

8 Apresentação e discussão dos resultados

Neste capítulo são apresentados os diagramas de predominância operacionais Mn-O-C levantados, bem como os resultados das experiências de redução do Minério de Manganês com carvão vegetal.

8.1. Levantamento termodinâmico dos Diagramas Operacionais de Predominância de Fases Mn-C-O.

Foram levantados diagramas operacionais Mn-O-C, os quais serviram para visualizar as regiões de predominância dos diferentes compostos formados no decorrer do processo de redução.

A metodologia empregada no levantamento dos diagramas contempla o uso das reações de redução pelo monóxido de carbono, CO(g) (reação de oxi-redução em atmosfera de CO e CO₂), as quais estão em equilíbrio com a reação de Boudouard. Logo, a partir dos dados termodinâmicos de cada reação envolvida, ou seja, energia livre padrão em função da temperatura ($\Delta G^\circ_{(T)}$), constante de equilíbrio K, considerando os óxidos com atividades unitárias, além da pressão total do sistema igual a 1 atm, levanta-se os referidos diagramas.

8.1.1. Diagrama Operacional de Predominância de Fases Mn – C – O

Como pode se ver no diagrama da **figura 37**, os óxidos superiores de manganês são facilmente reduzidos, partindo do MnO₂ até MnO.

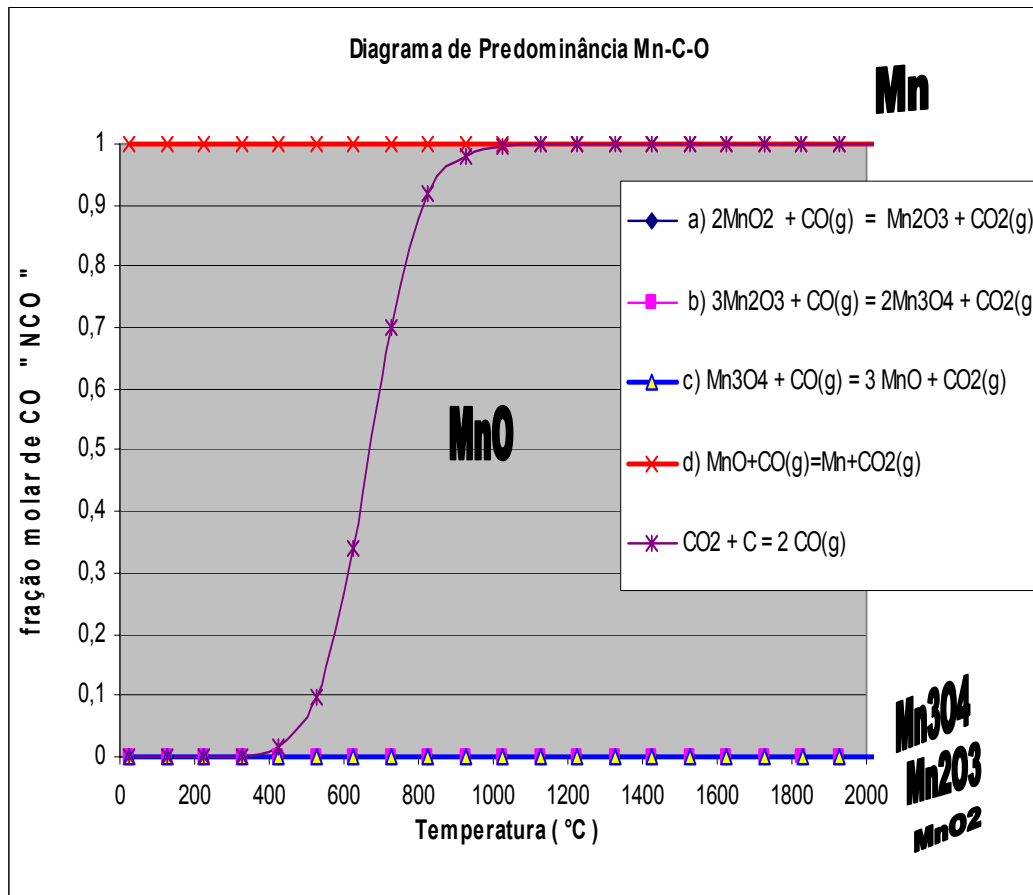


Figura 1 - Diagrama de Predominância Operacional Mn-C-O. Equilíbrio entre os óxidos de manganês, o CO, o CO₂ e C. $P_{\text{CO}(\text{g})} + P_{\text{CO}_2(\text{g})} = 1 \text{ atm}$.

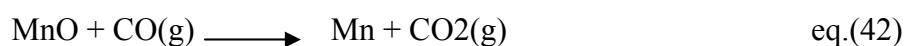
A partir da **figura 37**, pode-se concluir que o MnO₂, Mn₂O₃ e Mn₃O₄, do ponto de vista termodinâmico, estarão reduzidos a MnO quando a carga atingir 800°C. Como consequência, estas reações de redução não irão consumir carbono, pois enquanto o carvão não atingir 800°C a reação de Boudouard, não irá ocorrer⁽⁴⁷⁾, já que a partir de 800°C e em presença de um redutor contendo carbono, a reatividade deste passa a ter importância devido ao incremento da reação de Boudouard⁽³⁰⁾.

Um forno operando nestas condições teria o consumo de redutor bastante reduzido. Mas na realidade o que se pode esperar é que as reações de redução dos óxidos superiores de manganês, não ocorram em tal extensão por motivos cinéticos. A extensão das reações é difícil de se dizer "a priori" pois cada minério,

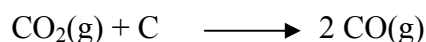
sujeito a diferentes tipos de operação com diferentes cargas, terá um comportamento diferente⁽⁴⁷⁾.

8.1.2. Atividades dos reagentes e dos produtos

Como pode se apreciar no diagrama da **figura 37**, os óxidos superiores de manganês são reduzidos facilmente para MnO pelo monóxido de carbono, gerando assim no diagrama, uma grande zona de predominância do MnO. Porém, a reação de redução do MnO pelo monóxido de carbono adquire uma maior importância.

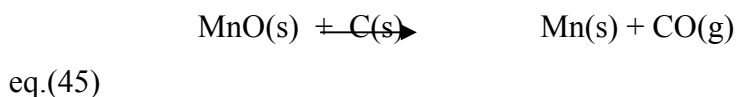


esta reação só ocorrerá quando a composição gasosa for quase totalmente constituída de CO, pois a relação $\text{CO} / (\text{CO} + \text{CO}_2)$ para o equilíbrio da reação (42) é muito próxima à unidade. Por exemplo, a 1245°C (temperatura de fusão do manganês) o valor desta relação é 0,99994. Isto significa que tal reação só ocorrerá a altas temperaturas, onde o equilíbrio da reação de Boudouard:



é deslocado quase que totalmente para a direita.

Sabemos também que a redução do MnO ocorre realmente de acordo com a reação (42), mas como logo em seguida ocorre a reação (33), podemos representar a redução como sendo a soma das duas reações, ou seja:



Para poder visualizar melhor o ponto onde a curva de Boudouard corta a linha de equilíbrio da reação de redução do MnO pelo CO, fez-se o gráfico da

figura 38 onde se considera a fração molar de CO(g) versus Temperatura, na faixa da “fração molar de CO”, (N_{CO}), muito próximo do valor igual a 1.

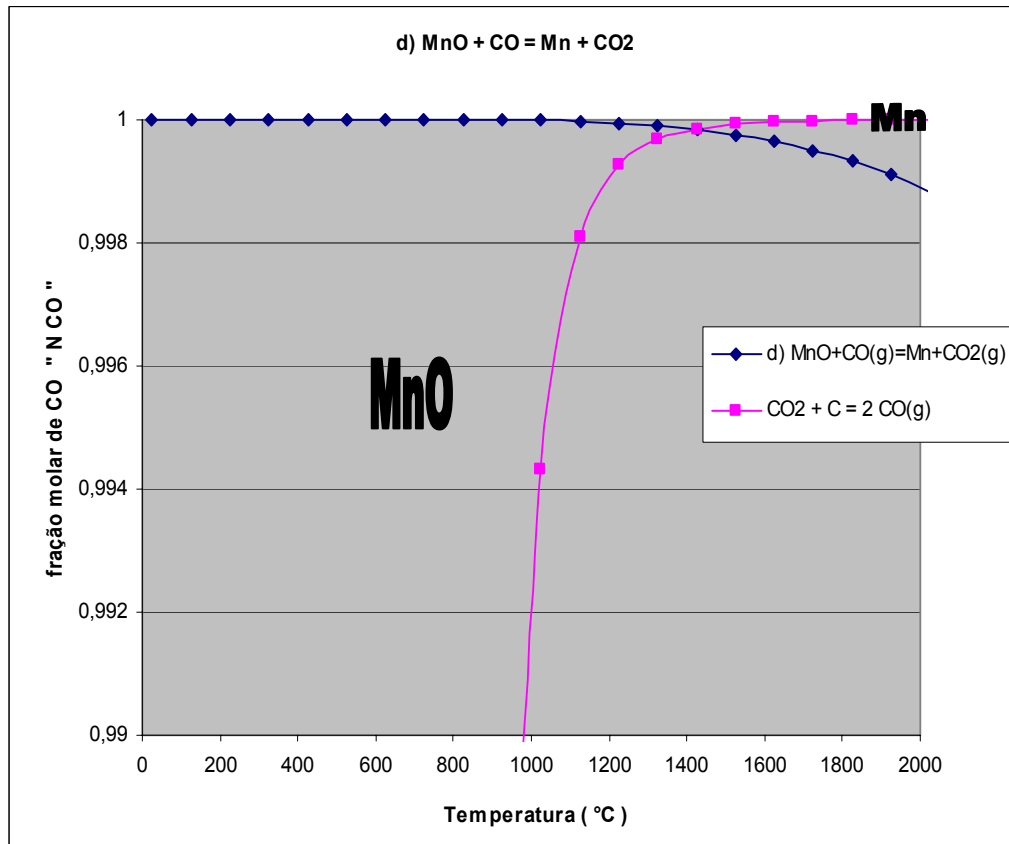


Figura 2 - Diagrama de Predominância Operacional Mn-C-O, mostrando o equilíbrio entre o MnO com o Mn e a curva de Boudouard.

