

6 Redução carbotérmica dos óxidos de manganês e de ferro

Segundo Rosenqvist ⁽²⁹⁾, um grande número de metais se produzem a partir de matérias primas em forma de óxidos, como é o caso do ferro, do manganês, do cromo, etc. Só os óxidos dos metais mais nobres podem se converter em metal, mediante uma simples decomposição térmica, como é o caso do óxido de prata Ag_2O .

A grande maioria dos óxidos se decompõem por meio de um agente redutor. Este pode ser carbono, monóxido de carbono ou hidrogênio ou, em casos especiais outro metal, o qual tenha uma maior afinidade pelo oxigênio. O carbono, monóxido de carbono e o hidrogênio são os agentes redutores de maior importância industrial e econômica que podem ser produzidos a partir de matérias primas como o carvão, o petróleo e o gás natural.

6.1. O processo de fabricação do ferro manganês alto carbono

A metalurgia do manganês é muito similar à metalurgia do ferro exceto ao que se refere a maiores temperaturas, por volta de 1200°C , é o que se precisa para a redução de óxidos de manganês. Ferro manganês padrão ou comumente chamado de “ferro manganês alto carbono” (FeMnAC) é a liga mais usada. Ela contém mais de 76% de manganês e aproximadamente 7% de carbono. Esta liga pode ser produzida em alto forno ou em forno elétrico ⁽¹⁾.

A indústria do aço também requer ligas de manganês com baixo teor de carbono. Por muito tempo estas ligas de “ferro manganês médio carbono” e “ferro manganês baixo carbono”, foram produzidas por processos silicotérmicos, envolvendo a reação de sílico-manganês e minério de manganês. Este minério de manganês é reduzido ao estado de MnO por aquecimento ⁽¹⁾.

O ferro-manganês pode ser produzido em alto forno ou em forno elétrico a arco, a partir de minérios contendo óxidos de manganês e de ferro ⁽⁵⁾, já que o minério de manganês contém sempre óxidos de ferro e o ferro incorpora-se na fase metálica, isto porque o manganês é menos nobre que o ferro, então o teor de ferro na liga estará determinado pela quantidade de ferro no minério ⁽²⁹⁾. Está comprovado que o minério precisa ter pelo menos uma relação de percentagem em peso Mn / Fe de 6 para assegurar uma boa recuperação de manganês ⁽⁵⁾. Minérios de baixos teores e com uma relação Mn / Fe de aproximadamente 4 e relativamente alto teor de sílica, é usado pela Thermit Alloys Limited para produzir ferro-manganês com um teor limitado de manganês ⁽⁵⁾.

Morimoto et al. ⁽⁵³⁾, no seu trabalho sobre a “Construção de um Forno de Cuba para Fusão de Ferro-manganês, fez um esboço do forno e uma comparação com o alto forno de redução de minérios de ferro. O Forno de Cuba têm um volume interno de 398 m³ e uma capacidade de produção de 270 ton/dia de FeMn AC. O autor indica que para produzir uma tonelada de ferro-manganês usando o forno elétrico, são requeridos 2400 KWh de energia elétrica e cerca de 360 kg de coque; mas com o forno de cuba, os requerimentos são cerca de 200 KWh e 1500 kg de coque. A **tabela 6** mostra os principais dados de operação do forno de fusão.

Tabela 1 - Principais especificações de operação do Forno de Cuba para Fusão de Ferro-manganês ⁽⁵³⁾.

Item	Especificações
Volume interno	398 m ³
Produção	230 ton/dia
Volume de ar	450 Nm ³ /min
Enriquecimento de oxigênio	7-8 %
Temperatura de explosão	860°C
Conteúdo de Mn no metal	74,5 %
Consumo de coque	1500 Kg/ton
Produtividade	0,58 t/m ³ .dia

Volume de escoria	580 kg/ton
Volume do gás de topo	4890 Nm ³ /ton

A seguir, serão descritas algumas características do forno de fusão de ferro-manganês em comparação com o alto forno para a produção de ferro gusa:

a) Alto consumo de coque

A maior diferença entre a fabricação de ferro gusa e FeMn está em que o Fe pode ser produzido através da redução indireta de FeO pelo gás CO, enquanto que a redução indireta de MnO pelo CO(g) não ocorre, entretanto o Mn é produzido somente através da redução direta pelo C.

Conseqüentemente, a eficiência de utilização do CO no forno de cuba é menor e o calor latente e o calor sensível do gás do topo tornam-se muito elevado. Além disso, o consumo de energia para a redução de manganês é maior que para a redução de ferro.

Esses fatos fazem que o consumo de combustível e de coque no forno de fusão, aumentem em torno de 1200 a 1500 kg/ton na fabricação de FeMn, entretanto ocorre um aumento de 450 para 500 kg/ton na fabricação de ferro gusa.

b) Baixa Produtividade

A produtividade de ferro gusa é 1,8 a 2,2 ton/m³.dia. Porém a produtividade de ferro-manganês cai para 0,58 a 0,68 ton/m³.dia porque na fusão de ferro-manganês a taxa de coque é alta e o consumo unitário de gás gerado no forno é também alto, devido à alta combustão do coque na frente das ventaneiras.

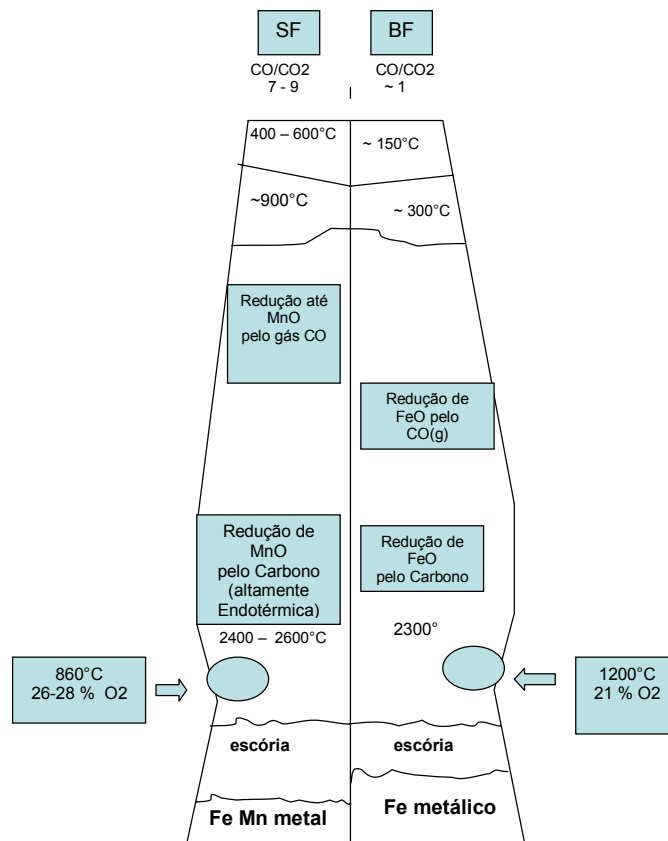


Figura 1 - Comparação de reações metalúrgicas entre o “Forno de Cuba para Fusão de ferro-manganês” e o “Alto Forno para ferro gusa” ⁽⁵³⁾.

c) Alta temperatura do gás do topo

A alta temperatura do gás do topo é devido à redução de MnO_2 e Mn_2O_3 pelo $CO(g)$ os quais têm reação exotérmica significativa, ocorre na parte superior do forno e adicionalmente, por causa do alto consumo de coque, a temperatura do gás do topo eleva-se de 400 a 600°C comparados com os aproximados 150°C do alto forno para fabricação de ferro gusa. A temperatura do gás do topo é controlada de 300 a 350°C por jato de água para a proteção da unidade.

d) Alta Taxa de Poeira

A taxa de poeira (poeira seca mais poeira úmida) na fusão no forno de fusão é 100 kg/ton ou mais, comparado com cerca de 20 kg/t no alto forno para ferro gusa, pelas seguintes razões:

- * Minério de manganês freqüentemente desenvolve trincas térmicas e gera muito pó.
- * Desde que a temperatura da zona de combustão e a temperatura interna são altas, então finos de poeira, como a sílica (SiO_2), estão aptos para ser gerados em frente das ventaneiras.
- * O volume do gás do topo gerado no forno é grande devido à alto consumo de coque, à alta temperatura do gás do topo, também ao volume aparente de gás e a velocidade de fluxo de gás aumenta no topo.

e) Alta Temperatura Teórica de Chama (TFT) na zona de combustão

Como o manganês tem uma forte afinidade pelo oxigênio, então óxidos de manganês apresentam dificuldade para se reduzir. Conseqüentemente a Temperatura Teórica de Chama, a qual melhora o rendimento do manganês, é ajustado de 2400°C a 2600°C. Para fins de comparação, a TFT do alto forno para ferro gusa está cerca de 2300°C. Desde que a temperatura da chama é tão baixo da ordem de 860°C, a TFT é mantida e controlada por enriquecimento de oxigênio.

f) Elevado álcalis

Desde que o minério de manganês contém mais álcalis que o minério de ferro e a taxa de coque é três vezes mais alta que a usada no “alto forno para ferro gusa”, o consumo de K_2O carregado dentro do forno é cerca de doze vezes mais alta que a do alto forno e, mesmo usando um coeficiente de produtividade, este forno de fusão requer quatro vezes tanto quanto K_2O que no alto forno. O K_2O não somente corroi o refratário do forno, mas também se adere ao sistema de lavagem de gases, prejudicando o mesmo ⁽⁵³⁾.

Hoje em dia, a fusão em forno elétrico a arco é mais comum que a fusão em alto forno. O forno elétrico a arco é muito flexível e pode ser usado para produzir qualquer tipo de ferro-manganês ou silico-manganês, é econômica para capacidade de produção pequena. Neste forno é possível obter altas recuperações a partir de minérios de baixa qualidade, além disso, o consumo de coque é muito menor que em alto forno. Assim, o principal problema da fusão em forno elétrico a arco é o alto custo da eletricidade ⁽⁵⁾.

Devido à maior temperatura de redução, o forno elétrico torna-se mais competitivo frente ao alto forno na medida que aumenta a estabilidade do óxido que vai ser reduzido. Isto se mostra na **tabela 7**, na qual comparam-se alguns dados para a fusão do ferro gusa e ferro-manganês em alto forno e forno elétrico, respectivamente ⁽²⁹⁾.

Tabela 2 - Comparação de consumos de coque e KWh, na produção de ferro gusa e ferro-manganês em alto forno e forno elétrico, segundo Rosenqvist ⁽²⁹⁾.

	Ferro gusa		Ferro-manganês 80 %	
	Alto Forno	Forno Elétrico	Alto Forno	Forno Elétrico
Kg de coque / ton	550	380	1500	400
KWh / ton	---	2000	---	2600
Kg de coque/KWh	0,085		0,42	

Pode-se ver na **tabela 7** que para o mesmo preço de coque, a usina de ferro-manganês é capaz de pagar até cinco vezes mais por kilowatt-hora que a usina de ferro gusa.

As ferro-ligas de manganês são usualmente produzidas em fornos de fusão elétricos a arco, usando redução carbotérmica de minérios de manganês, sinter e coque metalúrgico ^(6,9,10), pode também ser feito com ou sem a adição de fluxo de

cal, o qual é conhecido como um processo básico ou um processo de menos fluxo de cal, respectivamente ⁽⁶⁾.

A produção carbotérmica da liga de ferro-manganês em forno elétrico a arco é caracterizada pela perda de 20 a 40 % de manganês na escoria e na poeira. O manganês perdido na escoria está na forma de óxidos e também na forma metálica, o metal é retido na escoria ⁽⁶⁾.

Além disso, o alto custo da energia elétrica e questões ambientais associadas com a produção de coque metalúrgico e minérios sinterizados, fazem com que se esteja a procura de tecnologias alternativas ⁽⁹⁾. Segundo Kamei et al. ⁽¹²⁾, a produção de “ferro-manganês alto carbono” na indústria japonesa, tem um consumo de eletricidade que está por volta de 7300 MJ /t, isso incrementa o custo de produção somado ao alto custo da eletricidade no Japão. Com isso o ferro-manganês japonês tinha menos competitividade no mercado internacional, conseqüentemente o método de produção de “ferro-manganês alto carbono” usando forno elétrico a arco, teve que ser bem investigado ⁽¹²⁾.

Anacleto et al. ⁽⁹⁾, indica que a pré-redução de minérios de manganês pode ser uma rota atrativa para incrementar a eficiência de produção de ferro-manganês.

6.1.1. O processo no forno elétrico a arco

O esquema geral da redução dos minérios de manganês na produção de ligas de manganês em forno elétrico a arco, pode ser apresentado na seguinte seqüência ⁽¹⁷⁾:

- Primeiro, óxidos de ferro e de manganês são reduzidos para Fe_xO e MnO pelo $CO(g)$, isto acontece ainda no estado sólido.

- A fase metálica começa com a redução de Fe_xO para Fe , provavelmente também em estado sólido.

- Esse processo é acompanhado pela dissolução de carbono no ferro e formação de carbetos de ferro.
- Carbono do coque, de outros materiais carbonáceos e da fase metálica reduzem minério de manganês a elevadas temperaturas com formação de mistura de carbetos.

Limitações em diferentes estágios da redução de minérios de manganês dependem do tipo de minério e tipo de redutor, tamanho de matéria prima e de outros parâmetros ⁽¹⁷⁾.

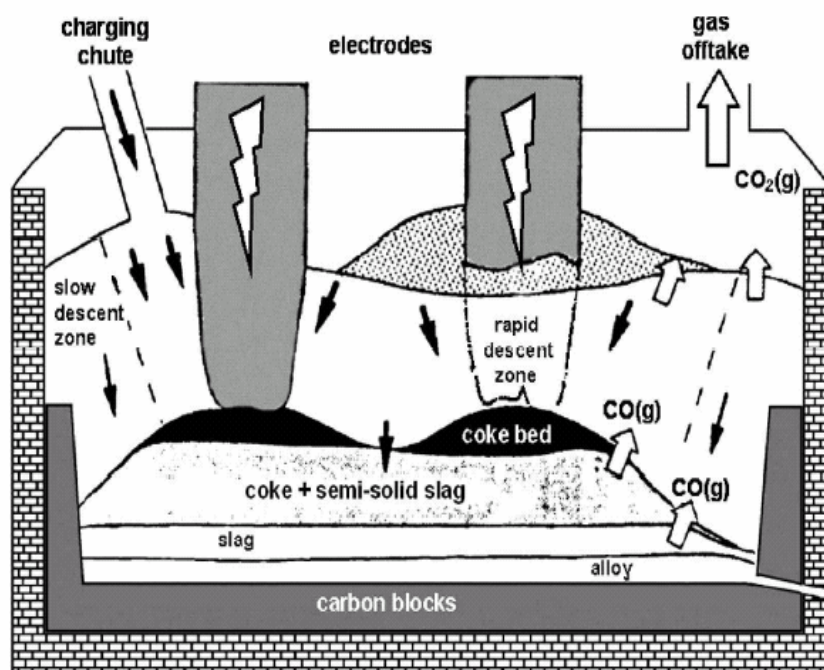


Figura 2 - Forno elétrico fechado à arco submerso para fusão de ferro-manganês, modificado da Clark and Martin ⁽⁵⁾.

A descrição do forno elétrico a arco feito por Vandertaay et al. ⁽⁵⁾, indica que é um forno circular fixo com três eletrodos Soderberg de 1.5 a 2 metros de diâmetro e geralmente desenhado para 20 – 45 MW, embora haja fornos desenhados até 110 MW. Cada eletrodo é cercado por três rampas carregando material, mas há somente um lugar para a saída de gases. O forno é formado por

blocos de carbono que contém a liga fundida e a escória durante a fusão, os gases de saída são captados no topo do forno. O esquema do “forno elétrico a arco modificado” da Clark and Martins é apresentada na **figura 9**.

Há dois possíveis métodos de fusão usando forno elétrico a arco. O processo de “escoria pobre”, que tem como alvo a máxima recuperação de manganês na liga e produzir uma escoria descartável contendo 15 – 20% Mn e o outro processo chamado de “escoria rica em manganês” que produz uma escoria contendo 30-40% de Mn a qual torna-se como alimentação no processo de fusão do silico-manganês ^(5,35).

O processo de “escoria rica em manganês” é favorável porque requer baixo consumo de energia, permite acrescentar a produtividade no forno, reduz o consumo de coque na fusão de silico-manganês, opera a baixas temperaturas, abaixa as perdas de manganês por vaporização e diminui o problema da poluição ⁽⁵⁾.

Enfatizando o descrito acima, os autores Andrade de Castro e Santos ^(2,35), desenvolveram um estudo utilizando os dados de operação de fornos elétricos de redução fechados que operam no Brasil na produção de FeMnAC, estabelecendo uma correlação entre as perdas de manganês na escoria e nos gases, especificamente para saber qual deveria ser a porcentagem de MnO na escoria, quando utilizando-se os processos de “escoria pobre” e de “escoria rica” ⁽²⁾.

