilíbrio com a seguinte escória a 1600°C: CaO = 45%; FeO = 23%; P₂O₅ = 3%; SiO₂ = 15%; MnO = 6%; MgO = 8%. Considerar a pressão de 1 atm.
145. Calcular o potencial de oxigênio de um aço, a 1600°C, que foi desoxidado por Al tendo a seguinte composição: C = 0,27%; Si = 0,5% e Al = 0,03%. O produto da desoxidação é alumina sólida. Qual o teor de oxigênio deste aço em ppm?
146. Calcular o teor residual de oxigênio contido em ferro líquido contendo 0,10% Si em equilíbrio com sílica sólida a 1600°C. Qual será a influência do carbono sobre o teor residual de oxigênio (responder qualitativamente)? Justificar.

147. Qual o teor residual de oxigênio de um banho de ferro contendo 0,02% Si e 0,01% Mn, que está em equilíbrio com a seguinte escória: 20% FeO; 10% MgO; 10% Al₂O₃; 20% SiO₂ e 40% CaO a 1600°C.
148. Como será afetado o limite de solubilidade do N em Fe nos seguintes casos:
- Adição de 2,8% Co e 2,2% Al
 - Adição de 2,8% Co e 1,1% Al
 - Adição de 5,6% Co e 1,1% Al
149. Pretendemos um material com baixa solubilidade de N. Podemos adicionar Cr ou Si como elemento de liga. Qual dos elementos é o mais indicado? Justificar.
150. Para o exercício anterior, pretendemos evitar a formação de bolhas. Qual será a melhor opção, Cr ou Si?
151. Determinar o nível de vácuo necessário para obtermos um teor residual de oxigênio de 0,0006%, em um aço contendo 0,05% C e 0,02% Si a 1600°C. Como seria afetado o resultado do item anterior, se o aço possuísse 18% Cr (responder qualitativamente)? Justificar.
152. Um banho possui a seguinte composição: 0,10% S; 1,50% Si; 4% C; 3% Mn e 91,4% Fe e está em contato com uma atmosfera contendo oxigênio. Discutir a possibilidade de oxidação do silício do banho pelo oxigênio da atmosfera a 1600°C.
153. Uma liga Fe-Al-Si-C-O possui 0,02% Al, 0,1% C e 0,3% Si. A uma T= 1600°C esta liga encontra-se em equilíbrio com a seguinte escória: CaO = 45%; Al₂O₃ = 25%; SiO₂ = 15%; FeO = 10% e RO = 5%.
- Calcular o teor de oxigênio desta liga.
 - Qual será a influência de adição de titânio sobre o teor de oxigênio calculado (responder qualitativamente).
Obs.1: desprezar o efeito de teor de oxigênio sobre os coeficientes de atividades de todos os solutos.
Obs.2: o comportamento do banho não é ideal.
Obs.3: o comportamento da escória não é ideal.

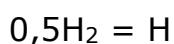
Obs.4: não é válida a LH para os solutos.

Obs.5: justificar todas as suposições.

154. Idem ao anterior considerando o efeito do oxigênio.
155. A relação $p_{(H_2S)}/p_{(H_2)}$ em equilíbrio com uma liga de ferro que contém 0,04% S e 1,2% C será 0,00014 a 1600°C. Em ligas Fe-S diluídas tem-se $e^S_S = -0,028$. Calcule o efeito do carbono sobre o coeficiente de atividade do enxofre na liga ternária (e^C_S).
- Dado: $2H_{2(G)} + S_{2(G)} = 2H_2S_{(G)} \quad \Delta G^\circ = 43160 + 23,61 T \quad (\text{cal})$
156. Tem-se um banho de ferro com 3% Cr, 2% O e 5% S. Coloca-se sobre este banho uma escória com a seguinte composição: 70 moles por cento de Cr_2O_3 e 30 moles por cento de FeO. Supondo que a escória possua comportamento ideal e o sistema a 1600°C, pergunta-se: o teor de cromo do banho aumentará ou diminuirá?
157. Uma corrida de aço contém 0,002 %O e 0,03 %Si. Adiciona-se uma quantidade de vanádio a 1557°C para preparar um produto que contenha 1% de vanádio. Qual deverá ser o maior teor de oxigênio do aço para evitar perda de vanádio? Qual deverá ser a quantidade de vanádio adicionada, para obter-se 50 toneladas desse material?
158. Desoxidação pelo carbono sob vácuo é uma opção interessante quando se deseja elevados níveis de limpeza interna (baixa quantidade de inclusões não-metálicas).
- Por quê?
 - Para um aço contendo 0.4% de C, tratado em um desgaseificador com $p_{CO}=1\text{mmHg}$, qual o teor de oxigênio que se pode obter através de desoxidação pelo carbono sob vácuo?
159. Um aço foi vazado do conversor com 0.04%C e 0.08%O. Em seguida foi desoxidado com alumínio a 1600°C. O teor final de alumínio é de 0.04% e o teor final total de oxigênio, 35 ppm. Supondo que o teor de alumínio dissolvido no aço pode ser considerado aproximadamente igual ao valor total (0.04%) avalie:
- Se os valores de Al e O citados estão em equilíbrio.
 - A(s) causa(s) possível(eis) para os valores observados.
160. Uma escória é colocada em contacto com tijolos de Al_2O_3 pura, durante tempo suficiente para atingir o equilíbrio. Mediu-se $X_{Al_2O_3}$

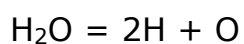
(fração molar) e obteve-se 0.3. Qual a atividade da Al_2O_3 nesta escória? Por quê?