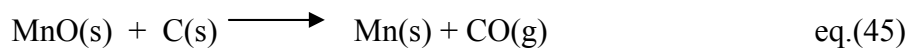
A temperatura de redução do MnO irá depender da composição da escória e do teor de manganês da liga ⁽⁴⁷⁾.

Então, para o estudo das reações em temperaturas mais altas devem-se considerar as atividades dos reagentes, dos produtos, a reatividade do redutor e a existência de fases sólidas e líquidas.

8.1.2.1.

Atividades de MnO e de Mn

A variação de energia livre da reação:



é dada pela expressão:

$$\Delta G_{45} = \Delta G^{\circ}_{45} + RT \ln [(a_{Mn} * P_{CO}) / (a_{MnO} * a_C)] \quad \text{eq.(80)}$$

onde:

a_{Mn} : atividade raoultiana do manganês na liga.

P_{CO} : pressão parcial do CO em equilíbrio com a liga e escória.

a_{MnO} : atividade raoultiana do MnO na escória.

a_C : atividade raoultiana do C no redutor

R : constante universal dos gases ideais ($R = 1,987 \text{ cal} / \text{mol} * \text{K}$)

Como já foi visto, a temperatura onde deve ocorrer a redução do MnO é alta, o suficiente para que se tenha praticamente somente CO nos gases. Como a pressão no forno é próxima de 1 atm, pode-se considerar na eq.(80) que a $P_{CO} = 1$. Também, como normalmente o redutor está em excesso e tem alto teor de carbono, pode-se considerar $a_C = 1$.

Portanto, substituindo estes valores na equação (80), obtemos:

$$\Delta G_{45} = \Delta G^{\circ}_{45} + RT \ln(a_{Mn} / a_{MnO}) \quad \text{eq.(81)}$$

Com o intuito de visualizar a influência que exerce as atividades dos compostos participantes da reação, geramos o gráfico da **figura 39**, onde se pode observar o comportamento da redução do MnO para determinados valores de atividades de MnO e do Mn. Em resumo, concluímos que mantendo uma alta atividade do MnO nas escórias e diminuindo a atividade do Mn na liga, somente se consegue melhores condições para a redução e, portanto, a obtenção do manganês metálico, em temperaturas acima de 1300°C. Entretanto, as dificuldades práticas ainda continuam, tendo em vista as elevadas concentrações de CO exigidas.

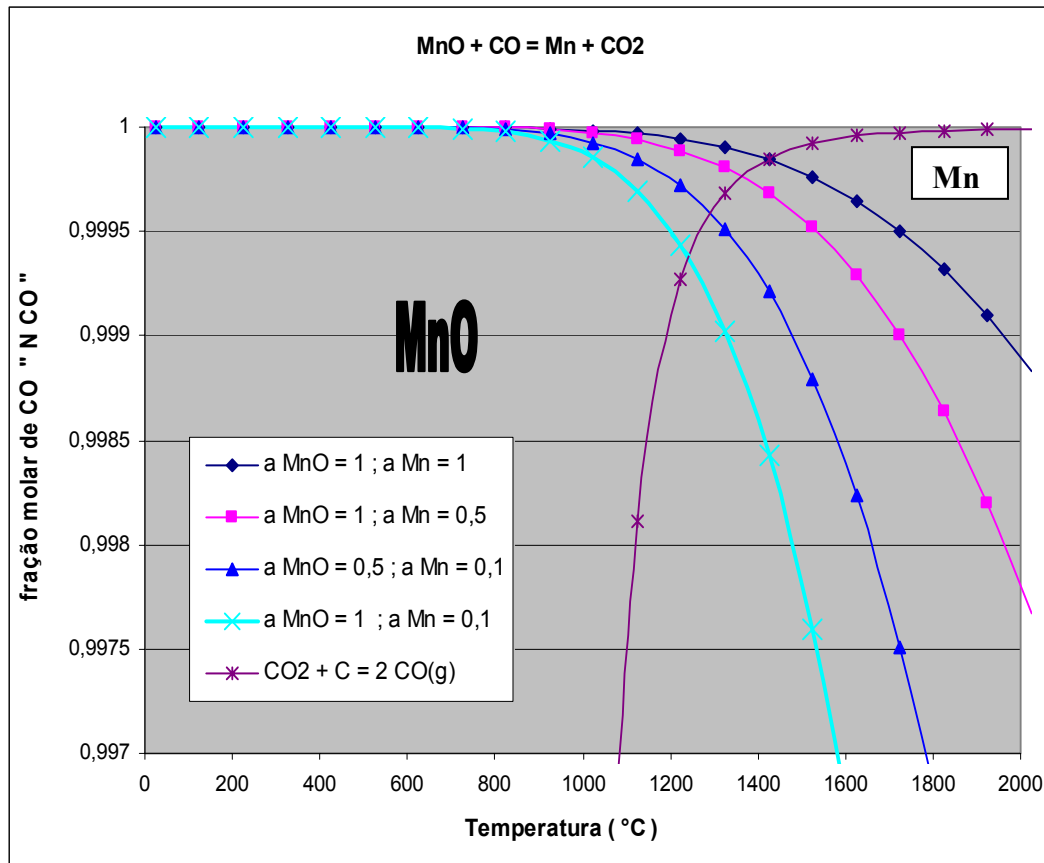


Figura 3 - Diagrama de Predominância Operacional Mn-C-O, mostrando o equilíbrio entre o MnO, o Mn e a curva de Boudouard, além da influência na variação das suas atividades.

Turkdogan, determinou a atividade de manganês em ligas de ferro, saturada em carbono, sendo dada pela expressão⁽⁴⁷⁾:

$$a_{\text{Mn}} = 0,0072 * \% \text{ Mn} \quad \text{eq. (82)}$$

agora substituindo (82) em (81), obtemos:

$$\Delta G_{45} = \Delta G_{45}^{\circ} + RT \ln [(0,0072 * \% \text{ Mn}) / a_{\text{MnO}}]$$

e, daí :

$$\Delta G_{45} = 65904 - 48,72 T + 1,987 T \ln (\% \text{ Mn} / a_{\text{MnO}}) \quad \text{eq. (83)}$$

então, para cada composição de escória e do metal, os valores de temperatura T para os quais a eq.(83) for nula (equilíbrio), será a temperatura mínima de redução do MnO.

8.1.3. Formação de Carbeto de manganês

Os diagramas termodinâmicos até agora apresentados indicam que para a obtenção de Mn, na forma metálica, deveríamos ter um sistema redutor quase que completamente com 100% de monóxido de carbono. Considerando as evidências experimentais que indicam estar presentes nos produtos da redução do MnO os carbeto de manganês, decidiu-se levantar neste trabalho também os diagramas operacionais incluindo a fase carbeto, como se apresenta na **figura 40**. Neste gráfico visualiza-se a influência das atividades dos reagentes e produtos, na formação do Mn_3C a partir do MnO. Pode-se notar que a manutenção de valores de atividades elevados para o MnO e a diminuição das atividades do Mn_3C , ampliam a região de predominância deste carbeto.

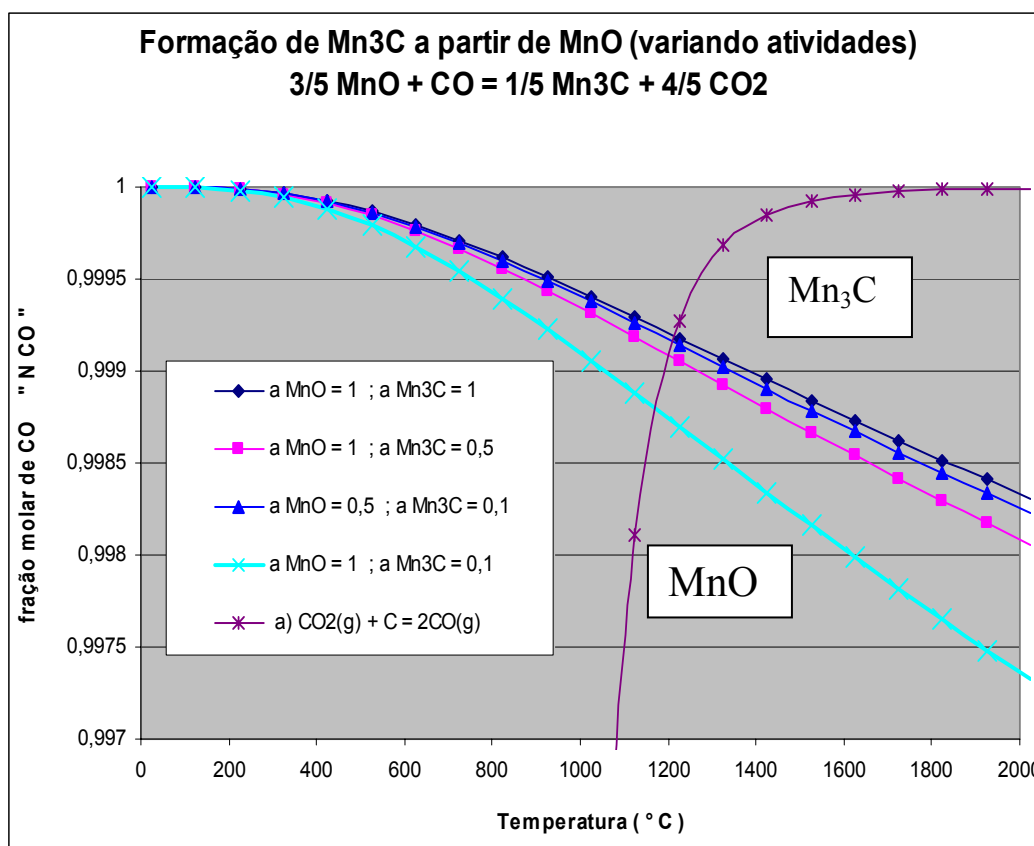


Figura 4 - Diagrama de Predominância Operacional Mn-C-O, mostrando o equilíbrio entre o MnO, o Mn_3C , e a curva de Boudouard, com variação das atividades.