Esses autores chegaram às seguintes conclusões ^(2,35):

- A) No caso de processos em simples estágio, ou seja, produção de FeMnAC com escoria pobre, a porcentagem ótima de MnO na escoria deve estar entre 15 – 20 %.
- B) No processo de produção de FeMnAC em duplo estágio, com escoria rica e pobre, as porcentagens de MnO na escoria deveria estar entre 30 – 40%.

Além disso, eles ratificam que o processo em duplo estágio, com produção de FeMnAC e FeSiMn é o que conduz a uma taxa de recuperação máxima,

ao lado de permitir operar-se no primeiro forno com escória ácida e portanto com menor carregamento de fundentes carbonáticos, quer na sinterização ou forno.

O processo com escória pobre embora possa parecer pouco atrativo, deverá ser melhor estudado através do emprego das poeiras recuperadas nas instalações de depuração dos gases, bem como dos fundentes carbonáticos ou cal na instalação de sinterização o que eliminaria em grande parte os inconvenientes principais desta alternativa.

6.2. Termodinâmica da redução carbotérmica de óxidos de manganês

A termodinâmica fornece métodos para prever o equilíbrio das reações químicas acuradamente e, muitas vezes, sem necessidade de apelar para a experiência. Mas é importante lembrar que a termodinâmica lida com funções de estado (aquelas propriedades cuja variação independe do modo como o sistema sofreu transformações) e como independe do processo, não pode dar informações sobre a velocidade das reações. Tais informações só podem ser obtidas pela cinética^(29,47).

Para um processo que ocorre a temperatura constante (uma reação química, por exemplo):

$$\Delta G = \Delta H - T.\Delta S \quad \text{eq.(1)}$$

Onde:

ΔG : variação de energia livre

ΔH : variação de entalpia

ΔS : variação de entropia

Quando uma determinada reação química pode se processar simultaneamente nos dois sentidos, há um momento em que o sistema parece estacionário, para uma pressão e temperatura determinadas. Em outras palavras,

um estado de equilíbrio foi atingido e, como sabemos, é um estado de equilíbrio dinâmico, sendo o estado estacionário apenas aparente, pois as reações se processam em direções opostas com a mesma velocidade. No estado de equilíbrio, o sistema contém uma certa quantidade de reagentes e de produtos. Muitas reações químicas são aparentemente completas, mas na realidade, a reação inversa tem lugar com uma intensidade tão pequena que as proporções dos reagentes estão além dos limites de determinação pelos meios comuns ⁽⁴⁷⁾.

A termodinâmica estabeleceu a seguinte relação fundamental:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln J \quad \text{eq.(2)}$$

onde:

ΔG : variação de energia livre de Gibb, (em calorías da reação).

ΔG° : variação de energia livre padrão da reação.

R: constante universal dos gases ideais (1,987 cal/mol.K)

T: temperatura absoluta, (K).

J: quociente reacional.

A segunda lei da termodinâmica forneceu o critério fundamental de equilíbrio nos sistemas em reação:

No equilíbrio: $\Delta G = 0$.

Mais ainda, através da segunda lei demonstra-se que os sistemas tendem a reagir na direção de um mínimo de energia livre.

O grande significado da eq. (2) é o fato de que ela proporciona um meio de determinar se uma reação particular é termodinamicamente possível ou não, sob determinadas condições. Dito em outras palavras, permite saber a qualquer momento, se o processo está ou não no equilíbrio, e ainda, se não está, indica em qual direção ele tende a caminhar.

Para que uma reação seja espontânea, ΔG à temperatura e pressão constantes deve ser negativo.

Se a temperatura (sempre mantida constante) e as pressões parciais dos gases envolvidos na reação química são tais que o sistema está em equilíbrio, então $\Delta G = 0$, portanto $J = K$, obtemos:

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K \quad \text{eq.(3)}$$

Onde:

K: constante de equilíbrio

Se um elemento forma vários óxidos com o oxigênio, a estabilidade do oxido inferior é de suma importância no processo gradual de redução (caso do Fe e do Mn, por exemplo). Os óxidos inferiores são mais estáveis que os superiores, e são por tanto mais difíceis de reduzir. Logo a obtenção de um metal dependerá da estabilidade de seu oxido inferior ⁽⁴⁷⁾.

O diagrama $\ln a_{O_2} \times T$ permite não somente caracterizar a estabilidade dos vários óxidos, mas também determinar a possibilidade de se usar vários elementos como agentes redutores.

No caso particular das ferro-ligas a característica essencial é que a redução dos óxidos é realizada na presença de ferro e seus óxidos, o que facilita consideravelmente o processo de redução. Isto pode ser explicado pelas seguintes razões ⁽⁴⁷⁾:

- a) Os óxidos de ferro são muito mais facilmente reduzidos do que os outros, do que resulta condições mais favoráveis de ΔG do sistema.
- b) Ao dissolver os elementos reduzidos, o ferro abaixa as atividades respectivas, facilitando a redução.

- c) Dissolvendo o elemento reduzido, o ferro o remove da área da reação, impedindo assim o desenvolvimento de reações secundárias (oxidação), bem como a volatilização do elemento.
- d) Em geral, o ferro-liga tem ponto de fusão inferior ao do elemento de liga quando puro. Resulta que a produção de ferro-liga é conduzida numa temperatura inferior aquela que seria necessária para a obtenção do elemento puro.

Isso explica porque se prefere utilizar em siderurgia os ferro-ligas no lugar dos elementos de liga puros.

Como os minérios de manganês sempre contêm óxidos de ferro e o ferro incorpora-se na fase metálica ⁽²⁹⁾. Estes teores de ferro estão variando entre 1,5 % e 2,5 %, ademais o ferro é reduzido simultaneamente com o manganês. O produto deste processo é chamado de ligas Fe –Mn.

As ligas Fe-Mn fabricadas têm em média teores de manganês entre 66% e 78% e os teores de ferro variando entre 13% e 19 %. Por conseguinte, no estudo da redução do minério de manganês e em especial dos aglomerados auto-redutores, temos que levar em conta os processos de redução destes metais e suas interações ⁽³⁰⁾.

O conhecimento termodinâmico do sistema Mn-C é muito importante para melhorar o processo de produção de ferro-manganês ⁽¹³⁾.

Segundo os relatos de Anacleto, Ostrovski e Ganguly ⁽⁹⁾, os óxidos de manganês e os minérios de manganês em estado sólido, são reduzidos por coque, hidrogênio ou monóxido de carbono, somente até MnO. Isso pode ser visto no diagrama de estabilidade da **figura 10**.

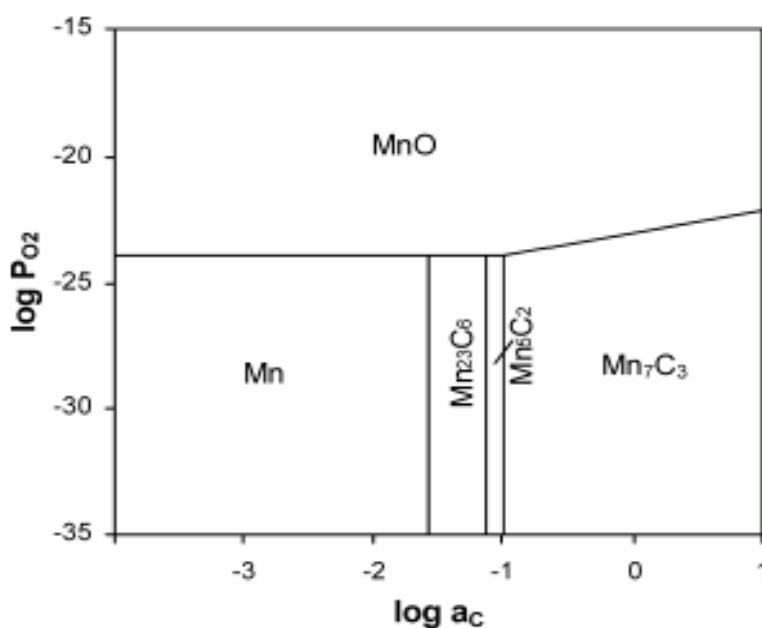


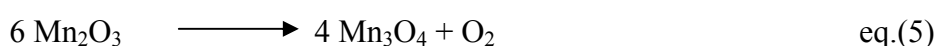
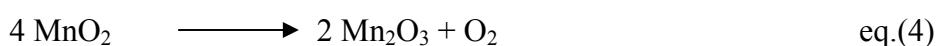
Figura 3 - Diagrama de estabilidade para o sistema Mn-O-C a 1000°C ⁽⁹⁾.

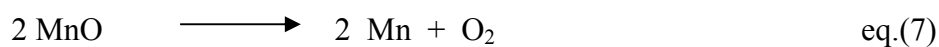
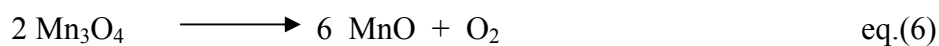
Pode se ver na figura acima, que em temperaturas nas quais o minério de manganês é sólido (abaixo de 1200°C), são necessários baixas pressões parciais de oxigênio (P_{O_2}) para a redução de MnO a manganês metálico ou a carbeto de manganês, tais condições, no sentido prático não são atingidos usando carbono sólido, hidrogênio ou monóxido de carbono ⁽⁹⁾.

O manganês pode ter estados de oxidação entre Mn^{+3} e Mn^{+7} , sendo que os estados de oxidação mais conhecidos são Mn^{+4} e Mn^{+2} . O estado de oxidação dos principais minérios é o Mn^{+4} e o estado de oxidação dos principais compostos químicos de manganês é o Mn^{+2} .

O aquecimento em condições controladas (*decomposição destes óxidos ao ar*) dos óxidos de manganês pode levá-los a níveis de oxidação mais baixos ⁽³⁰⁾:

Sendo as reações de dissociação as seguintes:





As variações de energia livre para estas reações de dissociação são ⁽³⁶⁾:

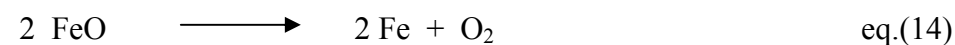
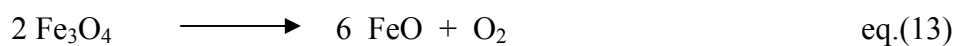
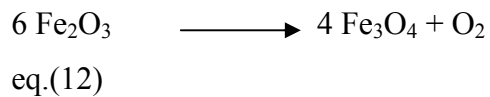
$$\Delta G^\circ_4 = 40185 - 51,28 T \quad \text{cal / mol O}_2 \quad \text{eq.(8)}$$

$$\Delta G^\circ_5 = 44204 - 36,89 T \quad \text{cal / mol O}_2 \quad \text{eq.(9)}$$

$$\Delta G^\circ_6 = 104844 - 55,46 T \quad \text{cal / mol O}_2 \quad \text{eq.(10)}$$

$$\Delta G^\circ_7 = 186742 - 36,65 T \quad \text{cal / mol O}_2 \quad \text{eq.(11)}$$

No caso do ferro, ele apresenta as seguintes etapas de decomposição:



As variações de energia livre para estas reações de dissociação são ⁽³⁶⁾:

$$\Delta G^\circ_{12} = 114287 - 65,93 T \quad \text{cal / mol CO}_2 \quad \text{eq.(15)}$$

$$\Delta G^\circ_{13} = 158969 - 54,89 T \quad \text{cal / mol CO}_2 \quad \text{eq.(16)}$$

$$\Delta G^\circ_{14} = 126645 - 30,90 T \quad \text{cal / mol CO}_2 \quad \text{eq.(17)}$$

Para se gerar um diagrama de Predominância de Fases na qual possam-se ver as condições nas quais os óxidos de manganês e de ferro atingirão a fase metálica, consideramos também a reação seguinte:



Com variação de energia livre padrão de:

$$\Delta G^\circ_{18} = -134923 + 40,93 T \text{ cal / mol O}_2 \quad \text{eq.(19)}$$

Então, considerando agora as reações de (4) a (7) com seus dados termodinâmicos de (8) a (11) e as reações de (12) a (14) com seus respectivos dados termodinâmicos de (15) a (17) e também a reação (18) e a eq.(19), além disso, consideramos puros o carbono, os óxidos e os metais, ou seja, com atividades iguais a 1, conseguimos levantar o diagrama da **figura 11**.

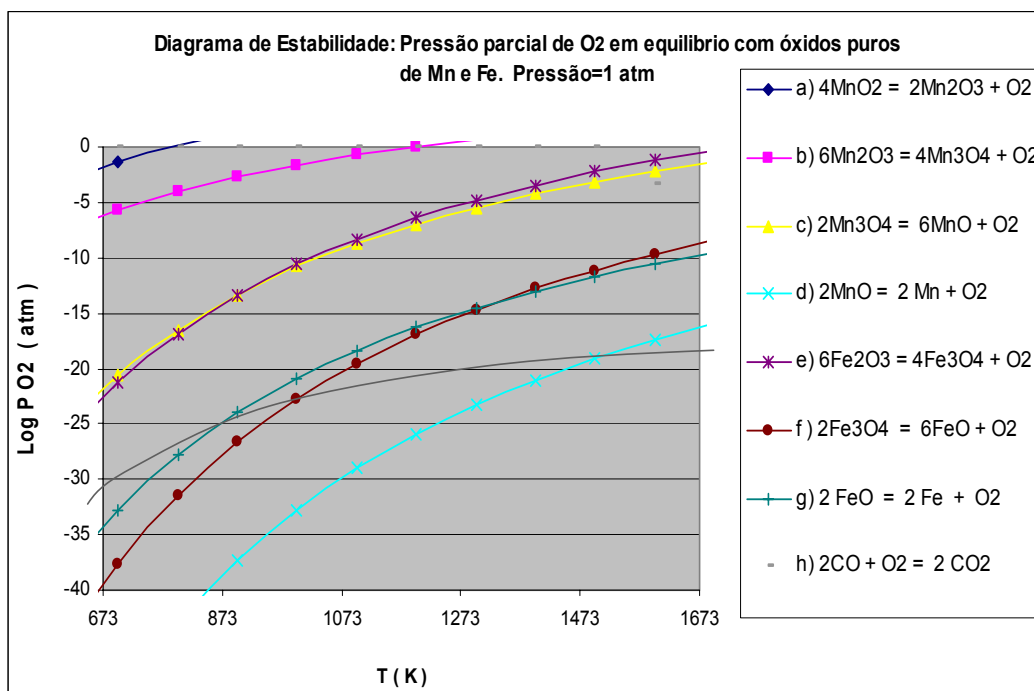


Figura 4 - Pressão parcial de oxigênio em equilíbrio com óxidos puros de manganês e de ferro. Pressão total de 1 atm.

Observando-se esta figura, e fazendo uma análise na temperatura de 1250°C, pode se determinar que a pressão parcial de O₂ em equilíbrio com a decomposição do FeO é da ordem de 10⁻¹² atm e para a decomposição do MnO é da ordem de 10⁻¹⁸ atm. Como a pressão parcial de O₂ em equilíbrio no sistema C-CO-CO₂ nesta temperatura é da ordem de 10⁻¹⁶ atm, neste caso, concluímos que é possível ocorrer redução do ferro e impossível a obtenção de Mn metálico puro, isso é para atividades unitárias de C, Fe, Mn e seus óxidos.

A termodinâmica da redução de óxidos de manganês e de ferro pelo carbono, pode ter uma compreensão melhor com referência no Diagrama de Ellingham^(5,21).

Como é mencionado no trabalho de Welham⁽²¹⁾, o diagrama de Ellingham para o sistema Mn-O-C, calculado para uma pressão total de 1 atm. e apresentado na figura embaixo, indica que o MnO₂ pode espontaneamente se reduzir sob aquecimento em temperaturas maiores a 510 °C e o Mn₂O₃ formado pode também se reduzir sob aquecimento a temperaturas maiores a 915°C, gerando Mn₃O₄. A perda de oxigênio durante o aquecimento da Pirolusita (MnO₂) foi observado previamente a 500°C e para Mn₂O₃ a 900°C pelo Stobbe et al⁽³¹⁾.

A redução de MnO pelo carbono a pressão atmosférica é somente factível em temperaturas maiores a 1410°C^(21,34). Welham⁽²¹⁾, também acrescenta comentários e indica que este fato explica o uso do alumínio como redutor de minérios de ferro e manganês na produção de ferro-manganês.

Dando continuidade ao trabalho de Welham⁽²¹⁾, referente à temperatura de redução de MnO pelo carbono, o autor acrescenta que esta temperatura mínima pode ser baixada pela diminuição da pressão no curso da redução, mas isso não acontece na prática e o autor não considera esse fato no seu trabalho. A **figura 12** também indica que o MnO e o CO₂ estão em equilíbrio de fases esperado num sistema a 25°C.