161. Um aço para molas de válvula contém 1% Si e deve conter no máximo 0.0004% de Al para evitar a precipitação de inclusões de Al_2O_3 . Ajustou-se a composição de uma escória no sistema $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ de modo a que a relação $a_{\text{SiO}_2}/(a_{\text{Al}_2\text{O}_3})^{2/3}$ fosse de $\cong 100$. Após o tratamento com esta escória, observou-se que o teor de Al no aço era de 0.0015%, superior, portanto, ao desejado. Indique, qualitativamente, qual alteração deveria ser feita na escória.
162. O nitreto de alumínio é importante para o controle do tamanho de grão de diversos aços, em especial os aços para construção mecânica. Se um aço contém nitrogênio e oxigênio, em teores conhecidos, como se pode prever em que casos ocorrerá precipitação de AlN e quando ocorrerá precipitação de Al_2O_3 , ao se adicionar alumínio ao aço? Em um gráfico, indique esquematicamente estas condições.
163. A solubilidade do hidrogênio no aço sólido é muito menor do que no aço líquido. Esta diferença de solubilidade pode dar origem a defeitos como porosidade de solidificação. Entretanto, o defeito mais grave, as trincas por hidrogênio (flocos) estão associadas ao efeito fragilizante do H e a variação de solubilidade nas fases sólidas. O controle do H no aço, especialmente para peças de maior espessura é importante. A dissolução do hidrogênio no aço pode ser descrita por:



Qual Lei descreve a dissolução dos gases nos metais? A dissolução é atômica ou molecular? Apresente graficamente esta lei para o equilíbrio em questão, considerando que, para 1 atm de H_2 , o aço tem 0,0027% H dissolvido.

Normalmente, a pressão de H_2 é baixa, e a fonte de hidrogênio mais importante é a umidade do ar através da reação:



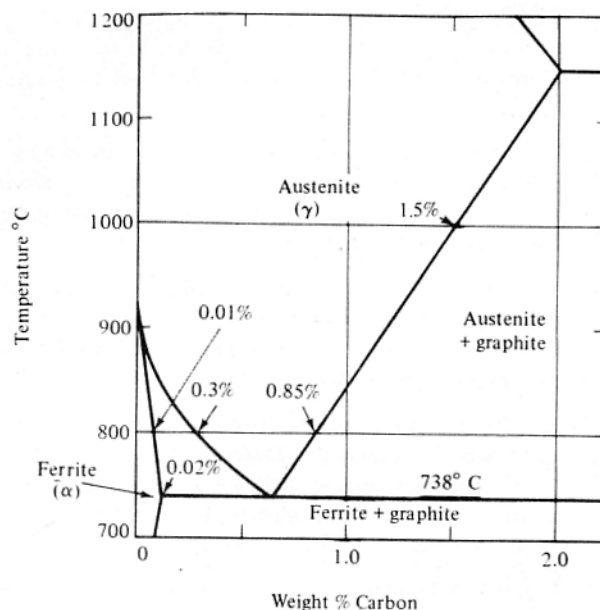
Quando a escória está em equilíbrio com o aço, a atividade (ou o teor) de FeO é um bom indicador do grau de oxidação do aço. Curvas do teor de H em equilíbrio no aço, em função do FeO da escória, para diferentes níveis de umidade do ar, a uma dada

temperatura podem ser construídas. Explique como estas curvas poderiam ser construídas a partir de dados termodinâmicos.

Quando o aço é bem desoxidado (e também a escória) o FeO pode ser totalmente eliminado. Se o equilíbrio com o vapor d'água descreve bem a situação, calcule o teor de H em equilíbrio e um aço bem desoxidado ($O=4\text{ppm}$) a 1600 C com uma umidade relativamente baixa (U relativa 10% a 5°C corresponde a $p_{\text{H}_2\text{O}}=0,008\text{ atm}$. Compare com o H em equilíbrio com 1 atm de H_2 .

