

CID GOBARA

**AUTO-REDUÇÃO DE CONCENTRADO DE MANGANÊS DE
URUCUM: INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA “LÍQUIDUS” DA
ESCÓRIA.**

**Trabalho de formatura
apresentado à Escola
Politécnica da
Universidade de São Paulo**

**São Paulo
2006**

CID GOBARA

**AUTO-REDUÇÃO DE CONCENTRADO DE MANGANÊS DE
URUCUM: INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA “LÍQUIDUS” DA
ESCÓRIA.**

**Trabalho de formatura
apresentado à Escola
Politécnica da Universidade
de São Paulo**

**Área de Concentração:
Engenharia Metalúrgica**

**Orientador:
Prof. Livre Docente
Cyro Takano**
Professor Associado do
Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de materiais da
Escola Politécnica da USP.

**São Paulo
2006**

FOLHA DE APROVAÇÃO

Cid Gobara

Auto Redução de Concentrado de Manganês de Urucum: Influência da Temperatura
“Líquidus” da escória.

Tese apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de
São Paulo para graduação em
Engenharia.

Área de Concentração:
Engenharia Metalúrgica

Aprovado em:

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr.:

Instituição:

Assinatura:

Prof. Dr.:

Instituição:

Assinatura:

Prof. Dr.:

Instituição:

Assinatura:

À meus pais
Ao meu irmão e à minha irmã.

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Cyro Takano, pela orientação, ensinamentos e apoio.

Ao Adolfo P. Zambrano e Alberto E. A Nogueira, pelos ensinamentos, conselhos, colaborações, discussões e amizade.

À Regina pelo apoio e compreensão.

Aos amigos do Departamento que sempre estiveram ao meu lado, batalhando junto em cada matéria: Marcelo (o destemido), Cristiane (a aventureira), Andreas (o nota 10), Fausto (o comediante), André (o excelã), Leandro (o risada), Mariana (a nota 11), Gerson (o preocupado), Marcio (o doceiro), Rafael (o soneca), José (o atleta), Daniel (o difícil).

À todos os técnicos dos laboratórios: Vinícius e Clarice (MEV), Danilo, Lívio, Cláudio e Rubens.

Ao bibliotecário Gilberto.

À todos os amigos da Escola Politécnica.

À todos os professores.

E ao governo, pelo ensino gratuito e de qualidade.

RESUMO EXECUTIVO

O processo de produção de ferro-manganês em forno elétrico de arco submerso é conhecido como o de ocorrer de maneira lenta e com baixo rendimento metálico. Processos auto-redutores podem ser projetados de tal forma que os aglomerados sejam compostos tal que a fase líquida comece a se formar somente após a redução completa de manganês por reação gás-sólido.

Este trabalho foi elaborado com o intuito de compreender a influência da temperatura *liquidus* da escória no comportamento de uma pelota auto-redutora de manganês. Assim foram confeccionadas pelotas com escórias de diferentes basicidades, consequentemente com diferentes temperaturas *liquidus*.

O concentrado de minério de manganês foi pelotizado com coque de petróleo, cimento Portland ARI e cal hidratada de forma que a escória da pelota tivesse basicidades próximas de 0,8, 1,1, 1,4 e 2,6, que reflete de uma maneira geral na seqüência do aumento da temperatura *liquidus*.

Nos ensaios de redução as pelotas com 0,8 e 1,1 de basicidade fundiam quando ensaiada em temperaturas acima de 1300°C. As pelotas com 1,4 de basicidade resistiam até 1350°C e somente a pelota com basicidade 2,6 se comportaram adequadamente à 1400°C.

O minério de manganês utilizado foi proveniente da mina de Urucum. Esta mina tem a maior reserva de minério de manganês do Brasil, porém industrialmente ela tem que ser blendada com minérios de outras minas para corrigir a baixa relação entre o teor de manganês e o teor de ferro e de outras deficiências.

Este minério foi pelotizado com no mínimo 6,5% de cimento Portland para que as pelotas tivessem resistências à compressão adequadas, porém o cimento utilizado não estava bom e os resultados da resistência à compressão ficaram comprometidos. No entanto os ensaios de redução não sofreram interferência porque os mecanismos aglomeração do cimento não atuam em temperaturas elevadas.

O aumento da basicidade além de aumentar a temperatura *liquidus* da escória ela diminui a perda de manganês na escória. Dessa maneira, aumentando a basicidade e utilizando o processo de auto-redução espera-se que o minério de manganês de Urucum possa ser transformado em uma liga de ferro manganês alto carbono.

Utilizando o microscópio eletrônico e varredura, juntamente com análises por EDS, analisaram-se as fases metalizadas das pelotas e naquela com basicidade 2,6 havia fases metalizadas com teores de manganês, ferro e carbono próximas das ligas comerciais. Analisando as escórias formadas, a perda de manganês para a escória é menor quanto maior for a basicidade, confirmando a hipótese. .

Palavras chaves: auto-redução; manganês; ferro-manganês

ABSTRACT

It is known that conventional ferromanganese production by smelting process is a slow rate process and with low manganese yield. In self-reducing processes the agglomerates can be designed to facilitate the gas-solid reaction by composing them such that liquid phase start to form only after complete reduction.

This study tries to understand the influence of the *liquidus* temperature of the slag on the behavior of self-reducing pellets of manganese concentrate. So pellets with different basicity were made, consequently with different *liquidus* temperature.

Besides the manganese concentrate and petroleum coke, Portland cement and hydrated lime were added to compose to reach basicities close to 0.8, 1.1, 1.4, and 2.6, which reflect the increase of the *liquidus* temperature as well.

Pellets with the basicity of 0.8 and 1.1 collapsed by melting at temperatures above 1300°C, while those with 1.4 could be tested until 1350°C. Only the pellets with basicity 2.6 had satisfactory behavior at 1400°C.

Urucum's mine concentrate of manganese ore, the largest Brazilian reserve of manganese ore was used. This concentrate is usually blended with the ore of others mines mostly because of the low grade of manganese in relation to the iron content.

In order to make the pellet, the concentrate was mixed with at least 6.5% of cement to give satisfactory strength resistance. Strength after curing did not present good results, but the reduction was not affected.

According to the literature, the increase of the basicity increases the *liquidus* temperature of the slag and it decreases the loss of manganese in the slag. Therefore, with increasing the *liquidus* temperature and using the self-reducing process it is expected to make a high carbon ferro-manganese compound using only the Urucum manganese ore.

The pellets were analyzed with Scanning Electron Microscope coupled with EDS analyses. In the pellets with basicity 2.6 there was metal phase with a composition close the commercial High Carbon Ferro-Manganese alloy and the loss of manganese in the slag was lower in the higher basicity, confirming the hypothesis.

Key words: self-reduction; manganese; ferro-manganese

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 O MANGANÊS	1
1.2 FERRO LIGAS DE MANGANÊS	2
1.3 OBJETIVOS	2
1.4 JUSTIFICATIVA	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 O MANGANÊS	5
2.1.1 O manganês no mundo.....	5
2.1.2 O manganês no Brasil.....	6
2.2 A INDÚSTRIA DE FERRO LIGAS	7
2.2.1 Produção de ferro ligas no Brasil	7
2.2.2 Ferro Ligas de Manganês no Brasil	8
2.3 MINÉRIOS E MINERAIS	9
2.3.1 Principais minérios de manganês do Brasil.....	9
2.4 REDUTOR	13
2.4.1 Coque de Petróleo	13
2.5 AGLOMERANTES	14
2.5.1 Cimento Portland ARI (Alta Resistência Inicial)	15
2.6 PELOTIZAÇÃO	15
2.6.1 Propriedades dos materiais para pelotização.....	16
2.7 TERMODINÂMICA.....	16
2.8 REDUÇÃO DIRETA VIA PELOTAS AUTO-REDUTORAS	22
2.7.1 Auto-redução de minérios de manganês	23
3. MATERIAIS E MÉTODOS	25
3.1. PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS	25

3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS	26
3.2.1 Minério de manganês de Urucum	26
3.2.2 Cimento Portland Alta Resistência Inicial (ARI)	29
3.2.3 Coque de Petróleo	29
3.2.4 Cal Hidratada	30
3.2.5 Gás Argônio	30
3.2.6 Alumina.....	31
3.2.7 Cadinho de aço inoxidável.....	31
3.2.8 Cadinho de grafita	32
3.3 PELOTIZAÇÃO	32
3.3.1 Mistura a Pelotizar	33
3.3.2 Fabricação das Pelotas.....	34
3.3.3 Resistência à Compressão.....	36
3.4 REDUÇÃO DAS PELOTAS.....	37
3.4.1 Ensaios entre 1300°C e 1400°C.....	38
3.4.2 Ensaio a 1500°C.....	39
4. RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO	41
4.1 RESULTADO DA PELOTIZAÇÃO	41
4.1.1 Resistência à Compressão.....	41
4.2 ENSAIOS DE REDUÇÃO	42
4.2.1 Ensaio de umidade	42
4.2.2 Ensaio de aquecimento à 700°C	42
4.2.2.1 Perda de massa no aquecimento	43
4.2.2.2 Resistência à compressão das pelotas após o aquecimento	43
4.2.3 Ensaios de redução entre 1300°C até 1400°C	43
4.2.4 Ensaio de redução à 1500°C.	47
4.2.5 Análise do microscópio eletrônico	48
4.2.5.1 Redução da pelota tipo 1	49
4.2.5.2 Pelota tipo 2 – 11% de cimento	50
4.2.5.3 Pelota tipo 3 – 7% cimento e 5% cal hidratada	53
4.2.5.4 Comparação entre as reduções das pelotas tipo 1, 2 e 3 à 1300°C	55
4.2.5.5 Pelota tipo 4 – 7% de cimento e 15% de cal hidratada	56
4.2.6 Análise por difração de raio X	64
SUMÁRIO	67

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Consumo de manganês no mundo ⁽¹⁾	1
Figura 2 - Consumo de manganês no Brasil ⁽²⁾	7
Figura 3 - Produção brasileira de ferro ligas ⁽⁷⁾	8
Figura 4 - Produção de ferro ligas de manganês no Brasil ⁽⁷⁾	9
Figura 5 - Digrama binário Mn-O ⁽¹⁴⁾	17
Figura 6 – Temperatura de redução dos óxidos de ferro e de manganês.....	19
Figura 7 - Diagrama binário Mn-C ⁽¹⁶⁾	19
Figura 8 - Variação da temperatura "liquidus" da escória com a basicidade ⁽¹⁹⁾	20
Figura 9 - Moinho de rolos paralelos (a) e vaso do moinho de bolas (b).	25
Figura 10 - Minério de manganês utilizado	28
Figura 11 - Cadiño de aço inoxidável utilizado nos ensaios.....	31
Figura 12 - Desenho esquemático do cadiño de grafita (a) e vista de topo (b).....	32
Figura 13 - Diagrama ternário CaO-SiO ₂ -MnO ⁽³⁵⁾ com as basicidades das escórias das pelotas.	34
Figura 14 - Estufa de esterilização	35
Figura 15 - Misturador Turbula.	36
Figura 16 - Máquina de tração e compressão EMIC (a) com a célula de carga utilizada (b).....	36
Figura 17 - Equipamento utilizado para medir umidade.	38
Figura 18 - Forno de resistência com atmosfera controlada.	39
Figura 19 - Forno de indução (a) com gerador de freqüência (b) e torre de resfriamento (c).	40

Figura 20 - Pelotas com 6,5% de cimento antes (a) e depois do aquecimento (b) de 5 minutos à 700°C.....	42
Figura 21 - Aspectos visuais de uma pelota tipo 2 aquecida à 700°C por 5 minutos e reduzida à 1400°C por 5 minutos. 1 – Pelota e 2 – alumina.....	44
Figura 22 – Perda de massa da pelota tipo 4 em função do tempo de redução à 1400°C.....	46
Figura 23 - Aspectos visuais das pelotas tipo 4 reduzidas em diferentes tempos à 1400°C.....	47
Figura 24 - Pelota tipo 4 reduzida por 5 minutos à 1500°C em forno de indução.....	47
Figura 25 - Centro de uma pelota tipo 1, aquecida por 5 minutos à 700°C e reduzida por 5 minutos à 1300°C. A figura (a) com 200x de aumento e (b) com 1000x de aumento.....	49
Figura 26 - Pelota tipo 2 aquecida à 700°C por 5 minutos e reduzida à 1300°C por 5 minutos com 200x de aumento.....	51
Figura 27 - Pelota tipo 2 aquecida à 700°C por 5 minutos e reduzida à 1300°C por 5 minutos. Aumento de 1000x em (a) e de 4000x em (b). 1- fase metálica, 2 – óxido rico em manganês e 3 – escória.....	52
Figura 28 - Pelota tipo 3 com aumento de 200x.....	53
Figura 29 - Pelota tipo 3 com 400x de aumento. 1- fase metálica, 2 – óxido rico em manganês e 3- escória.....	54
Figura 30 - Cavidade de uma pelota tipo 3 com 800x de aumento. 1 – partícula de minério, 2 – partícula de coque e 3 – fase metálica.....	55
Figura 31 - Pelota tipo 4 após 1 minuto à 1400°C, no centro da pelota (a) e na superfície (b).....	57
Figura 32 - Centro de uma pelota tipo 4 com 1 minuto com 500x de aumento. 1 – fase rica em ferro, 2 – óxido rico em manganês, 3 – coque, 4 – cal hidratada e 5 – minério.....	57
Figura 33 - Superfície de uma pelota tipo 4 reduzida à 1400°C por 1 minuto com 2000x de aumento.....	58
Figura 34 - Centro e a superfície de uma pelota tipo 4 com 5 minutos à 1400°C.	59

Figura 35 - Aumento de 1600x em uma pelota tipo 4 com 5 minutos à 1400°C, no centro.....	59
Figura 36 - Região central e superficial respectivamente de uma pelota tipo 4 com 10 minutos à 1400°C. 1 – fase metálica e 2 – escória.....	60
Figura 37 - Região central de uma pelota tipo 4 com 1 minuto (a), 5 minutos (b) e 10 minutos (c) à 1400°C.....	61
Figura 38 - Pelota tipo 4 com 5 minutos de redução (a) e com 10 minutos (b).....	63
Figura 39 - Análise por difração de raio X das fases presente na pelota tipo 4 com 10 minutos de redução.	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Produção e reserva de manganês no mundo ⁽²⁾	6
Tabela 2 - Principais minas de manganês do Brasil ⁽⁶⁾	6
Tabela 3 - Principais minerais de manganês ⁽²⁾	10
Tabela 4 - Principais minerais das minas de manganês do Brasil ⁽²⁾	11
Tabela 5 - Composições químicas típicas das principais minas brasileiras ⁽²⁾	11
Tabela 6 - Relação entre o teor de manganês e o teor de ferro.....	12
Tabela 7 - Elementos relevantes dos minérios.....	12
Tabela 8 - Análise imediata de carvão vegetal e de um coque de petróleo ⁽⁸⁾	14
Tabela 9 - Análise granulométrica do minério de Urucum.....	26
Tabela 10 - Composição química do minério de Urucum.	27
Tabela 11 - Análise do minério de Urucum por difração de raio X ⁽²¹⁾	28
Tabela 12 - Composição química do Cimento Portland ARI.	29
Tabela 13 - Composição química do coque de petróleo (análise imediata)	29
Tabela 14 - Análise granulométrica do coque de petróleo.	30
Tabela 15 - Composição química da cal hidratada	30
Tabela 16 - Composição das pelotas dos experimentos.....	33
Tabela 17 - Resistência à compressão das pelotas estudadas após 7 dias de cura.....	42
Tabela 18 - Perda de massa no aquecimento para os 3 tipos de pelotas após secagem a 140°C por 120 minutos.	43
Tabela 19 - Resistência à compressão dos 3 tipos de pelotas após a secagem	43
Tabela 20 - Composições que resistiram e não resistiram aos ensaios à 1300°C, 1350°C e 1400°C.....	45

Tabela 21 - Perda de massa das composições tipo 1, 2 e 3 após aquecimento e redução à 1300°C.....	45
Tabela 22 - Composição química por EDS dos pontos indicados a figura 25b.....	50
Tabela 23 - Composição por EDS dos pontos indicados na figura 27a.....	53
Tabela 24 - Composição química por EDS dos pontos indicados na figura 29.....	54
Tabela 25 - Composições das pelotas tipo 1, 2 e 3.....	56
Tabela 26 – Análise química por EDS das partículas da figura 32.	58
Tabela 27 - Composição química por EDS dos pontos indicados na figura 35.....	60
Tabela 28 - Composição química por EDS dos pontos indicados na figura 36.....	61
Tabela 29 - Composição química por EDS da pelota tipo 4 reduzida por 1, 5 e 10 minutos à 1400°C referentes às figuras 32, 35 e 36 respectivamente.....	62
Tabela 30 – Compostos identificados em análise por difração de raio X.....	65

1. INTRODUÇÃO

1.1 O MANGANÊS

O manganês é o décimo segundo elemento mais abrangente na crosta terrestre, sendo que a indústria siderúrgica é a principal consumidora. De todo manganês produzido no mundo, 90% dele é consumido na indústria siderúrgica, como apresentado na figura 1. Ele é o principal elemento de liga dos aços, aparecendo em todas as especificações, sendo utilizado como desoxidante na forma de minério ou de ferro liga e até hoje não há substituto para ele ⁽¹⁾.

Outros usos do manganês são:

- Produção de micronutriente para a agropecuária;
- Produção de fungicidas;
- Elemento de liga para cobre e o alumínio;
- Fabricação de pilhas⁽²⁾.

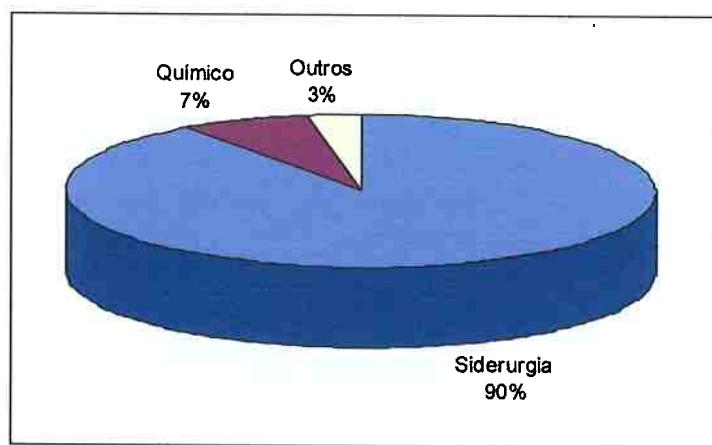


Figura 1 - Consumo de manganês no mundo⁽¹⁾.