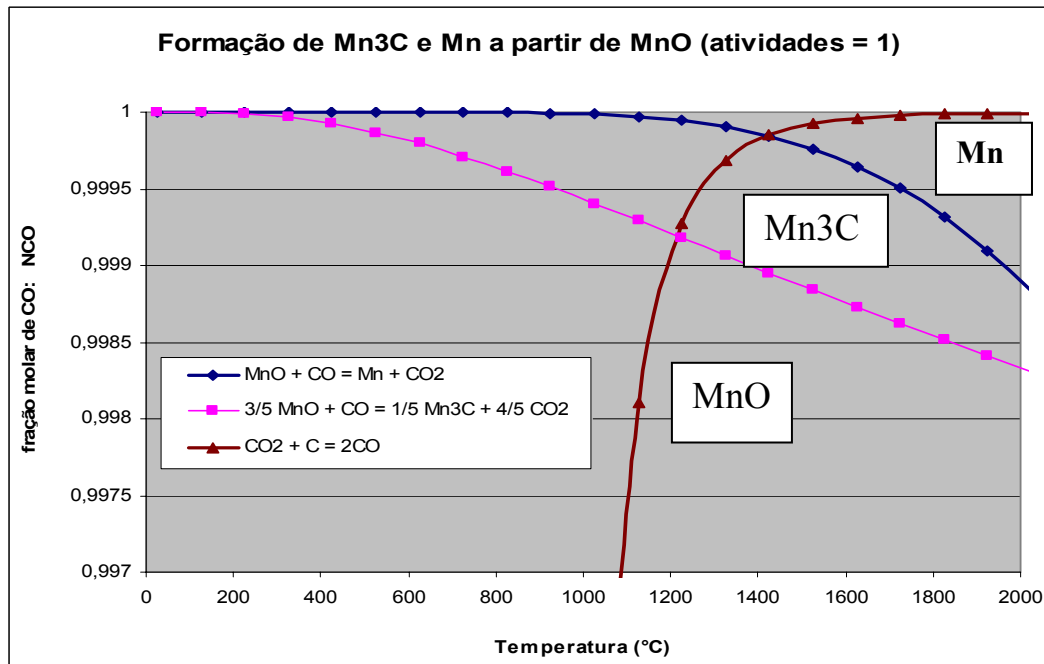


Figura 5- Diagrama de Predominância Operacional Mn-C-O, mostrando o equilíbrio entre o MnO, o Mn₃C, o Mn e a curva de Boudouard, com atividades unitárias dos reagentes e produtos.

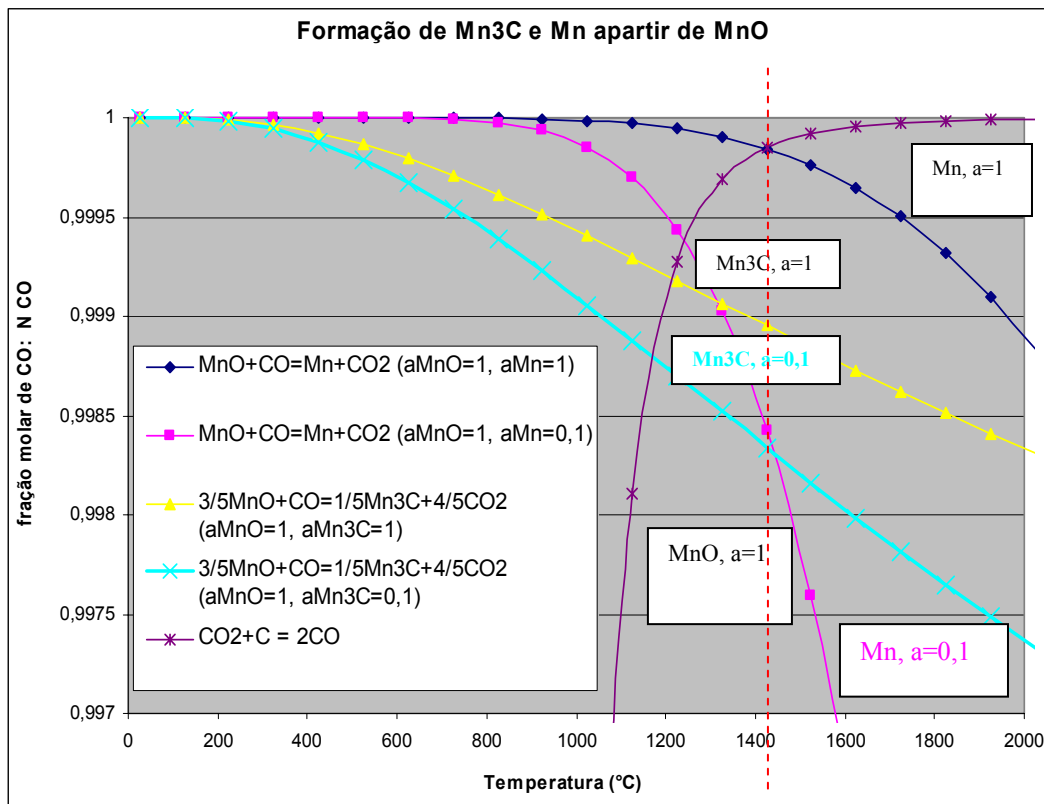


Figura 6 - Diagrama de Predominância Operacional Mn-C-O, mostrando o equilíbrio entre o MnO, o Mn₃C, Mn e a curva de Boudouard, e a influência na variação das atividades dos produtos.

Na **figura 41** se apresenta graficamente que, a partir da redução do MnO, a formação do Mn₃C é termodinamicamente predominante em relação ao Mn metálico em toda a faixa de temperatura do gráfico, quando se considera as atividades de Mn e de Mn₃C unitárias. Entretanto, na **figura 42**, para a atividade 0,1 destes produtos, a formação do Mn₃C só será termodinamicamente predominante ao do Mn, em temperaturas abaixo de 1420°C aproximadamente. Este comportamento termodinâmico sugere, portanto, que se teria primeiro a formação do Mn₃C e, posteriormente, a formação do Mn metálico.

8.2.

Redução dos Briquetes de Minério de Manganês e Carvão Vegetal

Nas tabelas e gráficos seguintes são mostrados os resultados obtidos nas análises químicas dos briquetes de Minério de Manganês e Carvão Vegetal (20 % excesso C) submetidos a processo de redução em diferentes temperaturas e tempos, assim como também são apresentados os graus de conversão experimentais e modelados de Mn⁺⁴ para Mn⁺² alcançados.

8.2.1.

Modelo utilizado

Para obtenção dos parâmetros da equação do modelamento cinético foi empregado o método não linear de minimização por critério de erro de ajuste ($\Delta\epsilon\%$, médio). O modelo cinético é semi-empírico porque não leva em conta o mecanismo de como acontece o fenômeno de redução e sua validade é baseado com respeito ao ajuste que exhibe em relação aos resultados experimentais.

O modelo é uma equação não linear que envolve uma função transcendental. Esse tipo de curva é usada tradicionalmente para ajustar resultados experimentais de redução e fica representado da seguinte forma:

$$\chi_{\text{MnO}} = \chi_i [1 - e^{(-t/\tau_i)}] \quad \text{eq.(84)}$$

Onde χ_{MnO} é a conversão obtida de MnO em qualquer tempo, χ_i é um fator de proporcionalidade, t é o tempo de redução e τ_i o fator temporal, onde i : 1;2.

A equação cinética foi escolhida aceitando-se a hipótese de que a velocidade de conversão, $\partial\chi/\partial\tau$ depende da distância, em termos de conversão χ , que o sistema se encontra do equilíbrio. Matematicamente expressa-se isto afirmando que: $\chi + \tau \chi' = \text{cte}$.

8.2.1.1. Resultados obtidos

Com base nos resultados experimentais, onde se observará que as curvas de redução apresentam um comportamento crescente inicialmente e decrescente nos tempos finais de teste, decidimos apresentar os resultados obtidos considerando duas etapas pelas quais se passa o processo de redução estudado neste trabalho. A primeira, acontecendo em tempos curtos, até 10 minutos, que envolveria dois fenômenos acontecendo paralelamente, a redução de MnO_2 para MnO e o consumo deste MnO formando um outro produto. Já na segunda etapa, ocorreria exclusivamente a transformação deste MnO .

Tal é assim que para descrever o comportamento que se passa *na primeira etapa, formação de MnO* , usou-se a equação do modelo cinético (eq.84) da seguinte forma:

$$\chi_{\text{MnO}} = \chi_1 [1 - e^{(-t/\tau_1)}] - \chi_2 [1 - e^{(-t/\tau_2)}] \quad (\text{eq. 84.a})$$

onde, o primeiro termo da direita indica a conversão obtida de MnO e o segundo termo indica que este MnO esta sendo consumido. Observa-se que esse consumo, nesta primeira etapa, é insignificante.

Para a *segunda etapa, consumo de MnO* , isto acontecendo para tempos longos, maiores que 10 minutos, usou-se:

$$\chi_{\text{MnO}} = 1 - \chi_2 [1 - e^{(-t/\tau_2)}] \quad \text{eq. 84.b)}$$

O significado do que representa cada item nas tabelas, é a seguinte:

- t : tempo do teste (minutos)
- Mn⁺² : miligramas de Mn⁺² determinadas via análise química.
- Mn_{total} : miligramas de Mn_{total} determinadas via análise química
- χ_{exp} : conversão observada nos testes, são os valores de conversão do MnO₂ para Mn⁺².
- χ_i : fator de proporcionalidade para a espécie “i” usada no modelo.
- τ_i : fator de escala de tempo para atingir uma conversão qualquer, entre elas a conversão de equilíbrio.
- χ_{mod} : conversão calculada pelo modelo, em função de χ_i e τ_i , para cada “tempo i” considerado no modelo.
- $\Delta\epsilon\%$: percentagem de erro da conversão calculada pelo modelo, em relação à conversão observada, para cada tempo de teste.
- Desvio Médio: valor do desvio médio do cálculo de Mn_{Total,médio}, para as temperaturas ensaiadas.