164. A figura a seguir mostra o campo da austenita no sistema Fe-C estável.

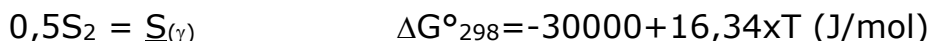
- Assumindo que a lei de Henry é válida dentro dos campos \square e γ , estime a atividade do C relativa a grafita a 800°C e 1000°C como uma função da composição; (a baixas concentrações a fração molar pode ser considerada proporcional à porcentagem em peso)
- Um aço com $0,5\%\text{C}$ deve sofrer um recozimento brilhante a 800°C numa atmosfera CO-CO_2 . Estime a relação $p_{\text{CO}}^2/p_{\text{CO}_2}$ que estaria em equilíbrio com o aço quando a constante de equilíbrio da reação $\text{C}_{\text{gra}} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$ for igual a 6 a 800°C . Estime também a composição do gás se $p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2} = 0,2$;
- Calcule a variação de energia livre da reação $\text{C}_{\text{gra}} = \text{C}_{1\%}$ a 800°C e 1000°C sobre a hipótese anterior e calcule a atividade h_{C} na saturação em grafita;
- Na realidade o C mostra desvio positivo. Em que direção este fato afetará os valores do item c;
- Sabe-se que a adição de Si aumenta o coeficiente de atividade do carbono. Como a adição de Si afetará o limite de solubilidade do C na γ ?
- Para a reação $\text{C}_{\text{gra}} = \text{C}_{\text{dia}}$ $\Delta G^\circ_{1273} = 1,75\text{ kcal}$. Estime a solubilidade do diamante na γ



A.13

165. Uma aciaria produz 60 corridas de 200 t de aço por dia. Este aço é produzido em conversor e o teor de C final visado é de 0,05%. O oxigênio e o carbono do aço no fim de sopra estão em equilíbrio aparente com uma pressão de CO de 1,1 atm. Todo o aço produzido é desoxidado com Al visando um teor de O final em solução de 3 ppm. Assumindo que o rendimento de adição de Al é de 85% e que o custo do Al em fio é de R\$1500/t, determinar o gasto com Al mensal.
166. Gaye e colaboradores (Mém. Sci. Rev. Mét., Abril 1989, pp237-244) observaram que quando a desoxidação em panela é realizada com uma escória de composição aproximada de 13%SiO₂, 25%Al₂O₃, 50%CaO e 10%MgO, estabelece-se o equilíbrio entre o Si e Al dissolvidos e a escória. Supondo que ao final da desoxidação o aço contém 0,023%Al e 0,24%Si, estime a atividade da Al₂O₃ na escória assumindo que o comportamento da SiO₂ pode ser considerado o mesmo que no sistema ternário SiO₂-CaO- Al₂O₃.
167. Os sulfetos de Fe são indesejáveis no aço devido ao seu baixo ponto de fusão. Para evitar sua formação adiciona-se normalmente Mn numa relação Mn/S mínima de 12:1. A precipitação de sulfetos de Fe ocorre durante a solidificação e no estado sólido. Supondo que os sulfetos de Fe e de Mn sejam insolúveis entre si, apresente um modo de prever qual dos sulfetos irá se formar num aço a 1000°C, conhecendo a sua composição química. Assuma que o Mn forma uma solução ideal no aço. Supondo também que os dois sulfetos formam uma solução ideal e que o sulfeto precipitado seja (Mn_xFe_{1-x}S).

x)S, proponha uma maneira de, conhecida a composição do aço, prever a qual composição do sulfeto formado e o teor de Mn e S em solução.



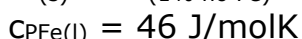
168. Uma aciaria elétrica tem por padrão trabalhar com o teor de C após sopro de oxigênio de 0,20% (20 pontos) abaixo do visado no aço final. Esta aciaria observou que a desfosforação do aço AISI 52100 (1%C final) é muito mais difícil que a do AISI 4140 (0,4%C final). Assumindo as mesmas condições de escória adicionada e temperatura, explique por que. Para obter a oxidação desejada duas práticas foram testadas: uma que o sopro de oxigênio com o forno ligado até a "queima" de 20 pontos de C e outra com a adição de minério de Fe a escória com o forno ligado (mesma potência) até a queima da mesma quantidade de C. Apesar da 2ª prática ser mais lenta, observou-se melhor desfosforação. Por quê?

169. Cálcio é adicionado a um banho contendo S e O. Se o objetivo da adição de Ca é a formação de CaS, qual é o nível de desoxidação necessário? (exprima em função do S do banho. Assuma que o CaS e CaO são imiscíveis)

170. Na fabricação de um aço IF a composição de chegada do desgaseificador é de 0,05%C. O oxigênio desta etapa está em equilíbrio com o C e com uma p_{CO} de 1 atm. A usina em questão dispõe de tecnologia KTB (sopro de O_2 no desgaseificador). Caso o teor de C final desejado seja de 40 ppm máximo é necessário soprar oxigênio? Assuma que no desgaseificador o equilíbrio seja atingido com 1 torr.

171. Calcular a queda ou aumento de T quando FeSi75% é adicionado a um banho de ferro a 1600°C visando incorporar 1% de Si.