1.2 FERRO LIGAS DE MANGANÊS

Segundo a United States Geological Survey⁽³⁾ (USGS), estima-se que em 2004 foram produzidas 25.500 mil toneladas de ferro ligas no mundo, sendo que as ligas de ferro manganês e de ferro sílico manganês representam 40% do total.

A produção de ferro ligas de manganês de alto, médio e baixo carbono em 2004 foi de 4.304 mil toneladas no mundo e no Brasil foi de 149 mil toneladas, representando 3,4% da produção mundial. O principal produtor mundial de ferro manganês é a China, responsável por 35% da produção mundial.

Comercialmente há quatro tipos de ferro ligas de manganês: ferro manganês alto carbono, ferro manganês médio carbono, ferro manganês baixo carbono e o ferro sílico manganês. Normalmente as ferro ligas de médio e baixo carbono e a ferro sílico manganês são produzidas à partir do ferro manganês alto carbono, e por isso é importante desenvolver melhores formas de produzir o ferro manganês alto carbono.

1.3 OBJETIVOS

A produção de ferro manganês alto carbono atualmente é feita principalmente em fornos elétricos a arco (FEA) utilizando minério granulado ou sinterizado, com elevando consumo de energia elétrica. O FEA para produção de ferro manganês normalmente trabalha com temperaturas próximas de 1400°C.

Em busca de uma melhor alternativa para produzir o ferro manganês alto carbono tem-se estudado o uso de pelotas auto-redutoras ao invés do minério granulado ou sinterizado, obtendo maior velocidade de reação e maior produtividade.

A utilização de pelotas auto-redutoras depende de diversos fatores e o estudo do comportamento de uma pelota auto-redutora em temperatura elevada é apenas uma etapa para a produção de ferro manganês alto carbono.

O objetivo geral deste trabalho é estudar o efeito da temperatura "líquidus" da escória no comportamento de uma pelota auto-redutora de concentrado de manganês da mina de Urucum o que implica em estudar a redução da pelota em temperaturas elevadas, próximas à 1400°C.

Para atingir o objetivo geral, este será dividido nos seguintes objetivos específicos:

- Formular diferentes composições de pelotas auto-redutoras com escórias de diferentes temperaturas "líquidus";
- Verificar nas temperaturas estudadas se as resistências das pelotas são adequadas para a produção de ferro manganês;
- Analisar a velocidade da reação em cada temperatura para saber qual é a mais adequada;
- Comparar a recuperação de manganês em cada temperatura;
- Estudo da viabilidade de produção de ferro-manganês utilizando somente minério de Urucum.

1.4 JUSTIFICATIVA

A globalização tem exigido das empresas que se desenvolvam constantemente e se tornem cada vez mais competitivas. Nessa linha, a siderurgia tem testado diferentes alternativas para produzir aço com menor custo e melhor qualidade e o processo de auto-redução é apenas um deles.

O processo de produção de ferro-manganês em forno elétrico de arco submerso é conhecido como o de ocorrer de maneira lenta e com baixo rendimento metálico. Utilizando processos de auto-redução é possível fazer

com que a fase líquida se forme somente após a redução completa do manganês por reação gás-sólido.

Na redução via pelotas auto-redutoras é importante que a redução ocorra rapidamente e que a pelota mantenha a sua forma até que todo o manganês seja reduzido. Assim uma das soluções é trabalhar em altas temperaturas, acima de 1400°C, e a escória da pelota deve ter temperatura "líquidus" elevada.

Neste trabalho pesquisou-se a produção de ferro manganês alto carbono utilizando somente o minério de Urucum porque este minério provém da maior mina de manganês do Brasil. Trabalhar apenas com o minério de Urucum é um desafio, pois nas indústrias de ferro manganês ele é utilizado junto com minérios de outras minas na forma de blendas para corrigir a relação entre o teor de manganês e de ferro, basicidade e volume de escória, deficiências inerentes do minério de Urucum⁽⁴⁾.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O MANGANÊS

Pinturas rupestres indicam que o manganês começou a ser usado na Idade da Pedra, 17.000 anos atrás. Mais tarde, na Grécia antiga, o manganês foi utilizado na confecção de armas de ferro dos Espartanos e os Egípcios e Romanos o utilizou na coloração de vidros, uma técnica que é utilizada até hoje.

No entanto, o manganês foi considerado um elemento somente em 1771, pelo químico sueco Scheele e começou a ser utilizado na siderurgia a partir do século 19, quando um pesquisador alemão observou que o manganês aumenta a resistência mecânica do ferro sem diminuir a maleabilidade e a tenacidade.

O manganês é um metal pouco conhecido, no entanto, ele é o quarto metal mais utilizado em peso, atrás apenas do ferro, alumínio e do cobre e em 2004 foi produzido 29 milhões de toneladas do metal ⁽⁵⁾.

2.1.1 O manganês no mundo

As minas de manganês estão distribuídas no mundo sendo que as principais jazidas estão na Austrália, Gabão, Brasil e África do Sul, que suprem mais de 90% do mercado internacional. China e Índia têm reservas significativas, mas de baixa concentração.

O Brasil foi o 3º maior produtor de manganês do mundo em 2004, responsável por 11,8% da produção mundial com 1 360 mil toneladas e as reservas brasileiras de manganês, em torno de 130 000 mil toneladas, estão entre as maiores reservas do mundo, como se pode ver a tabela 1 com dados do Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM)⁽²⁾.

Tabela 1- Produção e reserva de manganês no mundo⁽²⁾.

Países	Produção (10 ³ t)			Reservas (10 ³ t)	
	2003 (r)	2004 (p)	%	2004 (p)	%
Brasil	1.286	1.346	11,8	131.632	2,5
África do Sul	1.600	1.800	15,7	4.000.000	77,5
Austrália	1.200	3.300	28,8	82.000	1,6
China	800	800	7,0	100.000	1,9
Gabão	870	1.300	11,4	160.000	3,1
Índia*	620	600	5,2	160.000	3,1
México	110	120	1,0	9.000	0,2
Ucrânia	880	880	7,7	520.000	10,1
Outros Países	834	1300	11,4
TOTAL	8.466	11.446	100	5.162.632	100

(r) Revisado, (p) Dados Preliminares

2.1.2 O manganês no Brasil

No Brasil, 95% do concentrado de manganês foi produzido por empresas coligadas da Companhia Vale do Rio Doce (CVRD) em 2005. A tabela 2 mostra a reserva de manganês das principais minas brasileiras em 1986, que não se alteraram significativamente.

Tabela 2 - Principais minas de manganês do Brasil⁽⁶⁾.

Mina	Estado	Reserva em 1986 (Mt)
Urucum	Mato Grosso do Sul	15,8
Buritirama e Azul	Pará	10,0
Serra do Navio	Amapá	5,8
Conselheiro Lafaiete - Ritápolis - Nazareno	Minas Gerais	5,7
Quadrilátero Ferrífero	Minas Gerais	5,1

Segundo a DNPM, o Brasil exportou aproximadamente 60% do concentrado de manganês que foi produzido em 2004. Da parte que foi consumida no mercado interno, como se pode ver na figura 2, 85% foi utilizado

na siderurgia, 10% foi utilizado para a fabricação de pilhas e 5% foi utilizado na indústria química principalmente na forma de permanganato de potássio.

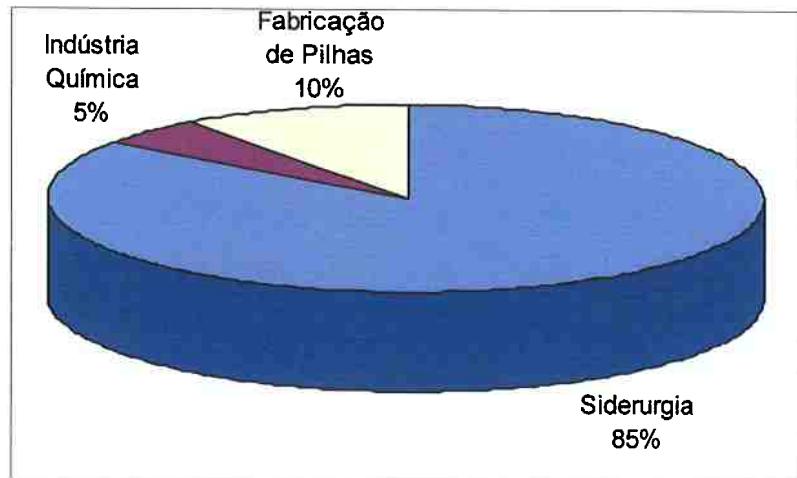


Figura 2 - Consumo de manganês no Brasil⁽²⁾.

2.2 A INDÚSTRIA DE FERRO LIGAS

Na indústria siderúrgica o manganês é adicionado ao ferro gusa ou ao aço como concentrado de minério ou na forma de ferro liga, sendo que a maior parte do manganês utilizado é na forma de ferro ligas, ressaltando a importância de se estudar novas formas de obter as ferro ligas de manganês.

2.2.1 Produção de ferro ligas no Brasil

A Associação Brasileira dos Produtores de Ferroligas e de Silício Metálico (ABRAFE) é uma entidade que representa os principais produtores de ferro ligas do Brasil. Através do anuário publicado pela entidade é possível analisar a produção de ferro ligas no país, como se pode ver na figura 3.

Pela figura 3 pode-se concluir que a produção nacional de todas as ferro ligas tem crescido nos últimos 4 anos, em especial as ferro ligas de manganês e de silício.

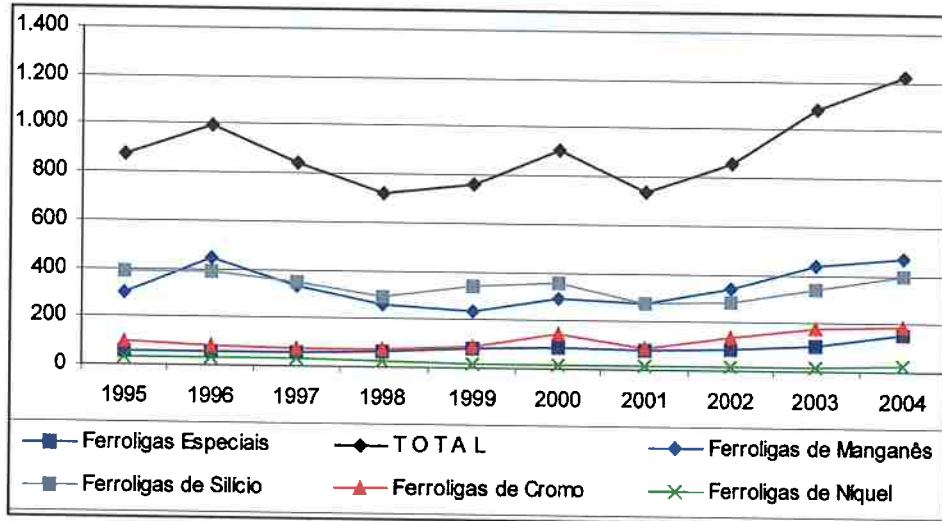


Figura 3 - Produção brasileira de ferro ligas⁽⁷⁾.

2.2.2 Ferro Ligas de Manganês no Brasil

Analisando as ferro ligas de manganês com mais detalhe, temos a figura 4 que mostra que dentre as ferro liga de manganês, a que teve maior crescimento nos últimos anos foi a de ferro sílico manganês, seguida pela produção de ferro manganês alto carbono.

Ferro sílico manganês é o principal desoxidante dos aços por ter na sua composição 2 fortes desoxidantes, o manganês e o silício, e a ação conjunta desses dois elementos obtém-se melhores resultados que eles sozinhos.

O fato do ferro sílico manganês ter sido produzido em maior quantidade que o ferro manganês alto carbono não diminui a importância deste último, pois

algumas empresas produzem o ferro sílico manganês à partir da escória gerada no processo da produção do ferro manganês alto carbono.

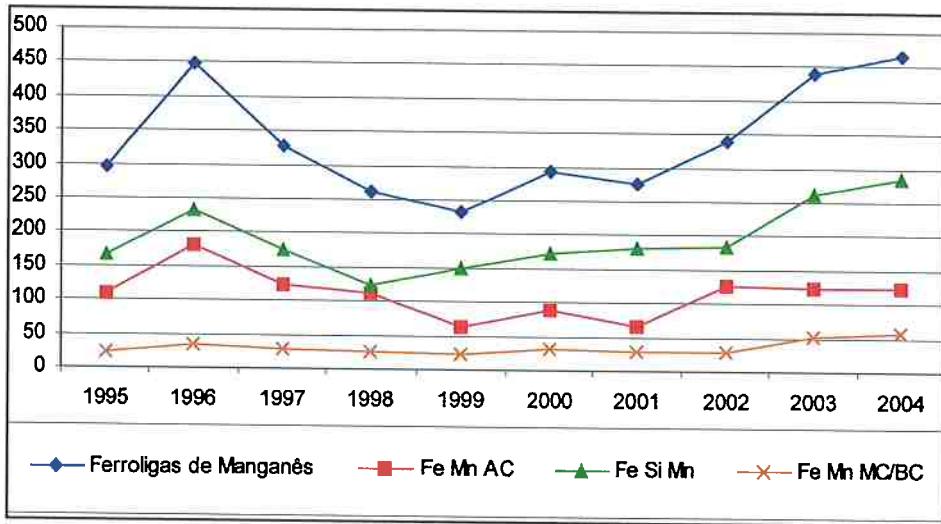


Figura 4 - Produção de ferro ligas de manganês no Brasil⁽⁷⁾.

2.3 MINÉRIOS E MINERAIS

O manganês é o décimo segundo elemento em abundância na crosta terrestre, mas raramente ele é encontrado em concentração suficiente para que sua extração seja economicamente viável. Ele nunca aparece sozinho como os metais nobres e normalmente está na forma de óxidos ou silicatos.

2.3.1 Principais minérios de manganês do Brasil

A tabela 3 apresenta os principais minerais de manganês e o teor de manganês típico em cada mineral e na tabela 4 estão os principais minerais dos minérios brasileiro que são o criptomelano, rodocrosita, psilomelano e pirolusita.

É importante observar que o principal mineral do minério de Urucum é o Criptomelano que possui potássio na sua estrutura. Análises químicas do minério indicam elevado teor de K₂O (aproximadamente 3,0%) que não é desejável quando se utiliza pelotas auto-redutoras, pois diminui a temperatura "líquidus" da escória. Na tabela 5, tem-se a composição química típicas dos minérios das principais minas de manganês do Brasil.

Tabela 3 - Principais minerais de manganês⁽²⁾.

Mineral	Composição Química Principal	Teor Mn Típico
Hausmanita	Mn ₃ O ₄	72,0
Pirolusita	MnO ₂	60,0 - 63,0
Criptomelano	KMn ₈ O ₁₆	Varia com teor de K
Psilomelano	BaMn ₈ O ₁₆ (OH) ₄	45,0 - 60,0
Bixbyita	Mn ₂ O ₃	30,0 - 40,0
Jacobsita	MnFe ₂ O ₄	23,8
Manganita	Mn ₂ O ₃ .H ₂ O	62,0
Litioforita	(Li.Al)MnO ₂ (OH)	Varia com água de hidratação
Tefroita	2MnOSiO ₂	54,3
Espessartita	3MnAl ₂ O ₃ SiO ₂	33,3
Rodocrosita	MnCO ₃	47,0
Rodonita	MnSiO ₃	42,0
Braunita	3Mn ₂ O ₃ MnSiO ₃	62,0
Pirocroita	Mn(OH) ₂	Varia com água de hidratação
Bementita	(Mn,Mg,Fe) ₆ SiO ₄ (O,OH) ₁₆	Varia com água de hidratação

Tabela 4 - Principais minerais das minas de manganês do Brasil⁽²⁾.

Minério	Localização	Mineral
Urucum	Corumbá, MS	Criptomelano
Carajás	Paraopebas, PA	Criptomelano e Pirolusita
Buritirama	Buritirama, PA	Criptomelano
Morro da Mina	Conselheiro Lafaiete, MG	Rodocrosita
Amapá	Serra do Navio, AP	Rodocrosita e Psilomelano

Tabela 5 - Composições químicas típicas das principais minas brasileiras⁽²⁾.

Tipo	Mn	Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	P	H ₂ O	Na ₂ O
Urucum (MT)	46,50	11,50	2,00	1,80	0,20	0,10	0,18	3,80	0,35
Serra do Navio (Amapá)	47,30	6,60	2,40	4,70	n.d.	n.d.	0,08	1,41	0,13
	59,50	4,40	2,50	5,30	n.d.	n.d.	0,08	1,00	0,14
Morro da Mina (MG)	40,00	3,00	21,00	7,00	5,00	4,00	n.d.	n.d.	n.d.
	30,00	2,50	18,00	6,00	4,00	3,00	n.d.	n.d.	n.d.
Maraú (BA)	37,00	6,00	7,50	11,00	n.d.	n.d.	0,07	n.d.	n.d.
Azul (PA)	39,50	6,00	5,00	12,80	0,20	0,12	0,07	1,60	n.d.
S.J.Aliança (GO)	43,20	6,80	6,20	4,40	n.d.	n.d.	0,15	n.d.	n.d.

Quando se analisa um minério de manganês é importante observar a relação entre o teor de manganês e o teor de ferro presente, pois indica se o minério é adequado para a produção de ferro manganês nas composições especificadas. A tabela 6 apresenta a relação entre o teor de manganês e de ferro dos diferentes minérios.

Para a produção de ferro manganês é desejável uma relação entre manganês e ferro maior que 5, pois uma liga ferro manganês alto carbono deve

ter mais que 75% de manganês e a perda de manganês na escória é sempre maior que a perda de ferro.