É preciso assinalar que os resultados são apresentados de uma forma tal onde pode-se apreciar primeiramente a “corcova”, lugar onde as curvas de redução iniciam um decaimento, isso acontecendo em aproximadamente 10 minutos de teste nas temperaturas de 1000°C e 1200°C, já que temos dados experimentais para visualizar esse comportamento. Querendo com isso, dar entender que os demais testes nas outras temperaturas, ou seja, 900°C, 1100°C, 1150°C e 1300°C, seguem o mesmo comportamento. Além disso, primeiro são apresentados os resultados obtidos para *tempos curtos*, até 10 minutos, depois os resultados para *tempos longos*, maiores de 10 min.

A continuação se apresenta os resultados e gráficos obtidos:

Tabela 1 - Resultados experimentais e modelados para tempos curtos. T = 1000°C, Minério de Mn, 20% exc C. N₂ = 2 NI/min.

1000°C (tempos curtos)			$\chi_1 = 1,470$	$\chi_2 = 0,700$	
Min Mn + CV			$\tau_1 = 4,600$	$\tau_2 = 12,700$	
t min	Mn ⁺² mg	Mn _{Total} mg	χ_{exp}	χ_{mod}	$\Delta\epsilon\%$
0	0,00	0,00	0,000	-	-
10	703,20	769,20	0,985	0,92133	6,4
10	659,30	659,30	0,923	0,92133	0,2
30	615,30	769,20	0,861	0,83379	3,2
30	593,40	659,30	0,831	0,83379	0,4
30	571,40	-	0,800	0,83379	4,2
60	505,40	659,30	0,708	0,77621	9,7
60	461,20	714,20	0,646	0,77621	20,2
60	-	714,20			
90	571,40	769,20	0,800	0,77059	3,7
90	549,40	714,20	0,769	0,77059	0,2
90	-	714,20			
Mn _{Total,mod}		714,23	$\Delta\epsilon\%_{,méd}$		5,35%
DesvMédio		4,62%			

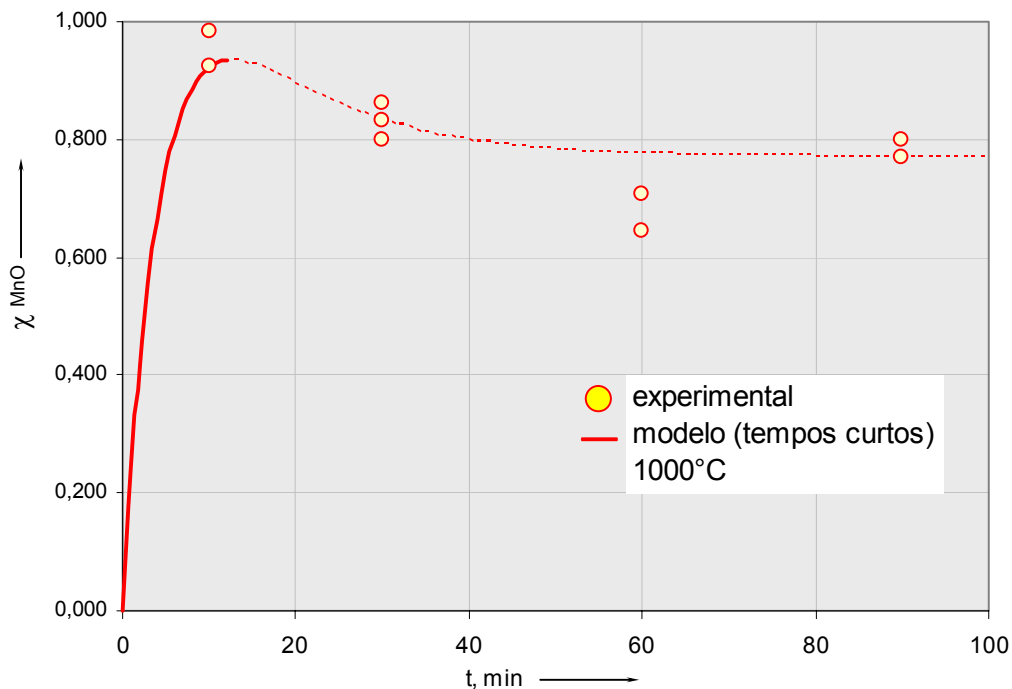
$$\chi_{MnO} = \chi_1 [1 - e^{-t/\tau_1}] - \chi_2 [1 - e^{-t/\tau_2}]$$


Figura 7 - Graus de conversão de Mn⁺⁴ para Mn⁺², experimentais e modelados para tempos curtos. T = 1000°C, Minério de Mn, 20% exc C.

Tabela 3 - Resultados experimentais e modelados para tempos curtos. T = 1100°C, Minério de Mn, 20% exc C. N₂ = 2 NI/min.

1100°C (tempos curtos)			$\chi_1 = 1,440$	$\chi_2 = 0,650$		
Min Mn + CV			$\tau_1 = 4,200$	$\tau_2 = 12,700$		
t min	Mn ⁺² mg	Mn _{Total} mg	χ_{exp}	χ_{mod}	$\Delta\epsilon\%$	
0	0,00	0,00	0,000	0,0	-	
30	659,30	659,30	0,842	0,850	0,9	
30	615,30	879,00	0,786	0,850	8,2	
30	681,30	824,10	0,870	0,850	2,3	
60	747,20	769,20	0,954	0,796	16,6	
60	615,30	769,20	0,786	0,796	1,3	
60	769,20	824,10	0,982	0,796	19,0	
90	769,20	769,20	0,982	0,791	19,5	
90	725,20	769,20	0,926	0,791	14,7	
Mn _{Total,mod}		782,91			$\Delta\epsilon\%_{,méd}$	10,31%
DesvMédio		5,70%				
$\chi_{MnO} = \chi_1 [1 - e^{-t/\tau_1}] - \chi_2 [1 - e^{-t/\tau_2}]$						

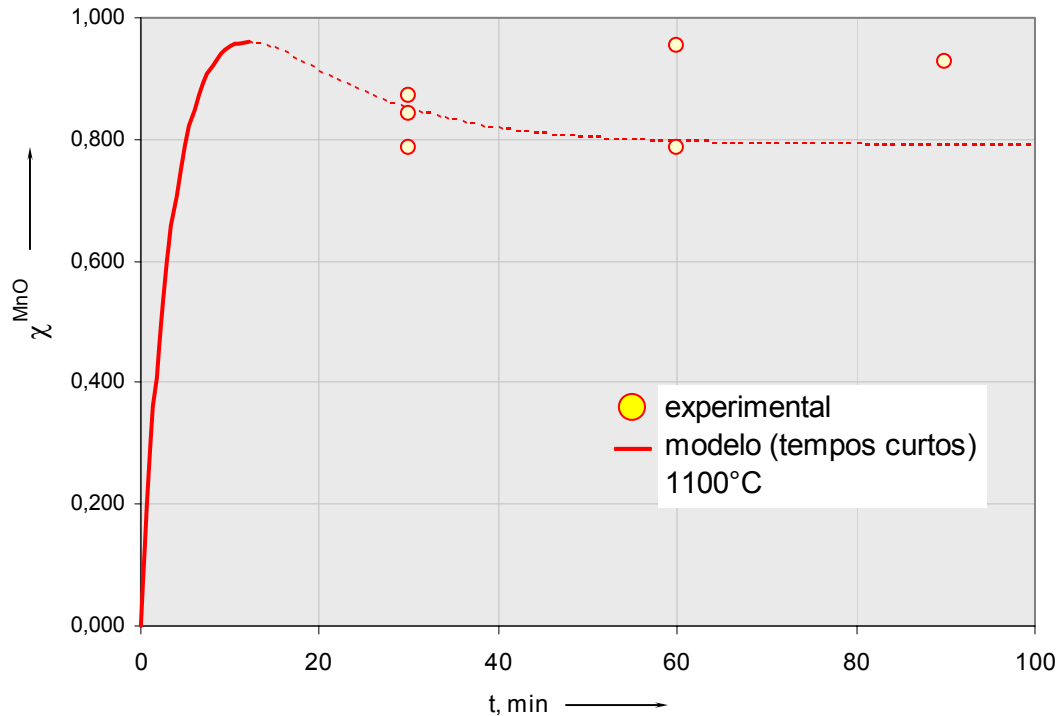


Figura 9 - Graus de conversão de Mn⁺⁴ para Mn⁺², experimentais e modelados para tempos curtos. T = 1100°C, Minério de Mn, 20% exc C.

Agora são apresentados os resultados obtidos para o modelamento em tempos longos de teste, ou seja, maiores de 10 minutos.

Tabela 5 - Resultados experimentais e modelados para tempos longos. T = 1000°C, Minério de Mn, 20% exc C. N₂ = 2 NI/min.

