

JOSÉ ROBERTO DE OLIVEIRA

**REDUÇÃO DO MnO PELO CARBONO DISSOLVIDO NO BANHO E PELO
CARBONO SÓLIDO NA ESCÓRIA**

Tese apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de
Doutor em Engenharia.

SÃO PAULO – 2001

JOSÉ ROBERTO DE OLIVEIRA

**REDUÇÃO DO MnO PELO CARBONO DISSOLVIDO NO BANHO E PELO
CARBONO SÓLIDO NA ESCÓRIA**

Tese apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de
Doutor em Engenharia.

SÃO PAULO – 2001

Para meus pais e meus irmãos.

Agradecimentos.

Primeiro a Deus.

Ao meu orientador Jorge Tenório, pela inestimável ajuda e amizade.

Ao professor Carlos Antônio da Silva, e Itavan pelas discussões técnicas

Ao DEMET da UFOP pela colaboração.

À Patrícia, que me acolheu nos momentos difíceis

Aos amigos Beja, Xilindró, Pimpolho e Bode pela amizade e ajuda na realização do trabalho.

Ao Jean, Cleuza, Paloma, Pedro e todo o pessoal do laboratório de ensaios mecânicos que me deram uma força.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS.....	iii
LISTA DE TABELAS.....	ix
RESUMO.....	xix
ABSTRACT.....	xx
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. PRODUÇÃO DE Fe-Mn EM FORNOS ELÉTRICOS.....	3
1.1.1. Matérias Primas.....	3
1.1.2. Redução dos Óxidos de Manganês.....	6
1.2. O PROCESSO DE FUSÃO-REDUÇÃO.....	14
1.2.1. Estudo da Redução do MnO em Escórias Voltado para o Processo de Fusão-Redução.....	30
1.3. ESTUDO CINÉTICO DA REDUÇÃO DO MnO EM ESCÓRIAS.....	38
2. OBJETIVOS.....	73
3. METODOLOGIA.....	74
3.1. DISSOLUÇÃO DO CARBONO EM LIGAS Fe-Mn.....	74
3.2. REDUÇÃO DO MnO PELO CARBONO DISSOLVIDO NO BANHO....	78
3.2.1. Redução de MnO de Alta Pureza.....	78
3.2.2. REDUÇÃO DE MnO CONTIDO EM FINOS DE MINÉRIO.....	89
3.3. REDUÇÃO DO MnO PELO CARBONO SÓLIDO NA ESCÓRIA.....	93
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	99
4.1. DISSOLUÇÃO DO CARBONO EM LIGAS Fe-Mn.....	99
4.2. REDUÇÃO DO MnO PELO CARBONO DISSOLVIDO NO BANHO..	104
4.2.1. Ensaios Usando MnO De Alta Pureza.....	104

4.2.2. Ensaio Usando Minério	125
4.3. REDUÇÃO DO MnO PELO CARBONO SÓLIDO NA ESCÓRIA.	148
4.3.1. Ensaio Usando MnO de Alta Pureza	148
4.3.2. Ensaio Usando Minério.....	154
4.4. COMPARAÇÃO ENTRE AS VELOCIDADES ESPECÍFICAS (V_e) DE REDUÇÃO DO MnO.....	165
5. CONCLUSÕES	169
6. ANEXOS.....	172
6.1. ANEXO I.....	172
6.2. ANEXO II	174
6.2.1. Ensaio Usando MnO de Alta Pureza	174
6.2.2. Ensaio Usando Minério.....	176
6.3. ANEXO III	181
6.3.1. Ensaio Usando MnO de Alta Pureza	181
6.3.2. Ensaio Usando Minério.....	181
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	191

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Variação da temperatura mínima de redução do MnO pelo carbono, com a basicidade de uma escória com 20%Al ₂ O ₃ , CaO/MgO = 4,57 e 10% MnO ⁽¹⁾	11
Figura 2. Variação da temperatura “liquidus” em função da basicidade para uma escória com 20% Al ₂ O ₃ , CaO/MgO = 4,57 e 10% MnO ⁽⁹⁾	12
Figura 3. Variação do coeficiente de distribuição do Mn em função da basicidade da escória ⁽¹⁾	13
Figura 4. Esquema dos processos de fusão-redução que operam com um reator vertical ⁽¹⁹⁾	16
Figura 5 . Esquema de um reator de fusão-redução, mostrando os parâmetros Ls e Lso. Onde: Ls é a altura da cavidade na camada de escória, provocada pelo sopro, e Lso é a altura da camada de escória ⁽²³⁾	20
Figura 6 . Variação da taxa de pós-combustão (PCR), e da transferência de calor com a agitação do banho ⁽²³⁾	22
Figura 7 . Variação da redução do (MnO) e do (FeO), em função do teor de (MnO). ⁽⁴¹⁾	31
Figura 8 . Determinação da ordem de reação para a redução do MnO nos ensaios 311 (1893 K) e 217 (1853 K) ⁽⁴¹⁾	33
Figura 9 . Variação de k com o teor de Mn no banho ⁽²²⁾	35
Figura 10 . Observação a través de raios-X da evolução de CO durante a redução de MnO ⁽²²⁾	36
Figura 11 . Influência da basicidade(CaO/SiO ₂) no teor de MnO final na escória ⁽²²⁾	37

Figura 12. Variação da concentração em função do tempo, para a reação..... 39

Figura 13. Determinação de D/δ , de acordo com os diferentes modelos desenvolvidos para a reação $2(\text{MnO}) + \underline{\text{Si}} = \underline{\text{Mn}} + \text{SiO}_2^{(42)}$ 47

Figura 14. Determinação da energia de ativação para a difusão do manganês no metal⁽⁴²⁾ 49

Figura 15. Influência da agitação do banho na velocidade da reação 56

Figura 16. Determinação da energia de ativação para a reação $\text{O}^{2-} = \underline{\text{O}} + 2e^-$ ⁽⁵¹⁾ 57

Figura 17. Variação do teor de MnO com o tempo no sistema escória-metal-grafite para diferentes teores de MnO iniciais, nas temperaturas de 1500°C e 1575°C⁽⁵⁶⁾ 60

Figura 18. Efeito do teor de MnO inicial na escória, na redução do MnO em uma escória formada por MnO, SiO₂, CaO e Al₂O₃ a 1450°C⁽⁵⁷⁾ 61

Figura 19. Efeito da pressão ambiente na redução do MnO e do FeO⁽⁵⁷⁾ 63

Figura 20. Efeito da temperatura em k_t, k'_s e L_{Mn} ⁽⁵⁸⁾ 69

Figura 21. Arranjo experimental usado nos ensaios de dissolução de carbono pelo banho..... 76

Figura 22. Difrátograma do MnO usado..... 80

Figura 23. Fotografia da bancada de trabalho 82

Figura 24. Esquema do forno e câmara de reação..... 84

Figura 25. Variação do teor de carbono no banho, para porcentagem de Mn inicial no banho de 5%. 100

Figura 26. Variação do teor de carbono no banho, para porcentagem de Mn

inicial no banho de 5%.	101
Figura 27. Variação da concentração de Mn no banho em função do tempo para ensaios usando MnO de alta pureza e 0% de Mn inicial no banho. 108	
Figura 28. Variação da concentração de Mn no banho em função do tempo para ensaios usando MnO de alta pureza e 10% de Mn inicial no banho.	108
Figura 29. Variação da concentração de Mn no banho em função do tempo para ensaios usando MnO de alta pureza e 40% de Mn inicial no banho.	109
Figura 30. Determinação da Curva de velocidade inicial em função da temperatura recíproca para a redução do MnO de alta pureza para 0% de Mn	112
Figura 31. Curva de velocidade inicial em função da temperatura recíproca para a redução do MnO de alta pureza para 10% de Mn inicial no banho.	113
Figura 32. Curva de velocidade inicial em função da temperatura recíproca para a redução do MnO de alta pureza para 40% de Mn inicial no banho.	113
Figura 33. Variação da massa de Mn no banho para as temperaturas de 1500°C e 1600°C no ensaio usando MnO alta pureza e 0% de Mn inicial	116
Figura 34. Variação da concentração de Mn no banho em função do tempo para os ensaios usando MnO de alta pureza, com banho de 300g e 10% de Mn inicial.	120

- Figura 35.** Variação da concentração de Mn no banho em função do tempo para os ensaios usando MnO de alta pureza, com banho de 400g e 10% de Mn inicial. 121
- Figura 36.** Curva de velocidade inicial em função do inverso da temperatura, para a redução do MnO de alta pureza em um banho de 300g e 10% de Mn inicial. 124
- Figura 37.** Curva de velocidade inicial em função do inverso da temperatura, para a redução do MnO de alta pureza em um banho de 400g e 10% de Mn inicial. 124
- Figura 38.** Variação da concentração de Mn no banho usando minério e 0% de Mn inicial no banho..... 127
- Figura 39.** Variação da concentração de Mn no banho usando minério e 10% de Mn inicial no banho..... 127
- Figura 40.** Curva de velocidade inicial em função da temperatura recíproca para a redução do MnO em minério para 0% Mn inicial no banho..... 129
- Figura 41.** Curva de velocidade inicial em função da temperatura recíproca para a redução do MnO em minério para 10% Mn inicial no banho..... 130
- Figura 42.** Variação da concentração de Mn para basicidade igual a 1 e 0% Mn inicial no banho..... 134
- Figura 43.** Variação da concentração de Mn para basicidade 1, e 10% Mn inicial no banho..... 135
- Figura 44.** Variação da concentração de Mn nas experiências com basicidade 1,5 e 0% Mn no banho. 136
- Figura 45.** Variação da concentração de Mn nas experiências com basicidade

1,5 e 10%Mn no banho.	137
Figura 46. Curva de velocidade inicial em função da temperatura recíproca para a redução do MnO em minério com basicidade 1 para 0% Mn no banho.	139
Figura 47. Curva de velocidade inicial em função da temperatura recíproca para a redução do MnO em minério com basicidade 1 e 10% de Mn inicial no banho.	139
Figura 48. Curva de velocidade inicial em função da temperatura recíproca para a redução do MnO em minério com basicidade 1,5 e 0% de Mn inicial no banho.	140
Figura 49. Curva de velocidade inicial em função da temperatura recíproca para a redução do MnO em minério com basicidade 1,5 10% de Mn inicial no banho.	140
Figura 50. Variação da massa de Mn incorporada ao banho para diferentes basicidades da escória na temperatura de 1600°C.	144
Figura 51. Variação da concentração de Mn no banho em função do tempo, para os ensaios usando minério, e massa de banho de 200g, 300g e 400g a 1600°C.	145
Figura 52. Variação da concentração de Mn no banho, nos ensaios usando MnO de alta pureza e 60%Mn inicial no banho.	149
Figura 53. Determinação da energia de ativação aparente, para a redução do MnO de alta pureza pelo carbono sólido, pelo método das velocidades iniciais.	151
Figura 54. Variação da massa de Mn no banho para as temperaturas de	

1500°C e 1600°C no ensaio usando MnO alta pureza e 0% de Mn inicial.	153
Figura 55. Variação da concentração de Mn no banho, nos ensaios usando minério e 60%Mn inicial no banho.....	155
Figura 56. Determinação da energia de ativação aparente, para a redução do MnO em minério, pelo carbono sólido, pelo método das velocidades iniciais.....	156
Figura 57. Temperatura <i>liquidus</i> para Escórias do sistema MnO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ ⁰	158
Figura 58. Variação de concentração de Mn para os ensaios sem adição de CaO, com basicidade 1 e basicidade 1,5 a 1600°C.	160
Figura 59. Variação da massa de Mn incorporada ao banho para diferentes basicidades da escória na temperatura de 1600°C.....	161
Figura 60. Variação de concentração de Mn para d=0,162 mm, 0,057 mm e 0,230 mm a 1600°C.....	162
Figura 61 . Variação da massa de Mn para d=0,162 mm, 0,057 mm e 0,230 mm a 1600°C.....	165

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição dos diferentes minérios de manganês brasileiros.....	6
Tabela 2. Valores da relação (CO/CO+CO ₂) em equilíbrio com MnO ₂ , Mn ₂ O ₃ e Mn ₃ O ₄ , a diversas temperaturas(P _{CO} +P _{CO2} = 1). ⁽⁴⁾	7
Tabela 3 . Participação de cada reação na produção total segundo Fruehan ⁽¹⁹⁾	18
Tabela 4 . Participação de cada reação na produção total para reatores de diferentes capacidades ⁽²²⁾	18
Tabela 5 . Parâmetros operacionais do reator experimental de 5 t e do BOF de 170 t ⁽²²⁾	28
Tabela 6 . Composições da escória e do metal usados nas corridas feitas para estudar a influência do teor de manganês inicial do banho na redução do MnO ⁽⁴¹⁾	31
Tabela 7 . Variação da constante de velocidade com o teor de Mn inicial ⁽⁴¹⁾ ...	34
Tabela 8 . Composição do sinter (%) de manganês ⁽²²⁾	34
Tabela 9 . Condições operacionais do reator de 1 tonelada ⁽²²⁾	34
Tabela 10 . Influência do oxigênio na teor de MnO na escória final ⁽²²⁾	37
Tabela 11. Massa inicial (g) de cada elemento da escória ⁽⁴²⁾	38
Tabela 12. Massa inicial (g) de cada elemento no banho ⁽⁴²⁾	38
Tabela 13. Valores de energia de ativação (E) experimentais encontrados na literatura ⁽⁴²⁾	48
Tabela 14. Efeito da altura do metal e da escória no parâmetro D/δ para a redução do MnO pelo silício dissolvido no banho. ⁽⁴²⁾	50
Tabela 15. Efeito da altura do metal e da escória nos parâmetros D/δ e k , para	

a redução do MnO pelo carbono dissolvido no baho. ⁽⁵¹⁾	58
Tabela 16. Coeficiente de transferência de massa do MnO em diferentes escórias ⁽⁵⁴⁾	59
Tabela 17. Faixa de composição das escórias usadas ⁽⁵⁶⁾	59
Tabela 18. Faixa de composição do MnO e do SiO na escória, da massa do banho e da escória e do diâmetro dos cadinhos usados. ⁽⁵⁷⁾	61
Tabela 19. Faixa de composição da escória ⁽⁵⁸⁾	65
Tabela 20. Faixa de composição do metal ⁽⁵⁸⁾	65
Tabela 21. Faixa de composição inicial da escória ⁽⁵⁹⁾	70
Tabela 22. Faixa de composição inicial do metal ⁽⁵⁹⁾	70
Tabela 23 . Ensaio feitos para determinar o teor de “saturação” de carbono em ligas de Fe-Mn.	77
Tabela 24 . Composição química do MnO usado.	80
Tabela 25. Características físicas do grafite usado na confecção dos cadinhos	85
Tabela 26. Ensaio feitos para estudar a influência do teor de Mn no banho e da temperatura, na cinética de redução do MnO.	88
Tabela 27. Ensaio feitos para estudar a influência da massa (ou volume) do banho, na cinética de redução do MnO.	88
Tabela 28. Composição química do fino de minério de Mn usado.	89
Tabela 29. Ensaio feitos para estudar a influência do teor de Mn no banho e da temperatura na cinética de redução no MnO usando minério.	91
Tabela 30. Ensaio feitos para estudar a influência da basicidade da escória, na cinética de redução do MnO.	92

Tabela 31. Ensaio feito para estudar a influência da massa (ou volume) do banho, na cinética de redução do MnO em minério.	92
Tabela 32. Ensaio feito para estudar a influência da massa (ou volume) da escória, na cinética de redução do MnO em minério.....	93
Tabela 33. Ensaio para estudar a influência da temperatura na cinética de redução do MnO de alta pureza pelo carbono sólido.	96
Tabela 34. Ensaio feito para estudar a influência da temperatura na cinética de redução do MnO em minério pelo carbono sólido.	97
Tabela 35. Ensaio feito para estudar a influência da basicidade na cinética de redução do MnO em minério pelo carbono sólido.	97
Tabela 36. Ensaio feito para estudar a influência do tamanho da partícula de carbono na cinética de redução do MnO em minério pelo carbono sólido.	98
Tabela 37 . Porcentagens de carbono determinadas pelas análises químicas.	100
Tabela 38. Teores de saturação do carbono para diferentes teores iniciais de manganês no banho a 1600°C.....	102
Tabela 39. Teores de “saturação” do carbono para diferentes teores iniciais de manganês no banho a 1550°C.....	103
Tabela 40. Teores de “saturação” do carbono para diferentes teores iniciais de manganês no banho a 1500°C.....	103
Tabela 41. Variação da porcentagem de Mn no banho com o tempo para os ensaios feitos com 0% de Mn inicial no banho.....	104
Tabela 42. Variação da porcentagem de Mn no banho com o tempo para os ensaios feitos com 10% de Mn inicial no banho.....	105

Tabela 43. Variação da porcentagem de Mn no banho com o tempo para os ensaios feitos com 40% de Mn inicial no banho.	105
Tabela 44. Variação da densidade da liga Fe-C-Mn, ρ em g/cm^3	107
Tabela 45. Variação da concentração de Mn no banho e as respectivas velocidades de incorporação de Mn nos ensaios com 0% de Mn inicial no banho e MnO de alta pureza.	110
Tabela 46. Variação da concentração de Mn no banho, e as respectivas velocidades de incorporação de Mn nos ensaios com 10% de Mn inicial no banho e MnO de alta pureza.	110
Tabela 47. Variação da concentração de Mn no banho e as respectivas velocidades de incorporação de Mn nos ensaios com 40% de Mn inicial no banho e MnO de alta pureza.	111
Tabela 48. Valores das energias de ativação aparentes para os ensaios de redução do MnO de alta pureza, variando o teor de Mn inicial do banho.	114
Tabela 49. Valores de energia de ativação para difusão de diferentes elementos no ferro líquido. ⁽⁵⁰⁾	115
Tabela 50. Valores de energia de ativação para difusão de diferentes elementos em uma escória formada por $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. ⁽⁵⁰⁾	115
Tabela 51. Variação da porcentagem de Mn com o tempo para os ensaios feitos com 10% de Mn inicial e banho de 300g.	119
Tabela 52. Variação da porcentagem de Mn com o tempo para os ensaios feitos com 10% de Mn inicial e banho de 400g.	119
Tabela 53. Variação da concentração de Mn no banho e as respectivas	

velocidades de incorporação de Mn nos ensaios com 10% de Mn inicial e banho de 300g.	122
Tabela 54. Variação da concentração de Mn no banho, e as respectivas velocidades de incorporação de Mn nos ensaios feitos com 10% de Mn inicial e banho de 400g.....	122
Tabela 55. Valores das energias de ativação aparentes determinados nos ensaios de redução do MnO de alta pureza, variando a massa do banho.	125
Tabela 56. Variação da porcentagem de Mn com o tempo para os ensaios feitos com 0% de Mn inicial no banho.	126
Tabela 57. Variação da porcentagem de Mn com o tempo, nos ensaios feitos com 10% de Mn inicial no banho.....	126
Tabela 58. Variação da concentração de Mn no banho e as respectivas velocidades de incorporação de Mn nos ensaios com 0% de Mn inicial no banho usando minério.....	128
Tabela 59. Variação da concentração de Mn no banho, e as respectivas velocidades de incorporação de Mn nos ensaios com 10% de Mn inicial no banho usando minério.....	128
Tabela 60. Valores das energias de ativação aparentes encontrados nos ensaios de redução do MnO em minério, variando o teor de Mn inicial no banho.	130
Tabela 61. Variação da porcentagem de Mn com o tempo para os ensaios feitos com 0% de Mn inicial no banho e basicidade 1.	133
Tabela 62. Variação da porcentagem de Mn com o tempo, nos ensaios feitos	

com 10% de Mn inicial no banho e basicidade 1.....	133
Tabela 63. Variação da porcentagem de Mn com o tempo, para os ensaios feitos com 0% de Mn inicial no banho e basicidade 1,5.	133
Tabela 64. Variação da porcentagem de Mn com o tempo para os ensaios feitos com 10% de Mn inicial no banho e basicidade 1,5.	134
Tabela 65. Variação da concentração de Mn no banho, e as respectivas velocidades de incorporação de Mn nos ensaios com 0% de Mn inicial no banho e basicidade1.	135
Tabela 66. Variação da concentração de Mn no banho, e as respectivas velocidades de incorporação de Mn nos ensaios com 10% de Mn inicial no banho e basicidade 1.	136
Tabela 67. Variação da concentração de Mn no banho, e as respectivas velocidades e incorporação de Mn nos ensaios com 0% de Mn inicial no banho basicidade1,5.	137
Tabela 68. Variação da concentração de Mn no banho, e as respectivas velocidades de incorporação de Mn nos ensaios com 10% de Mn inicial no banho e basicidade1,5.	138
Tabela 69. Valores das energias de ativação aparentes encontrados nos ensaios de redução do MnO minério, variando a basicidade da escória	141
Tabela 70. Variação da porcentagem de Mn com o tempo para os ensaios feitos com 10% de Mn inicial e massa do banho de 300g e 400 g a 1600°C.	144
Tabela 71. Variação da concentração de Mn no banho, e as respectivas	

velocidades de incorporação de Mn nos ensaios com massa de banho de 200, 300g e 400g, e 10% de Mn inicial a 1600°C.....	146
Tabela 72. Variação da porcentagem de Mn com o tempo, nos ensaios feitos com 10% de Mn inicial e massa de escória de 61g e 150g a 1600°C.....	147
Tabela 73. Variação da porcentagem de Mn no banho nos ensaios de redução do MnO de alta pureza, pelo carbono sólido com 60% de Mn inicial no banho.	148
Tabela 74. Variação da concentração de Mn no banho e as respectivas velocidades de redução de MnO nos ensaios com MnO de alta pureza.	150
Tabela 75. Valor da energia de ativação aparente encontrados nos ensaios de redução do MnO de alta pureza pelo carbono sólido.	151
Tabela 76. Variação da porcentagem de Mn com o tempo para as reações de redução do MnO em minério, pelo carbono sólido com 60% de Mn inicial no banho.	154
Tabela 77. Variação da concentração de Mn no banho, e as respectivas velocidades de redução de MnO nos ensaios feitos com minério.	155
Tabela 78. Valor da energia de ativação aparente encontrados nos ensaios de redução do MnO contido em minério pelo carbono sólido.....	156
Tabela 79. Variação da composição da escória durante os ensaios (Considerando que todo Fe_2O_3 é reduzido, e que o MnO_2 é reduzido MnO antes de 5 minutos).	157
Tabela 80. Variação da porcentagem de Mn com o tempo nas reações de redução do MnO em minério com basicidades 1 e 1,5 , pelo carbono sólido com 60% de Mn inicial no banho, a 1600°C.....	159

Tabela 81. Variação da concentração de Mn no banho, e as respectivas velocidades de incorporação de Mn para os ensaios variando a basicidade do minério, na temperatura de 1600°C.....	160
Tabela 82. Variação da porcentagem de Mn com o tempo nas reações de redução do MnO de minério pelo carbono sólido com 60% de Mn inicial no banho, para diferentes granulometrias de carbono a 1600°C.	162
Tabela 83. Variação da concentração de Mn no banho, e as respectivas velocidades de redução de MnO nos ensaios variando o tamanho das partículas de grafite.	163
Tabela 84. Variação da área de contato entre escória e grafite com diferentes tamanhos de partículas e massas de 14g e 37g.	164
Tabela 85. Valores das velocidades específicas para a redução do MnO pelo carbono dissolvido e sólido.	167
Tabela 86. Variação da porcentagem de carbono em função da variação da porcentagem de Mn para a temperatura de 1600°C.	173
Tabela 87. Variação da porcentagem de carbono em função da variação da porcentagem de Mn para a temperatura de 1550°C.	173
Tabela 88. Variação da porcentagem de carbono em função da variação da porcentagem de Mn para a temperatura de 1500°C	173
Tabela 89. Variação da massa de Mn (g) incorporada ao banho com o tempo, nos ensaios com 0% de Mn inicial.....	174
Tabela 90. Variação da massa de Mn (g) incorporada ao banho com o tempo, nos ensaios com 10% de Mn inicial	175
Tabela 91. Variação da massa de Mn (g) incorporada ao banho com o tempo,	

nos ensaios com 40% de Mn inicial no banho.....	175
Tabela 92. Variação da massa de Mn (g) no banho, nos ensaios feitos com o peso inicial do banho de 300g e 10% de Mn inicial no banho.	176
Tabela 93. Variação da massa de Mn (g) no banho, nos ensaios feitos com o peso inicial do banho de 400g e 10% de Mn inicial no banho.	176
Tabela 94. Variação da massa de Mn (g) incorporada ao banho com o tempo, nos ensaios com 0% de Mn inicial no banho, e minério.	177
Tabela 95. Variação da massa de Mn (g) incorporada ao banho com o tempo, nos ensaios com 10% de Mn inicial no banho e minério.	177
Tabela 96. Variação da massa de Mn (g) incorporada ao banho com o tempo, nos ensaios com 0% de Mn inicial no banho e basicidade 1.....	178
Tabela 97. Variação da massa de Mn (g) incorporada ao banho com o tempo, nos ensaios com 10% de Mn inicial, e basicidade 1.....	178
Tabela 98. Variação da massa de Mn (g) incorporada ao banho com o tempo, nos ensaios com 0% de Mn inicial no banho e basicidade 1,5.....	178
Tabela 99. Variação da massa de Mn (g) incorporada ao banho com o tempo, nos ensaios com 10% de Mn inicial no e basicidade 1,5.....	179
Tabela 100. Variação da massa de Mn (g) incorporada ao banho com o tempo ensaios nos com 10% de Mn inicial e massa do banho de 300 e 400g a 1600°C	179
Tabela 101. Variação da massa de Mn com o tempo, nos ensaios feitos com 10% de Mn inicial e massa de escória de 100g e 150g a 1600°C	180
Tabela 102. Variação da massa de Mn (g) incorporada ao banho com o tempo, nos ensaios usando MnO puro.....	181

Tabela 103. Variação da massa de Mn (g) incorporada ao banho com o tempo, nos ensaios usando minério.....	182
Tabela 104. Variação da massa de Mn (g) incorporada ao banho com o tempo, nos ensaios com basicidade 1, e 1,5.....	182
Tabela 105. Variação da massa de Mn incorporada ao banho com o tempo, nos ensaios com diferentes granulometrias de grafite.	183

RESUMO

Este trabalho tem por objetivo estudar a influência da temperatura, do teor de manganês do banho, da basicidade e do teor de MnO da escória, do volume do banho e da escória e da granulometria do grafite na velocidade de redução do MnO pelo carbono sólido na escória e pelo carbono dissolvido no banho; além de isolar as reações pelo carbono dissolvido e pelo carbono sólido, comparando a participação de cada uma na redução do MnO em um processo de fabricação de ferro-manganês por fusão-redução. Foi determinado a influência da temperatura na velocidade de redução do MnO, através da determinação da energia de ativação aparente pelas velocidades iniciais de redução do MnO. Os resultados mostram que a velocidade de redução do MnO pelo carbono aumenta com a temperatura, e que a redução pelo carbono sólido é mais afetada pela temperatura que pelo carbono dissolvido. Também foi notado que um aumento na concentração de Mn do banho, diminui a velocidade de redução do MnO, enquanto um aumento na concentração de MnO e da basicidade da escória, aumenta a velocidade. Já um aumento na massa do banho, também aumenta a velocidade, enquanto que um aumento na massa de escória não alterou esta velocidade. Foi observado também, que a redução do MnO pelo carbono sólido na escória, aumenta com a diminuição da granulometria do grafite, e é maior que a velocidade de redução do MnO pelo carbono dissolvido, mesmo que o metal líquido formado tenha um teor de Mn maior. Este fato ocorre devido a área de contato entre escória/grafite ser 230 vezes maior do que a área de contato escória/carbono dissolvido.

ABSTRACT

The aim of this work was to investigate the effects of temperature, manganese concentration in the bath, slag basicity, MnO concentration in the slag, bath and slag volumes and graphite particle size in the velocity of MnO reduction by the carbon saturated liquid iron-manganese bath and also by the MnO reduction by carbon present in the slag layer. It was found the effect of temperature in the velocity of MnO reduction, through the determination of activation energies by the initial velocities method. The velocities of MnO reduction by carbon increases as the temperature increase. The reduction through solid carbon in the slag layer is more affected by temperature than the carbon saturated liquid bath one. It was also verified that an increase in the Mn content in the bath decreases the velocity of MnO reduction. On the other hand, an opposite behavior was achieved for the effect of MnO concentration in the slag and slag basicity. An increase in the bath volume causes an increase in the velocity while no effect was observed for the slag volume. A decrease in the graphite particle size promotes a growth in the MnO reduction velocity. The reduction through carbon in the slag layer is faster than the reduction through the surface of carbon saturated liquid bath. This behavior is due to the fact that the effective contact area in the first case is much higher (230 times) than the second case.

1. INTRODUÇÃO

Na produção de Fe-Mn o processo mais usado é o forno elétrico a arco submerso. Nesse caso, a utilização de finos gerados no processo é um problema para as indústrias, que possuem enormes pilhas desses materiais em seus pátios.

Este material não pode ser reutilizado diretamente nos fornos, pois além de causar uma diminuição da permeabilidade da carga, ele diminui a condutividade da carga, forçando os eletrodos a trabalharem baixos, aumentando a temperatura do banho, e podendo aumentar a perda de metal por volatilização. Os finos também podem causar o aparecimento de crostas no forno.

A solução usada para este problema é a utilização destes finos na fabricação de sinter. Uma outra alternativa para sua utilização seria o uso de eletrodos ocos, mas esse processo é ainda pouco adotado.

O processo de fusão-redução passa a ser então uma alternativa para a produção de Fe-Mn, com a possibilidade de aproveitamento dos finos, uso de carvão não coqueificável e custo de instalação menor, uma vez que eliminam a necessidade de sinterização.

A linha de pesquisa em fusão-redução iniciou-se no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de materiais após a vinda do Prof. Dr. Marcelo Mourão do Massachusetts Institute of Technology. Assim, este grupo vem estudando as reações envolvendo Mn desde 1992. Porém poucos trabalhos tratando da fabricação de ferro-manganês tem sido publicados. Este trabalho

contribui ao conhecimento nesta área no sentido de fornecer dados a aspectos muito poucos estudados como a influência da temperatura, basicidade, volume da escória e do banho, concentração do MnO na escória e do Mn no banho na velocidade de redução do MnO, onde o conhecimento até então é muito incipiente.

Uma outra contribuição deste trabalho é o fato de se ter conseguido verificar o efeito separado da redução na interface banho/escória e as reações de redução no interior da escória.