Da tabela 6, pode-se observar que o minério de Urucum tem uma baixa relação entre manganês e ferro, por isso nas indústrias faz-se a blenda deste minério com outros com menores teores de ferro.

Tabela 6 - Relação entre o teor de manganês e o teor de ferro.

Tipo	Mn	Fe	Mn/Fe
Urucum (MT)	46,50	11,50	4
Serra do Navio (Amapá)			
i. Minério	47,30	6,60	7
ii. Pelotas	59,50	4,40	14
Morro da Mina (MG)			
i. Carbonático calcinado	40,00	3,00	13
ii. Carbonático não calcinado	30,00	2,50	12
Maraú (BA)	37,00	6,00	6
Azul (PA)	39,50	6,00	7
S.J.Aliança (GO)	43,20	6,80	6

Outra informação importante da análise química é o teor dos elementos que formarão a escória e que podem aumentar o consumo de energia elétrica, como a alumina e a sílica. O minério de Urucum tem a vantagem de ter baixos teores de sílica e alumina, porém tem um elevado teor de fósforo e de umidade, mas que não comprometem o processo, como indicado na tabela 7.

Tabela 7 - Elementos relevantes dos minérios.

Tipo	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P	H ₂ O
Urucum (MT)	2,00	1,80	0,18	3,80
Serra do Navio (Amapá)				
i. Minério	2,40	4,70	0,08	1,41
ii. Pelotas	2,50	5,30	0,08	1,00
Morro da Mina (MG)				
i. Carbonático calcinado	21,00	7,00	n.d.	n.d.
ii. Carbonático não calcinado	18,00	6,00	n.d.	n.d.
Maraú (BA)	7,50	11,00	0,07	n.d.
Azul (PA)	5,00	12,80	0,07	1,60
S.J.Aliança (GO)	6,20	4,40	0,15	n.d.

Os minérios com altos teores de sílica (SiO_2) são recomendados para a produção da liga ferro sílico manganês, assim como a escória de alguns processos de produção de ferro-manganês. Vale lembrar que quanto maior o volume de escória, maior é o consumo de energia elétrica que é gasta para aquecer a carga do forno.

2.4 REDUTOR

Os principais redutores utilizados na indústria siderúrgica atualmente são o carvão vegetal e o carvão mineral coqueificável. No entanto a produção de aço tem aumentado e a oferta de carvão mineral coqueificável não tem aumentado na mesma proporção. Assim o preço do carvão mineral coqueificável tem aumentado ultimamente e muitas empresas têm buscado de novos combustíveis e redutores para a indústria siderúrgica. Seguindo esta tendência, este trabalho utilizou o coque de petróleo, que é um subproduto do petróleo que representa aproximadamente de 5% a 10% do petróleo que entra na refinaria.

A utilização de coque de petróleo na indústria siderúrgica é recente e por isso ainda não há muitos estudos sobre este material. Algumas empresas têm utilizado este redutor injetando-o em ventaneiras de alto forno e até 20% na mistura com carvão metalúrgico durante a coqueificação..

2.4.1 Coque de Petróleo

Comparando o coque de petróleo com o carvão vegetal e com o coque metalúrgico, o primeiro tem menor teor de cinzas, porém apresenta teor de enxofre maior que o carvão vegetal, como descrito no trabalho de Beneduce et al⁽⁸⁾ (tabela 8).

Tabela 8 - Análise imediata de carvão vegetal e de um coque de petróleo⁽⁸⁾.

	Carvão Vegetal	Coque de Petróleo*
Carbono Fixo	90,9	99,5
Cinzas	3,8	0,1
Voláteis	5,3	0,4
Enxofre	nd	0,7
Umidade	0,7	0,3
<small>*Desvolatilizado</small>		

Beneduce et al estudou a reatividade do carvão vegetal, do coque de petróleo e de outros materiais carbonáceos por dois métodos: com um fluxo de gás CO₂ à 900/1000/1100°C e reagindo com minério de ferro à 900°C. Nos dois métodos o carvão vegetal apresentou uma reatividade maior que do coque de petróleo, sendo que com fluxo de CO₂ a energia de ativação aparente do carvão vegetal é de 16 kcal/mol e do coque de petróleo é de 38 kcal/mol.

Estes resultados são um indicativo do que pode acontecer no caso de utilizar estes redutores com minério de manganês, porém são insuficientes por que a redução dos óxidos de manganês para a produção de ferro manganês ocorrem em temperaturas maiores, acima de 1200°C.

Nestas temperaturas não há estudos sobre a reatividade dos redutores com óxidos de manganês, mas NAFZIGER⁽⁹⁾ estudou a reatividade destes redutores em altas temperaturas com minério de cromo.

Com base nestes trabalhos é de se esperar que o coque de petróleo seja menos reativo que o carvão vegetal nas temperaturas em que o minério de manganês será ensaiado.

2.5 AGLOMERANTES

A aglomeração de pelotas pode ocorrer de duas maneiras: à frio ou à quente. Pelotas aglomeradas à quente são basicamente compostas por minério com um pouco de carvão que são queimadas provocando uma sinterização

entre as partículas da pelota. Embora este tipo de aglomeração proporcione uma boa resistência à compressão à pelota, a temperatura de sinterização é em torno de 1300°C e por isso não é possível produzir pelotas auto-redutoras por pelotização com este processo.

Dessa forma para a produção de pelotas auto-redutoras é necessário que a aglomeração seja à frio e assim tem-se estudado o uso de cimento Portland ARI⁽¹⁰⁾, cal⁽¹⁰⁾, bentonita⁽¹¹⁾, escória de alto-forno⁽²⁾ e outros compostos para esta finalidade.

2.5.1 Cimento Portland ARI (Alta Resistência Inicial)

A utilização do cimento Portland tem sido considerada uma alternativa viável e diversos trabalhos têm utilizado-o como aglomerante. Takano¹⁰ estudou a cura de pelotas auto-redutoras com minério de ferro, carvão vegetal, carvão mineral e cimento Portland ARI. Uma das suas conclusões é que se deve utilizar um teor mínimo da ordem de 5 a 6% de cimento Portland ARI, pois a partir deste teor a resistência à compressão aumenta significativamente. Para o tempo de cura entre 7 e 10 dias com teores de 6 a 8% de cimento foi possível obter pelotas com resistência à compressão da ordem de 200 N/pelota.

Apesar do cimento proporcionar uma resistência à compressão adequada, é importante observar que Mourão¹² relatou que o uso de cimento Portland acelera a redução e também aumenta a probabilidade de ocorrer o inchamento catastrófico.

2.6 PELOTIZAÇÃO

A pelotização é um processo de aglomeração que visa a utilização de minérios ou rejeitos finos, com granulometria inferior a 0,149 mm (100 mesh). Existem dois métodos de pelotização, o mais utilizado é o processo à quente e

outro processo é a pelotização à frio. As vantagens da utilização de pelotas ao invés das outras espécies (minério bruto e sinterizado)⁽¹³⁾ são:

- Resistência mecânica e granulometria uniforme para alimentação direta no alto forno;
- Utilização de finos de minério;
- Pode ser facilmente manuseadas e transportadas devido a sua resistência mecânica.

2.6.1 Propriedades dos materiais para pelotização

Na pelotização as características dos materiais influenciam as propriedades finais das pelotas. Vale lembrar que é sempre desejável que as pelotas tenham alta resistência mecânica para que sejam fácil de manuseá-las. As principais propriedades são: granulometria, superfície específica, formato dos grãos, molhabilidade, umidade e composição mineralógica.

Existe uma regra geral que diz “quanto menor a partícula a pelotizar, maior é a resistência da pelota”⁽¹³⁾ e da mesma forma podemos entender a influência da superfície específica porque ela está relacionada com a granulometria. A molhabilidade aumenta a resistência a verde porque melhora o contato com a água, aumentando a interação entre as partículas.

Cada material tem uma umidade específica que deve ser levada em conta na pelotização e cada mineral tem uma forma e um tipo de superfície natural e por isso é importante saber a composição mineralógica.

2.7 TERMODINÂMICA

O manganês é um elemento que na natureza é encontrado na forma de óxido. Os principais óxidos de manganês são: Pirolusita (MnO_2), Hausmanita (Mn_3O_4), Bixbyita (Mn_2O_3) e Manganosita (MnO). Como veremos mais adiante,

os óxidos superiores de manganês se reduzem em temperaturas abaixo de 800°C e somente a Manganosita tem temperatura de fusão alta, próxima de 1800°C, como se pode ver no diagrama binário Mn-O apresentado na figura 5.

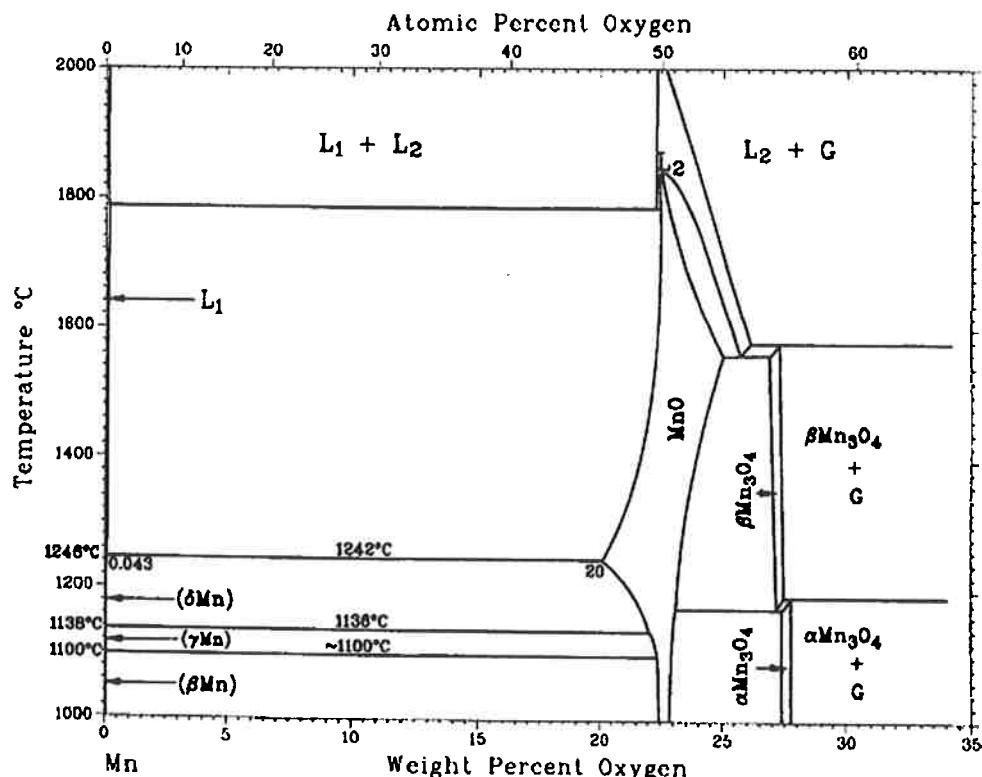


Figura 5 - Diagrama binário Mn-O⁽¹⁴⁾.

A redução do minério de manganês para produzir a liga ferro manganês começa com a redução dos óxidos superiores de manganês que em geral são reduzidos pelo gás CO ao invés do carbono sólido, e podem ser representadas pelas equações abaixo⁽²⁾.

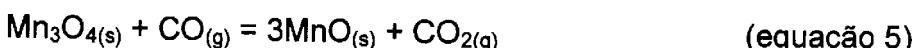




A redução do Mn_2O_3 é dada pela equação:



E a redução do Mn_3O_4



Como se pode ver na figura 6 redução dos óxidos superiores de manganês podem ocorrer em temperaturas menores que 600°C e com relação CO/CO₂ baixa. A figura 6 foi feita considerando a atividade unitária dos compostos sólidos.

A redução do FeO para ferro metálico também ocorre a aproximadamente 700°C como se pode ver na figura 6, e a equação dessa redução é dada por:



Em baixas temperaturas a manganosita também pode ser reduzida formando carboneto de manganês conforme a reação⁽¹⁵⁾:



Mas o carboneto de manganês dissolve na liga a aproximadamente 1250°C como se pode ver no diagrama binário Mn-C (figura 7).

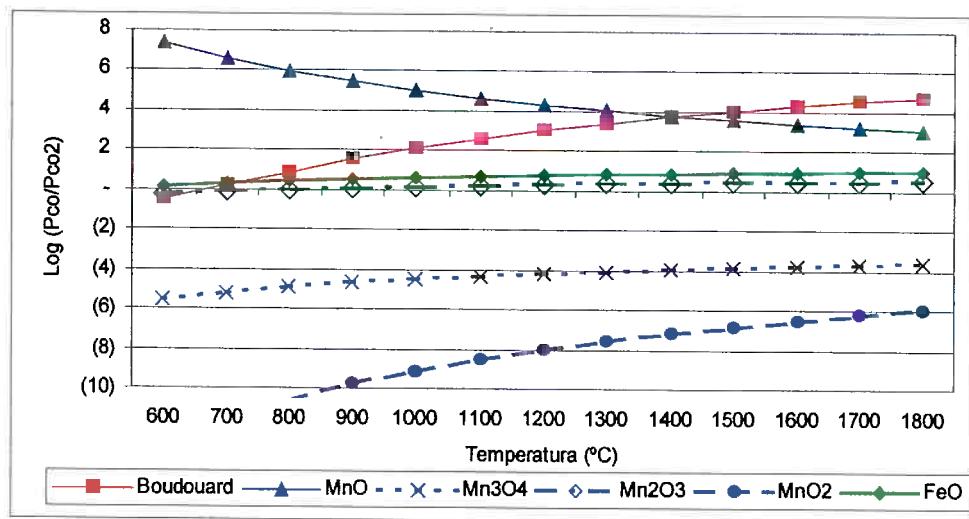


Figura 6 – Temperatura de redução dos óxidos de ferro e de manganês.

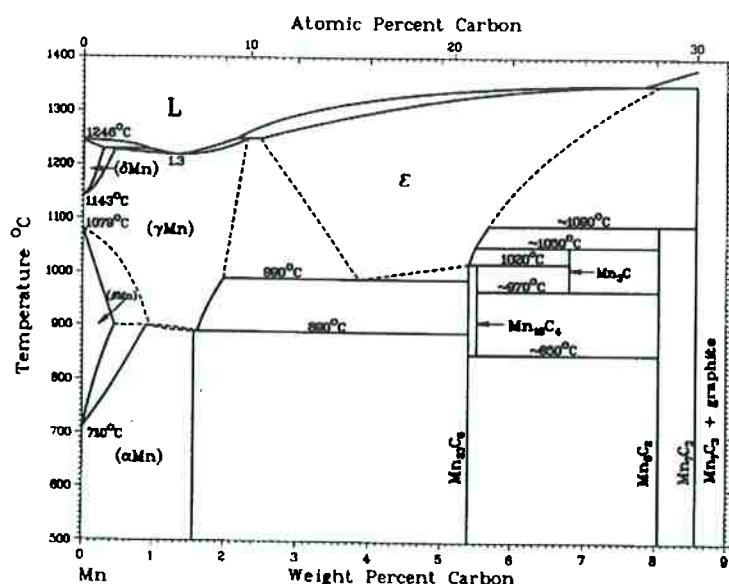


Figura 7 - Diagrama binário Mn-C⁽¹⁶⁾.

HOWAT¹⁷ e JOCHENS¹⁸ estudaram a atividade do MnO em escórias do processo de produção de ferro manganês alto carbono e Lúcio et al¹⁹ estudou a influência de diversas variáveis na temperatura "líquidus" da escória. Porém esta tarefa não é simples, pois a temperatura "líquidus" depende, dentre outras variáveis, da atividade do MnO na escória e do teor de Mn na liga e estes variam a todo momento.

Lúcio et al afirma que a temperatura "líquidus" da escória é da ordem de 1250°C na produção de ferro manganês alto carbono e existem fatores que influenciam a temperatura "líquidus":

"O composto inicialmente formado é um silicato de manganês, o que reduz a atividade do MnO, tornando sua redução mais difícil. A medida que a temperatura eleva-se, CaO é incorporado à escória, deslocando a sílica ligada ao MnO, aumentando a atividade do mesmo na escória, e facilitando a sua redução."

"Escórias de elevada basicidade possuem temperatura de fusão mais elevada"

O segundo mecanismo pode ser ilustrado pela figura 8

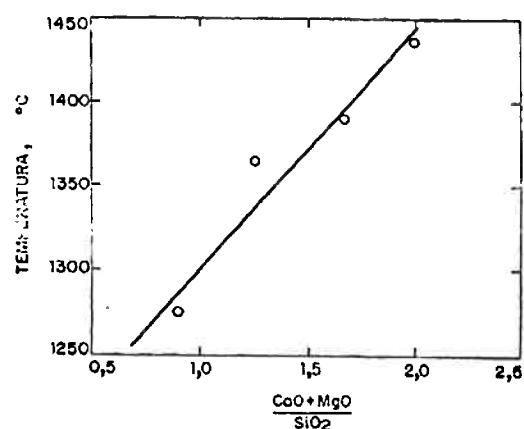
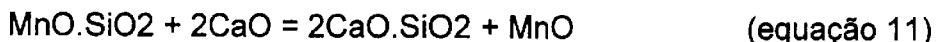


Figura 8 - Variação da temperatura "líquidus" da escória com a basicidade⁽¹⁹⁾.

RISS¹⁵ estudou a influência da CaO na redução do teor de MnO da escória, e representou o fenômeno pelas reações:



O aumento da basicidade diminui a perda de manganês para a escória e aumenta a temperatura líquidus da escória. No entanto, como normalmente adiciona-se CaO para aumentar a basicidade, aumenta-se o volume de escória e o consumo de energia elétrica. Se o forno trabalhar com a temperatura elevada, também aumenta a perda de manganês por volatilização.

A redução dos óxidos de manganês também pode ocorrer com o carbono sólido e ser representado pela equação 12.



Além do carbono sólido, o MnO sólido ou dissolvido numa escória pode ser reduzido pelo carbono dissolvido na ferro liga e assim promove o aumento do teor de manganês na ferro liga.



Essas são as principais reações envolvidas no processo de redução dos óxidos do minério de manganês para a produção de ferro manganês alto carbono.