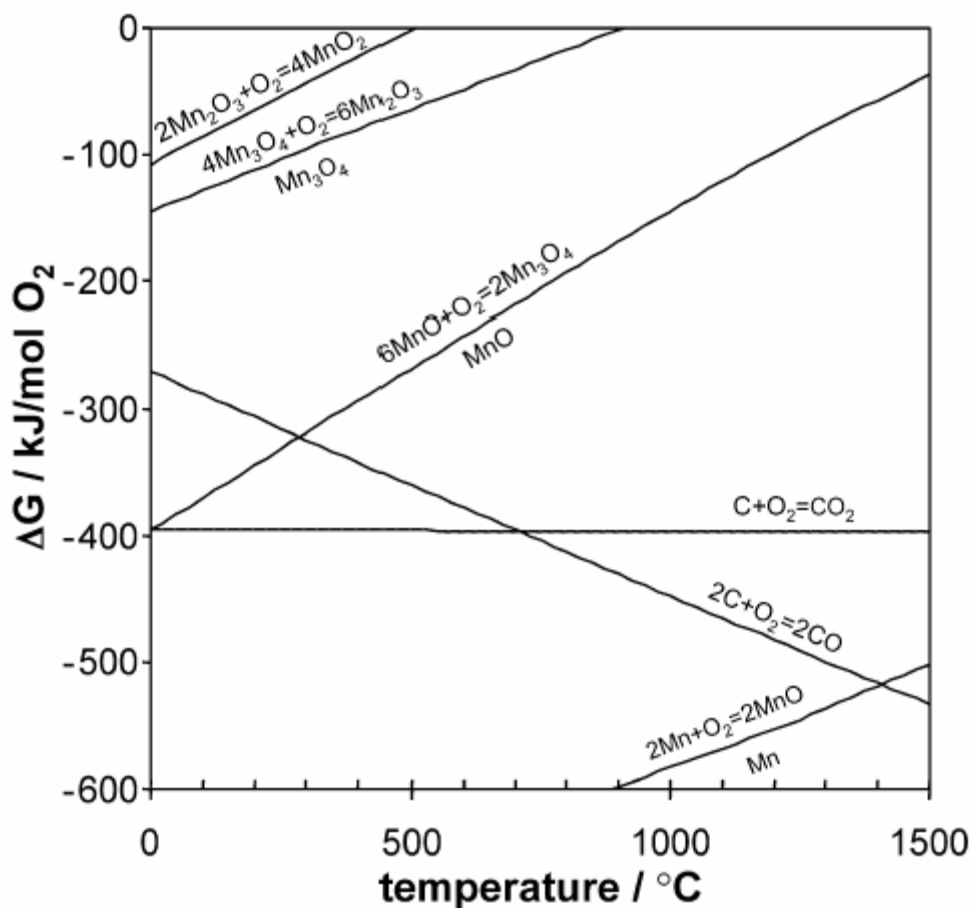


Figura 5 - Diagrama de Ellingham para o sistema Mn-O-C, para 1 atm de pressão total ⁽²¹⁾.

Reforçando o dito por Welham ⁽²¹⁾, Vanderstaay et al. ⁽⁵⁾ indicam que o manganês se apresenta na forma de quatro óxidos, onde o óxido primário MnO_2 é o maior constituinte dos minérios de manganês. Ademais indica que acima de 1000°C , o MnO_2 e Mn_2O_3 são dissociados termicamente para Mn_3O_4 . Este óxido é prontamente reduzido por qualquer carbono ou mistura de gás com $P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2} = 1$ para MnO , levando em consideração que a redução de Fe_3O_4 para FeO requer qualquer carbono ou mistura de gás com maior quantidade de $\text{CO}_{(g)}$ ⁽⁵⁾.

A composição de equilíbrio termodinâmico de uma mistura de MnO_2 e carbono também foi estudado por Welham ⁽²¹⁾ e é apresentado na **figura 13**, onde mostra a provável composição de equilíbrio para MnO_2 reagindo com quantidades incrementadas de carbono a uma pressão de 1 atm.

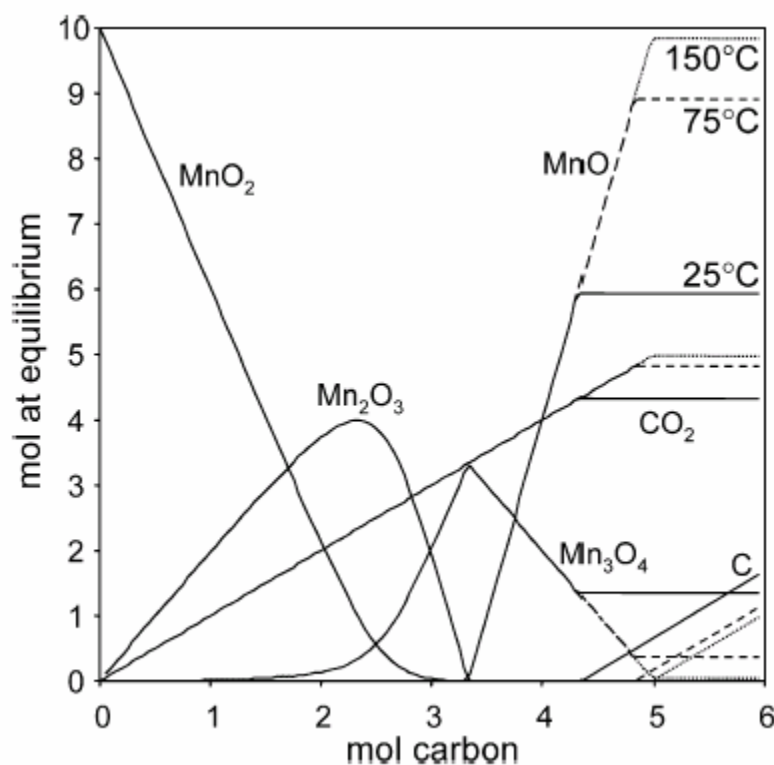
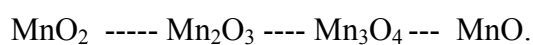


Figura 6 - Composição de equilíbrio termodinâmico da mistura de MnO_2 e Carbono, como função da quantidade de C a 25°C, 75°C e 105°C e a pressão de 1 atm ⁽²¹⁾.

Da figura acima podem ser feitas diversas observações ⁽²¹⁾:

- * a redução é prevista para acontecer mesmo a 25°C.
- * a redução acontece provavelmente em vários estágios com a continuação da redução via fases de óxidos intermediários:



- * a redução é incompleta abaixo de 150°C, e
- * é necessário uma relação molar MnO_2 / C de 2 : 1 para completar a redução até MnO .

Observando a mesma figura, é interessante notar que mesmo na presença de excesso de carbono, o MnO não se reduz nem carbetos de manganês são formados ⁽²¹⁾. Este acontecimento é explicado por Zaki et al. ⁽³³⁾, no seu trabalho onde indica que deve ser notado que esses cálculos foram feitos considerando somente essas fases para as quais dados termodinâmicos foram disponíveis ⁽³³⁾.

Vanderstaay et al. ⁽⁵⁾, com a finalidade de ter uma melhor compreensão e visualização da redução destes óxidos apresenta o Diagrama de Ellingham para os óxidos de manganês, ferro e carbono, que é visto na **figura 14**, onde pode se ver que a redução pelo carbono de FeO para Fe na condição padrão é possível acima de 750°C visto que a redução de MnO para Mn é somente possível a temperaturas muito altas, aproximadamente 1420°C ^(5,29, 34). A conclusão é que os óxidos de ferro da carga sejam reduzidas completamente para ferro durante a fusão, visto que óxidos de manganês requerem condições de redução mais fortes, embora a recuperação de manganês não será completa.

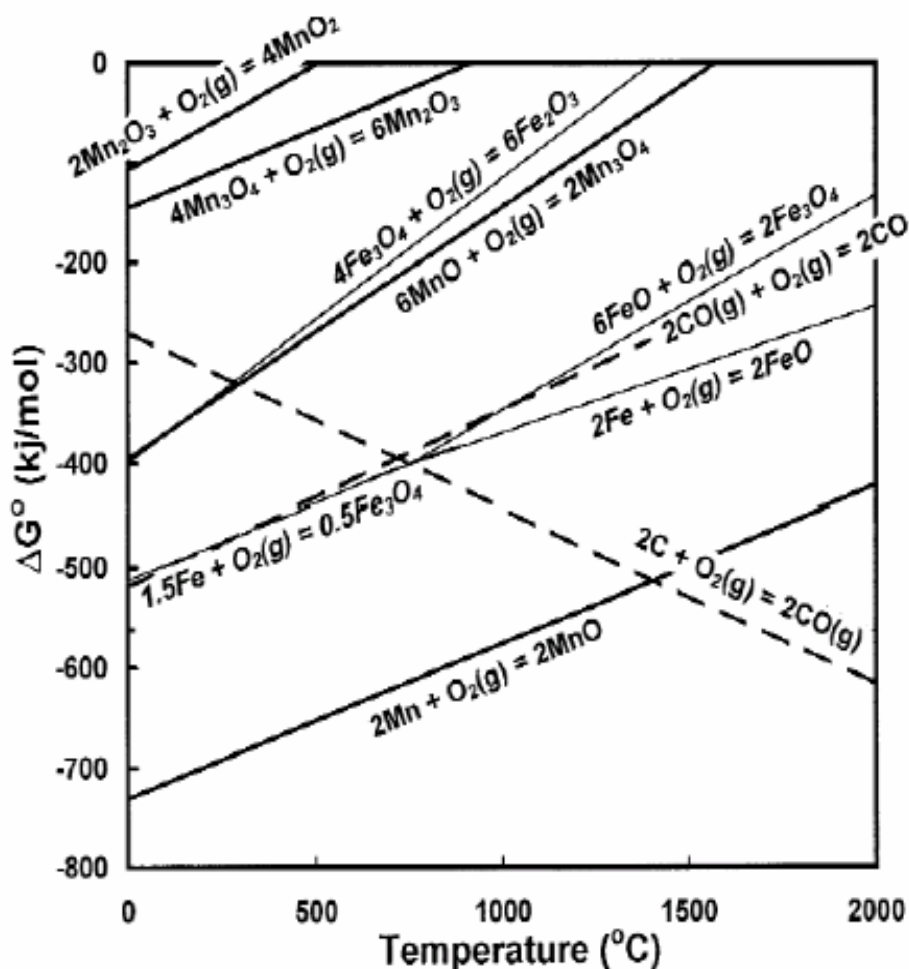


Figura 7 - Diagrama de Ellingham para óxidos de Manganês, Ferro e Carbono ⁽⁵⁾.

Na **figura 14**, não se apresenta a linha correspondente a Si / O₂(g) / SiO₂ a qual está um pouco abaixo da linha de Mn / O₂(g) / MnO. Então, condições de

redução mais fortes aumentariam a recuperação de manganês, mas também aumentariam a redução da SiO_2 para Si⁽⁵⁾.

6.2.1. Diagrama de equilíbrio Ferro – Manganês

O manganês tem quatro formas alotrópicas (α , β , γ , δ) com as seguintes faixas de temperatura de existência estável⁽⁴⁶⁾:

- até 727°C , Mn α .
- 1100 – 1135°C, Mn γ , e
- 1135 – 1245°C, Mn δ .

O Mn γ possui a rede tetragonal de faces centradas (TFC), muito próxima, no que diz respeito a seus parâmetros, da rede de faces centradas Fe γ . Este é o fator que origina a formação de uma solução sólida contínua com Fe γ e Mn γ ⁽⁴⁶⁾.

O diagrama de equilíbrio do sistema ferro-manganês é do tipo γ aberto e mostra quatro formas de manganês. O ferro é livremente solúvel no manganês α e no β e forma um intervalo completo de soluções sólidas com o manganês γ , cúbico de faces centradas, e é claro que os átomos de ferro e manganês se assemelham muito um ao outro⁽⁴⁵⁾.

O diagrama Fe-Mn mostra as fases presentes em condições tão próximas do equilíbrio verdadeiro quanto possam ser obtidas por resfriamento muito lento ou recozimento muito prolongado. A **figura 15** mostra o diagrama de equilíbrio do sistema Fe-Mn.

Como se pode ver no diagrama Fe-Mn, a temperatura de fusão do Mn é de 1245°C. Ligas de Fe-Mn com teores até 25% de Fe apresentam temperaturas liquidus menores que 1250°C que também é visualizado no diagrama.

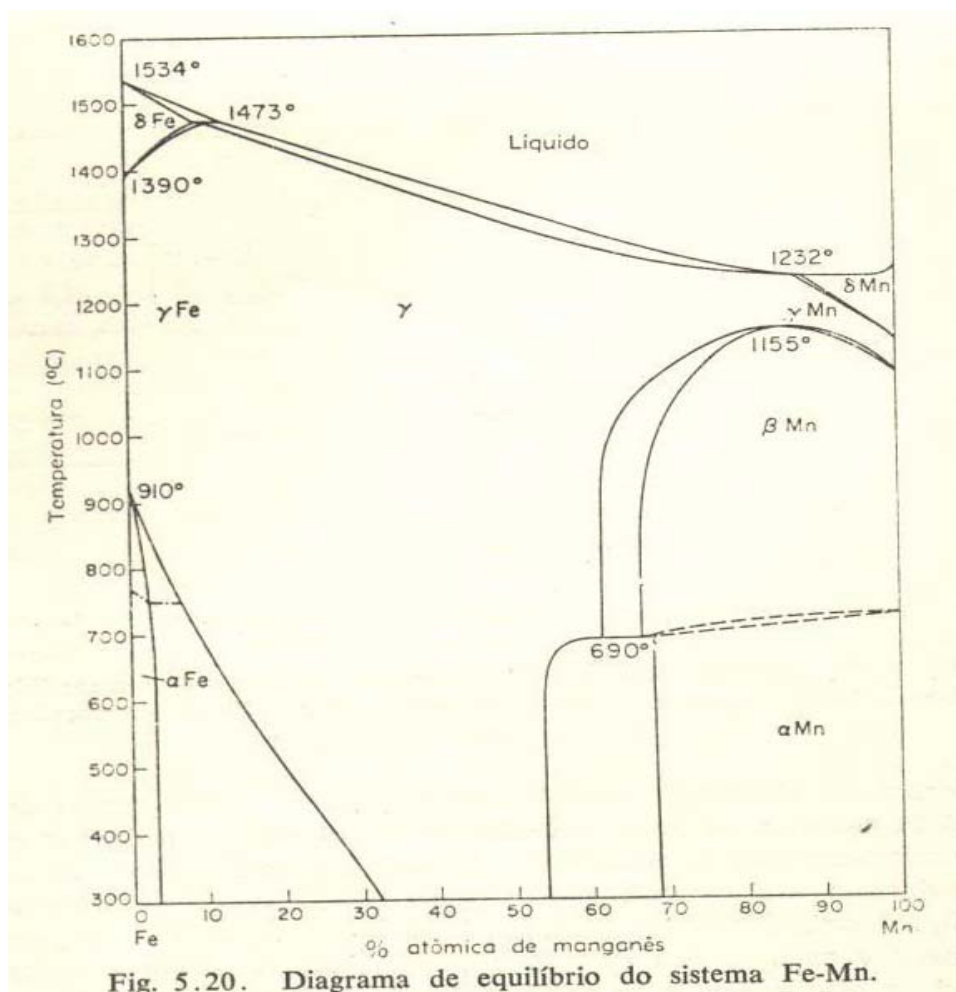


Figura 8 - Diagrama de equilíbrio do sistema Fe- Mn ⁽⁴⁵⁾.

Assim, espera-se que o produto da reação de redução à temperatura de 1250°C seja uma liga no estado líquido, podendo esta ser uma liga de manganês contendo baixos teores de outros elementos de liga ou ainda, uma liga Fe-Mn com teores de Ferro variando até 25 % ⁽³⁰⁾.

Como todos os aços contêm manganês, não é possível traçar uma linha divisória entre aços carbono e aços ligados contendo manganês. O manganês é adicionado aos aços carbono para neutralizar os efeitos prejudiciais do enxofre. Na ausência de manganês, este enxofre fica principalmente na forma de sulfeto ferroso, FeS, que forma eutético de baixo ponto de fusão com o ferro, isto gera a existência de filmes frágeis ao redor dos cristais primários formados na solidificação. O baixo ponto de fusão é responsável pelo fenômeno de fragilidade a quente na laminação. A adição de manganês resulta na formação de sulfeto

manganoso, muito estável, de alto ponto de fusão e que se mantém sólido à temperatura de laminação ⁽⁴⁵⁾.

Quando o enxôfre não é anormalmente alto, pode-se considerar como limite superior para aços carbono um teor de manganês da ordem de 0,8%; adições maiores de manganês levam principalmente à obtenção de aços perlíticos, nos quais o efeito do manganês é produzir endurecimento por solução sólida da matriz ferrítica e refinar apreciavelmente a estrutura da perlita.