Neste trabalho é feito então um estudo da redução do MnO, pelo carbono sólido e dissolvido no banho, para verificar possibilidade da produção de Fe-Mn pelo processo de fusão-redução .

1.1. PRODUÇÃO DE Fe-Mn EM FORNOS ELÉTRICOS

1.1.1. Matérias Primas

Dois características dos minérios de manganês, são de fundamental importância na produção de ferro-manganês em forno elétrico^(1,2,3):

- composição química,
- granulometria.

Para a obtenção dos dois itens citados acima o meio mais recomendado é a sinterização dos finos gerados no processo.

Com relação à composição química, o manganês deve estar principalmente como dióxido⁽²⁾, pois ocorre uma reação exotérmica durante o processo de redução e o calor liberado pela reação é conservado no forno e transferido para a carga.

Minérios de manganês para a produção de ferro sílico-manganês, podem usar minério com alto teor de ferro (12%) e de SiO₂, em torno de 18% , pois estes são misturados com escória que possuem alta relação MnO/FeO (30% MnO, e FeO entre 0,5 e 2%).

A produção de ferro-manganês médio e baixo carbono requer minério de alto teor de manganês, (entre 47% a 50%), com alta relação manganês para ferro (com ferro entre 3 e 6%) e com baixo teor de sílica (entre 2% e 6%), para evitar uma excessiva formação de escória.

Uma fonte de finos que deve ser levado em conta é a crepitação e choque térmico na entrada do forno. A solução normalmente, é a mistura de

um ou mais minérios, cujas propriedades se complementam.

Com relação faixa granulométrica, a sugerida para o minério é entre 6mm e 30 mm⁽⁴⁾, pois abaixo disto tem-se problemas de permeabilidade e resistividade da carga, e acima o inconveniente do redutor ocupar os espaços vazios do minério, levando-se em conta que o redutor terá de ser usado com menor tamanho médio do grão.

Para o coque o limite superior é na faixa de 20 mm, pois acima deste valor, o coque conduz a uma baixa condutividade elétrica da carga, causando pouca penetração do eletrodo. Em contrapartida o coque abaixo de 6 mm, além de diminuir a permeabilidade da carga, aumenta a resistividade desta, forçando o eletrodo a trabalhar mais próximo do banho, podendo aumentar a perda de Mn por volatilização.

Logo a faixa granulométrica ideal para o coque é de 6-20mm.

Para carvão vegetal ou de babaçu, a faixa granulométrica é de 6-30 mm. O limite superior foi aumentado devido ao fato do carvão vegetal e o de babaçu apresentarem resistividades elétricas e reatividades mais elevadas quando comparada ao coque para uma mesma faixa granulométrica⁽⁴⁾.

Com relação aos fundentes, quando adicionados na forma de carbonato, estes devem estar em uma faixa de 12 a 19 mm, levando-se em conta que o tempo para calcinar completamente uma partícula, é diretamente proporcional à sua granulometria.

Os diferentes tipos de minério de manganês existente no Brasil⁽¹⁾ são descritos a seguir, e suas composições apresentadas na Tabela 1.

Morro da Mina : É a única reserva localizada perto de centros urbanos, na cidade de Conselheiro Lafaiete, tal minério somente pode ser usado na produção de sílico-manganês, pois o seu teor de sílica é de 0,5 a 0,6 por unidade de manganês.

Maraú e Azul : A relação sílica para unidade de manganês é cerca de 0,2, o que também pode torna este minério mais apropriado para a produção de ferro sílico-manganês, pois esta relação (sílica para manganês) também pode ser considerada alta.

S. J. Aliança : Este minério possui um maior teor de manganês e menor teor de alumina quando comparado ao minério de Maraú e Azul, pode ser empregado para a produção de manganês ou sílico-manganês.

Serra de Navio : É o único viável economicamente para a produção de ligas baixo e alto carbono.

Urucum : Este minério possui teores baixíssimos de sílica e alumina e baixa relação manganês para ferro, necessitando por isto ser misturado com pequena proporção de minérios de mais alta relação manganês para ferro, este minério é indicado para a produção de ferro manganês alto carbono.

Tabela 1. Composição dos diferentes minérios de manganês brasileiros

TIPO	Mn	Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	P	H ₂ O	Na ₂ O
Urucum (MT)	46,5	11,5	2,0	1,8	0,2	0,1	0.18	3,8	0,35
Serra do Navio(Amapá)									
Minério	47,3	6,6	2,4	4,7	n.d	n.d	0.08	1.41	0.13
Pelotas	59,5	4,4	2,5	5,3	n.d	n.d	0.08	1.0	0.14
Morro da Mina (MG)									
Carbonático calcinado	40.0	3.0	21.0	7.0	5.0	4.0	n.d	n.d	n.d
Carbonático não calcinado	30.0	2.5	18.0	6.0	4.0	3.0	n.d	n.d	n.d
Maraú (BA)	37.0	6.0.	7.5	11.0	n.d	n.d	0.07	n.d	n.d
Azul (PA)	39.5	6.0	5.0	12.8	0.2	0.12	0.07	1.6	n.d

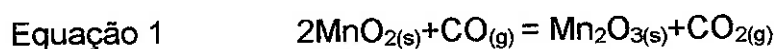
1.1.2. Redução dos Óxidos de Manganês

Mesmo que uma parte dos óxidos do manganês presentes na carga do forno elétrico, possa ser reduzida pelos voláteis do carvão, a maior parte é realmente reduzida pelo monóxido de carbono⁽⁵⁾.

A temperatura desta redução depende da composição dos gases no forno. Silveira⁽³⁾ determinou a evolução do CO e do CO₂ através do forno elétrico para a produção de gusa. Constatou que a relação CO e CO₂ depende também do tipo de redutor usado; carvão ou coque.

Para o minério de manganês a relação entre o número de moles de oxigênio e de ferro é em torno de 2,0 (para o minério de ferro é 1,5). Além disso, como os óxidos superiores do manganês são facilmente reduzidos é de se esperar que o gás de topo na produção de Fe-Mn, seja mais rico em CO₂ do que na produção de gusa^(5,6).

A redução do MnO₂ no forno elétrico se processa segundo a reação⁽⁴⁾:

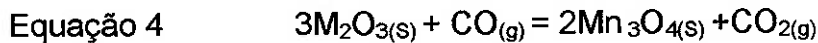


$$\text{Equação 2} \quad \Delta G^{\circ} = -47014 - 4,76 T \text{ (cal/moln)}$$

Pode-se calcular a relação $\text{CO}/(\text{CO}+\text{CO}_2)$ em equilíbrio com MnO_2 e Mn_2O_3 , considerando-se suas atividades como unitárias e $P_{\text{CO}}+P_{\text{CO}_2} = 1$, fica:

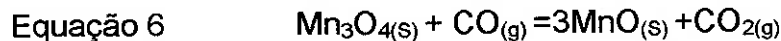
$$\text{Equação 3} \quad \Delta G^{\circ} = -RT_1 n k = RT_1 n \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}}$$

Para a redução do Mn_2O_3 :



$$\text{Equação 5} \quad \Delta G^{\circ} = -45258 - 4,89 T$$

E para o Mn_3O_4 :



$$\text{Equação 7} \quad \Delta G^{\circ} = -12902 - 10,40 T$$

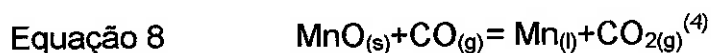
As relações $\text{CO}/(\text{CO}+\text{CO}_2)$ de equilíbrio para estas reações, são mostradas na Tabela 2.

Tabela 2. Valores da relação $(\text{CO}/\text{CO}+\text{CO}_2)$ em equilíbrio com MnO_2 , Mn_2O_3 e Mn_3O_4 , a diversas temperaturas($P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2} = 1$).⁽⁴⁾

T(°C)	Reação(1)	Reação(4)	Reação(6)
300	$1,05 \times 10^{-19}$	$6,38 \times 10^{-17}$	$6,42 \times 10^{-8}$
500	$4,62 \times 10^{-15}$	$1,87 \times 10^{-12}$	$1,20 \times 10^{-6}$
700	$2,49 \times 10^{-12}$	$7,98 \times 10^{-10}$	$6,77 \times 10^{-6}$
900	$1,58 \times 10^{-10}$	$4,32 \times 10^{-8}$	$2,11 \times 10^{-5}$
1100	$2,97 \times 10^{-9}$	$7,31 \times 10^{-7}$	$4,73 \times 10^{-5}$
1300	$2,66 \times 10^{-8}$	$6,02 \times 10^{-6}$	$8,63 \times 10^{-5}$

Do ponto de vista termodinâmico, o MnO_2 e o Mn_3O_4 , estarão reduzidos a MnO na temperatura de $800^\circ\text{C}^{(1)}$. Nestas condições o consumo de redutor seria bastante reduzido, mas na realidade as reações de redução acima não ocorrem em tal extensão por motivos cinéticos⁽¹⁾.

A reação,



$$\text{Equação 9} \quad \Delta G^\circ = 30088 - 0.64T^{(6,7)}$$

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 dada pela Equação 8 é muito próxima da unidade. Para a temperatura de 1244°C (temperatura de fusão do manganês) esta relação é de 0,99994. Isto significa que esta reação só ocorrerá em temperaturas acima de 1244°C , onde o equilíbrio:



é deslocado quase que totalmente para a direita. Este comportamento pode ser observado nos diagramas de equilíbrio da Equação 10⁽¹⁾.

A redução do MnO ocorre realmente de acordo com a reação representada pela Equação 8, mas como logo em seguida ocorre a reação representada pela Equação 10, pode-se representar a redução como sendo a soma das duas reações, ou seja:



$$\text{Equação 12} \quad \Delta G^{\circ} = 69254 - 41,23 T^{(3,4)}$$

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

A variação de energia livre da reação mostrada pela Equação 11 é dada pela expressão :

$$\text{Equação 13} \quad \Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln \frac{P_{CO} \cdot a_{Mn}}{a_{MnO} \cdot a_C}$$

onde:

P_{CO} - pressão parcial do CO, cujo valor é 1; pois a pressão do forno é próxima a 1 atm,

a_C - atividade raoultiana do C na liga = 1 pois a liga está saturada de carbono,

a_{Mn} - atividade raoultiana do manganês na liga, e

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

Substituindo estes valores, e a Equação 12 na Equação 13 tem-se:

$$\text{Equação 14} \quad \Delta G = 69254 - 41,23T + 1,987T \ln \frac{a_{Mn}}{a_{MnO}}$$

Turkdogan estudou a redução do MnO em ligas de ferro saturadas em carbono e determinou a atividade do manganês de acordo com a expressão⁽⁸⁾:

$$\text{Equação 15} \quad a_{Mn} = 0,0072 \%Mn$$

Substituindo-se a Equação 15 na Equação 14 fica:

Equação 16 $\Delta G = 69254 - 51,03T + 1,987T \ln \frac{\%Mn}{aMnO}$

A variação da atividade do MnO em função da basicidade da escória foi determinada por Turkdogan⁽⁸⁾ e por Howat⁽⁹⁾.

A escória começa a ser formada a partir do MnO reduzido e da sílica contida na ganga do minério, ou nas cinzas do redutor, à temperatura da ordem de 1250°C, originando um silicato de manganês, reduzindo a atividade do MnO, tornando sua produção mais difícil⁽⁵⁾. Com o aumento da temperatura, mais CaO vai sendo incorporado à escória, deslocando a sílica ligada ao MnO, o que aumenta a atividade do mesmo na escória, e facilita sua redução. Quanto mais CaO for adicionado à carga, maior será a quantidade de MnO reduzido, e menor é a temperatura de redução do mesmo.

A Figura 1 mostra valores calculados para a temperatura mínima de redução do Mn, para diversos valores de basicidade da escória, segundo a Equação 16.

Analisando-se a Figura 1 nota-se que o melhor seria que se utilizasse uma escória de basicidade mais elevada, pois poderia se operar o forno em uma temperatura mais baixa, reduzindo as perdas de manganês por volatilização. Entretanto, escórias de basicidade elevada possuem temperaturas de fusão mais altas. A Figura 2⁽⁹⁾ mostra a variação da temperatura *liquidus* em função da basicidade da escória.

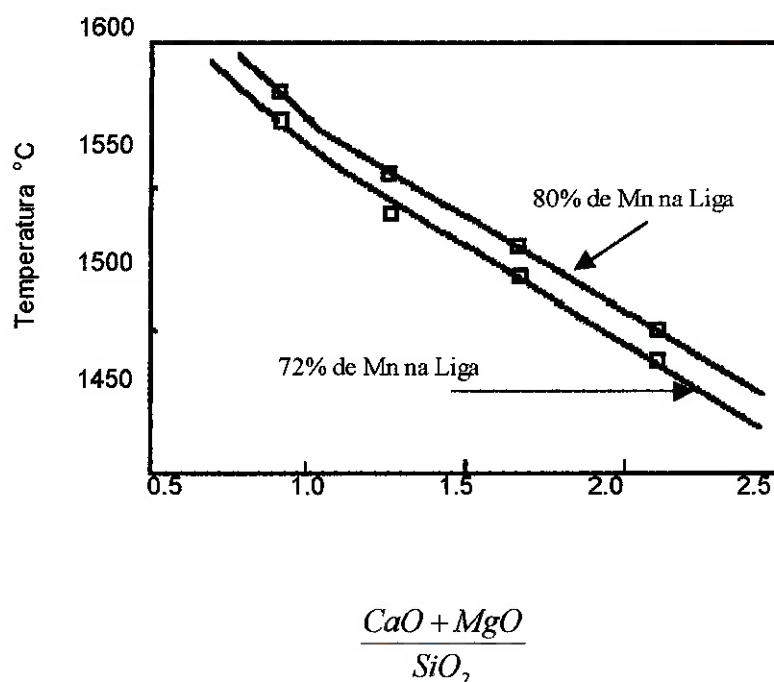
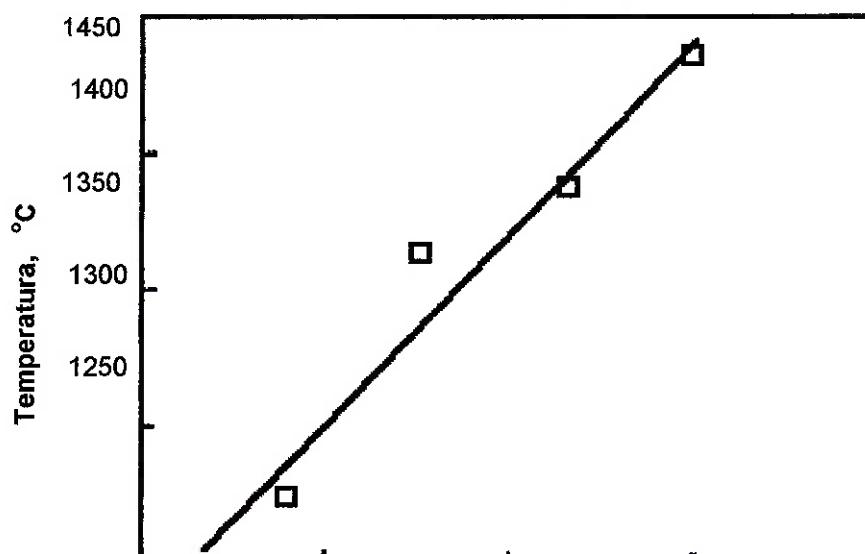


Figura 1. Variação da temperatura mínima de redução do MnO pelo carbono, com a basicidade de uma escória com 20%Al₂O₃, CaO/MgO = 4,57 e 10% MnO⁽¹⁾.

O aumento da atividade do MnO com a basicidade da escória facilita a redução do mesmo pelo carbono, aumentando a recuperação do MnO da escória, como é mostrado na Figura 3⁽¹⁰⁾.

Por outro lado, para que se atinja valores elevados da basicidade de escória, pode ocorrer um aumento na quantidade de carbonatos na carga, ocasionando um maior consumo energético e de redutor, reduzindo a produtividade do forno.

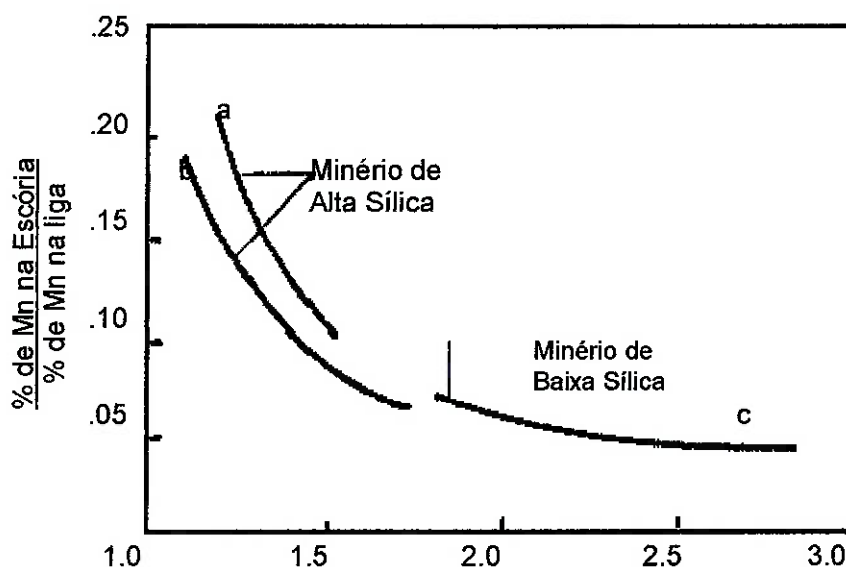


$$\frac{CaO + MgO}{SiO_2}$$

Figura 2. Variação da temperatura “liquidus” em função da basicidade para uma escória com 20% Al_2O_3 , $CaO/MgO = 4,57$ e 10% MnO ⁽⁹⁾.

Além disto, outros fatores de natureza elétrica, como a resistividade da escória, serão alterados pela basicidade o que influi diretamente na produtividade do forno. Portanto o rendimento do manganês (relação entre manganês na liga/manganês carregado) e a produtividade do forno podem ser otimizados escolhendo a basicidade em função da composição da carga, procurando uma melhor relação entre os seguintes itens:

- atividade do MnO ,
- volatilização de Mn , e
- resistividade da escória.



$$\frac{CaO + MgO}{SiO_2}$$

Figura 3. Variação do coeficiente de distribuição do Mn em função da basicidade da escória⁽¹⁰⁾.

Teor de carbono na liga

O teor de carbono na liga está relacionado com o teor de silício. A atividade do carbono na liga é dada por^(4,1):

Equação 17 $a_c = \gamma_c N_c$

onde:

γ_c = coeficiente de atividade raoultiana do carbono,

N_c = fração molar do carbono na liga,

Quando a liga está saturada de carbono, sua atividade é unitária, logo:

Equação 18 $N_{C\gamma}^{sat}=1$

Como:

Equação 19 $\ln \gamma_c = \varepsilon_c^C N_C + \varepsilon_c^{Si} N_{Si} + \varepsilon_c^{Mn} N_{Mn}$

onde ε_j^i é o coeficiente de interação raoultiano de i em j, e onde $\varepsilon_c^{Si} = 9,72$, à medida que a porcentagem de silício na liga aumenta, γ_c também aumenta. Como consequência $N_{C\gamma}^{sat}$ diminui. Por isto, quanto maior for o teor de silício na liga, menor será o teor de carbono.

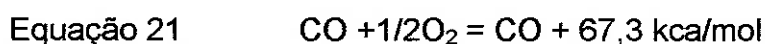
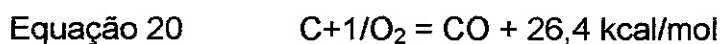
1.2. O PROCESSO DE FUSÃO-REDUÇÃO

O processo tradicional de fabricação de ferro-gusa e aço, apresenta problemas que nas últimas décadas se acentuaram. A necessidade de alto investimento financeiro nas usinas integradas (320 US\$/t/ano)⁽¹¹⁾, é um problema que se agravou com o fim da siderurgia estatal. Além disto, estas usinas são pouco flexíveis; no sentido de não se adequarem facilmente aos mercados de matérias-primas e produtos. As novas Leis Ambientais pressionam as coqueiras e as sinterizações, devido à poluição atmosférica causada por estas. A instabilidade do mercado de carvão coqueificável, e a relativa estabilidade do mercado de carvões não coqueificável, aumentam o interesse metalúrgico por este último. Estes fatores associados, fizeram com que se aumentasse a busca de novas rotas para a produção de ferro-gusa e aço.

Na tentativa de solucionar os problemas acima citados, foram desenvolvidos os processos denominados Fusão-Redução.

Para um processo ser considerado como Fusão-Redução, é preciso que este atenda às seguintes características ^(12,13,14,15,16) :

- O produto deve ser líquido, com exceção do alto-forno^(17,18), o que elimina os processos de redução direta, onde o produto é sólido.
- A redução dos óxidos deve ser feita pelo carbono (dissolvido ou sólido), e a geração de calor pela oxidação do CO a CO₂, sendo o calor gerado por esta reação usado para promover as reações de redução que são endotérmicas. Esta reação libera 2,5 vezes mais calor que a oxidação do carbono como é mostrado na Equação 20 e na Equação 21:



- As etapas citadas no item acima, devem ocorrer em um único reator, sendo que a redução dos óxidos pelo carbono, podem ocorrer tanto pelo carbono dissolvido no banho, quanto pelo carbono sólido na escória, como é mostrado para o FeO ^(19,20,21) na Equação 22 e na Equação 23.



Levando em conta as considerações acima, processos como o COREX,

não podem ser caracterizados como sendo realmente de fusão-redução, pois neste processo, a redução ocorre em um reator e a fusão em outro. O COREX e processos similares pertencem a primeira geração dos processos de fusão-redução.

Os processos de segunda geração consistem basicamente de um reator contendo um banho metálico, onde o minério, que pode estar na forma de finos, é injetado simultaneamente ao oxigênio gasoso e uma fonte de carbono, na parte de cima do reator. Pode haver também a injeção de minério, carvão e de gases pelo fundo do reator. Um esquema deste processo é mostrado na Figura 4.⁽¹⁹⁾

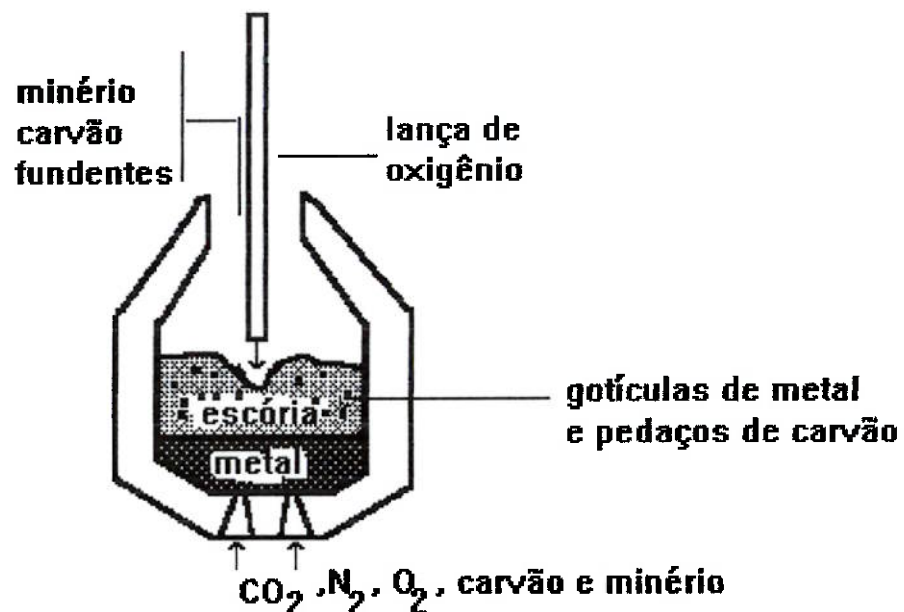


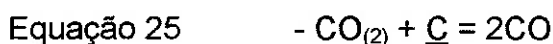
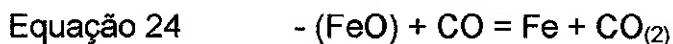
Figura 4. Esquema dos processos de fusão-redução que operam com um reator vertical⁽¹⁹⁾.

Os óxidos e silicatos presentes no minério formarão a camada de escória, que aumenta muito de volume devido à espumação que ocorre, na

qual estes óxidos se dissolvem antes de sofrerem as reações de redução. Quando o minério é injetado pela parte de baixo do reator, o mesmo será quase que totalmente reduzido pelo carbono dissolvido no banho antes de se dissolver na escória. Os óxidos dissolvidos na escória podem então ser reduzidos pelos elementos metálicos dissolvidos no banho, pelo CO, pelo carbono dissolvido no banho e pelo carbono sólido em suspensão na escória. Pode-se considerar então que as reações de redução ocorrem nas seguintes interfaces^(22,23):

- Interface entre escória e banho metálico,
- Interface entre escória e gotas de metal, e
- Interface entre escória e material carbonáceo em suspensão.

Segundo Fruehan⁽¹⁹⁾, as gotas de metal que são formadas devido à redução que ocorre dentro da camada de escória espumante são envolvidas por uma bolha de CO, e isto indica que reação representada pela Equação 22, que ocorre na escória espumante, se dá via as seguintes etapas:



Fruehan⁽¹⁹⁾ estudou a participação de cada reação citada acima na produção total de um reator de 40 t/h (reator de 170 toneladas). O resultado é mostrado na Tabela 3.

Tabela 3 . Participação de cada reação na produção total segundo Fruehan⁽¹⁹⁾

Reação	Taxa de Produção(ton/h)	% da produção total
Escória-banho Metálico	0,21	0,5
Escória-carvão	25,21	59,5
Escória-gotas de Metal	16,95	40,0
Produção total	42,37	100,

De acordo com o autor⁽¹⁹⁾, a maior parte das reações de redução ocorrem na interface escória-carvão, e escória-gotas de metal, portanto as reações de redução que ocorrem na interface metal-escória tem menor influência. Katayama et al.⁽²²⁾ estudaram a participação das reações anteriormente citadas para reatores de diferentes capacidades. Os resultados são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 . Participação de cada reação na produção total para reatores de diferentes capacidades⁽²²⁾

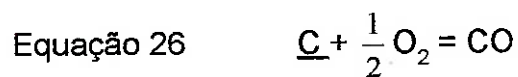
Reação	Até 1 t	Até 5 t	Até 100 t
Escória-banho metálico	70%	55%	33%
Escória-carvão	18%	26%	33%
Escória-gotas de metal	12%	19%	33%

Os resultados mostram que à medida que se aumenta a capacidade do reator, diminui a influência da reação que ocorre na interface metal-escória. Isto ocorre porque quando se aumenta a capacidade do reator, aumenta-se também o volume da escória, e a quantidade de carvão e gotículas de metal na escória.

O carbono carregado que dissolve-se no banho e reduz os óxidos dissolvidos na escória, o que ocorre na interface metal-escória, gera CO que

evolui através da camada de escória, causando uma espumação na mesma, aumentando em decorrência disto o seu volume. O carbono injetado pela parte de cima do reator pode reduzir os óxidos dissolvidos na escória antes de se dissolver no banho, além de entrar em combustão ainda na escória, reagindo com o oxigênio injetado. A forte agitação do banho causada pela injeção de oxigênio e pelos gases gerados, faz com que haja projeção de gotas de metal líquido para o interior da escória, formando uma emulsão com uma grande quantidade de fase metálica perto da interface metal-escória.

O carbono dissolvido nestas gotas pode então reduzir os óxidos dissolvidos na escória, e as gotas que atingirem a parte superior da camada de escória podem ter o carbono dissolvido oxidado pelo oxigênio injetado. A oxidação do carbono se dá segundo a seguinte reação⁽²³⁾:



Esta oxidação do carbono causa a diminuição na reação de pós-combustão, que é a reação do CO gerado no processo com o oxigênio injetado, produzindo CO₂. O calor gerado por esta reação é de 282,7 kJ/mol⁽¹⁷⁾ o qual é a principal fonte de calor para o processo. Para o caso de produção de aço pelo processo de fusão-redução é necessário que o grau de pós-combustão seja da ordem de 50%^(20,21), sendo este definido como:

Equação 27
$$PC = \frac{(\%CO_2) + (\%H_2O)}{(\%CO_2) + (\%CO) + (\%H_2O) + (\%H_2)} \times 100^{(23)}$$

São dois os principais fatores que afetam a taxa de pós-combustão⁽²³⁾:

- injeção de oxigênio pelo topo, e
- agitação do banho.

Estes fatores, são mostrados na Figura 5

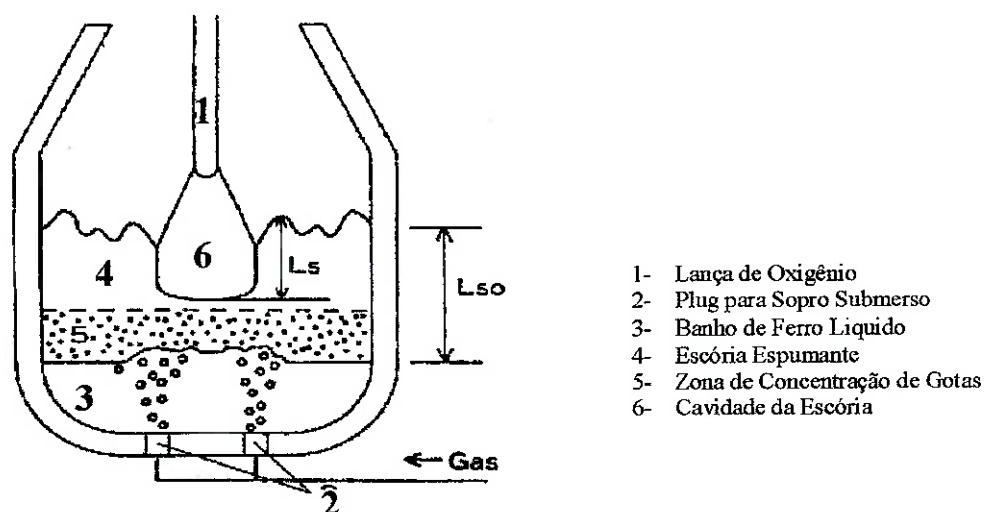


Figura 5 . Esquema de um reator de fusão-redução, mostrando os parâmetros L_s e L_{so} . Onde: L_s é a altura da cavidade na camada de escória, provocada pelo sopro, e L_{so} é a altura da camada de escória⁽²³⁾.

Os parâmetros L_s e L_{so} , são afetados pela velocidade de sopro de oxigênio e pela altura da lança.

