

Capítulo 8 Fundamentos da Cinética dos Processos de Refino

1. Introdução

Durante um longo período da história recente da metalurgia, os processos de refino dos aços evoluíram a frente do conhecimento técnico sobre os fenômenos neles envolvidos. O desenvolvimento do conversor Bessemer, por volta de 1856¹, capaz de produzir uma corrida de aço em cerca de 30 minutos de sopro, por exemplo, foi fundamentalmente empírico. Os fornos Siemens-Martin, desenvolvidos pela aplicação do conceito de regeneradores térmicos por William Siemens² foram uma evolução da “puclagem” do ferro, que os metalúrgicos da época podiam compreender, do ponto de vista empírico. O refino consumia cerca de 12h. Naturalmente, o controle dos processos, especialmente nos conversores era tão limitado quando a compreensão dos fenômenos que neles ocorriam. Enquanto Bessemer aparentemente não era capaz de controlar o fim de sopro, Goran Goransson, na Suécia, controlava o fim do sopro através da ductilidade das gotas de metal ejetadas do conversor². Quando o oxigênio produzido industrialmente se tornou disponível e se buscou o desenvolvimento de conversores empregando este gás, o desenvolvimento foi ainda empírico e os motivos pelos quais as reações de refino se passavam de forma tão rápida, mesmo com o sopro por cima, ainda foi mal compreendido.

Enquanto os conhecimentos da aplicação da termodinâmica e consolidaram nas décadas de 1940 e 1950³, na década de 1960 começou a ficar aparente que, para atender principalmente as demandas de aumento de produtividade e de melhor controle das características do aço produzido era preciso uma compreensão mais exata dos processos que se passavam no interior dos reatores de aciaria. Em especial, era necessário entender como se passavam as reações químicas envolvidas, o que limitava a taxa⁴ global com que ocorriam e, mais importante, como seria possível controlar e acelerar estas taxas. Os trabalhos com metodologia bem definida de estudos cinéticos possivelmente se iniciaram com Darken⁵ nos EUA e Schenk na Alemanha. e amadureceu nos esforços e trabalhos hoje clássicos de grupos como os de Julian Szekely e de Keith Brimacombe (aluno de F D Richardson), para citar alguns, e com o desenvolvimento, fundamentado em modelos matemáticos e físicos, do processo AOD, na década de 1970.

¹ Sir Henry Bessemer, an autobiography, disponível em <http://www.history.rochester.edu/ehp-book/shb/start.htm> consultado em 12/2011.

² J.R. Stubbles, The original steelmakers, ISS-AIME, 1984

³ F Elliott e J Chipman no MIT, L Darken na USS e C. Wagner foram, talvez, as figuras mais destacadas neste esforço.

⁴ É comum em português usar-se “velocidade” ao invés de taxa. Entretanto, é conveniente reservar “velocidade” para a taxa de movimento, apenas. As variações de outras grandezas (como quantidade ou concentração) em função do tempo, de forma geral são chamadas de “taxas”. Em inglês “rate” é usado. “Speed” nunca é empregado nem tampouco “velocity”.

⁵ A apresentação de um modelo simples para a evolução do CO no forno Siemens-Martin no livro de 1953 se tornou uma das fontes mais comuns do valor da espessura da camada limite em um banho de aço, embora Darken, na ocasião, tenha deixado claro que apenas estimara (“let us postulate tentatively”) este valor!

2. Fundamentos da Cinética em Refino dos Aços

Durante o refino dos aços diversas alterações (de composição química, temperatura, etc.) são desejadas. Estas alterações são “movidas” pela busca do equilíbrio termodinâmico. Entretanto, não se passam instantaneamente. Algumas destas alterações estão associadas a reações químicas, outras não. Para que se possa compreender o que define a taxa com que estas alterações ocorrem, não basta compreender o estado de equilíbrio que o sistema visa atingir: é necessário compreender e estudar como estas alterações ocorrem. Como, em muitos casos, as alterações não envolvem reações químicas e, em outros, apesar de envolverem reações químicas envolvem outras etapas importantes, é conveniente denominar o objeto de nosso estudo cinético de um “processo” que pode ou não englobar uma reação química, mesmo correndo o risco associado ao emprego da palavra também para descrever o processo empregado para o refino (Forno Elétrico, etc.). Assim, a menção a cinética de uma reação, se refere, neste texto, a cinética apenas dos processos químicos envolvidos na transformação de reagentes em produtos.

Excetuando-se os processos de homogeneização de uma determinada fase, e os processos que envolvem apenas transmissão de calor e fusão, os processos que ocorrem no refino dos aços envolvem reações se passam, normalmente, em interfaces entre fases⁶. Os processos de homogeneização de uma fase são tratados, normalmente, por modelos de fluido dinâmica.

2.1. Etapas de um Processo Heterogêneo

Em função deste aspecto topológico, os processos são chamados de processos heterogêneos⁷. Conceitualmente, todo o processo que envolve uma reação em uma interface, envolverá diferentes etapas em série para que seja completado:

- a) O transporte do reagente, através das fases envolvidas, até a interface;
- b) Eventuais fenômenos interfaciais como adsorção ou desorção;
- c) A reação propriamente;
- d) O transporte dos produtos a partir da interface, através das fases homogêneas.

Assim, quando duas fases fora de equilíbrio estão em contato, em uma interface, existe uma força motriz para que o equilíbrio seja atingido. Se assumirmos que a temperatura e a pressão (dois potenciais termodinâmicos) das duas fases são iguais, a força motriz para que o equilíbrio seja atingido será a diferença entre os potenciais químicos das espécies ou elementos envolvidos. Se uma das fases ainda não existe (por exemplo, quando ocorre a nucleação de uma bolha ou de uma inclusão não-metálica no metal líquido), parte da força motriz é necessária, também, para causar a nucleação da fase em questão.

⁶ De forma estrita, os processos de fusão também ocorrem em interfaces, no caso entre a fase sólida e a fase líquida.

⁷ Em contraposição a processos homogêneos, que se passam em qualquer ponto de uma fase.

2.2. Um processo simples – remoção de nitrogênio do aço líquido

Para compreender como as diversas etapas de um processo heterogêneo são importantes no resultado global do processo, é conveniente apresentá-las em um exemplo de um processo simples como, por exemplo, a remoção do nitrogênio dissolvido no aço pela exposição ao vácuo, antes de estudá-las em detalhe.

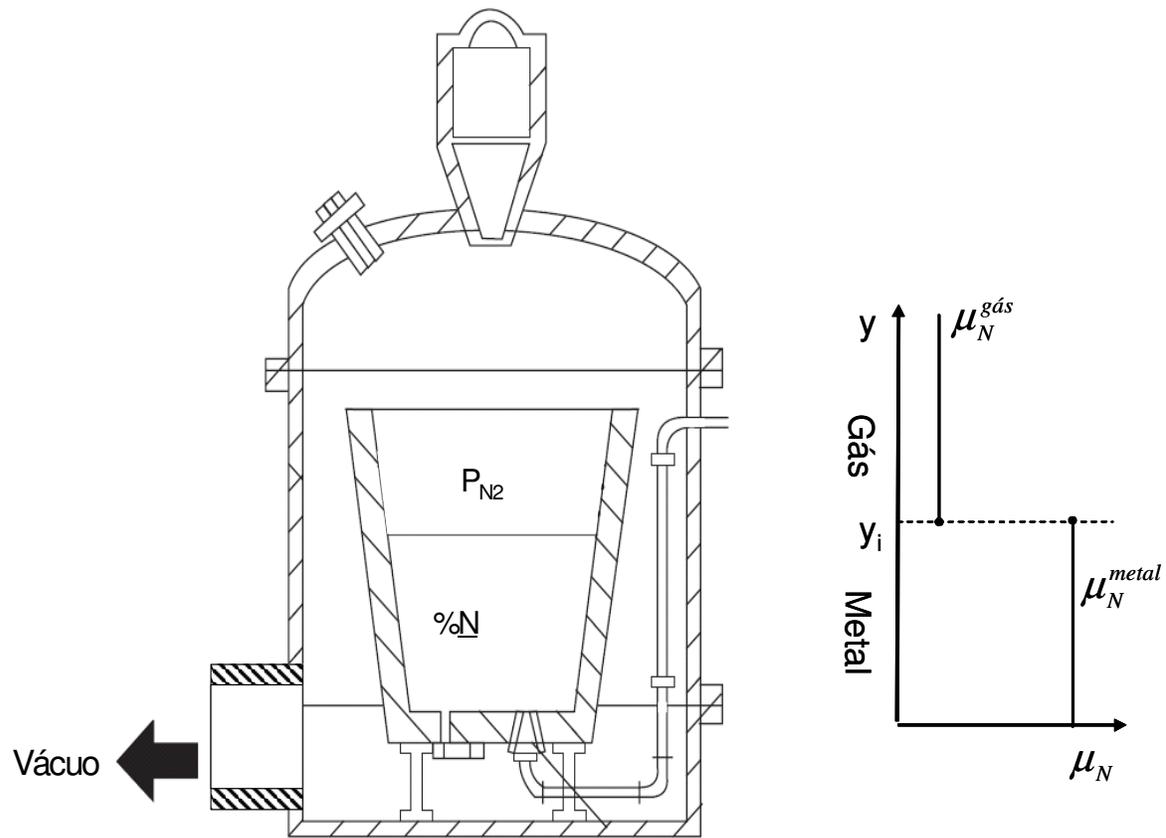


Figura 1 Aço líquido contendo nitrogênio dissolvido em contato com atmosfera contendo gás nitrogênio. Se o aço e o gás não estão em equilíbrio e as duas fases estão completamente homogêneas, há uma diferença de potencial químico do nitrogênio que pode ser esquematizada como mostra a figura da direita.

A diferença de potencial químico $\mu_N^{metal} - \mu_N^{gás}$ é a força motriz para que o aço seja desgasificado, isto é, para que o nitrogênio passe do aço para o gás. Esta diferença de potencial será empregada nas diferentes etapas que acontecem no processo, de modo a que o processo ocorra e, eventualmente, a condição de equilíbrio, $\mu_N^{metal}(t) = \mu_N^{gás}(t)$, se estabeleça.

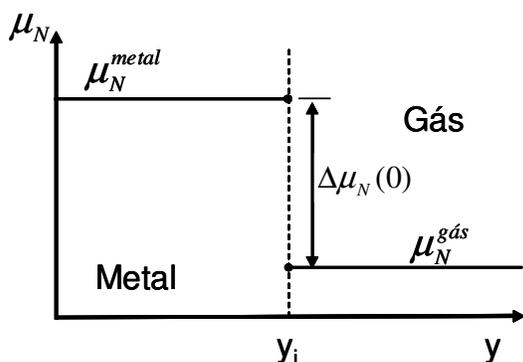


Figura 2 (a) Instante inicial, $t=0$. Ambas as fases são perfeitamente homogêneas e há desequilíbrio na interface.

