

7 Desenvolvimento experimental

Pode-se dividir o procedimento experimental neste trabalho nas seguintes etapas:

7.1. Caracterização dos materiais utilizados

As matérias primas utilizadas para a fabricação dos briquetes auto-redutores na forma de “pastilhas cilíndricas”, foram minério de manganês e carvão vegetal, todos eles fornecidos ao “Grupo de Siderurgia” do DCMM / PUC-RJ.

7.1.1. Minério de manganês

O minério de manganês na forma de Sinter Feed usado, foi da mina de CARAJÁS da Companhia Vale do Rio Doce - CVRD, cujas características principais se apresentam na **tabela 9**.

Tabela 1 - Características químicas e físicas do Sinter Feed de Carajás – CVRD.

Constituinte	%
Mn	44,20
Fe total	4,74
SiO ₂	3,72
Al ₂ O ₃	8,12
P	0,08
Cão	0,18
MgO	0,23
TiO ₂	0,46
PPC (perda por calcinação)	15,36
D.R.(densidade relativa)	3,297 g/cm ³
<i>MnO₂</i>	<i>69,92</i>
<i>Fe₂O₃</i>	<i>6,77</i>

7.1.2. Carvão vegetal

O carvão vegetal usado foi de uma siderúrgica de Divinópolis-MG, e apresenta as seguintes características principais:

- Análise Imediata (base seca)

A Análise Imediata do carvão vegetal foi feita no Laboratório do DCMM, seguindo as normas da ASTM D 3173 (umidade), ASTM D 3174 (cinzas), ASTM D 3175 (matéria volátil). A **tabela 10** mostra os resultados encontrados.

Tabela 2 - Análise Imediata do Carvão Vegetal (base seca)

Constituinte	%
Carbono Fixo	66
Cinzas	2.8
Material Volátil	31.2

7.2. Materiais e equipamentos utilizados

7.2.1. Materiais de laboratório

- Álcool etílico comercial
- Água deionizada
- Ácido sulfúrico P.A. (94 – 98%)
- Ácido nítrico P.A.
- Ácido clorídrico P.A
- Nitrogênio comercial (> 99.71 %)
- Tartarato duplo de sódio e potássio: NaK Tartarato
- Ácido Ascórbico.
- Buffer (13,5 g. NH₄Cl e 88 ml NH₄OH em 250 ml de água destilada).

- Indicador – negro de eriocrome T (1:400 com NaCl).
- Titriplex III 0,1 mol/l : EDTA ($C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O$) – pesar 3,722 g. de EDTA e dissolver em 100 ml de água destilada.
- Papel indicador de pH.
- H_2SO_4 10% (está solução será utilizado na determinação de Mn^{+2}).
- HCl e HNO_3 (será utilizado na determinação de Mn total)

7.2.2.

Equipamentos e aparelhos utilizados

- Bastão de vidro
- Bastão magnético
- Balança analítica com precisão de 0.003 g.
- Balões volumétricos: 100, 500, 1000 ml.
- Bico de bunsen
- Bomba a vácuo
- Deionizador de água
- Chapa de aquecimento
- Agitador magnético
- Estufa elétrica (temp. máx. 300°C)
- Capela com sistema de exaustão
- Forno elétrico tubular da marca COMBUSTOL
- Controlador de temperatura acoplado ao forno elétrico com timer digital
- Termopar do tipo Pt-Pt/Rh com protetor de carbeto de silício
- Cronômetro digital
- Tubos de mulita, para transportar os briquetes à “zona de reação” no forno.
- Cilindro de gás de nitrogênio
- Sistema de suprimento de gás
- Arco serra manual de aço e serra
- Kitassato de porcelana e de ágata

7.3. Preparação das amostras

As amostras utilizadas neste trabalho consistem de briquetes auto-redutores na forma de “pastilhas cilíndricas”. A mistura consiste de minério de manganês com carvão vegetal numa relação de 20% excesso estequiométrico de carbono.