A adição de manganês abaixa a temperatura do eutetóide e a percentagem de carbono da composição eutetóide, como mostra a **figura 16**.

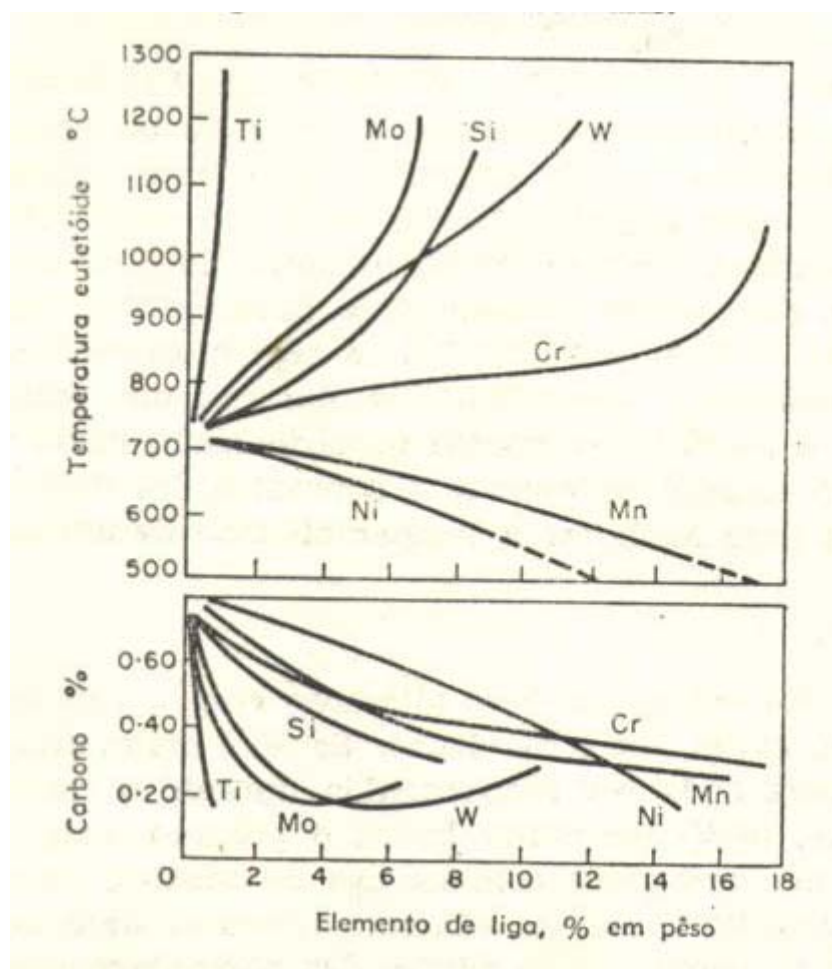


Figura 9 - Efeito de alguns metais comuns sobre a temperatura e composição eutetóide nos aços ⁽⁴⁵⁾.

Assim como o níquel, o manganês é poderoso estabilizador de γ . Com adições ainda maiores de manganês, é possível obter-se aços manganês

austeníticos, dos quais o mais conhecido é o aço austenítico Hadfield; este foi desenvolvido a partir de 1890 aproximadamente e contém 13% Mn e 1,2% C em peso ⁽⁴⁵⁾.

Na **figura 17** se podem ver as relações de equilíbrio nas ligas Fe-Mn-C e mostrando também que a composição do aço Hadfield não estão no campo γ à temperatura ambiente. Por isto, estes aços são austenitizados a temperaturas da ordem de 1000°C ou mais e depois são resfriados bruscamente para reter a estrutura austenítica. Esta estrutura mantém-se tenaz a baixas temperaturas e apresenta notável endurecimento por encruamento, o que é muito útil em aplicações que exijam resistência ao impacto, como trilhos, por exemplo.

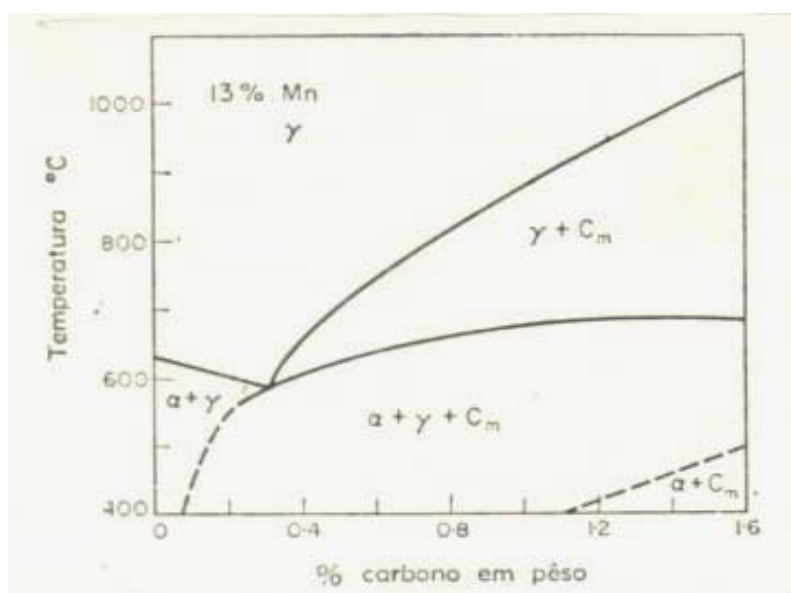


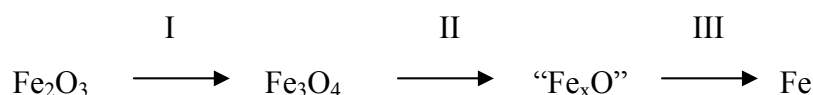
Figura 10 - Sistema Fe-Mn-C, mostrando a seção vertical do diagrama ternário em 13% Mn ⁽⁴⁵⁾, para o aço Hadfield.

A alta temperatura na qual estes aços são austenitizados pode provocar descarbonetação superficial, esta região, após o resfriamento, transforma-se numa “casca” frágil de martensita; em algumas ligas este efeito é reduzido com adições de níquel, que estabiliza as ligas com menor teor de carbono e assim neutraliza a tendência para formação de martensita e compensa a perda de carbono ⁽⁴⁵⁾.

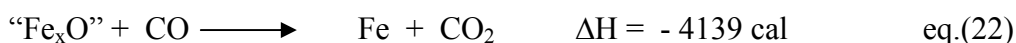
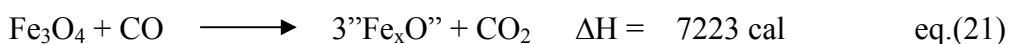
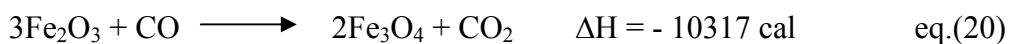
6.2.2. Redução dos óxidos de manganês e de ferro pelo monóxido de carbono

Nos processos de fabricação das ferro-ligas de manganês, praticamente todo o Fe presente no minério é reduzido a metal, como também 80-90% do Mn presente no mesmo. Portanto o estudo termodinâmico do processo de redução dos minérios de manganês deve considerar a redução conjunta dos dois metais em presença de carbono.

A redução do ferro pelo CO(g), começando pelo maior estado de oxidação do ferro que é a Hematita (Fe₂O₃), acontece em três estágios ⁽³⁸⁾, para temperaturas acima de 570°C:



São apresentados a seguir os calores de reação a 25°C destas três reações ⁽³⁹⁾:



Como pode ser visto, as entalpias envolvidas das reações (20) e (22) são exotérmicas, enquanto que a reação (21) é endotérmica.

Para temperaturas abaixo de 570°C, o “Fe_xO” chamado de wustita, é metaestável e a redução em baixas temperaturas ocorre em apenas dois estágios, ao invés de três como no caso anterior. Porém, a magnetita produzida de acordo com a reação (20) é reduzida a ferro diretamente, ou seja, sem passar pela reação (21) formadora de “Fe_xO”:



Como as reações de redução dos óxidos de ferro ocorrem em temperaturas acima de 570°C, as etapas da reação global de redução de Fe₂O₃ para “Fe_xO” e Fe estão apresentados nas reações (20), (21) e (22), as quais apresentam as seguintes variações de energia livre ⁽³⁶⁾:

$$\Delta G^\circ_{20} = - 10317 - 12,50 T \quad \text{cal / mol CO}_2 \quad \text{eq.}(24)$$

$$\Delta G^\circ_{21} = 7223 - 6,98 T \quad \text{cal / mol CO}_2 \quad \text{eq.}(25)$$

$$\Delta G^\circ_{22} = - 4139 + 5,01 T \quad \text{cal / mol CO}_2 \quad \text{eq.}(26)$$

Para as reações (20), (21) e (22) podem-se calcular as constantes de equilíbrio para uma dada temperatura conhecendo-se as variações de energia livre no estado padrão:

$$K_{20} = (a \text{Fe}_3\text{O}_4)^2 * \text{PCO}_2 / (a\text{Fe}_2\text{O}_3)^3 * \text{PCO} \quad \text{eq.}(27)$$

$$K_{21} = (a\text{FeO})^3 * \text{PCO}_2 / a\text{Fe}_3\text{O}_4 * \text{PCO} \quad \text{eq.}(28)$$

$$K_{22} = a\text{Fe} * \text{PCO}_2 / a\text{FeO} * \text{PCO} \quad \text{eq.}(29)$$

Para o caso dos óxidos de manganês, a redução do manganês na forma de Mn⁺⁴ para Mn⁺² ocorre basicamente em três etapas, e em presença de carbono as reações são exotérmicas, com exceção da redução do Mn₃O₄ para MnO que por sua vez ela é endotérmica.





As variações de energia livre para estas reações são ⁽³⁶⁾:

$$\Delta G^\circ_{30} = -47368 - 5,17 T \quad \text{cal / mol CO}_2 \quad \text{eq.}(34)$$

$$\Delta G^\circ_{31} = -45359 + 2,02 T \quad \text{cal / mol CO}_2 \quad \text{eq.}(35)$$

$$\Delta G^\circ_{32} = -15039 - 7,26 T \quad \text{cal / mol CO}_2 \quad \text{eq.}(36)$$

$$\Delta G^\circ_{33} = 39995 - 41,06 T \quad \text{cal / mol CO}_2 \quad \text{eq.}(37)$$

Para as reações (30), (31), (32) e (33) podem-se calcular as constantes de equilíbrio para uma dada temperatura conhecendo-se as variações de energia livre no estado padrão:

$$K_{30} = (a \text{Mn}_2\text{O}_3) * \text{PCO}_2 / (a \text{Mn}_3\text{O}_4)^2 * \text{PCO} \quad \text{eq.}(38)$$

$$K_{31} = (a \text{Mn}_3\text{O}_4)^2 * \text{PCO}_2 / (a \text{Mn}_2\text{O}_3)^3 * \text{PCO} \quad \text{eq.}(39)$$

$$K_{32} = (a \text{MnO})^3 * \text{PCO}_2 / a \text{Mn}_3\text{O}_4 * \text{PCO} \quad \text{eq.}(40)$$

$$K_{33} = (\text{PCO})^2 / (\text{PCO}_2) * a \text{C} \quad \text{eq.}(41)$$

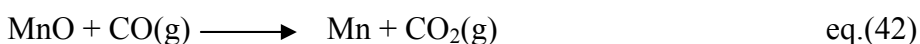
Na redução dos óxidos sólidos pelo carbono, o agente redutor efetivo é o CO(g), mas a pressão parcial de CO₂ produzida não aumenta devido à reação de Boudouard, pela qual CO(g) é continuamente formado. Como já vimos, as

relações termodinâmicas para o processo correspondem à redução pelo carbono com intervenção gasosa, é dizer, com formação de uma mistura CO - CO₂ em equilíbrio numa dada temperatura, enquanto que a taxa de redução dependerá da velocidade das reações gás-sólido envolvidas ⁽⁴⁷⁾.

Quando a reação ocorre em presença de carbono, o CO₂ gerado reage com este carbono a partir de temperaturas em torno de 800°C segundo a reação (33). Na eq. (41) onde se considera a atividade do C igual a 1, tem-se a constante de equilíbrio a uma dada temperatura da “reação de Boudouard”.

Os mecanismos de redução de MnO é análogo aos de FeO. Em temperaturas acima de 1000°C, o mecanismo predominante é a *redução direta* na qual o óxido aparece na reação diretamente com o carbono ⁽⁵⁾.

A redução do MnO pelo monóxido de carbono:



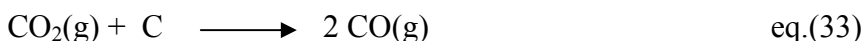
Com variação de energia livre ⁽³⁶⁾:

$$\Delta G^\circ_{42} = 25909 + 2,14 T \quad \text{cal / mol CO}_2 \quad \text{eq.}(43)$$

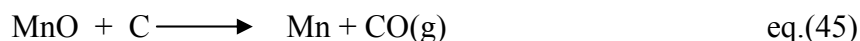
e a sua constante de equilíbrio para uma dada temperatura é:

$$K_{42} = (a \text{ Mn}) * P_{\text{CO}_2} / a \text{ MnO} * P_{\text{CO}} \quad \text{eq.}(44)$$

A redução do MnO ocorre realmente de acordo com a reação (42), mas como logo em seguida ocorre a reação de Boudouard (33), podemos representar a redução como sendo a soma das duas reações ^(5,30,47), ou seja:



então, obtemos:



com variação de energia livre ⁽³⁶⁾:

$$\Delta G^\circ_{45} = 65904 - 38,92 T \quad \text{cal / mol} \quad \text{eq.(46)}$$

e a sua constante de equilíbrio para uma dada temperatura é:

$$K_{45} = (a_{\text{Mn}} * P_{\text{CO}}) / (a_{\text{MnO}} * a_{\text{C}}) \quad \text{eq.(47)}$$

A reação (45) é a reação global da redução do MnO e é o produto da reação de redução por CO(g) e conseqüente gaseificação de carbono pela reação de Boudouard.

Os processos de redução direta são muito endotérmicos e precisam de calor dentro do forno ⁽⁵⁾. Em temperaturas abaixo de 1000°C, o processo de redução é conhecido como redução indireta e procede de acordo com a reação de Boudouard. As reações de redução indiretas são exotérmicas ⁽⁵⁾.

No forno elétrico a arco, a redução direta ocorre na região mais quente abaixo dos eletrodos em quanto que a redução indireta ocorre na carga mais fria ⁽⁵⁾. Ambas as zonas são aquecidas e reduzidas pelo CO(g).

A temperatura na qual os óxidos serão reduzidos pelo monóxido de carbono depende termodinamicamente, da composição dos gases no forno ⁽⁴⁷⁾.

Silveira ⁽⁴⁷⁾, por meio de sondagens em um forno elétrico para a produção de gusa, operando com carvão vegetal, determinou a evolução da composição dos gases, em CO e CO₂, através do forno.

Para temperaturas inferiores a 800°C em fornos operados com carvão vegetal, e 950°C em fornos operados com coque, a relação em CO e CO₂ dos

gases vai depender da quantidade de oxigênio a ser extraída da carga até 800°C ou 950°C respectivamente, conforme o redutor utilizado e do consumo de redutor.

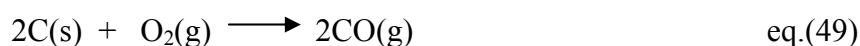
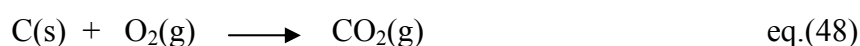
Espera-se que o gás de topo na produção de FeMn, seja mais oxidado do que na produção de gusa. Mas, por outro lado, o maior consumo de carbono na fabricação de FeMn em relação ao gusa, ocasiona um volume maior de gases, que leva a um aumento da relação CO / CO+CO₂ do gás de topo⁽⁴⁷⁾. É de se esperar que, como uma primeira aproximação, a relação CO / CO+CO₂ dos gases não seja alterada substancialmente quando se passa da produção de gusa para FeMn, de modo que o comportamento termodinâmico dos óxidos seja alterado.

Na produção de ferro-manganês alto carbono em fornos elétricos operados a coque, a relação CO / CO+CO₂ do gás de topo é em torno de 0,60 para basicidade de 0,7 e para uma %MnO na escória de 40% e, têm-se uma relação CO / CO+CO₂ de 0,8 para basicidade de 1,2 e uma %MnO na escória de 20%. Quando o forno opera com carvão vegetal, a relação CO / CO+CO₂ atinge valores até 0,6 para basicidade de 1,2 e 20% de MnO na escória⁽⁴⁷⁾.

6.2.3.