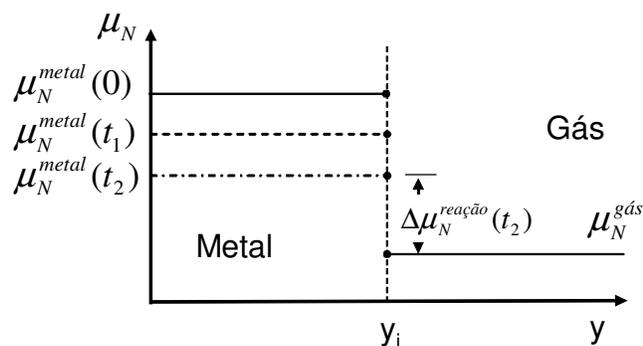


Figura 2 (b) Reação química (ou processos interfaciais como adsorção ou desorção) são muito lentos. À medida que a reação ocorre tanto o gás como o metal se mantém homogêneos. Assume-se que o gás seja constantemente extraído, não havendo acúmulo do nitrogênio removido do aço na fase gasosa, portanto. Toda a diferença de potencial é usada para a reação química. ($t_2 > t_1 > 0$)

De uma forma simplificada e considerando que não pode haver acúmulo de nitrogênio na interface (coordenada y_i , na Figura 1)⁸ é possível se imaginar situações limites sobre a distribuição das diferenças de potencial entre as diferentes etapas do processo mencionadas no item 2.1. Para tal, é necessário imaginar que a taxa com que determinada etapa ocorre é muita mais lenta do que as demais etapas do processo. Como todas as etapas estão em série, se existir uma taxa muito menor que as demais, esta controlará, praticamente⁹, o processo como um todo, e toda a diferença de potencial químico será empregada pelo sistema para vencer esta resistência.

Iniciando-se com uma situação de desequilíbrio como mostrada na Figura 2 (a), em que tanto o metal como o gás são considerados perfeitamente homogêneos em termos de composição química, observa-se uma diferença de potencial químico inicial, $\Delta\mu_N(0)$. Esta diferença de potencial químico é facilmente compreendida observando-se um gráfico do equilíbrio metal-gás para o sistema Fe-N (Lei de Sievert para o nitrogênio no aço), como mostra a Figura 3. Um aço que contivesse, inicialmente, 50 ppm de nitrogênio em solução, estaria em equilíbrio com uma pressão de nitrogênio de 0,012 atm ($\sqrt{P_{N_2}} = 0,11$). Se a pressão interna do desgaseificador for de 1 mmHg e assumir-se que o gás no interior do vaso tem a composição aproximada do ar, a pressão de nitrogênio no interior do vaso será de 0,001atm ($\sqrt{P_{N_2}} = 0,032$), que estaria em equilíbrio com um aço contendo 14ppm de nitrogênio

⁸ A premissa de que não há acúmulo na interface é importante pois permite fazer um balanço de massa igualando (a taxa de chegada de material a interface, a taxa de saída de material e a taxa da reação química na interface).

⁹ Isto é uma aproximação pois nenhuma das etapas pode ocorrer com taxa infinita que seria necessária para acomodar a ausência de diferença de potencial químico ($\Delta\mu_N = 0$).

dissolvido. Naturalmente, não é possível comparar, diretamente, os valores da composição química do aço com a pressão de nitrogênio nem com a composição química da atmosfera no interior do desgaseificador.

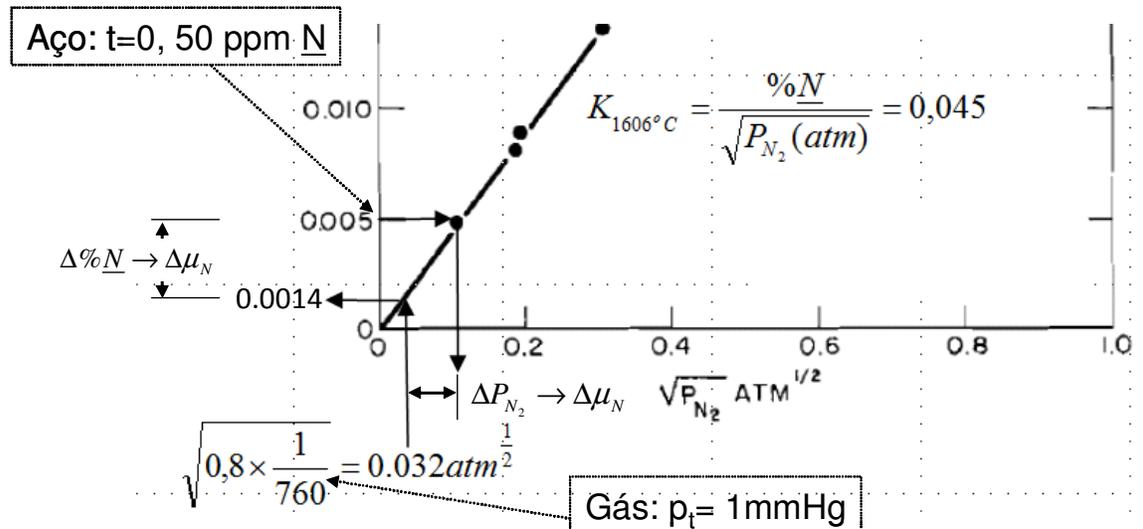


Figura 3 Condições hipotéticas de desgaseificação superpostas ao gráfico experimental da lei de Sievert do nitrogênio no ferro¹⁰ a 1606°C. Supondo que o gás esteja a uma pressão total de 1mmHg e seja constituído aproximadamente por ar e que o aço, ao chegar ao desgaseificador tem 50ppm N dissolvidos, é possível avaliar o desequilíbrio inicial ($\Delta\mu_N(0)$) através de uma diferença hipotética entre a composição do aço e a composição de equilíbrio com o gás ou através da diferença hipotética entre a pressão de nitrogênio do gás e a pressão que estaria em equilíbrio com o aço.

Esta diferença de potencial químico será a força motriz para os processos que conduzem ao equilíbrio.

2.2.1. Reação química muito mais lenta do que as etapas de transporte

Se assumirmos que a reação química é uma etapa muito mais lenta do que as demais, a proporção que o nitrogênio do aço for consumido para formar moléculas de gás nitrogênio pela reação:



mais nitrogênio será transportado para perto da interface, para compensar o consumo (caso contrário, se estabeleceria uma diferença de concentração de nitrogênio entre o aço próximo a interface e distante dela). Como a reação é lenta (comparativamente) há tempo suficiente para o metal se homogeneizar junto a interface, mantendo a composição “interfacial” constante e igual a composição média do banho. Da mesma forma, as moléculas de gás formadas sobre o aço são removidas de forma que não se note acúmulo de produtos da reação

¹⁰ R. D. Pehlke and J. F. Elliott: Trans. Met. Soc. AIME, 218 (1960), 1088.

junto a interface. Como se assume que o sistema de vácuo esteja permanentemente em operação, neste exemplo, não há acúmulo de gás no sistema e a pressão do gás permanece independente do tempo. Já o teor de nitrogênio do aço irá sendo reduzido a medida que o tempo passa, como indica a Figura 2 (b)¹¹.

Como a reação é lenta, não consegue estabelecer o equilíbrio entre os potenciais reinantes nas duas interfaces.

2.2.2. Transporte de nitrogênio no metal muito mais lento do que as demais etapas

Por outro lado, se supusermos que o transporte do nitrogênio dentro do metal, até a interface, é muito mais lento do que a reação química e do que o transporte das moléculas de nitrogênio no gás, a reação será capaz de atingir o equilíbrio local, na interface e o processo será controlado pela capacidade de se transportar mais nitrogênio através do aço para produzir, novamente, desequilíbrio na interface e formar gás nitrogênio¹².

Partindo-se também da situação descrita na Figura 2(a) a característica marcante de um processo em que o transporte seja muito mais lento do que a reação química é o fato de que a reação consegue estabelecer equilíbrio “local” na interface; o processo só não prossegue de forma mais rápida por falta de reagentes junto à interface (discutido neste item) ou acúmulo de produtos (discutido no próximo item).

¹¹ Uma analogia comum para descrever um processo em série seria uma linha de montagem em que peças são trazidas até um montador (a reação química) e o conjunto montado é removido. A analogia da reação lenta é quando o montador demora muito mais para montar o conjunto do que os sistemas que trazem as peças e removem os conjuntos montados são capazes de operar.

¹² Na analogia da linha de montagem, esta situação seria representada pela demora das peças chegarem ao montador. O montador monta as peças rapidamente fica “esperando” novas peças; assim que as recebe, monta um novo conjunto que é rapidamente removido.

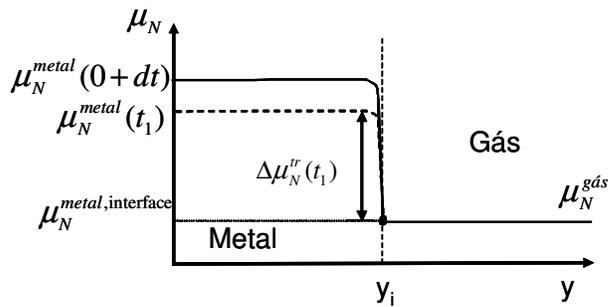


Figura 4 (a) Quando o transporte no metal é muito mais lento do que as demais etapas, a reação química consome o nitrogênio do aço próximo a interface, estabelecendo equilíbrio entre metal e gás, na interface ($\mu_N^{metal,interface}(t) = \mu_N^{gás}(t)$). A partir daí, a desgaseificação passa a ser limitada pela capacidade de o nitrogênio do metal ser transportado até a interface. Toda a diferença de potencial químico é usada para o transporte no metal. O perfil de potencial químico no metal, nesta figura, é puramente esquemático e será assunto de discussão nas próximas seções.