Para uma relação L_s/L_{so} menor que 0,7 a taxa de pós-combustão foi de 60 a 80% para uma energia de agitação do banho de 2 a 4Kw/t metal⁽²³⁾. Quando esta relação é maior que 0,7 esta taxa cai, chegando à valores de 30% a 50% quando a relação está próxima de 1.

Katayama et al⁽²³⁾ mostrou que a transferência de calor da zona de combustão para a zona de reação, melhora, quando mais forte for a agitação do banho (maior relação L_s/L_{so}), devendo então ser usado uma determinada energia de agitação que forneça um melhor resultado, levando-se em conta os dois parâmetros (pós-combustão e transferência de calor). De acordo com Figura 6, este valor fica entre 2 e 4 kw/t.

Uma maior relação L_s/L_{so} e uma maior agitação do banho diminuem a taxa de pós combustão. No primeiro caso isto ocorre porque a cavidade provocada pelo jato de oxigênio faz com que as gotículas de metal, presentes na escória, oxidem, diminuindo então a quantidade de CO e O₂ na zona de combustão.

Já para uma maior agitação do banho, as gotas de metal que estão presentes na escória concentradas na parte inferior, atingem mais facilmente a parte superior, entrando em contato com o jato de oxigênio, oxidando-se e diminuindo assim a taxa de pós-combustão e aumentando a concentração de ferro no gás de saída.

É necessário, entretanto, que o calor gerado pela reação de pós-combustão, que ocorre na região acima da camada de escória, chamada de zona de combustão, seja transferido para as regiões onde acontecem as reações de redução, que são a camada de escória e principalmente a região do banho, denominadas de zona de reação, uma vez que estas reações são bastante endotérmicas.

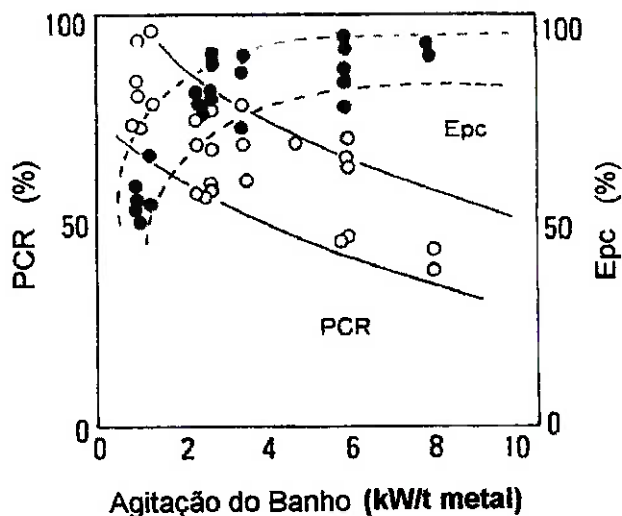


Figura 6 . Variação da taxa de pós-combustão (PCR), e da transferência de calor com a agitação do banho⁽²³⁾.

A escória, portanto, além de separar as duas zonas do reator, deve assegurar uma boa transferência de calor da zona de combustão para a zona de reação. Esta transferência de calor é feita pelos seguintes mecanismos^(22,24):

- convecção, através da alta temperatura do jato de oxigênio,
- radiação, pela alta temperatura dos gases e da poeira,
- condução e radiação através do calor transferido pelo carvão.

O calor transferido pela circulação do carvão no interior da camada de escória segue o seguinte ciclo:

Este material é transportado devido a agitação, até a parte superior da escória, onde é dirigido o sopro de oxigênio.

As bolhas presentes nesta região, fixam nas partículas de carvão, e as mantêm flutuando na camada de escória. O carvão super aquecido, reage

então com os óxidos e o calor é transferido eficientemente.

Pode-se considerar que 70% a 80% da transferência de calor é causada pela circulação do carvão, quando a temperatura do gás de saída é menor que 1765°C.

A eficiência da transferência de calor (η) pode ser definida como ^(25,26):

Equação 28
$$\eta(\%) = \frac{1 - (H_{gásA} - H_{gásB})}{H_{total}} \times 100$$

onde:

H_{total} = calor total que entra no processo,

$H_{gás A}$ = calor sensível dos gases medido na superfície da escória (zona de combustão), e

$H_{gás B}$ = calor sensível do gás medido na superfície do banho (zona de reação).

A Equação 28 mostra que a eficiência da transferência de calor é máxima quando $H_{gásA}$ é igual a $H_{gásB}$, o que indica que ocorreu uma total transferência do calor gerado na zona de combustão para zona de reação.

Camada de escória espumante.

Devido a ascensão de CO proveniente da redução dos óxidos pelo carbono, ocorre uma espumação da camada de escória, aumentando seu volume. Um controle deste volume faz-se então necessário, uma vez que seu

excesso é prejudicial ao processo. Este controle é feito então, mantendo-se carvão na escória, em torno de 10% da sua massa⁽²⁰⁾.

Como as reações de redução ocorrem não somente na interface metal/escória, mas também no interior da camada da escória através das gotículas de metal presentes, um aumento na massa e no volume de escória favorece o aumento na taxa de redução dos óxidos.

Fruehan⁽¹⁹⁾ estudou a espumação da escória e definiu um índice de espumação (Σ), que é dado por:

Equação 29
$$\Sigma = \frac{H_f}{V_g} \text{ ou } \Sigma = \frac{V_f}{Q}$$

onde:

H_f = aumento de altura da escória devido à espumação,

V_f = aumento de volume da escória à espumação,

V_g = velocidade superficial do gás, e

Q = velocidade do fluxo de gás através da escória.

Jiang⁽²⁷⁾ estudou a espumação para diferentes tipos de escória, determinando índices de espumação; e concluiu que este é função das propriedades da escória. Esta correlação foi desenvolvida através de análise dimensional usando dados de diferentes escórias, chegando-se à seguinte expressão:

Equação 30
$$\Sigma = 115 \frac{\mu}{(\rho \sigma g)^{1/2}}$$

sendo:

μ = viscosidade,

ρ = densidade,

σ = tensão superficial, e

g = constante gravitacional.

Zhang⁽²⁸⁾ estudou o índice de espumação em função do tamanho das bolhas, e concluiu que o mesmo é inversamente proporcional ao diâmetro destas. Entretanto, em um processo real de fusão-redução, a espumação é causada por bolhas de diferentes tamanhos (gás injetado e proveniente das reações de redução) e portanto o índice encontrado, pode ser considerado como uma média dos índices para os diferentes tamanhos de bolhas existentes no processo.

Para uma determinada velocidade de gás gerado no processo, a espumação no processo de fusão-redução é menor que por exemplo no processo BOF e outros processos industriais com a mesma finalidade. Isso ocorre porque no primeiro caso, a injeção de carvão diretamente na escória diminui a espumação.

Geração de pó de ferro

A geração de poeira tem um comportamento similar à pós-combustão⁽²²⁾.

Para uma razão L_s/L_{so} menor que 0,7 a concentração de pó de ferro⁽²²⁾ foi menor que $50\text{g}/\text{Nm}^3$. Entretanto, quando a relação aumenta para um valor maior que 0,7 esta concentração sobe para $80\text{g}/\text{Nm}^3$. Ou seja; uma maior agitação do banho também aumenta a geração de pó.

Distribuição de gotas de ferro na escória.

Experiências feitas no reator de 5 toneladas da Nakai Steel^(22,23) mostraram que existe grande quantidade de metal líquido na escória para alturas inferiores a 200 mm, para uma energia de agitação de $2,3\text{ kW}/\text{t}$ metal. Nesta condição, uma pequena quantidade de ferro líquido existe na parte superior da escória. Este resultado confirma que para certas condições de agitação, a zona de condensação se forma na altura de um terço, na parte inferior da escória.

Para uma forte energia de agitação, $4,5\text{ kW}/\text{t}$ metal, uma grande quantidade de metal foi encontrada na parte superior da escória⁽²³⁾. Já para uma pequena energia de agitação, menor que $2\text{ kW}/\text{t}$ metal, uma pequena quantidade de metal foi encontrada na escória, e a zona de condensação não pode ser claramente definida.

Principais processos.

Dentre os processos de segunda geração se destacaram-se inicialmente o processo japonês LD-CD^(25,26,29), o projeto americano da AISI (American Iron and Steel Institute)^(30,31,32) e o processo HISmelt^(33,34,35,36) desenvolvido por países europeus.

O processo LD-CD, desenvolvido pela Nippon Steel Corporation, Ironmaking and Steelmaking Division Sakai Works, desenvolveu um reator de 170 toneladas, possuindo as seguintes características: pós-combustão na zona superior do reator, com um grau de pós-combustão da ordem de 45% transferência de calor da zona de combustão para o banho através da escória com uma eficiência de 80 a 95% controle da massa e da altura da escoria espumante, mantendo em torno de 20% em peso de carvão na escória, injeção de gás inerte na parte inferior como meio de agitação do banho.

Este processo atingiu uma produtividade de 7 t/m³ dia, consumindo 1150 kg carvão/t metal, ou 820 kg coque/t metal, que consiste de ferro saturado em carbono.

O projeto americano da AISI, desenvolveu um reator de 15 toneladas, operando com 40% de pós-combustão, para um consumo de carvão de 706 kg/t e 477 Nm³/t de oxigênio. Este processo evoluiu para um reator horizontal, no qual o metal flui em contra corrente com a escória, obtendo um metal com 0,5 a 1% de carbono, e 0,1 a 0,3% de enxofre^(30,31,32).

O processo HISmelt, que significa High Intesity Smelting, foi desenvolvido inicialmente pela CRA e Klöckner Werke, e depois pela CRA e

Midrex, formando a HISmelt Corporation; consistiu inicialmente, de um reator cilíndrico horizontal, com injeção de carvão, finos de minério e fundentes por baixo. Para melhorar o rendimento térmico, injeta-se ar quente para realizar a pós-combustão, e os finos de minério são pré-reduzidos em leito fluidizado usando o gás de saída do reator. Este processo, hoje, mudou para um reator vertical.

A Nakai Steel desenvolveu suas pesquisas em um reator piloto de 5 t, e um forno LD-CB de processo de 170 t⁽²²⁾.

A Tabela 5 mostra as condições dos dois equipamentos.

Tabela 5 . Parâmetros operacionais do reator experimental de 5 t e do BOF de 170 t⁽²²⁾.

Item	Forno de 5 t	BOF de 170 t
Volume interno(m ³)	3,5	180
Área superficial do banho(m ²)	1	30
Taxa de alimentação do minério(t)	1,5	60
Vazão dos gases soprados pelo fundo(Nm ³ /h)	O ₂ , N ₂ 150	CO ₂ 2000
Agitação do banho(kw/t)	1-5	2-5
Produtividade(t/h)	1	40
Massa de metal(t)	1-2	100-140
Massa da escória(t)	0,5-2	15-60

Para o início do processamento, era carregado ferro saturado em carbono pré-aquecido a 1500°C juntamente com a escória. Depois então iniciava o sopro submerso de oxigênio, e as matérias-primas eram carregadas.

A European Coal and Steel Commission desenvolveu realiza estudos em

Roma, Berlin e Dusseldorf, estudando pós-combustão e transferência de calor aplicados ao processo de fusão-redução^(37,38). Conseguiram uma eficiência de transferência de calor de mais de 90%, para uma circulação de escória de 300 kg/s.

Jouhari et al⁽³⁹⁾, estudaram a espumação da escória, em reator de fusão-redução a plasma de 50 Kw.

A Kawasaki Steel Coporation desenvolve um projeto de fusão-redução para recuperação de ferro zinco contidos em finos gerados em fornos elétricos. O reator de fusão-redução possui uma capacidade de produção de 200 toneladas de metal/dia⁽⁴⁰⁾.

Dentre as vantagens dos processos de fusão-redução com relação aos processos tradicionais de produção de aço e ferro-ligas, podem-se citar como principais:

- utilização de finos de minério sem necessidade de aglomeração,
- utilização de carvão não coqueificável, eliminando a necessidade de coqueria,
- custo de instalação inferior, ao de usinas integradas, uma vez que elimina coqueria, sinterização e outros equipamentos auxiliares, além das unidades poderem ser menores (mini-mills).

Porém, todos os reatores citados operam com o objetivo de produzir ferro-gusa ou aço, portanto a grande maioria de artigos publicados sobre fusão-redução tem este mesmo enfoque. Assim, existem poucos estudos do

processo de fusão-redução voltado para a produção de aço com alto teor de Mn e de ferro-manganês^(22,41).

Com relação a produção de ferro-manganês as mesmas vantagens descritas são encontradas, além da vantagem operacional de poder trabalhar com uma basicidade mais elevada as usadas em forno elétrico (1,1 a 1,4), o que permite uma maior recuperação do Mn da escória, sem problemas da baixa fluidez desta, e sem perdas de Mn por volatilização.

1.2.1. Estudo da Redução do MnO em Escórias Voltado para o Processo de Fusão-Redução

Xu Kuangdi et al⁽⁴¹⁾ realizaram um estudo da redução do MnO em escórias, voltado para produção de ferro manganês pelo processo de fusão-redução. Neste estudo foram usadas as seguintes condições experimentais:

- Escória: MnO, MgO, CaO, SiO₂
- Metal: Ferro (base), carbono, manganês
- Cadinho: Grafite
- Temperatura: 1550°C a 1580°C

A Figura 7 mostra o resultado de três corridas feitas para averiguar a influência do teor de Mn inicial do banho na redução do MnO, usando as composições de metal e de escória mostradas na Tabela 6.

Tabela 6 . Composições da escória e do metal usados nas corridas feitas para estudar a influência do teor de manganês inicial do banho na redução do MnO⁽⁴¹⁾.

Ensaio	Escória			Massa(g)	Metal*
	%MnO	%MgO	B**		%Mn
A	40	5	1.1	200	0
B	40	5	1.1	200	10
C	40	5	1.1	200	30

**Basicidade = CaO/SiO₂

O metal base em todas corridas é ferro saturado em carbono, e a quantidade foi de 600g por corrida.

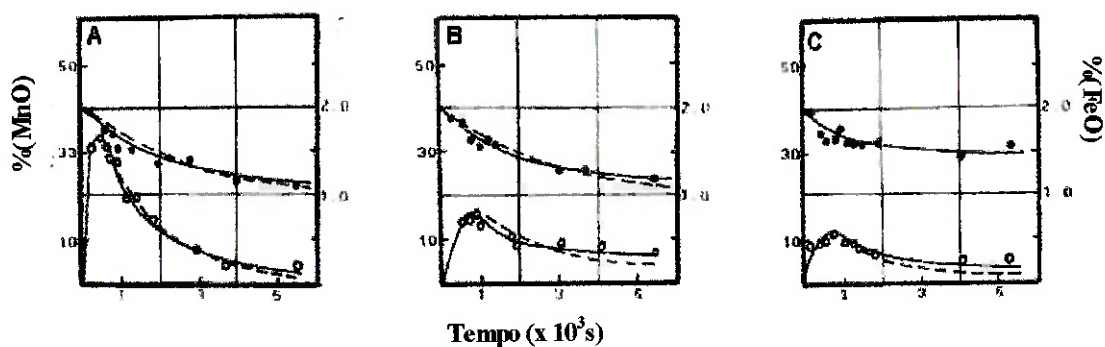


Figura 7 . Variação da redução do (MnO) e do (FeO), em função do teor de (MnO).⁽⁴¹⁾

As curvas mostram que, aumentando-se o teor de manganês inicial do banho diminui-se a taxa de redução do MnO, o que ocorre de acordo com a seguinte equação global:

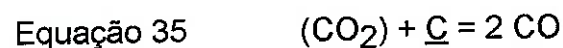


O teor de FeO máximo que se forma na escória diminui também. Esta redução ocorre de acordo com a equação:



Portanto, um aumento no teor de Mn inicial no banho faz com que a reação se desloque para esquerda, diminuindo a quantidade de FeO formado, e a quantidade de MnO reduzido.

Baseado nisto, os autores afirmam que a redução do MnO ocorre de acordo com as seguintes equações:



O que resulta novamente na reação representada pela Equação 31, que é a reação global de redução do MnO.

Para determinar o mecanismo controlador da redução do MnO, foi variado o teor de enxofre no banho. Uma vez que o enxofre diminui a superfície ativa do banho, uma vez que ocupa sítios ativos na interface, é de se esperar que em uma reação controlada por reação química na interface, a velocidade da reação diminua com o aumento do teor de enxofre no banho.

Este fato foi observado, e baseado nisto, os autores afirmam que a redução do MnO, nas condições estudadas, é controlada por reação química na interface.

Para determinar a ordem da reação, foi usado o método diferencial⁽⁵³⁾. A Figura 8, mostra as retas geradas usando como ordenada $\log R$ em função do $\log(\%MnO)$, onde:

Equação 36 $R = -d(\%MnO)/dt = \text{velocidade de redução do (MnO)}$.

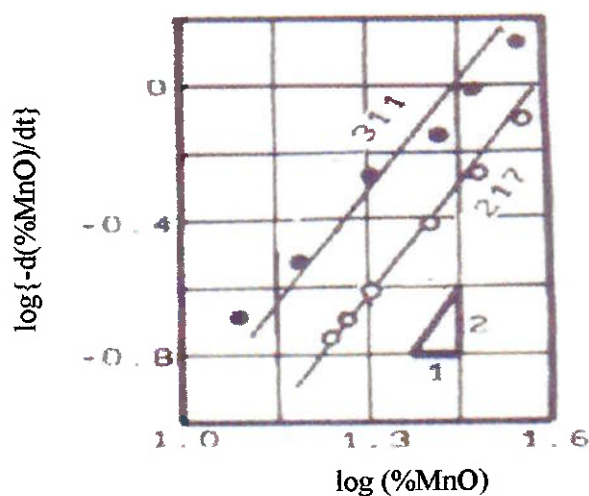


Figura 8 . Determinação da ordem de reação para a redução do MnO nos ensaios 311 (1893 K) e 217 (1853 K)⁽⁴¹⁾.

A ordem da reação determinada foi igual a dois. Com este valor, os autores determinaram a equação de velocidade para a redução do MnO como sendo:

Equação 37 $-dC_{MnO} = k_1 C_{MnO}^2$

Através da Equação 37 foram calculadas as constantes aparentes de velocidade $k_1(s^{-1})$. A Tabela 7, mostra os valores de k_1 para três ensaios

realizados à 1823 K, e com diferentes teores de manganês inicial no banho.

Tabela 7 . Variação da constante de velocidade com o teor de Mn inicial⁽⁴¹⁾

Ensaio	%Mn	$k_1(s^{-1})$
A	0	$8,17 \cdot 10^{-8}$
B	10	$7,6 \cdot 10^{-8}$
C	30	$7,22 \cdot 10^{-8}$

Katayama et al⁽²²⁾, estudou a redução de sinter de minério de manganês em forno de indução com capacidade de 100 e 1000 kg. A composição do sinter usado é mostrada na Tabela 8.

Tabela 8 . Composição do sinter (%) de manganês⁽²²⁾.

Mn	Mn ⁴	Fe	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	P	S
52.4	14.2	5.3	9.3	5.9	5.7	1.2	0.084	0.090

As condições operacionais do reator de 1 tonelada, são mostradas na Tabela 9.

Tabela 9 . Condições operacionais do reator de 1 tonelada⁽²²⁾.

Escala	1ton
Velocidade de sopro no topo de O ₂ (Nm ₃ /h)	48
Velocidade de sopro inferior (Nm ₃ /h)	Ar : 10.4
	O ₂ : 0.42
Massa de Escória (t)	0.2
Altura da Escória (m)	0.3

O autor⁽²²⁾ definiu a equação de velocidade a seguinte expressão:

$$\text{Equação 38} \quad R = A.k\{(\%MnO_t) - (\%MnO_f)\}$$

onde:

k = constante de velocidade (min^{-1}),

$(\%MnO_t)$ = % (MnO) em um instante t , qualquer, e

$(\%MnO_f)$ = % (MnO) final.

Através da Equação 38 foi calculado o valor de k . A Figura 9 mostra a influencia da composição do banho na constante de velocidade.

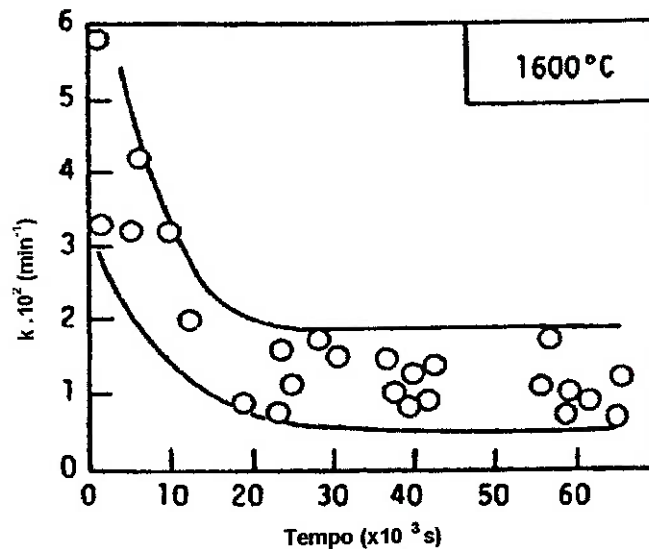


Figura 9 . Variação de k com o teor de Mn no banho⁽²²⁾.

Pela Figura 9 nota-se que a constante de velocidade diminui com o aumento no teor de manganês no banho e permanece constante para

concentrações de manganês entre 30 e 40%.

O autor⁽²²⁾ realizou também experiências para estudar a redução do MnO em escória, por uma liga de Fe-Mn saturada em carbono, através da observação da evolução de CO por meio de raios-X. Foram usados banhos com os teores de Mn de 7%, 22% e 50%. Para o ensaio feito com 7%, observou-se uma certa evolução de bolhas de CO, devido a redução do MnO pelo carbono dissolvido. Esta evolução diminuiu para o teor de 22%. Já no terceiro caso, onde o teor de Mn no banho foi de 50%, não há evolução de CO, o que indica que não houve redução. Estes ensaios são mostrados na Figura 10.

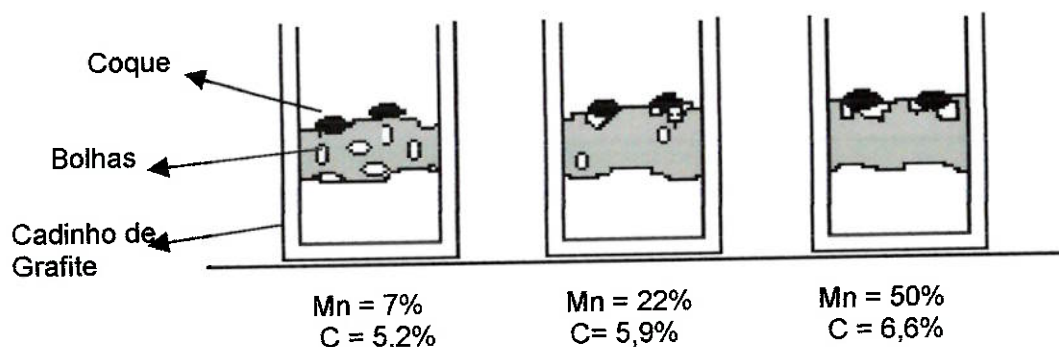


Figura 10 . Observação a través de raios-X da evolução de CO durante a redução de MnO⁽²²⁾.

Baseado nestes resultados, os autores⁽²²⁾ afirma que a redução do MnO diminui com o aumento na concentração de manganês no banho, e em um processo de fusão-redução para ligas de Fe-Mn a maioria das reações de redução ocorrem na interface escória-carvão.

Foi estudada também, a influência da basicidade da escória (CaO/SiO_2) na redução do MnO, e foi constatado que a quantidade de MnO final diminui com o aumento da basicidade. A Figura 11 mostra estes resultados.

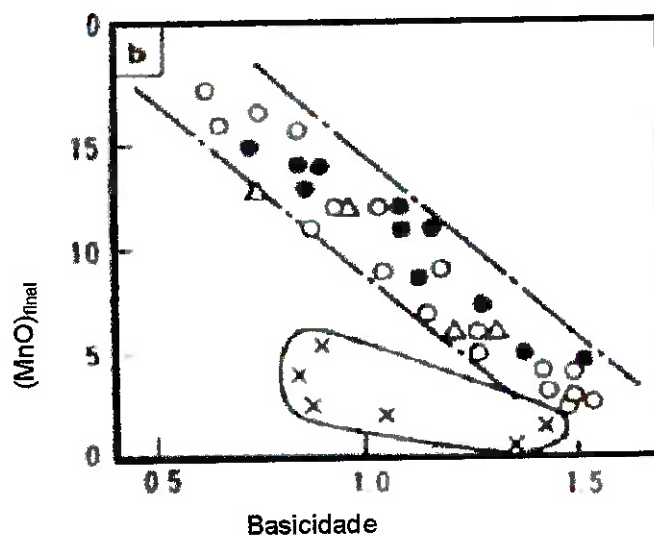


Figura 11 . Influência da basicidade (CaO/SiO_2) no teor de MnO final na escória⁽²²⁾.

A influência do teor de oxigênio no gás soprado, foi analisada. O resultado é mostrado na Tabela 10.

Tabela 10 . Influência do oxigênio na teor de MnO na escória final⁽²²⁾.

Gás injetado	(MnO) _f
Oxigênio	7,5%
ar	3,0%

O uso de oxigênio no lugar de ar, aumenta a quantidade MnO final na escória, assim como a geração de pó de ferro, uma vez que aumenta a oxidação do Mn no banho, e há um maior arraste de ferro pelas bolhas de CO formadas.

1.3. ESTUDO CINÉTICO DA REDUÇÃO DO MnO EM ESCÓRIAS

Daines e Pehlke⁽⁴²⁾ estudaram a redução do MnO em escórias básicas pelo silício dissolvido no ferro líquido usando cadinho de ZrO₂. A faixa de temperatura foi de 1540 a 1590°C. As composições iniciais do metal e das escórias usadas, são mostradas na Tabela 11 e Tabela 12.

Tabela 11. Massa inicial (g) de cada elemento da escória⁽⁴²⁾.

MnO	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃
7	45	10	35	10
10	67,5	15	52,5	15
15	90	20	70	20
20	135	30	105	30

Tabela 12. Massa inicial (g) de cada elemento no banho⁽⁴²⁾.

Fe	Si
100	4
200	6
300	12
400	

A Figura 12 mostra a variação do teor de MnO e SiO₂ na escória, e de Mn e Si no metal, em um dos ensaios feitos.

O banho foi agitado através de uma barra de grafite giratória. Foram usadas as seguintes velocidades de rotação da barra (rpm): 0, 40 e 100.

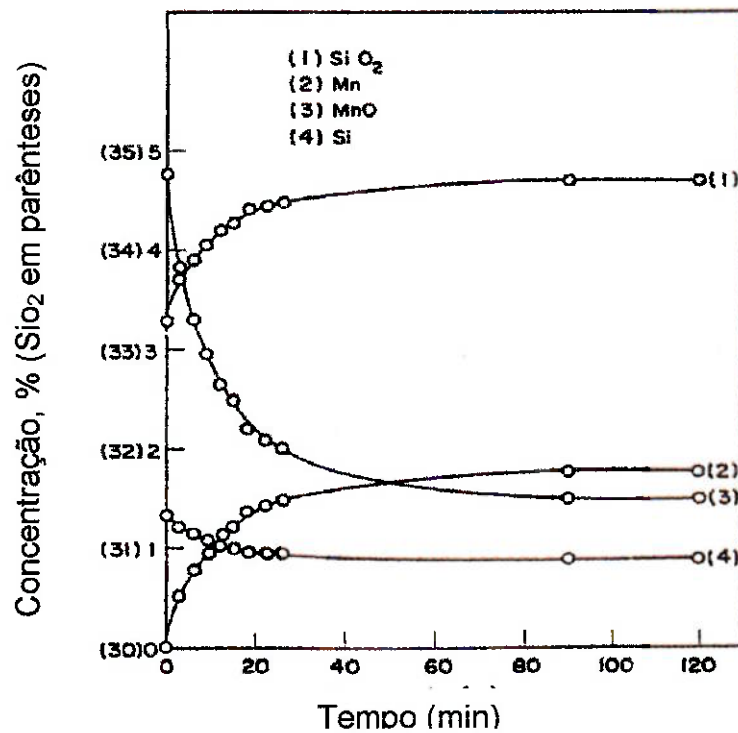
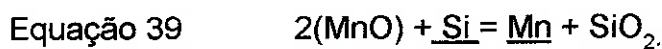


Figura 12. Variação da concentração em função do tempo, para a reação $2(\text{MnO}) + \underline{\text{Si}} = \underline{\text{Mn}} + \text{SiO}_2$.⁽⁴²⁾

Segundo os autores⁽⁴²⁾, a redução do MnO neste sistema se dá pela seguinte equação:



Este fato pode ser observado com auxílio da Figura 12, na qual nota-se a diminuição do teor de silício no metal e de MnO na escória, e o aumento do teor de manganês no metal e da sílica na escória.

Com base nos valores de energia de ativação encontrados, e devido a influência da agitação do banho na velocidade da reação (característica de processos controlados por transporte de massa) foi considerado⁽⁴²⁾ que a

reação é controlada por transporte de massa.

Baseado nisto, foram desenvolvidos modelos⁽⁴²⁾ para a difusão do manganês e do silício no metal e na escória. Estes modelos são mostrados a seguir:

Difusão do Manganês no Metal

Quando um processo é controlado por difusão^(42,43,44,45,46,47,48,49), a velocidade pode ser definida pela aplicação da primeira lei de Fick, onde o fluxo de um componente i , (J_i) é proporcional ao gradiente de concentração de i na direção da difusão.

Equação 40
$$J_i = -D \frac{\partial C_i}{\partial y}$$

Descrevendo o fluxo em função do número de moles, do tempo e da área interfacial, vem:

Equação 41
$$\frac{dn_i}{dt} = \frac{DA}{\delta} [C_{i(i)} - C_{i_m}]$$

onde:

$C_{i(i)}$ = concentração de i na interface (mol/cm^3),

C_{i_m} = concentração de i no interior da fase (mol/cm^3),

D = coeficiente de difusão (cm^2/s),

δ = espessura da camada limite (cm), e

A = área da interface (cm^2).

Adaptando a Equação 41, para a reação representada pela Equação 39, e considerando a difusão do manganês no metal como a etapa controladora resulta:

$$\text{Equação 42} \quad \frac{dnMn}{dt} = \frac{DA}{\delta} [C_{Mn_i} - C_{Mn_m}]$$

Mudando as concentrações para porcentagem em peso:

$$\text{Equação 43} \quad \frac{d(\%Mn)}{dt} = \frac{D}{\delta hM} [\%Mn_i - \%Mn_m]$$

onde:

hM = Massa do metal.