A gaseificação do carbono (reação de Boudouard)

O carbono forma dois óxidos⁽⁴⁷⁾:



as correspondentes energias livres padrão de formação são:

$$\Delta G^\circ_{48} = - 94928 - 0,13 T \quad \text{cal / mol O}_2 \quad \text{eq.(50)}$$

$$\Delta G^\circ_{49} = - 54933 - 41,19 T \quad \text{cal / mol O}_2 \quad \text{eq.(51)}$$

Para a reação (48), ΔS° é aproximadamente nulo, pois não há variação no número de moles gasosos. Resulta então que a reta do CO_2 no diagrama de potencial de oxigênio é paralela ao eixo horizontal.

Para a reação (49) ΔS° é positivo, do que resulta para o CO inclinação contrária à dos demais óxidos. Significa que o CO tem estabilidade crescente com o aumento da temperatura ^(38,47).

O carbono ocupa uma posição única como redutor devido a seu baixo custo, e o fato de que enquanto o elemento é virtualmente não-volátil, forma dois óxidos voláteis.

Como já se tem dito, na redução dos óxidos sólidos pelo carbono, o agente redutor efetivo é o $\text{CO}(\text{g})$, mas a pressão parcial de $\text{CO}_2(\text{g})$ não aumenta devido à reação de Boudouard, pela qual o $\text{CO}(\text{g})$ é continuamente formado ⁽⁴⁷⁾:



$$\Delta G^\circ_{33} = 39995 - 41,06 T \text{ cal / mol CO}_2 \quad \text{eq.(37)}$$

A reação de Boudouard forma a base para a redução carbotérmica de metais e é extremamente importante em processos de redução envolvendo carbono como agente redutor, tendo como exemplo os processos no alto forno.

No Diagrama de Ellingham da **figura 14**, pode-se ver que a 1 atm, a energia livre padrão da oxidação de carbono para formar monóxido de carbono $\text{CO}(\text{g})$ e para formar dióxido de carbono $\text{CO}_2(\text{g})$ estão à mesma temperatura, aproximadamente 710°C , ou seja, as duas linhas de formação dos dois óxidos de carbono se cortam nessa temperatura. Abaixo desta temperatura o $\text{CO}(\text{g})$ é o agente redutor mais ativo, visto que acima desta, o grafite sólido é o agente redutor mais ativo.

A oxidação de carbono produzirá uma mistura de CO(g) e CO₂(g), mas sob baixas temperaturas o CO₂(g) será o componente predominante da fase gasosa em equilíbrio com carbono sólido, visto que em altas temperaturas o CO(g) torna-se o componente gasoso predominante.

As condições de equilíbrio da reação se calculam mediante a constante de equilíbrio, como segue:

$$K_{33} = (\text{PCO})^2 / (\text{PCO}_2 * a_C) \quad \text{eq.(41)}$$

e considerando a reação com carbono sob a forma de grafite, isto é, na sua forma padrão, sendo portanto $a_C = 1$, resulta:

$$K_{33} = (\text{PCO})^2 / \text{PCO}_2 \quad \text{eq.(52)}$$

e sendo a pressão total do sistema igual à soma das pressões parciais, temos:

$$P_{\text{total}} = P_{\text{CO(g)}} + P_{\text{CO}_2(\text{g})} \quad \text{eq.(53)}$$

A constante de equilíbrio da eq.(49) se calcula em função da energia livre como função da temperatura, através da equação:

$$\ln K_{33} = - \Delta G^\circ_{33} / RT \quad \text{eq.(54)}$$

Então fazendo uso destas relações, podemos representar graficamente na **figura 18** a “Curva de Boudouard”, que mostra a composição da mistura gasosa em equilíbrio com o carbono.

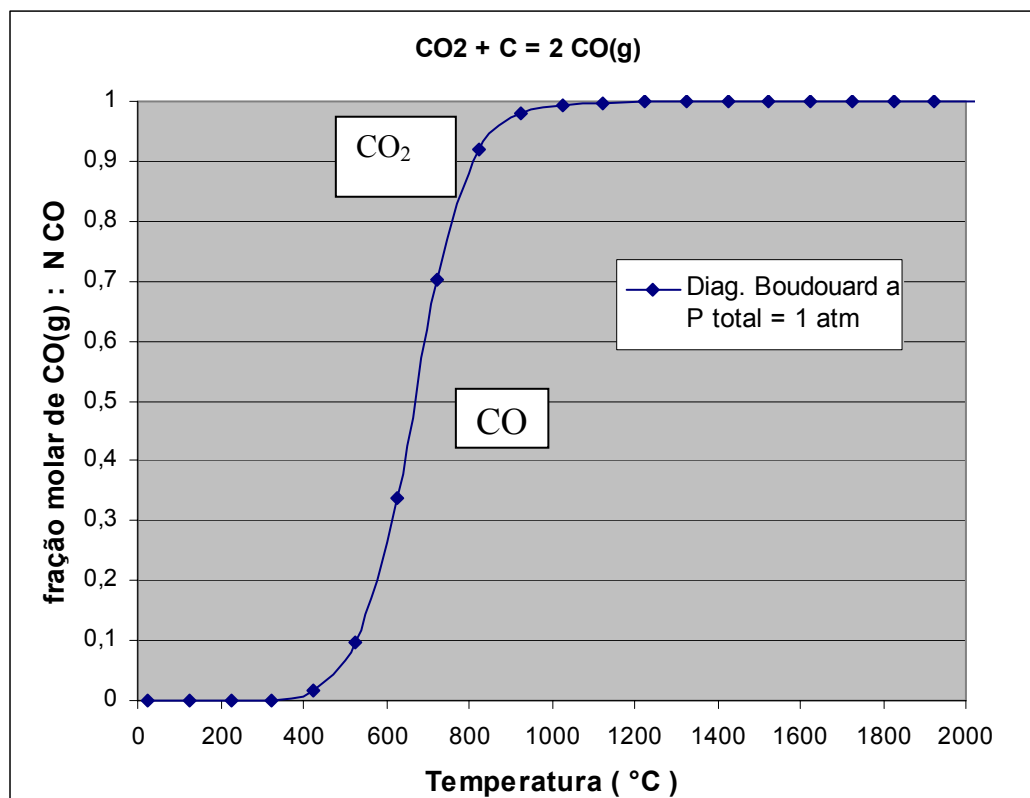


Figura 11 - Curva de equilíbrio da reação de Boudouard.

6.2.3.1.

Efeito da pressão sobre a reação de Boudouard

Note-se na figura seguinte, a influência da pressão sobre o equilíbrio do sistema. Como pode se observar da reação de Boudouard, um volume de CO₂(g) produz dois volumes de CO(g) à pressão constante, logo esta reação causará um aumento na pressão total do sistema.

Como seria de se esperar pelo Princípio de Le Chatelier, um decréscimo de pressão favorece o processamento da reação (CO₂ + C = 2 CO) da esquerda para a direita, isto é, a produção de CO(g); enquanto que, um acréscimo de pressão favorece a produção de CO₂⁽⁴⁷⁾, decompondo o CO(g) em CO₂(g) e C. Por outro lado, para manter a mesma relação CO / CO₂, em pressões maiores, a temperatura aumentaria.

Resumindo, na **figura 19** pode-se ver que para aumentos de pressão a curva de equilíbrio da reação de Boudouard desloca-se para a direita e para decréscimos de pressão desloca-se para a esquerda.

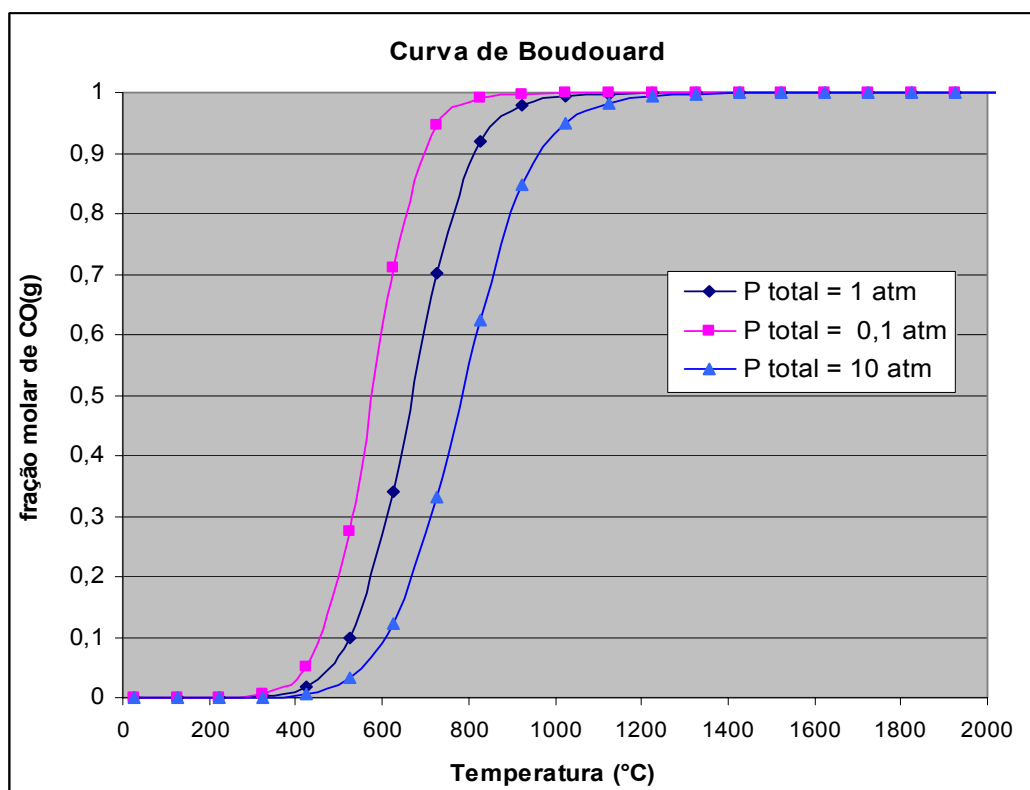


Figura 12 - Efeito da variação na pressão sobre o equilíbrio da reação de Boudouard.

6.2.4. Diagrama Operacional de Predominância de Fases Fe – C – O

A termodinâmica de redução dos óxidos de ferro estuda o equilíbrio entre os óxidos e os agentes redutores. Os diagramas de predominância das reações de redução relacionam as composições gasosas no equilíbrio, com a temperatura. Estas composições gasosas no equilíbrio podem ser calculadas a partir das constantes de equilíbrio K .

A **figura 20** mostra o equilíbrio para o sistema Fe-C-O o qual é muito importante para os processos de redução dos óxidos de ferro⁽⁴³⁾. Da figura pode se ver que em temperaturas acima de 710°C, todos os óxidos de ferro podem ser reduzidos por misturas de CO/CO₂ a uma pressão total de 1 atm os quais estão em equilíbrio com carbono e podem ser reduzidos conseqüentemente pelo próprio carbono⁽⁴³⁾.

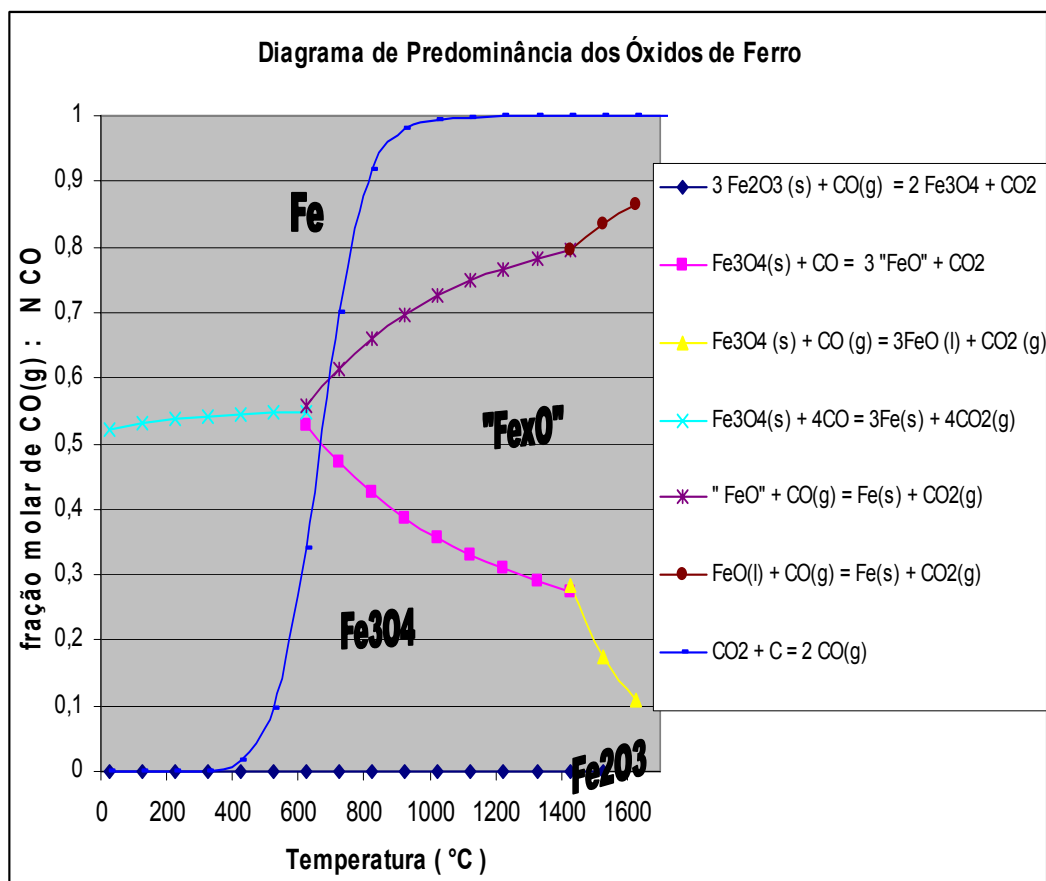


Figura 13 - Diagrama de Predominância Operacional Fe-C-O. Equilíbrio entre os óxidos de ferro, o CO, o CO₂ e C. $P_{\text{CO}(\text{g})} + P_{\text{CO}_2(\text{g})} = 1 \text{ atm}$.

A baixas temperaturas só algumas misturas têm ação de redução sobre wustita a qual esta supersaturada com carbono e que conseqüentemente, de acordo à reação de Boudouard, deve reagir para a deposição de carbono ⁽⁴³⁾.

Segundo Treptow ⁽³⁸⁾ e Ross ⁽³⁹⁾ o diagrama de predominância mostra as zonas onde as fases são estáveis, numa atmosfera de mistura de gases CO e CO₂, para uma pressão total das fases gasosas igual a 1 atm. Se a atmosfera tem uma alta relação PCO/PCO₂, será um forte agente redutor e existirá Fe(s) ou Fe(l). Por outro lado, se a relação é baixa, a atmosfera atua como um agente oxidante e óxidos de ferro serão estáveis ⁽³⁸⁾.

Para ilustrar a aplicação deste diagrama, consideremos uma temperatura de 800°C com a fase gasosa contendo 20% de CO, nestas condições a fase estável é magnetita (Fe₃O₄). Isto significa que, se a composição do gás permanecer constante, a reação (20) irá ocorrer no sentido indicado, ou seja, a hematita

(Fe_2O_3) será reduzida a magnetita; mas as reações (21) e (22) irão ocorrer no sentido contrario ao indicado, ou seja, irão se oxidar o ferro e a wustita para magnetita ⁽³⁹⁾.

Então este diagrama, conhecido como “Diagrama de Chaudron” fornece as fronteiras de ocorrência dos óxidos de ferro e do ferro metálico, em função da temperatura e do potencial redutor da atmosfera gasosa. Pode-se então a partir de qualquer temperatura, definir-se a relação CO/CO_2 necessária para que as reações de redução ocorram até cada estado de oxidação possível (Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , $\text{Fe}(1-x)\text{O}$ e Fe) ^(37,38).

6.3.

Cinética da redução carbotérmica dos óxidos de manganês e de ferro

O estado final de uma reação pode ser previsto usando conceitos de termodinâmica, sem embargo, esta ciência não proporciona informação alguma acerca da rapidez com que pode se alcançar o equilíbrio ⁽²⁹⁾. A cinética estuda os processos longe do equilíbrio e na coordenada “tempo”, ela, não só é útil no desenho de reatores senão também na investigação dos mecanismos de reação. Ao conhecer as etapas através das quais se verifica uma reação, então temos as condições para favorecê-la ou inibi-la ⁽⁶¹⁾.

6.3.1.

Mecanismos da reação de Boudouard (gaseificação do carbono)

Com o intuito do entendimento dos mecanismos que governam a reação de Boudouard, muitos trabalhos indicam que os principais fatores que afetam a cinética da reação são ^(37,61):

- Temperatura
- Características da atmosfera gasosa
- Tipo de material carbonoso (porosidade, estrutura química, etc).
- Condições experimentais (por exemplo, eficiência de transferência de calor para a reação que é altamente endotérmica).
- Condições de pre-aquecimento, etc.

- Catálise, por exemplo, dos componentes das cinzas do carvão.