2.8 REDUÇÃO DIRETA VIA PELOTAS AUTO-REDUTORAS

A redução direta baseia-se na redução do minério por redutor sólido ou gasoso, sem a fusão do produto. Dentre os processos de redução direta, a redução via pelotas auto-redutoras tem merecido esforços de vários países.

As vantagens do uso de pelotas auto-redutoras são⁽¹²⁾:

- Possibilidade de utilização de diversas fontes de ferro: finos de minério, resíduos de aciaria, resíduos piritosos usados, etc.;
- Possibilidade de utilização de diversas formas de carbono como redutor: carvões vegetais, carvões fósseis coqueificáveis ou não, carvão de biomassa, coque de petróleo, etc.;
- Possibilidade de aproveitamento de material fino gerado no manuseio de minério e carvão;
- Devido à fina granulometria, contato íntimo entre as partículas, e geração do gás internamente à mistura, pode-se prever consumo de redutor inferior e velocidade do processo maior em relação aos processos convencionais;
- Flexibilidade em relação ao equipamento de redução e/ou fusão das pelotas;
- O minério utilizado pode ter granulometria fina o que possibilita a sua maior concentração.

A redução via pelotas auto-redutoras possui inúmeras variáveis, mas as principais são: temperatura de redução, tipo e quantidade de redutor, composição e vazão dos gases da atmosfera de redução, tamanho da pelota, uso de adições.

Mourão estudou a redução via pelotas auto-redutoras de minério de ferro e concluiu que a redução do minério de ferro neste processo ocorre principalmente pelo gás CO e apenas uma pequena parte é reduzida pelo carbono sólido.

O uso de aditivos como CaO , Na_2CO_3 e K_2CO_3 aceleram a redução assim como o aumento da temperatura de redução, uso de pelotas menores, aumento da quantidade de redutor.

2.7.1 Auto-redução de minérios de manganês

A aplicação da auto-redução em minérios de manganês tem o intuito de aproveitar a rápida redução deste processo no minério, que exige temperaturas elevadas para a sua redução, para aumentar a produtividade. Da mesma forma que existem pesquisas para produzir ferro manganês alto carbono via auto-redução, também há pesquisas para produzir ferro cromo alto carbono²⁰.

Braga² fez experimentos simulando a redução via pelotas auto-redutoras de uma composição semelhante à carga que se utiliza comercialmente em fornos elétricos para produzir o ferro manganês alto carbono. Porém ele não se aprofundou nos ensaios em altas temperaturas, nas quais as pelotas fundiam. Como os óxidos de manganês só se transformam em manganês metálico em altas temperaturas, nos experimentos em baixa temperatura os teores de manganês metálico após a redução foram pequenos.

As pelotas auto-redutoras de Braga foram feitas com uma blenda de minérios de Urucum e de Itapira, carvão vegetal como redutor e cimento Portland ARI como aglomerante. As pelotas tinham basicidade em torno de 1,2.

Quando o minério de manganês é reduzido em fornos elétricos é necessário que o ferro e o manganês fundam em baixas temperaturas para que a reação metal-escória aconteça sem consumir muita energia elétrica. Assim trabalha-se com basicidades em torno de 1,2 que possuem menor temperatura “líquidus” da escória.

Neste trabalho somente o minério de Urucum foi utilizado e a basicidade da carga foi variada com o intuito de elevar a temperatura “líquidus” da escória. Quando se aplica auto-redução, a temperatura “líquidus” da escória deve ser

alta para que a pelota possa ser reduzida no estado sólido em temperaturas elevadas, nas quais as velocidades de reação são maiores.

Pelos experimentos de Braga⁽²⁾, pode-se observar que pelotas auto-redutoras de manganês com carvão vegetal reduzem rapidamente e antes de 2 minutos em temperaturas acima de 950°C ocorre de 70 a 90% da reação de redução.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Na parte experimental foram utilizados diversos equipamentos. Com o intuito de melhor descrever os equipamentos, as quatro etapas do trabalho serão descritas juntamente com os equipamentos utilizados e os métodos aplicados em cada etapa.

A parte experimental foi dividida em preparação dos materiais, caracterização dos materiais, pelotização e redução da pelota.

3.1. PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS

O minério de manganês de Urucum, cedido pela empresa Ferro-Ligas Maringá, continha pedaços de até um centímetro e por isso foi necessário utilizar um moinho de rolo antes do moinho de bolas para que o minério tivesse a granulometria desejada.

Os moinhos utilizados foram cedidos pelo Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo da Escola Politécnica da USP e foram os seguintes:



Figura 9 - Moinho de rolos paralelos (a) e vaso do moinho de bolas (b).

Moinho de rolos: Fabricante CIMAQ, com dois rolos paralelos (figura 9a).

Moinho de bolas, com bolas de aço: Fabricante CHIAROTTI, modelo de 5 litros (figura 9b).

O coque de petróleo, o cimento Portland ARI e a cal hidratada não precisaram passar por nenhum processo de cominuição porque já vêm com a granulometria adequada de seus produtores.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS MATERIAS-PRIMAS

As matérias-primas utilizadas foram minério de manganês, cimento Portland ARI, coque de petróleo e cal hidratada. Cada material exige métodos diferentes para ser caracterizado e estão descritos abaixo.

3.2.1 Minério de manganês de Urucum

Após a cominuição o minério foi peneirado com uma peneira da marca Bronzinox, com 200 mm de diâmetro, abertura da série US Tyler, com malha de 200 mesh. Então o material passante foi recolhido para ser utilizado neste trabalho.

O resultado da análise granulométrica está apresentado na tabela 9.

Tabela 9 - Análise granulométrica do minério de Urucum

malha (#)	Abertura (μm)	% massa ac. retida	% massa ac. passante
150	104	40,4	59,6
200	74	65,3	34,7
270	53	92,4	7,6
325	45	98,8	1,2
400	38	99,7	0,3
>400		100,0	0,0

O material passante também foi analisado quimicamente por meio de uma análise via úmida para determinar o teor de manganês, ferro e de óxidos presentes no minério. O resultado da análise está na tabela 10.

Elementos	%
Mn	42,00
Fe	12,60
Si (SiO ₂)	6,55
CaO	0,45
MgO	0,27
Al ₂ O ₃	2,00
K ₂ O + Na ₂ O	3,65
P	0,08

Tabela 10 - Composição química do minério de Urucum.

Em uma análise do minério de Urucum com um ensaio de difração de raio X, Góes e Silva⁽²¹⁾ mostraram que o minério de Urucum contém cristais de pirolusita além do criptomelano e hematita. A sílica presente em pequenas quantidades aparece na forma de quartzo. O resultado está ilustrado na tabela 11.

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais também foi utilizado para caracterizar o minério, com o intuito de observar a distribuição granulométrica, formato dos grãos do minério cominuído e também foi feita análises de EDS em algumas partículas do minério.

Na figura 10, pode-se observar que as maiores partículas do minério estão em torno de 100 micra e que as partículas estão recobertas por um pó fino de minério

Tabela 11 - Análise do minério de Urucum por difração de raio X⁽²¹⁾.

Composto	Fórmula
Criptomelano	KMn_8O_{16}
Hematita	Fe_2O_3
Pirolusita	MnO_2
Quartzo	SiO_2



Figura 10 - Minério de manganês utilizado

3.2.2 Cimento Portland Alta Resistência Inicial (ARI)

O aglomerante utilizado foi o cimento Portland tipo ARI (Alta Resistência Inicial). A composição química deste cimento está na tabela 12. A sua granulometria é 100% menor que 100 µm. A análise da granulometria foi efetuada no LCT (Laboratório de Caracterização Tecnológica) do Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo da Escola Politécnica da USP.

Tabela 12 - Composição química do Cimento Portland ARI.

Composto	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CaO(livre)	outros
% massa	2,78	19,05	64,30	4,92	0,55	2,63	0,73	0,04	1,01	3,99

3.2.3 Coque de Petróleo

O coque de petróleo utilizado neste trabalho foi fornecido pela UNIMETAL juntamente com a análise imediata (tabela 13). A análise granulométrica está na tabela 14 e foi efetuada no LCT (Laboratório de Caracterização Tecnológica) do Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo da Escola Politécnica da USP.

Tabela 13 - Composição química do coque de petróleo (análise imediata)

Componente	C fixo	Cinzas	Matéria volátil	Enxofre
Coque de petróleo (%massa)	88,8	0,4	10,8	0,8

Tabela 14 - Análise granulométrica do coque de petróleo.

Malha	Abertura (μm)	%massa ac. retida	%massa ac. Passante
100	147	0,00	100,00
150	104	0,19	99,81
200	74	23,76	76,24
270	53	72,26	27,74
400	38	97,88	2,12
-400		100,00	0,00

3.2.4 Cal Hidratada

A composição química elementar foi dada por análise de EDS, e então convertidos a seus compostos (tabela 15).

Tabela 15 - Composição química da cal hidratada

Composto	SiO_2	CaO	MgO	H_2O
% massa	4,04	57,48	31,60	6,9

3.2.5 Gás Argônio

O gás argônio tipo N47 foi fornecido pela empresa Oxigênio do Brasil S/A. A vazão deste gás usada em todos os experimentos deste trabalho foi de 2 l/min. O grau de pureza deste gás, segundo o fornecedor, é da ordem de 99,997% e as principais impurezas contidas são: $\text{H}_2\text{O} < 3 \text{ ppm}$; $\text{O}_2 < 2 \text{ ppm}$; $\text{C}_n\text{H}_m < 1 \text{ ppm}$. Análise Típica: $\text{N}_2 < 40 \text{ ppm}$.

3.2.6 Alumina

A alumina foi utilizada para que a pelota não tivesse contato com o cadiño de aço inoxidável. Sem a alumina entre o cadiño e a pelota, esta poderia ligar-se ao cadiño dificultando a sua remoção e por isso foi utilizada uma camada de aproximadamente dois milímetros de alumina entre os dois elementos.

A alumina utilizada é de grau analítico.

3.2.7 Cadiño de aço inoxidável

Trabalhar em altas temperaturas é sempre um desafio porque não há muitos materiais resistentes para esta condição de trabalho. Para solucionar esta questão utilizou-se um cadiño de aço inoxidável 304 que foi confeccionado manualmente no Departamento e desenvolvido por Alberto Eloy Anduze.

O cadiño ficou suspenso por um fio de uma liga níquel-cromo de um milímetro de diâmetro que normalmente é utilizado para resistência elétrica.



Figura 11 - Cadiño de aço inoxidável utilizado nos ensaios.

3.2.8 Cadinho de grafita

Os cadinhos para serem usados nos ensaios de redução acima de 1400°C foram fabricados por usinagem de tarugos redondos de grafita de elevada pureza, fornecida pela Egyper Carbon. As dimensões destes cadinhos são: diâmetro interno = 40 mm, externo = 60 mm; altura interna = 50 mm, externa = 70 mm. A figura 12 mostra o cadinho.

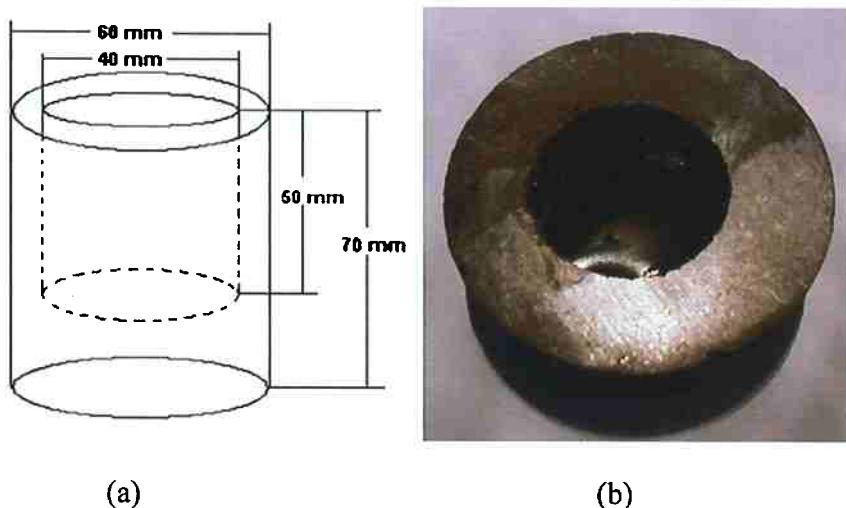


Figura 12 - Desenho esquemático do cadinho de grafita (a) e vista de topo (b).

3.3 PELOTIZAÇÃO

Por causa da dificuldade de moer o minério, não foi possível moer uma quantidade suficiente para utilizar um pelotizador para fazer as pelotas e assim as pelotas foram confeccionadas manualmente com tamanhos de aproximadamente 16 mm.

3.3.1 Mistura a Pelotizar

A mistura para fabricar as pelotas foi escolhida buscando uma temperatura de escória adequada de acordo com os diagramas ternários de óxidos disponíveis. A mistura levou em conta também a basicidade final da pelota, o teor de cimento necessário para que a pelota tenha uma resistência à compressão adequada e 10% de excesso de carbono para haver redução dos óxidos de manganês e de ferro.

As composições das pelotas e suas respectivas basicidades estão

3.3.1 Mistura a Pelotizar

A mistura para fabricar as pelotas foi escolhida buscando uma temperatura de escória adequada de acordo com os diagramas ternários de óxidos disponíveis. A mistura levou em conta também a basicidade final da pelota, o teor de cimento necessário para que a pelota tenha uma resistência à compressão adequada e 10% de excesso de carbono para haver redução dos óxidos de manganês e de ferro.

As composições das pelotas e suas respectivas basicidades estão apresentadas na tabela 16.

Tabela 16 - Composição das pelotas dos experimentos

Composição	Tipo 1	Tipo 2	Tipo 3	Tipo 4
% Minério	71,5	69,0	67,3	59,6
% Coque	22,0	21,0	20,7	18,3
% Cimento	6,5	11,0	7,0	7,0
% Cal Hidratada	0,0	0,0	5,0	15,0
Basicidade	0,8	1,1	1,4	2,6

O diagrama ternário $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{MnO}$ do Slag Atlas⁽³⁵⁾ (figura 13) nos fornece um indicativo da temperatura “líquidus” da escória. Pelo diagrama pode-se dizer que a pelota tipo 1, com basicidade próxima de 0,8, indicada pelo número 1 na figura, tem temperatura “líquidus” da escória entre 1300°C e 1500°C e a pelota tipo 2, com basicidade 1,1 também tem essa temperatura “líquidus” da escória.

A pelota tipo 3, de acordo com a figura 13, teria temperatura “líquidus” entre 1600°C e 1700°C e a temperatura “líquidus” mais elevada é a da pelota tipo 4, que é acima de 1700°C.

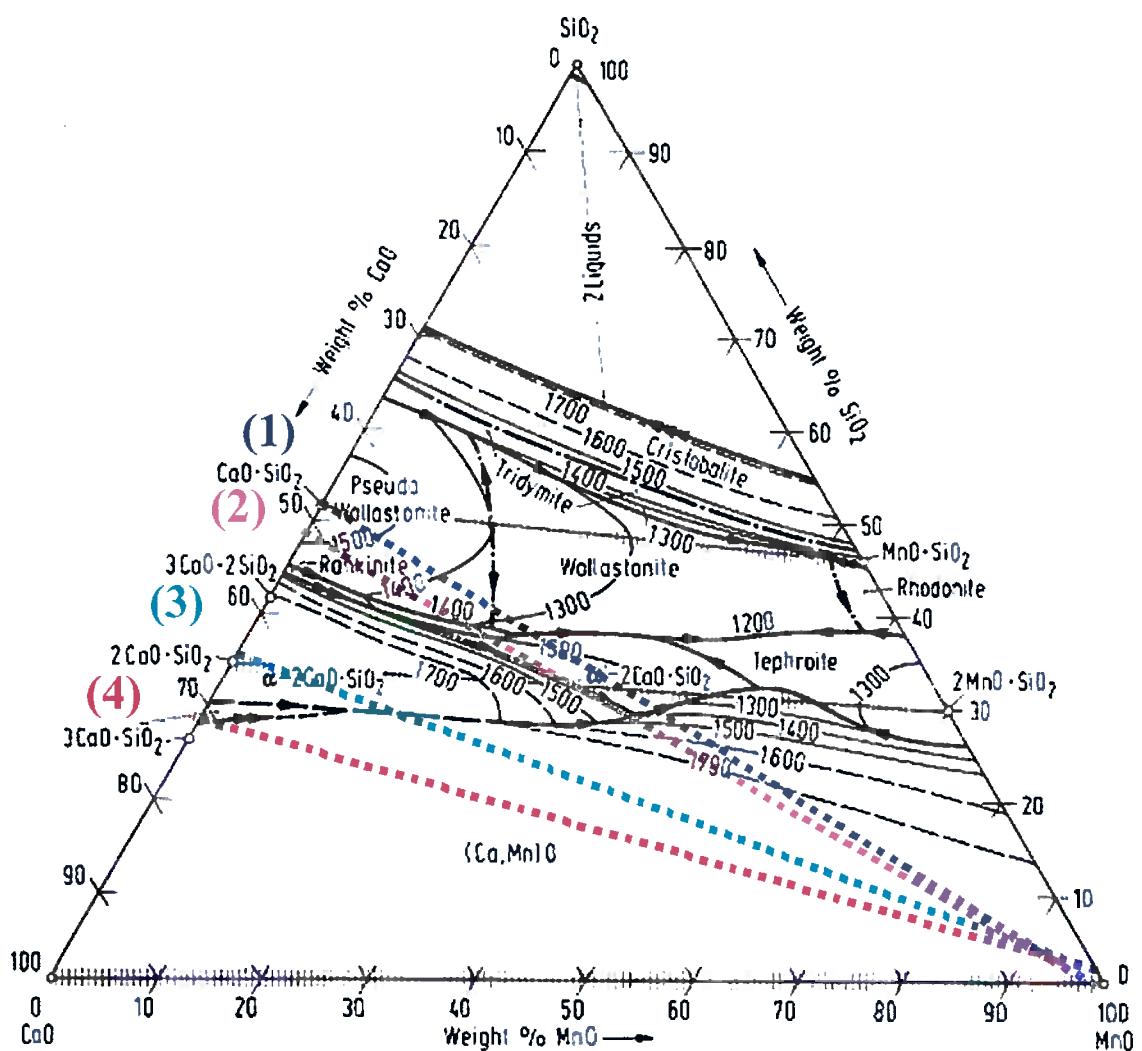


Figura 13 - Diagrama ternário CaO-SiO₂-MnO⁽³⁵⁾ com as basicidades das escórias das pelotas.