1000°C (tempos longos)			$\chi_2 = 0,300$		
Min Mn + CV			$\tau_2 = 30,000$		
t min	Mn ⁺² mg	Mn _{Total} mg	χ_{exp}	χ_{mod}	$\Delta\epsilon\%$
0	0,00	0,00	0,000	-	-
10	703,20	769,20	0,985	0,91496	7,1
10	659,30	659,30	0,923	0,91496	0,9
30	615,30	769,20	0,861	0,81036	5,9
30	593,40	659,30	0,831	0,81036	2,5
30	571,40	-	0,800	0,81036	1,3
60	505,40	659,30	0,708	0,74060	4,7
60	461,20	714,20	0,646	0,74060	14,7
60	-	714,20			
90	571,40	769,20	0,800	0,71494	10,6
90	549,40	714,20	0,769	0,71494	7,1
90	-	714,20			
Mn _{Total,mod}		714,23		$\Delta\epsilon\%_{,méd}$	6,08%
DesvMédio		4,62%	$\chi_{MnO} = 1 - \chi_2 [1 - e^{-t/\tau_2}]$		

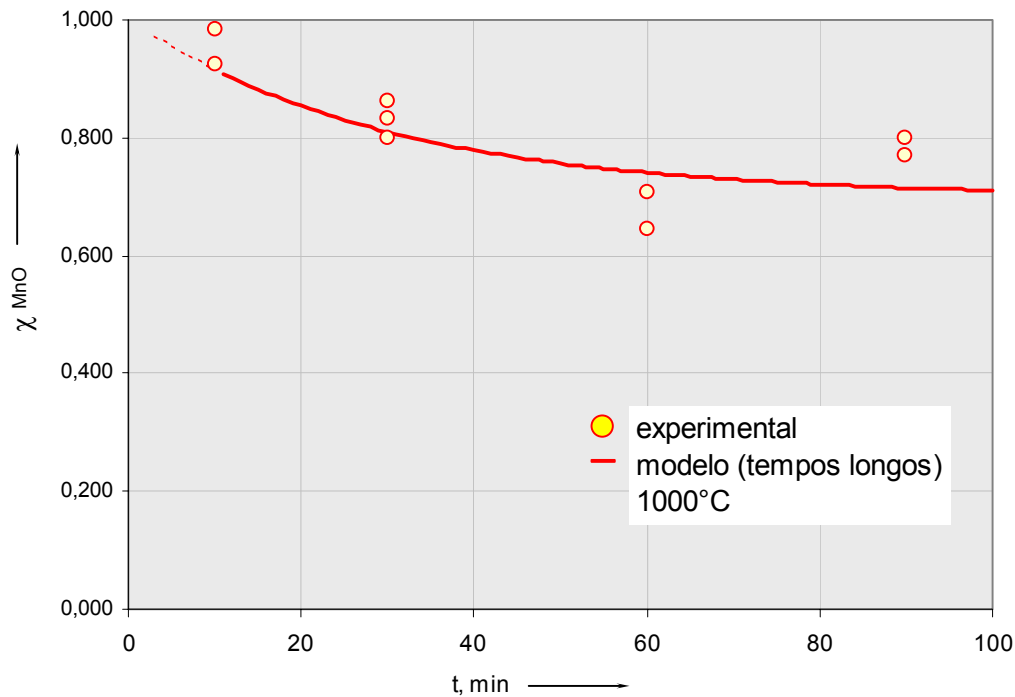


Figura 11 - Graus de conversão de Mn⁺⁴ para Mn⁺², experimentais e modelados para tempos longos. T = 1000°C, Minério de Mn, 20% exc C.

Tabela 6 - Resultados experimentais e modelados para tempos longos. T = 1200°C, Minério de Mn, 20% exc C. N₂ = 2 NI/min.

1200°C (tempos longos)			$\chi_2 = 0,160$		
Min Mn + CV			$\tau_2 = 10,000$		
t min	Mn ⁺² mg	Mn _{Total} mg	χ_{exp}	χ_{mod}	$\Delta\epsilon\%$
0	0,00	0,00			-
10	703,20	769,20	0,985	0,899	8,7
10	637,30	659,30	0,892	0,899	0,7
60	571,40	714,20	0,800	0,840	5,0
60	615,40		0,862	0,840	2,5
Mn _{Total,mod}		714,23	Δε%, méd		4,24%
DesvMédio		5,13%	$\chi_{MnO} = 1 - \chi_2 [1 - e^{-t/\tau_2}]$		

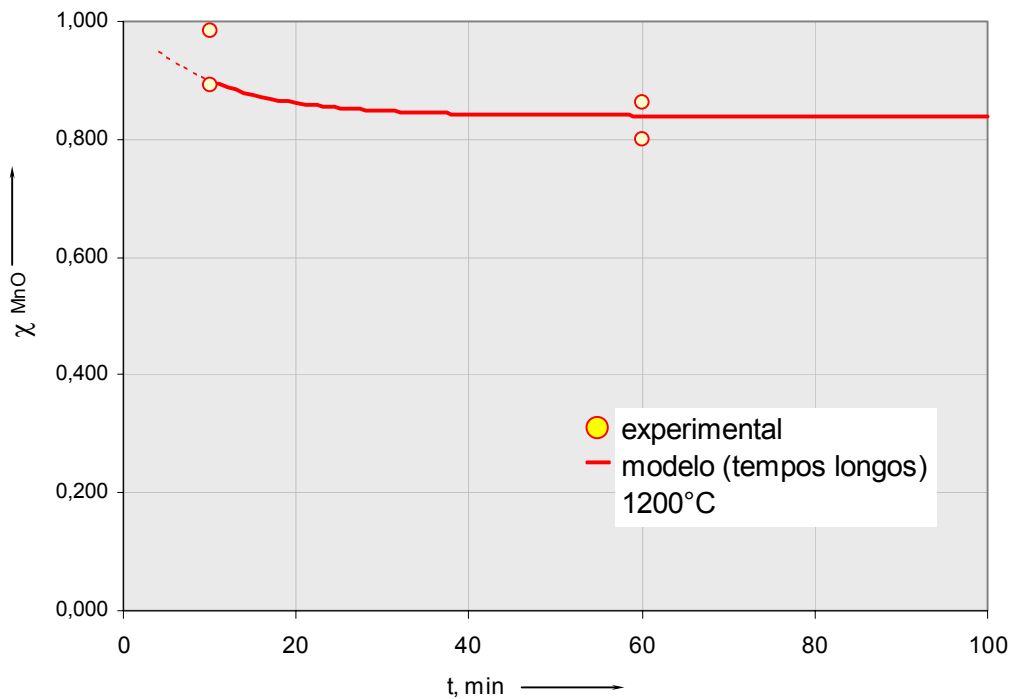


Figura 12 - Graus de conversão de Mn⁺⁴ para Mn⁺², experimentais e modelados para tempos longos. T = 1200°C, Minério de Mn, 20% exc C.

Tabela 7- Resultados experimentais e modelados para tempos longos. T = 900°C, Minério de Mn, 20% exc C. N₂ = 2 NI/min.

900°C (tempos longos)				$\chi_2 = 0,260$	
Min Mn + CV				$\tau_2 = 33,000$	
t min	Mn ⁺²	Mn _{Total}	χ_{exp}	χ_{mod}	$\Delta\epsilon\%$
	mg				
0	0,00	0,00	0,000	-	-
30	505,40	879,00	0,699	0,845	20,9
30	549,40	769,20	0,759	0,845	11,2
30	615,30	769,20	0,851	0,845	0,7
30	571,40	659,30	0,790	0,845	6,9
60	549,40	769,20	0,759	0,782	3,0
60	527,40	659,30	0,729	0,782	7,3
60	527,40	659,30	0,729	0,782	7,3
60	505,40	659,30	0,699	0,782	12,0
90	615,30	769,20	0,851	0,757	11,0
90	615,30	659,30	0,851	0,757	11,0
90	527,40	659,30	0,729	0,757	3,8
90	571,40	769,20	0,790	0,757	4,2
Mn _{Total,mod}		723,40	$\Delta\epsilon\%_{,méd}$		8,28%
DesvMédio		8,86%	$\chi_{MnO} = 1 - \chi_2 [1 - e^{-t/\tau_2}]$		

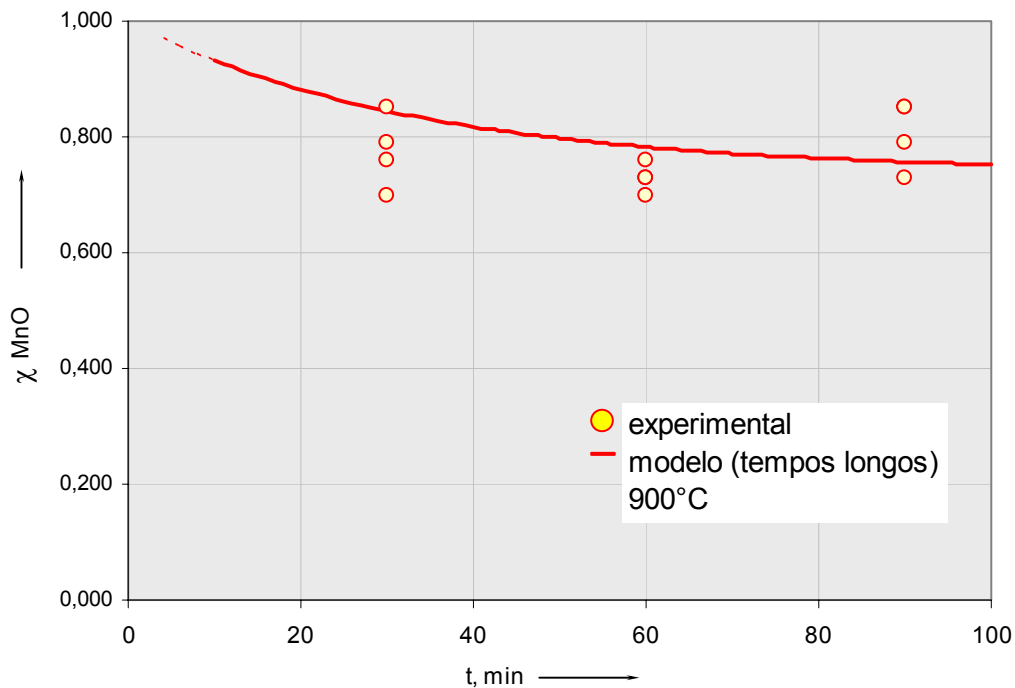


Figura 13 - Graus de conversão de Mn⁺⁴ para Mn⁺², experimentais e modelados para tempos longos. T = 900°C, Minério de Mn, 20% exc C.

Tabela 8 – Resultados experimentais e modelados para tempos longos. T = 1100°C, Minério de Mn, 20% exc C. N₂ = 2 NI/min.