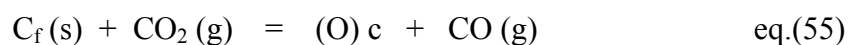
A gaseificação de carbono acontece segundo etapas químicas e físicas principais ⁽⁶¹⁾:

- difusão interna e intraparticular dos gases reagentes e produtos, e
- reação química com adsorção e desorção nos sítios livres da superfície de carbono.

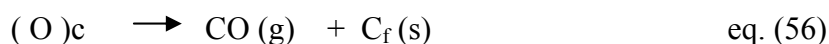
De um modo geral, é considerado que existem diferentes regimes de temperatura que correspondem a diferentes etapas limitantes da reação. A baixas temperaturas, a velocidade depende da reação química. A temperaturas medias e mais altas, as etapas controladoras seriam as difusões através das partículas porosas de carbono e transferência de CO₂ para a superfície externa das partículas. As temperaturas limites entre estes regimes irão depender das variáveis do processo.

Diferentes mecanismos para a reação de Boudouard já foram propostos, sendo que, atualmente é aceito o seguinte mecanismo básico de reação ⁽⁶¹⁾:

1º) Troca reversível de oxigênio entre o CO₂ da fase gasosa e a superfície de carbono:



2º) Desorção irreversível de CO na fase gasosa após a reação entre o oxigênio adsorvido e a superfície de carbono:



onde:

C_f e (O)c são, respectivamente, sítios livres e ocupados na superfície de carbono.

Valores de energias de ativação para a gaseificação de carbono entre 170 a 380 KJ/mol são encontrados na literatura, variam principalmente em função do tipo (reatividade) do carbono.

6.3.2. Cinética das reações de auto-redução

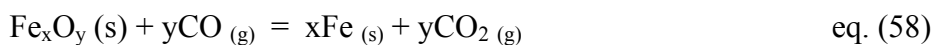
Devido a sua grande importância nos processos emergentes de redução, como a utilização de aglomerados auto-redutores nos processos clássicos, as reações de auto-redução são foco de varias pesquisas aplicadas, estas pesquisas foram iniciadas devido ao desenvolvimento do processo SL/RN que usa carbono sólido como redutor na produção de ferro.

Muitos autores sugerem que a cinética de auto-redução seja controlada pela transferência de calor para o aglomerado e pela reação de oxidação e gaseificação de carbono.

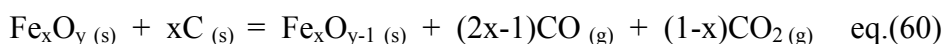
Já foram utilizadas em varias pesquisas, misturas de óxido de ferro com carbono e considera-se como consenso que a reação global de auto-redução ocorre via a reação sólido-sólido via intermediários gasosos, que seriam produtos formados pelas seguintes reações que ocorrem paralelamente ^(37,61):



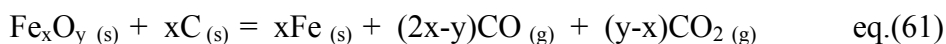
ou



Estequiometricamente, a reação global de redução seria:



ou

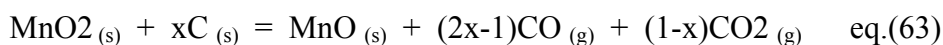


As reações reais sólido-sólido entre os grãos de óxido de ferro e de carbono, ocorrem de maneira muito limitada, por ter cinética desfavorável, podendo ser desprezadas sem afetar as análises dos mecanismos de reação.

Já para o caso das reações de auto-redução dos óxidos de manganês, pode-se considerar que a reação ocorre via as seguintes reações em paralelo:



e a reação global seria:



6.3.2.1. Etapas da auto-redução

A **figura 21** apresenta as etapas pelas quais se passa a auto-redução.

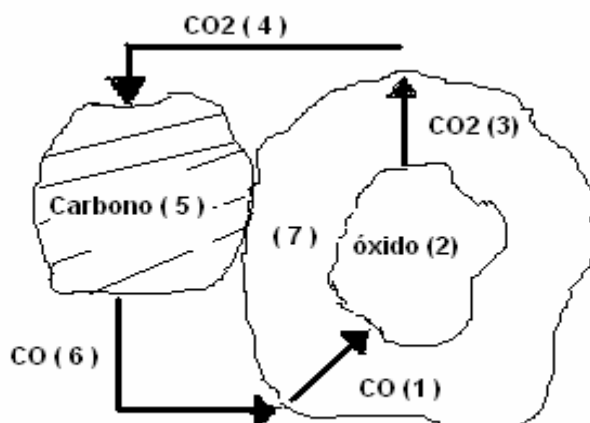


Figura 14 – Etapas da auto-redução.

Estas etapas estão indicadas como:

- 1) Difusão de CO através da camada porosa dos micro-poros que estão sendo reduzidos.
- 2) Reação de redução dos óxidos.
- 3) Difusão de CO₂ através da camada porosa da partícula.
- 4) Transporte de CO₂ pelo gás.
- 5) Reação de Boudouard.
- 6) Difusão de CO pelo gás nos poros.
- *7) Redução sólido-sólido (acontece quando carbono encosta na partícula).

6.3.3.

Cinética das reações de redução dos óxidos de ferro

A cinética de redução dos óxidos de ferro já foi amplamente estudado por vários pesquisadores e, por não ser parte principal na avaliação dos resultados experimentais deste trabalho, conforme indicado nos objetivos do mesmo, decidimos não abordar o assunto detalhadamente.

Segundo Treptow ⁽³⁸⁾, o coque serve como combustível e como agente redutor. Para ser cineticamente efetivo, deve ser convertido em monóxido de carbono CO(g). A **figura 22** apresenta o efeito do CO(g) na redução de minério de ferro. Esta figura tem uma vista do corte seccional de uma partícula de Fe₂O₃ depois de uma exposição ao gás CO em alta temperatura.

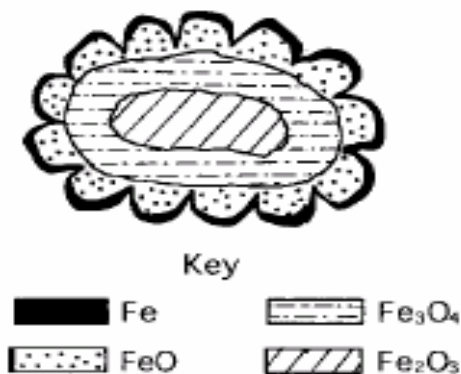


Figura 15 - Partícula de Fe₂O₃ parcialmente reduzida, baseado em fotomicrografia ⁽³⁸⁾.

Pode se verificar que a superfície da partícula tornou-se Fe. A aparência de “pétalas” sobre a partícula, resulta da contração do volume que acompanha a

formação de FeO. Esta contração faz a partícula ficar porosa e permite que o CO(g) penetre nela. O mecanismo está bem proposto para as reações de redução no qual átomos de ferro migram para o centro da partícula deixando atrás átomos de oxigênio para reagir com CO(g) na superfície exterior, este mecanismo é baseado em que dois óxidos de ferro não são estequiométricos em altas temperaturas⁽³⁸⁾.

6.3.4. Cinética das reações de redução dos óxidos de manganês

Yastreboff et al.⁽¹⁶⁾, estudou o efeito da composição gasosa na redução carbotérmica de óxidos de manganês. No seu trabalho examinou a redução, com grafita, de óxido de manganês puro a 1300°C, minério de manganês australiano a 1300°C e 1350°C, finos de silico-manganês a 1350°C e escórias de ferro-manganês a 1400°C. A redução foi feita em diferentes atmosferas: de argônio, variando a composição do gás Ar e CO e Hélio. A taxa e a extensão da redução foi determinada por análise termogravimétrica (TGA) e por monitoramento das concentrações de CO e CO₂ no gás de saída.

A taxa total de fluxo de gás foi mantida em 1,6 l/min. A saída de gás foi continuamente amostrada numa taxa de aproximadamente 0,1 l/min e dirigida para um analisador infravermelho de CO/CO₂. Os cadinhos utilizados para as experiências foram de grafite. As amostras usadas foram de 0,5 g.

Os resultados apresentados pelo autor⁽¹⁶⁾, referentes à redução de **MnO puro** apresentam dados de TGA sobre a perda de massa do MnO nas experiências de redução a 1300°C sob variadas composições de gás CO-Ar, e são apresentados na **figura 23**.

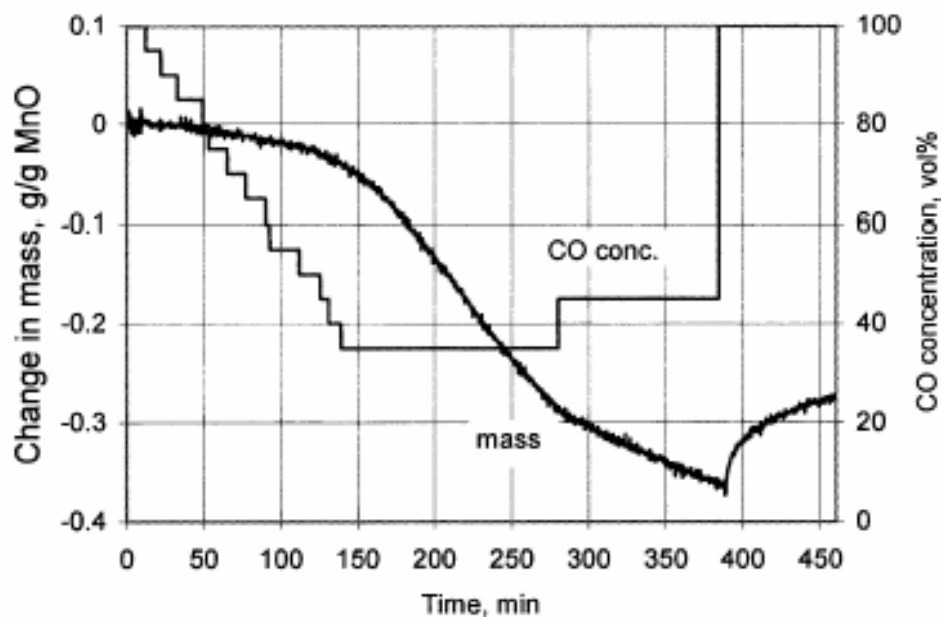


Figura 16 - Redução de MnO por grafita a 1300°C, em atmosfera de Ar-CO com concentrações variadas de CO (%vol) no percurso da redução ⁽¹⁶⁾.

Nestes experimentos, a concentração de CO na mistura gasosa Ar-CO, decresceu de 100 para 35 % em volume, logo aumentou para 45 % em volume, depois mudou para 100 % em volume de CO. *Pode se verificar que a adição de CO ao Ar retardou fortemente a redução de MnO.* Nesta temperatura, a redução começou quando a quantidade de CO estava abaixo de 75 % em volume e continuou a uma taxa razoável somente quando a percentagem de CO estava abaixo de 35-45 % em vol. A mudança da atmosfera gasosa para 100 % em vol de CO, causou a re-oxidação parcial do manganês ⁽¹⁶⁾.

Por outro lado, nos experimentos não-isotérmicos apresentados na **figura 24**, a redução de MnO puro por grafita em atmosfera de CO, começou a 1320°C.

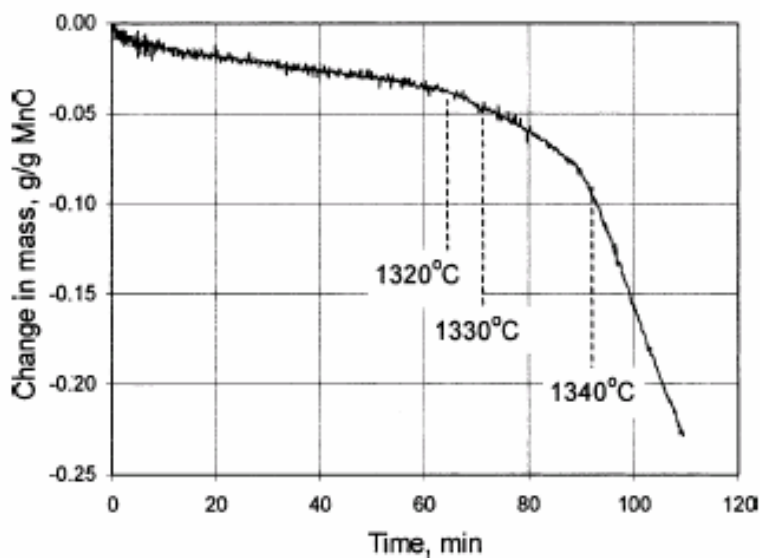


Figura 17 - Redução de MnO por grafita em atmosfera de CO a diferentes temperaturas ⁽¹⁶⁾.

O autor explica que a redução de MnO pelo carbono sólido numa atmosfera de CO foi mais lenta que aquela sob argônio Ar. Porém, conclui-se que o efeito da composição gasosa CO-Ar na redução de MnO decresce com o incremento da temperatura ⁽¹⁶⁾.

Nos experimentos da redução do **Minério de Manganês**, o autor ⁽¹⁶⁾ fez uma comparação da redução nas temperaturas de 1300° e 1350°C, em atmosfera de CO com aquela sob atmosfera de Ar. A **figura 25** descreve os resultados.

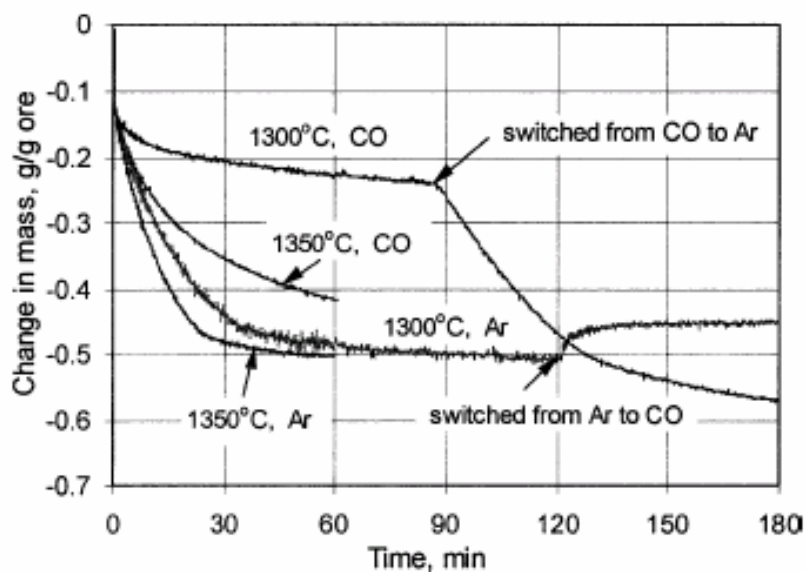


Figura 18 - Efeito do CO na redução do Minério de Manganês por grafita ⁽¹⁶⁾.

Pode se ver que a redução de minério de manganês numa atmosfera de CO foi mais lenta que numa atmosfera de Ar, particularmente em temperatura menor de 1300°C. O estágio inicial da redução, em que os óxidos de ferro foram reduzidos a ferro metálico e os óxidos de manganês mais estáveis para MnO, não foram notavelmente afetados. O efeito retardador do CO foi mostrado no segundo estágio da redução, em que MnO foi reduzido para a fase metálica.

Em alguns experimentos feitos pelo autor a 1300°C, a atmosfera original de CO foi mudada para Ar, e também a atmosfera de Ar foi mudada para CO. A mudança de CO para Ar acelerou fortemente o processo de redução, isso se pode ver na **figura 25**. A mudança na atmosfera de Ar para CO causou alguma re-oxidação da amostra. A re-oxidação de carbeto de manganês foi muito mais lenta que a redução de MnO, possivelmente devido à passivação. A re-oxidação, praticamente parou, após atingir um grau de reação de aproximadamente 10% ⁽¹⁶⁾.

O autor ⁽¹⁶⁾, também examinou a redução de minério de manganês sob atmosfera de He a 1400°C, a **figura 26** apresenta os resultados.

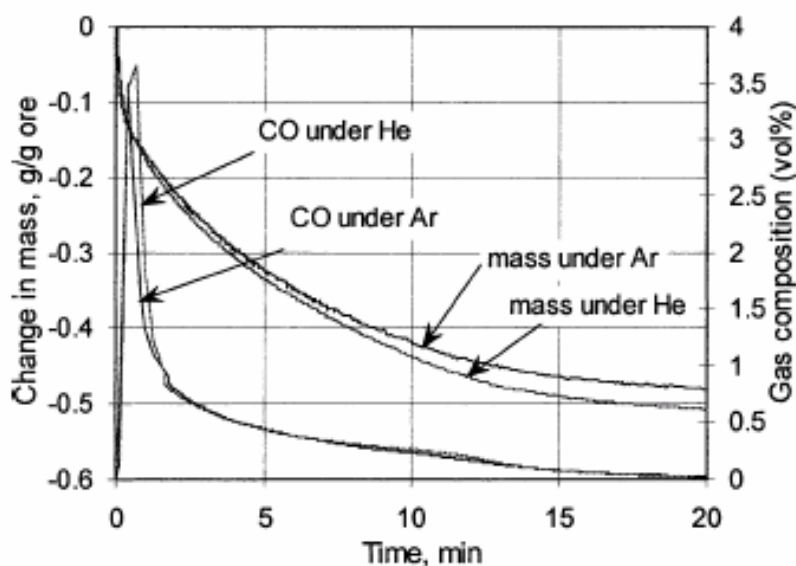


Figura 19 – Perda de massa e evolução de CO na redução de minério de manganês por grafita, em atmosferas de Ar e He a 1400°C ⁽¹⁶⁾.