Dados:

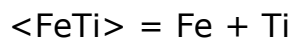


172. Determinar qual é o valor total envolvido quando se adiciona 10 kg de Si a 1600°C de tal modo que a liga resultante tenha 0,8 molar de Fe. (-10.451,45 kcal)

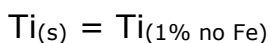
173. Determinar o calor total associado à mistura de 10 kg de Si líquido em 99 kg de Fe líquido a 1600°C. (-11.416,47 kcal)

174. Calcular a queda ou aumento de T quando FeTi é adicionado a um banho de ferro a 1600°C visando incorporar 1% de Ti.

Dados:



$$\Delta H_{298\text{K}}^{\circ} = 9700 \text{ cal/mol}$$



$$\Delta H = -6000 \text{ cal/mol}$$

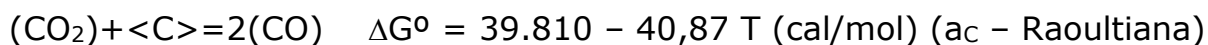
$$C_{\text{PFe(l)}} = 46 \text{ J/molK}$$

175. Um gás, após sofrer aquecimento até 1000°C, apresenta a seguinte composição química:

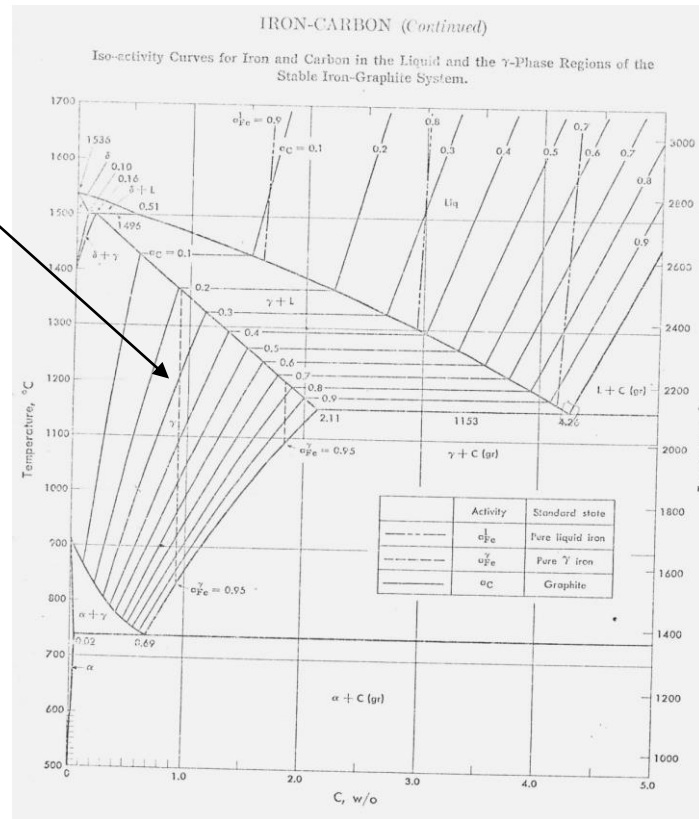
CO ₂	1,24%
H ₂	17,24%
CO	40,76%
H ₂ O	0,76
N ₂	40,00%

Avalie se um aço contendo 0,4%C sofrerá uma descarbonetação ou cementação em um tratamento térmico com esta atmosfera. Com base nas curvas de atividade raoultiana do C no Fe (austenita) do diagrama abaixo, qual o teor de carbono da superfície da peça de aço em equilíbrio com atmosfera do forno?

A atividade de carbono da atmosfera que deverá estar em equilíbrio com o aço pode ser obtida pela reação:.



Curvas de atividade de C (raoultiana) no Fe (austenita)



176. Na tabela a seguir apresenta a pressão de vapor do Zn na liga Cu-Zn a 1066°C. Qual a atividade raoultiana do Zn para fração molar de Zn de 0,5 nesta T.

Dados:

$\Delta H_{\text{vaporização}}$ do Zn puro = 27.373 cal/mol

$T_{\text{vaporização}}$ do Zn = 907°C (1 atm)

x_{Zn}	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
p_{Zn} (atm)	0,1	0,3	0,6	1,1	1,5	2,1	2,6	3,2	3,6

177. Calcule a solubilidade do H no Al (em ml/kg de Al e em ppm) para 1 atm de pressão de H_2 a 750°C. Admita válida a lei de Henry para o H no Al.

$$\frac{1}{2} H_2 = H \quad \square G^\circ = 11664 + 6,523 T \text{ (cal/mol)}$$

Qual o efeito dos seguintes elementos de liga (separadamente) nesta solubilidade

1% Mg

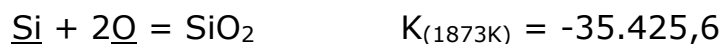
1% Mn

1% Ti

1% Si

178. Calcular a quantidade de Fe-Si (75% Silício) em (g FeSi/t aço) necessária para desoxidar um aço com 600 ppm inicial de oxigênio visando a obtenção de 50 ppm de oxigênio na T de 1600°C.