3.3.2 Fabricação das Pelotas

Para fabricar as pelotas, primeiro as matérias-primas foram secadas para retirar a umidade, para que esta não interferisse na pesagem. A secagem foi

feita no equipamento em uma estufa de secagem e esterilização da marca FANEM, modelo 315 SE (figura 14) por um período de uma hora à 120°C.

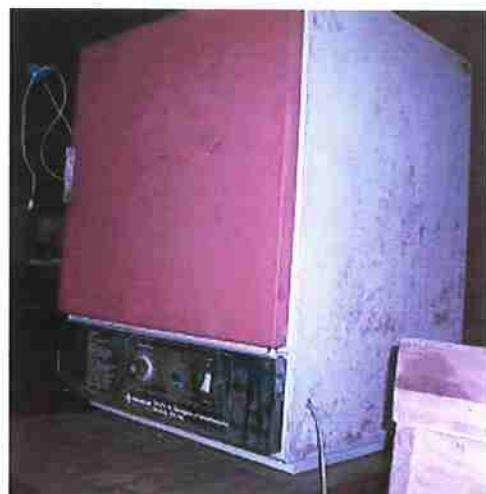


Figura 14 - Estufa de esterilização

Após secagem os materiais foram misturados em um misturador Turbula, figura 15, por trinta minutos.



Figura 15 - Misturador Turbula.

Depois o material foi pelotizado manualmente e as pelotas passaram por um processo de cura ao ar por 7 dias para que a pelota tivesse a resistência mecânica adequada para o seu manuseio.

3.3.3 Resistência à Compressão

Os ensaios de resistência à compressão foram feitos em uma máquina de ensaio de tração e compressão da marca EMIC (figura 16a), com capacidade máxima de 30 kN e foi utilizado uma célula de carga de 500 kg (figura 16b) para adequar a potência da máquina ao ensaio e obter a sensibilidade necessária para ensaiar as pelotas auto-redutoras.



Figura 16 - Máquina de tração e compressão EMIC (a) com a célula de carga utilizada (b).

3.4 REDUÇÃO DAS PELOTAS

Com o intuito de simular a produção de uma liga ferro-manganês com pelotas auto-redutoras foram feitos ensaios de redução em altas temperaturas. Nestes ensaios pode-se observar o comportamento das pelotas entre 1300°C e 1400°C. Foi feito um ensaio à 1500°C em um forno de indução, mas o resultado não foi satisfatório porque a pelota fundiu.

No início dos experimentos observou-se que as pelotas quando submetidas às temperaturas acima de 1300°C perdiam as suas formas iniciais e parecia que ocorria crepitação nelas. Por isso feito um estudo para medir a umidade que havia nelas no aparelho apresentado na figura 17. É um equipamento específico para medir umidade da marca OHAUS, modelo MB200.

Na medição da umidade, duas pelotas de cada composição foram desmanchadas para facilitar a liberação desta para obter dados mais precisos e o pó resultante foi submetido a um ciclo de 60 minutos à temperatura de 120°C.



Figura 17 - Equipamento utilizado para medir umidade.

3.4.1 Ensaios entre 1300°C e 1400°C

Os ensaios em temperaturas inferiores à 1400°C foram feitos em um forno à resistência da marca Lindberg/Blue de 6kW de potência e com resistência de carboneto de silício, indicado na figura 18. Na atmosfera controlada foi utilizado gás de argônio com vazão de 2 l/min.

Antes de serem reduzidas, as pelotas eram pesadas junto com o cadiño em uma balança de precisão da marca OHAUS, modelo Precision Plus que tem precisão em gramas de 3 casas decimais.

As pelotas foram inseridas no forno pela abertura superior dentro do cadiño de aço inoxidável, com uma camada de alumina entre a pelota e o fundo do cadiño para que esta não grudasse no cadiño.

Antes dos ensaios, o cadiño com alumina foi aquecido à 1000°C por 5 (cinco) minutos para retirar a umidade da alumina.



Figura 18 - Forno de resistência com atmosfera controlada.

Logo nos primeiros experimentos, foi observado que as pelotas quando eram submetidas às temperaturas elevadas bruscamente sofriam erupções gasosas que as desintegravam. Este problema poderia ser resultado da baixa permeabilidade da pelota ou da gaseificação da água de hidratação.

Para resolver o problema foi decidido fazer um aquecimento de 5 (cinco) minutos à 700°C para reduzir a saída de gases durante a etapa de redução.

Acabado o aquecimento, as pelotas foram submetidas à temperatura de 1400°C por 5 minutos e, mesmo passando por uma etapa de secagem, as pelotas continuaram se desintegrando. Por isso foram realizados ensaios à 1300°C, 1350°C e 1400°C para entender o fenômeno que ocorria nesta faixa de temperatura.

3.4.2 Ensaio a 1500°C.

Nesta temperatura foi feito somente um ensaio. Como o resultado não foi satisfatório a redução nesta temperatura não foi muito estudada. O ensaio à 1500°C foi realizado em um forno de indução de alta freqüência (figura 19a) de 30kW de potência com um gerador de freqüência indutiva da marca Inductotherm (figura 19b) e com uma torre de resfriamento por sistema de gotejamento de água na tubulação da marca Danfrio (figura 19c).

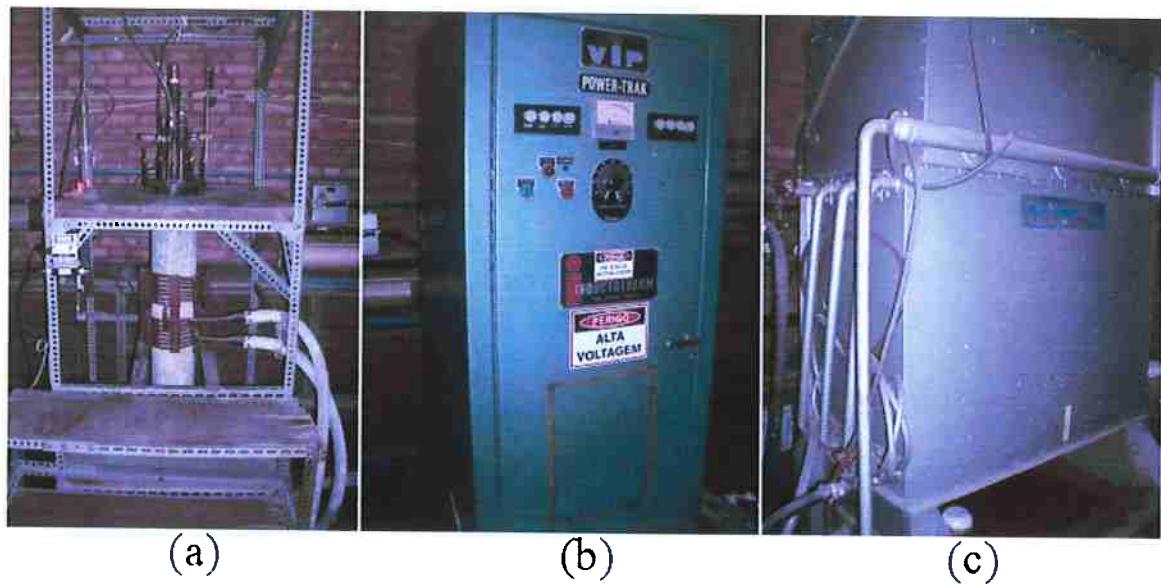


Figura 19 - Forno de indução (a) com gerador de freqüência (b) e torre de resfriamento (c).

4. RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

Os resultados foram divididos em duas partes. Na primeira parte estão os resultados da pelotização, que consiste nas resistências mecânicas a verde das pelotas.

A segunda parte é composta pelos ensaios de redução. Estão descritos os resultados do ensaio de umidade, do aquecimento à 700°C, da redução das pelotas à 1300°C e 1400°C, a análise das pelotas em microscopia eletrônica e finalmente a análise por difração de raio X de uma pelota reduzida à 1400°C por 10 minutos.

4.1 RESULTADO DA PELOTIZAÇÃO

4.1.1 Resistência à Compressão

A resistência à compressão das pelotas está na tabela 17. O resultado obtido foi abaixo do esperado, considerando que Nascimento Jr.⁽¹¹⁾ teve resultados superiores à 15 kgf com 10% de cimento após 7 dias de cura. Braga⁽²⁾ com 5,2 % de cimento ARI obteve resistência à compressão de 20 kgf e com 9,5% de cimento obteve 100 kgf após 3 dias. A resistência à compressão das pelotas foi prejudicada por causa da idade elevada do cimento Portland utilizado.

No entanto, como o principal mecanismo de endurecimento do cimento é por ligações de água de hidratação entre as partículas e este fenômeno é desfeito em altas temperaturas, acredita-se que a baixa resistência mecânica não tenha influenciado os ensaios de redução.

Tabela 17 - Resistência à compressão das pelotas estudadas após 7 dias de cura.

Tipo de Pelota	Resistência à Compressão (kgf)
1	2,25
2	2,82
3	3,68
4	3,77

4.2 ENSAIOS DE REDUÇÃO

4.2.1 Ensaio de umidade

A pelota tipo 1 e 2 perderam 0,8% de massa e a pelota tipo 3 perdeu 1%.

4.2.2 Ensaio de aquecimento à 700°C

As pelotas secas por 120 minutos a 140°C foram submetidas ao ensaio de aquecimento apresentaram pequenas trincas superficiais e mudança de cor como se pode ver na figura 20.

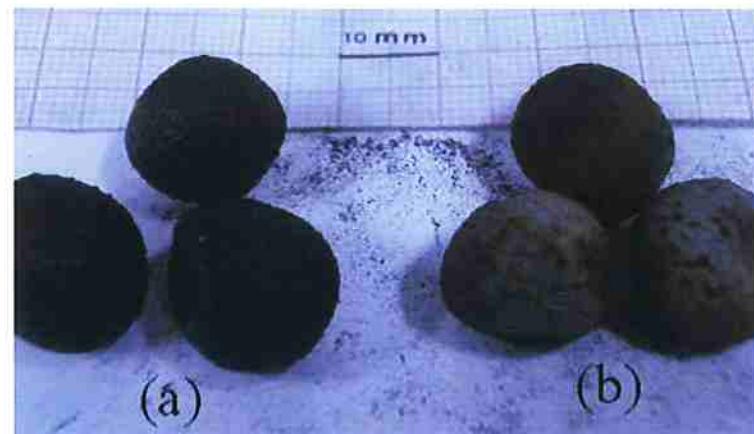


Figura 20 - Pelotas com 6,5% de cimento antes (a) e depois do aquecimento (b) de 5 minutos à 700°C.

4.2.2.1 Perda de massa no aquecimento

Com o aquecimento as pelotas perdiam mais de 10% da massa inicial sendo que a pelota tipo 2, que tinha maior teor de cimento, foi a que perdeu maior porcentagem de massa como se pode ver na tabela 18.

Tabela 18 - Perda de massa no aquecimento para os 3 tipos de pelotas após secagem a 140°C por 120 minutos.

Tipo de Pelota	Tempo	Temperatura	Perda de Massa
1	5 min	700°C	12,3%
2	5 min	700°C	15,7%
3	5 min	700°C	13,1%

4.2.2.2 Resistência à compressão das pelotas após o aquecimento

Como já se esperava o aquecimento diminuiu a resistência à compressão das pelotas e como elas já estavam frágeis inicialmente, os resultados foram insatisfatórios (tabela 19).

Tabela 19 - Resistência à compressão dos 3 tipos de pelotas após a secagem

Tipo de Pelota	Tempo	Temperatura	Resistência à Compressão (kgf)
1	5 min	700°C	0,12
2	5 min	700°C	0,51
3	5 min	700°C	0,23

4.2.3 Ensaios de redução entre 1300°C até 1400°C

A pelota tipo 1 continha 6,5% de cimento e a escória de menor basicidade, em torno de 0,8. Como era de se esperar ela não resistiu aos ensaios de 1350°C e de 1400°C, assim como a pelota tipo 2 que continha 11% de cimento e com basicidade 1,1. Estas basicidades estão próximas aos dos

experimentos de Braga que também obteve pelotas que fundiam em temperaturas 1350°C.

A figura 21 é a foto de uma pelota tipo 2 que fundiu e não manteve o formato inicial. A pelota está indicada com o número (1) e o número (2) é a alumina que foi colocada entre a pelota e o cadinho que eles não tivessem contato.

As pelotas tipo 3 e 4, a primeira com 7% de cimento e 5% de cal e a segunda com 7% de cimento e 15% de cal, se comportaram melhor em temperaturas acima de 1300°C. As pelotas tipo 3 resistiam aos ensaios de redução à 1350°C enquanto que somente as pelotas tipo 4 puderam ser ensaiadas à 1400°C.

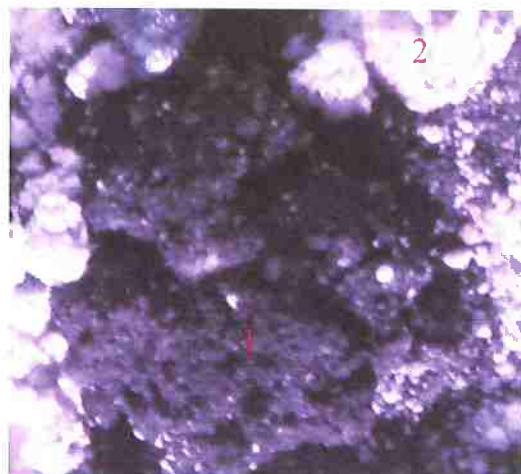


Figura 21 - Aspectos visuais de uma pelota tipo 2 aquecida à 700°C por 5 minutos e reduzida à 1400°C por 5 minutos. 1 – Pelota e 2 – alumina.

Tabela 20 - Composições que resistiram e não resistiram aos ensaios à 1300°C, 1350°C e 1400°C.

Temperatura (°C)	Composição			
	Tipo 1	Tipo 2	Tipo 3	Tipo 4
1300	Resistiram	Resistiram	Resistiram	Resistiram
1350	Não resistiram	Não resistiram	Resistiram	Resistiram
1400	Não resistiram	Não resistiram	Não resistiram	Resistiram

Como as pelotas tipo 1, 2 e 3 não podiam ser reduzidas à 1400°C elas foram estudadas à 1300°C e os resultados podem ser vistos na tabela 21. A perda de massa indicada na tabela é referente à perda após todo o ciclo, ou seja, após o aquecimento à 700°C por 5 minutos e à redução à 1300°C por 5 minutos.

Tabela 21 - Perda de massa das composições tipo 1, 2 e 3 após aquecimento e redução à 1300°C.

Tipo de Pelota	Aquecimento		Redução		
	Tempo	Temperatura	Tempo	Temperatura	Perda de Massa
1	5 min	700°C	5 min	1300°C	29,6%
2	5 min	700°C	5 min	1300°C	32,0%
3	5 min	700°C	5 min	1300°C	29,5%

As pelotas com 7% de cimento e 15% de cal foram estudadas detalhadamente por poder ser reduzida à 1400°C. Ela foi ensaiada com 0,5 minuto de redução até 30 minutos de redução e foi traçado o gráfico apresentado na figura 22. Como se pode ver na figura 22, com 5 minutos de redução foi possível obter uma fração de perda de massa um pouco acima de 90% e com 10 minutos obteve-se aproximadamente 100% da fração de perda de massa.

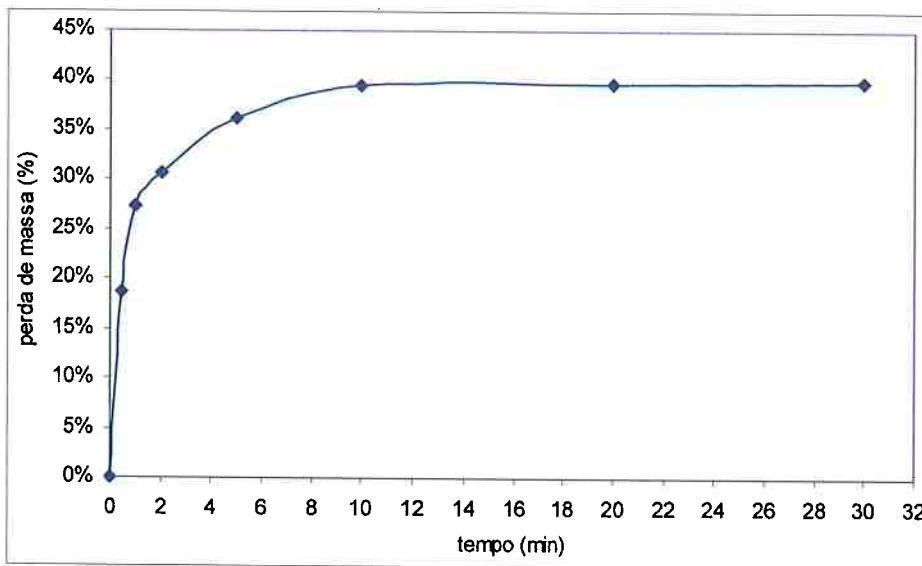


Figura 22 – Perda de massa da pelota tipo 4 em função do tempo de redução à 1400°C.

A velocidade de reação apresentada no ensaio está de acordo com os resultados de Braga², nos quais grande parte da redução ocorreu em menos de 2 minutos.

Além da velocidade de reação também observou-se que a pelota inchou do início até o primeiro minuto e após esse tempo ela apenas encolheu, este fenômeno está apresentado no figura 23.

