ESCÓRIAS

INTRODUÇÃO

Escória é um termo genérico, usado para designar uma grande variedade de compostos simples ou complexos, que podem ser soluções de óxidos de diferentes fontes, sulfetos da carga ou combustível e, em algum casos, halogenetos como CaF2, que são adicionados como fluxos. A escória forma uma fase separada do banho metálico, devido a sua imiscibilidade e baixa densidade (3 a 4 para as escórias, comparada com 5,5 para o mate 7,8 para o ferro ou aço).

As escórias têm um papel importante na pirometalurgia. Elas desempenham uma grande variedade de funções químicas e físicas, sendo desde receptor da ganga e óxidos não reduzidos numa extração primária, até reservatório e absorvedor de impurezas extraídas em processos de refino pirometalúrgico. As escórias também protegem metal ou mate da oxidação e diminuem a perda de calor. No forno elétrico de fusão as escórias são freqüentemente usadas como uma resistência para aquecimento (efeito Joule).

Para obter estas funções, as escórias devem ter certas propriedades físicas (ponto de fusão, viscosidade) e propriedades químicas (basicidade, potencial de oxidação, propriedades termodinâmicas), cujos valores reais são controlados pela variação da composição e estrutura.

ESTRUTURA DAS ESCÓRIAS

Estrutura dos óxidos puros

A estrutura dos óxidos puros varia de acordo com as respectivas dimensões dos cátions e ânions, e do tipo de ligação entre eles.

a) Influência da dimensão do íon na estrutura:

A estrutura do óxido sólido é relativamente simples.

Os cátions metálicos são circundados por íons oxigênio nas três dimensões na rede cristalina.

A Lei de Pauling estabelece que cada cátion deve ser circundado por uma número máximo de ânion oxigênio, de modo a se obter uma estrutura compacta.

Este número é chamado de número de coordenação, e depende somente dos respectivos tamanhos e cargas dos ânions e cátions. Na Figura 59 são mostrados exemplos de estruturas estáveis e instáveis.



Figura 59

Para uma dada coluna da tabela periódica de Mendeleev, o raio atômico dos elementos aumenta de cima para baixo, pois aumenta o número de camadas eletrônicas. Para uma mesma linha horizontal, o raio diminui da esquerda para a direita, devido ao fato de que cada

elétron de uma dada camada é atraído por maior número de prótons no núcleo. No caso de íons, o raio não depende somente do raio atômico correspondente, mas também de sua carga. Por exemplo, o raio atômico de ânions são muito maiores do que o dos cátions. O íon Fe3+, o qual é um átomo de ferro que perdeu 3 elétrons, é menor do que o íon Fe2+ que perdeu somente dois elétrons. Na tabela No1, o raio dos íons mais comuns são mostrados.

TABELA N°1							
Cátions	Ca^{2+}	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Mg^{2+}	Al^{3+}	Si^{4+}
R_c (Å)	0,93	0,80	0,75	0,60	0,65	0,50	0,41
Ânions	O^{2-}	S^{2-}	F^-				
R_c (Å)	1,40	1,84	1,36				

A taxa limite R_c/R_a para alguma estrutura estável pode ser determinada por considerações geométricas. Para uma estrutura octaédrica, a *Figura 60* mostra que na rede cristalina, nós temos:

$$b = 2(R_c + R_a) \qquad \text{e} \qquad b\sqrt{2} = 4R_a$$

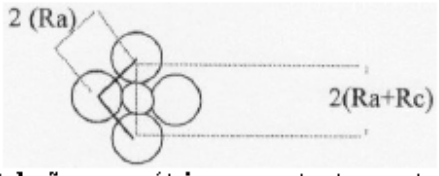


Figura 60 - Relações geométricas em estrutura octaédrica

O valor limite de Rc/Ra será então de 0,414. Com uma relação menor, isto é, com um cátion de tamanho menor, a estrutura octaédrica não será estável. A tabela N°2, indica as estruturas possíveis com o correspondente número de coordenação a taxa Rc/Ra. Para cátions de raio maior (Ca2+ a Mg2+), os óxidos tem uma estrutura octaédrica, com número de coordenação igual a 6, ao passo que óxidos de cátions menores (Si4+, P5+, A13+), têm uma estrutura tetraédrica.