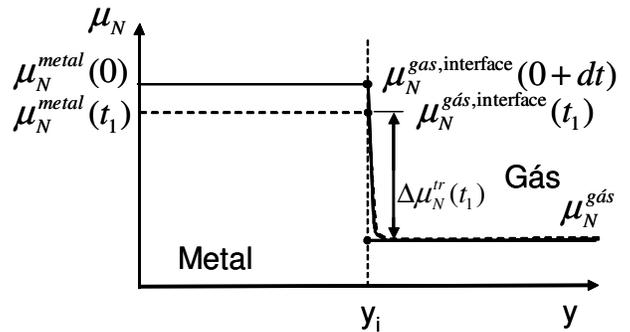


Figura 4(b) Quando o transporte no gás é muito mais lento do que as demais etapas, a reação química consome o nitrogênio do aço formando mais gás nitrogênio próximo a interface, estabelecendo equilíbrio entre metal e gás, na interface ($\mu_N^{metal}(t) = \mu_N^{gás,interface}(t)$). A partir daí, a desgaseificação passa a ser limitada pela capacidade de o nitrogênio se afastar da interface. Toda a diferença de potencial químico é usada para o transporte no gás. O perfil de potencial químico no gás, nesta figura, é puramente esquemático e será assunto de discussão nas próximas seções.

As características importantes deste tipo de processo são ilustradas, esquematicamente, na Figura 4(a).

Há equilíbrio na interface (pois a reação química é muito mais rápida do que o transporte) e, portanto, os potenciais químicos são idênticos nas duas fases, na interface e há uma diferença de potencial químico entre o seio do metal e a interface, que é a força motriz

($\Delta\mu_N^{tr}(t) = \mu_N^{metal}(t) - \mu_N^{metal,interface} = \mu_N^{metal}(t) - \mu_N^{gás}$) para o transporte do reagente (neste caso, o nitrogênio) até a interface.

É importante observar que o potencial químico do nitrogênio no metal, exatamente na interface, é inacessível experimentalmente. Neste caso, ele pode ser determinado através da condição de equilíbrio das duas fases e, conseqüentemente, é possível estimar a magnitude da força motriz disponível.

Caso este problema envolvesse uma fase sólida, ao invés do metal líquido, o perfil de potencial químico nesta fase seria definido pelas leis da difusão, único mecanismo de transporte relevante, nos sólidos. Assim, poder-se-ia aplicar as Leis de Fick para calcular o fluxo¹³ de nitrogênio:

¹³ Fluxos são sempre expressos em unidades do que é transportado por área, por tempo. Assim é com fluxo de calor, fluxo de massa ou densidade de corrente elétrica, por exemplo.

$$J_N = -D_N \frac{\partial(\%N)}{\partial y} [\text{massa} / \text{área} \cdot \text{tempo}] \quad \text{Eq. 1}$$

$$\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{D_N \partial(\%N)}{\partial y} \right) = \frac{\partial \%N}{\partial t} \quad \text{Eq. 2}$$

ou, empregando-se um formalismo de mobilidades (M)¹⁴ (ao invés de coeficientes de difusão)

$$J_N = -M_N c_N \frac{\partial \mu_N^{\text{metal}}}{\partial y} [\text{massa} / \text{área} \cdot \text{tempo}]$$

Entretanto, nos fluídos, os mecanismos de transporte de massa por convecção são muito mais rápidos do que a difusão. Infelizmente, o tratamento matemático da convecção, normalmente através da equação de Navier-Stokes é, também, bastante complexo e requer informações sobre propriedades físico-químicas nem sempre conhecidas nos sistemas de siderurgia. Assim, como será visto no item xxxxx os problemas de transporte de massa em fluídos tem sido, normalmente, modelados de forma simplificada, enquanto não se dispõe de todas as informações necessárias para soluções mais precisas da equação de Navier-Stokes, aplicáveis aos processos de refino dos aços.

2.2.3. Transporte de nitrogênio no gás muito mais lento do que as demais etapas

O caso improvável da etapa mais lenta ser o transporte do nitrogênio no gás é apresentado na Figura 4 (b). Somente em condições bastante especiais é possível restringir a convecção no gás de forma a que o transporte de uma espécie gasosa seja mais lento do que o transporte da espécie correspondente na fase líquida.

2.2.4. Controle Misto

É evidente da discussão acima que, além dos casos extremos descritos, poderão existir situações em que duas (ou mais) etapas do processo tem taxas comparáveis e não é possível assumir que apenas uma delas controla a cinética global do processo.

A situação em que a reação química é muito mais rápida do que o transporte, mas o transporte no metal e no gás tem taxas comparáveis é ilustrada, esquematicamente, na Figura 5 (a).

¹⁴ A adoção do formalismo de difusão através do conceito de mobilidades é amplamente discutida no âmbito do software DICTRA. Ver, por exemplo, A Schneider, G Inden, *Computer Simulation of Diffusion Controlled Phase Transformations*, in *Continuum Scale Simulation of Engineering Materials: Fundamentals – Microstructures – Process Applications*. Ed. D Raabe, et al. Wiley-VCH Verlag, 2004

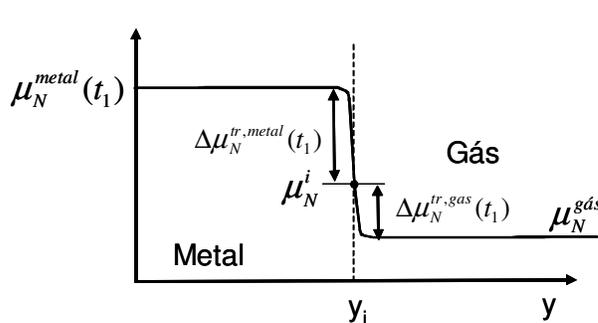


Figura 5 (a) Quando a reação é muito mais rápida que o transporte nas duas fases, observa-se, equilíbrio na interface. Se, entretanto, as taxas de transporte do nitrogênio até a interface e do gás nitrogênio a partir da interface forem comparáveis, parte da força motriz será usada no transporte em cada uma das fases. Como o potencial químico na interface não é acessível experimentalmente, a solução deste problema depende de equações que modelem os dois fluxos, e da condição de “não-acumulo” na interface, isto é, da igualdade dos dois fluxos.

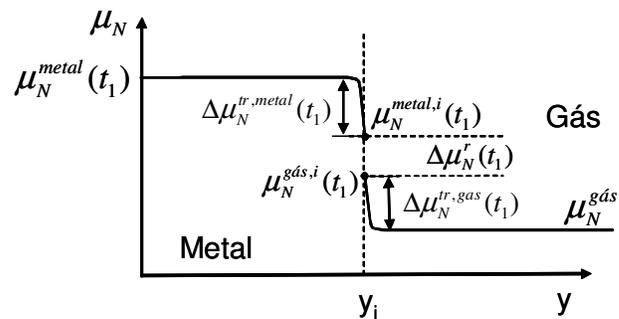


Figura 5 (b) Quando as taxas das três etapas discutidas nesta seção são comparáveis, a força motriz se divide entre elas de modo a garantir que o fluxo de massa seja igual nos três processos.

Por fim, quando as duas taxas de transporte e a taxa de reação tem magnitudes comparáveis, a força motriz se dividirá entre todas as etapas do processo, como mostra a Figura 5 (b).

2.3. Modelos de Transporte de massa em Fluidos

O escoamento dos fluidos em processos de refino (ou em qualquer processo metalúrgico) pode se dar de forma laminar ou turbulenta. Em raros casos, o escoamento ocorre de forma laminar- notadamente em experimentos de laboratório. Entretanto, por ser o modo de escoamento que conduz a soluções mais simples para o modelamento do transporte de massa, é freqüentemente adotado como simplificação.

2.3.1. Camada Limite ou Filme Estacionário

Quando um fluido escoar de forma laminar em uma interface, normalmente se estabelece um gradiente de velocidades relativas, como esquematizado na Figura 6.

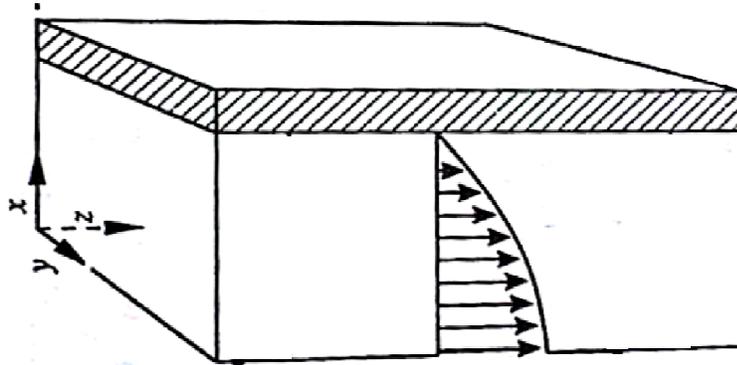


Figura 6 Um fluido escoando na direção z em condições de escoamento laminar, sobre uma fase sólida estacionária. Nestas condições se estabelece um gradiente de velocidades como indicado no esquema. Próximo à interface a velocidade se aproxima de zero, ou de uma “camada estacionária”¹⁵.

Nestas condições, seria razoável supor que se estabelecesse um gradiente de potencial químico (ou, dentro de uma fase apenas, de composição química) como indicado na Figura 7.

¹⁵ Talvez esta condição prevaleça no interior dos tijolos de fossa utilizados no lingotamento convencional, quando o lingotamento transcorre com velocidade constante há algum tempo. No interior de uma válvula de panela ou de lingotamento contínuo, é possível que estas condições sejam também estabelecidas.

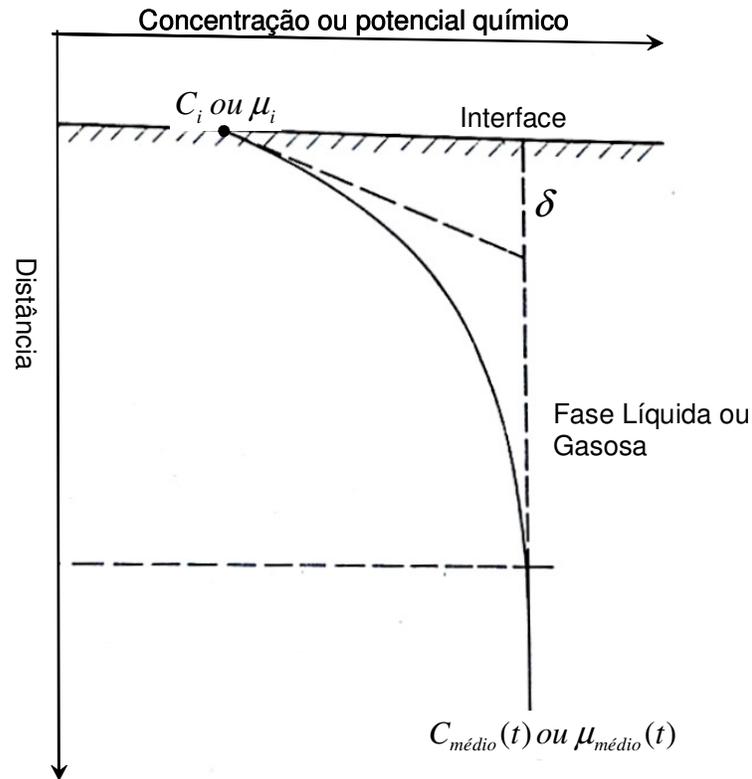


Figura 7 Estabelecimento de um gradiente de concentração (ou de potencial químico) em uma fase fluida em condições de escoamento laminar em contato com, por exemplo, um sólido (na interface) com o qual reage, atingindo a composição/ potencial C_i ou μ_i na interface. O perfil real pode ser aproximado por uma “camada limite” ou “camada estacionária” ou “filme estacionário” de espessura δ .