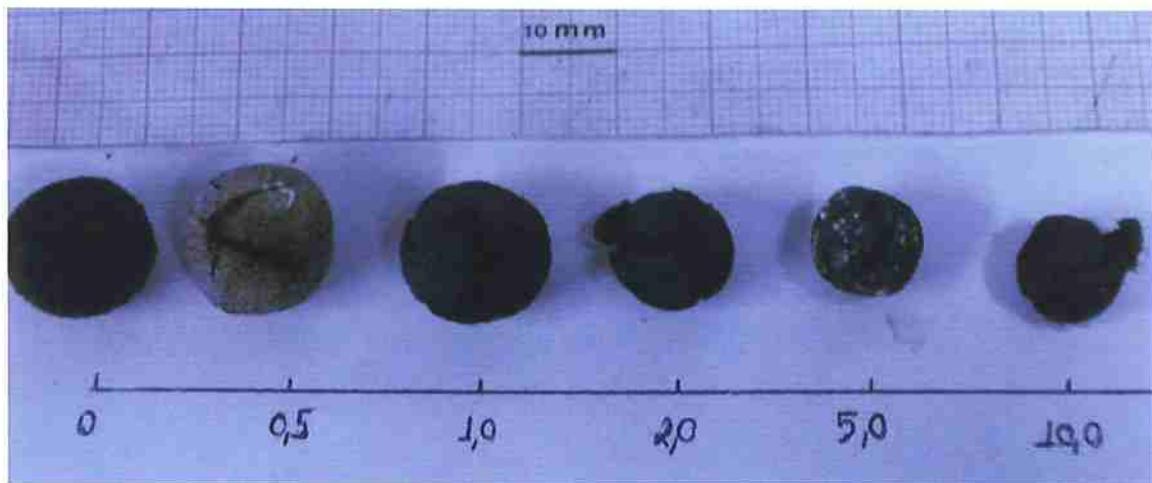


Figura 23 - Aspectos visuais das pelotas tipo 4 reduzidas em diferentes tempos à 1400°C.

4.2.4 Ensaio de redução à 1500°C.

Devido ao bom comportamento da pelota tipo 4 nos ensaios à 1400°C foi feita uma redução neste tipo de pelota no forno de indução à 1500°C, e o resultado está na figura 24. O resultado não foi satisfatório e por isso não foram feitos mais experimentos nesta temperatura.



Figura 24 - Pelota tipo 4 reduzida por 5 minutos à 1500°C em forno de indução.

4.2.5 Análise do microscópio eletrônico

A preparação das pelotas para análise no microscópio ótico e no microscópio eletrônico requer cuidados desde o manuseio até o polimento. Após a redução as pelotas ficaram frágeis e por isso não foram embutidas em baquelite e sim em resina epóxi.

A cura da resina durava aproximadamente 3 horas e após a cura o polimento foi feito com lixas de 100 mm até 6 micra. Visto que as pelotas são formadas por materiais particulados houve desprendimento de material durante o polimento e por isso há buracos nas amostras observadas nos microscópios.

O microscópio eletrônico de varredura foi utilizado para analisar os 4 tipos de pelotas. As pelotas tipo 4 foram analisadas mais detalhadamente. Foram analisadas as seguintes pelotas:

- Pelota tipo 1 (6,5% de cimento) aquecida à 700°C por 5 minutos e reduzida à 1300°C por 5 minutos;
- Pelota tipo 2 (11% de cimento) aquecida à 700°C por 5 minutos e reduzida à 1300°C por 5 minutos;
- Pelota tipo 3 (7% de cimento e 5% de cal hidratada) aquecida à 700°C por 5 minutos e reduzida à 1300°C por 5 minutos;
- Pelota tipo 4 (7% de cimento e 15% de cal hidratada) sem aquecimento e reduzida à 1400°C por 1 minuto;
- Pelota tipo 4 reduzida à 1400°C por 5 minutos;
- Pelota tipo 4 reduzida à 1400°C por 10 minutos.

As pelotas tipo 1, 2 e 3 foram analisadas somente no centro enquanto as pelotas tipo 4 foram analisadas no centro e na superfície.

4.2.5.1 Redução da pelota tipo 1.

As figuras 25a e 25b foram feitas pelo microscópio eletrônico, sendo que a figura 25b é um aumento da região destacada pelo quadrado amarelo.

Na figura 25b fez-se análises por EDS nos pontos destacados pelos números 1, 2, 3 e 4 e os resultados estão na tabela 22.

O ponto 1, na região mais clara da figura, é uma fase metálica rica em ferro e com um pouco de manganês, uma liga ferro manganês. Na região 2 apresenta um elevado teor de manganês com um pouco de oxigênio, silício, cálcio e carbono. Por ter uma cor acinzentada não se pode dizer que é uma fase metálica e sim uma região onde o manganês provavelmente está na forma de óxido.

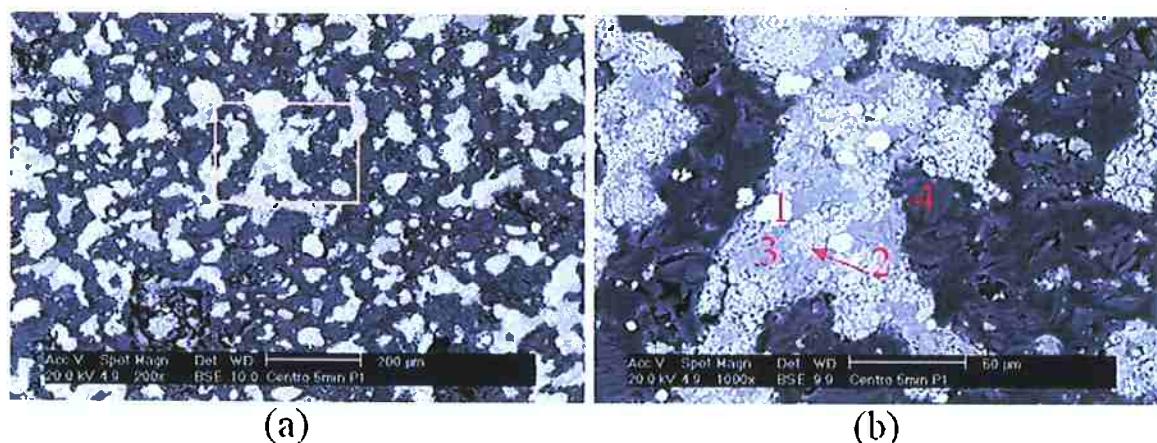


Figura 25 - Centro de uma pelota tipo 1, aquecida por 5 minutos à 700°C e reduzida por 5 minutos à 1300°C. A figura (a) com 200x de aumento e (b) com 1000x de aumento.

Tabela 22 - Composição química por EDS dos pontos indicados a figura 25b.

Elemento	1	2	3	4
	Metal	Óxido	Ganga	Coque
C	4,88	4,49	4,13	88,29
O	---	7,27	13,54	---
Mg	---	0,41	0,47	---
Al	---	---	0,54	---
Si	---	0,54	21,21	---
K	---	---	0,43	11,71
Ca	---	1,04	27,16	---
Mn	32,96	86,25	32,52	---
Fé	62,16	---	---	---

Na figura 25a pode-se observar que não há uma fase contínua interligando as fases oxidadas, que é um indicativo de presença de escória. Portanto não formou escória nestas condições e região 3 é uma ganga do minério. Caso o ensaio fosse mais longo, a região 3 é onde provavelmente formaria a escória. É importante observar que não há ferro na região 3.

No ponto 4 há uma partícula de carbono. Com essa análise foi possível concluir que há diversas partículas semelhantes à partícula do ponto 4, consequentemente há diversas partículas de carbono. Portanto a redução não foi completa.

4.2.5.2 Pelota tipo 2 – 11% de cimento

A pelota com 11% de cimento apresentou partículas menores que a pelota tipo 1. A análise mais detalhada entre as 3 pelotas reduzidas à 1300°C será feita mais adiante. Na figura 26, tem-se a pelota com 11% de cimento com uma aumento de 200x, o mesmo aumento da figura 25a.

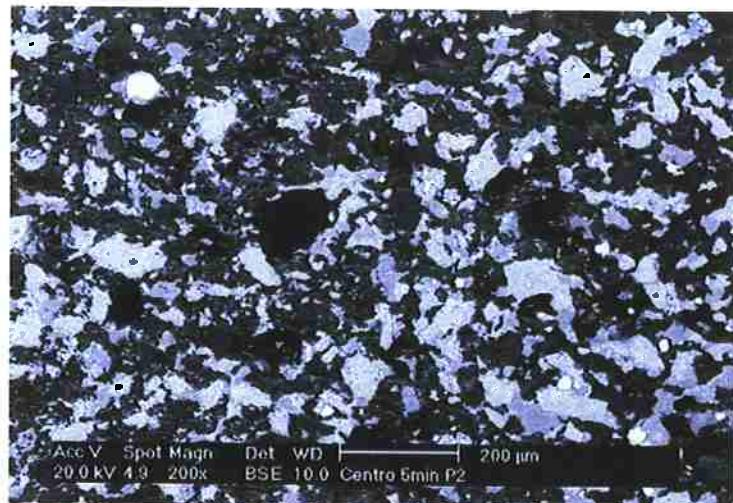


Figura 26 - Pelota tipo 2 aquecida à 700°C por 5 minutos e reduzida à 1300°C por 5 minutos com 200x de aumento.

A figura 27a é um aumento de 1000x da pelota tipo 2 na qual pode-se observar 3 regiões distintas. Tem a região assinalada com o número 1, mais clara, que é uma fase metálica cuja composição medida por EDS está na tabela 23.

Assim como na pelota de 6,5% de cimento, nesta pelota também há uma região rica em manganês e uma região rica em silício e cálcio que são respectivamente as regiões 2 e 3.

A região vermelha foi aumentada 4000x e o resultado é a figura 27b. Nela é possível observar que na região cinza ocorre a nucleação de uma fase metálica (mais clara) que nesta figura tem tamanho menor que um mícron.

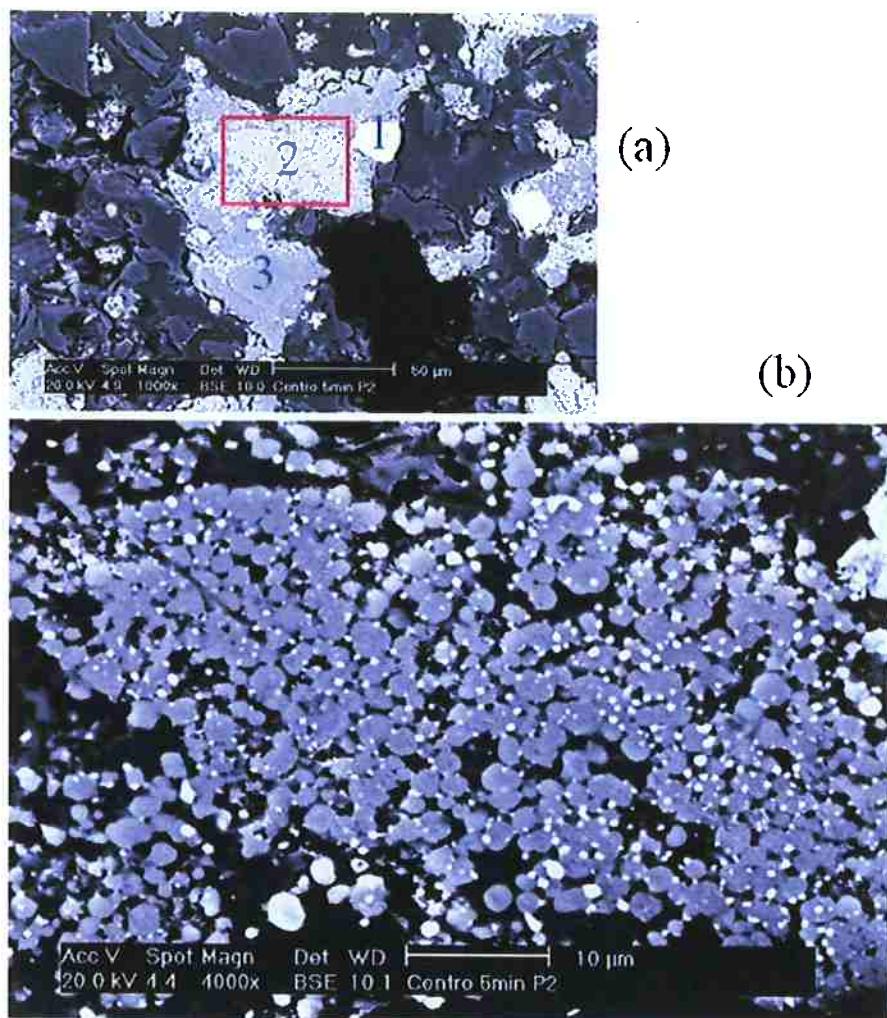


Figura 27 - Pelota tipo 2 aquecida à 700°C por 5 minutos e reduzida à 1300°C por 5 minutos. Aumento de 1000x em (a) e de 4000x em (b). 1- fase metálica, 2 – óxido rico em manganês e 3 – escória.

Tabela 23 - Composição por EDS dos pontos indicados na figura 27a.

Elemento	1	2	3
	Metal	Óxido	Ganga
C	7,33	8,82	9,12
O	0,89	7,18	10,56
Mg	---	0,33	---
Al	---	0,43	1,1
Si	---	1,44	16,27
K	---	0,91	---
Ca	---	1,91	58,33
Mn	39,18	78,99	4,43
Fé	52,60	---	---

4.2.5.3 Pelota tipo 3 – 7% cimento e 5% cal hidratada

Esta pelota, assim como a pelota 1 e 2 também apresentou partículas de coque por isso a redução foi incompleta. Da mesma forma na figura 26 tem-se o centro de uma pelota tipo 3 com 200x de aumento e em sequência há uma região com um aumento 400x com as 3 fases distintas que foram discutidas anteriormente, cujas composições estão na tabela 24.

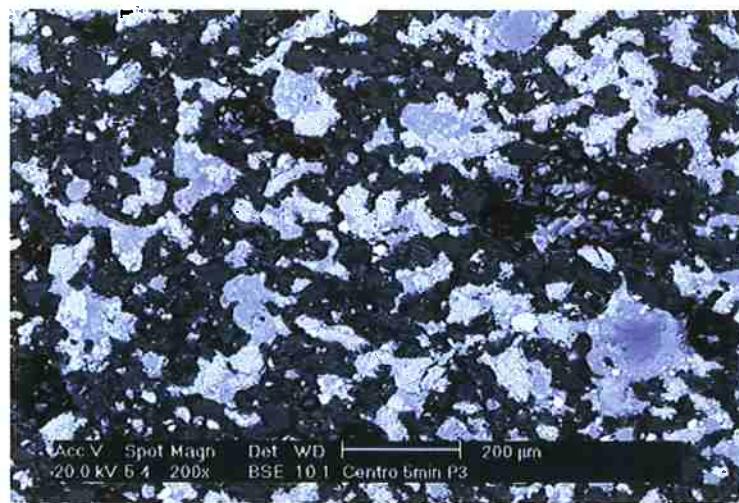


Figura 28 - Pelota tipo 3 com aumento de 200x.

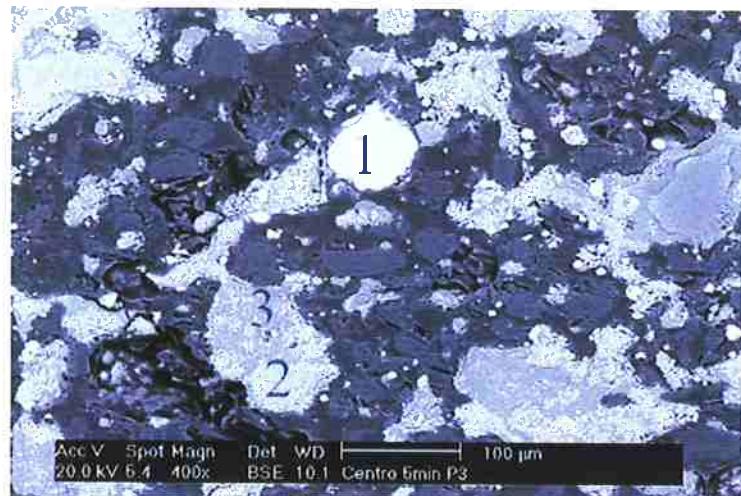


Figura 29 - Pelota tipo 3 com 400x de aumento. 1- fase metálica, 2 – óxido rico em manganês e 3- escória.

Tabela 24 - Composição química por EDS dos pontos indicados na figura 29.

Elemento	1	2	3
	Metal	Óxido	Ganga
C	2,88	7,05	2,36
O	1,69	6,00	13,32
Mg	---	1,21	0,54
Al	---	0,18	0,55
Si	---	0,38	22,08
K	---	---	---
Ca	---	1,51	42,55
Mn	43,90	83,67	18,60
Fe	51,53	---	---

Nesta pelota foi encontrado um buraco que poderia ter sido formado por uma bolha da resina ou pelo desprendimento de uma partícula durante o polimento. Ele foi observado com um aumento de 800x como se pode ver na

figura 30b, na qual se pode observar uma partícula de minério em (1), uma partícula de coque em (2) e uma partícula esférica (3) que pode ter sido resultado de uma fase líquida.

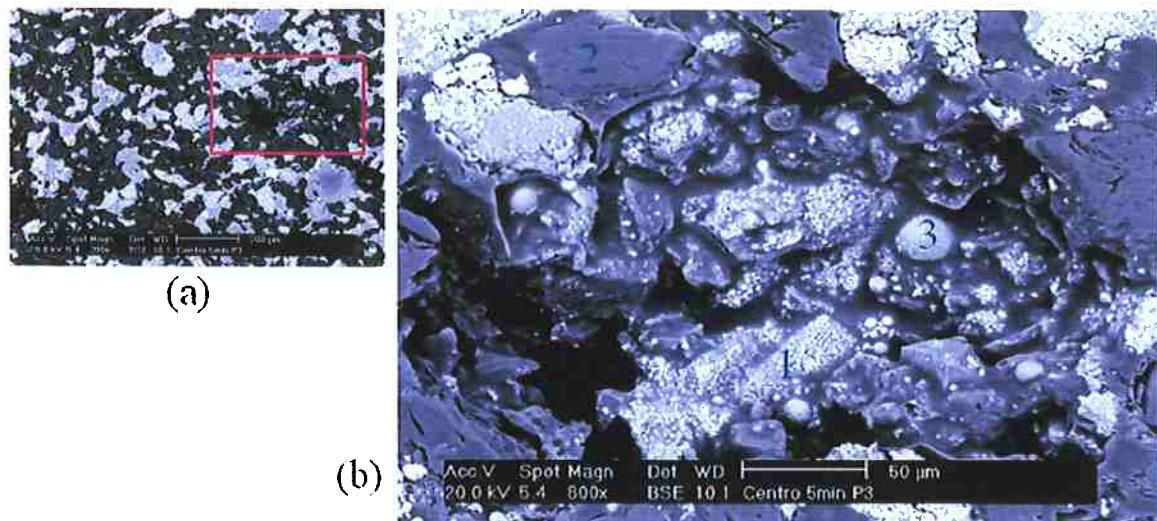


Figura 30 - Cavidade de uma pelota tipo 3 com 800x de aumento. 1 – partícula de minério, 2 – partícula de coque e 3 – fase metálica.