TABELA N° 2 – ESTRUTURA DE ÓXIDOS SÓLIDOS			
Estrutura	*N° de Coordenação*	*R_c/R_a*	*Exemplos*
Cúbica	8	1 – 0,732	-
Octaédrica	6	0,73 – 0,41	CaO, MgO
Tetraédrica	4	0,41 – 0,22	SiO_2, P_2O_5
Triangular	3	0,22 – 0,15	-

Existem três maneiras possíveis, segundo as quais os tetraedros elementares de sílica podem ser combinados: com uma face, um lado, ou um vértice comum, Figura 61. A segunda Lei de Pauling estabelece que a distância entre dois cátions vizinhos deve ser no máximo possível, porque eles se repelem mutuamente. Portanto, os tetraedros devem ser unidos pelos vértices, a fim de dar uma configuração hexagonal nas 3 dimensões (Figura 62). Desta maneira cada átomo de silício tem ligações com 4 átomos de oxigênio e cada átomo de oxigênio tem ligações com 2 átomos de silício, resultando uma estrutura na forma (SiO2)n, ou simplesmente SiO2.

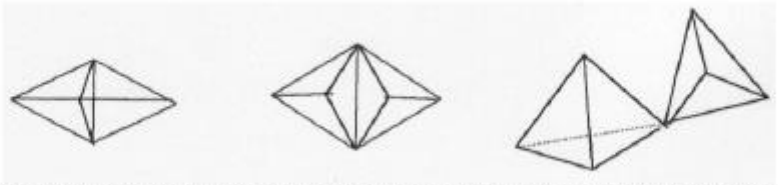


Figura 61 - Seqüência de tetraedros combinados por uma face, um lado ou um vértice

Durante a fusão, a rede cristalina dos óxidos é destruída e na fase líquida, as ligações entre íons são quebradas pela agitação térmica. Nestas circunstâncias, os cátions ainda estarão circundados pelos ânions, mas de uma forma menos rígida, e o número de coordenação pode variar. Quando as ligações entre cátions e ânions são muito fortes, como é no caso da sílica, a rede cristalina tetraédrica permanece inalterada durante a fusão (Figura 62).

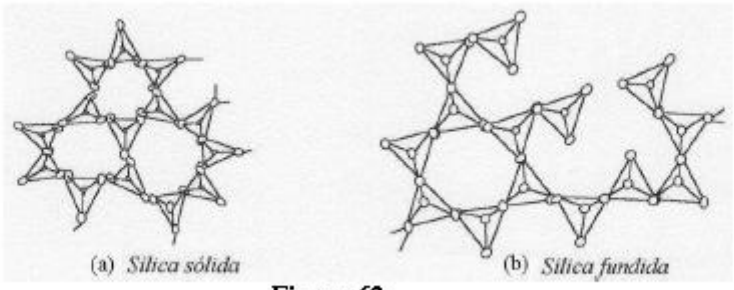


Figura 62

À medida que a temperatura sobe, além deste ponto, as uniões entre os tetraedros vão sendo quebrados mais e mais. Inicialmente existem íons grandes (Si9O21)6-e uma pequena quantidade de Si4+. Mais tarde o tamanho dos íons complexos diminui a medida que as uniões na rede cristalina são destruídas mais ainda. Por exemplo, pode ser encontrado o íon (Si3O10)8-, aumentando o número de cátions Si4+.

Em temperaturas muito elevadas, cada tetraedro pode se separar dos outros e haver um igual número de ânions (SiO4)4- e cátions Si4+. A passagem de sílica completamente sólida a um líquido viscoso, é realizada em várias etapas, não definindo um ponto de fusão, e sim uma mudança gradual de viscosidade, desde um valor infinito, até valores mensuráveis.

b) Forças de ligação Metal-Oxigênio:

Existem dois tipos principais de ligação em cristais: eletrovalentes e covalentes. Na ligação eletrovalente, o átomo metálico transfere um ou mais elétrons para o átomo de oxigênio, transformando-se num cátion, e o oxigênio em um ânion O2-. As forças de atração entre cátions e ânions, ou forças Coulombianas aumentam com a carga Ze+ e Ze- dos cátions e ânions, diminuem com a distância entre os íons de carga oposta. Como a carga dos íons oxigênio é de 2 elétrons e a distância entre íons é (Ra + Rc) a Lei de Coulomb pode ser expressa na forma:

F = 2 Ze2/(Rc + Ra)

Os elementos da 1a coluna da Tabela de Mendeleev, isto é, metais alcalinos, têm um menor número de unidades de carga, do que os elementos das outras colunas, e seus raios iônicos são maiores. As forças de ligação eletrovalentes entre estes cátions e ânions oxigênio serão, então, relativamente menores. O fato de que estes cátions têm menor número de coordenação, devido ao seu tamanho, diminui a intensidade da ligação. Na 2a coluna da Tabela No 3, a taxa Z/(Rc + Ra)2, a qual é proporcional às forcas de atração entre íons, é dada para alguns óxidos.