Dados:



Considere válida a lei de Henry para Si e O dissolvidos no Fe

Obs: O Fe do Fe-Si não participa da reação; O SiO₂ que se forma é puro

179. Uma amostra de uma liga Fe-C austenítica é equilibrada a 1200K num forno que passa um fluxo de CO-CO₂ numa pressão total de 1 atm. Após o equilíbrio a amostra era temperada e o teor de C analisado. Os resultados experimentais de 3 ensaios foram:

Ensaio	%CO ₂	%C
1	20,5	0,12
2	8,4	0,35
3	5,2	0,55

Calcule o coeficiente de interação e^c_c , a constante de equilíbrio K e o ΔG° da reação $2\underline{\text{CO}} = \underline{\text{C}} + \text{CO}_2$. Assuma que as % de CO e CO₂ são afetadas pela sua passagem pelo forno.

- Como você pode justificar a hipótese anterior?
- Calcule o γ°_c na austenita referido à grafita

Dados: A 1200K os ΔG° de formação do CO e CO₂ são, respectivamente, -52.050 e -94.680 cal/mol.

180. Um cadinho contendo 171,3 g de Ag é colocado numa câmara de reação de um aparato de Sievert. A temperatura foi ajustada em 1050°C. A câmara foi evacuada e então preenchida com 50,9 Ncm³ de Ar o qual mediu o volume "quente" (ou "morto") da câmara. Um manômetro de Hg indicou neste momento uma pressão de 650 mm. A câmara foi então re-evacuada e preenchida com O₂. Foram necessários 354,2 Ncm³ para que a pressão atingisse 650 mm Hg. Calcule a correspondente solubilidade de O.

- Calcule a solubilidade do O a 1050°C sobre 1 atm de ar e 4 atm de O₂ se o e^o_o for igual a 0,09.
- A mesma câmara de reação foi usada com 150 g de Fe na temperatura de 1600°C. O volume morto a 650 mm Hg é agora igual a 47,5 Ncm³. Se a solubilidade do N a 1 atm é de

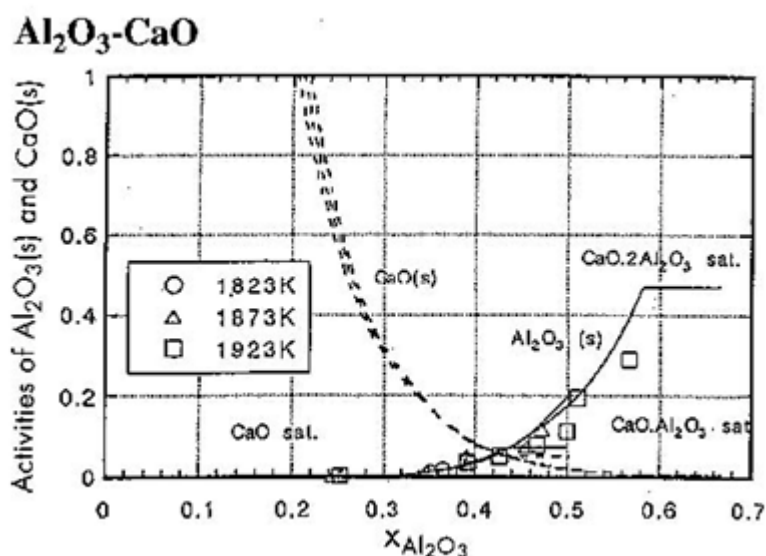
0,045%, calcule o volume de N_2 necessário para que a pressão atinja 650 mm Hg.

181. Determine a quantidade de V_2O_3 (sólido) que se forma como resultado da adição de 2,5 kg de V por tonelada de aço baixo carbono a 1600°C contendo 0,06% de O. Também determine os teores finais de O e V.

Dados: ΔG° de formação do $V_2O_3(s)$ a 1600°C é igual a -185.850 cal/mol. O V funde a 2175°C com um calor de fusão de 5000 cal/mol. No Fe líquido a 1600°C o $\Delta^\circ_V = 0,08$. Para a reação $0,5O_2 = O$ $\Delta G^\circ = -28.000 - 0,69T$ (cal/mol) (dados no exercício)

182. Turkdogan estimou que, para o processo descrito acima, 0,4%Mn resultam em 200ppm de oxigênio em solução, a 1630°C . Estime a atividade do MnO na escória de aluminato formada. Suponha uma corrida de 220 t vazada com 700ppm, com adição de 9 kg de escória/t no vazamento. Assumindo que o teor de oxigênio após tratamento seja de 200ppm e que todo o oxigênio removido se combina com manganês apenas, estime a fração molar do MnO na escória, que tem composição idealizada C3A ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$). Compare a fração molar assim obtida com a atividade estimada acima.

183. Utilizando os dados de atividade da alumina da Figura abaixo, calcule o produto de solubilidade da Al_2O_3 a 1600°C , para uma escória 50% Al_2O_3 - 50% CaO . Calcule o teor de oxigênio em equilíbrio com 0.02% de Al em solução no aço e compare com as figuras do capítulo desoxidação.