Na **figura 26**, pode se ver que as curvas de redução obtidas em atmosferas de He e Ar, são próximas entre si. O minério de manganês foi reduzido ligeiramente mais rápido em He do que em Ar ⁽¹⁶⁾.

Yastreboff ⁽¹⁶⁾, indica que o minério de manganês acima da fusão consiste de duas fases: a fase sólida de MnO, que pode ser um óxido puro de MnO ou uma solução sólida de MnO-MgO, e uma fase líquida de óxido referida à fase escória. O processo de redução de minério de manganês inclui a dissolução da fase MnO na escória fundida e a redução do MnO da escória.

A redução do MnO por grafita ou carbono dissolvido no metal é apresentado pela seguinte reação:



O autor indica que a reação de redução inclui as seguintes etapas:

- 1) a dissolução da fase sólida MnO dentro da fase “escória” fundida, na redução de minério de manganês e finos de silico-manganês,
- 2) transferência de massa da fase líquida de MnO,
- 3) dissolução do carbono dentro da fase metal,
- 4) transferência de massa do carbono no metal líquido,
- 5) reação química carbono-óxido (controle intrínscico), e
- 6) transferência de massa de CO da reação de interface para a fase gasosa.

Yastreboff ⁽¹⁶⁾, no seu trabalho fez algumas considerações:

* Considera que a resistência devido à dissolução e à difusão do carbono no metal líquido é usualmente considerado insignificante.

- * A resistência devido à transferência de MnO na escória fundida pode contribuir ao controle da taxa, embora dados na literatura sobre essa matéria são controversias.
- * De acordo com este trabalho, a escória agitada na redução carbotérmica da escória de ferro-manganês não teve nenhum efeito sobre a taxa de redução, o que significa que a resistência devido à transferência de massa na fase escória pode ser negligenciada. Segundo o autor, isto também foi concluído por Tangstad sobre a base da análise do perfil de concentração do MnO na escória. O controle intrínscico da redução do MnO é extensamente aceita na literatura.
- * A resistência devido à transferência de massa de CO na fase gasosa pode também contribuir à cinética de redução.
- * A redução de minério de manganês é retardada pelo incremento da pressão parcial de CO.
- * Dados obtidos por Terayama e Ikeda sobre redução carbotérmica de MnO em atmosfera de Helio mostra que o MnO é reduzido mais rapidamente em Helio que em Argônio, isto pode ser relacionado pelos diferentes coeficientes de difusão do CO em Helio e em Argônio ⁽¹⁶⁾.

O autor conclui:

- * A redução carbotérmica de óxido de manganês puro, minério de manganês e escória de ferro-manganês é fortemente influenciado pela composição gasosa.
- * A taxa de redução de MnO em gás Ar-CO incrementou-se com o decréscimo da pressão parcial de CO.
- * A redução de óxido de manganês em atmosfera de Helio foi mais rápida que em atmosfera de Argônio.

* Para as condições experimentais empregadas no seu trabalho, a taxa de redução teve um controle misto pela *reação química de interface* e a *transferência de massa de CO na fase gasosa*.

A taxa da reação química proposta pelo autor ⁽¹⁶⁾, é a seguinte:

$$R = k \cdot A_c (a_{MnO} - P_{CO}^i \cdot a_{Mn} / K) \quad \text{eq. (65)}$$

Onde:

- R : taxa da reação (mol* s⁻¹)
- k : constante de taxa da reação química (mol * m² S⁻¹)
- A_c : área da interface da reação de redução (m²)
- a_{MnO} : atividade de MnO na escória fundida
- P_{CO}ⁱ : pressão parcial de CO na interface da reação (atm)
- a_{Mn} : atividade de manganês na fase metálica
- K : constante de equilíbrio da reação de redução

Ostrovski & Webb ⁽¹⁷⁾, estudaram o mecanismo e cinética da redução carbotérmica de minérios e de óxidos puros de manganês. Estes mecanismos e a cinética do processo de redução são significativamente dependentes dos materiais usados. Este trabalho investiga o efeito da composição do minério, especialmente aquele de alto conteúdo de sílica, sobre os mecanismos e cinética da redução deste minério.

Os autores trabalharam na redução de minério de manganês silicoso contendo 41.0 % em peso de Mn e 11.0% em peso de SiO₂. Usou-se grafita como redutor em atmosfera de Argônio a 900, 1200 e 1400°C. Fez medidas de perda de massa, seguido por análises de Raios X e análises em microscópico. O minério tinha um tamanho de -150+53 μm e foi preliminarmente calcinado durante 2 horas a 1000°C em argônio, atingindo uma perda de peso de 17% durante esse período, isso foi feito para assegurar que a perda de peso nas experiências, seriam

totalmente atribuídas à redução dos óxidos presentes. A grafita teve uma fração de tamanho de $- 300 + 100 \mu\text{m}$ e também foi pre-queimado em argônio a 1000°C , atingindo uma perda de peso de 0,4%. A extensão da redução foi calculada relativa a 100% da redução de ferro e manganês. Perto de 6% da redução foi observada após 2 horas a 900°C , 35% após 2 horas a 1200°C ; e 132% de redução foi encontrado após 6 horas a 1400°C , isto foi devido à redução da sílica.

Os experimentos de redução foram executadas num forno de resistência vertical de alta temperatura. Usou-se uma balança eletrônica com precisão de 0,0001 g. para pesar proporções de minério e grafita, eles misturavam-se intimamente e colocavam-se num cadinho de alumina de 10 ml. Foi usado nos experimentos, aproximadamente 30 % excesso de grafita relativa à quantidade estequiométrica de carbono requerido para o 100 % da redução de ferro e redução de manganês para carbetos. As massas das amostras foram de 1,2 a 2,5 g, elas eram suspensas ao topo do tubo do trabalho. A taxa de fluxo de argônio usado em todos os experimentos foi de 2.1 L /min.

Referente aos mecanismos que se passa na redução do minério de manganês, os autores comentam:

- A redução a 900°C foi limitada à redução de óxidos de ferro para FeO.
- Dois estágios de redução foram distinguidos a 1200°C e 1400°C :
 - Durante o primeiro estágio, o qual se estendeu a aproximadamente 25% em ambos os casos (1200 e 1400°C) por 4 a 6 min, óxidos de ferro reduzidos a ferro metálico e óxidos de manganês para MnO. O autor sugere que neste estágio, os óxidos são reduzidos pelo gás CO.
 - No segundo estágio, acontece a redução de MnO para Mn e ocorre via carbono na fase metálica. O autor sugere que neste estágio têm-se um controle pela difusão do MnO no estado sólido a 1200°C e a difusão do MnO no estado líquido a 1400°C .

- As baixas taxas de redução de minério de manganês observadas nos experimentos podem ser atribuídos ao alto teor de sílica no minério.

Na **figura 27** apresenta-se a evolução da redução do minério de manganês nas diferentes temperaturas, pode se observar que a taxa inicial de redução de minério de manganês acrescenta-se com o aumento da temperatura de 900°C para 1200°C ⁽¹⁷⁾.

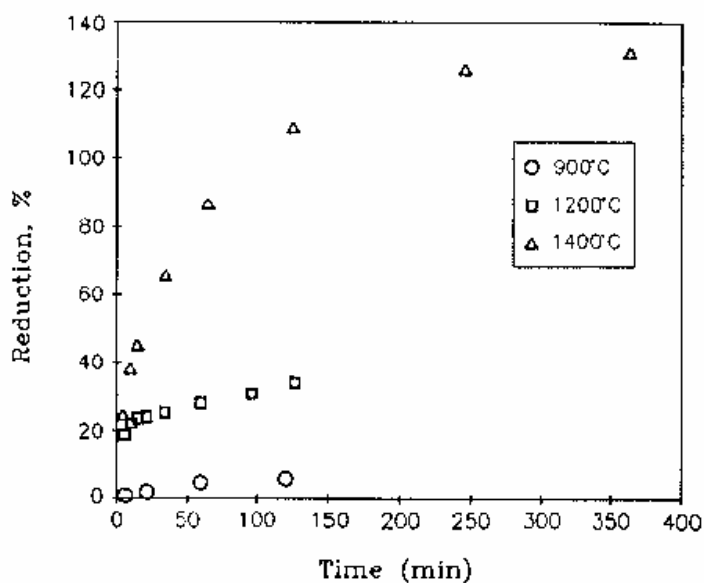
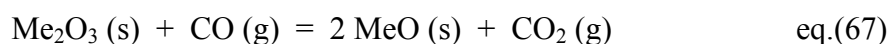
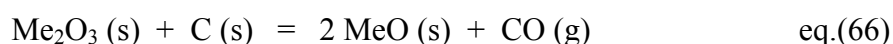


Figura 20 - Redução de minério de manganês silicoso a 900, 1200 e 1400°C ⁽¹⁷⁾.

Como também indica Ostrovski & Webb ⁽¹⁷⁾, Rankin e Van Deventer, e Terayama e Ikeda, investigaram a redução de óxidos de manganês por grafita em atmosfera inerte. Terayama e Ikeda fizeram experiências na faixa de temperatura de 1070°C a 1200°C, nestas temperaturas o produto da redução do manganês foi carbeto Mn_7C_3 quando se usou carbono em excesso em relação à quantidade estequiométrica. *Sem carbono em excesso, formou-se manganês metálico pela reação entre o MnO sólido e o carbeto.* Por outro lado, nas experiências de Rankin e Van Deventer, as temperaturas de ensaio foram maiores, 1200°C a 1425°C, nestas temperaturas, o produto da redução de MnO foi um outro carbeto Mn_5C_2 . *Em ambos trabalhos, a reação de gaseificação de grafita foi a etapa controladora da taxa.*

Segundo Ostrovski & Webb ⁽¹⁷⁾, Eric e Burucu investigaram os mecanismos e cinética de redução dos minérios de manganês de Manatwan (África do Sul). Neste estudo, a redução de minérios finamente moídos usando grafita pulverizada como redutor, foram examinadas sob uma atmosfera de argônio entre 1000°C e 1350°C. Pode-se observar que a redução tem três diferentes estágios, que são:

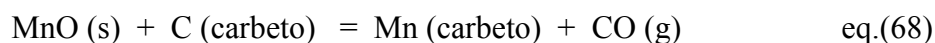
1°) *O primeiro estágio da redução* foi muito rápida e foi observado até aproximadamente 30 % de redução de minério. Isto coincide com a redução dos óxidos de manganês e de ferro completamente para FeO e MnO. Os autores sugerem que a redução foi iniciada pela reação direta de oxido com grafita para formar gás CO e que é seguida pela redução via este CO(g) formado, segundo as seguintes reações:



O gás CO₂ formado é regenerado para CO(g) via a reação de Boudouard, o qual assegura as condições de redução. *A taxa deste estágio é controlada pela difusão de gás através da camada porosa de produto.*

2°) *O segundo estágio da redução* inclui a nucleação da fase metálica rica em ferro que crescem em tamanho e incrementam-se na quantidade de manganês, formando um carbeto misturado (Mn,Fe)₅C₂. Neste estágio, a redução de MnO para carbeto ocorre predominantemente pelo CO(g). *Foi sugerido que a etapa controladora da taxa é a reação química entre a fase oxidada e o gás redutor em junção com a reação de gaseificação de carbono* ⁽¹⁷⁾.

3°) *O terceiro estágio* é mais lento e inclui a redução dos óxidos remanescentes pelo carbono dissolvido na fase carbeto a temperaturas acima de 1200°C, seguindo a reação seguinte:



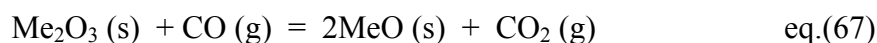
O autor sugere que este estágio é controlado pela difusão de carbono para a interface carbetos / óxido através da fase carbetos e a retirada de CO₂ (g), ademais da difusão de MnO para a interface óxido / carbetos através da fase silicatada a qual reveste as partículas de óxido e reduz especialmente a reação de interface para o fim da terceira fase.

O esquema geral da redução dos minérios de manganês na produção de ligas de manganês em forno elétrico a arco, pode ser apresentado na seguinte seqüência ⁽¹⁷⁾:

- Primeiro, os óxidos de ferro e de manganês são reduzidos para Fe_xO e MnO pelo CO(g), isto acontece ainda no estado sólido.
- A fase metálica começa com a redução de Fe_xO para Fe, provavelmente também em estado sólido.
- Esse processo é acompanhado pela dissolução de carbono no ferro e formação de carbetos de ferro.
- O Carbono do coque, de outros materiais carbonáceos e da fase metálica reduzem o minério de manganês a elevadas temperaturas com formação de mistura de carbetos.

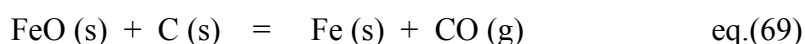
As limitações em diferentes estágios da redução de minérios de manganês dependem do tipo de minério e tipo de redutor, tamanho de matéria prima e de outros parâmetros ⁽¹⁷⁾.

Na continuação do trabalho, o autor fez maior referência ao *mecanismo de redução do minério de manganês*, onde indica que a redução do minério de manganês a 900°C foi esperada para ser via monóxido de carbono, como descrito pelo seguinte trajeto de reação:

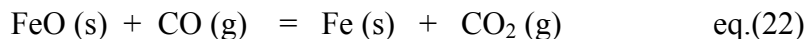




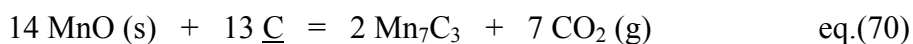
A extensão da redução aumenta significativamente com o incremento da temperatura de 900°C a 1200°C. No começo da redução, as fotomicrografias mostram que a fase metálica foi unida às partículas de grafita. Isto indica que na etapa inicial, na redução do óxido para metal, se tem uma redução direta na interface grafita / minério para produzir ferro metálico, de acordo com a seguinte reação:



Adicionalmente, pontos de ferro metálico foram observados na maioria do minério e não somente na interface grafita / minério. Isto indica que sozinho com a redução direta com grafita, ferro foi reduzido a estado metálico pelo gás CO, de acordo com a reação:



A concentração do carbono na primeira camada do ferro é insignificante e aumenta com o processo de redução. O carbono dissolvido no ferro reduz manganês. Certamente o manganês foi detectado em consideráveis proporções na fase metálica em contato direto com partículas de grafita. A composição da fase metálica indicou que a redução ocorreu para carbeto de manganês Mn_7C_3 seguindo a seguinte reação:



O teor de manganês nos pontos metálicos dentro das partículas de minério, os quais são formados via redução pelo CO é relativamente baixa, perto de 32% em peso. A falta de redução de MnO pelo CO pode ser devido ao efeito da sinterização observada nessas temperaturas, isto decresce a taxa de difusão dos gases através do minério. Supõe-se que a redução de óxidos de ferro foi muito rápida, tanto quanto que o conteúdo de ferro no minério seja zero após os

primeiros cinco minutos de redução. A redução dos óxidos de ferro podia ocorrer via difusão do gás CO através das partículas antes que a sinterização começasse no processo de aquecimento da amostra.

O mecanismo de redução do minério é diferente a 1400°C, devido à fusão parcial do minério.

A composição final da fase metálica formada no processo de redução foi significativamente diferente que a observada por Eric e Burucu. Isto pode se explicar pela diferença na composição do material de minério usado inicialmente. O minério de manganês de Manatwan examinado por Eric e Burucu, apresentava maior conteúdo de CaO e menor conteúdo de SiO₂. O autor não observou a redução da sílica e nenhum estagio em seu estudo. O alto conteúdo de sílica pode ser o principal fator que afeta a cinética de redução.