Assumindo-se que não haja movimento na camada estacionária, isto é, que o transporte do soluto em questão ocorra apenas por difusão e considerando que um estado estacionário é atingido na camada (isto é, o gradiente de concentração é linear na camada, a solução da primeira lei de Fick (Eq. 1) é trivial.

$$\begin{aligned}
 J(t) &= -D \frac{\partial C}{\partial y} \\
 J(t) &= -D \frac{(C_{\text{médio}}(t) - C_i)}{\delta} \\
 J(t) &= -\frac{D}{\delta} (C_{\text{médio}}(t) - C_i) \qquad \text{Eq. 3}
 \end{aligned}$$

Como o gradiente é calculado na direção positiva do eixo “distância” o sinal negativo indica que o fluxo ocorre na direção inversa.

Obtém-se, assim, uma equação de fluxo da forma geral:

$$J(t) = k(C_{medio}(t) - C_i) \quad \text{Eq. 4}$$

A constante de proporcionalidade na Eq. 4 é chamada de coeficiente de transporte de massa. Comparando-se as Eq. 3 e Eq. 4 observa-se que, pela formulação da teoria da camada limite:

$$k = \frac{D}{\delta}$$

Infelizmente, a teoria pouco ajuda na determinação do coeficiente de transporte de massa de processos metalúrgicos reais. Embora existam diversas correlações para a determinação de δ a partir da mecânica dos fluidos¹⁶ não há muitas determinações precisas dos coeficientes de difusão dos diversos solutos no ferro líquido e as condições de escoamento laminar raramente se aplicam a processos reais.

Uma evidência importante que recomenda cautela no uso da teoria é que, em geral, quando se varia a temperatura e, conseqüentemente, D , não se observa uma dependência linear de k em função de D .

No estudo da formação de CO através da adição de minério no forno Siemens Martin Darken¹⁷ estimou um valor de $\delta = 0,003\text{cm}$ baseado em algumas estimativas anteriores de Samarin e Shvartzaman. Este valor já foi usado freqüentemente por vários autores em diversos problemas.

2.3.2. Teoria da renovação da superfície

Se observarmos uma panela de água aquecida em um fogão, notaremos que a convecção causa a subida de “volumes” de água que irrompem à superfície. Experimentos mais controlados com talco colocado sobre a água mostram que áreas sem cobertura de talco aparecem na superfície cada vez que um destes volumes (“eddies” no plural, “eddy” no singular) é trazido a superfície (ver Figura 8).

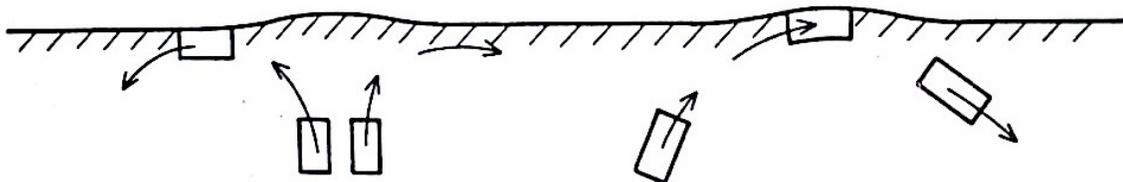


Figura 8 Elementos de volume (“eddies”) trazidos à superfície pela convecção. Mecanismo considerado na teoria da renovação da superfície.

O tratamento matemático desenvolvido por Higbie¹⁸ considera que quando um elemento de volume atinge a superfície, ele não sofre convecção internamente e é capaz de realizar trocas na interface através de processos difusivos, apenas (como na teoria anterior, busca-se reduzir

¹⁶ Ver, por exemplo, D R Poirier, G H Geiger, Transport Phenomena in Materials Processing, TMS-AIME, Warrendale, PA, 1994.

¹⁷ L Darken, R Gurry, Physical Chemistry of Metals, McGraw-Hill, New York, 1953.

¹⁸ R Higbie, Transactions AICHE, 31 (1935), 365.

a convecção a processos difusivos, mais facilmente tratáveis matematicamente). Adicionalmente, o tempo de permanência (ou de residência) de cada elemento de volume, na interface é curto o suficiente para que o volume em questão se comporte como semi-infinito: isto é, a composição do volume, no extremo mais distante da interface, não se altera durante o tempo de residência. Assim, a solução do problema, através das equações de difusão é possível.

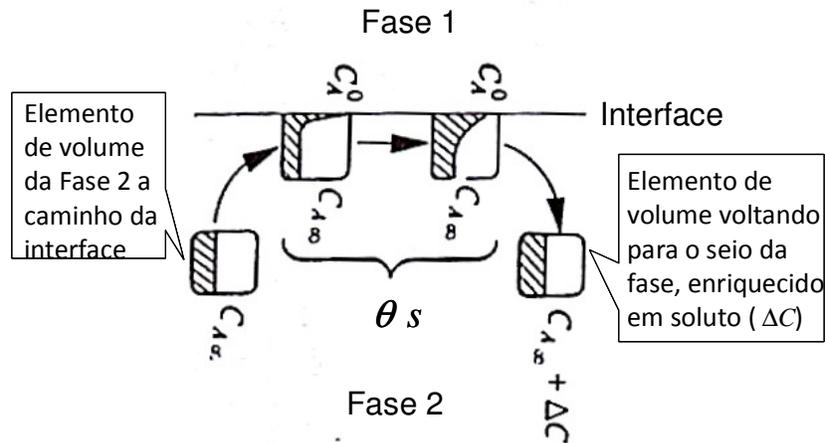


Figura 9 Ilustração da teoria da renovação da superfície. Um elemento de volume da Fase 2, contendo a composição média do soluto A, no banho, indicada como $C_{A\infty}$, é transportado até interface, onde a concentração da Fase 2 é indicada por C_A^0 . Durante o tempo de residência θ o elemento de volume é enriquecido no soluto A (observar a alteração do perfil de composição na figura). Entretanto, ainda ao final do tempo θ a composição em uma posição do elemento de volume afastada da interface permanece igual a $C_{A\infty}$. Ao abandonar a interface o elemento de volume se homogeneiza imediatamente para um novo valor de composição química, neste caso indicado por $C_{A\infty} + \Delta C$, em função do fluxo de massa de A que ocorreu da fase 1 para o elemento de volume, da fase 2. O elemento de volume se homogeneiza imediatamente na fase 2, nesta teoria.

A solução matemática deste problema resulta em um coeficiente de transporte de massa dado pela relação da Eq. 5, onde θ é o tempo de residência do volume (“eddy”) na interface:

$$k_{\text{médio}} = 2\sqrt{\frac{D}{\pi\theta}} \quad \text{Eq. 5}$$

Da mesma forma que na teoria da camada limite, as constantes na Eq. 5 não são de fácil obtenção. Em alguns casos específicos, entretanto, é possível estimar o tempo de residência de contato entre duas fases, como exemplificado a seguir.

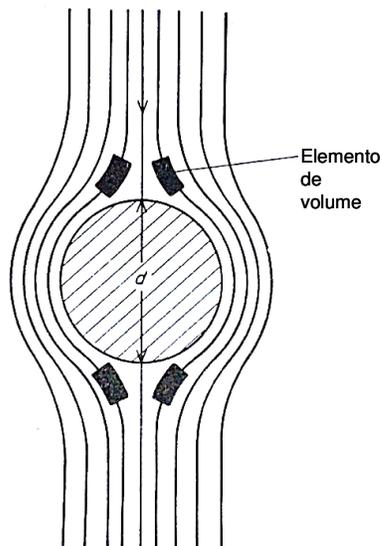


Figura 10 (a) Quando o fluido passa por uma partícula ou bolha esférica (ou quando a bolha ou partícula escoam dentro do fluido) o tempo de residência dos elementos de volume pode ser calculado como $\theta = \frac{d}{v}$.

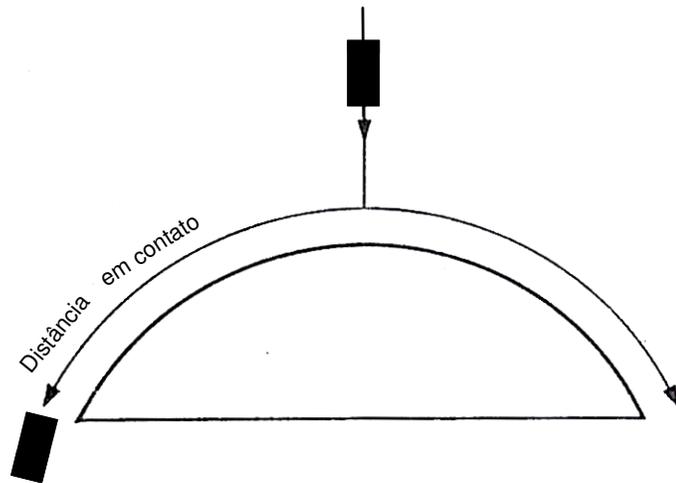


Figura 10 (b) No interior do metal, bolhas ascendentes normalmente assumem a forma de calotas esféricas em função da diferença de pressão entre o topo e a base da bolha (muito elevada, devido a densidade do metal). Neste caso, é possível, também, calcular o tempo de residência (ou de contato metal-bolha).

Para fornos em que há um escoamento que aproxima o escoamento laminar, especialmente em função de forças dominantes como a agitação eletromagnética, este modelo pode também ser aplicado com sucesso. Machlin¹⁹, por exemplo, modelou o forno a indução sob vácuo considerando que os elementos de volume que atingem a superfície do banho, no centro do cadinho, residem na superfície até atingirem os refratários, em função do modo de agitação decorrente do campo magnético resultante, como mostra a Figura 11.