Para a reação dada pela Equação 39 no equilíbrio têm-se:

$$\text{Equação 44} \quad K_1 = \frac{(aMn)^2 (aSiO_2)}{(aMnO)^2 (aSi)}$$

Considerando os coeficientes de atividade constantes, e desprezando a mudança na concentração da sílica:

$$\text{Equação 45} \quad K_1' = \frac{(\%Mn)^2}{(\%MnO)^2 (\%Si)}$$

Se a etapa controladora não é a reação química, pode-se considerar que o manganês no metal está em equilíbrio com o MnO e o SiO₂ da escória na

interface:

$$\text{Equação 46} \quad \%Mn_i = \%MnO \sqrt{K_1' \%Si}$$

Substituindo a na Equação 46 e separando as variáveis e integrando, fica:

$$\text{Equação 47} \quad \int_{\%Mn_{t=0}}^{\%Mn_{t=t}} \frac{d(\%Mn)}{\%MnO \sqrt{K_1' \%Si} - \%Mn} = \frac{Dt}{\delta h M}$$

A concentração de MnO na escória, pode ser calculada pelo manganês no metal através de estequiometria:

$$\text{Equação 48} \quad \%MnO = \%MnO^0 - \left[\frac{W_M}{W_S} \frac{MW_{MnO}}{MW_{Mn}} \right] \%Mn$$

onde:

W_M = Massa do metal,

W_S = Massa da escória,

MW_{MnO} = Massa molecular do MnO,

MW_{Mn} = Massa atômica do manganês, e

$\%MnO^0$ = porcentagem em peso do MnO no instante $t = 0$.

Analogamente, a concentração do silício no metal é:

$$\text{Equação 49} \quad \%Si = \%Si^0 - \left[\frac{MW_{Si}}{2MW_{Mn}} \right] \%Mn$$

onde:

MW_{Si} = peso atômico do silício, e

$\%Si^0$ = porcentagem em peso de silício no instante $t = 0$.

Equação 50

$$\int_{\%Mn_{t=0}}^{\%Mn_{t=t}} \frac{d(\%Mn)}{\left[(\%MnO^0 - Q\%Mn) \sqrt{K_1' \%Si^0 - 0.258K_1' \%Mn - \%Mn} \right]} = \frac{Dt}{\delta h M}$$

onde:

$$\text{Equação 51} \quad Q = \frac{W_M}{W_S} \frac{MW_{MnO}}{MW_{Mn}}$$

A única variável na integral é a concentração de manganês no metal, e a integral pode então ser resolvida. Por conveniência, todos modelos⁽⁴²⁾ foram derivados em termos da variação de concentração de manganês no metal.

A partir dos resultados das integrações, foram calculados os valores de $\frac{D}{\delta}$, em função da agitação do banho, temperatura, peso e composição do banho, para estudar o mecanismo controlador da reação.

Difusão do Manganês na Escória

Considerando que a difusão do manganês na escória é a etapa controladora da reação, a equação básica da velocidade é:

$$\text{Equação 52} \quad -\frac{dn(\text{MnO})}{dt} = \frac{DA}{\delta} [C(\text{MnO}_m) - C(\text{MnO}_i)]$$

Usando as mesmas etapas consideradas na difusão do manganês no metal, e as mesmas relações, a equação de velocidade será⁽⁴²⁾:

$$\text{Equação 53} \quad \int_{\%Mn_{t=0}}^{\%Mn_{t=t}} \frac{Qd(\%Mn)}{\left[\%MnO^0 - Q\%Mn - \frac{\%Mn}{\sqrt{K_1'\%Si^0 - 0.258K_1'\%Mn}} \right]} = \frac{Dt}{\delta h_S}$$

onde:

h_S = Massa da escória

Difusão do silício no metal

Adotando o mesmo procedimento dos casos anteriores, a equação básica da velocidade é⁽⁴²⁾:

$$\text{Equação 54} \quad -\frac{dnSi}{dt} = \frac{DA}{\delta} [C_{Si_m} - C_{Si_i}]$$

O que resulta na seguinte equação de velocidade:

Equação 55

$$\int_{\%Mn_{t=0}}^{\%Mn_{t=t}} \frac{0.258d(\%Mn)}{\left[\%Si^0 - 0.258\%Mn - \frac{(\%Mn)^2}{K_1'(\%MnO^0 - Q\%Mn)^2} \right]} = \frac{Dt}{\delta hM}$$

Difusão do silício na escória

Para este caso⁽⁴²⁾, a equação básica da velocidade é:

Equação 56

$$\frac{dn(SiO_2)}{dt} = \frac{DA}{\delta} [C(SiO_2)_i - C(SiO_2)_m]$$

Expressando esta equação em termos de porcentagem em peso de manganês no metal, a mudança na concentração do SiO₂ na escória não pode ser desprezada, e é dada por⁽⁴²⁾:

Equação 57

$$\%SiO_2 = \%SiO_2^0 + \left[\frac{W_M MW_{SiO_2}}{2W_S MW_{Mn}} \right] \%Mn$$

A constante de equilíbrio para a reação expressa pela Equação 39 é:

Equação 58

$$K_1'' = \left[\frac{(\%SiO_2)(\%Mn)^2}{(\%Si)(\%MnO)^2} \right]_{equilíbrio}$$

A forma final da equação da velocidade em termos de manganês no metal fica:

Equação 59

$$\int_{\%Mn_{t,0}}^{\%Mn_{t,t}} \frac{Q'd(\%Mn)}{\left[\frac{(K_1'' \%Si - 0.258 K_1'' \%Mn)(\%MnO^0 - Q\%Mn)^2}{(\%Mn)^2} - (\%SiO^0 + Q'\%Mn) \right]} = \frac{Dt}{\delta h_s}$$

onde:

Equação 60
$$Q' = \frac{1}{2} \frac{W_M}{W_S} \frac{MW_{SiO_2}}{MW_{Mn}}$$

Através dos vários modelos descritos na Equação 50, Equação 53, e Equação 55, foi determinado o parâmetro (D/δ) para cada um deles, o que é mostrado na Figura 13⁽⁴²⁾. Sendo $F(Mn)$, o lado esquerdo das equações finais de velocidade.

Como foi obtido uma reta com as equações de todos os modelos propostos, isto indicaria que todos estão corretos, o que não é verdade.

Os autores⁽⁴²⁾ então, analisaram cada fator que pode influenciar a velocidade da reação expressa pela Equação 39 com base em cada modelo, com o objetivo de determinar o mecanismo controlador da reação.

Inicialmente, foi estudado o efeito da agitação do banho, usando o modelo da difusão do manganês no metal, determinando (D/δ) , para três níveis

de agitação. Como a inclinação da curva foi o dobro e o triplo para cada variação, foi concluído que o controle da reação é por difusão.

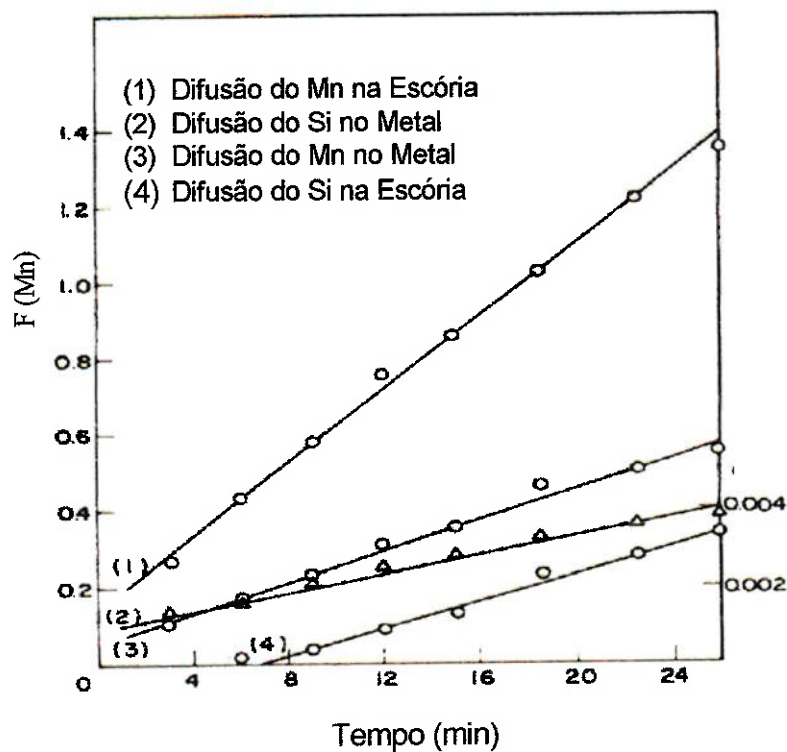


Figura 13. Determinação de D/δ , de acordo com os diferentes modelos desenvolvidos para a reação $2(\text{MnO}) + \text{Si} = \text{Mn} + \text{SiO}_2^{(42)}$.

Com os valores de (D/δ) obtidos para as diferentes temperaturas, foram calculados a energia de ativação para a reação expressa pela Equação 39, para os diferentes modelos, através da influência da temperatura no coeficiente de difusão. Esta influencia se dá segundo a equação de Arrhenius:

Equação 61
$$D = D_0 e^{-E/RT},$$

sendo D_0 chamado de fator de frequência, ou fator pré-exponencial.

Considerando δ vem:

$$\text{Equação 62} \quad \frac{D}{\delta} = \left(\frac{D}{\delta}\right)_0 e^{-E/RT}$$

Tirando o logaritmo dos dois lados da equação:

$$\text{Equação 63} \quad \ln \frac{D}{\delta} = \ln \left(\frac{D}{\delta}\right)_0 e^{-E/RT}$$

A inclinação da reta obtida pelos valores de $\ln(D/\delta)$ em função do inverso da temperatura é igual ao valor de $-E/R$, onde:

E = energia de ativação (kcal/mol), e

R = constante dos gases (1,987 cal/mol K).

Este procedimento foi feito para todos os modelos.

A Figura 14 mostra a reta obtida para a determinação da energia de ativação para difusão do manganês no metal.

De maneira análoga, foram determinados os valores das energias de ativação para os outros modelos. Os valores de energia de ativação, são mostrados na Tabela 13.

Tabela 13. Valores de energia de ativação (E) experimentais encontrados na literatura⁽⁴²⁾.

Etapa de difusão	E , experimental (kcal/mol)	E , literatura (kcal/mol)
Manganês no ferro	7	5,8
Silício no ferro	14	8,6
Manganês na escória	7	-
Silício na escória	14	70

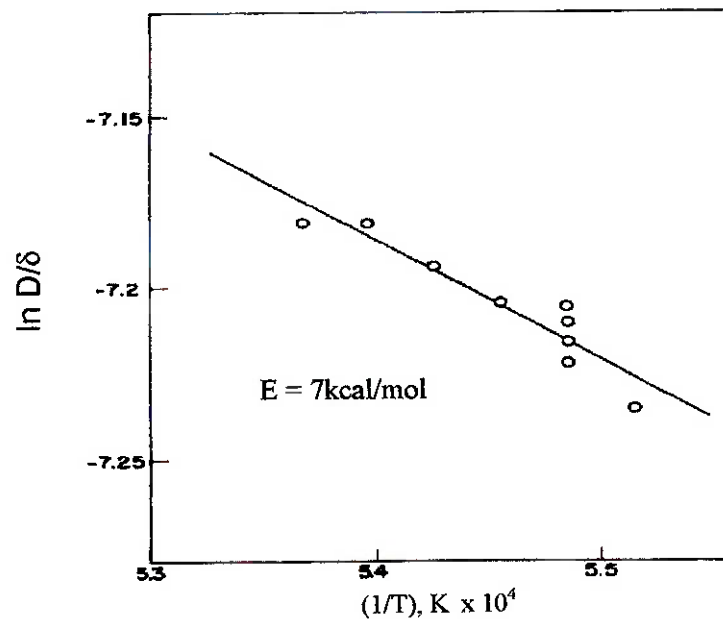


Figura 14. Determinação da energia de ativação para a difusão do manganês no metal⁽⁴²⁾.

Como não foram encontrados, na literatura⁽⁴²⁾, valores de energia de ativação para a difusão do manganês em escórias, os autores⁽⁴²⁾ assumiram que este valor seria da mesma magnitude que da energia de ativação para a difusão do silício na escória. Comparando estes valores com os encontrados nos ensaios, foi admitido que a etapa controladora é a difusão do manganês ou do silício no metal.

Estudou-se⁽⁴²⁾ também, a influencia da variação da razão entre o volume de metal e de escória na cinética de redução do MnO.

Os dados obtidos nestes ensaios, foram testados nos quatro modelos desenvolvidos, e foram calculados (D/δ) para cada caso. A Tabela 14 mostra estes resultados.

Tabela 14. Efeito da altura do metal e da escória no parâmetro D/δ para a redução do MnO pelo silício dissolvido no banho. ⁽⁴²⁾

Altura da Escória (cm)	Altura do Metal (cm)	$D/\delta \cdot 10^4$ (cm/s)			
		Metal		Escória	
		Mn	Si	Mn	Si
1.5	4.4	7.26	1.74	5.3	0.029
3.0	2.92	6.98	7.12	15.2	0.058
3.0	2.2	7.39	4.28	23.9	0.078
3.0	2.2	7.30	3.45	22.5	0.105
3.0	2.2	7.35	3.89	22.2	0.080
3.0	2.2	7.43	4.51	23.7	0.061
3.0	2.2	6.94	3.07	21.2	0.109
3.0	1.47	7.57	3.85	30.3	0.127
4.5	0.75	7.75	2.09	75.6	2.666

Como (D/δ) não deve variar com a variação da altura do metal e nem da escória, foram descartados os modelos de difusão na escória, pois houveram grandes variações de (D/δ) nestes casos⁽⁴²⁾.

Estes resultados, segundo os autores⁽⁴²⁾, confirmam que a reação é controlada pela difusão do silício ou do manganês na fase metálica.

Para determinar qual destas duas etapas é a controladora foram realizados ensaios variando a composição inicial de silício no metal. Através da determinação de (D/δ) para a difusão do manganês e do silício na fase metálica, para as novas composições, constatou-se que ocorria uma grande variação para o caso da difusão do silício, e uma pequena variação para a difusão do manganês.

Estes resultados foram comparados com a literatura⁽⁵⁰⁾, que registram pequenas variações em (D/δ) , para a difusão do silício em ligas de ferro líquidas. Baseado nestes resultados, foi admitido que somente o modelo feito

para a difusão do manganês descreve os resultados experimentais.

Os mesmos autores, realizaram um outro trabalho para investigar o mecanismo controlador da redução do MnO, pelo carbono dissolvido em ligas de ferro líquidas⁽⁵¹⁾. Foram usadas as mesmas escórias que no outro trabalho, porém, além do cadinho de zircônia, foi usado cadinho de grafite, e o banho não continha silício, e sim carbono dissolvido. Variou-se a agitação do banho através do mesmo artifício anterior.

Neste sistema considerou-se que a redução do MnO ocorreu de acordo com a seguinte equação:



Assumindo que a difusão do manganês no metal é a etapa controladora da reação, foi desenvolvido o seguinte modelo para o fluxo de manganês através da interface escória-metal:

$$\text{Equação 65} \quad \frac{dnMn}{dt} = \frac{DMnA}{\delta} [CMn_i - CMn_m]$$

Usando as concentrações em porcentagem em peso:

$$\text{Equação 66} \quad \frac{d(\%Mn)}{dt} = \frac{DMn}{\delta hM} [\%Mn_i - \%Mn_m]$$

Para o equilíbrio da reação expressa pela:

$$\text{Equação 67} \quad K_1 = \frac{a_{\text{MnPCO}}}{a_{\text{(MnO)}}a_{\text{C}}}$$

A pressão de CO na interface foi considerada constante e igual a 1 atm. O banho de ferro líquido, permaneceu sempre saturado em carbono e portanto a atividade do carbono se manteve constante. Mesmo nos ensaios feitos no cadinho de zircônia (feitos para analisar a influência do teor de carbono abaixo da saturação), a variação na concentração de carbono foi pequena, podendo ser usado o mesmo valor de atividade. Considerando que o coeficiente de atividade dos outros elementos permanece constante para pequenas mudanças na composição, fica:

$$\text{Equação 68} \quad K_1' = \frac{\% \text{Mn}}{(\% \text{MnO})}$$

Foram usados valores de constante de equilíbrio K_1 existentes na literatura, e calculou-se K_1' usando coeficientes de atividade através da relação:

$$\text{Equação 69} \quad K_1' = \frac{K_1 a_{\text{C}\gamma}(\text{MnO})}{124 \text{PCO} f_{\text{Mn}}}$$

Sendo o fator de conversão da concentração, de fração molar para porcentagem em peso, igual a 124.

A concentração de MnO, em qualquer tempo, foi calculada estequiometricamente pela relação:

$$\text{Equação 70} \quad \%MnO = \%MnO^0 - \left[\frac{W_M}{W_S} \frac{MW_{MnO}}{MW_{Mn}} \right] \%Mn = \%MnO^0 - Q \%Mn$$

Foi assumido equilíbrio entre o manganês no metal e o MnO na escória. A Equação 68 foi combinada com a Equação 66. Separando as variáveis resulta⁽⁵¹⁾:

$$\text{Equação 71} \quad \frac{d(\%Mn)}{[K_1' \%MnO^0 - (QK_1' + 1) \%Mn]} = \frac{D}{\delta h M} dt$$

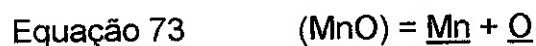
Integrando chega-se na equação de velocidade:

$$\text{Equação 72} \quad -\frac{1}{K_1'Q + 1} \ln \left[1 - \left(\frac{Q + 1/K_1'}{K_1' \%MnO^0} \right) \%Mn \right] = \frac{Dt}{\delta h M}$$

Os autores também fizeram modelos⁽⁵¹⁾ supondo que o mecanismo controlador fosse reação química. Neste caso, duas situações foram consideradas como sendo as prováveis etapas controladoras:

Decomposição do MnO na interface.

Neste caso, a reação é a seguinte:



A equação de velocidade pode ser expressa por:

$$\text{Equação 74} \quad \frac{dn_{Mn}}{dt} = Ak_1 a_{(MnO)} - Ak_2 a_{Mn} a_{\underline{O}}$$

onde:

k_1 e k_2 = constantes de velocidade (mol/cm².min)

A atividade do oxigênio no metal $a_{\underline{O}}$ é pequena, e foi considerada constante. Assumiu-se ainda que:

$$\text{Equação 75} \quad k_2' = k_2 a_{\underline{O}}$$

e

$$\text{Equação 76} \quad k_{12}'' = k_2' / k_1.$$

A concentração foi mudada para porcentagem em peso e a expressão integrada, resultando na seguinte equação de velocidade:

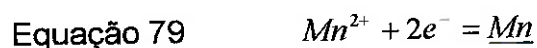
$$\text{Equação 77} \quad -\frac{1}{K_{12}'' = 0.0086\gamma_{MnO}Q} \ln \left[1 - \left(\frac{K_{12}'' + 0.0086\gamma_{MnO}Q}{0.0086\gamma_{MnO} \%MnO} \right) \%Mn \right] = \frac{900k_1 t}{h_M}$$

Redução do Oxigênio

Em termos de transferência de elétrons, a reação expressa pela Equação 73 pode ser representada pelas reações:



e



Os autores⁽⁵¹⁾ assumiram que somente a oxidação do oxigênio é a etapa controladora. Neste caso, a equação da velocidade foi expressa por:

$$\text{Equação 80} \quad \frac{dnO}{dt} = AK_3a_{(O)}$$

Assumiu-se, que a atividade do íon oxigênio na interface é constante. A atividade do oxigênio no metal é pequena e foi assumida como constante. O número de moles de oxigênio que “cruzam” a interface é o mesmo, e pode ser substituído pelo lado direito da Equação 77, gerando uma reação de ordem zero. Integrando, obteve-se a seguinte expressão:

$$\text{Equação 81} \quad \%Mn = \frac{900k_1t}{h_M}$$

Levantaram-se retas em que a ordenada foi o lado direito da Equação 72, Equação 77 e Equação 78 (FMn) em função do tempo. As inclinações das retas são iguais a $D/\delta h_M$, para a reação expressa pela Equação 72, e $900k_1/h_M$ para as reações expressas pela Equação 77 e Equação 81.

A Figura 15, mostra a influência da agitação do banho na redução do MnO pelo carbono dissolvido segundo a Equação 72.

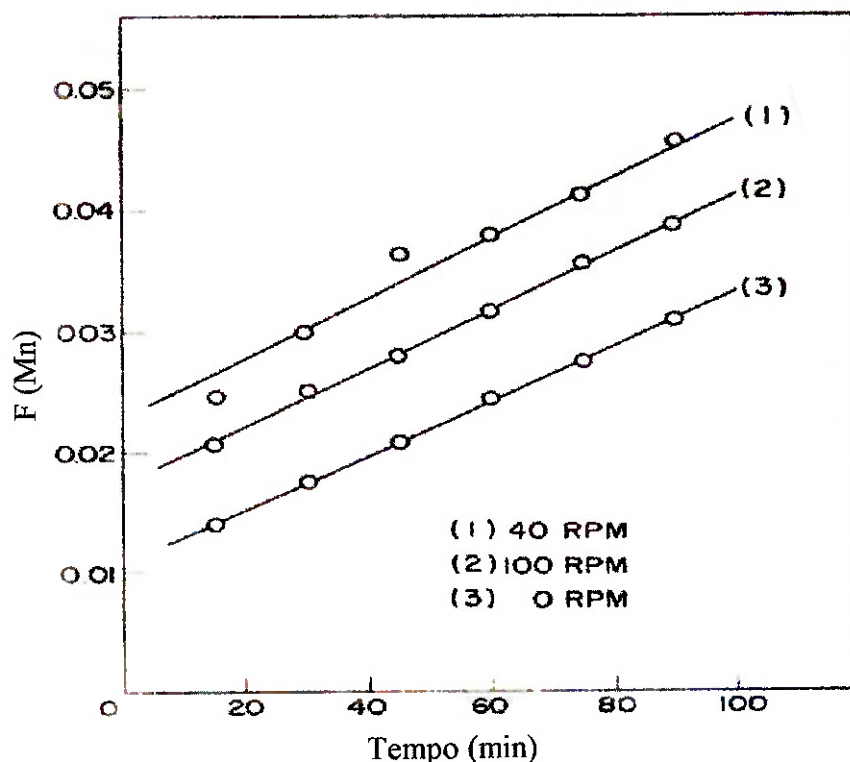


Figura 15. Influência da agitação do banho na velocidade da reação $(\text{MnO}) + \underline{\text{C}} = \underline{\text{Mn}} + \text{CO}_{(g)}$ ⁽⁵¹⁾.

A inclinação da reta é proporcional ao coeficiente de difusão D/δ , ou à constante de velocidade k_1 . Se a reação for controlada por difusão, a velocidade deveria variar com a agitação do banho, o que provocaria uma variação em D/δ , devido a uma variação na inclinação das retas geradas. Como a inclinação das retas não variou, isto indica que a velocidade da reação não varia com a agitação do banho, o que é característico de reações em que o mecanismo controlador é reação química. Baseado nisto, os autores ⁽⁵¹⁾ afirmam que a reação representada pela equação $(\text{MnO}) + \underline{\text{C}} = \underline{\text{Mn}} + \text{CO}_{(g)}$ é controlada por reação química.

Para estudar o efeito da temperatura foram repetidas experiências em

três temperaturas diferentes⁽⁵¹⁾. Calcularam-se os valores de k_1 , para as diferentes temperaturas, baseado na reação: $O^{2-} = \underline{O} + 2e^-$, cuja velocidade é representada pela equação $\%Mn = \frac{900k_1t}{h_M}$.

A Figura16, mostra a curva de Arrhenius gerada.

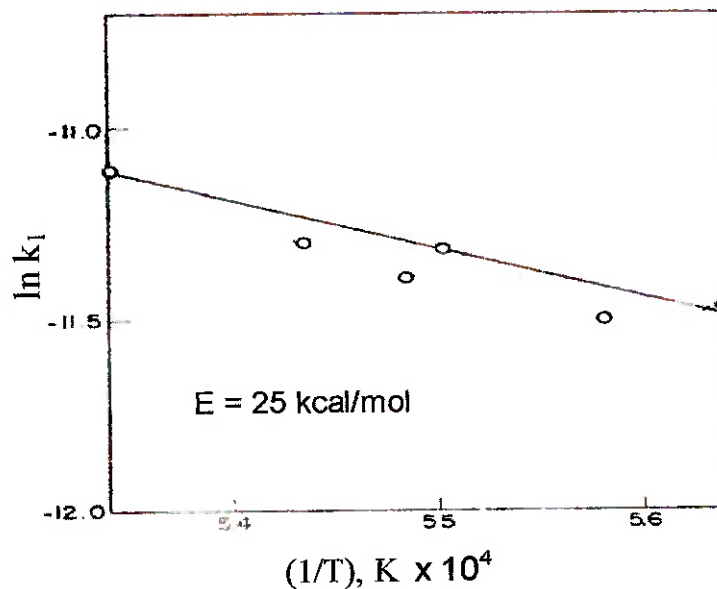


Figura16. Determinação da energia de ativação para a reação $O^{2-} = \underline{O} + 2e^-$.⁽⁵¹⁾

A inclinação das retas, é igual $-E/R$ ^(52,53).

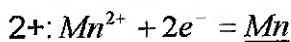
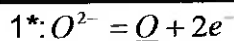
O valor da energia de ativação encontrado foi de 25 kcal, e segundo o autor⁽⁵¹⁾ este dado, não permite tirar nenhuma conclusão a respeito do mecanismo, pois é alta para a difusão na fase metálica, e baixa para a difusão do manganês na escória.

Estudou-se⁽⁵¹⁾ também, a influencia da variação da razão entre o volume de metal e de escória, na cinética de redução do MnO. A Tabela 15 mostra os

valores de k e de D/δ determinados através da aplicação dos modelos das equações de velocidade desenvolvidos.

Tabela 15. Efeito da altura do metal e da escória nos parâmetros D/δ e k , para a redução do MnO pelo carbono dissolvido no baho.⁽⁵¹⁾

Altura da Escória (cm)	Altura do Metal (cm)	$D/\delta \cdot 10^4$ (cm/s)				$k_1 \cdot 10^4$ (mol/cm ² .min)	
		Mn	Metal C	O	Escória MnO	1*	2+
1.25	5.0	0.306	0.162	9.9	7.65	37.2	0.188
1.88	2.5	0.076	0.097	8.4	1.90	9.2	0.129
1.88	2.5	0.059	0.087	5.2	1.48	6.7	0.124
2.5	2.5	0.113	0.113	12.1	2.89	13.3	0.113
2.5	2.5	0.096	0.112	7.7	2.45	11.3	0.127
2.5	2.5	0.089	0.099	8.5	2.27	10.6	0.133
2.5	2.5	0.130	0.135	13.4	3.32	15.4	0.139
3.12	2.5	0.141	0.126	14.3	3.62	16.8	0.112
3.12	2.5	0.101	0.105	7.8	2.59	11.6	0.144
3.12	2.2	0.077	0.122	19.8	1.90	8.6	0.099
3.12	1.88	0.129	0.128	19.6	3.30	14.6	0.082
3.12	1.56	0.085	0.099	9.4	2.21	9.9	0.128
5.0	1.25	0.072	0.095	22.4	1.83	7.2	0.083



Como os valores de k e de D/δ não devem mudar com a variação da razão entre o volume de metal e de escória, e com os resultados dos ensaios de agitação do banho, o autor⁽⁵¹⁾ considerou reforçada a teoria de controle por reação química, já que as menores variações ocorreram para a difusão do carbono e para a reação: $O^{2-} = \underline{O} + 2e^-$.

Através da variação do teor de carbono no banho e do MnO na escória, chegou-se a conclusão, que o mecanismo controlador é a reação $O^{2-} = \underline{O} + 2e^-$. Isto foi feito de terminando os valores de k e de D/δ . Os valores

de k obtidos para a reação citada, foram os que menos variaram.

Oesters e Xie⁽⁵⁴⁾ estudaram a cinética de transferência de massa do manganês e do silício em diferentes escórias contendo MnO e determinaram o coeficiente de transferência de massa para várias situações, que são mostrados na Tabela 16.

Tabela 16. Coeficiente de transferência de massa do MnO em diferentes escórias⁽⁵⁴⁾

Vazão do Gás através da escória (l/h)	Coeficiente de Transferência de Massa - $\beta_{\text{MnO}} \cdot 10^3$ (cm/s)		
	Escória 1*	Escória 2**	Escória 3***
1.6	7.8	7.8	6.8
3.0	9.03	9.3	7.6

* CaO- MgO- MnO- SiO₂ ** MgO- MnO- SiO₂ *** MgO- MnO- Al₂O₃

Turkdogan⁵⁵ estudou a redução do MnO pelo carbono e pelo silício dissolvido no banho em condições que simulavam a operação de um alto-forno determinando o equilíbrio da reação através da variação da constante de equilíbrio. No primeiro caso o equilíbrio é atingido após 20 horas e no segundo depois de cinco horas.

Tarby e Pilbrook⁽⁵⁶⁾ estudaram a redução do MnO em escórias silicatadas pelo ferro líquido saturado em carbono usando cadinhos de grafite. A faixa de temperatura usada, foi de 1440°C a 1575°C. A faixa de composição da escória é mostrada na Tabela 17.

Tabela 17. Faixa de composição das escórias usadas⁽⁵⁶⁾.

%CaO	%Al ₂ O ₃	%SiO ₂	%MnO
48,2 a 48,7	39,9 a 40,4	7,88 a 7,96	1,4 a 4

A variação do teor de MnO na escória, para diferentes teores de MnO iniciais em diferentes temperaturas, é mostrada na Figura 17.