4.2.5.4 Comparação entre as reduções das pelotas tipo 1, 2 e 3 à 1300°C.

A análise dos resultados das análises químicas por EDS deve ser feita com parcimônia porque este tipo de análise é pontual e nem sempre representa o resultado da pelota inteira.

A tabela 25 tem os resultados das análises das 3 pelotas anteriores, na qual se pode observar que a fase metálica tem menor teor de manganês na pelota tipo 1 o teor de manganês é maior na pelota tipo 2 e na pelota tipo 3.

Tabela 25 - Composições das pelotas tipo 1, 2 e 3.

Elemento	Metal			Óxido			Ganga		
	P1	P2	P3	P1	P2	P3	P1	P2	P3
C	4,88	7,33	2,88	4,49	8,82	7,05	4,13	9,12	2,36
O	---	0,89	1,69	7,27	7,18	6,00	13,54	10,56	13,32
Mg	---	---	---	0,41	0,33	1,21	0,47	---	0,54
Al	---	---	---	---	0,43	0,18	0,54	1,1	0,55
Si	---	---	---	0,54	1,44	0,38	21,21	16,27	22,08
K	---	---	---	---	0,91	---	0,43	---	---
Ca	---	---	---	1,04	1,91	1,51	27,16	58,33	42,55
Mn	32,96	39,18	43,90	86,25	78,99	83,67	32,52	4,43	18,60
Fé	62,16	52,60	51,53	---	---	---	---	---	---

4.2.5.5 Pelota tipo 4 – 7% de cimento e 15% de cal hidratada

As pelotas tipo 4, tiveram os melhores comportamentos à 1400°C, e por isso foram analisadas com 1 minuto, 5 minutos e 10 minutos de redução.

➤ Pelota tipo 4 com 1 minuto de redução.

Pela figura 31 pode-ser ver que na superfície da pelota há mais partículas reduzidas (figura 31a) do que no centro (figura 31b) o que indica que a redução não é isotérmica. A redução ocorre inicialmente na superfície da pelota e progride até atingir o centro, fenômeno observado em todas as pelotas.

No centro da pelota, em uma análise de EDS encontrou-se partículas de coque (3), cal (4), minério não reduzido (5), uma fase metalizada com alto teor de ferro (1) e uma fase de óxido com alto teor de manganês (2) (figura 32).

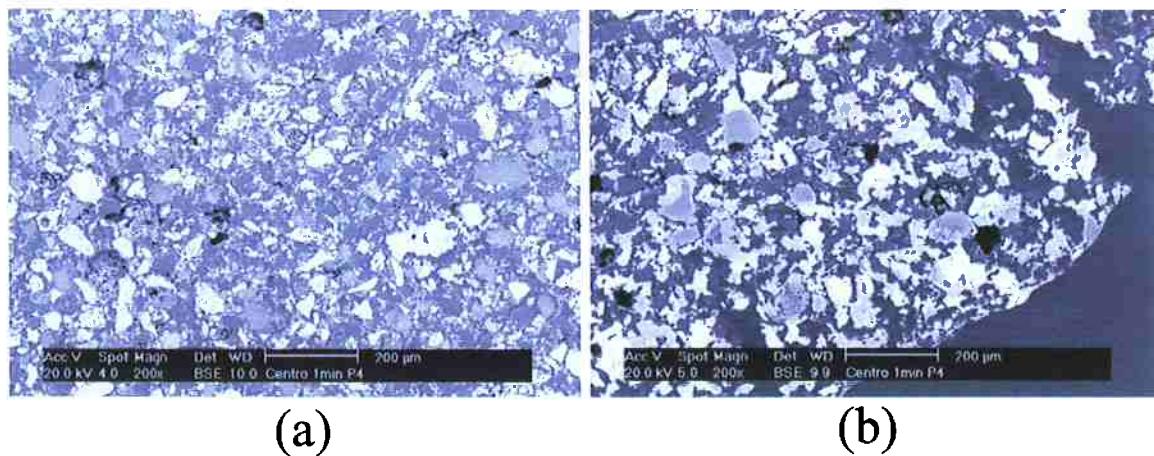


Figura 31 - Pelota tipo 4 após 1 minuto à 1400°C, no centro da pelota (a) e na superfície (b).

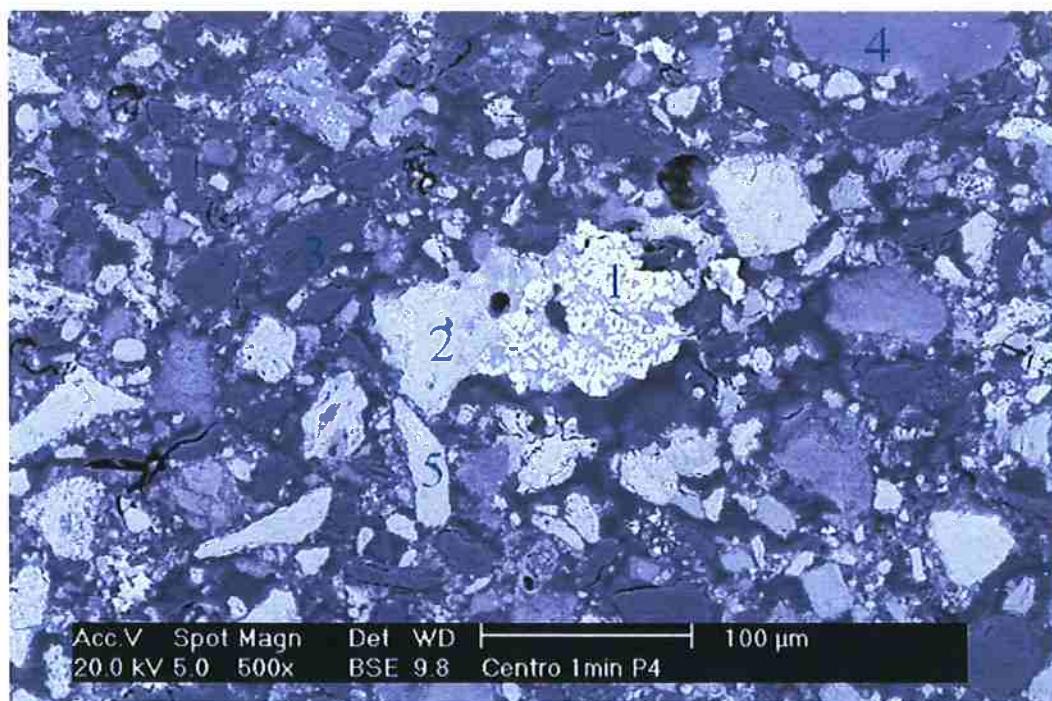


Figura 32 - Centro de uma pelota tipo 4 com 1 minuto com 500x de aumento. 1 – fase rica em ferro, 2 – óxido rico em manganês, 3 – coque, 4 – cal hidratada e 5 – minério.

A tabela 26 apresenta a composição das partículas analisadas por EDS.

Tabela 26 – Análise química por EDS das partículas da figura 32.

Elemento	1	2	3	4	5
	Metal	Óxido	Coque	Cal	Minério
C	4,90	---	91,39	---	3,77
O	---	6,99	1,87	20,65	6,41
Na	---	1,18	---	---	---
Mg	---	---	---	25,70	0,21
Al	---	0,83	---	---	1,03
Si	0,44	4,86	0,42	0,69	0,69
K	---	2,77	5,96	1,57	0,6
Ca	---	0,64	0,36	51,38	1,36
Mn	1,48	80,21	---	---	70,18
Fé	93,18	2,52	---	---	15,75

A figura 33 mostra uma região da superfície da pelota com 2000x de aumento.

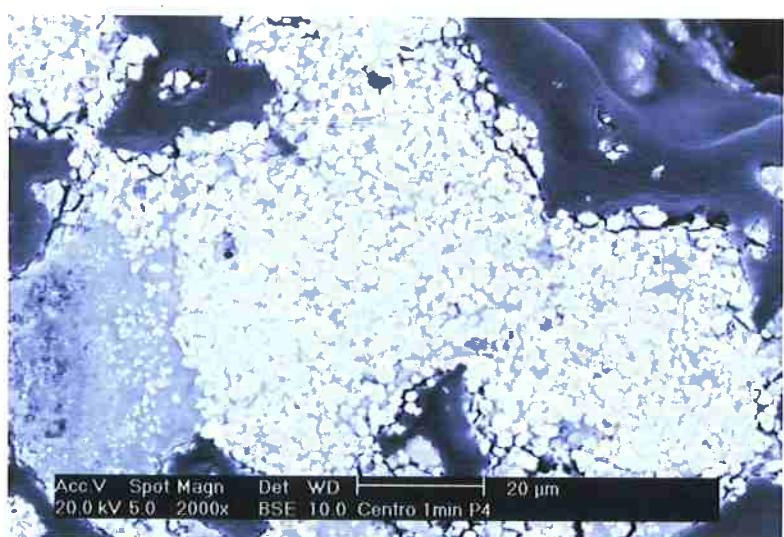


Figura 33 - Superfície de uma pelota tipo 4 reduzida à 1400°C por 1 minuto com 2000x de aumento.

- Pelota tipo 4 com 5 minutos de redução.

Na figura 34 pode-se ver claramente que as partículas metalizadas na superfície da pelota se coalesceram mais que no centro dela. Além do coalescimento também houve a formação de uma fase fluida (escória) e de regiões cinzas com alto teor de manganês que apareceram nas pelotas anteriores.

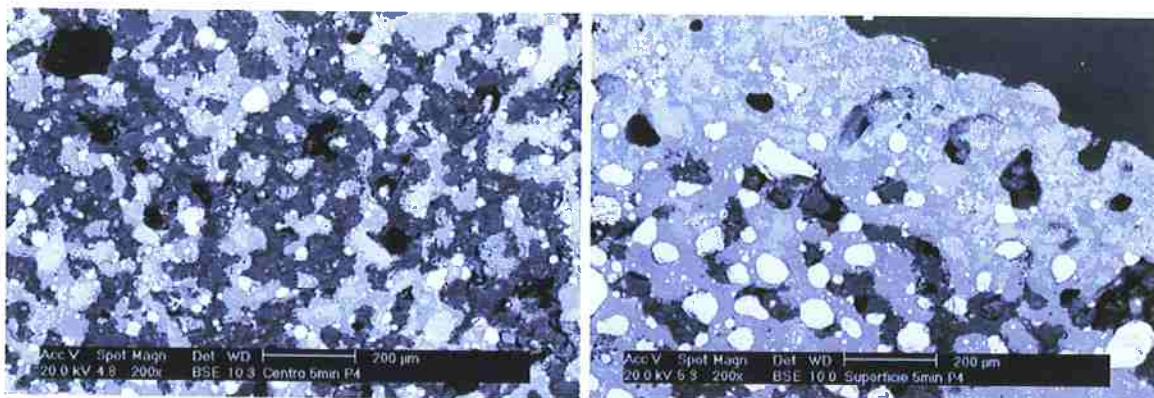


Figura 34 - Centro e a superfície de uma pelota tipo 4 com 5 minutos à 1400°C.

Com um aumento de 1600x (figura 35) é possível distinguir as três fases com maior facilidade e na tabela 27 está o resultado da análise por EDS dos 3 pontos indicados na figura 35.

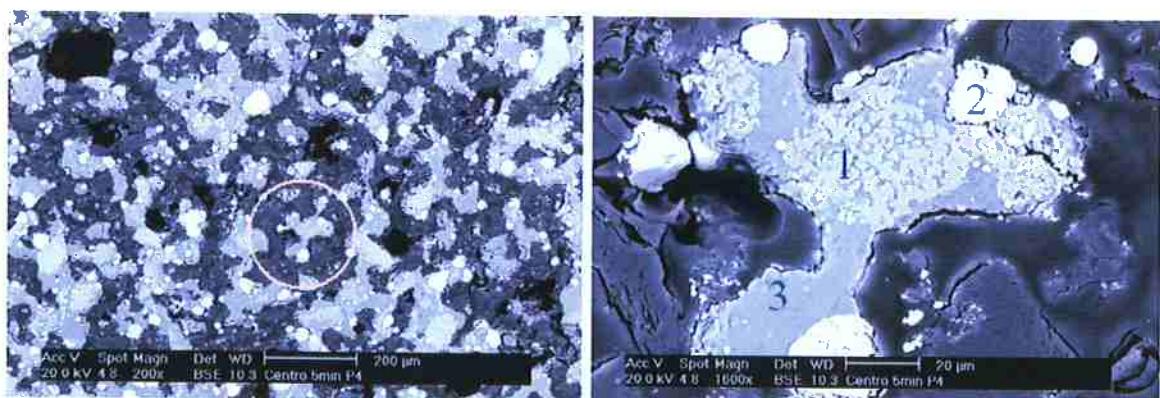


Figura 35 - Aumento de 1600x em uma pelota tipo 4 com 5 minutos à 1400°C, no centro.

Tabela 27 - Composição química por EDS dos pontos indicados na figura 35.

Elemento	1	2	3
	Óxido	Metal	Escória
C	---	3,41	---
O	7,66	---	13,89
Mg	12,59	---	2,54
Al	---	---	2,2
Si	---	---	22,05
K	---	---	0,54
Ca	4,55	---	52,29
Mn	75,21	52,08	6,48
Fe	---	44,51	---

➤ Pelota tipo 4 com 10 minutos de redução.

As partículas metálicas desta pelota se coalesceram mais que na pelota com 5 minutos de redução. Na figura 36 pode-se comparar a redução no centro e na superfície da pelota.

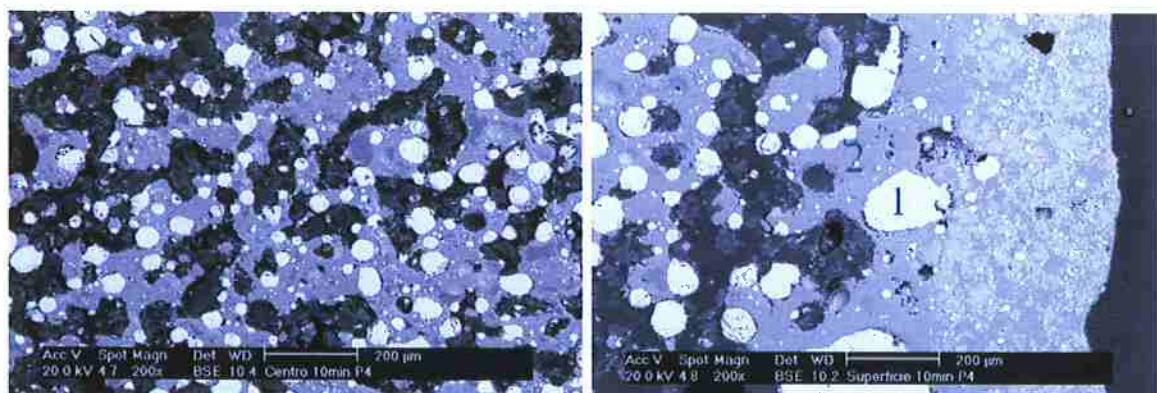


Figura 36 - Região central e superficial respectivamente de uma pelota tipo 4 com 10 minutos à 1400°C. 1 – fase metálica e 2 – escória.

Uma análise por EDS nos pontos 1 e 2 da figura indicou que a fase metálica (1) é uma liga ferro manganês com elevado teor de manganês,

aproximadamente 71,45%. O ponto 2 está em uma fase de óxidos que seria escória com baixo teor de manganês e de ferro, 8,5% e 0,5% respectivamente, indicando baixa perda de manganês e de ferro na escória.

Tabela 28 - Composição química por EDS dos pontos indicados na figura 36.

Elemento	1	2
	Metal	Escória
C	3,8	---
O	0,4	12,21
Mg	---	3,53
Al	---	13,1
Si	---	14,36
Ca	---	37,06
Mn	71,45	8,5
Fe	24,35	0,5

A escória com baixo teor de manganês era esperada, pois, como visto na literatura, quanto maior a basicidade, menor é a perda de manganês para escória.

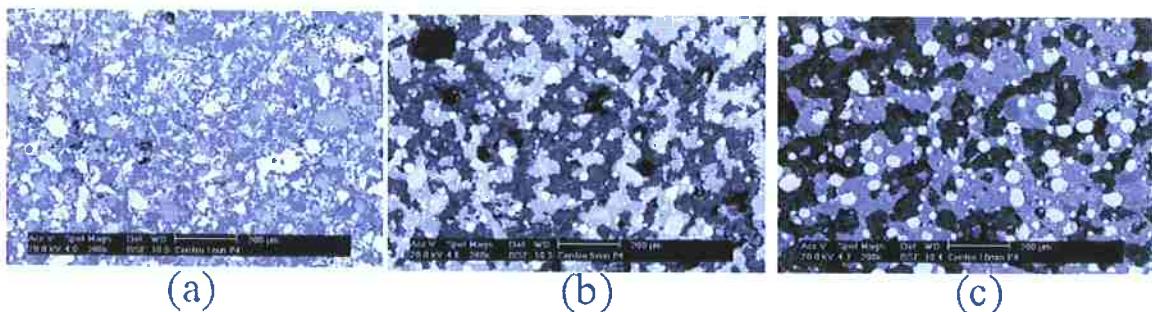


Figura 37 - Região central de uma pelota tipo 4 com 1 minuto (a), 5 minutos (b) e 10 minutos (c) à 1400°C.