¹⁹ E. S. Machlin, Kinetics of vacuum induction refining- Theory, Trans. TMS-AIME, 1960, vol. 218, pp. 314–26

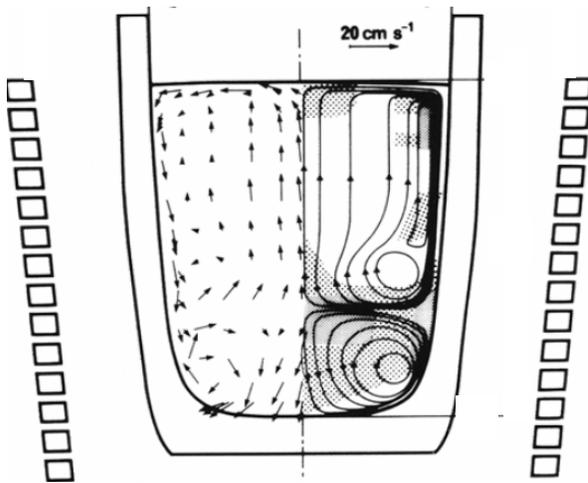


Figura 11 (a) Esquema do fluxo de metal em um VIM de laboratório (a esquerda medido, a direita calculado)

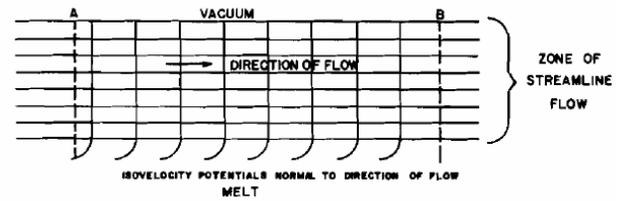
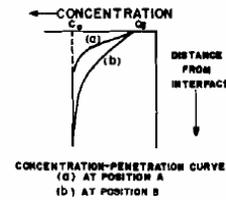


FIGURE 1. DIAGRAMMATIC REPRESENTATION OF STREAMLINE FLOW MODEL



CONCENTRATION-PENETRATION CURVE
(a) AT POSITION A
(b) AT POSITION B

Figura 11 (b) Modelo de Machlin para o transporte de massa no metal, na interface metal-vácuo em VIM. O coeficiente de transporte de

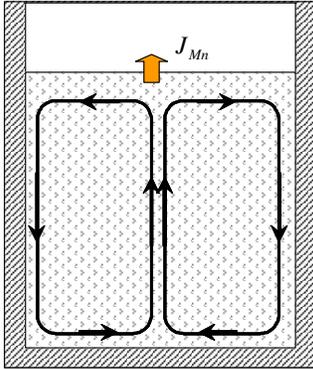
massa obtido por Machlin é $\sqrt{\frac{2Dr}{\pi v h^2}}$.

2.3.3. Um exemplo “simples”

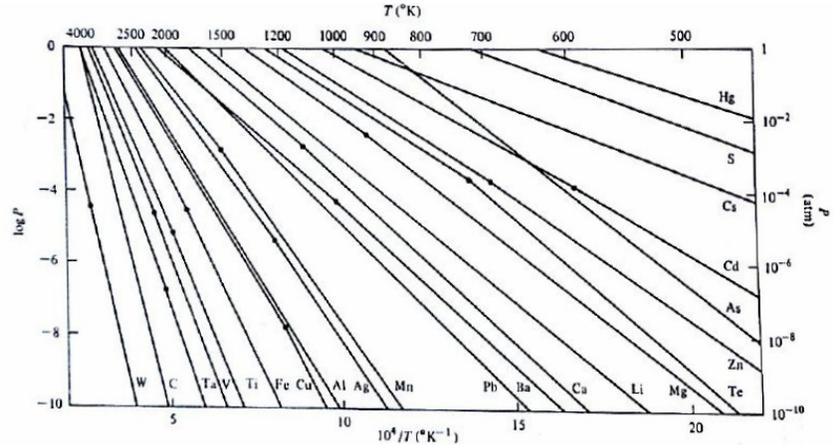
A aplicação das equações de fluxo derivadas com base na Eq. 4 é bastante simples. Muitas vezes, mesmo que não se disponha de um modelo adequado para prever o coeficiente de transporte de massa, os resultados do ajuste do modelo obtido podem auxiliar na compreensão da importância relativa das diversas etapas do processo.

Ward²⁰ estudou a evaporação do manganês de ligas Fe-Mn em um cadinho agitado por indução e mantido a 1580°C. Ward mediu a concentração do Mn em função do tempo, no aço, para diferentes pressões de uma atmosfera inerte, reinantes no ambiente sobre o cadinho, como esquematizado na

²⁰ R G Ward, JISI, 201 (1963) 11.



Fluxo de manganês global deixando o metal (Liga Fe-Mn) para uma atmosfera inerte



Pressão de vapor de diferentes elementos. Os círculos pretos marcam os pontos de fusão. A interseção das linhas com o eixo superior horizontal é o ponto de ebulição. A pressão de vapor do Mn é bastante superior a do Fe a temperaturas da ordem de 1600°C e o comportamento do manganês como soluto, no ferro, desvia pouco da idealidade.

Como a pressão de vapor do manganês é mais alta do que a do ferro nesta temperatura e tem um valor significativo e a atmosfera não contém manganês, podemos aproximar a equação de fluxo supondo que o teor de Mn em equilíbrio com a atmosfera será aproximadamente zero. Assim:

$$J_{Mn}(t) = k_{Mn} (\%Mn(t) - \%Mn_i) \quad \text{Eq. 6}$$

Considerando que a concentração de Mn na interface é muito baixa, esta equação pode ser aproximada para:

$$J_{Mn}(t) = k_{Mn} (\%Mn(t) - 0)$$

Neste caso, estamos assumindo que k_{Mn} representará a resistência a passagem do manganês da fase líquida, em solução, para a fase gasosa.

Conhecendo-se o fluxo de manganês que sai do aço, a quantidade de aço no cadinho (W) e a área interfacial (A), é possível realizar um balanço de massa do manganês:

$$\text{Quantidade de Mn no aço em } t \quad - \quad \text{Quantidade de Mn que sai do aço em } dt \quad = \quad \text{Quantidade de Mn no aço em } t+dt$$

$$\%Mn(t) \frac{W}{100} - J_M A dt = \%Mn(t + dt) \frac{W}{100}$$

$$\%Mn(t + dt) - \%Mn(t) = -\frac{100A}{W} J_M dt$$

$$d(\%Mn(t)) = -\frac{100A k_{Mn}}{W} (\%Mn(t)) dt$$

$$\frac{d(\%Mn(t))}{\%Mn(t)} = -\frac{100A k_{Mn}}{W} dt$$

Esta expressão pode ser facilmente integrada, resultando em:

$$\ln \frac{\%Mn(t)}{\%Mn(0)} = -\frac{100A k_{Mn}}{W} t \quad \text{Eq. 7}$$

O fator $-\frac{100A k_{Mn}}{W}$ é o coeficiente angular de uma reta quando se apresenta os resultados

cinéticos como $\ln \frac{\%Mn(t)}{\%Mn(0)}$ em função de t , como mostra a

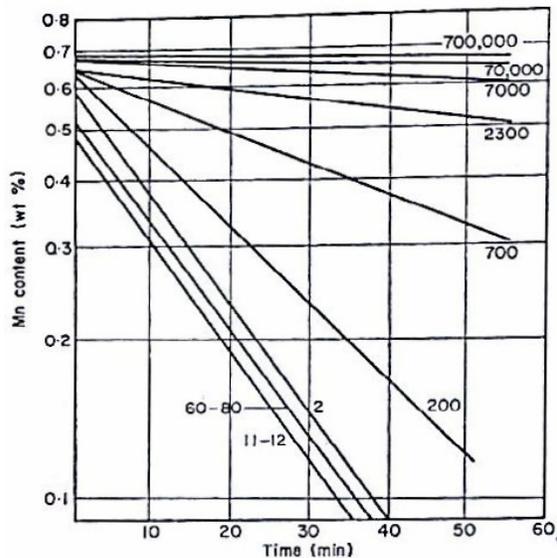


Figura 12 Variação do teor de Mn em ligas FeMn expostas a diferentes pressões totais (de gás inerte) a 1580°C em um cadinho agitado por indução. Os números ao lado de cada linha indicam a pressão, em μmHg .

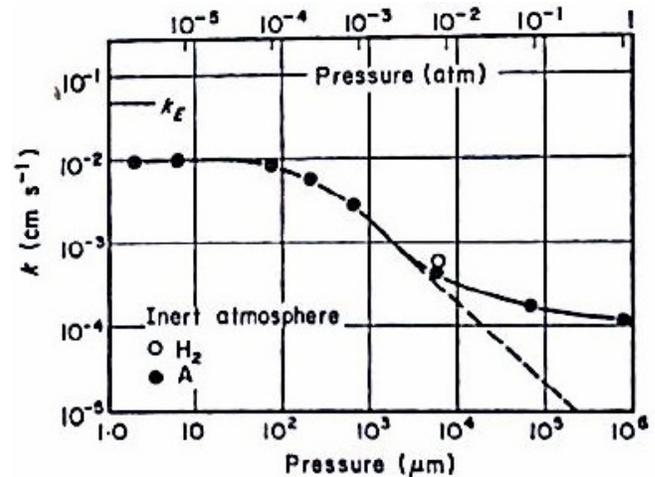


Figura 13 Coeficiente de transporte de massa (global) da evaporação do Mn de ligas FeMn extraídos dos resultados da Eq. 7. Abaixo de determinada pressão, k_{Mn} é independente da pressão do gás.

Os resultados da Figura 13 indicam que abaixo de determinada pressão do gás, o coeficiente de transporte de massa global (k_{Mn} na Eq. 7) não depende da pressão. Isto indica que, nestas condições, o transporte do manganês no gás não tem efeito na cinética do processo de evaporação. Resta avaliar se este valor do coeficiente de transporte de massa é devido apenas a cinética de transporte do manganês no metal ou se há alguma influência da reação química (que, em princípio, pode ter uma taxa independente, também da pressão do gás inerte).

Para pressões inferiores a $10\mu mHg$ a distância entre as moléculas do gás é tal que prevalece a chamada condição de evaporação livre, em que todos os átomos de metal que deixam a superfície escapam, nenhum retornando ao metal líquido devido a choque com moléculas do gás. Neste caso, é possível calcular a taxa de evaporação de manganês como:

$$\dot{n}[atg / s] = A \frac{44,33 \alpha p_{Mn}^0}{\sqrt{MT}} \gamma_{Mn} C_{Mn}^i \quad \text{Eq. 8}$$

Isto resulta em uma constante de evaporação livre de $k_E = 5,1 \times 10^{-2} \text{ cms}^{-1}$ como indicado na Figura 13. É evidente, portanto, que o valor de k_{Mn} medido a baixas pressões tem uma contribuição significativa do transporte de massa no metal. Caso contrário, o valor observado seria o valor limite k_E .