Ditos briquetes foram aglomerados a frio e prensadas baixo uma pressão de 1000 kgf numa prensa da marca “Pavitest” que têm capacidade de 24 ton.

A seguir faremos uma descrição do processo de preparação dos briquetes:

- Fez-se moagem de carvão vegetal até baixo de 100 mesh.
- Fizeram-se também a moagem do minério de manganês num moinho de bolhas, depois o peneiramento com o intuito de utilizar o pó de minérios que estejam baixo de 100 mesh.
- Mistura-se o carvão vegetal com o minério de manganês. As misturas são feitas com as quantidades já calculadas previamente (excesso de carvão), então fazemos moagem adicional.



Figura 1 - Gral de porcelana e Gral de ágata.

- Colocar as misturas assim feitas na matriz de aço que dará o formato cilíndrico aos briquetes.



Figura 2 - Matriz de aço indeformável.

- Fazer a prensagem das misturas na prensa.

* Prensa : - marca: Pavitest , - capacidade: 24 ton



Figura 3 - Prensa Pavitest.

- Pesar o briquete assim feito na Balança Digital. Os briquetes estavam na faixa de 5 – 8 g.

* Balança digital: - Marca: Digimed,-Capacidade: 500 g,-Precisão: 3 decimais



Figura 4 - Balança digital.

7.3.1. Relação carbono / óxido

No presente trabalho se considerou o conceito da relação C/Óxido (Carbono/Óxido) no cálculo da composição dos briquetes. Isto se deve ao fato de que se usou uma só fonte de minério de manganês (onde o conteúdo de Mn que tinha, foi considerado como se fosse Pirolusita-MnO₂).

Se houvésemos tido, por exemplo, diferentes fontes de minério de manganês, porem distintos estados de oxidação, então teríamos que considerar o conceito da relação C/O (Carbono / Oxigênio a ser removido) no cálculo da composição dos briquetes. Do contrario seria um fator a considerar na análise dos resultados.

O cálculo das relações C / Óxido dos briquetes utilizados é mostrado no Apêndice I.

7.4. Testes de redução e análise química

A seguir tem-se a descrição dos testes de redução, dos parâmetros experimentais e das análises químicas.

7.4.1. Experimentos de redução

O sistema experimental de redução dos briquetes auto-redutores consistiu na utilização de dois fornos tubulares de resistência elétrica, os dois da marca Combustol, com perfis térmicos longitudinais conhecidos, operados com um controlador proporcional de temperatura.

Os fornos têm temperaturas máximas de 1200°C e o outro de 1400°C. Ambos os fornos, apresentam uma conexão com uma linha de gases estanque e com vazão controlada. A região tubular dos fornos, onde os briquetes são colocados para a realização dos experimentos, consiste de um tubo de alumina de alta densidade (mulita), um deles com 1.0 m de comprimento e o outro com 1.20

m, com diâmetro interno de 0,065m em ambos casos, apresentando uma zona isotérmica de aproximadamente 0,20m.

Os briquetes foram colocados, um de cada vez, no tubo de mulita, sendo aquecidas gradativamente ao longo do tubo até chegar à zona isotérmica, com isso minimizava-se o fato de os briquetes obterem choques térmicos bruscos que fariam que eles se degradem e perdessem o formato original. A contagem do início do tempo de redução começou apenas o briquete esteja colocado na Zona Isotérmica do Forno.

* **Forno Elétrico Tubular**:-Marca: Combustol,-Temperatura máxima: 1200 °C



Figura 5 - Forno elétrico tubular.

7.4.1.1. Parâmetros experimentais

Neste trabalho se estudou a auto-redução carbotérmica de minério de manganês com o intuito de avaliar a cinética de redução do Mn^{+4} para o Mn^{+2} . A variável principal estudada foi o efeito da temperatura de teste mantendo fixa a vazão de gás inerte (N_2), sobre a cinética de redução.