O autor ⁽¹⁷⁾, também indica que a redução de manganês pelo carbono na fase metálica, segundo a reação (70), pode ser controlada pela difusão de MnO através da matriz silicatada. Neste caso, como isto foi mostrado por Eric e Burucu, a taxa de redução pode ser descrita pela equação de Serin-Ellickson:

$$k t = \pi^2 D t / r_0^2 = - \ln [\pi^2 (1 - X) / 6] \quad \text{eq.(71)}$$

Onde:

- k: constante de taxa
- t : tempo
- D: coeficiente de difusão
- r₀: Raio inicial da partícula
- X: fração de redução

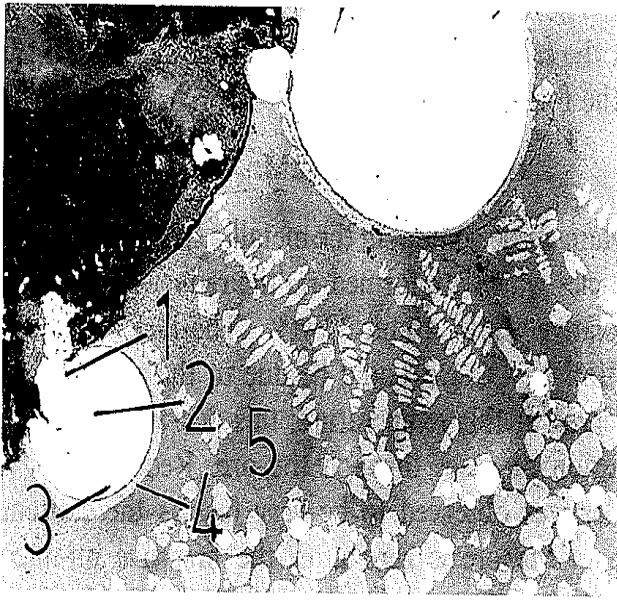
Esta equação se ajusta bem para os dados experimentais obtidos para o segundo estagio da redução do minério de manganês (15 a 126 min) a 1200°C, onde a redução ocorreu no estado sólido. O coeficiente de correlação encontrado foi 0,99.

A equação (71) se ajusta também aos dados experimentais obtidos para a redução de minério de manganês a 1400°C durante o tempo de 9 a 64 min, até o começo da redução da sílica. Neste caso o coeficiente de correlação encontrado foi acima de 0,99.

Usando também a equação (71), foram calculados os coeficientes de difusão do MnO dando $5,6 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ a 1200°C e $1,2 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ a 1400°C. Estes valores estão muito abaixo dos valores encontrados por Eric e Burucu, os quais variaram de $8,23 \times 10^{-8}$ para $3,76 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ de 1250°C a 1350°C. Esta diferença, segundo o autor, é atribuída ao alto teor de sílica no minério de manganês silicoso em comparação com o minério de manganês de Manatwan investigado por Eric e Burucu.

Nas fotomicrografias que os autores apresentam, mostram que após a alta taxa inicial de redução durante aproximadamente 15 minutos, a extensão da redução a 1200°C, lenta e ligeiramente incrementou-se com o tempo. Após 2 horas a fase metálica na interfase minério/grafita cresceu em tamanho e enriqueceu em manganês com conteúdo aproximadamente de 65 % Mn e 25 % Fe (% em peso) com carbono remanescente. *A composição desta fase metálica indica a formação de um carbeto complexo $(\text{Fe},\text{Mn})_7\text{C}_3$.* Os pontos metálicos nucleados nas partículas de minério têm aproximadamente a mesma composição das amostras após 15 min de redução.

O autor também examinou microfotografias de minério de manganês reduzido durante 3,5 min a 1400°C. Indica que com o incremento do tempo, a extensão da redução continua incrementando, após 9 min de redução a 1400°C, a extensão de redução foi aprox. a mesma que aquela atingida após 2 horas a 1200°C. A fotomicrografia da amostra reduzida após 9 min de redução é apresentada na **figura 28**.



Phase description	Fe	Mn
1 Metallic at metal/graphite interface	40.3	52.5
2 Centre of metal	41.0	52.3
3 Metal at metal/ore interface	44.0	49.9
4 Light ore at metal/ore interface	0.0	77.4
5 Dark ore	0.0	44.1

Figura 21 - Minério de Manganês submetido a 9 min de redução a 1400°C, 500 X ⁽¹⁷⁾.

Akdogan & Hurman ⁽⁶⁹⁾, investigaram a redução de minério de manganês da mina Wessel da África do Sul, na faixa de temperaturas de 1100°C a 1350°C usando grafita pura como redutor, sob uma atmosfera de argônio. Usaram três tipos de minérios de manganês denominados como WH, W1 e W4, concluíram que a taxa e o grau de redução aumentam com o incremento de temperatura e o decréscimo do tamanho das partículas, tanto de minério como de grafita, isso acontece mais marcadamente nas temperaturas de 1300° a 1350°C. Os autores também avaliaram o efeito da composição química dos minérios de manganês na taxa e o grau de redução, os resultados mostram que o grau de redução aumenta com o decréscimo da relação Mn:Fe do minério e o incremento do teor de Fe₂O₃.

Indicam que o processo de redução ocorre em dois estágios distintos. Para os dois estágios, os autores desenvolveram um modelo cinético detalhado, levando em consideração os fatores químicos e difusionais que afetam o processo.

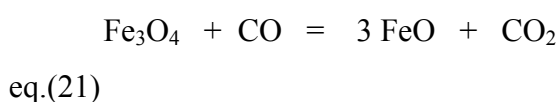
No primeiro estágio, a taxa de controle é misto. Indicam que a difusão interna de CO e a difusão externa de CO₂ a través da camada porosa de produto e a taxa da reação química entre o CO e o óxido sólido nas paredes dos poros, influenciam na taxa total. O tratamento matemático deu valores de difusividade efetiva de CO-CO₂ de $2,5 \cdot 10^{-5}$, $5,10 \cdot 10^{-5}$ e $6,7 \cdot 10^{-5}$ cm²*s⁻¹ para os minérios WH, W1 e W4, respectivamente, a 1300°C. Isso mostrou que a difusão de Knudsen dominou o mecanismo de transporte gasoso. Enquanto a redução prosegue, a contribuição relativa da resistência química aumenta quando aquela contribuição da resistência difusional diminui.

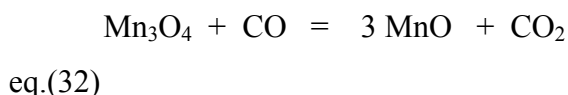
As energias de ativação aparentes calculadas a partir dos dados da taxa de redução correspondentes ao primeiro estágio da redução foram 81,3 ; 87,0 e 94,6 KJ/Kg/mol para os minérios W4, W1 e WH, respectivamente.

Referente aos mecanismos de redução que se passam neste primeiro estágio, os autores ⁽⁶⁹⁾, indicam que nas temperaturas estudadas, este estágio é completado entre os primeiros 6 a 10 min de tempo de retenção. Espera-se que a redução começa com a reação através do contato direto entre partículas de minério e de grafita, de acordo a:



essas reações formam monóxido de carbono CO, o qual atua como um agente redutor em adição à grafita, mediante as seguintes reações:



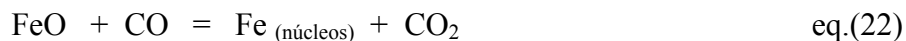


Esse CO_2 é reduzido para CO através da reação de Boudouard pelo excesso de carbono presente no sistema. Supõe-se que a redução de Fe_2O_3 para Fe_3O_4 e a de Mn_2O_3 para Mn_3O_4 ocorrem instantaneamente e que a reação (21) é bastante rápida e não contribui na taxa de controle.

O segundo estágio, começa após aproximadamente 10 min, é um estágio mais lento que inicia-se com a nucleação do ferro da wustita. A reação química entre o óxido de manganês e o carbono dissolvido no metal ou no carbeta do metal, pareceu ser o controlador da taxa do processo. A taxa da reação química entre o MnO e Carbeta encontradas estão na faixa de $1,53 \cdot 10^{-8}$ para $1,32 \cdot 10^{-7}$ $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$.

As energias de ativação aparentes calculadas foram 102,1 ; 107,8 e 141,7 KJ/Kg/mol para os minérios W4, W1 e WH, respectivamente. Durante este estágio, a reação está localizada na interface óxido/carbeta e procede como um núcleo diminuído.

Referente aos mecanismos de redução que se passam neste *segundo estágio*, os autores ⁽⁶⁹⁾, indicam que se forma ferro metálico como resultado da seguinte reação:



Assim, o segundo estágio, o qual foi virtualmente ausente a temperaturas abaixo de 1200°C , começou com nucleação aleatória de ferro metálico da wustita, ambos no interior das partículas tanto quanto sobre a superfície exposta ao agente redutor. Esta nucleação aleatória de ferro pode ser atribuída à dispersão de óxidos de ferro em toda a matriz de minério. O ferro metálico formado é produto

intermediário e se transforma em carbeto de ferro enquanto a redução prossegue. Em seguida, o carbeto de ferro pode agir como um meio através do qual o carbono difunde para a interface *óxido de metal – carbeto*, onde mais óxido é reduzido.

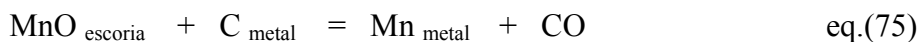
As fotografias em MEV (microscopia eletrônica de varredura) mostram que com o incremento no tempo de redução é acompanhado um aumento no tamanho do núcleo e por um aumento significativo em teor de manganês, o qual é uma indicação da redução de grãos de óxidos ricos em MnO, os quais estão em contato direto com carbetos misturados ricos em ferro. Análise com EDAX (análise de raios X de energia dispersiva), mostrou que os carbetos misturados foram progressivamente enriquecidos em Mn durante este estágio.

Uma vez que a fase metálica começa a cobrir a fase óxido, a reação do óxido com carbeto torna-se dominante. Então, a redução de MnO pode ser representada pela reação:



A composição da fase carbeto formada, obtida por EDAX (análise de raios X de energia dispersiva), a diferentes tempos de retenção acima de 1200°C foram comparadas com a composição da superfície liquidus do sistema Fe-Mn-C. Com os aumentos do tempo de retenção junto com o aumento do conteúdo de manganês, diminuiu a temperatura liquidus da fase carbeto, indicando a existência de um estado sólido-líquido em temperaturas acima de 1300°C, o qual realça o transporte de reagentes e produtos.

Com o incremento da redução, quando os grãos metálicos aumentam em tamanho, então a proporção de escoria também aumenta. Segundo Akdogan & Hurman ⁽⁶⁹⁾, há evidência que a taxa de redução de MnO sólido pelo carbono dissolvido em Fe-C-Mn fundido, é controlado pela taxa da reação química e é altamente possível que a reação química seja o processo controlador da taxa durante a redução de MnO dissolvido na escoria pelo carbono do metal, segundo a seguinte reação:



Akdogan & Hurman ⁽⁶⁹⁾ fizeram uso de análises termo-gravimétrico TGA. O agente redutor usado nas experiências de redução foi grafita pura, que continha menos de 10 ppm de impurezas. O tamanho das partículas de grafita foi 100 % - 0,044mm. Assim sendo, foram misturados o minério de manganês e a grafita numa relação de 4:1 (em massa) num gral de ágata. A mistura foi posta num cadinho de alumina de 36 mm de diâmetro e 56 mm de comprimento e colocadas num forno a 105°C.

As amostras reduzidas foram divididas em parcelas representativas e analisadas quimicamente por fluorescência de raios X, *espectroscopia de emissão de plasma indutivamente acoplado*, também por difração de raios X (XRD) para identificação das fases, metalograficamente e ainda por análises de raios X de energia dispersiva em microscópio eletrônico de varredura (SEM-EDAX) para micro-análise de fases.

Os dados de perda de massa foram convertidos para percentagem de redução assumindo que a perda em massa da amostra foi devida à evolução de CO(g). O autor indica que a existência de quantidades apreciáveis de CO₂ não é possível em temperaturas acima de 1000°C na presença de carbono. Isto foi mais seguro ainda, usando excesso de carbono. Então, a percentagem de redução foi descrita pela seguinte expressão:

$$\% R = \frac{\text{massa evoluída de CO}}{\text{massa de oxigênio removível originalmente}} * \frac{16}{28} * 100 \quad \text{eq.(76)}$$

Segundo os autores ⁽⁶⁹⁾, a quantidade estequiométrica de carbono foi calculada baseada na redução de Mn₂O₃ para Mn₇C₃ e a de Fe₂O₃ para Fe₃C.

Analisando-se os resultados experimentais obtidos pelos autores, conclui-se que o fator que tem maior influencia na taxa e o grau de redução é a temperatura,

causando um incremento de quase três vezes no grau de redução entre 1100°C e 1350°C, isto pode se ver na **figura 29**. Também é possível distinguir, que em aproximadamente 6 min.tem-se uma mudança nas inclinações das curvas cinéticas, que correspondem a 33% de redução em temperaturas acima de 1200°C. Assim, a redução perseguiu em dois estágios: um pequeno estagio inicial durante o qual a taxa e o grau de redução foram afetados ligeiramente pela temperatura e um segundo estagio maior durante o qual o efeito da temperatura no grau de redução foi substancial.

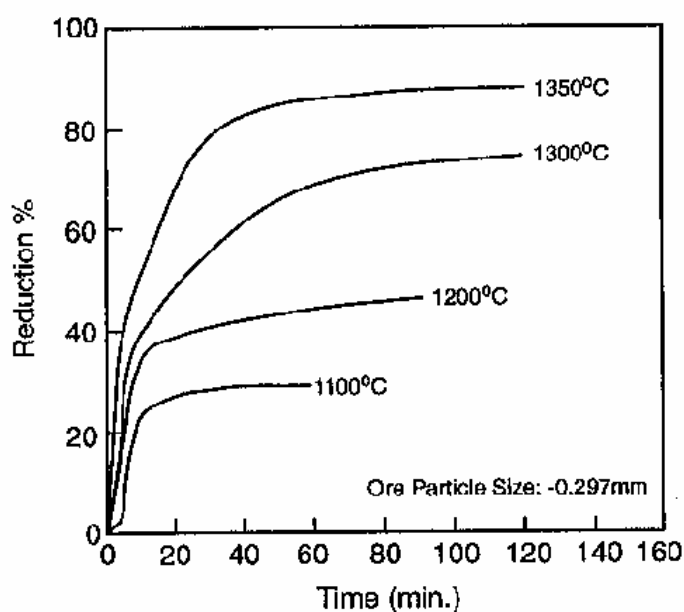


Figura 22 - Efeito da temperatura na redução de minério WH ⁽⁶⁹⁾.

A influencia de outros fatores como a relação Mn:Fe e os teores de Fe₂O₃ e Mn₂O₃ sobre a redutibilidade do minério de manganês a 1300°C analisados neste trabalho, são resumidos na **tabela 8** e visualizados na **figura 30**.

Tabela 3 - Efeito da composição química na redução de minério de manganês de Wessel, reduzidos a 1300°C durante 60 min ⁽⁶⁹⁾.

Manganese Ore	Mn ₂ O ₃ (Pct)	Fe ₂ O ₃ (Pct)	Mn/Fe Ratio	Reduction (Pct)
WH	75.09	12.86	5.82	68.47
W1	68.69	17.53	3.90	75.85
W4	50.78	27.20	1.86	86.01

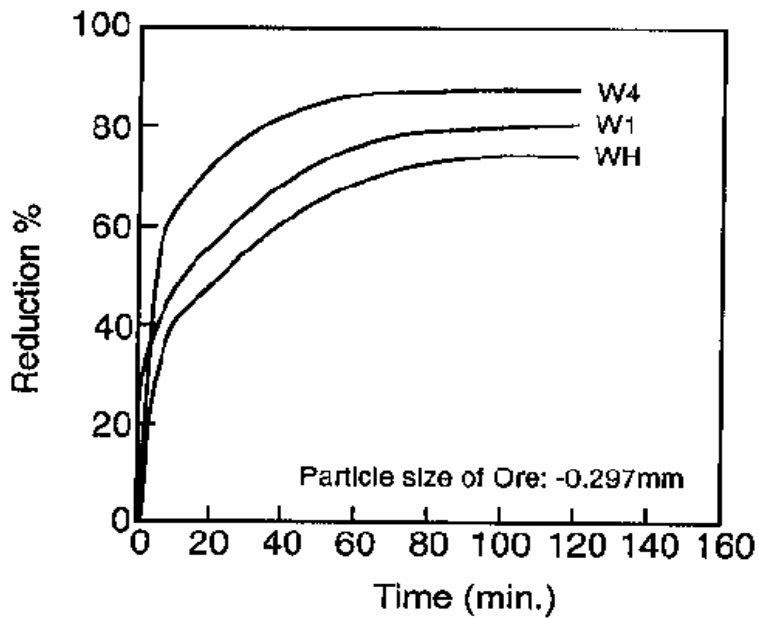


Figura 23 - Curva redução versus tempo para três diferentes minérios de manganês reduzidos a 1300°C ⁽⁶⁹⁾.

Por outro lado, os autores ao avaliar a taxa de controle na cinética de redução, indicam que os dados experimentais para cada minério de manganês foram analisados inicialmente fazendo uso da equação de controle químico, esboçado a seguir:

$$k t = (1 - (1 - F)^{1/3}) \quad \text{eq.(77)}$$

onde:

F: fração reagida

k: constante de taxa

t: tempo

Quando esta equação foi aplicada para os presentes dados, obtiveram-se bons ajustes. O coeficiente de correlação (r) obtido foi acima de 0,97 para esta equação de controle químico que descreve o processo de redução a temperaturas entre 1100°C e 1350°C.