Os elementos centrais da Tabela de Mendeleev, do tamanho intermediário entre alcalinos e os halogênios, não perdem nem ganham elétrons periféricos facilmente como os elementos das colunas extremas. Suas ligações como oxigênio são principalmente covalentes. As forças de ligação entre átomos que formam uma molécula covalente é muito grande, e altas temperaturas são necessárias para destruí-las. Contudo, as forças de ligação entre as moléculas são pequenas, o que explica porque óxidos puramente covalentes (CO2, SO2) são gasosos.

Ligações puramente iônicas ou puramente covalentes não existem nos óxidos das escórias. Existem uma proporção de ligação dos dois tipos. A fração iônica da ligação diminui do óxido de sódio ao óxido de fósforo. Esta fração é uma medida da tendência a se dissociar em íons simples no estado líquido. Na 3ª coluna da Tabela No 3, as frações iônicas das ligações entre vários cátions e ânions oxigênio são dadas para os óxidos mais comuns nas escórias. Deve-se notar que esta fração decresce quase na mesma maneira com que aumenta a atração Coulombiana.

No último grupo dos óxidos na Tabela No 3, as ligações são principalmente covalente, mas a parte que é eletrovalente é forte, porque o cátion é menor e possui uma carga maior, com um número de coordenação baixo (4). Por estas razões, as ligações entre cátions e ânions O2- é forte, e estes íons simples, se agrupam formando íons complexos como SiO44- e PO43-. Na escória, estes íons tendem a formar um reticulado estável, hexagonal. (Figura 62)

Quando membros do 1o grupo dos óxidos da Tabela No 3, são aquecidos até seu ponto de fusão, ou são incorporados em uma escória líquida, eles formam íons simples, tais como: Ca2+ e O2-. Estes são chamados de “quebradores de reticulado”, pois eles destroem o reticulado hexagonal da sílica pela reação com ela, enquanto que o último grupo é chamado de “formadores de reticulado”.

TABELA N° 3 TIPOS DE LIGAÇÃO E FORÇAS DE ATRAÇÃO ENTRE CÁTIONS E ANIONS O^{2-}					
Óxido	$Z/(R_c + R_a)$	Fração Iônica da ligação	Nº de Coordenação sólido/líquido		Caráter óxido
Na_2O	0,18	0,65	6	6 a 8	
BaO	0,27	0,65	8	8 a 12	
SrO	0,32	0,61	8		
CaO	0,35	0,61	6		
MnO	0,42	0,47	6	6 a 8	Quebradores de reticulado ou óxidos básicos
FeO	0,44	0,38	6	6	
ZnO	0,44	0,44	6		
MgO	0,48	0,54	6		
BeO	0,69	0,44	4		Óxidos anfóteros
Cr_2O_3	0,72	0,41	4		
Fe_2O_3	0,75	0,36	4		
Al_2O_3	0,83	0,44	6	4 a 6	
TiO_2	0,93	0,41	4		Formadores de reticulado ou óxidos ácidos
SiO_2	1,22	0,36	4	4	
P_2O_5	1,66	0,28	4	4	

COMENTÁRIOS SOBRE OS VALORES DA TABELA 3

Quando um metal tem duas valências e pode, portanto, formar dois óxidos, o cátion de valência mais baixa é o maior.

A ligação metal-oxigênio no correspondente óxido é então mais eletrovalente, e portanto este óxido é mais básico do que os de valência menor. Desta forma o ferro tem dois óxidos, Fe2O3 (ácido) e FeO (básico). Magnetita (Fe3O4) resulta da reação entre estes dois óxidos. O aumento de acidez dos óxidos com a valência dos cátions é equivalente ao que ocorre em meio aquoso: Cromo III é anfótero, entretanto, Cromo VI é ácido.

A tabela 3 mostra a escala de atração entre os elementos e oxigênio. Esta atração é uma função do tamanho dos íons e de suas cargas e não se deve confundir com a afinidade de um elemento com o oxigênio, que é uma propriedade termodinâmica da molécula, e não de um cristal.

A fração iônica da ligação metal-oxigênio não indica a porcentagem de dissociação do óxido em soluções líquidas, no caso as escórias. De fato, a sílica é um solvente ionizante e que aumenta a fração ionizada do óxido em solução.