184. Calcule a quantidade mínima de escória (kg/t aço) para desfosforar um aço AISI 4140 (0,4%C; 0,2%Si; 1%Cr; 0,2%Mo) de 400ppm a 100 ppm a 1600°C usando um escória com uma capacidade de fosfato de 10^{28} .
- 185) Quais são as relações intuitivas e objetivas entre a termodinâmica e a cinética?
- 186) Deseja-se avaliar a velocidade de dessulfuração de um aço por escória num forno elétrico a arco. O que deve ser medido na experiência? Quais parâmetros que você manteria sob controle?
- 187) Deseja-se realizar uma avaliação da cinética de redução no estado sólido de minério de manganês pelo carbono. Descreva detalhadamente a tipo de experiência você faria.
- 188) Deseja-se realizar uma avaliação da cinética de calcinação do calcário. Descreva detalhadamente a tipo de experiência você faria.
- 189) Um aço contendo 1% C, 0.5%Si, 0.8%Mn e 0.1%S é colocado em contato com uma escória contendo 50%CaO e 50%Al₂O₃ a 1600°C. Qual é o teor de enxofre de equilíbrio? Como seria a curva de teor de S com o tempo para este sistema. Qual é o efeito da quantidade de escória (mantendo a quantidade de aço constante) no teor de S e na velocidade de dessulfuração?
- 190) As reações exotérmicas são favorecidas termodinamicamente pelo abaixamento da temperatura. No entanto, de maneira geral, à temperatura ambiente, **elas não acontecem**. Discuta as razões.
- 191) Deseja-se realizar uma avaliação da cinética de oxidação de um aço refratário em ar atmosférico. Descreva detalhadamente a tipo de experiência você faria. Quais seriam os perfis da curva cinética (variável escolhida X tempo) e da curva da velocidade da reação com a temperatura?
- 192) O que diferencia uma reação que obedece a uma cinética de ordem nula de uma reação que obedece a uma cinética de 2ª ordem?

193) A constante de velocidade de uma reação de primeira ordem é de $4,8 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, a concentração inicial do reagente é de $0,2 \text{ mol/l}$. Calcule a velocidade inicial em $\text{mol/cm}^3 \cdot \text{min}$.

194) Num processo experimental de refino de aço sob vácuo para estudar a cinética de evaporação de Mn a 1590°C obteve-se os seguintes resultados:

t(min)	0	8	16	20	23	30	37	43	50
Mn(%)	1.16	0.845	0.64	0.477	0.37	0.296	0.26	0.159	0.1

Tratando-se de uma reação que obedece uma cinética de 1ª ordem, pede-se determinar:

- A constante de velocidade da reação;
- O tempo necessário para se atingir 0.05% de Mn partindo-se de uma concentração inicial de 1.0% Mn.

195) Para a eliminação de Cu de uma sucata de aço, funde-se a sucata num forno à indução colocando o banho em contato com sulfeto de sódio. Num estudo cinético deste processo os seguintes dados foram obtidos:

t(min)	1	2	3	4	5
%Cu	0.062	0.0584	0.055	0.0522	0.05

Sabendo-se que a reação de decoperização é $2\text{Cu}_{\text{Fe}} + (\text{Na}_2\text{S}) = (\text{Cu}_2\text{S}) + 2\text{Na}$, pede-se:

- a ordem da reação;
- a constante de velocidade;
- a concentração inicial provável de Cu.

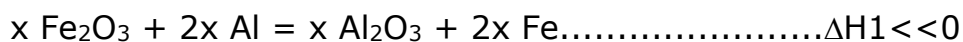
196) Dois banhos de ferro fundido, saturados em carbono, contêm 0,8%S / 0%Si e 0,8%S / 1,46%Si, respectivamente. Ambos estão em contato com uma escória de dessulfuração a 1500°C nas mesmas condições. A variação da concentração de S no metal com o tempo é a seguinte:

Tempo (min)	%S no metal	
	0%Si	1,46%Si
10	0,67	0,64
20	0,56	0,50
30	0,47	0,40
40	0,40	0,32

Pede-se:

- a) Supondo que a reação de dessulfuração obedeça a uma cinética de 1ª ordem, demonstre que o Si afeta a velocidade da reação e de que forma;
- b) Mantendo o mesmo sistema, mas diminuindo a quantidade de metal tratado, de que forma afetaria a velocidade de dessulfuração?

197) No processo aluminotérmico de elaboração de FeMo, uma carga composta de óxido de ferro, óxido de molibdênio e alumínio em pó e fundentes são misturados de modo a obter uma mistura "homogênea" e, a seguir, é submetida à ignição. A fusão ocorre num reator sem qualquer fornecimento de energia devido à alta exotermicidade das reações:



Explique detalhadamente a influência da granulometria dos componentes da carga sobre a temperatura atingida do sistema.

198) Um leito de wüstita em pó é reduzido através de um fluxo de H_2 de acordo com a reação: $\text{FeO} + \text{H}_2 = \text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$. O fluxo de gás é lento o suficiente para que a reação atinja o equilíbrio. Pede-se calcular a velocidade de redução de FeO, expressa em mols Fe/minuto, em função do fluxo de gás (mols H_2 /minuto) e da constante de equilíbrio da reação.