Quando a resistência aos dois fluxos tem magnitudes comparáveis nenhum dos dois pode ser considerado como dominante. Neste caso, é necessário observar que os dois fluxos tem de ter o mesmo valor, para que não ocorra acúmulo de material na interface. Logo

$$J_{Mn} = k_{Mn} (\% \underline{Mn}(t) - \% \underline{Mn}_i) = k_{Mn} (C_{Mn} - C_{Mn}^i)$$

$$\frac{\dot{n}_{Mn}}{A} = k_E C_{Mn}^i$$

e

$$J_{Mn} = \frac{\dot{n}_{Mn}}{A}$$

Como não se conhece a composição na interface, C_{Mn}^i a melhor estratégia para a solução do sistema de equações acima é explicitar o valor de C_{Mn}^i nas duas equações, eliminando este termo entre elas.

$$\frac{J_{Mn}}{k_{Mn}} = C_{Mn} - C_{Mn}^i$$

$$\frac{\dot{n}_{Mn}}{A} \frac{1}{k_E} = C_{Mn}^i$$

e

$$J_{Mn} \frac{1}{k_{Mn}} + \frac{\dot{n}_{Mn}}{A} \frac{1}{k_E} = C_{Mn}$$

$$J_{Mn} = \frac{\dot{n}_{Mn}}{A} = \frac{1}{\left(\frac{1}{k_{Mn}} + \frac{1}{k_E}\right)} C_{Mn}$$

Assim, a “resistência equivalente” (ou o coeficiente de transporte médio) ao fluxo de manganês é dada por $\frac{1}{\left(\frac{1}{k_{Mn}} + \frac{1}{k_E}\right)}$. Das Figuras acima é possível determinar o valor desta

resistência equivalente:

$$\left(\frac{1}{k_{Mn}} + \frac{1}{k_E}\right)^{-1} = 1,1 \times 10^{-2} \text{ cms}^{-1}$$

Como o valor de k_E é conhecido, pode-se determinar o valor de $k_{Mn} = 1,4 \times 10^{-2} \text{ cms}^{-1}$.²¹

Isto significa que cerca de 78% da resistência ao fluxo de manganês no processo de evaporação, às baixas pressões, é devida ao transporte de massa no metal, nestes experimentos. O aumento da agitação do metal, portanto, deveria conduzir a uma aceleração da evaporação.

Observa-se assim que, em condições especiais de transporte, pode ser possível ter-se acesso a taxa real da etapa química (no caso, a evaporação). Mas, de forma geral, esta etapa é significativamente mais rápida do que as etapas associadas ao transporte.

A queda da taxa de evaporação com o aumento da pressão é devida aos choques dos átomos de manganês que evaporam, com as moléculas do gás. Este efeito poderia, ainda, ser incorporado em uma equação que resultasse na resistência combinada das três etapas.

Para tratar formalmente esta condição, é conveniente, entretanto, avançar com o formalismo das taxas de reação química, de modo a que o equacionamento de todas as etapas de um processo tenham sido discutidas.

²¹ Aplicando o modelo de Machlin, Ward determinou $k_{Mn} = 1,5 \times 10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$ considerando $v = 10 \text{ cm s}^{-1}$ e $D = 5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$

2.4. Cinética das Reações Químicas

As primeiras estratégias de previsão do efeito da temperatura e do tempo sobre as reações que ocorrem nos materiais se basearam nas observações de um dos fundadores da físico-química, o sueco Svante Arrhenius, que em 1889, observando a importância da temperatura nos processos químicos, formulou uma relação empírica entre as características de uma determinada reação e o efeito da temperatura sobre a taxa com que tal reação ocorre.

A equação de Arrhenius, pela primeira vez, permitiu conhecer como os processos são acelerados pelo aumento da temperatura.

A equação de Arrhenius tem a forma:

$$k = K_0 e^{-\frac{E}{RT}} \quad \text{Eq. 9}$$

onde o termo pré-exponencial K_0 independe ou é fracamente dependente da temperatura e o termo E é frequentemente chamado de energia de ativação, em função da teoria da das taxas de reação absolutas, desenvolvida principalmente por Eyring, em 1935.

2.4.1. Teoria das taxas de reação absolutas (aplicada a reações heterogêneas)

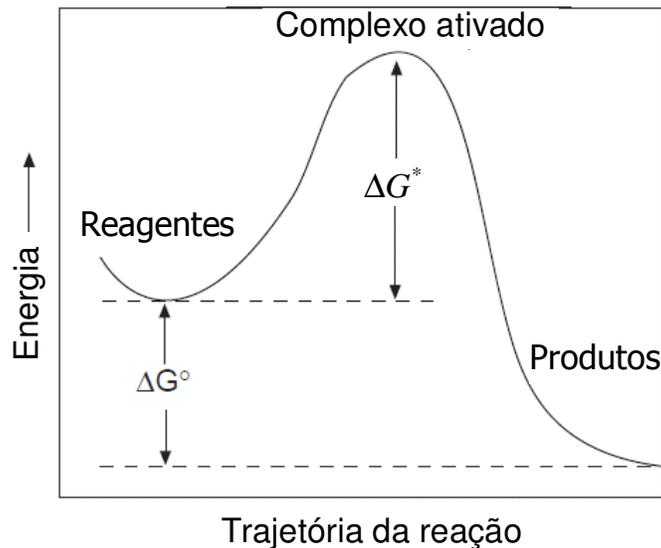
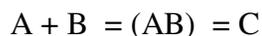


Figura 14 Em uma determinada direção espacial (nem sempre facilmente determinada) os reagentes, ao se chocarem, podem produzir uma configuração atômica (ou molecular) chamada de complexo ativado. A energia para a formação do complexo ativado é a chamada energia de ativação, ΔG^* na Figura.

Na teoria das taxas absolutas, considera-se que os reagentes, (A e B) formam um complexo ativado (AB) (uma configuração intermediária, necessária para a formação do produto) que se decompõe no produto (C).

A reação química seria então descrita por:



A teoria tem duas premissas básicas:

a) Existe equilíbrio termodinâmico entre os reagentes e o complexo ativado.

Assim, a partir da termodinâmica, pode-se escrever a constante de equilíbrio e sua relação com a variação de energia livre de Gibbs mostrada na Figura 14 :

$$K^*(T) = \frac{a_{(AB)}}{a_A a_B} = \frac{\Gamma_{(AB)} \gamma_{(AB)}}{a_A a_B} \quad \text{Eq. 10}$$

$$K^*(T) = e^{-\Delta G^*/RT} = e^{-\Delta H^*/RT} e^{\Delta S^*/RT} \quad \text{Eq. 11}$$

Como o complexo ativado só existe na interface, sua atividade é expressa em função de sua concentração na interface $\Gamma_{(AB)}$ e de seu coeficiente de atividade $\gamma_{(AB)}$.

b) Existe uma taxa universal de decomposição dos complexos ativados $\left(\frac{kT}{h}\right) \text{molcm}^{-2} \text{s}^{-1}$,

onde k é a constante de Boltzmann²², $1,38 \times 10^{-23} \text{ J / K}$, e a taxa da reação $\frac{dn}{dt}$ é definida apenas pela concentração do complexo ativado na interface onde a reação ocorre:

$$\dot{n} = \frac{dn}{dt} = \left(\frac{kT}{h}\right) \Gamma_{(AB)} \cong 2,1 \times 10^{10} T \Gamma_{(AB)} \quad \text{Eq. 12}$$

Isto é, a frequência de decomposição, multiplicada pela concentração do complexo que se decompõe. Para uma reação com uma taxa razoavelmente típica²³, da ordem de $10^{-4} \text{ molcm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ a 1500°C isto resulta em uma concentração de complexo ativado, na interface, da ordem de $10^{-18} \text{ molcm}^{-2}$. Este valor é bastante baixo, se comparado com uma

²² Há uma relação fundamental entre a constante de Boltzmann, a constante universal dos gases e o número de Avogadro ($R = kN_0$)

²³ G R Belton, Interfaces and interfacial reactions of gases with liquid alloys and slags. In Advanced Physical Chemistry for Process Metallurgy, ed. N. Sano, W. -K Lu, P. V Riboud, and M. Maeda, 151-182. San Diego, CA: Academic Press, 1997

cobertura de uma camada atômica de uma superfície, que resulta em cerca de²⁴
 $10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$.

Explicitando-se a concentração do complexo ativado a partir da Eq. 10 e substituindo a Eq. 12 obtém-se

$$\frac{dn}{dt} = \left(\frac{kT}{h} \right) \Gamma_{(AB)} = a_A a_B \left(\frac{K^*(T)kT}{\gamma_{(AB)}h} \right)$$

Se substituirmos a dependência da temperatura da constante de equilíbrio obtida na Eq. 11 temos:

$$\frac{dn}{dt} = a_A a_B \left(\frac{e^{-\Delta H^*/RT} e^{\Delta S^*/RT} kT}{\gamma_{(AB)}h} \right) = \left(a_A a_B \frac{e^{\Delta S^*/RT} kT}{\gamma_{(AB)}h} \right) e^{-\Delta H^*/RT} \quad \text{Eq. 13}$$

Segundo Belton²³ o valor da energia de ativação na equação de Arrhenius (Eq. 9) tem um valor muito próximo da entalpia de formação do complexo ativado ΔH^* na Eq. 13.

2.4.2. Reações próximas ao equilíbrio

Quando reações estão próximas ao equilíbrio, não é razoável considerar somente a taxa de formação do complexo ativado a partir dos reagentes. A reação inversa pode também ocorrer com uma taxa não desprezível pois, no equilíbrio, por definição, a taxa de formação dos produtos é igual a taxa de formação dos reagentes, de forma que não se observa, macroscopicamente, alterações no sistema²⁵.

Assim, se expressarmos a taxa de formação do produto C apresentada pela Eq. 13 com uma constante de taxa de reação isoterma Φ_F , podemos expressar:

²⁴ O espaçamento interatômico do ouro líquido, por exemplo, é de 3Å ($3 \times 10^{-8} \text{ cm}$), segundo Richardson. Supondo um arranjo compacto (hexagonal) no plano é possível calcular que 1 at-g de ouro (ou 1 mol) ocuparão uma área de $9,38 \times 10^8 \text{ cm}^2$, que resulta na densidade superficial acima calculada.