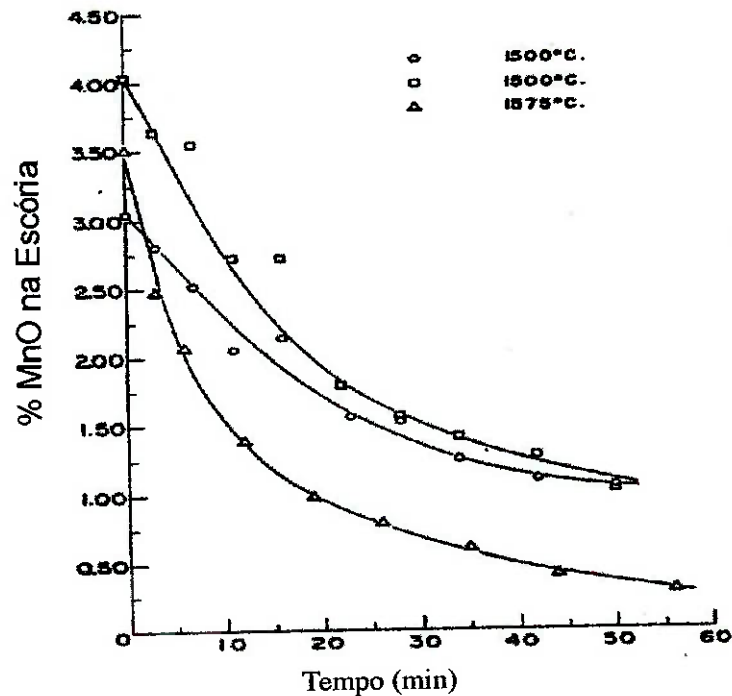
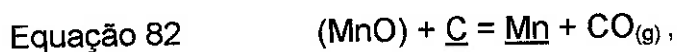


Figura 17. Variação do teor de MnO com o tempo no sistema escória-metal-grafite para diferentes teores de MnO iniciais, nas temperaturas de 1500°C e 1575°C⁽⁵⁶⁾.

Os autores⁽⁵⁶⁾ sugerem a que a redução do MnO neste sistema ocorre segundo a seguinte reação:



e concluíram que o mecanismo controlador é a difusão do MnO na escória.

Um estudo semelhante foi feito por Promfet e Grieveson⁽⁵⁷⁾, também usando cadinho de grafite a 1450°C. O banho foi de ferro saturado em carbono.

A Tabela 18, mostra as condições dos ensaios.

Tabela 18. Faixa de composição do MnO e do SiO na escória, da massa do banho e da escória e do diâmetro dos cadinhos usados.⁽⁵⁷⁾

%MnO	%SiO ₂	Massa da escória (g)	Diâmetro do cadinho (mm)	Massa do banho (g)
1,96 a 8	45 a 64	10 a 56	19 e 31,8	35 a 98

O restante da escória é CaO e Al₂O₃.

Os autores supõem inicialmente, que a reação de redução do MnO pode ser representada pela reação global:



A Figura 18⁽⁵⁷⁾ mostra a variação do teor de MnO em função do tempo para uma escória com 45% de sílica.

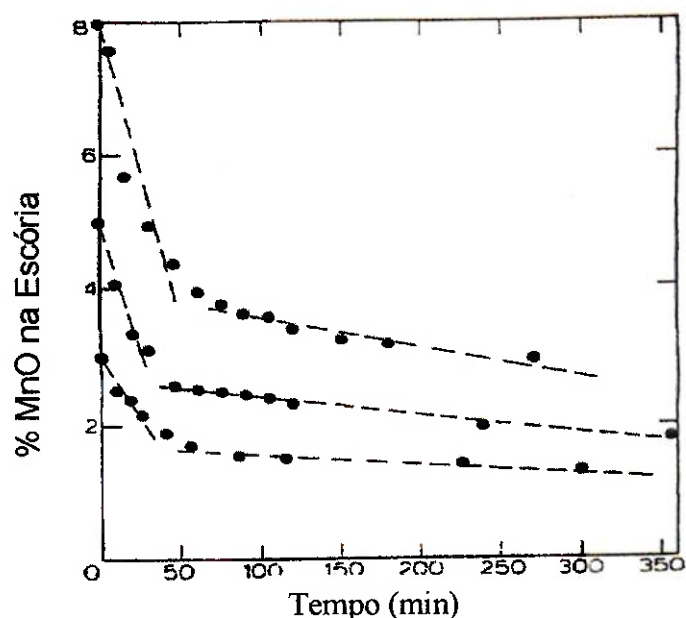


Figura 18. Efeito do teor de MnO inicial na escória, na redução do MnO em uma escória formada por MnO, SiO₂, CaO e Al₂O₃ a 1450°C⁽⁵⁷⁾.

Pela observação da Figura 18 os autores⁽⁶⁷⁾ afirmam que a redução do MnO ocorre em dois estágios diferentes, sendo um rápido e outro mais lento. Foram feitos ensaios variando a pressão interna do forno onde se processava as reações, e constatou-se uma maior evolução de CO a medida que aumentava a pressão interna. A Figura 19, mostra os resultados destes ensaios onde se variou pressão interna do forno, e mediu-se a variação da porcentagem de MnO e FeO da escória. Nota-se que a quantidade de FeO na escória, aumenta a medida que diminui a pressão do forno, enquanto que a redução do MnO não é afetada.

Os autores afirmam então, que a redução do MnO no estágio rápido é causada uma forte evolução de CO, e mesmo que a reação expressa pela Equação 82, ocorra, ela não pode ser controladora do processo, pois neste caso, um aumento na pressão ambiente, deveria aumentar a quantidade de FeO na escória. Constataram também uma maior evolução de CO a medida que a pressão do forno é aumentada, o que descarta que as reações representadas pela Equação 83 e Equação 84, sejam controladoras do processo.



Os autores concluíram então que mesmo que as reações acima ocorram, o processo controlador da redução do MnO no estágio rápido, é o transporte de massa do manganês na escória, que é afetado pela agitação do

banho provocada pela evolução de CO.

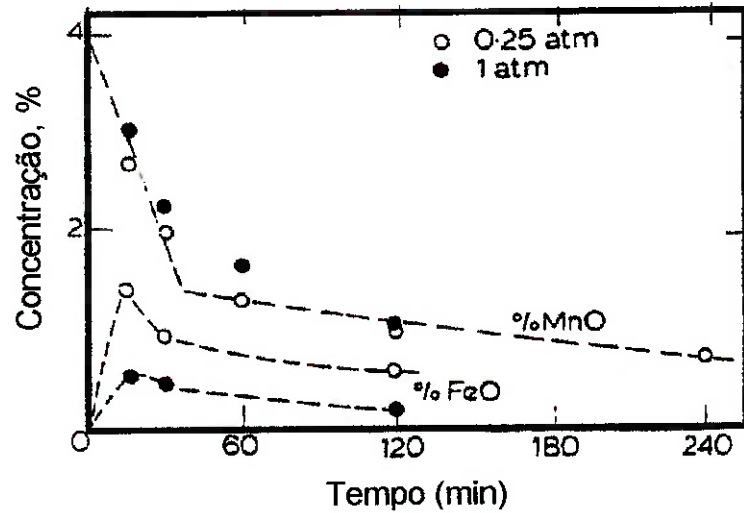


Figura 19. Efeito da pressão ambiente na redução do MnO e do FeO⁽⁵⁷⁾.

Foi desenvolvido o seguinte equacionamento para a velocidade da reação⁽⁵⁷⁾:

Equação 85
$$\frac{d\%MnO}{dt} = \frac{D}{\delta h_{sl}} (\%MnO - MnO_i)$$

Admitindo-se o equilíbrio na interface, tem-se:

Equação 86
$$(\%MnO_i) = K_e [\%Mn]$$

Por um balanço de materiais se obtém:

Equação 87
$$[\%Mn] = Q(\%MnO_0 - \%MnO)$$

K_e pode ser expresso como:

$$\text{Equação 88} \quad K_e = \frac{\%MnO_e}{\%Mn_e} = \frac{\%MnO_e}{Q(\%MnO_0 - \%MnO_e)}$$

Substituindo a Equação 86, Equação 87 e Equação 88 na Equação 85 vem:

$$\text{Equação 89} \quad \frac{d\%MnO}{dt} = \frac{D}{\delta h_{sl}} \frac{\%MnO_0}{(\%MnO_0 - \%MnO_e)} [\%MnO - \%MnO_e]$$

Integrando tem-se:

$$\text{Equação 90} \quad \frac{Dt}{\delta} = h_{sl} \frac{(\%MnO - \%MnO_e)}{\%MnO_0} \int_0^t \frac{d\%MnO}{[\%MnO - \%MnO_e]}$$

$$\text{Equação 91} \quad \frac{Dt}{\delta} = h_{sl} \frac{(\%MnO - \%MnO_e)}{\%MnO_0} \ln \left(\frac{\%MnO - \%MnO_e}{(\%Mn)_0 - \%MnO_e} \right)$$

Sohn, Chen e Jung⁽⁵⁸⁾, estudaram a cinética de redução do MnO em escórias por ligas de Fe-C-Si, em cadinhos de MgO. A massa do banho usado foi de 400 g, e da escória 40 g, para temperaturas entre 1773 K a 1873 K.

A Tabela 19 e a Tabela 20 mostram as faixas de composição da escória e do metal usados.

Tabela 19. Faixa de composição da escória⁽⁵⁸⁾.

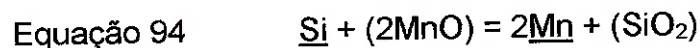
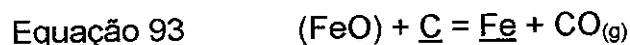
%Cão	%SiO ₂	%MgO	%MnO	%FeO	%CaF	B*
30,16	11,04 a	5,08 a	13,85 a	5,17 a	4,79 e	1,38 a
a 52,9	31,16	12,86	15,71	25,83	4,92	4,26

$B^* = (CaO) + MgO/SiO_2$

Tabela 20. Faixa de composição do metal⁽⁵⁸⁾.

%C	%Mn	%Si
0 a saturado	0 e 0,3	0 a 0,55

A redução do MnO na escória, neste sistema, pode ocorrer de acordo com as seguintes reações:



Os autores assumem que para reações que ocorrem em temperaturas acima de 1700 K, em processos de fabricação de aço, a reação química na interface é rápida, e o processo é controlado por transporte de massa.

A velocidade de transferência do MnO da escória até a interface (N_{MnO}^S , em mol/s), e a velocidade de transferência do manganês do metal até a interface (N_{MnO}^m , em mol/s) podem ser dadas por:

Equação 95 $N_{MnO}^S = A.k_s.(C_{MnO}^b - C_{MnO}^i)$

$$\text{Equação 96} \quad N_{Mn}^m = A.k_m.(C_{MnO}^i - C_{MnO}^b)$$

onde:

A = área da interface (cm^2),

k_s e k_m = coeficiente de transferência de massa na escória e no metal respectivamente (cm/s),

C^i = concentração na interface (mol/cm^3), e

C^b = concentração no metal ou na escória (mol/cm^3).

Escrevendo as equações em termos de porcentagem em peso:

$$\text{Equação 97} \quad N_{MnO}^s = A.k_s \cdot \frac{\rho_s}{M_{MnO}} \left\{ (MnO)^b - (MnO)^i \right\} \frac{1}{100}$$

$$\text{Equação 98} \quad N_{Mn}^m = A.k_m \cdot \frac{\rho_m}{M_{Mn}} \left\{ [Mn]^i - [Mn]^b \right\} \frac{1}{100}$$

onde:

(MnO) = % de MnO na escória,

$[Mn]$ = % de manganês no metal,

ρ_s = densidade da escória (g/cm^3),

ρ_m = densidade do metal (g/cm^3),

M_{MnO} = Peso molecular do MnO, e

M_{Mn} = Peso atômico Mn.

A velocidade de transferência de MnO foi considerada como sendo:

$$\text{Equação 99} \quad FN_{MnO}^S = N_{Mn}^S$$

Substituindo na Equação 97:

$$\text{Equação 100} \quad N_{Mn}^S = A.k_s.F \cdot \frac{\rho_s}{M_{MnO}} \left\{ (MnO)^b - (MnO)^i \right\} \frac{1}{100}$$

onde:

$$\text{Equação 101} \quad F = \frac{M_{Mn}.W_s}{M_{MnO}.W_m}$$

onde:

W_s = massa da escória (g), e

W_m = massa do metal líquido (g).

As concentrações de equilíbrio $(MnO)^i$ e $[Mn]^i$ podem ser calculadas pela razão de distribuição L_{Mn} :

$$\text{Equação 102} \quad L_{Mn} = (MnO)^i / [Mn]^i$$

Removendo $[Mn]^i$, e usando a Equação 98 e a Equação 89, tem-se:

$$\text{Equação 103} \quad N_{Mn}^m = A.k_m \cdot \frac{\rho_m}{M_{Mn}} \left(\frac{(MnO)^i}{L_{Mn}} - [Mn]^i \right) \frac{1}{100}$$

Eliminando $(MnO)^i$ a partir da Equação 100 e da Equação 103, e definindo $k_s' = k_s \rho_s$ e $k_m' = k_m \rho_m$ como sendo os coeficientes de transferência

de massa aparentes:

$$\text{Equação 104} \quad N_{Mn}^m = \frac{A \cdot k'_m}{100 \cdot M_{Mn}} \left(\frac{(MnO)^b}{L_{Mn}} - \frac{100 \cdot N_{Mn}^s \cdot M_{MnO}}{L_{Mn} \cdot A \cdot k'_s \cdot F} - [Mn]^b \right)$$

Considerando que $N_{Mn}^m = N_{Mn}^s = N_{Mn}$, cujo valor é dado por:

$$\text{Equação 105} \quad N_{Mn} = \frac{A}{100} \left\{ \frac{\frac{(MnO)^b}{L_{Mn}} - [Mn]^b}{\frac{M_{Mn}}{k'_m} + \frac{1}{k'_s} \frac{M_{MnO}}{L_{Mn} \cdot F}} \right\}$$

N_{Mn} pode ser expresso também por:

$$\text{Equação 106} \quad N_{Mn} = \frac{V_m \cdot \rho_m}{M_{Mn}} \frac{d[Mn]}{dt} \frac{1}{100}$$

onde:

V_m = volume do metal líquido (cm³).

A Equação 105 pode ser escrita como:

$$\text{Equação 107} \quad \frac{d[Mn]}{dt} = \frac{A}{V_m} \cdot k_t \cdot \left\{ \frac{(MnO)^b}{L_{Mn}} - [Mn]^b \right\}$$

$$\text{Equação 108} \quad \frac{1}{k_t} = \frac{1}{k_m} + \frac{\rho_m \cdot M_{MnO}}{k'_s \cdot L_{Mn} \cdot M_{Mn} \cdot F}$$

Os autores consideram que os valores do coeficiente de transferência de massa global k_t , e o coeficiente de distribuição L_{Mn} , não podem ser medidos experimentalmente pois não se tem dados de concentração na interface. Estes

foram determinados através do modelo desenvolvido. O coeficiente de transferência de massa na escória é determinado a partir do coeficiente de transferência de massa global e a razão de distribuição, assumindo que a transferência de massa no metal é rápida. E como a densidade da escória varia com sua composição assumiu-se que o coeficiente de transferência de massa aparente na escória k'_s , é definido como o produto do coeficiente de transferência de massa na escória k_s , e a densidade da mesma.

A Figura 20⁽⁵⁸⁾, mostra a variação do coeficiente de transferência de massa global k_t , o coeficiente de distribuição L_{Mn} , e o coeficiente de transferência de massa aparente na escória ($k'_s = k_s \rho_s$).

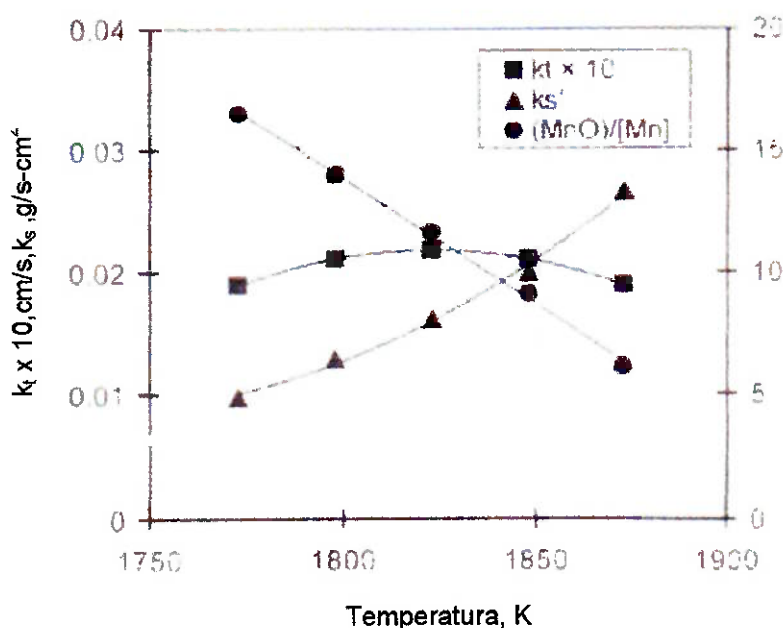


Figura 20. Efeito da temperatura em k_t , k'_s e L_{Mn} ⁽⁵⁸⁾.

Pela Figura 20 nota-se que L_{Mn} diminui linearmente com o aumento da

temperatura. O coeficiente de transferência de massa aparente na escória k'_s (que foi calculado pela Equação 108, desprezando o termo $(1/k_m)$, aumentou com o aumento da temperatura. Porém, não houve variação no coeficiente de transferência de massa global k_t .

Os autores atribuem este comportamento, ao fato de a fluidez da escória aumenta com a temperatura, o que aumenta coeficiente de transferência de massa na escória. Entretanto coeficiente de transferência de massa no metal diminui, o que faz com que o coeficiente de transferência de massa global tenha valores similares em altas temperaturas.

Shibata et al⁽⁵⁹⁾, estudaram a cinética de redução do MnO em escórias, por ligas de ferro carbono, em cadinhos de alumina, na faixa de temperatura de 1450 a 1550°C.

As faixas de composições iniciais da escória e do metal são apresentadas na Tabela 21 e Tabela 22.

Tabela 21. Faixa de composição inicial da escória⁽⁵⁹⁾

%CaO	%SiO ₂	%MnO	%FeO	%CaF ₂
18,2 a 39,0	19,3 a 42,8	20,6 a 41,8	2,0 a 29,7	4,7 a 18,4

Tabela 22. Faixa de composição inicial do metal⁽⁵⁹⁾.

%C	%P	%Si	%Mn	%S
3,02 a 3,87	0,081 a 0,097	0,163 a 0,382	0,004 e 0,033	0,069 a 0,113

Os autores⁽⁵⁹⁾ assumiram que a redução do MnO é controlada por transporte de massa na escória e no metal. Baseado nisto, definiram a razão

de distribuição interfacial entre o MnO e o manganês no banho (L_{Mn}^i), como sendo:

$$\text{Equação 109} \quad L_{Mn}^i = \frac{(\%MnO)^i}{[\%Mn]^i} = B_{Mn} a_O^i$$

onde:

B_{Mn} = constante de equilíbrio, e

a_O^i = atividade do oxigênio na interface.

A velocidade de transporte do manganês através da interface foi deduzida, assumindo que o coeficiente de transferência de massa do manganês é igual, tanto no metal quando na escória.

A equação proposta pelos autores é:

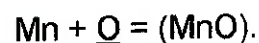
$$\text{Equação 110} \quad -\frac{d[\%Mn]}{dt} = \frac{Ak_{Mn}}{W_m} \{[\%Mn]L_{Mn}^i - (\%MnO)\}$$

onde:

W_m = peso do metal,

A = área da interface(cm^2), e

k_{Mn} = coeficiente de transferência de massa global do manganês($\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$) na reação:



Este coeficiente é dado pela equação:

Equação 111

$$\frac{1}{k_{Mn}} = \frac{L_{Mn}^i}{k_m \rho_m} + \frac{1}{k_s \rho_s}$$

onde:

ρ_s = densidade da escória (g/cm^3),

ρ_m = densidade do metal (g/cm^3), e

k_s e k_m = coeficiente de transferência de massa na escória e no metal respectivamente (cm/s).

2. OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho são:

- determinar a influência dos seguintes parâmetros na velocidade de redução do MnO pelo carbono sólido na escória e pelo carbono dissolvido no banho :
 - temperatura,
 - teor de manganês do banho,
 - basicidade e teor de MnO da escória,
 - volume do banho e da escória,
 - granulometria do grafite.

- isolar as reações pelo carbono dissolvido e pelo carbono sólido, comparando a participação de cada uma na redução do MnO em um processo de fabricação de ferro-manganês por fusão-redução.

3. METODOLOGIA

Para atender aos objetivos propostos nesta pesquisa, foi executado um conjunto de ensaios, que pode ser dividido em 3 grupos :

- DISSOLUÇÃO DO CARBONO EM LIGAS Fe-Mn
- REDUÇÃO DO MnO PELO CARBONO DISSOLVIDO NO BANHO
- REDUÇÃO DO MnO PELO CARBONO SÓLIDO NA ESCÓRIA.

A seguir será feita uma descrição dos materiais e as metodologias usadas em cada um dos grupos de ensaios realizados.

3.1. DISSOLUÇÃO DO CARBONO EM LIGAS Fe-Mn.

Estes ensaios foram feitos com o objetivo de se conhecer o teor de “saturação” de carbono no banho e também conhecer os tempos necessários para que haja “saturação” em carbono para os diferentes teores de Mn iniciais usados nos ensaios de redução.

O banho foi preparado com os seguintes materiais:

- Ferro em pó, produzido por redução com hidrogênio, com pureza acima de 99,9% da marca Nuclear,
- Manganês eletrolítico, com pureza acima de 99,9% da marca Nuclear,

Os materiais formadores do banho foram pesados de modo que o banho tivesse sempre 200 g .

Estes ensaios, foram os primeiros a serem realizados, e ainda não havia sido adquirido o forno tubular usado nos ensaios de redução do MnO, por isto foi usado outro aparato, que é mostrado na Figura 21.

O sistema consiste de um susceptor de grafite, com tampa também de grafite, onde foi colocado o cadinho de grafite e posteriormente, neste cadinho foi carregado o banho metálico. A tampa possui entrada para termopar, injeção de argônio, e uma abertura para carregamento de material e retirada de amostras. Os cadinhos, suscepto e tampa foram fabricados através da usinagem de tarugos fornecidos pela Egyper. O grafite foi o mesmo usado na fabricação dos cadinhos para a realização dos ensaios de redução do MnO, cujas características serão descritas posteriormente. O aquecimento foi feito por um forno de indução INDUCTOTHERM, modelo VIP-PT 100, de potência 30 kW e 9 kHz de frequência. As dimensões do cadinho e do suscepto de grafite são descritos a seguir:

Susceptor

- altura externa: 15 cm,
- altura interna: 14 cm,
- diâmetro externo: 10 cm, e
- diâmetro interno: 8 cm

➤ **Cadinho**

- altura externa: 10 cm,
- altura interna: 9 cm,

- diâmetro externo: 6 cm, e
- diâmetro interno: 4 cm.

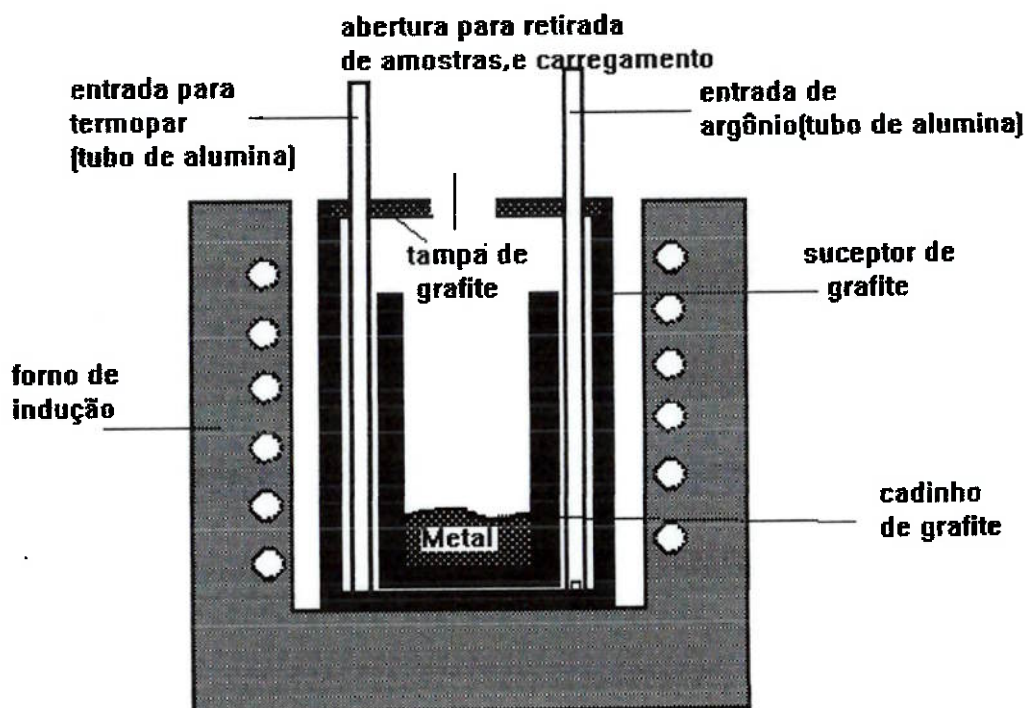


Figura 21 . Arranjo experimental usado nos ensaios de dissolução de carbono pelo banho.

As medidas de temperatura foram feitas através de um termopar tipo B posicionado na base do cadinho. Como o campo magnético gerado pelas bobinas do forno de indução afeta a medida gerada pelo termopar, a temperatura considerada real, foi a medida quando o forno era desligado.

A temperatura foi controlada através do aumento ou diminuição da potência do forno, conseguindo uma precisão de mais ou menos 10°C.

Inicialmente, o cadinho de grafite sem o banho foi colocado no interior do susceptor de grafite. O sistema foi fechado com a tampa de grafite através de

massa refratária, e inseridos então o termopar e o tubo de alumina para injeção de argônio. Foi usado argônio comercial na vazão de 3 NL/min.. Este conjunto foi colocado no interior do forno de indução e o forno ligado. Quando foi atingida a temperatura de trabalho foi carregado o ferro e o manganês em pó. As temperaturas de trabalho foram 1600°C, 1550°C e 1500°C. Depois da fusão do banho foram retiradas amostras usando tubos à vácuo. Nos ensaios 5 e 15 foram retiradas amostras em vários intervalos de tempo até 40 minutos. Estes ensaios tiveram o objetivo de determinar o tempo de “saturação” da liga em carbono. Nos outros ensaios só foram retiradas amostras nos tempos de 30 a 40 minutos após a fusão do banho. Os ensaios feitos são mostrados na Tabela 23.

Tabela 23 . Ensaios feitos para determinar o teor de “saturação” de carbono em ligas de Fe-Mn.

Ensaio	Temperatura (°C)	%Mn inicial
D1	1600	5
D2		10
D3		11
D4		15
D5		42
D6		43
D7		62
D8		65
D9	1550	10
D10		11
D11		42
D12		43
D13		62
D14		65
D15	1500	10
D16		11
D17		42
D18		43
D19		62
D20		65

3.2. REDUÇÃO DO MnO PELO CARBONO DISSOLVIDO NO BANHO

Nesta série de ensaios foi estudada a redução de MnO pelo carbono contido em ligas de ferro-manganês líquidas saturadas em carbono. Basicamente o que foi feito foi fundir-se primeiro a liga de ferro contendo manganês, aguardar alguns minutos para a saturação em carbono nessa liga, pois o cadinho usado era de grafite e após esse intervalo se adicionava o MnO que era então reduzido.

Por sua vez, esta série pode ser dividida em duas partes: na primeira usou-se MnO de alta pureza e na segunda usou-se finos de minério de manganês pirolusítico.

3.2.1. Redução de MnO de Alta Pureza

Banho metálico

O banho foi preparado com os seguintes materiais:

- Ferro em pó, produzido por redução com hidrogênio, com pureza acima de 99,9% da marca Nuclear,
- Manganês eletrolítico, com pureza acima de 99,9% da marca Nuclear,
- Carbono grafite em pó (o mesmo usado nos cadinhos de grafite), fornecido pela Egyper com pureza de 99,9%:

Durante os ensaios preliminares, não apontados neste texto, observou-se que após a fusão da carga partículas de carbono em ficavam sobre o banho. Isso ocorreu, porque no princípio todo o carbono necessário para a saturação

da liga era adicionado junto com a carga sólida no cadinho. Entretanto durante a fusão também ocorria a dissolução do carbono do cadinho no banho. Para evitar esta presença de carbono na superfície do banho, carregou-se apenas a metade do carbono necessário para a saturação, assim o restante para a saturação foi fornecido pelo cadinho. A concentração de carbono para a saturação da liga fundida já havia sido determinada na série anterior.

A quantidade de banho usada nestes ensaios foi de 200 gramas, exceto nos ensaios feitos para estudar a influência do volume do banho na redução do MnO. Nestes casos, foram usados também banhos com 300 e 400 gramas.

As composições iniciais do banho foram preparadas para que tivessem o teor de Mn final próximo ao das ligas de Fe-C-Mn comerciais. (aço Hadfield, que possui de 12 a 13% de Mn; Fe-Mn 45% e Fe-Mn 75%).

Foram usados, banhos com quatro composições diferentes:

- I. Ferro saturado em carbono, com 0% de Mn
- II. Ferro saturado em carbono, com 10% de Mn,
- III. Ferro saturado em carbono, com 40% de Mn, e
- IV. Ferro saturado em carbono, com 70% de Mn.

Óxido de Manganês

O MnO foi fornecido pela Eletro Manganês, em um lote de 7kg, com granulometria entre 100 e 60 mesh.

Este MnO foi especialmente fabricado para este estudo. Usou-se MnO₂ eletrolítico ao invés de minério com matéria prima para se obter o MnO. O lote

recebido foi homogeneizado por duas horas e quarteado fornecendo lotes menores que foram novamente quarteados até os tamanhos das amostras usadas nos ensaios.

A Tabela 24 mostra a composição química do MnO. Todas as composições químicas neste trabalho são expressão em porcentagem em peso.

Tabela 24 . Composição química do MnO usado.

%MnO	%FeO	%Silica	Ca+Mg(ppm)
97,80	1,00	1,20	200

A Figura 22 mostra um difratograma do MnO usado.