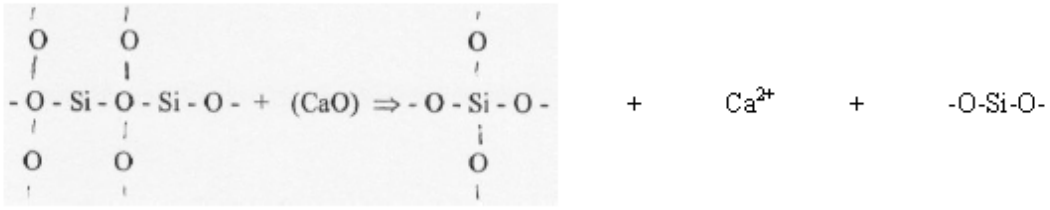
Estrutura das Escórias

Como se tem visto, a maioria das escórias são silicatos. Se um óxido básico é adicionado num reticulado hexagonal de sílica, haverá a formação de dois íons simples, e no caso do CaO:

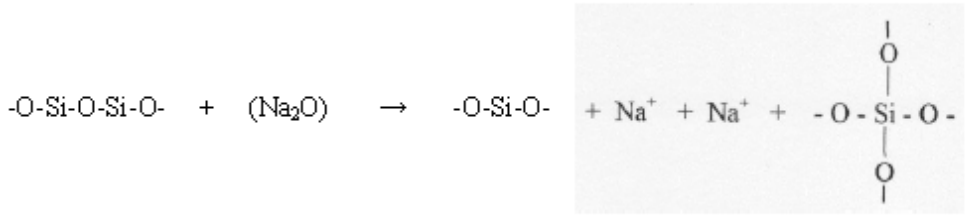
(CaO) → (Ca2+) + (O2-)

Ao introduzir O2-, no reticulado tri-dimensional de Si-O, quebrará as ligações da seguinte forma:

Ao introduzir O^{2-}, no reticulado tri-dimensional de Si-O, quebrará as ligações da seguinte forma:



Se for uma base alcalina:



O número de uniões destruídas depende da fração de óxido básico,isto é, a taxa O/Si, como indicado na tabela 4.

Diferentes estruturas serão encontradas no estado sólido dependendo da taxa O/Si do silicato natural. Na caulinita, que é um silicato hidratado de alumínio, A12Si2O5(OH)4, (O/Si = 5/2). Os tetraedros elementares da sílica estão unidos em um plano (estrutura lamelar ou bi-dimensional). Os vértices dos tetraedros, que não se unem, combinam-se com os octaedros do alumínio. A estrutura das micas, também lamelar, explica porque são facilmente separadas em lâminas. Com a união de dois vértices destruída em cada tetraedro, é obtida a estrutura fibrosa dos piroxênios, MgO.SiO2, como mostra a Figura 63. O Asbesto é deste tipo.

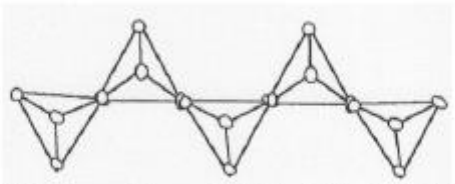


Figura 63 - Estrutura fibrosa do Piroxênio ($MgO.SiO_2$)

Faialita, Fe2SiO4, (O/Si = 4), é um silicato de ferro, onde todos os vértices do tetraedro da rede hexagonal são afetados. Este composto cristaliza na forma indicada na Figura 64 (a). Pode ser observado que todos os tetraedros estão separados por íons Fe2+.

Em contraste com a sílica, a fusão dos silicatos resulta, geralmente, em um ponto de fusão bem definido, com uma taxa baixa de viscosidade. As ligações eletrovalentes entre cátions simples e ânions complexos, SiO44-, as quais são mais frágeis, são primeiro quebradas. Com o aumento da temperatura, a estrutura do silicato sólido desaparece, completamente. Figura 64 (b)

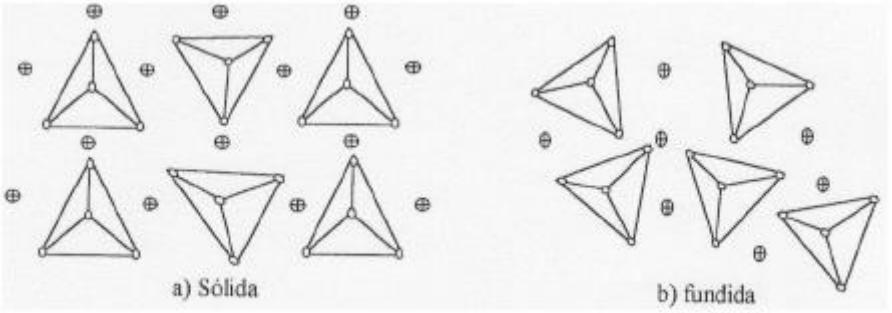


Figura 64 - Estrutura da faialita (Fe_2SiO_4) - Fe □