1100°C (tempos longos)			$\chi_2 = 0,200$		
Min Mn + CV			$\tau_2 = 20,000$		
t min	Mn ⁺² mg	Mn _{Total} mg	χ_{exp}	χ_{mod}	$\Delta\epsilon\%$
0	0,00	0,00			-
30	659,30	659,30	0,842	0,84463	0,3
30	615,30	879,00	0,786	0,84463	7,5
30	681,30	824,10	0,870	0,84463	2,9
60	747,20	769,20	0,954	0,80996	15,1
60	615,30	769,20	0,786	0,80996	3,1
60	769,20	824,10	0,982	0,80996	17,6
90	769,20	769,20	0,982	0,80222	18,3
90	725,20	769,20	0,926	0,80222	13,4
Mn _{Total,mod}		782,91	Δε%,méd		9,78%
DesvMédio		5,70%	$\chi_{MnO} = 1 - \chi_2 [1 - e^{-t/\tau_2}]$		

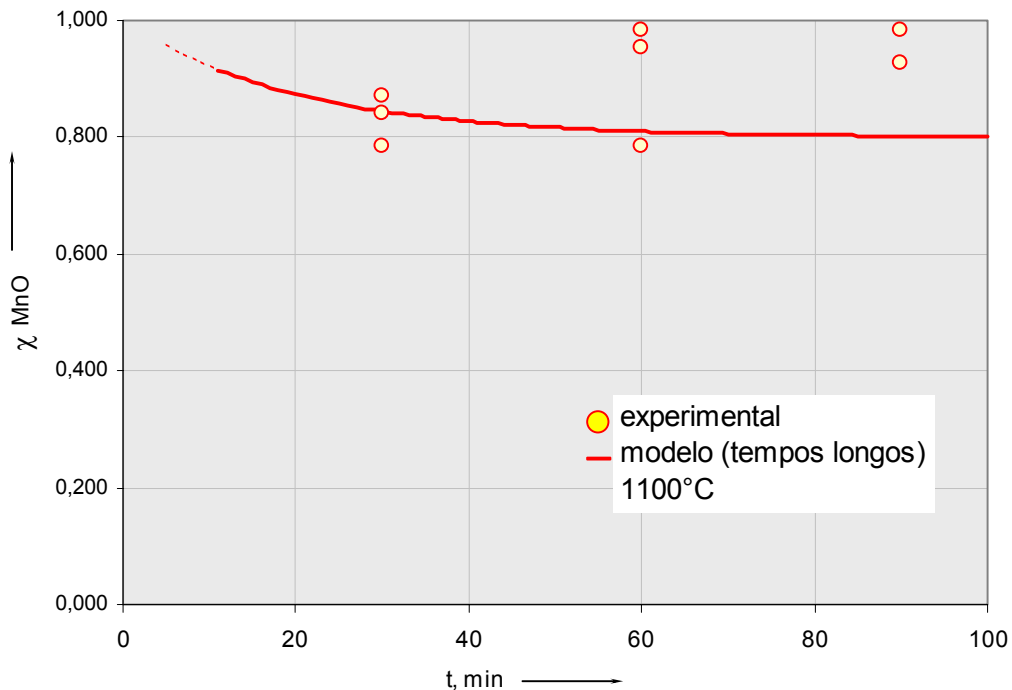


Figura 14 - Graus de conversão de Mn⁺⁴ para Mn⁺², experimentais e modelados para tempos longos. T = 1100°C, Minério de Mn, 20% exc C.

Tabela 9 - Resultados experimentais e modelados para tempos longos. T = 1150°C, Minério de Mn, 20% exc C. N₂ = 2 NI/min.

1150°C (tempos longos)			$\chi_2 = 0,240$		
Min Mn + CV			$\tau_2 = 11,000$		
t min	Mn ⁺² mg	Mn _{Total} mg	χ_{exp}	χ_{mod}	$\Delta\epsilon\%$
0	0,00	0,00			-
30	571,40	714,20	0,800	0,776	3,0
30	505,40	769,20	0,708	0,776	9,6
30	527,40	-	0,738	0,776	5,0
60	571,40	769,20	0,800	0,761	4,9
60	527,40	659,30	0,738	0,761	3,1
60	615,30	-	-		
90	527,40	659,30	0,738	0,760	2,9
90	549,40	714,20	0,769	0,760	1,2
90	527,40	-	-		-
Mn _{Total,mod}		714,23		$\Delta\epsilon\%_{,méd}$	4,25%
DesvMédio		5,13%	$\chi_{MnO} = 1 - \chi_2 [1 - e^{-t/\tau_2}]$		

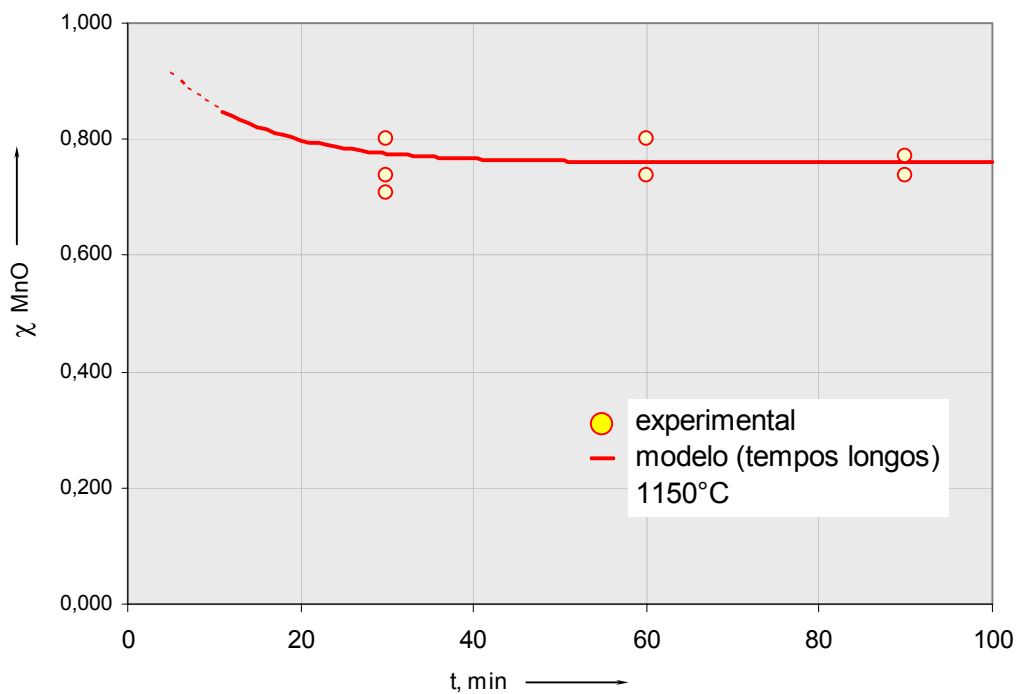


Figura 15 - Graus de conversão de Mn⁺⁴ para Mn⁺², experimentais e modelados para tempos longos. T = 1150°C, Minério de Mn, 20% exc C.

Tabela 10 - Resultados experimentais e modelados para tempos longos. T = 1300°C, Minério de Mn, 20% exc C. N₂ = 2 NI/min.

1300°C (tempos longos)			$\chi_2 = 0,240$		
Min Mn + CV			$\tau_2 = 9,000$		
t min	Mn ⁺²	Mn _{Total}	χ_{exp}	χ_{mod}	$\Delta\varepsilon\%$
	mg				
0	0,00	0,00			-
30	505,40	714,20	0,681	0,769	12,8
30	549,40	714,20	0,741	0,769	3,8
60	593,40	769,20	0,800	0,760	5,0
60	593,40	824,10	0,800	0,760	5,0
90	549,40	769,20	0,741	0,760	2,6
90	593,40	659,30	0,800	0,760	5,0
Mn _{Total,mod}		741,70	Δε%,méd		5,68%
DesvMédio		6,18%	$\chi_{MnO} = 1 - \chi_2 [1 - e^{-t/\tau_2}]$		

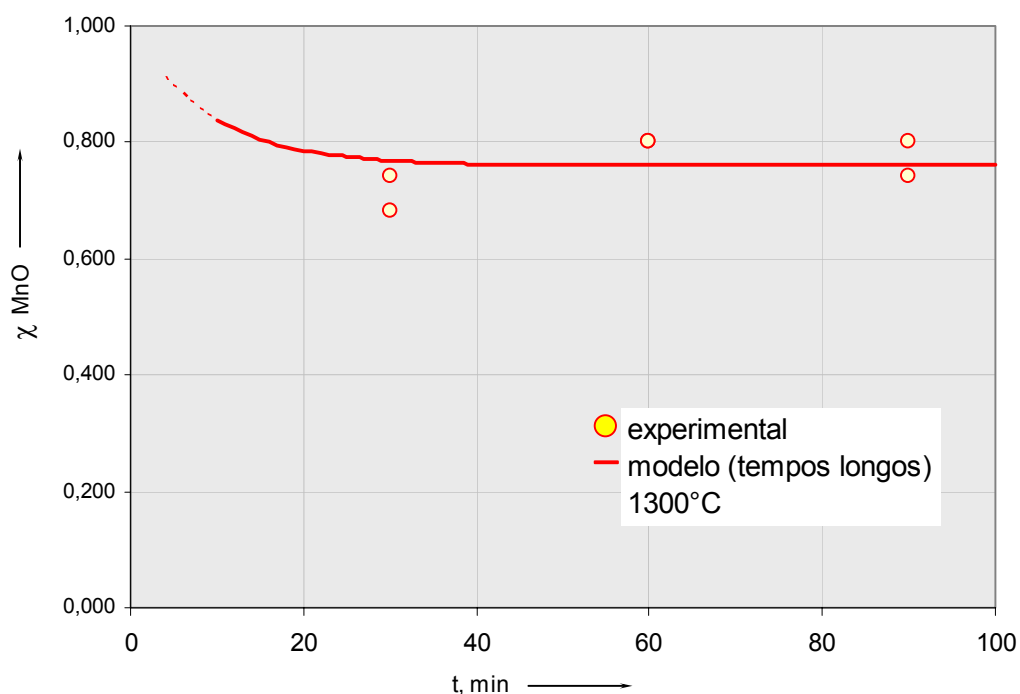


Figura 16 - Graus de conversão de Mn⁺⁴ para Mn⁺², experimentais e modelados para tempos longos. T = 1300°C, Minério de Mn, 20% exc C.