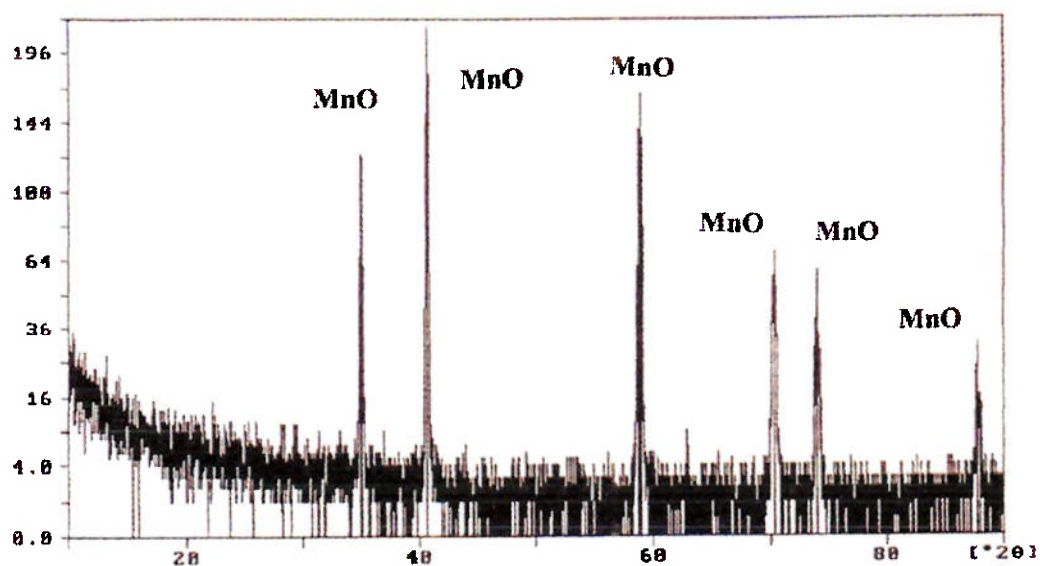


Figura 22. Difratograma do MnO usado.

Durante o carregamento do óxido havia uma queda na temperatura do cadinho. Foi necessário então colocar o mínimo possível de óxido para minimizar esse efeito. Entretanto era preciso garantir que a escória cobrisse

toda a superfície do banho por um período de tempo que permitisse a retirada de amostras.

Assim, a quantidade de MnO que seria carregada no forno foi determinada em ensaios preliminares. Estes ensaios, consistiam no carregamento de uma determinada quantidade de MnO a 1600°C no forno. Visualmente, observava-se durante trinta minutos (que foi o tempo determinado para a duração dos ensaios), se existia MnO cobrindo toda a superfície do banho.

Adotou-se 33 gramas de MnO como medida padrão, pois foi a quantidade mínima necessária para garantir que a superfície do banho ficasse sempre coberta pelo óxido durante todo o decorrer do ensaio (em todos os ensaios realizados não houve total redução do MnO carregado), causando a menor queda possível de temperatura depois do carregamento do óxido para dentro do cadinho que já estava no interior do forno. Para esta quantidade de MnO, a queda de temperatura foi desprezível.

Aparato experimental

O aparato experimental usado, constituiu basicamente de 3 partes:

- Bancada de aço para acondicionar o forno e periféricos,
- Forno tubular com sistema de aquecimento por resistências de di-siliceto de molibdênio, marca Lindberg/Blue, com temperatura máxima de 1700°C, e controlador proporcional programável para velocidades de aquecimento de até 50°C/minuto,

- Retorta vertical ou câmara de reação com flanges nas extremidades inferior e superior.

A bancada teve que ser projetada para servir de apoio para o forno tubular, controlador, retorta e flanges, além de permitir a movimentação, observação do cadinho e admissão e retirada de material. Uma foto desta bancada contendo o forno e seus periféricos é mostrado na Figura 23.



Figura 23. Fotografia da bancada de trabalho

O forno e o controlador ficaram localizados na parte central da bancada na plataforma de trabalho há cerca de 1,20m de altura. Foi necessário fazer esta elevação do piso de trabalho para permitir a entrada de gases pela parte inferior do forno. O piso de trabalho possui um furo central que deve ser alinhado ao do forno tubular para permitir que a retorta de alumina seja acessível por baixo desta plataforma.

Para fixar o tubo de alumina, foram instalados dois sistemas de trilhos;

um na parte superior, e outro na parte inferior. No sistema de trilhos na parte inferior, foi instalada uma flange de aço inoxidável, que efetivamente apoia o tubo de alumina. Esta flange, permite a vedação da câmara interior através de anel de borracha e possui duas entradas para admissão de gases para dentro da retorta de alumina e uma entrada para um par termoeletrico. Apoiado nesta tampa, e dentro do tubo de alumina, fica um tarugo de grafite de 40 cm de altura, que serve de apoio para os cadinhos, e cujo topo, está no começo da zona quente do forno. O termopar entra pela flange inferior e passa através do tarugo de grafite até encostar na parte inferior do cadinho.

No sistema de trilhos superior, foi instalada uma outra flange de aço inoxidável, com o mesmo sistema de vedação. Esta flange além de manter o tubo de alumina centrado, possui encaixes que permitem a instalação de válvulas de acesso á orifícios de observação, amostragem e carregamento.

A Figura 24 mostra um esquema da retorta, com as adaptações feitas.

Devido ao termopar do forno, estar posicionado do lado de fora do tubo de alumina, e o cadinho dentro, podia ocorrer uma diferença de temperatura entre a marcada no registrador forno, e a temperatura real no cadinho. Para confirmar isto, um termopar tipo B, foi posicionado na base do cadinho, e a temperatura marcada por um registrador digital. Foi constatado, que na faixa entre 1600°C e 1500°C, existe uma diferença de 20°C a mais, na temperatura marcada pelo registrador do forno.

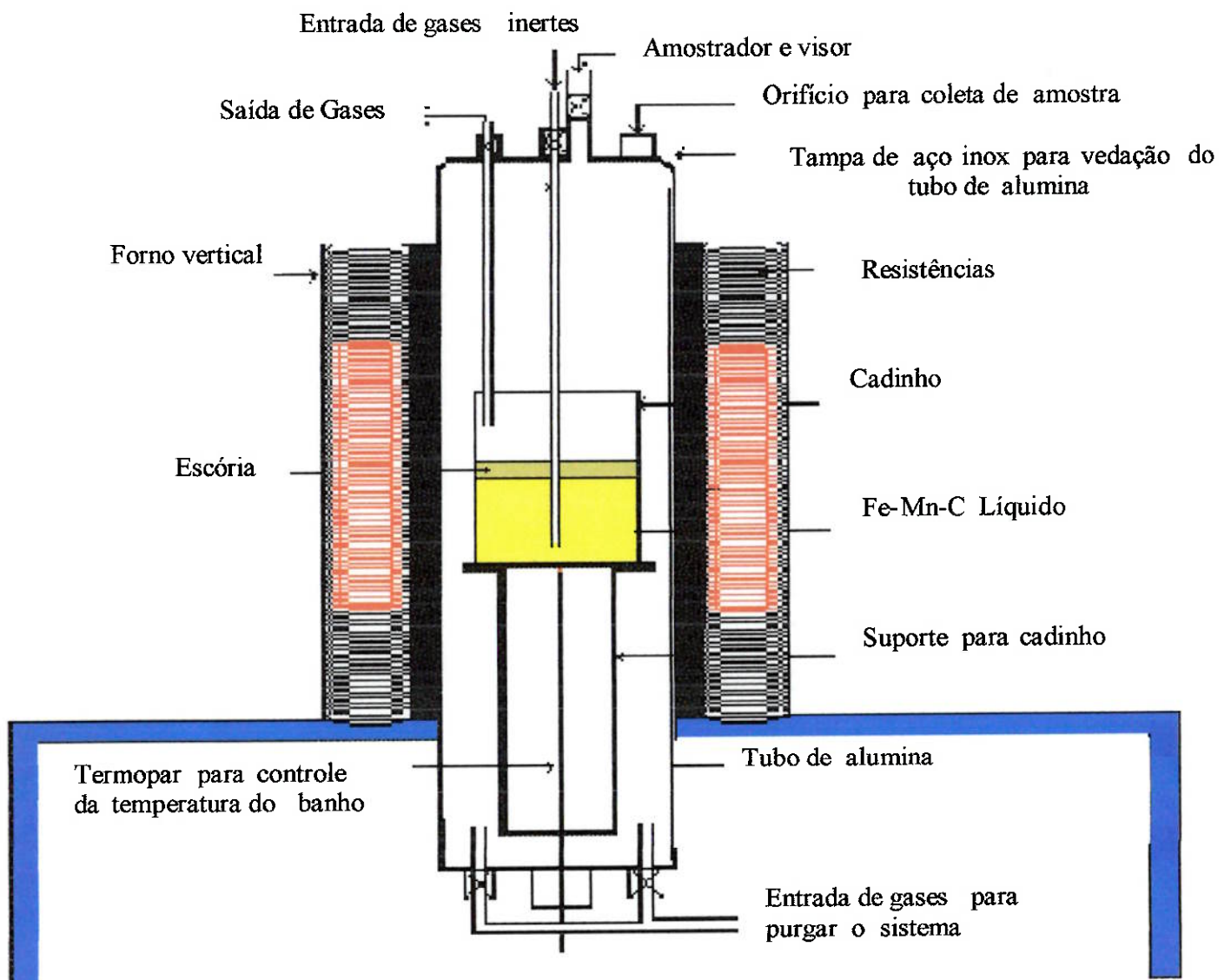


Figura 24 . Esquema do forno e câmara de reação.

O mesmo termopar citado no item anterior, foi usado para determinar a localização e a extensão da zona quente do forno (apresentada em vermelho). Neste caso, houve coincidência com os dados fornecidos pelo fornecedor. A região do forno de temperatura uniforme, possui 13 centímetros de comprimento, e começa no local onde fica o topo do suporte de cadinhos.

Nos ensaios feitos para estudar a redução do MnO pelo carbono dissolvido foram usados cadinhos de grafite. Estes cadinhos foram fabricados através da usinagem de tarugos fornecidos pela Egyper. As características do grafite usado, são mostradas na Tabela 25.

Tabela 25. Características físicas do grafite usado na confecção dos cadinhos

Propriedades Médias Típicas	Valores
Densidade (g / cm ³)	1,80
Resistência Específica ($\mu\Omega\text{m}$)	1,40
Tensão de Flexão (kgf / cm ²)	600
Tensão de Compressão (kgf / cm ²)	1.000
Limite de Resistência à Tração (kgf / cm ²)	350
Módulo de Young (kgf / mm ²)	1.100
Dureza (Shore D)	53
Coefficiente de Expansão Térmica 20 °C – 100 °C ($10^{-6} / ^\circ\text{C}$)	4,70
Condutibilidade Térmica (kcal/mh°C)	80
Porosidade (%)	14

O grafite usado possui uma pureza de 99,9%, sendo o total nominal das cinzas menor que 100 ppm.

As dimensões dos cadinhos foram as seguintes:

- altura externa: 10 cm
- altura interna: 9 cm
- diâmetro externo: 6 cm
- diâmetro interno: 4 cm

Ensaio

Nesta série de ensaios foi estudada a influência dos seguintes parâmetros na cinética de redução do MnO:

- Concentração de Mn inicial no metal,
- Massa ou volume do banho, e
- Temperatura do banho.

Os ensaios foram realizados usando-se os procedimentos descritos a seguir:

Antes de serem pesados, estes materiais (assim como o MnO) ficavam em uma estufa a 120°C, para retirar a umidade.

Depois de pesados, os componentes do banho foram misturados por uma hora em homogeneizador rotativo de porcelana, e carregados no cadinho de grafite.

Antes da inserção do cadinho na câmara de reação iniciou-se a injeção de argônio de pureza comercial através da flange inferior na vazão de 4NL/minuto, a fim de evitar que o apoio de cadinhos oxidasse. Este procedimento foi realizado durante todo o tempo em que duraram os ensaios para fazer com que a atmosfera no interior do forno se mantivesse inerte, evitando a oxidação do banho, o que realmente aconteceu, pois não foi observada a formação de escória, quando o cadinho estava carregado somente com o banho metálico.

O carregamento do cadinho de grafite, com o banho sólido, foi feito e a

flange superior posicionada.

Este carregamento, foi feito através de uma tenaz, pela parte de cima do forno. Depois do forno atingir a temperatura de trabalho (os ensaios foram feitos à 1600°C, 1550°C, e 1500°C), e observado visualmente a fusão do banho, aguardou-se 30 minutos para garantir a saturação do banho em carbono. Em nenhum dos ensaios foi observada a oxidação do banho durante o aquecimento.

Depois disto, o óxido foi carregado através de um tubo de alumina, cuja extremidade inferior, ficava dentro do cadinho de grafite, mas sem tocar o banho. A extremidade superior deste tubo, ficava para fora do tubo de alumina do forno, e através de um funil, foi feito o carregamento.

O tempo de reação passou a ser contato imediatamente após o carregamento. O tempo foi medido usando-se cronômetro de bancada digital.

Amostras de metal foram retiradas nos tempos de 5, 10, 15, 20, 25 e 30 minutos através de amostradores a vácuo. Estas amostras pesavam cada uma aproximadamente 3 gramas. As amostras coletadas foram analisadas por via úmida não instrumentada e por absorção atômica, dependendo do teor do elemento a ser analisado em todos os ensaios deste trabalho.

Ensaio preliminares foram feitos, com o objetivo de se determinar uma forma de amostragem homogênea. Nestes ensaios foi estabelecida a velocidade de introdução dos amostradores no banho, a profundidade dos amostradores no banho e o tempo que os amostradores ficavam em contato com o banho.

Os ensaios feitos são relacionados na Tabela 26 e Tabela 27.

Os ensaios da Tabela 26 foram feitos para calcular a energia de ativação da redução do MnO nas condições descritas, e conhecer o efeito do teor de Mn do banho, na velocidade de redução do MnO.

Tabela 26. Ensaios feitos para estudar a influência do teor de Mn no banho e da temperatura, na cinética de redução do MnO.

Ensaio	Temperatura (°C)	Composição do banho
(1)	1600	Fe-0%Mn
(2)		Fe-10% Mn
(3)		Fe-40% Mn
(4)		Fe-70% Mn
(5)	1550	Fe-0%Mn
(6)		Fe-10% Mn
(7)		Fe-40% Mn
(8)	1500	Fe-0%Mn
(9)		Fe-10% Mn
(10)		Fe-40% Mn

Por sua vez, os ensaios da Tabela 27 foram feitos com objetivo de investigar o efeito da massa, ou volume, do banho na cinética de redução do MnO.

Tabela 27. Ensaios feitos para estudar a influência da massa (ou volume) do banho, na cinética de redução do MnO.

Ensaio	Composição	Temperatura (°C)	Massa do banho(g)
(2)	Fe-10% Mn	1600°C	200
(11)			300
(12)			400
(6)	Fe-10% Mn	1550°C	200
(13)			300
(14)			400
(8)	Fe-10% Mn	1500°C	200
(15)			300
(16)			400

3.2.2. REDUÇÃO DE MnO CONTIDO EM FINOS DE MINÉRIO

Nesta série foram feitos ensaios bastante semelhantes aos de redução de MnO de alta pureza, ou seja, o aparato experimental, os materiais e a forma de preparação do banho metálico bem como os procedimentos gerais de preparação foram os mesmos. A principal alteração foi a fonte de óxido de manganês que no caso foram finos de minério.

Minério de Manganês

O minério de manganês usado, sob a forma de finos, foi fornecido pela Cia.Paulista de Ferro Ligas. A amostra de minério fornecido foi de cerca de 10 kg.

Este material foi, peneirado na faixa granulométrica entre 100 e 80 mesh (0,162mm). Homogeneizado por duas horas em misturador de porcelana sob baixa rotação. Após a homogeneização o material sofreu quarteamentos sucessivos de onde se extraíram as amostras para ensaios e para análise química.

A Tabela 28 mostra análise química em base seca deste material.

Tabela 28. Composição química do fino de minério de Mn usado.

Mn*	Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P	CaO	MgO
42,3	7,8	9,1	12,8	0.07	-	-

*Mn na forma de MnO₂ e Fe na forma de Fe₂O₃

Aparato Experimental

O aparato experimental usado foi exatamente o mesmo descrito para a redução do MnO de alta pureza.

Ensaios

Nesta série de ensaios foi estudada a influência dos seguintes parâmetros na cinética de redução do MnO:

- Concentração de Mn inicial no metal,
- Massa ou volume do banho ,
- Massa ou volume da escória,
- Basicidade da escória e,
- Temperatura do banho.

Para se estabelecer a quantidade de minério a ser adicionada usou-se como critério fixar-se a massa de Mn na fonte de óxido. Assim as 33 gramas de MnO de alta pureza correspondem a 61 gramas de minério. Esta foi então a massa de minério usadas nos ensaios, o que fez com que sobrasse sempre uma quantidade de escória contendo MnO no final dos ensaios.

Porém, nos ensaios feitos para estudar a influência da massa de minério na cinética de redução do MnO, foram usadas massas de 100 g e 150 g.

O carregamento do minério (61 g), fazia com que a temperatura medida no cadinho diminuísse 10°C, o que foi compensado, com um aumento prévio

na temperatura do forno.

Os ensaios indicados na Tabela 29 foram feitos para calcular a energia de ativação da redução do MnO em um minério, nas condições descritas, e conhecer o efeito do teor de Mn do banho na velocidade de redução do MnO.

Tabela 29. Ensaios feitos para estudar a influência do teor de Mn no banho e da temperatura na cinética de redução no MnO usando minério.

Ensaio	Temperatura (°C)	Composição do banho
(17)	1600	Fe-0%Mn
(18)		Fe-10% Mn
(19)		Fe-40% Mn
(20)	1550	Fe-0%Mn
(21)		Fe-10% Mn
(22)		Fe-40% Mn
(23)	1500	Fe-0%Mn
(24)		Fe-10% Mn
(25)		Fe-40% Mn

Foram feitos ensaios, que em conjunto com os ensaios da Tabela 29, tinham o objetivo de estudar a influência do aumento da atividade do MnO na escória, em função do aumento da basicidade, estes ensaios estão apontados na Tabela 30. O valor da basicidade da escória foi calculado pela relação CaO/SiO_2 , tomando como base a sílica do minério. Foram usadas basicidade 1 e 1,5, através da adição de 5,5 e 8,25 g de CaO respectivamente.

Tabela 30. Ensaios feitos para estudar a influência da basicidade da escória, na cinética de redução do MnO.

Ensaio	Basicidade	Temperatura (°C)	Composição do banho
(26)	1	1600	Fe-0% Mn
(27)			Fe-10% Mn
(28)		1550	Fe-0% Mn
(29)			Fe-10% Mn
(30)		1500	Fe-0% Mn
(31)			Fe-10% Mn
(32)	1,5	1600	Fe-0% Mn
(33)			Fe-10% Mn
(34)		1550	Fe-0% Mn
(35)			Fe-10% Mn
(36)		1500	Fe-0% Mn
(37)			Fe-10% Mn

As próximas duas séries de ensaios foram feitas para estudar a influência da massa (ou volume) do banho e da escória, na cinética de redução do MnO usando minério. Os ensaios feitos para estudar a influência da massa do banho, são mostrados na Tabela 31.

Tabela 31. Ensaios feitos para estudar a influência da massa (ou volume) do banho, na cinética de redução do MnO em minério.

Ensaio	Composição	Temperatura (°C)	Massa do banho(g)
(18)	Fe-10% Mn	1600°C	200
(38)			300
(39)			400

A Tabela 32 mostra os ensaios feitos para estudar a influência da massa de escória, na cinética de redução do MnO.

Tabela 32. Ensaios feitos para estudar a influência da massa (ou volume) da escória, na cinética de redução do MnO em minério.

Ensaio	Composição	Temperatura (°C)	Massa de minério(g)
(18)	Fe-10% Mn	1600°C	61
(40)			100
(41)			150

3.3. REDUÇÃO DO MnO PELO CARBONO SÓLIDO NA ESCÓRIA.

Esta série de ensaios, estuda a velocidade de redução do MnO através de partículas de grafite, que foram adicionadas no MnO de alta pureza e no minério. É estudada a influência dos seguintes parâmetros na cinética de redução do MnO:

- Tamanho das partículas de carbono,
- Basicidade da escória,
- Teor de MnO da escória (MnO alta pureza e minério), e
- Temperatura do banho.

Estes ensaios, também podem ser divididos, em duas partes: na primeira foi usado MnO de alta pureza e na segunda usou-se novamente finos de minério pirolusítico.

O procedimento usado, foi análogo ao dos ensaios de redução do MnO pelo carbono dissolvido .As alterações feitas estão relatadas nos parágrafos subsequentes.

Banho Metálico

Para evitar que houvesse redução do MnO, pelo carbono dissolvido no banho, foi usada uma liga de Fe-Mn com teor de Mn igual a 60%, que de acordo com a literatura⁽²²⁾, evita que esta reação ocorra por motivos cinéticos. Os resultados dos ensaios da série de redução pelo banho mostraram o mesmo efeito.

Aparato Experimental

O banho metálico de Fe-Mn saturado em carbono, foi carregado em um cadinho de alumina. Foi usado este cadinho, para evitar que a escória em contato com o cadinho fosse reduzida pelo grafite do cadinho (se o cadinho fosse deste material), embora nos ensaios de redução pelo carbono dissolvido, nos quais foram utilizados cadinhos de grafite, não foi observado desgaste do cadinho na região em que houve contato com a escória.

Os cadinhos de alumina, foram colocados dentro de cadinhos de grafite, adaptados, com um diâmetro interno de 5cm e altura de 13cm, para facilitar o carregamento desde arranjo no forno. Este procedimento foi tomado, para evitar um possível vazamento do banho, caso a cadinho de alumina trincasse por algum motivo. Em nenhum dos ensaios este fato ocorreu.

As dimensões dos cadinhos de alumina, foram as seguintes:

- altura externa: 10,0cm
- altura interna: 9,7cm

- diâmetro externo:4,6cm
- diâmetro interno:4,0cm

Ensaios

O carregamento da fonte de óxido de manganês (MnO de alta pureza ou minério) e do carbono, foi feito de modo que obtivesse uma distribuição o mais uniforme possível do carbono na escória, e o todo carbono estivesse sempre dentro da camada de escória. Por isto, óxido e grafite foram divididos em três partes, que foram carregadas alternadamente. Durante os ensaios não foi observada a segregação de grafite para a superfície do banho.

A quantidade de minério foi estipulada em 150 g. Esta quantidade foi determinada de modo que se tivesse uma altura da camada escória maior que nos ensaios de redução pelo carbono dissolvido, mas que também fosse uma quantidade que não baixasse muito a temperatura do forno, depois do carregamento do minério para dentro do cadinho, que já estava no interior do forno. A queda na temperatura foi então de 30°C, o que foi corrigido aumentando-se a temperatura do forno antes do carregamento. o minério carregado não foi totalmente, sobrando uma certa quantidade de escória contendo MnO em cada ensaio.

Para reduzir todo o minério, a massa de carbono estequiométrico necessária foi de 37 g, e foi usado o mesmo grafite do qual foram confeccionados os cadinhos como fonte de carbono.

Com base na massa de minério, foi calculada a massa de MnO, que

corresponderia a mesma quantidade de Mn. Em 150 g de minério, existem 63 g de Mn. Esta quantidade é equivalente a 83 g de MnO de alta pureza. Nestes ensaios, também, nem todo MnO carregado foi reduzido, sobrando sempre uma certa quantidade no final sobre que cobria todo banho.

Para reduzir todo MnO de alta pureza a massa de carbono estequiométrica necessária, foi 14 g.

A Tabela 33 mostra os ensaios feitos para estudar a influência da temperatura na velocidade de redução do MnO de alta pureza pelo carbono sólido. Estes ensaios foram realizados para se medir as velocidades de reação e a energia de ativação aparente.

Tabela 33. Ensaios para estudar a influência da temperatura na cinética de redução do MnO de alta pureza pelo carbono sólido.

Ensaio	Massa do grafite(g)	Massa do MnO(g)	Temperatura (°C)
(42)			1600
(43)	14	82	1550
(44)			1500

A Tabela 34 mostra os ensaios feitos para estudar a influência da temperatura na velocidade de redução do MnO contido em finos de minério pelo carbono sólido. Analogamente estes ensaios foram realizados para se medir as velocidades de reação e a energia de ativação aparente.

Tabela 34. Ensaios feitos para estudar a influência da temperatura na cinética de redução do MnO em minério pelo carbono sólido.

Ensaio	Massa do Grafite(g)	Massa do minério(g)	Temperatura (°C)
(45)	37	150	1600
(46)			1550
(47)			1500

A Tabela 34 mostra os ensaios, que em conjunto com os ensaios mostrados na Tabela 35 foram feitos com o objetivo de estudar a influência da basicidade da escória na velocidade de redução do MnO pelo carbono sólido. O valor da basicidade também foi calculado pela relação CaO/SiO_2 , tomando como base a sílica do minério. Novamente foram usadas basicidade 1 e 1,5, através da adição de 13,6 e 20,5 g de CaO respectivamente.

Tabela 35. Ensaios feitos para estudar a influência da basicidade na cinética de redução do MnO em minério pelo carbono sólido.

Ensaio	Basicidade	Massa do grafite(g)	Massa do minério(g)	Temperatura (°C)
(48)	1	37	150	1600C
(49)	1,5			

Em todos os ensaios da Tabela 33, Tabela 34 e Tabela 35 a granulometria do grafite foi 0,162mm.

A Tabela 36 mostra os ensaios realizados com o objetivo de estudar a influência da granulometria do grafite na velocidade de redução do MnO.

Tabela 36. Ensaios feitos para estudar a influência do tamanho da partícula de carbono na cinética de redução do MnO em minério pelo carbono sólido.

Ensaio	Massa do Grafite(g)	Granulometria (mm)	Massa do minério(g)	Temperatura (°C)
(50)		0,230		
(45)	37	0,162	150	1600
(51)		0,057		

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.

Neste capítulo estão apresentados e discutidos os resultados referentes às etapas do trabalho, a saber:

- DISSOLUÇÃO DO CARBONO EM LIGAS Fe-Mn
- REDUÇÃO DO MnO PELO CARBONO DISSOLVIDO NO BANHO
 - *Ensaio usando MnO de alta pureza*
 - *Ensaio usando minério*
- REDUÇÃO DO MnO PELO CARBONO SÓLIDO NA ESCÓRIA
 - *Ensaio usando MnO de alta pureza*
 - *Ensaio usando minério*

4.1. DISSOLUÇÃO DO CARBONO EM LIGAS Fe-Mn

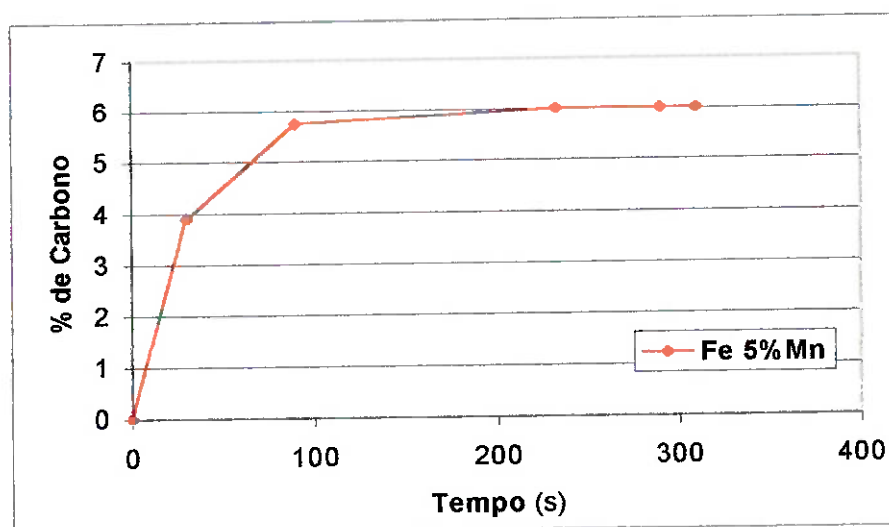
Estes ensaios foram realizados para determinar o teor de carbono de “saturação” nas ligas Fe-C-Mn. Esses dados foram importantes para calcular as massas iniciais de Mn no banho, bem como determinar as concentrações finais de carbono.

A Tabela 37 mostra os resultados das análises químicas dos ensaios realizados com dois teores de Mn iniciais no banho, 5% e 15% a 1600°C. O banho inicialmente era só de Fe-Mn.

Tabela 37 . Percentagens de carbono determinadas pelas análises químicas.

5% Mn		15% Mn	
Tempo (s)	% de Carbono	Tempo(s)	% de Carbono
0	0,0	0	0,0
30	3,85	30	0,48
90	5,74	60	0,58
233	5,9	90	6,04
290	6,0	120	6,1
310	6,0	180	6,11
360-	6,0	240	6,11
-	-	360	6,11

A variação da porcentagem de carbono com o tempo, para os ensaios feitos com 5% e 15% de Mn iniciais no banho, é mostrada na Figura 25 e na Figura 26.

**Figura 25** . Variação do teor de carbono no banho, para porcentagem de Mn inicial no banho de 5%.

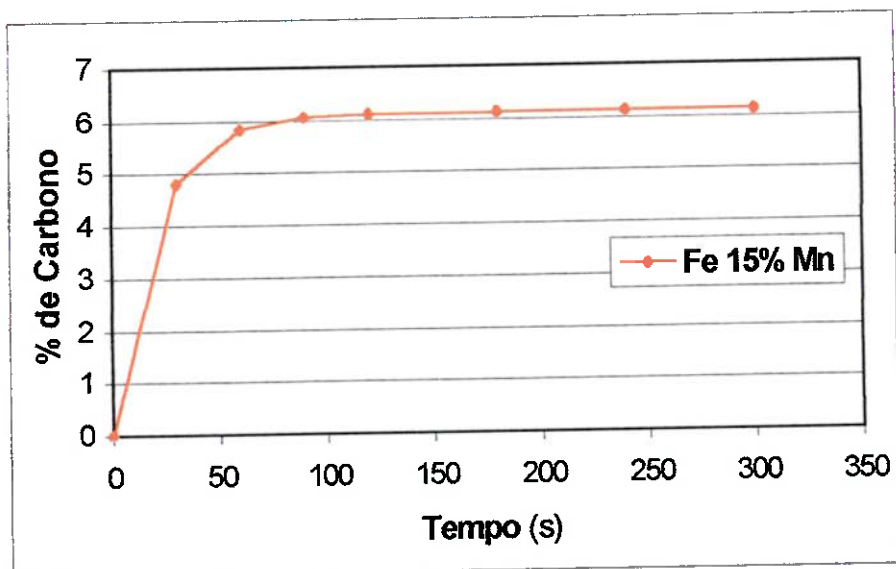


Figura 26 . Variação do teor de carbono no banho, para porcentagem de Mn inicial no banho de 5%.

A Figura 25 e a Figura 26 mostram que o tempo que as ligas levam para ficarem saturadas em carbono (tempo a partir do qual o teor de carbono na liga não varia), diminui com o aumento do teor de manganês no banho.