199) Foram realizadas experiências de dessulfuração de aço num forno a resistência vertical. Foi utilizado um cadinho de MgO com 1" de altura e 1" de diâmetro contendo 20 g de aço e 20 de escória ($d_{\text{aço líquido}} = 7.2 \text{g/cm}^3$ e $d_{\text{escória}} = 2 \text{g/cm}^3$). Os resultados obtidos foram:

θ (°C)	Tempo(minutos)			
	0	10	20	30
1550	0.09	0.07	0.055	0.03
1600	0.09	0.06	0.04	0.02
1650	0.09	0.05	0.03	0.01

Sabendo que o processo em questão obedece a uma cinética de 1ª ordem, pede-se:

- a) A energia de ativação;
- b) A constante de velocidade do processo realizado a 1580°C num forno elétrico a arco em que o metal está contido num cadinho de

MgO semi-hemisférico de 30cm de altura e 2m de diâmetro tendo sido utilizada a mesma relação $m_{\text{aço}}/m_{\text{escória}}$ do ensaio em laboratório;

- c) Quais são as limitações da aplicação das experiências realizadas num forno elétrico a arco;
- d) A reação é limitada por um processo físico ou químico?

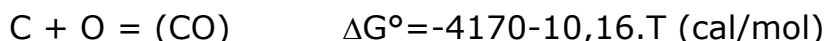
200) Calcule a energia de ativação da "cementação" do Fe pelo Cu numa solução de sulfato de Cu a partir dos seguintes dados:

$1/T(K^{-1})(\times 10^3)$	2,8	2,9	2,95	3,05	3,15
$k(\text{cm/s})(\times 10^5)$	3,9	3,0	2,5	2,0	1,5

Qual será a constante de velocidade do processo a 400°C?

201) Um banho de aço é oxidado com FeO observando-se que no início do processo uma fervura intensa que vai diminuindo até praticamente desaparecer. Neste instante o teor de C do banho é de 0,08% e a temperatura de 1580°C. A profundidade média do banho é de 30 cm e a rugosidade do refratário permite que sejam nucleadas bolhas de 0,05 mm de diâmetro. Pede-se a pressão total na soleira.

Dados: $g=980 \text{ cm/s}^2$; $\sigma_{\text{FeI}}=1430 \text{ dy/cm}$; $1\text{dy/cm}=9,869 \times 10^{-7} \text{ atm}$; $\rho_{\text{Fe}}=7,2 \text{ g/cm}^3$



202) Um cadinho contém aço líquido a 1600°C com 300 ppm de N. Pede-se: [69]

- a) Calcular a pressão de uma bolha de gás de raio 0,1cm a 50 cm de profundidade
- b) Se injetarmos uma mistura gasosa contendo 30% de nitrogênio em volume e 70% de argônio, ocorrerá diminuição ou aumento do teor de nitrogênio?
- c) quando se utiliza um cadinho vitrificado (sem poros), não ocorre a formação de bolhas, discuta as razões do fato.

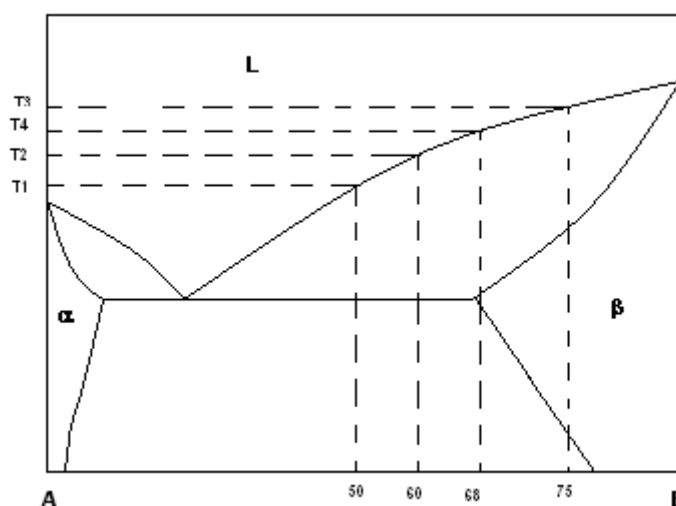
Dados: $\rho_{\text{Fe-liq}} = 7,2 \text{ g/cm}^3$; $\sigma_{\text{Fe}} (1600^\circ\text{C}) = 1500 \text{ dy/cm}$;

$0,5(\text{N}_2) = \underline{\text{N}} \quad \Delta G^\circ = 860 + 5,71.T \text{ (cal/mol)}$