²⁵ Quando se analisa o equilíbrio sob o aspecto termodinâmico, determina-se que no equilíbrio, não ocorrem alterações no sistema com o tempo. Entretanto, esta assertiva deve ser qualificada, explicitando-se que não ocorrem alterações nas propriedades termodinâmicas (e portanto macroscópicas) do sistema. Seria inconcebível, por exemplo, que em uma panela contendo 100t de aço, com 3m de diâmetro, quando o equilíbrio entre o alumínio do aço (dissolvido) e o alumínio da escória (sob a forma de alumina) fosse atingido, algum mecanismo de comunicação existisse entre os átomos de alumínio que os informasse que os mesmos deveriam trocar de fase! Naturalmente o que ocorre é que a formação de alumina a partir de alumínio e de oxigênio no aço se passa exatamente a mesma taxa que a alumina da escória se dissocia e forma alumínio e oxigênio que se incorporam ao aço. Medindo-se a composição química do aço e da escória, não percebemos qualquer alteração, com o tempo. Se fossemos capazes de “marcar” em determinado momento, os átomos de oxigênio que se encontram no aço, após um certo tempo encontraríamos um número considerável destes átomos na escória e o mesmo número de átomos de oxigênio “não marcado” no metal.

$$\frac{dn}{dt} = \frac{dn_C}{dt} = \Phi_F a_A a_B$$

Empregando o mesmo formalismo anterior, podemos deduzir, para a reação inversa que:

$$\frac{dn_C}{dt} = \Phi_I a_C$$

A taxa global de formação de C deve ser, portanto:

$$\frac{dn_C}{dt} = \Phi_F a_A a_B - \Phi_I a_C$$

No equilíbrio as taxas de formação e de consumo de C devem ser iguais, de forma que:

$$\Phi_F a_A a_B = \Phi_I a_C$$

$$\left(\frac{a_C}{a_A a_B} \right)_{eq} = \frac{\Phi_F}{\Phi_I} = K_{eq}(T)$$

Assim, a taxa de reação próxima ao equilíbrio pode ser expressa apenas em função da taxa de reação isoterma de formação de C como:

$$\frac{dn_C}{dt} = \Phi_F (a_A a_B - (a_A a_B)_{eq})$$

2.4.3. Molecularidade ou classificação empírica da “ordem da reação”

Na Eq. 13 observa-se que a taxa da reação é proporcional a atividade dos dois reagentes, a primeira potencia, isto é:

$$\frac{dn}{dt} = K a_A a_B \quad \text{ou} \quad K' C_A C_B$$

Como a soma das potências das composições dos reagentes de que a taxa de reação depende é 2, esta reação é chamada de reação de segunda ordem. Uma reação em que

$$\frac{dn}{dt} = K' C_D$$

é categorizada como uma reação de primeira ordem.

2.5. Um outro exemplo “simples” (etapa controladora em um processo envolvendo transporte e reação química)

Em alguns casos mais simples é possível tratar analiticamente a situação em que tanto o transporte de reagentes e dos produtos nas duas fases como a reação química influenciam a cinética do processo.

Supondo-se que a reoxidação de um aço exposto a uma escória contendo FeO se passe em condições semelhantes a Figura 5 (b), podemos adaptá-la para considerar concentrações e não o potencial químico, como mostra a

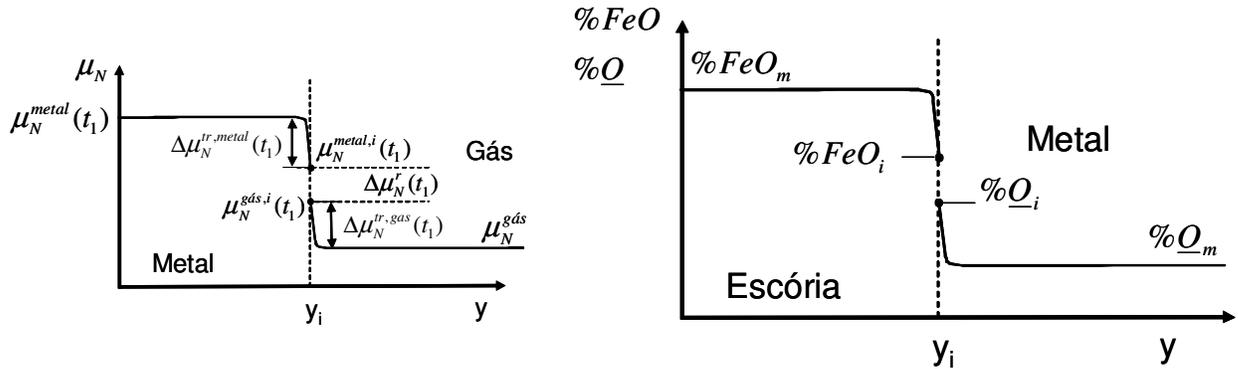


Figura 15 Figura 5(b) e sua adaptação para a reoxidação de um aço por uma escória contendo FeO com potencial de oxidação maior que o do banho.

Para a reação $\text{FeO} = \text{Fe} + \underline{\text{O}}$, se todas as equações de fluxo e de taxa de reação forem expressas em at-g de oxigênio transferido, a condição de continuidade e não-acúmulo na interface exige que o fluxo “molar” de FeO (cada “mol” de FeO tem um at-g de oxigênio) deve ser igual a taxa de reação global, por unidade de área ($\frac{dn_o}{dt}$) e igual ao fluxo de oxigênio no metal.

O fluxo de FeO pode ser expresso como:

$$j_{\text{FeO}} = k_{\text{FeO}} (\% \text{FeO}_m - \% \text{FeO}_i) \quad \text{Eq. 14}$$

O fluxo de $\underline{\text{O}}$ dissolvido pode ser expresso como (já considerando a direção positiva do fluxo na direção +y):

$$j_o = k_o (\% \underline{\text{O}}_i - \% \underline{\text{O}}_m) \quad \text{Eq. 15}$$

Supondo a reação química próxima ao equilíbrio:

Para a reação no sentido de dissociação do FeO e reoxidação:

$$\dot{n}_F = \Phi_F \% \text{FeO}_i$$

Para a reação no sentido de formação do FeO:

$$\dot{n}_I = \Phi_I \% \underline{\text{O}}_i$$

A taxa de reação resultante será:

$$\dot{n}_F - \dot{n}_I = \Phi_F \%FeO_i - \Phi_I \%O_i$$

No equilíbrio, a taxa resultante é zero a relação entre a concentração dos reagentes e produtos pode ser obtida pela termodinâmica (supondo que a constante de equilíbrio, já expressa em função das concentrações nas duas fases seja dada por K_T .

$$0 = \dot{n}_F - \dot{n}_I = \Phi_F \%FeO_i - \Phi_I \%O_i$$

$$\Phi_F \%FeO_i = \Phi_I \%O_i$$

$$K_T = \frac{\%FeO_i}{\%O_i} = \frac{\Phi_I}{\Phi_F}$$

Desta forma, é possível expressar a taxa global da reação em função apenas de uma das taxas de reação:

$$\dot{n}_F - \dot{n}_I = \Phi_F \%FeO_i - \Phi_I \%O_i = \frac{\Phi_I}{K_T} \%FeO_i - \Phi_I \%O_i \quad \text{Eq. 16}$$

Considerando que os fluxos dados pelas Eq. 14 a Eq. 16 são iguais, é conveniente combinar as três equações para eliminar as concentrações interfaciais, inacessíveis experimentalmente.

$$\frac{j_{FeO}}{k_{FeO}} = (\%FeO_m - \%FeO_i) \quad \text{Eq. 17 (a)}$$

$$\frac{(\dot{n}_F - \dot{n}_I)K_T}{\Phi_I} = \%FeO_i - K_T \%O_i \quad \text{Eq. 17 (b)}$$

$$\frac{j_O}{k_O} = (\%O_i - \%O_m) \quad \text{Multiplicando por } K_T \text{ obtém-se a Eq. 17 (c)}$$

$$\frac{j_O K_T}{k_O} = (K_T \%O_i - K_T \%O_m) \quad \text{Eq. 17 (c)}$$

Somando as Eq. 17(a) a (c) tem-se:

$$\frac{j_{FeO}}{k_{FeO}} + \frac{(\dot{n}_F - \dot{n}_I)K_T}{\Phi_I} + \frac{j_O K_T}{k_O} = \%FeO_m - K_T \%O_m$$

e

$$j_{global} \left(\frac{1}{k_{FeO}} + \frac{K_T}{\Phi_I} + \frac{K_T}{k_O} \right) = \%FeO_m - K_T \%O_m$$

e. por fim, é possível obter a resistência equivalente do processo²⁶:

²⁶ Observe que se não tivesse sido escolhida uma reação de “primeira ordem” para este cálculo, a eliminação das concentrações da interface, por métodos analíticos, seria muito mais complexa.

$$j_{global} = \frac{1}{\left(\frac{1}{k_{FeO}} + \frac{K_T}{\Phi_I} + \frac{K_T}{k_O} \right)} (\%FeO_m - K_T \%O_m)$$

A força motriz para o fluxo global do processo é expressa como a diferença entre o teor de FeO da escória e o teor de FeO que estaria em equilíbrio com o teor de oxigênio contido no metal, já que $K_T = \frac{\%FeO}{\%O}$ é a constante de equilíbrio termodinâmico da reação envolvida.

A resistência global do processo é dada por $\left(\frac{1}{k_{FeO}} + \frac{K_T}{\Phi_I} + \frac{K_T}{k_O} \right)$. Qualquer um dos termos que seja suficientemente maior do que os demais, assumirá o controle do processo.

Isto é, se $\frac{1}{k_{FeO}} \gg \frac{K_T}{\Phi_I}$ e $\frac{1}{k_{FeO}} \gg \frac{K_T}{k_O}$ o transporte do FeO na escória controla o processo.

Se, por outro lado: $\frac{K_T}{k_O} \gg \frac{1}{k_{FeO}}$ e $\frac{K_T}{k_O} \gg \frac{K_T}{\Phi_I}$ o transporte do oxigênio no metal controla o processo.

2.6. Efeitos superficiais - adsorção e desorção em reações metal-gás

No item 2.4.1 foi apresentada a importância da concentração do complexo ativado na interface, uma vez que ela tem influência direta sobre a taxa de formação dos produtos. Ocorre que a concentração de alguns elementos na interface tem valores diferentes das concentrações médias destes elementos nas fases em que estão dissolvidos. Estes elementos são normalmente chamados elementos tenso-ativos. Alguns elementos podem apresentar concentrações muito elevadas nas interfaces, afetando diversas propriedades dos aços e, especialmente no caso em questão, o número de sítios livres para a presença do complexo ativado na interface. Isto pode afetar de forma significativa a cinética de reações químicas em siderurgia, especialmente aquelas que envolvem metal líquido e gás.