Admitindo a velocidade de dissolução como sendo^(60,61,62,63):

$$\text{Equação 112} \quad dC/dt = k \cdot A/V \cdot (C_s - C_b)$$

Integrando resulta:

$$\text{Equação 113} \quad \ln[(C_s - C_{bi}) / (C_s - C_{bt})] = k \cdot A/V \cdot t$$

onde:

k = coeficiente de transferência de massa (cm/s)

t = tempo (s)

A = área de contato (cm^2)

V = volume do banho (m^3)

C_s = concentração de saturação (% em peso)

C_{bi}, C_{bt} = concentração do banho em $t=0$ e $t=t$

O comportamento mostrado na Figura 25 e na Figura 26 pode ser explicado então pelo aumento da força motriz de dissolução, $(C_s - C_t)$, com o aumento do conteúdo de Mn no banho, pois o manganês aumenta a solubilidade do carbono em ligas de ferro líquido, aumentando o teor de carbono de "saturação".

Como o tempo para ocorrer a "saturação" foi pequeno (entre 60 e 90 segundos), para se determinar os teores de saturação de carbono, foram testados vários teores de Mn inicial na liga, e depois de 30 e 40 minutos foram retiradas amostras do banho e analisadas as porcentagens de carbono e manganês finais.

Os tempos de amostragem garantiram que o banho estivesse saturado em carbono, conforme mostra a Figura 25 e a Figura 26.

A Tabela 38, Tabela 39 e Tabela 40 mostram os resultados obtidos.

Tabela 38. Teores de saturação do carbono para diferentes teores iniciais de manganês no banho a 1600°C .

%Mn inicial	%Mn final	%C Saturação
10,0	9,3	6,10
11,0	10,3	6,10
42,0	39,3	6,40
43,	40,2	6,40
62,0	58,0	6,44
65,0	60,8	6,44

Tabela 39. Teores de “saturação” do carbono para diferentes teores iniciais de manganês no banho a 1550°C.

%Mn inicial	%Mn final	%C Saturação
10,0	9,4	6,0
11,0	10,3	6,0
42,0	39,4	6,26
43,0	40,3	6,26
62,0	57,8	6,34
65,0	60,7	6,34

Tabela 40. Teores de “saturação” do carbono para diferentes teores iniciais de manganês no banho a 1500°C

%Mn inicial	%Mn final	%C Saturação
10,0	9,5	5,8
11,0	10,5	5,8
42,0	39,6	6,07
43,0	40,5	6,07
62,0	58,2	6,14
65,0	61,2	6,14

Os teores de saturação para 0% de Mn foram determinados através do diagrama Fe-C⁽⁶⁴⁾.

Como pode ser observado pela Tabela 38, Tabela 39 e Tabela 40, o teor de saturação de carbono não altera para os intervalos de composição de manganês no banho dos quais fazem parte 10%, 40% e 60%. Logo conclui-se que o teor de saturação para esses valores de %Mn é o mesmo dos intervalos respectivos.

Nota-se que a variação no teor de saturação é pequena tanto para as variações de composição como de temperaturas.

4.2. REDUÇÃO DO MnO PELO CARBONO DISSOLVIDO NO BANHO

Inicialmente serão mostradas apenas as tabelas com os resultados dos ensaios referentes às várias partes desta etapa. Após estas tabelas serão calculadas as concentrações de Mn no banho em função do tempo, usando os dados inicialmente listados.

4.2.1. Ensaios Usando MnO De Alta Pureza

➤ *Ensaios variando o teor de Mn inicial no banho e temperatura.*

A variação da porcentagem de manganês no banho para os ensaios feitos para estudar a influência teor de Mn inicial do banho e da temperatura, na cinética de redução do MnO são mostradas na Tabela 41, Tabela 42 e Tabela 43.

Tabela 41. Variação da porcentagem de Mn no banho com o tempo para os ensaios feitos com 0% de Mn inicial no banho.

Tempo(min)	1600°C	1550°C	1500°C
0	0,0	0,0	0,0
5	2,6	1,5	1,0
10	4,2	3,0	1,9
15	6,1	4,6	2,8
20	7,9	5,8	3,6
25	9,2	6,8	4,4
30	10,5	7,8	5,2

Tabela 42. Variação da porcentagem de Mn no banho com o tempo para os ensaios feitos com 10% de Mn inicial no banho.

Tempo(min)	1600°C	1550°C	1500°C
0	10,0	10,0	10,0
5	11,8	11,3	10,7
10	13,1	12,2	11,5
15	14,6	13,2	12,2
20	16,0	14,0	12,9
25	17,2	15,0	13,5
30	17,9	15,9	13,9

Tabela 43. Variação da porcentagem de Mn no banho com o tempo para os ensaios feitos com 40% de Mn inicial no banho.

Tempo(min)	1600°C	1550°C	1500°C
0	40,0	40,0	40,0
5	40,6	40,3	40,2
10	41,1	40,6	40,3
15	41,7	40,9	40,4
20	42,2	41,2	40,6
25	42,7	41,4	40,7
30	43,2	41,5	40,8

A partir das análises químicas relacionadas nestas tabelas, foram calculadas as concentrações de Mn no banho, em mol/cm³, usando a seguinte equação:

Equação 114
$$CMn = \frac{nMn}{V}$$

onde:

CMn = Concentração de Mn (mol/cm³),

nMn = número de moles de manganês no banho, e

V = volume do banho (cm^3).

Para calcular o volume do banho, nos instantes das amostragens, considerou-se a massa das amostras retiradas (3g) e o aumento da porcentagem de carbono no banho, devido ao aumento da quantidade de Mn. A variação da quantidade de silício no banho foi muito pequena (0,2% a 0,3%), e nem todas as amostras apresentaram silício. Assim sendo, foi desprezado o silício na variação de volume. A variação da porcentagem de carbono é apresentada no Anexo I.

A variação da densidade do banho (ρ) com a temperatura foi calculada pela expressões⁽⁶⁵⁾:

$$\text{Equação 115} \quad \rho_{\text{Fe-C}} = 8750 - 69,9(\%C) - 1,15T(^{\circ}\text{C})^{(17)}$$

$$\text{Equação 116} \quad \rho_{\text{Fe}} = 7,015 - 0,883 \cdot 10^{-3}(T - T_0)^{(65)}$$

$$\text{Equação 117} \quad \rho_{\text{Mn}} = 5,73 - 0,7 \cdot 10^{-3}(T - T_0)^{(65)}$$

$$\text{Equação 118} \quad \rho_{\text{Fe-Mn}} = N_{\text{Mn}} \cdot \rho_{\text{Mn}} + N_{\text{Fe}} \rho_{\text{Fe}}$$

$$\text{Equação 119} \quad \rho_{\text{Fe-C-Mn}} = \rho_{\text{Fe-C}}/F$$

onde:

T - temperatura de trabalho,

T_0 - temperatura de fusão,

$F = \rho_{\text{Fe}}/\rho_{\text{Fe-Mn}}$; e representa o quanto o Mn abaixa a densidade do Fe.

Como a densidade do Mn ($5,48\text{g}/\text{cm}^3$ para 1600° , $5,51\text{g}/\text{cm}^3$ para 1550° e $5,55\text{g}/\text{cm}^3$ para 1500°) é menor que a densidade do Fe ($6,988\text{g}/\text{cm}^3$ para

1600°, 7,02g/cm³ para 1550° e 7,06g/cm³ para 1500°), logicamente uma liga Fe-Mn terá uma densidade mais baixa que o Fe puro. Para as condições experimentais usadas nestes trabalho, a densidade da liga Fe-Mn deveum valor de 1,02 a 1,099 vezes menor que o Fe puro, e estes valores foram chamados de F.

Não existindo uma expressão desenvolvida para calcular a densidade de uma liga Fe-C-Mn, o fator F foi usado então para transformar a densidade de uma liga Fe-C, em densidade da liga Fe-C-Mn.

Os valores de densidades das ligas Fe-C-Mn calculados em diferentes condições, são mostrados na Tabela 44.

Tabela 44. Variação da densidade da liga Fe-C-Mn, ρ em g/cm³.

1600°C			1550°C			1500°C		
%Mn	%C	ρ	%Mn	%C	ρ	%Mn	%C	ρ
0	5,6	6,635	0	5,3	6,66	0	5,2	6,66
10	6,1	6,343	10	6,0	6,46	10	5,8	6,47
40	6,4	6,01	40	6,26	6,02	40	6,07	6,03
60	6,44	5,72	60	6,34	5,73	60	6,14	5,74

Com os valores de concentração de Mn obtidos, foram traçadas curvas de variação de concentração com o tempo que são mostradas na Figura 27, Figura 28 e na Figura 29.

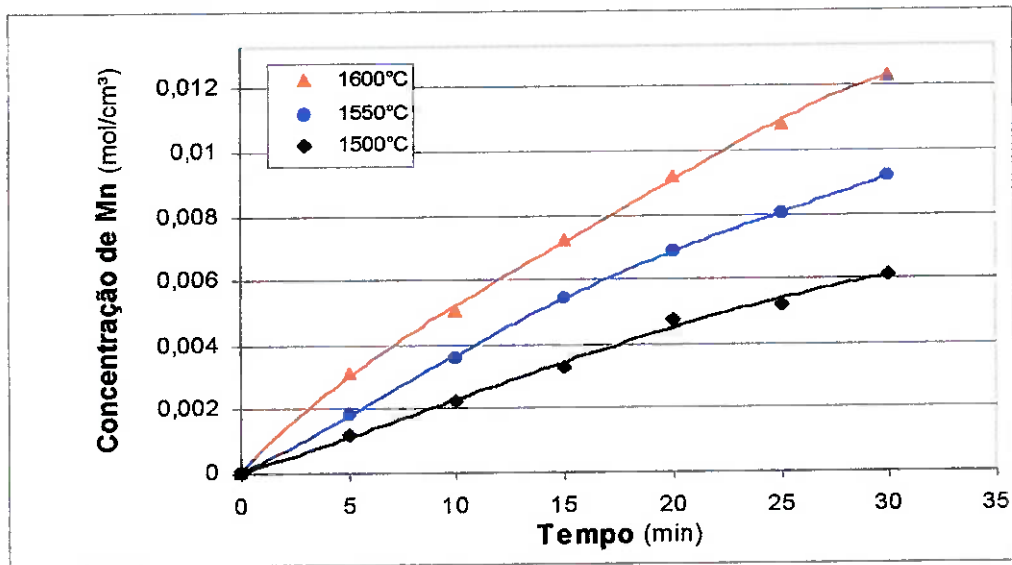


Figura 27. Variação da concentração de Mn no banho em função do tempo para ensaios usando MnO de alta pureza e 0% de Mn inicial no banho.

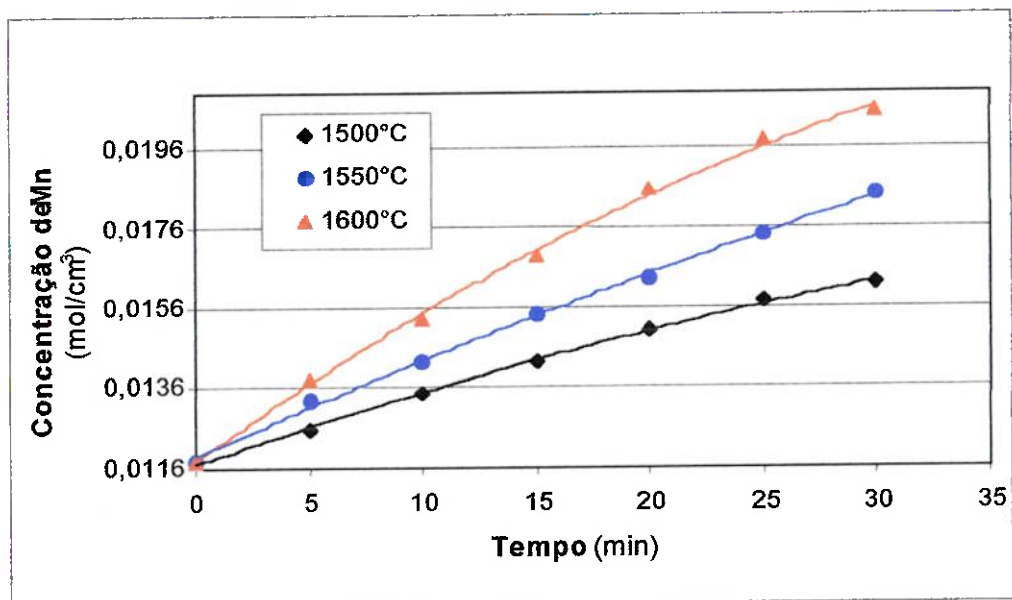


Figura 28. Variação da concentração de Mn no banho em função do tempo para ensaios usando MnO de alta pureza e 10% de Mn inicial no banho.

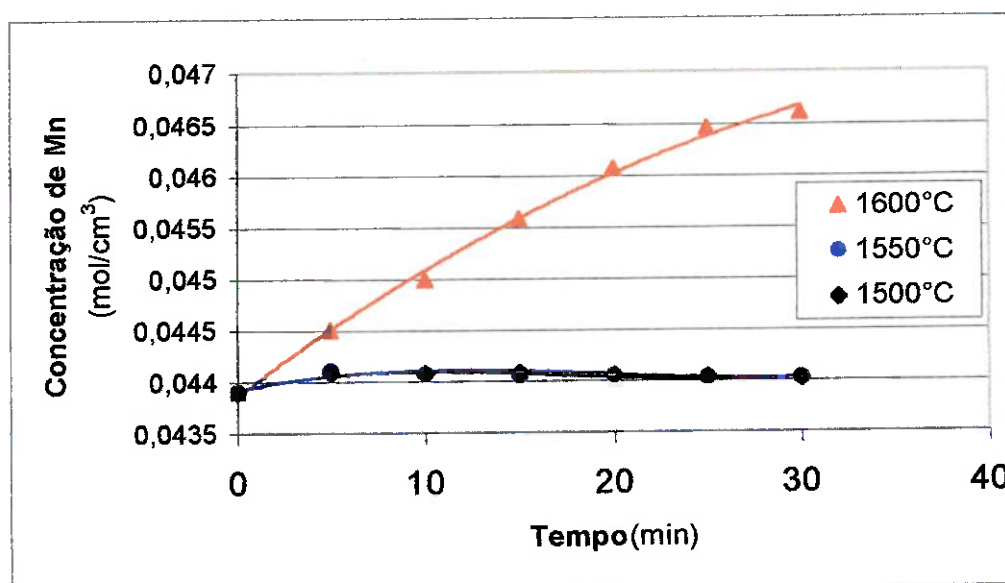


Figura 29. Variação da concentração de Mn no banho em função do tempo para ensaios usando MnO de alta pureza e 40% de Mn inicial no banho.

Os valores das velocidades de redução do MnO (V_r), foram determinados por método gráfico computacional, pelo programa MICROCAL ORIGIN 5.0. Para isto, foram traçadas curvas de variação do número de moles de Mn no banho com o tempo. O programa utilizado, fornecia então os valores das velocidades tomando a tangente desta curva em cada ponto de amostragem; sendo a velocidade obtida no instante zero, considerada a velocidade inicial do processo (V_i).

Portanto, os valores obtidos para a velocidade de redução do MnO, ou de incorporação de manganês ao banho, foram expressos em:

$$V_r \text{ e } V_i = \text{mol/min.}$$

Os valores das concentrações de Mn no banho nos tempos de amostragens, e as respectivas velocidades de redução do MnO, ou de

incorporação de Mn no banho são mostrados na Tabela 45, Tabela 46 e Tabela 47.

Tabela 45. Variação da concentração de Mn no banho e as respectivas velocidades de incorporação de Mn nos ensaios com 0% de Mn inicial no banho e MnO de alta pureza.

Tempo (min)	1600°C		1550°C		1500°C	
	C (mols/cm ³)	Vr (mols/min)	C (mols/cm ³)	Vr (mols/min)	C (mols/cm ³)	Vr (mols/min)
0	0	1,97E-02	0	1,11E-02	0	7,35E-03
5	0,00315	1,57E-02	0,00183	1,11E-02	0,0012	6,88E-03
10	0,00501	1,32E-02	0,00358	1,16E-02	0,00226	6,43E-03
15	0,00724	1,37E-02	0,00546	1,04E-02	0,00331	7,61E-03
20	0,00919	1,19E-02	0,00688	8,06E-03	0,00477	5,73E-03
25	0,01084	1,04E-02	0,00802	7,09E-03	0,00523	4,08E-03
30	0,01234	9,94E-03	0,00919	6,96E-03	0,00615	5,46E-03

Tabela 46. Variação da concentração de Mn no banho, e as respectivas velocidades de incorporação de Mn nos ensaios com 10% de Mn inicial no banho e MnO de alta pureza.

Tempo (min)	1600°C		1550°C		1500°C	
	C (mols/cm ³)	Vr (mols/min)	C (mols/cm ³)	Vr (mols/min)	C (mols/cm ³)	Vr (mols/min)
0	0,01175	1,49E-02	0,01175	0,92E-03	0,01175	5,75E-03
5	0,01381	1,22E-02	0,0127	8,41E-03	0,01255	5,50E-03
10	0,01527	9,94E-03	0,01425	6,44E-03	0,01346	4,81E-03
15	0,01685	1,09E-02	0,01538	6,00E-03	0,01425	4,33E-03
20	0,01853	9,56E-03	0,01628	6,01E-03	0,01504	3,86E-03
25	0,01976	5,93E-03	0,01742	6,29E-03	0,01573	2,55E-03
30	0,02051	4,11E-03	0,01842	5,72E-03	0,01618	1,67E-03

Tabela 47. Variação da concentração de Mn no banho e as respectivas velocidades de incorporação de Mn nos ensaios com 40% de Mn inicial no banho e MnO de alta pureza.

Tempo (min)	1600°C		1550°C		1500°C	
	C (mols/cm ³)	Vr (mols/min)	C (mols/cm ³)	Vr (mols/min)	C (mols/cm ³)	Vr (mols/min)
0	0,0439	5,37E-03	0,043901	3,11E-03	0,0439	2,18E-03
5	0,0445	3,62E-03	0,044097	1,47E-03	0,04408	1,15E-03
10	0,04499	1,93E-03	0,04455	3,64E-05	0,04455	1,82E-04
15	0,04558	5,10E-04	0,04516	1,64E-04	0,04457	1,27E-04
20	0,04607	8,01E-04	0,045796	1,64E-04	0,04456	0,00E+00
25	0,04656	7,83E-04	0,046315	1,82E-05	0,0446	0,00E+00
30	0,04706	0,00E+00	0,046923	0,00E+00	0,04472	0,00E+00

Os dados obtidos nestas tabelas, permitem a análise da influência da temperatura e do teor de Mn no banho na cinética de redução do MnO pelo carbono dissolvido.

Influência da temperatura

Pela análise da Tabela 45, Tabela 46 e Tabela 47 e da Figura 27, Figura 28 e Figura 29, nota-se que a velocidade de redução do MnO, ou de incorporação de manganês no banho, aumenta com o aumento da temperatura.

A influência da temperatura na velocidade de uma reação, pode ser descrita pela equação de Arrhenius^(51,52,53), a qual pode ser usada para determinar a energia de ativação da reação.

Segundo Smith⁽⁵²⁾ quando não se tem a equação da velocidade, a energia de ativação pode ser determinada por uma reta gerada em um gráfico,

onde a abcissa é o logaritmo Neperiano da velocidade, e a ordenada é o inverso da temperatura, usando no mínimo três velocidades diferentes, para três temperaturas diferentes. Para isto, é necessário que a concentração seja constante. O que é conseguido tomando a velocidade através da tangente da inclinação da curva de variação de concentração com o tempo no instante zero. Esta velocidade é chamada de velocidade inicial ^(66,67,68,69,70), representada por V_i .

A Figura 30, Figura 31 e Figura 32 apresentam as curvas de Arrhenius geradas para a determinação das energias de ativação aparentes pelo método das velocidades iniciais (V_i) dos ensaios citados.

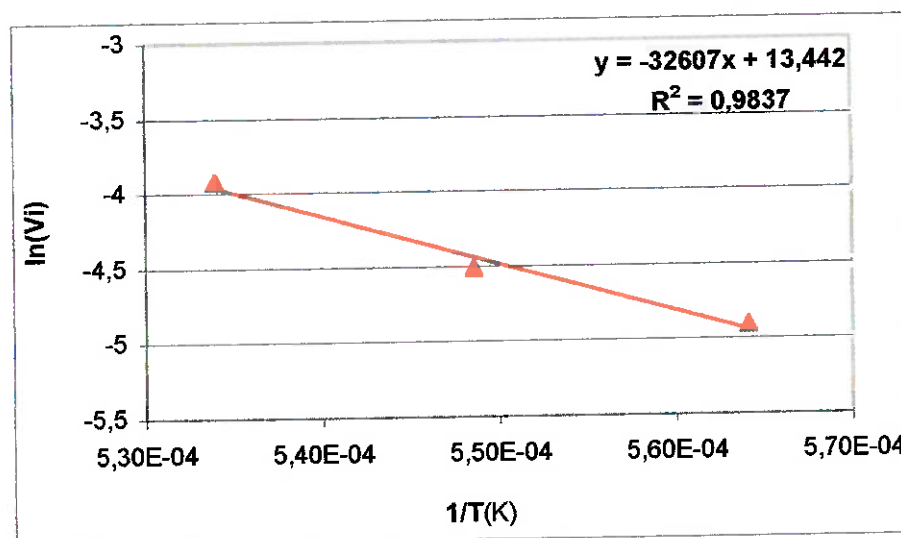


Figura 30. Determinação da Curva de velocidade inicial em função da temperatura recíproca para a redução do MnO de alta pureza para 0% de Mn inicial no banho.

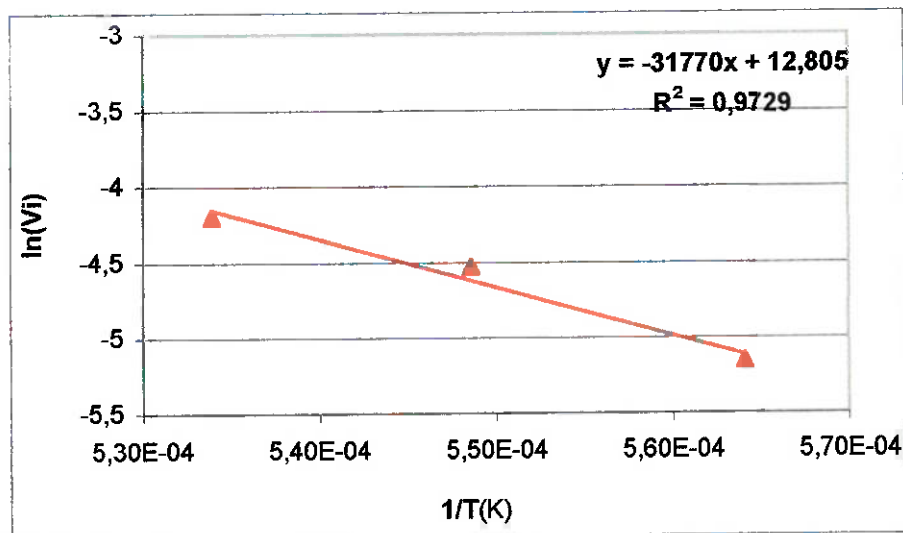


Figura 31. Curva de velocidade inicial em função da temperatura recíproca para a redução do MnO de alta pureza para 10% de Mn inicial no banho.

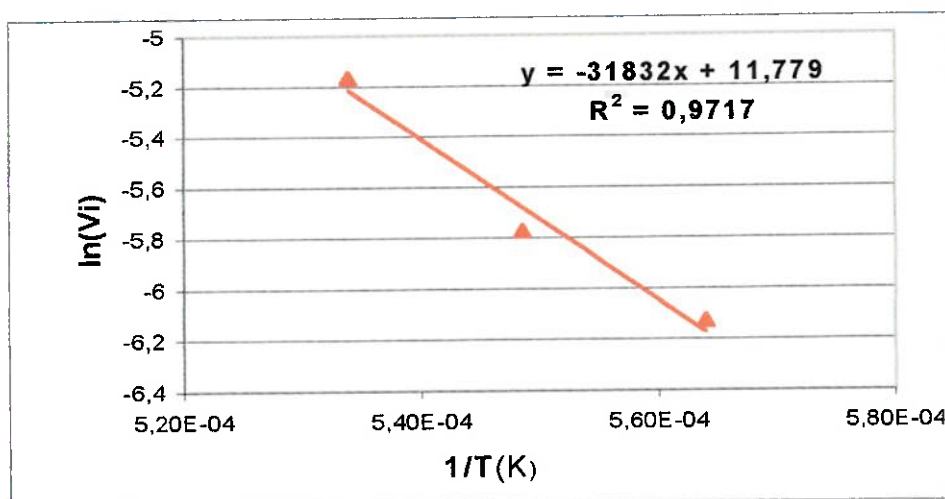


Figura 32. Curva de velocidade inicial em função da temperatura recíproca para a redução do MnO de alta pureza para 40% de Mn inicial no banho.

A inclinação das retas é igual a $-\Delta E/R^{(53)}$, então vem:

$$-\Delta E/R = -32607 \text{ , para 0\%Mn}$$

$$-\Delta E/R = -31770 \text{ , para 10\%Mn}$$

$$-\Delta E/R = -31832 \text{ , para 40\%Mn}$$

$$R = 1,987 \text{ cal/mol.K}$$

Os valores das energias de ativação aparentes (E_a) determinados são mostrados na Tabela 48.

Tabela 48. Valores das energias de ativação aparentes para os ensaios de redução do MnO de alta pureza, variando o teor de Mn inicial do banho.

% Mn inicial	E_a (kcal/mol)
0	64,80
10	63,13
40	63,25

Segundo Daines e Pehlke^(42,51), a variação da temperatura tem pequena influência no coeficiente de difusão D , e na espessura da camada limite δ , (interferindo pouco nos mecanismos de transporte de massa), porém exerce significativa influência na constante de velocidade k , o que significa uma mais forte interferência nas reações cujo mecanismo controlador é a reação química.

Elliott⁽⁵⁰⁾ apresenta valores de energia de ativação para a difusão de C, Mn, Si, S, P e Fe, em ligas de ferro líquido que variam de 5,8 a 15,7 kcal/mol e valores de energia de ativação para a difusão de alguns elementos em escórias variando de 21 a 56,6 kcal/mol.

Daines e Pehlke⁽⁵¹⁾, determinaram o valor da energia de ativação para a

redução do MnO pelo carbono dissolvido em ferro líquido como sendo 25 kcal/mol, e apresentaram um valor de energia de ativação para a difusão da sílica em escória de 70 kcal/mol. Outros valores de energia de ativação para difusão no ferro líquido e em escória são apresentados na Tabela 49 e na Tabela 50.

Tabela 49. Valores de energia de ativação para difusão de diferentes elementos no ferro líquido.⁽⁵⁰⁾

Elemento	Temperatura (°C)	E (kcal/mol)
Fe	1240 – 1400	12,2 -15,7
H	1565 – 1679	3,3
Mn	1300 –1600	5,8
S	1390- - 1670	7,5
Si	1400 – 1600	8,2

Tabela 50. Valores de energia de ativação para difusão de diferentes elementos em uma escória formada por CaO-Al₂O₃-SiO₂.⁽⁵⁰⁾

Elemento	Temperatura (°C)	E (kcal/mol)
Al	1398 – 1520	60 – 85
Ca	980 – 1560	21 - 56,6

Assim o valor encontrado para a energia de ativação pelos autores (25 kcal) não é nem característico de difusão no metal (5,8 a 15,7 kcal/mol) e nem de difusão na escória (70 kcal), e também é relativamente baixo para a energia de ativação em reações químicas consideradas. Assim concluíram que o valor da energia de ativação determinado não permite inferir o mecanismo de controle do processo.

Os valores de energia de ativação aparente obtidos no presente trabalho, mostrados na Tabela 48, não são compatíveis com os obtidos para

difusão em ligas de ferro, e são próximos dos valores de energia de ativação para difusão de alguns elementos na escória encontrados na literatura^(x), e também para mecanismos controlados por reação química. Nestes, os valores encontrados na literatura para a energia de ativação variam de 47 kcal/mol, para a redução do MnO pelo Fe em ligas Fe-C⁽⁷¹⁾ e 38 kcal/mol a 112 kcal/mol para a redução do FeO em ligas de ferro saturado em carbono^(72,73,74) não se podendo inferir a respeito do mecanismo controlador, baseado nos valores das energias de ativação aparentes encontrados.

Analisando a influência da temperatura na massa de Mn incorporada ao banho, o que pode ser observado através das tabelas no Anexo II, nota-se que um aumento na temperatura de 100°C, proporciona um ganho em torno de 120% no metal incorporado ao banho. Isto para todas os ensaios feitos para a redução do MnO pelo carbono dissolvido. Esse resultado pode ser observado na Figura 34.

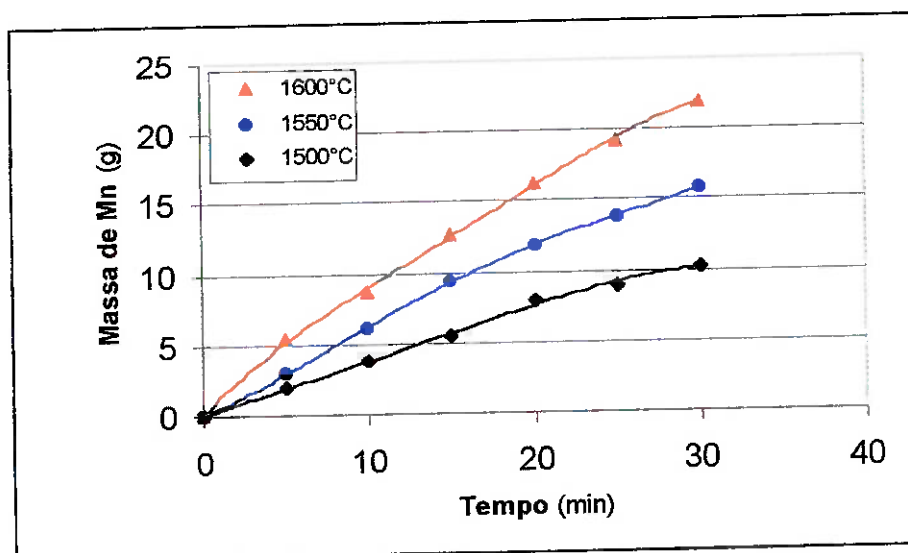


Figura 33. Variação da massa de Mn no banho para as temperaturas de 1500°C e 1600°C no ensaio usando MnO alta pureza e 0% de Mn inicial

Influência do teor de Mn inicial no banho

Analisando a Tabela 45, Tabela 46 e Tabela 47, nota-se que as velocidades de redução do MnO diminuem à medida que aumenta o teor de Mn inicial no banho, sendo que para o teor de 40% de Mn inicial, praticamente não ocorre a redução do MnO.