7.4.1.2. Fontes de manganês

Na fabricação dos briquetes auto-redutores foram utilizadas uma só fonte de minério de manganês, mantendo-se a relação C / Óxido constante em todas as amostras respectivas.

Nos briquetes confeccionados para avaliar a redução do manganês foi utilizado fino de minério de manganês na forma de Sinter Feed da Companhia Vale do Rio Doce – CVRD.

7.4.1.3.

Material carbonáceo

Usou-se carvão vegetal em todos os briquetes confeccionados. A composição do carvão vegetal esta mostrada na seção 7.1.

7.4.1.4.

Vazão de gás inerte e tipo de atmosfera

Durante todos os ensaios de redução usou-se uma vazão de gás inerte, neste caso foi o nitrogênio, com vazão constante de 2 NL /min. Uma das funções deste gás inerte é a proteção do briquete durante o processo de redução, minimizando a possibilidade de re-oxidação.

7.4.1.5.

Temperatura

Os testes de redução dos briquetes confeccionados têm sido feitos nas temperaturas de 900°C, 1000°C, 1100°C, 1150°C, 1200°C e 1300°C e nos tempos de 10 min (em algumas temperaturas), 30, 60 e 90 min.

7.4.2.

Ciclo experimental

A seqüência experimental de redução dos briquetes contemplou Ciclos Térmicos incluindo etapas de aquecimento prévio e resfriamento final, ambos os dois, controlados. O intuito do ciclo térmico foi para nós aproximar às condições nos processos industriais.

Os briquetes foram colocados, um de cada vez, no tubo de mulita, sendo aquecidas gradativamente ao longo do tubo até chegar à zona isotérmica, com isso minimizava-se o fato de os briquetes obterem choques térmicos bruscos, ou seja,

incidência de intensos gradientes térmicos entre a periferia e o núcleo dos briquetes, que fariam que eles se degradem e perdessem o formato original.

A contagem do início do tempo de redução na Temperatura especificada de teste, começou apenas o briquete esteja colocado na Zona Isotérmica do Forno, permanecendo durante o tempo especificado para cada experimento.

A seguir é mostrada na **figura 36** uma fotografia do briquete feito de minério de manganês com carvão vegetal, após a redução a 900°C e num tempo de 60 min.



Figura 6 - Briquete de minério de manganês após redução. T= 900°C, 1 h.

7.4.3.

Análise química para a determinação de Mn⁺² e Mn_{total}

Nas análises químicas para determinar o grau de conversão de Mn⁺⁴ para Mn⁺² do minério de manganês foi utilizado o Método de titulação por complexometria com EDTA (ácido etileno diamino tetracético). Este método é uma técnica clássica para a determinação de íons metálicos. Analisou-se o conteúdo de Mn⁺² e Mn_{total} de cada briquete após a redução.

7.4.3.1.

Método de Análise química

Após os experimentos de redução, cada briquete era pesado e moído completamente para a posterior análise química quantitativa. Usou-se 1 grama de pó reduzido para cada análise.

A abertura da amostra foi realizada com mistura de HCl e HNO₃ concentrados na relação 3:1. Depois analisou-se para determinação do teor de Mn_{total}.

Para a análise química do teor de Mn⁺², foi utilizada solução de H₂SO₄ a 10% na abertura da amostra, já que este ácido permite a solubilização seletiva do íon Mn⁺².

Para a determinação do teor de Mn⁺² e Mn_{total} foi usada a seguinte relação (74).

$$1 \text{ ml de EDTA (sol. } 0,1 \text{ mol/L) titula } \rightarrow 5,494 \text{ mg de Mn} \quad \text{eq.(78)}$$

Seguidamente, para o cálculo das conversões foi usada a relação seguinte:

$$X = \text{Mn}^{+2} / \text{Mn}_{\text{total}} \quad \text{eq.(79)}$$

A seqüência mais detalhada do método de análise química utilizado neste trabalho, para a determinação dos teores de Mn⁺² e Mn_{total}, é apresentado no Apêndice II.