$1\text{dy/cm}^2 = 9,869 \times 10^{-7} \text{ atm}$

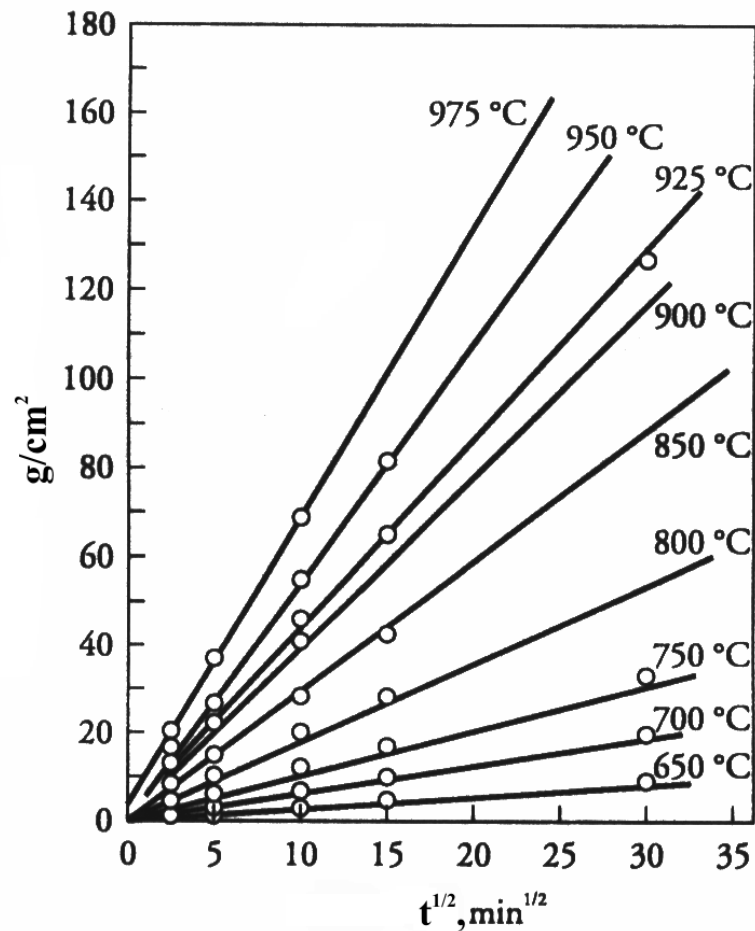
203) Partículas esféricas de ZnS de diâmetro de 1 mm são ustuladas em um fluxo de alta velocidade de um gás contendo 8% de O₂ a 900°C a 1 atm. Assumindo que a cinética do processo de ustulação obedeça ao modelo do núcleo não reagido, pede-se calcular o tempo necessário para a conversão completa das partículas. Faça as hipóteses necessárias. Dados: $\rho_{ZnO}=4,13 \text{ g/cm}^3$; $D=0,08 \text{ cm}^2/\text{s}$; variação da velocidade inversamente proporcional ao quadrado do diâmetro inicial da partícula; $M_{Zn}=65,41 \text{ g/mol}$, $M_S=32 \text{ g/mol}$. [70]

204) Uma peça esférica de 100 mm de diâmetro feita do metal B é imersa num banho de A na temperatura T1. Determine o tempo de dissolução de 50% da peça na temperatura T4. Dados: $M_A=20\text{g/mol}$; $M_B=40\text{g/mol}$; $\rho_A=5\text{g/cm}^3$; $\rho_B=6\text{g/cm}^3$; $m_B=20\text{kg}$; controle por reação química; $k_{RQ}=10^{-3} (T1)/10^{-2,5} (T2)/10^{-2} (T3) \text{ m/s}$



205) Um banho de Fe a 1600°C está contido num cadinho de alumina. Uma esfera de C de 10 mm de diâmetro é colocada no banho. Calcule o tempo necessário para o teor de C atingir metade da saturação. Dados: $m_{Fe}=10 \text{ kg}$; $\rho_{Fe(l)}=7 \text{ g/cm}^3$; $\rho_C=2,2 \text{ g/cm}^3$; $k=10^{-3} \text{ m/s}$; $\%C_{\text{saturação}}=5,4\%$; $\phi_{\text{cadinho}}=55 \text{ cm}$

206) A figura a seguir apresenta a velocidade de oxidação do ferro a várias temperaturas ao ar em termos de aumento de massa. Determine o tempo que uma barra de ferro de 5 mm de diâmetro e 15 cm de comprimento resistiria numa temperatura de 725°C em ar. Dados: $\phi_{\text{mínimo da barra}}=3 \text{ mm}$; $\rho_{FeO}=4,3 \text{ g/cm}^3$



207) Os seguintes dados foram obtidos para a oxidação do Nb em uma atmosfera de O_2 puro a $200^\circ C$:

t(min)	20	60	100	120	180
Aumento de massa(mg/cm²)	26,45	45,82	59,16	65,00	80,00

Calcule a constante de velocidade parabólica.

208) Os seguintes dados foram obtidos num ensaio de oxidação de Ta numa atmosfera de oxigênio puro a $250^\circ C$.

Tempo(min)	10	50	90	110	170
Aumento de massa(mg/cm²)	25,45	44,82	58,16	64	79

Calcule a constante de velocidade parabólica.