8.2.2. Efeito da temperatura

Para avaliar melhor o efeito da temperatura no processo de redução estudado neste trabalho e, de acordo aos resultados obtidos pelo modelo cinético empregado, apresenta-se em dois gráficos resumidos, as curvas cinéticas mostrando os graus de redução experimentais e modelados para as duas etapas que o modelo cinético determinou.

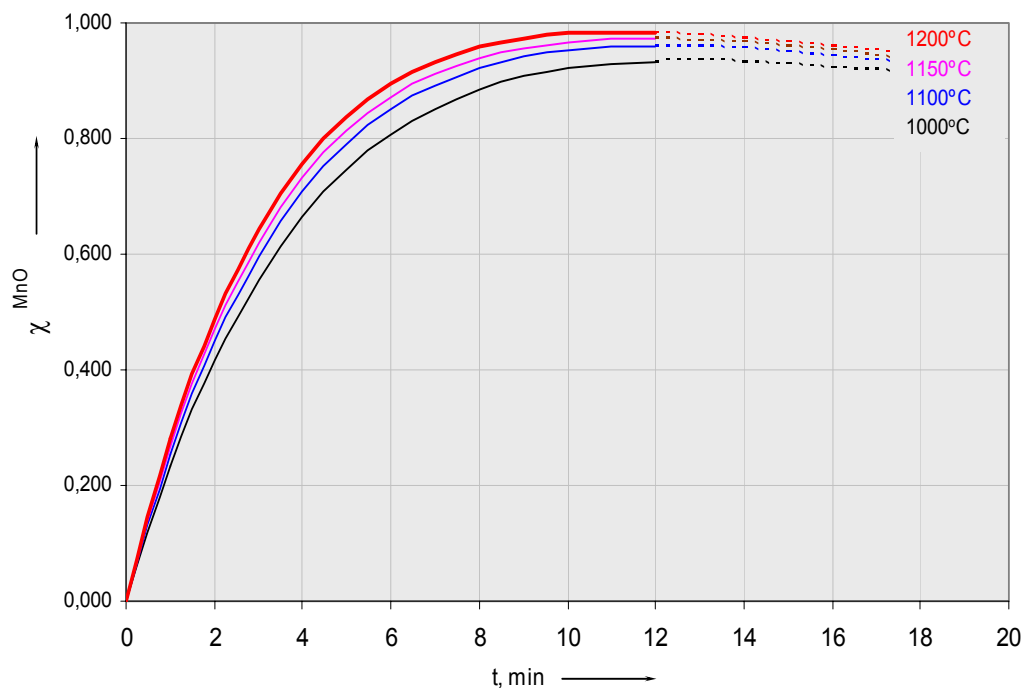


Figura 17 - Conversões de MnO_2 para MnO em tempos curtos. Para as temperaturas 1000, 1100, 1150 e 1200°C. Minério de Manganês com 20% de excesso estequiométrico do redutor carbono.

Na **figura 53** mostra-se a influencia da temperatura sobre à auto-redução de minério de manganês. Nela se apresenta o comportamento dos briquetes reduzidos em tempos curtos, ou seja, no caso até 10 minutos de teste, nas temperaturas de 1000°C, 1100°C, 1150°C e 1200°C, podendo se observar claramente que neste primeiro estágio, os briquetes auto-redutores apresentam elevadas taxas de redução e os graus de conversão na redução de Mn^{+4} para Mn^{+2} aumentam com o incremento da temperatura.

Como já tínhamos comentado pouco antes de apresentar os resultados obtidos, inicialmente os testes foram planejados para serem realizados isotermicamente na faixa de temperaturas de 900°C a 1300°C e nos tempos de 30, 60 e 90 minutos. Mas como as análises químicas para Mn^{+2} davam valores de conversões altas nos estágios iniciais, evidenciando elevadas velocidades de reação nos primeiros minutos, decidimos fazer alguns testes em tempos menores para verificar esse fato.

Foi assim que no teste realizado a 1000°C e em 10 min de redução, obteve-se uma conversão em média, superior a 0.95 (**Tabela 11**). Resultados que concordam com os achados por Silveira ⁽³⁰⁾. Desta forma se comprova as altas velocidades de redução e elevadas conversões nos estágios iniciais nos processos de auto-redução de minérios de manganês.

Estas altas velocidades de reação nos estágios iniciais podem ser atribuídas à ocorrência da reação de Boudouard, que após 800°C tem influência maior, aumentando o poder redutor do processo, já que há uma intensa geração de gás redutor CO ^(30,37,64). Justamente por esse fato é que obteve-se elevadas velocidades de reação e altas conversões logo depois de começado os testes experimentais em 900°C. Cabe mencionar que as reações de auto-redução dos minérios de manganês estudados neste trabalho, enquadra-se num tipo de reações sólido-sólido via intermediários gasosos.

O modelo realizou um ajuste para as conversões experimentais obtidas, em função dos parâmetros χ_i (fator de proporcionalidade) e τ_i (fator temporal), calculados para cada temperatura de teste. Constata-se que o modelo cinético adotado descreve razoavelmente o comportamento na redução dos briquetes ao longo do tempo para estas temperaturas, sendo que a correlação (r^2) entre a conversão experimental e a modelada para este processo em *tempos curtos* foi de **94,4 %**.

Por outro lado, o comportamento dos briquetes nos tempos longos, ou seja, maiores de 10 minutos, e nas temperaturas de 900°C, 1000°C, 1100°C, 1150°C, 1200° e 1300°C, cujo gráfico se apresenta na **figura 54**, mostra que as curvas de

redução apresentam uma queda nos graus de conversão, com todas as curvas muito próximas. A correlação (r^2) obtida para este segundo estágio foi de **96,1%**.

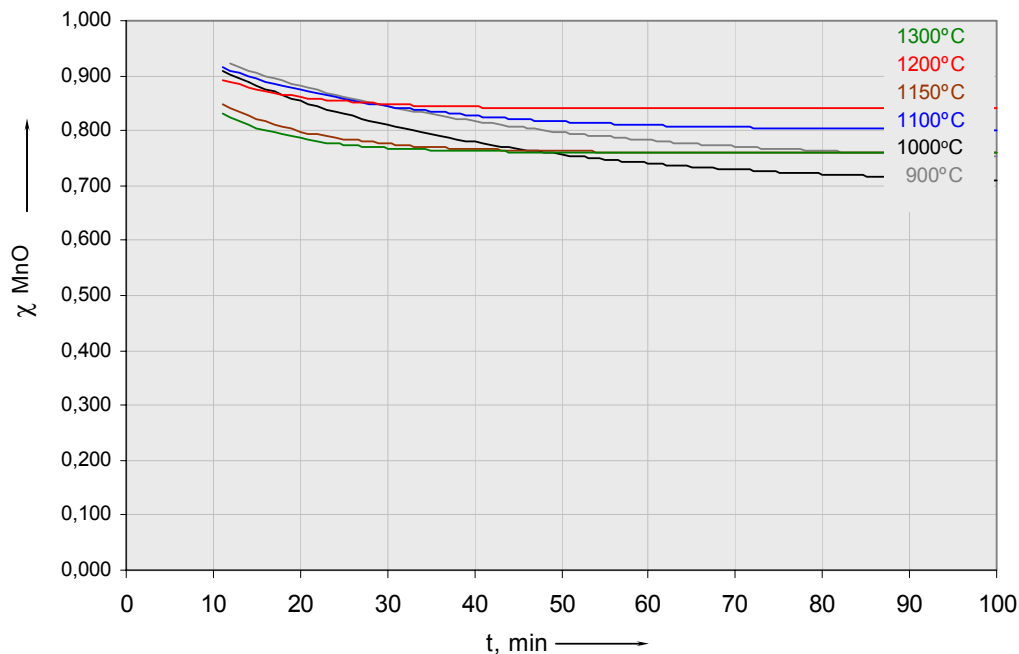


Figura 18 - Conversões de MnO_2 para MnO em tempos longos. Para as temperaturas 900, 1000, 1100, 1150 e 1200 e 1300°C. Minério de Manganês com 20% de excesso estequiométrico do redutor carbono.

A análise conjunta das **figuras 53 e 54** levam à conclusão de que logo depois de 900°C tem-se alcançado a máxima conversão de MnO_2 para MnO . A análise química feita neste trabalho indica que em 1000°C obteve-se a máxima conversão de Mn^{+2} . Este resultado concorda com os encontrados por Silveira⁽³⁰⁾ e por outros autores citados no seu trabalho, onde comprovam que a 950°C praticamente todo o manganês está na forma de espinélios contendo Mn^{+2} ou MnO . Góes e Silva após a redução a uma temperatura de 1000°C em uma atmosfera de 70% de CO e 30% de CO_2 , mostrou que praticamente todo o MnO_2 foi reduzido para MnO ⁽³⁰⁾.

8.2.3. Diminuição na velocidade de reação no segundo estágio

As **figuras 53 e 54** apresentaram graficamente o comportamento dos briquetes auto-redutores contendo finos de minério de manganês com carbono nas experiências de redução. Nelas visualiza-se claramente que o processo global de auto-redução pode se dividir em dois estágios. Num estágio inicial, onde a característica principal são as altas velocidades de redução alcançando elevadas conversões em tempos curtos e, num segundo estágio onde se observa uma queda destas velocidades, mostrando que alguma etapa passou a se instalar, ocasionando uma queda nas conversões obtidas no primeiro estágio, podendo ser atribuída à formação de um outro composto, possivelmente o carbeto de manganês.