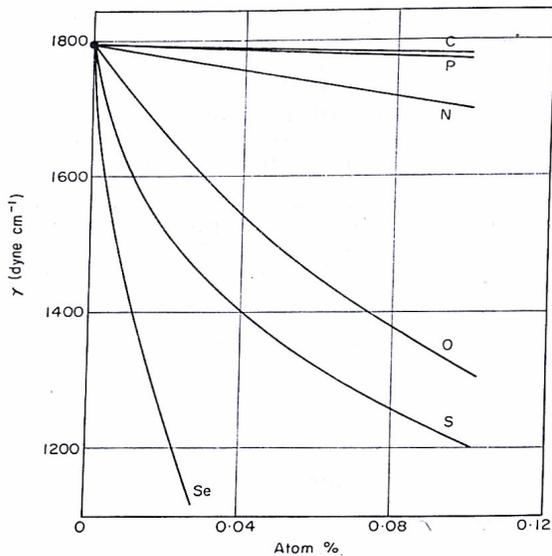


Figura 16 Efeito de diversos solutos sobre a tensão superficial do ferro líquido a 1550°C

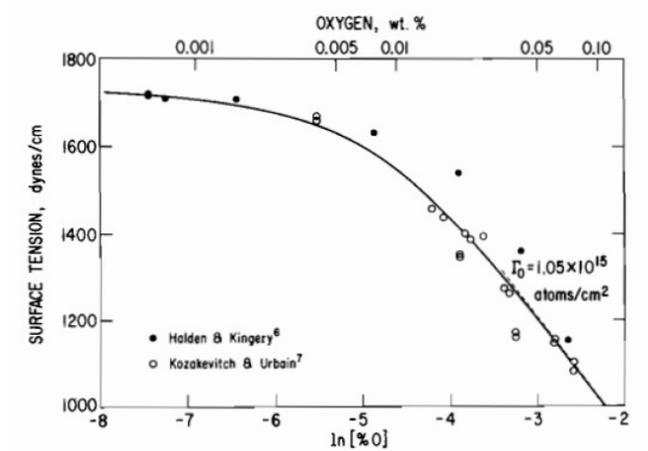


Figura 17 Tensão superficial de ligas Fe-O a 1550°C em função do teor de oxigênio¹²⁷.

Com base nos dados da Figura 17 Swisher e Turkdogan²⁷ calcularam a concentração de oxigênio na superfície do banho de aço, usando a equação de adsorção de Gibbs, que permite calcular a segregação dos elementos para a superfície líquida, de forma simplificada. Os resultados dos cálculos são apresentados na Figura 18. O resultado é apresentado como a fração de sítios interfaciais ocupados, normalmente identificada como θ . A concentração de uma mono-camada ideal, em que cada átomo ocupasse um sítio e não houvesse nenhuma interação entre os átomos de oxigênio é também apresentada para comparação.

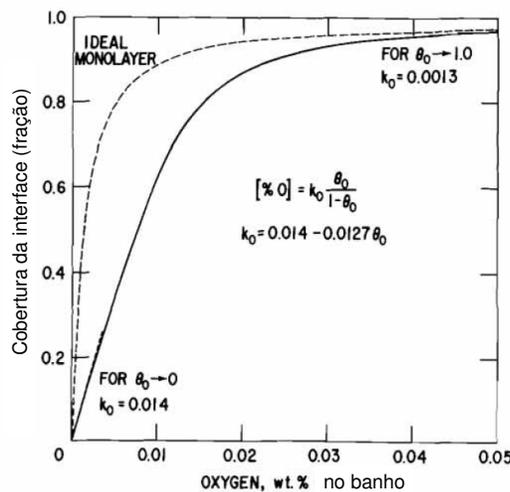


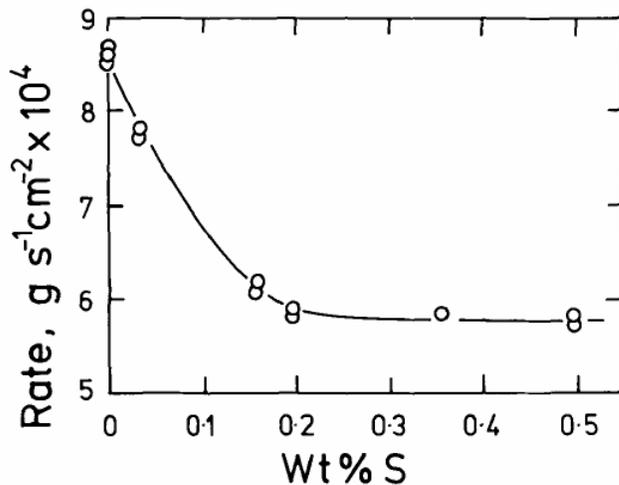
Figura 18 Concentração de oxigênio na superfície de ligas de Fe líquido a 1550°C, expressa como fração dos sítios interfaciais ocupados, em função da concentração de O da liga Fe-O. Este gráfico é, frequentemente chamado de “isoterma de adsorção” do O no Fe líquido.

²⁷ J H Swisher , E T Turkdogan, Trans Met Society AIME 219 (1967) 609.

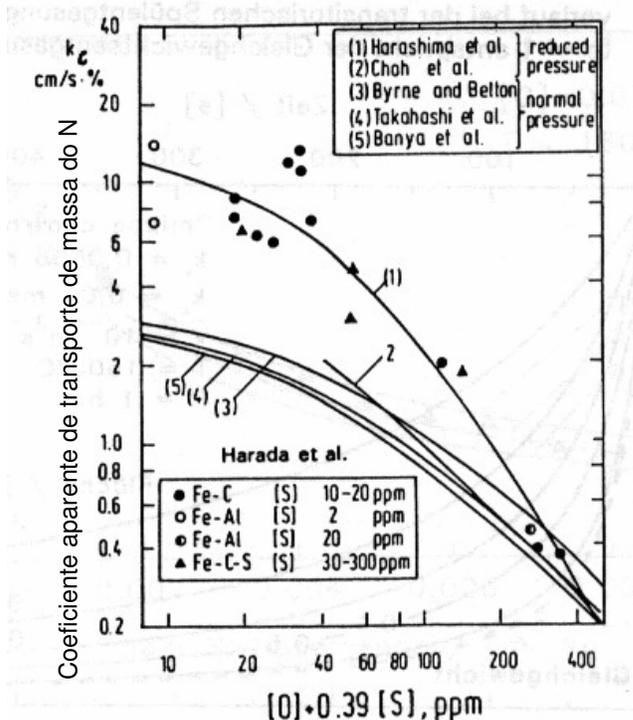
Quando ocorre adsorção de um elemento, a maneira mais simples de descrever a interferência deste fenômeno sobre uma reação que envolva outro elemento nesta mesma interface é considerar que a taxa de reação efetiva seja reduzida em função do número de sítios ocupados e, portanto:

$$\dot{n}_{Eff} = \dot{n}(1 - \theta) \quad \text{ou} \quad \Phi_{Eff} = \Phi(1 - \theta)$$

Estes efeitos são observados em diversos tipos de processos que envolvem uma reação na interface, como mostra a



Efeito do teor de S em ligas Fe-S sobre a taxa de evaporação livre do ferro a 1600 °C.



Efeito de dois elementos tenso-ativos importantes (O e S) sobre o coeficiente aparente de transporte de massa na remoção de nitrogênio do ferro ($2N=N_2$) pela formação de gás.

Nem sempre é fácil medir independentemente os diferentes coeficientes de transporte e reação. Uma análise criteriosa dos resultados, em geral, permite determinar a etapa limitante.

Sain e Belton, por exemplo, mediram a descarburização de ligas Fe-C saturadas em C e agitadas por indução (de modo que fosse razoável assumir que o transporte de C no metal não seria a etapa limitante) expostas a um fluxo de gás.

O efeito da vazão de gás foi medido como mostra a Figura 19.

Posteriormente, Sain e Belton determinaram o efeito do enxofre sobre a taxa da reação química de descarburização, nas condições em que o processo de descarburização era controlado pela reação na interface

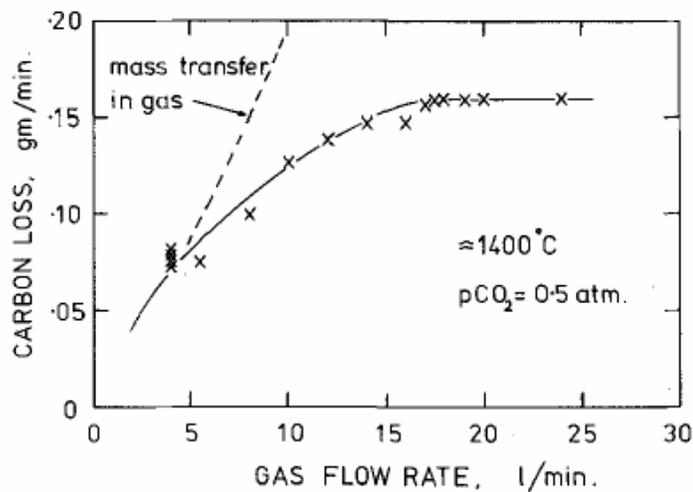


Figura 19 (a) Efeito da vazão de gás descarburante (mistura rica em CO_2) sobre o cadinho contendo ferro saturado em carbono fortemente agitado por indução. Para altas vazões de gás a taxa de perda de carbono deixa de depender da vazão do gás, indicando que o transporte no gás não é importante para a cinética deste processo.

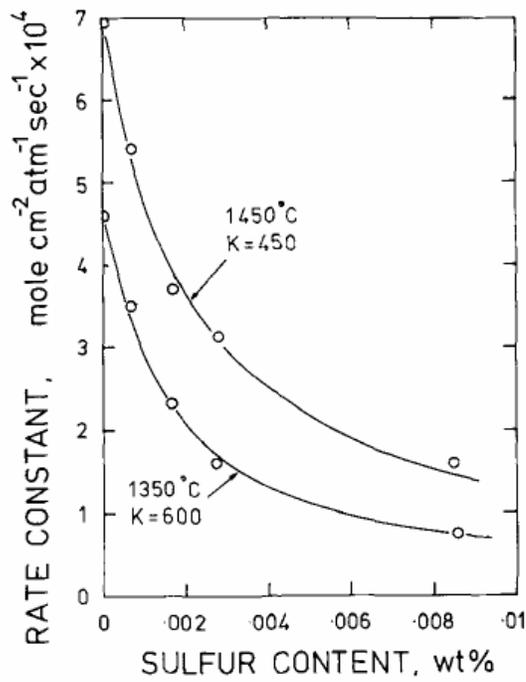


Figura 19 Efeito do enxofre sobre a taxa da reação química de descarburização, nas condições em que o processo de descarburização era controlado pela reação na interface.