Analisando a figura 37 podemos comparar a redução da pelota tipo 4 com diferentes tempos de redução. A primeira conclusão é que com um minuto de redução as partículas sinterizaram pouco e as partículas de minério, coque,

cal podem ser facilmente identificadas. Com 5 e 10 minutos de redução a pelota já possui regiões claras que são fases metálicas cujos formatos esféricos indicam que estiveram na forma líquida à 1400°C.

As fases metalizadas da pelota com 5 minutos de redução são menores que as fases metálicas com 10 minutos. Isto significa as fases metálicas com 10 minutos se coalesceram.

Se comparar a pelota com 5 minutos e com 10 minutos (figura 38) detalhadamente pode-se observar que na pelota com 10 minutos de redução não tem a fase cinza indicada pelo número 1 na figura 38a, que tem elevado teor de manganês. A pelota com 10 minutos (figura 38b) apresenta esta fase apenas em uma faixa de 300 micra da superfície, onde provavelmente ocorre um mecanismo diferente de redução em relação ao interior da pelota.

Tabela 29 - Composição química por EDS da pelota tipo 4 reduzida por 1, 5 e 10 minutos à 1400°C referentes às figuras 32, 35 e 36 respectivamente.

Elemento	Metal			Óxido			Escória		
	1min	5min	10min	1min	5min	10min	1min	5min	10min
C	4,90	3,41	3,8	---	---	---	---	---	---
O	---	---	---	6,99	7,66	---	---	13,89	14,21
Na	---	---	---	1,18	---	---	---	---	---
Mg	---	---	---	---	12,59	---	---	2,54	3,53
Al	---	---	---	0,83	---	---	---	2,2	15,1
Si	0,44	---	---	4,86	---	---	---	22,05	16,36
K	---	---	---	2,77	---	---	---	0,54	---
Ca	---	---	---	0,64	4,55	---	---	52,29	41,06
Mn	1,48	52,08	71,85	80,21	75,21	---	---	6,48	8,5
Fe	93,18	44,51	24,35	2,52	---	---	---	---	0,5

Salvo as imprecisões da análise por EDS, a região metálica da pelota reduzida por 10 minutos (tabela 29) está próxima da composição de uma ferro liga de manganês comercial que é 75% de manganês, 16,7% de ferro e 7,5% de carbono principalmente⁽²⁾. Outras informações importantes é que a escória

tem baixo teor de manganês desde a redução por 5 minutos e que não há metais alcalinoss (K ou Na) na escória da pelota reduzida por 10 minutos.

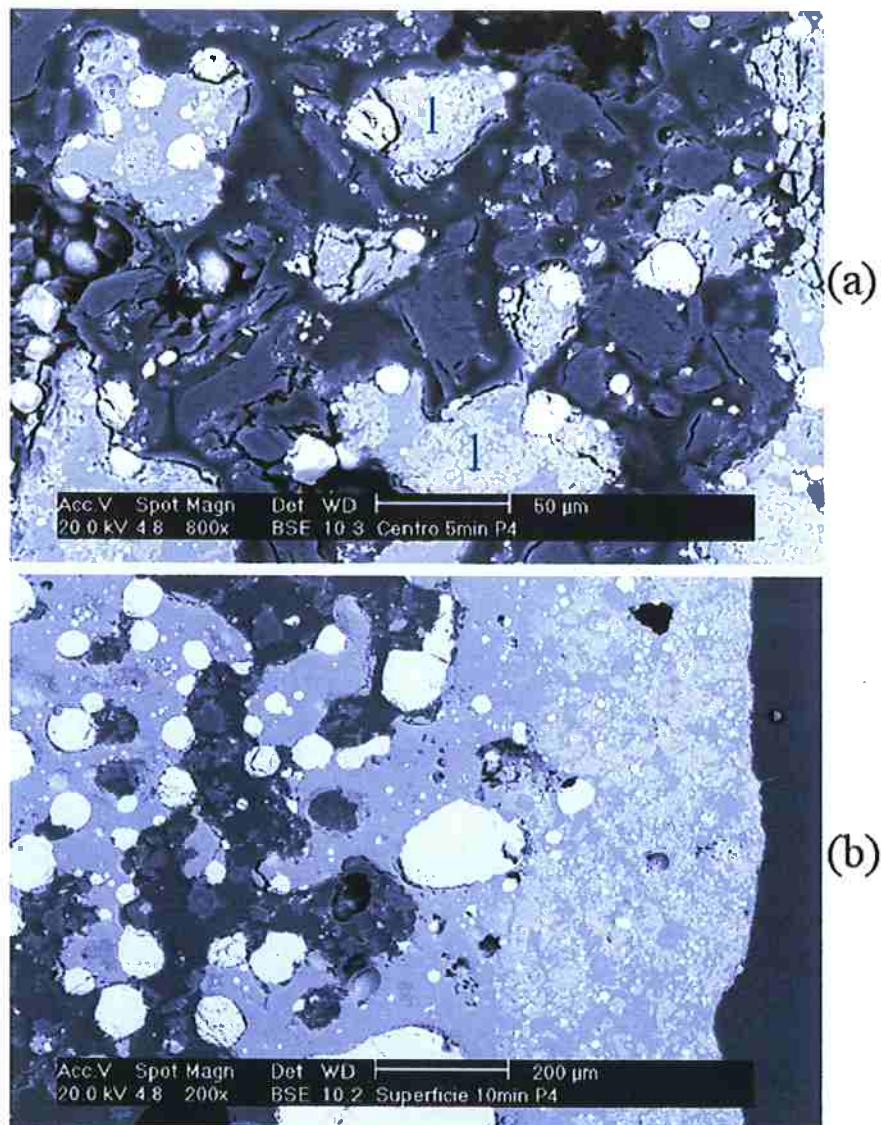


Figura 38 - Pelota tipo 4 com 5 minutos de redução (a) e com 10 minutos (b)

4.2.6 Análise por difração de raio X.

A análise por difração de raio X foi feita no Laboratório de Caracterização do Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo da Escola Politécnica da USP. Pela análise é possível identificar as fases presentes no material e assim saber como foi a redução.

A pelota analisada foi a do tipo 4 com 10 minutos de redução e o resultado está na figura 39.

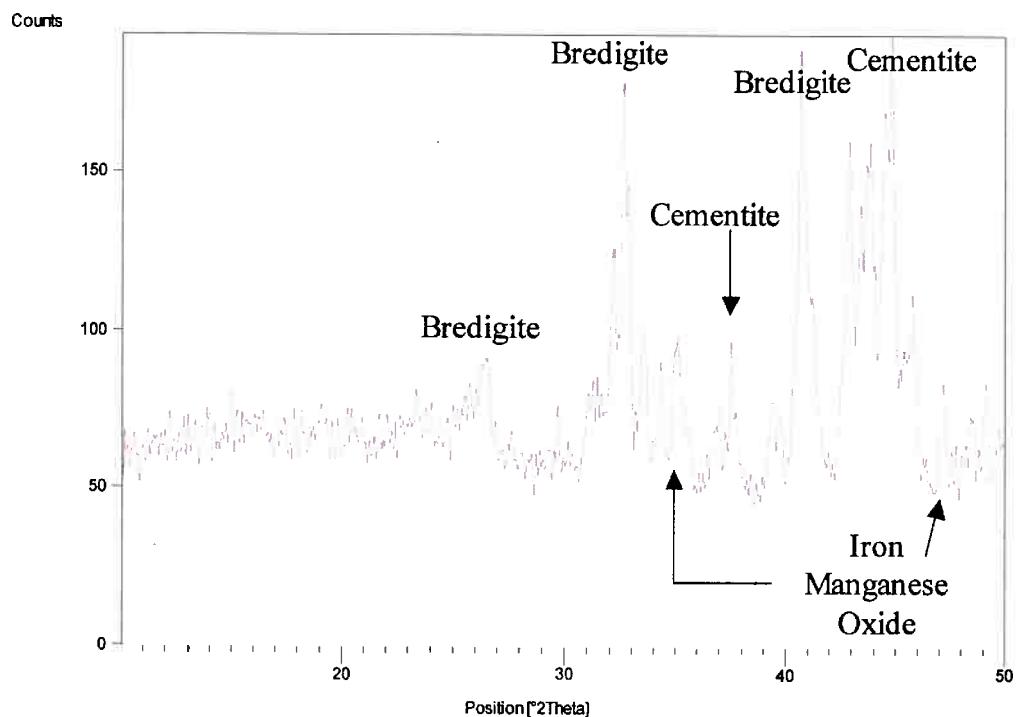


Figura 39 - Análise por difração de raio X das fases presente na pelota tipo 4 com 10 minutos de redução.

Nome do Composto	Fórmula Química	Mineral
Iron Manganese Oxide	(Fe O)0.099 (Mn O)0.901	
Cementite	Fe3 C	Cohenite, syn
Bredigite, syn	Ca1.7 Mg0.3 Si O4	Bredigite, syn

Tabela 30 – Compostos identificados em análise por difração de raio X.

Pela análise de difração de raio X pode ver que os óxidos de manganês foram reduzidos parcialmente.

5. CONCLUSÕES

A produção de ferro manganês via pelotas auto-redutoras é promissora e estudar as variáveis do processo é muito importante. Com base na revisão bibliográfica e nos resultados experimentais pode-se concluir:

1. Pelotas auto-redutoras de minério de manganês com maiores basicidades são mais estáveis em temperaturas maiores. O aumento da basicidade eleva a temperatura "líquidus" da escória.
2. A pelota auto-redutora com 59,6% de minério de manganês de Urucum, 18,3% de coque de petróleo, 7,0% de cimento Portland ARI e 15,0% de cal hidratada é adequada para ser reduzida à 1400°C. Caso a redução seja feita em maior temperatura deve-se utilizar pelotas com maior basicidade.
3. Os óxidos alcalinos (K_2O e Na_2O) não ficaram retidos na escória das pelotas auto-redutoras. Eles volatilizaram.
4. O aquecimento de pelotas auto-redutoras nas condições ensaiadas, com minério de manganês e coque de petróleo, não é isotérmico. A superfície da pelota reduz com uma velocidade maior que o centro da pelota.
5. No começo da redução, até pouco mais de um minuto de reação, ocorre inchamento na pelota seguido de contração até o fim da redução.
6. No início da redução ocorre a formação de duas fases, uma fase é de óxido com alto teor de manganês e a outra fase é metálica com alto teor de ferro. No decorrer da redução a fase metálica se enriquece de manganês e também há coalescência das partículas metálicas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BRAGA, R.S. TAKANO, C. Panorama do Mercado Brasileiro de Minérios e Ferroligas a Base de Manganês. Anais do 35º Seminário de Redução de Minérios de Ferro e Matérias Primas da ABM. Florianópolis, 30 de Agosto a 2 de Setembro 2005. Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, São Paulo, p.105 a 115.
2. SUMÁRIO MINERAL 2005, Departamento Nacional de Produção Mineral. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriadocumento/sumariomineral2005/Manganês%202005rev.doc>>. Acessado em 18 de junho de 2006.
3. FERROALLOY. Produzido por U.S. Geological Survey (USGS), JORGENSON, J.D. et al. Disponível em: <<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/ferroalloys/feallmyb04.pdf>>. Acesso em 18 de junho de 2006.
4. BRAGA, R.S. Auto Redução de Minérios Brasileiros de Manganês. Tese de Doutorado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2005.
5. INTERNATIONAL MANGANESE INSTITUTE. Disponível em <www.manganese.org>, acessado em 1 de julho de 2006.
6. MINISTÉRIO DAS MINAS E ENERGIA. Principais Depósitos Minerais do Brasil, volume II – Ferro e Metais da Indústria do Aço. Brasília, 1986, p. 121-176.
7. ABRAFE – Anuário das Indústrias Brasileiras de Ferroligas e de Silício Metálico 2004, disponível em <www.abrafe.ind.br>, acessado em 2 de julho de 2006.
8. BENEDUCE F., FERREIRA J. B., TAKANO C., MOURAO M. B. Measurement of the Reactivity of Some Solid Reductants. In: Proceedings of the 6th Japan-Brazil Symposium on Dust Processing,

Energy and Environment in Metallurgical Industries, November 21-25, 2006. Hokkaido, Japan, 2006.

9. NAFZIGER, R.H.; TRESS, J.E.; PAIGE, J.I.. Carbothermic Reduction of Domestic Chromites. Metallurgical Transaction B, volume 10B p. 5-14, TMS-ASM, Warrendale, Mar. 1979.
10. TAKANO C. Aspectos Fundamentais e Tecnológicos dos Efeitos dos Aglomerantes na Cura de Pelotas Auto-Redutoras. Tese de Livre Docência. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 1997.
11. NASCIMENTO Jr. R.C. Estudo Experimental da Pelotização de Finos de Minérios de Manganês. Tese de Mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 1983.
12. MOURÃO M. B. Análise do Processo de Redução de Minério de Ferro por Carbono na Forma de Pelotas Auto-Redutoras. Tese de Doutorado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 1988.
13. SRB, J. RUZICKOVA, Z. Developments in Mineral Processing – Pelletization of Fines, volume 7, editora Elsevier, New York, 1988.
14. MASSALSKI T.B. Binary Alloy Phase Diagrams, volume 3, 2^a edição. American Society for Metals (ASM), 1990, p 2584
15. RISS A., KHODOROVSKY Y. Production of Ferroalloys. Foreign Languages Publishing House, Moscow, p135-158.
16. MASSALSKI T.B. Binary Alloy Phase Diagrams, volume 1, 1^a edição. American Society for Metals (ASM), 1986, p 575.
17. HOWAT D.D. et al. Liquidus Temperature and Activities of Manganese (II) in Slags Associated with the Production of High-Carbon Ferromanganese Alloys. In: The First International Congress on Ferro-Alloys,

- Johannesburg, 1974. Proceeding of Infacon 74, South African Institute of Mining and Metallurgy, 1975. p 175-185.
18. JOCHENS P.R. et al. The viscosities and electric Conductivities of Slags Associated with the Production of High-Carbon Ferromanganese Alloys. In: The First International Congress on Ferro-Alloys, Johannesburg, 1974. Proceeding of Infacon 74, South African Institute of Mining and Metallurgy, 1975. p 227-231.
19. LUCIO A., MINES C. R.C., CASTRO L.F.A., FIGUEIRA R.M., SAMPAIO R.S., SILVEIRA R.C., Metalurgia das Ferro-Ligas, volume II, Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte, 1980.
20. BENEDUCE F. Cinética da Redução Carbotérmica de Cromita Brasileira – Concentrado de Jacuri. Tese de Doutorado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2002.
21. GOES e SILVA L. M. C.; FELLOWS FILHO L. Alternativa para o Beneficiamento do Manganês de Urucum, Corumbá –MS. In: X Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Hidrometalurgia. Belo Horizonte-MG, 1984.
22. REZENDE J.A. O Manganês no Brasil de no Mundo. In: VII SIMPÓSIO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO. Geologia e Metalurgia, Centro Morais Rego, Escola Politécnica USP, p.80-113, 1978.
23. FINARDI J. Ferroligas – Contexto Brasileiro e Mundial. Metalurgia e Materiais – Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais - ABM, São Paulo, v.49, n.422, 1993, p.846-858.
24. TANDSTAD M. et OLSEN S. E. The Ferromanganese Process – Material and Energy Balance. In: INFACON 7. PROCEEDINGS OF THE 7th INTERNATIONAL FERROALLYS CONGRESS, The Norwegian

- Ferroalloy Research Organization (FFF), Trondheim, Norway, p. 621-630, 1995.
25. OLSEN S.E., DING W., KOSSYREVA O. and TANGSTAD M. Equilibrium in Production of High Carbon Ferromanganese. In: INFACON 7. PROCEEDINGS OF THE 7TH INTERNATIONAL FERROALLYS CONGRESS, The Norwegian Ferroalloy Research Organization (FFF), Trondheim, Norway, p. 591-600, 1995.
26. HOFMANN W., VLAJCIC T., RATH G. The Rotary Hearth Furnace Direct Reduction Process – a Coal-Based Route to Substitute Electrical Energy in Ferroalloy Production. In: INFACON 89 PROCEEDINGS, volume 1. Associação Brasileira dos Produtores de Ferro Ligas (ABRAFE), p.185-195. 1989.
27. CENGIZLER H., and ERIC R. H. Thermodynamic Activity of Manganese Oxide in Ferromanganese Slags, and the Distribution of Manganese Between the Meal and Slay Phases. In: INFACON 6. Proceedings of the 6TH International Ferroalloys Congress, Cape Town. Volume 1. Johannesburg, SAIMM, 1992. p. 167-174.
28. BRAGA R. S., TAKANO C., MOURÃO M.B., Pré-Reduction of Self-Reducing Pellets of Manganese Ore. Proceedings of the 60th Annual Congress – Brazilian Association for Metals and Materials. Belo Horizonte, 2005.
29. TAKANO C., MOURÃO M.B. Self Reducing Pellets for Ironmaking: Mechanical Behavior. In: Proceedings of the 58th Annual Congress – Brazilian Association for Metals and Materials. Rio de Janeiro, Brazil. July 21-24, 2003.
30. TAKANO C., MOURÃO M.B. Self Reducing Pellets for Ironmaking: Reaction Rate and Processing. In: Proceedings of the 58th Annual

Congress – Brazilian Association for Metals and Materials. Rio de Janeiro, Brazil. July 21-24, 2003.

31. ZANG, T. The Two-stage Production of High-Carbon Ferromanganese in a Blast Furnace: A Method for the Treatment of the Lean Manganese Ore. In: INFACON 6. Proceedings of the 6TH International Ferroalloys Congress, Cape Town, Volume 1. Johannesburg. SAIMM, p 155-159, 1 992.
32. ITO R. H., TAKANO C. Poeira de Aciaria Elétrica: Reciclagem Via Pelotas Auto-Redutoras com Coque de Petróleo. In: 60º. Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais – ABM. Belo Horizonte. 25 a 28 de Julho. 2005.
33. BRAGA R.S. Importância do Outros Elementos Presentes nos Minérios de Manganês. Empresa Multimin. Não Publicado.
34. SANTOS D. M. Auto-Redução & Fusão-Redução de Pelotas Contendo Óxidos de Ferro. Tese de Doutorado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2002.
35. EISENHÜTTENLEUTE V.D. Schlackenatlas/Slag Atlas, volume 2, 2nd edition. Dusseldorf, Germany, 1981.