Estudos de redução de minério de manganês feitos por diferentes pesquisadores indicam que o segundo estágio da redução realiza-se com a formação de carbetos de manganês ^(16,17,30,69). O segundo estágio das experiências realizadas neste trabalho mostra uma marcada queda nas suas velocidades de redução e, para tempos maiores de 10 minutos as análises químicas indicaram conversões decrescentes que indicam que no segundo processo convertem o produto da primeira redução para um outro composto, mas que o objetivo deste trabalho não se propôs a identificar. Deve-se lembrar que o presente trabalho teve como objetivo central analisar a conversão do MnO_2 para MnO .

8.2.4. Avaliação dos parâmetros cinéticos

8.2.4.1. Determinação de E_a e K_0 para o briquete de Minério de Manganês + Carvão Vegetal (20%exc C)

As tabelas seguintes apresentam os valores de χ_i (fator de proporcionalidade) e τ_i (fator temporal) que o modelo cinético determinou para cada temperatura de teste nos dois estágios apresentados (onde i : 1;2). Também são apresentados os valores de k_0 e E_a para os dois estágios determinados.

Tabela 11 - Valores dos parâmetros cinéticos para os tempos curtos.

T °C	$10^3 / T$ $10^3 \times K^{-1}$	χ_1	τ_1, s	$\Delta\epsilon\%$		$\ln \chi_1 / \tau_1$	Modelo (tempos curtos)	
				(Mn _{Tot})	ajuste		k_o	$E_{ativação}$
1000	0,79	1,4700	4,60	4,62%	5,35%	-1,1408	k_o	$E_{ativação}$
1100	0,73	1,4400	4,20	5,70%	10,31%	-1,0704	mHz	$kJ \times mol^{-1}$
1150	0,70	1,4250	4,00	5,13%	9,57%	-1,0321	0,057	11,50
1200	0,68	1,4100	3,80	5,13%	4,40%	-0,9914	$\pm 0,004$	$\pm 0,852$
$\Delta\epsilon\%,_{glob} = 6,28\%$								
$r^2 = 0,944$								

É preciso assinalar que a escala de tempo dentro do qual o processo de redução nestas experiências transcorrem, é medida pelo *fator temporal* (τ). Ele é o parâmetro que indica o tempo necessário para o briquete atingir um nível de conversão qualquer.

Para o estágio em tempos curtos, isto é, na formação de MnO, apresentado na **Tabela 21**, a modelagem cinética determinou valores decrescentes para o fator de proporcionalidade (χ_1) e decrescentes do fator temporal (τ_1) com o aumento da temperatura para o primeiro mecanismo da redução.

Tabela 12 - Valores dos parâmetros cinéticos para os tempos longos.

T °C	$10^3 / T$ $10^3 \times K^{-1}$	χ_2	τ_2, s	$\Delta\epsilon\%$		$\ln \chi_2 / \tau_2$	Modelo (tempos longos)	
				(Mn _{Tot})	ajuste		k_o	$E_{ativação}$
900	0,85	0,260	33,00	8,86%	8,28%	-4,8436	k_o	$E_{ativação}$
1000	0,79	0,300	30,00	4,62%	6,08%	-4,6052	Hz	$kJ \times mol^{-1}$
1100	0,73	0,200	20,00	5,70%	9,78%	-4,6052	48,045	46,10
1150	0,70	0,240	11,00	5,13%	4,25%	-3,8250	$\pm 3,067$	$\pm 2,942$
1200	0,68	0,160	10,00	5,13%	4,24%	-4,1352		
1300	0,64	0,240	9,00	6,18%	5,68%	-3,6243		
$\Delta\epsilon\%,_{glob} = 6,16\%$								
$r^2 = 0,961$								

Já para o segundo estágio, ou seja, para tempos longos, é visto na **Tabela 22**, os valores do fator de proporcionalidade (χ_2) crescem e decrescem alternadamente com o aumento da temperatura, entanto que, o fator temporal decresce com o aumento da temperatura.

Com os valores calculados na **tabela 21** e com o intuito de estimar os parâmetros cinéticos que governam o processo de redução considerado neste trabalho, utilizou-se a equação de Arrhenius (eq.85) quando $\ln(\chi_o/\tau)$ foi considerado em função do inverso da temperatura ($1/T$). O gráfico da **figura 55** apresenta uma reta que caracteriza o mecanismo presente no processo de redução em tempos curtos, cujas inclinação fornece o termo (E_a/R) e o coeficiente linear. Onde E_a é a energia de ativação aparente, R a constante universal dos gases e e , o coeficiente linear que é definido como a interseção da reta com o eixo das ordenadas, fornece o valor do fator de frequência pré-exponencial (k_0).

$$\ln(\chi_o/\tau) = \ln k + (-E_a / RT) \quad \text{eq. (85)}$$

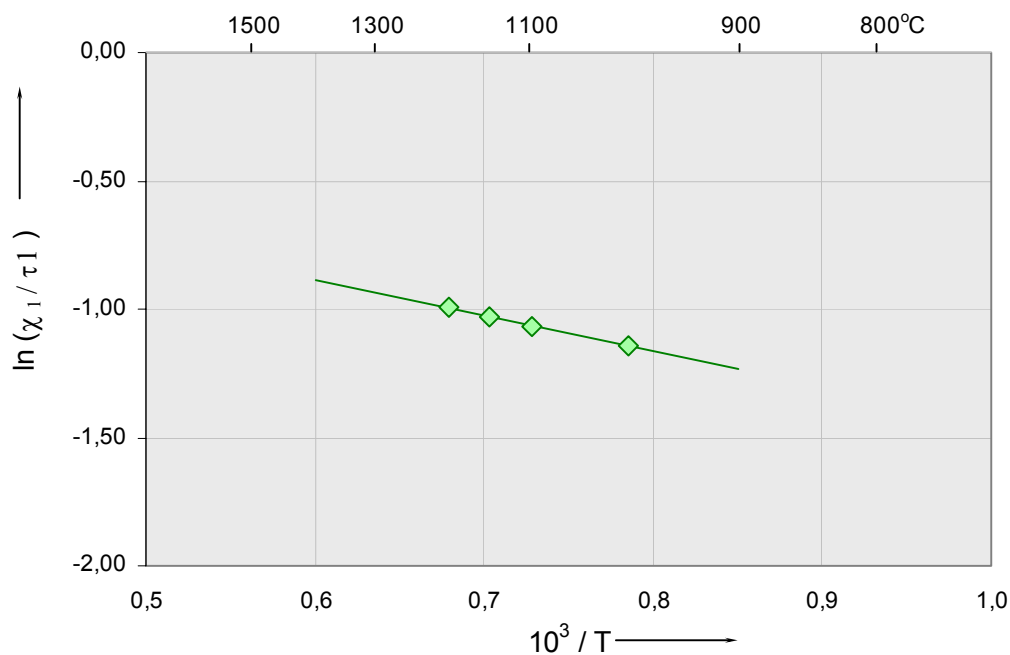


Figura 19 - Gráfico de Arrhenius para o mecanismo em tempos curtos.

Também na **Tabela 21** são apresentados os valores da energia de ativação aparente (E_a) e do fator de frequência pré-exponencial (k_0) para o mecanismo que se passa em tempos curtos. O nível de energia de ativação aparente determinado mostrou ser compatível com um processo difusional. O valor obtido para a E_a foi de 11,50 KJ/mol e o fator de frequência pré-exponencial 0,057 mHz. No gráfico de arrhenius da **figura 55**, é importante dizer que só foram considerados 4 pontos,

ou seja, 4 temperaturas (1000, 1100, 1150 e 1200°C), porque só tínhamos pontos experimentais em 10 minutos nas temperaturas de 1000°C e 1200°C, sendo que os outros dois pontos (em 1100°C e em 1150°C) foram interpolados.

Já para o mecanismo que se passa nos tempos longos, ou seja, maiores de 10 minutos, o valor da E_a foi de 46,10 KJ/mol e o fator de frequência pré-exponencial 48,045 Hz. Este valor de energia de ativação é consistente com controle misto, intermediário entre um controle difusional e químico.

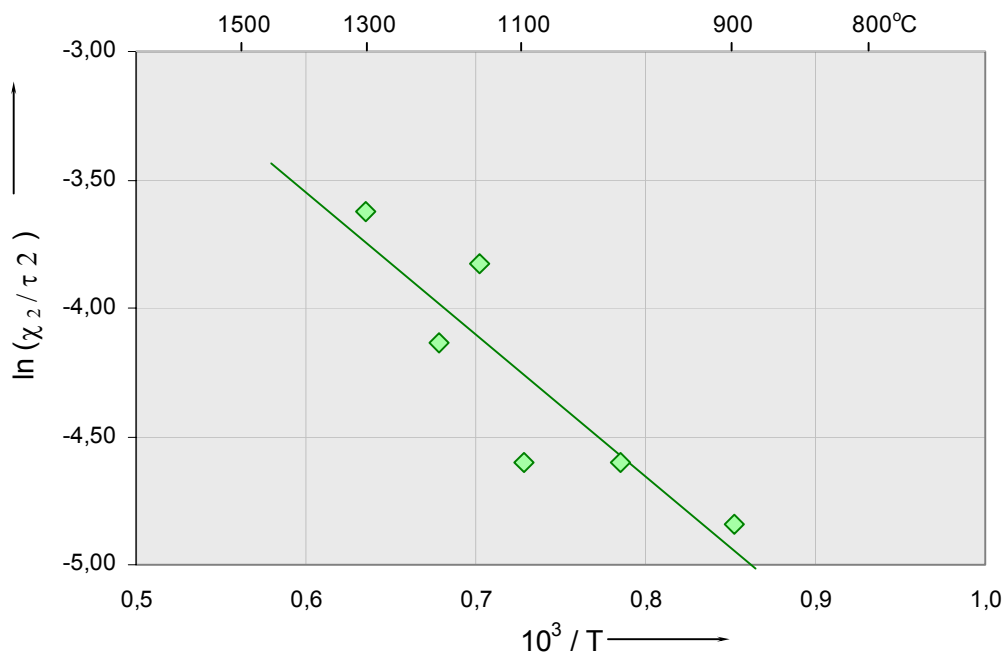


Figura 20 - Gráfico de Arrhenius para o mecanismo em tempos longos.