Estes resultados são semelhantes aos resultados obtidos por Kuagndi et al⁽⁴¹⁾.

Oliveira et al^(75,76,77,78,79,80) estudaram a redução do MnO em escórias do sistema MnO-FeO-SiO₂, e constatou que para teores de Mn no banho próximos de 40%, não há variação significativa na redução do MnO.

Foi constatado também, que todo FeO da escória foi reduzido antes dos primeiros cinco minutos, independente do teor de Mn inicial do banho. Com base nesta constatação foi admitido no presente trabalho que todo Fe₂O₃, foi reduzido nos primeiros cinco minutos dos ensaios.

No trabalho feito por Katayama et al⁽²²⁾ foi constatado que a velocidade de redução do MnO, na interface metal-escória, decresce com o aumento no teor de Mn no banho. Para teores entre 20% e 50% de Mn no ferro líquido a redução do MnO não é significativa. O resultado de Katayama et al⁽²²⁾ está de acordo com os observados neste trabalho, ou seja, para um certo teor de Mn no metal a velocidade de redução cai de maneira a tornar o processo muito lento. Assim a produção de Fe-Mn por fusão redução fica limitado a estes teores de Mn. Esta afirmação considera apenas a reação na interface metal/escória, entretanto, como será visto mais adiante neste trabalho o

carbono suspenso na escória permite o aumento significativo do teor de Mn final no metal.

Isto não ocorre por motivo termodinâmico, e sim cinético, pois a variação da energia livre de Gibbs da reação de redução do MnO, em escória pelo carbono dissolvido no banho, é sempre negativo para toda faixa de composição de banho e escória.

Segundo Daines e Pehlke⁽⁵¹⁾ mudanças na concentração de Mn no banho, para o caso de controle por transporte de massa, podem afetar as características do banho, o que causaria uma mudança no valor do coeficiente de difusão D , ou alterariam apenas a força motriz ("driving force") da reação não alterando D . Nos dois casos pode haver mudança na velocidade da reação. Para o caso de reações controladas por reação química uma alteração na concentração altera a força motriz o que pode mudar a velocidade.

Admitindo que as equações gerais da velocidade de redução do MnO (V_r), pelo carbono dissolvido, expressas em função da concentração de Mn, para controle por transporte de massa^(42,51,58) e por reação química, respectivamente, sejam dadas por:

$$\text{Equação 120} \quad V_r = A \frac{D}{\delta} \left[[Mn]^{eq} - [Mn]^m \right],$$

$$\text{Equação 121} \quad V_r = Ak \left[[Mn]^{eq} - [Mn]^m \right]^n.$$

Analisando estas equações em termos de força motriz observa-se que a velocidade da reação diminui com o aumento da concentração de Mn no

banho, independente do mecanismo controlador, o que é coerente com os resultados obtidos no presente trabalho.

➤ **Ensaio variando a massa (ou volume) do banho.**

A Tabela 51 e a Tabela 52, mostram a variação da porcentagem de manganês no banho para os ensaios feitos para estudar a influência do peso (ou volume) do banho na cinética de redução do MnO.

Tabela 51. Variação da porcentagem de Mn com o tempo para os ensaios feitos com 10% de Mn inicial e banho de 300g.

Tempo(min)	1600°C	1550°C	1500°C
0	10,0	10,0	10,0
5	11,3	10,8	10,5
10	12,3	11,4	10,9
15	13,2	12,1	11,4
20	14,1	12,7	11,8
25	14,9	13,3	12,2
30	15,4	13,8	12,5

Tabela 52. Variação da porcentagem de Mn com o tempo para os ensaios feitos com 10% de Mn inicial e banho de 400g.

Tempo(min)	1600°C	1550°C	1500°C
0	10,0	10,0	10,0
5	11,0	10,6	10,4
10	11,8	11,2	10,7
15	12,6	11,8	11,0
20	13,3	12,4	11,5
25	13,9	12,8	11,9
30	14,3	13,2	12,2

Analogamente as ensaios realizados com 200g de banho, foram calculadas as concentrações de Mn nos diferentes tempos, e traçadas as curvas de variação de concentração com o tempo que são mostradas na Figura 34 e na Figura 35.

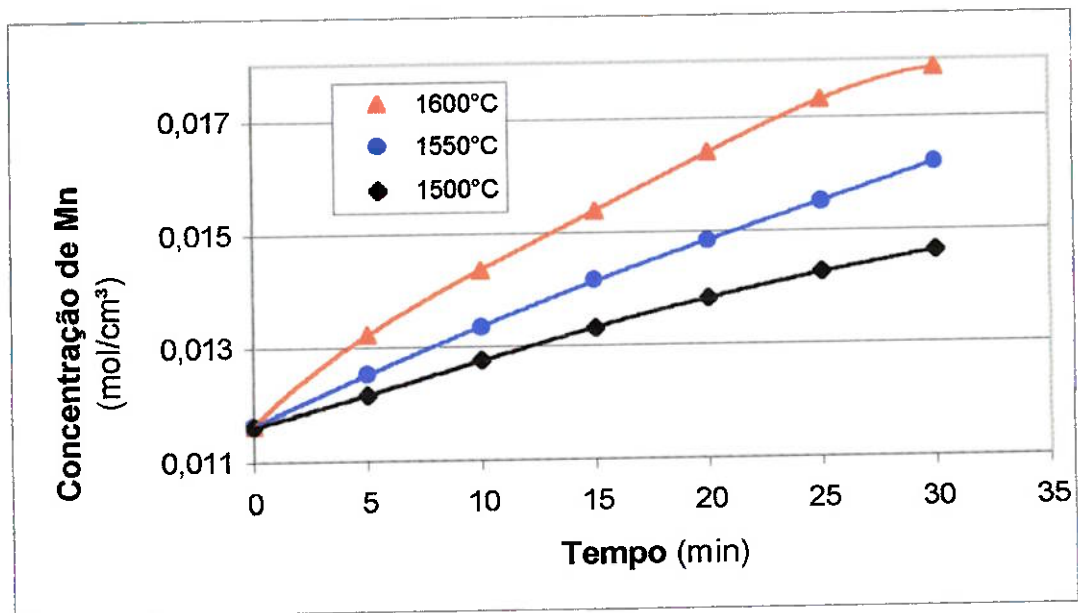


Figura 34. Variação da concentração de Mn no banho em função do tempo para os ensaios usando MnO de alta pureza, com banho de 300g e 10% de Mn inicial.

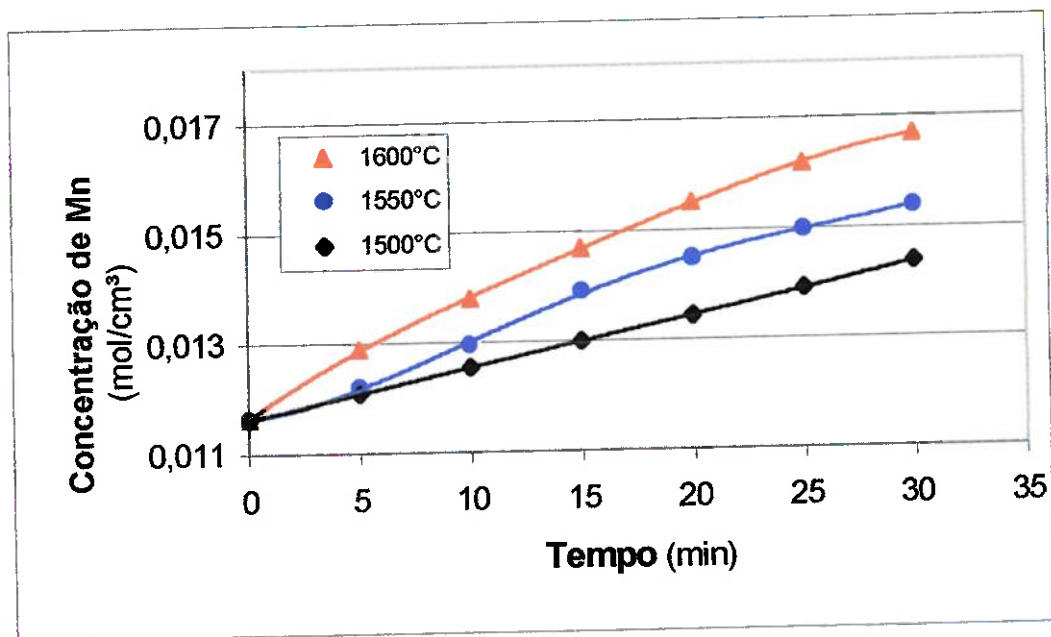


Figura 35. Variação da concentração de Mn no banho em função do tempo para os ensaios usando MnO de alta pureza, com banho de 400g e 10% de Mn inicial.

De maneira análoga aos ensaios anteriores, foram determinadas as velocidades de redução do MnO ou de incorporação de Mn no banho. Os valores das concentrações de Mn nos diferentes tempos de amostragem, e as respectivas velocidades de redução de MnO ou de incorporação de Mn no banho, são mostradas na Tabela 53 e na Tabela 54.

Tabela 53. Variação da concentração de Mn no banho e as respectivas velocidades de incorporação de Mn nos ensaios com 10% de Mn inicial e banho de 300g.

Tempo (min)	1600°C		1550°C		1500°C	
	C (mols/cm ³)	Vr (mols/min)	C (mols/cm ³)	Vr (mols/min)	C (mols/cm ³)	Vr (mols/min)
0	0,01175	1,78E-02	0,01175	9,32E-03	0,01175	6,19E-03
5	0,01273	1,46E-02	0,01273	8,92E-03	0,01232	5,82E-03
10	0,01347	1,07E-02	0,01347	8,35E-03	0,01295	5,10E-03
15	0,01434	1,02E-02	0,01434	6,92E-03	0,0135	4,37E-03
20	0,01503	9,65E-03	0,01503	6,19E-03	0,01399	3,82E-03
25	0,01572	6,92E-03	0,01572	6,01E-03	0,01446	3,09E-03
30	0,01229	4,73E-03	0,01229	5,82E-03	0,01483	2,55E-03

Tabela 54. Variação da concentração de Mn no banho, e as respectivas velocidades de incorporação de Mn nos ensaios feitos com 10% de Mn inicial e banho de 400g.

Tempo (min)	1600°C		1550°C		1500°C	
	C (mol/cm ³)	Vr (mol/min)	C (mol/cm ³)	Vr (mol/min)	C (mol/cm ³)	Vr (mol/min)
0	0,01175	1,82E-02	0,01175	9,60E-03	0,01175	6,65E-03
5	0,01302	1,50E-02	0,01250	9,10E-03	0,01224	6,01E-03
10	0,01393	1,20E-02	0,01309	9,77E-03	0,01267	5,46E-03
15	0,01483	1,15E-02	0,01404	9,83E-03	0,01314	5,28E-03
20	0,01565	9,83E-03	0,01464	7,34E-03	0,01359	5,28E-03
25	0,01634	7,46E-03	0,01498	5,28E-03	0,01405	5,46E-03
30	0,01683	6,19E-03	0,01555	4,73E-03	0,01454	5,46E-03

A alteração na massa do banho, causa uma alteração na concentração de Mn neste, ou seja a medida que se aumenta a massa do banho a concentração de Mn diminui. No presente trabalho, houve a incorporação de uma quantidade maior de Mn no banho com o aumento da massa deste, o que é mostrado na Tabela 92 e Tabela 93 do Anexo II. Este aumento porém não foi

o suficiente para que a concentração de Mn no banho em que a massa foi de 400g fosse maior que para 300g, como pode ser visto na Tabela 53 e Tabela 54 e na Figura 34 e Figura 35.

Através destas Tabelas e da Tabela 46, que mostra a velocidade de redução do MnO em um banho com 200g e 10% de Mn inicial, pode se notar que a velocidade de redução do MnO aumenta a medida que aumenta a massa do banho. Um aumento na massa de 1,5 vezes, causa um aumento na velocidade inicial de 19%, um aumento de 2 vezes, causa um aumento na velocidade inicial de 22% .

Este comportamento pode ser explicado, como foi comentado anteriormente; pelo fato de que mudanças na concentração de Mn no banho, podem afetar as características deste, o que causaria uma mudança no valor do coeficiente de difusão D , não alterando a constante de velocidade k , ou alterariam apenas a força motriz da reação não alterando D ⁽⁵¹⁾. Em qualquer destes casos pode haver uma mudança na velocidade da reação conforme já foi mostrado segundo a Equação 120 e Equação 121.

$$\text{Equação 120} \quad V_r = A \frac{D}{\delta} [[Mn]^{eq} - [Mn]^m],$$

$$\text{Equação 121} \quad V_r = Ak [[Mn]^{eq} - [Mn]^m]^n .$$

A Figura 36 e a Figura 37 mostram as curvas de Arrhenius para determinação das energias de ativação aparentes, usando as velocidades iniciais.

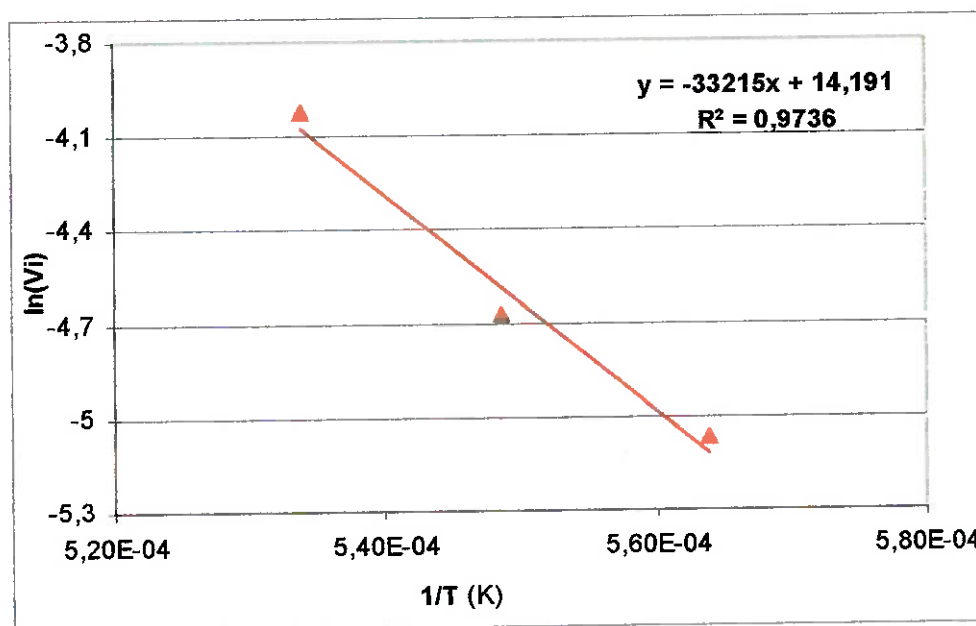


Figura 36. Curva de velocidade inicial em função do inverso da temperatura, para a redução do MnO de alta pureza em um banho de 300g e 10% de Mn inicial.

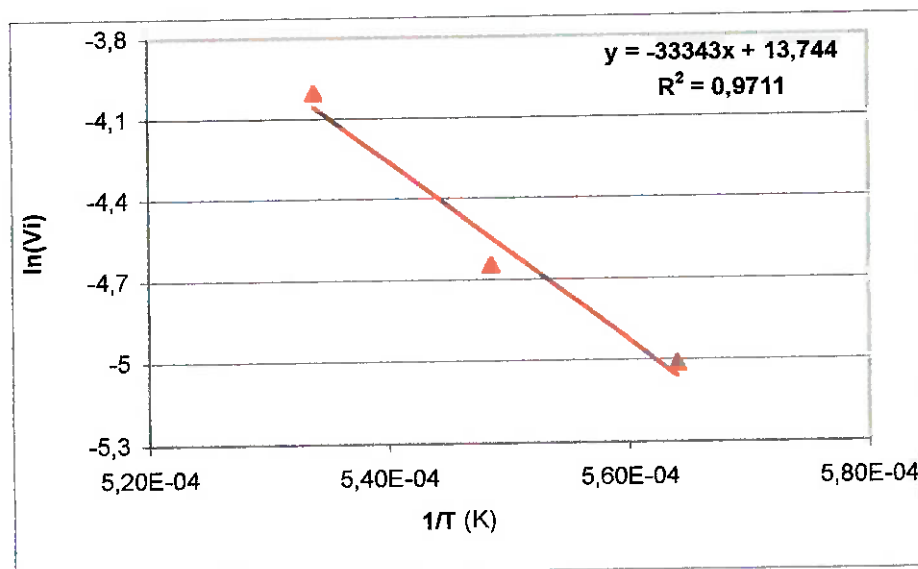


Figura 37. Curva de velocidade inicial em função do inverso da temperatura, para a redução do MnO de alta pureza em um banho de 400g e 10% de Mn inicial.

Os valores da inclinação das restas ($-\Delta E/R$), são:

$$-\Delta E/R = -33215 \text{ para banho de 300g}$$

$$-\Delta E/R = -33343 \text{ para banho de 400g}$$

$$R = 1,987 \text{ cal/mol.K}$$

Os valores das energias de ativação aparentes determinados, são mostrados na Tabela 55.

Tabela 55. Valores das energias de ativação aparentes determinados nos ensaios de redução do MnO de alta pureza, variando a massa do banho.

Massa do banho (g)	Ea (kcal/mol)
300	65,99
400	66,52

4.2.2. Ensaios Usando Minério

➤ ***Ensaios variando o teor de Mn no banho e a temperatura.***

A Tabela 56 e a Tabela 57 mostram a variação da porcentagem de manganês no banho para os ensaios feitos para estudar a influência teor de Mn inicial do banho e da temperatura, na cinética de redução do MnO usando minério.

Tabela 56. Variação da porcentagem de Mn com o tempo para os ensaios feitos com 0% de Mn inicial no banho.

Tempo(min)	1600°C	1550°C	1500°C
0	0,0	0,0	0,0
5	1,5	1,0	0,5
10	2,7	2,1	1,1
15	4,0	2,9	1,6
20	5,3	3,4	2,1
25	6,2	4,3	2,5
30	6,6	5,0	3,0

Tabela 57. Variação da porcentagem de Mn com o tempo, nos ensaios feitos com 10% de Mn inicial no banho.

Tempo(min)	1600°C	1550°C	1500°C
0	10,0	10,0	10,0
5	11,0	10,5	10,3
10	11,8	11,0	10,7
15	12,6	11,6	11,1
20	13,4	12,1	11,5
25	14,0	12,6	11,8
30	14,7	13,1	12,1

Não foram apresentadas as experiências feitas com 40% de Mn inicial porque não houve variação significativa.

Analogamente aos ensaios com MnO de alta pureza foram calculadas as concentrações de Mn nos diferentes tempos. Com estes valores, foram traçadas curvas de variação de concentração com o tempo que são mostradas na Figura 38 e Figura 39.

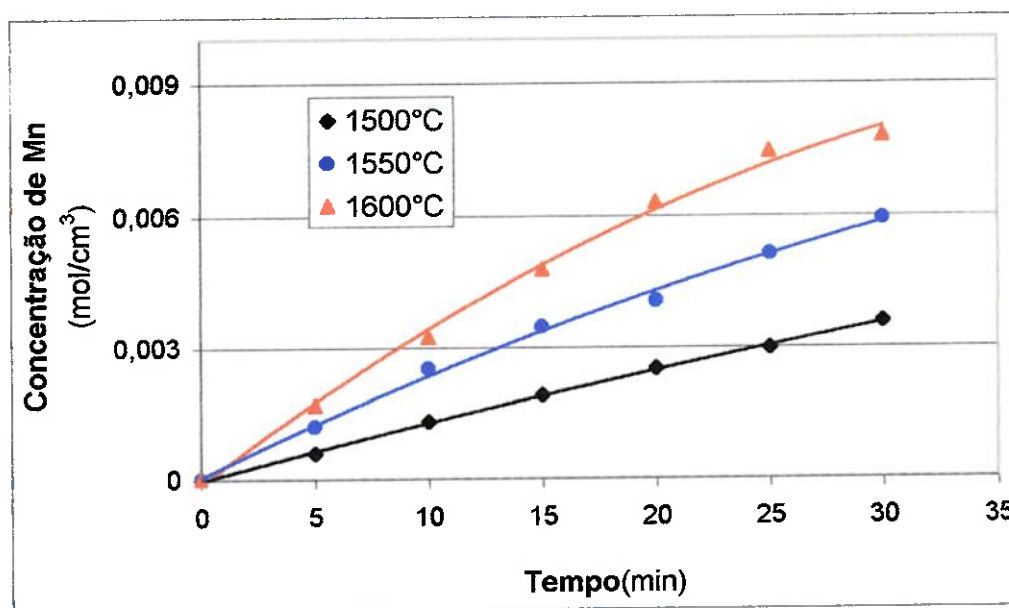


Figura 38. Variação da concentração de Mn no banho usando minério e 0% de Mn inicial no banho.

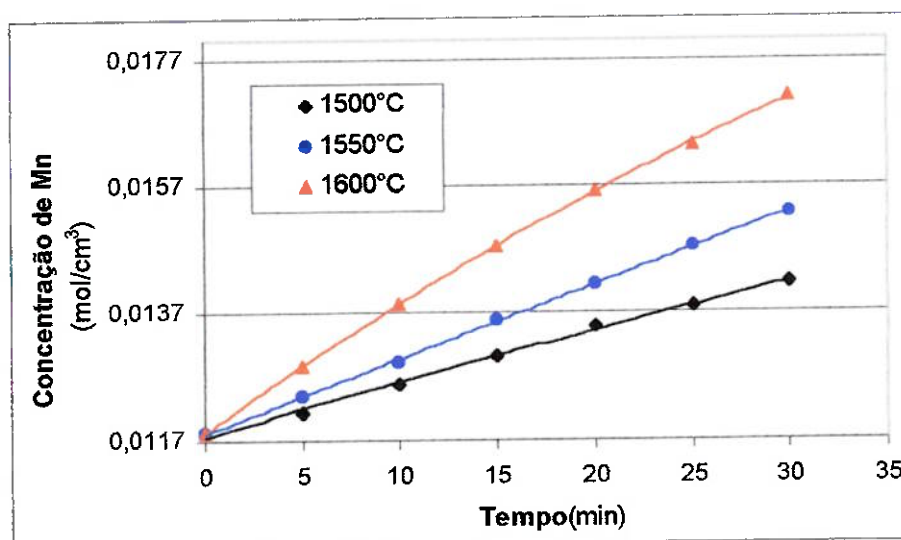


Figura 39. Variação da concentração de Mn no banho usando minério e 10% de Mn inicial no banho.

Novamente não foram apresentadas as figuras com variação de Mn no banho com o tempo para os ensaios que continham 40% de Mn inicial no

banho, pois estas não apresentaram uma variação significativa no teor de Mn.

As velocidades de redução do MnO foram determinadas da mesma maneira citada anteriormente.

Os valores das concentrações de Mn no banho nos diversos tempos de amostragem, e as respectivas velocidades de redução do MnO para estes ensaios, são mostrados na Tabela 58 e na Tabela 59.

Tabela 58. Variação da concentração de Mn no banho e as respectivas velocidades de incorporação de Mn nos ensaios com 0% de Mn inicial no banho usando minério.

Tempo (min)	1600°C		1550°C		1500°C	
	C (mols/cm ³)	Vr (mols/min)	C (mols/cm ³)	Vr (mols/min)	C (mols/cm ³)	Vr (mols/min)
0	0	1,15E-02	0	7,54E-03	0	3,71E-03
5	0,00168	1,02E-02	0,0012	7,88E-03	5,97E-04	4,06E-03
10	0,00323	9,81E-03	0,00251	7,04E-03	0,00131	4,00E-03
15	0,00477	9,83E-03	0,00346	4,68E-03	0,00191	3,59E-03
20	0,0063	8,50E-03	0,00405	5,02E-03	0,00251	3,15E-03
25	0,00745	4,51E-03	0,00512	5,64E-03	0,00298	3,09E-03
30	0,00781	1,86E-03	0,00592	4,73E-03	0,00358	3,46E-03

Tabela 59. Variação da concentração de Mn no banho, e as respectivas velocidades de incorporação de Mn nos ensaios com 10% de Mn inicial no banho usando minério.

Tempo (min)	1600°C		1550°C		1500°C	
	C (mols/cm ³)	Vr (mols/min)	C (mols/cm ³)	Vr (mols/min)	C (mols/cm ³)	Vr (mols/min)
0	0,0116	9,65E-03	0,0116	6,19E-03	0,0116	3,68E-03
5	0,0126	7,95E-03	0,01214	4,55E-03	0,01191	3,28E-03
10	0,01357	5,86E-03	0,01266	3,28E-03	0,01232	2,11E-03
15	0,01445	5,33E-03	0,0133	3,28E-03	0,01276	2,13E-03
20	0,01531	4,50E-03	0,01387	2,88E-03	0,01321	1,58E-03
25	0,01599	4,00E-03	0,01442	2,73E-03	0,01352	1,09E-03
30	0,01675	4,22E-03	0,01497	2,62E-03	0,01386	1,09E-03

Influência da temperatura

Analisando a Tabela 58 e a Tabela 59, e também a Figura 38 e Figura 39, nota-se que a velocidade de redução do MnO aumenta com o aumento da temperatura.

As energias de ativação aparentes, foram determinadas pelo método das velocidades iniciais. A Figura 40 e a Figura 41 mostram as curvas de Arrhenius usadas para este propósito.

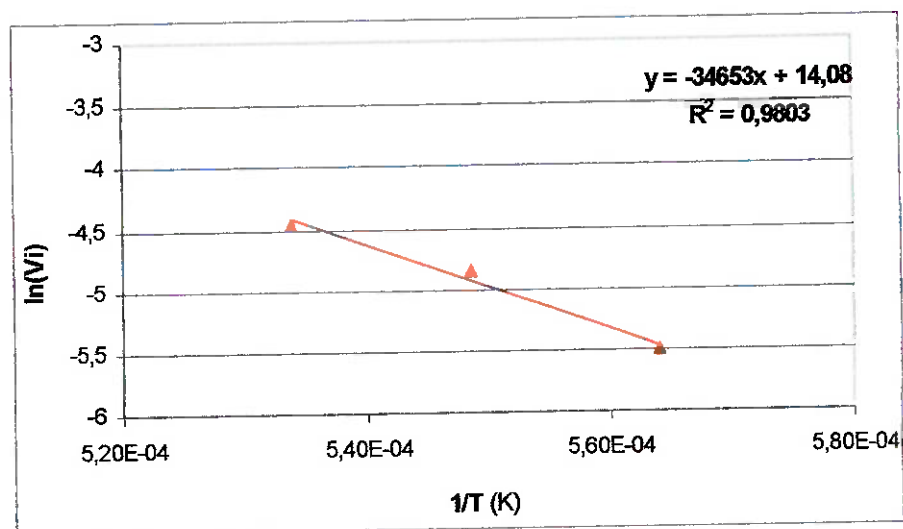


Figura 40. Curva de velocidade inicial em função da temperatura recíproca para a redução do MnO em minério para 0% Mn inicial no banho.

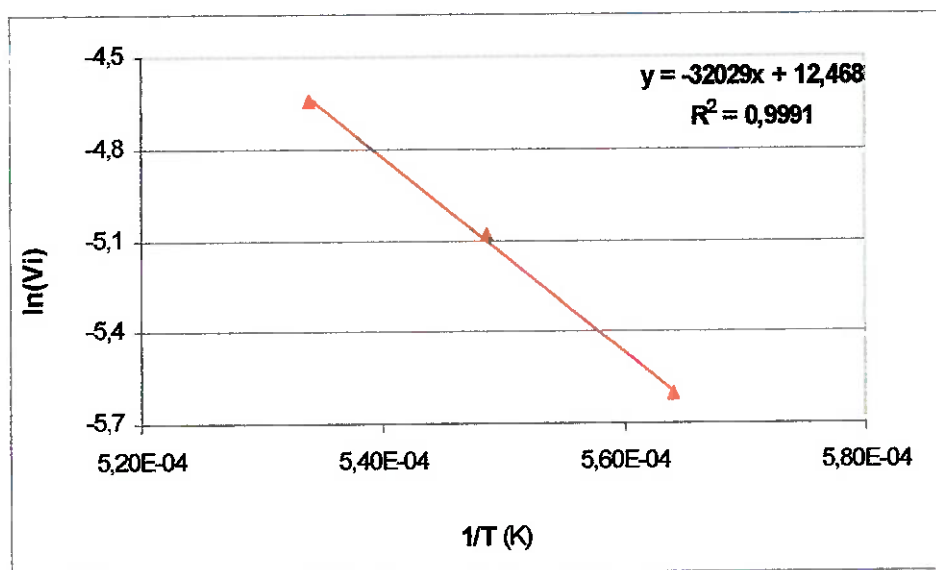


Figura 41. Curva de velocidade inicial em função da temperatura recíproca para a redução do MnO em minério para 10% Mn inicial no banho.

A inclinação das retas é igual a $-\Delta E/R$, então vem:

$$-\Delta E/R = -31941 \text{ para } 0\% \text{ Mn,}$$

$$-\Delta E/R = -25215 \text{ para } 10\% \text{ Mn,}$$

$$R = 1,987 \text{ cal/mol.K}$$

Os valores de E são mostrados na Tabela 60.

Tabela 60. Valores das energias de ativação aparentes encontrados nos ensaios de redução do MnO em minério, variando o teor de Mn inicial no banho.

% Mn inicial	Ea (kcal/mol)
0	68,80
10	63,64

Influência do teor de MnO na escória

Comprando os ensaios feitos usando MnO de alta pureza com os realizados usando minério observa-se que no primeiro caso, onde se tem um maior teor de MnO na escória, as velocidades de redução do MnO são maiores.

Promfet e Grieveson⁽⁵⁷⁾ conseguiram uma maior quantidade de MnO reduzido para maiores teores de MnO na escória. Observaram ainda, que a redução do MnO ocorre em dois estágios diferentes; um rápido e outro lento.

Este efeito não foi constatado no presente trabalho. Isto pode ser observado pelas curvas de variação de concentração de Mn no metal, Figura 38 e Figura 39, que não apresentam mudanças bruscas de inclinação. No trabalho de Oliveira et al. este comportamento também não é notado, o que sugere que os dois estágios são mais facilmente notados para pequenos teores de MnO na escória. No presente trabalho e no trabalho de Oliveira et al.^(75,78) os teores de MnO inicial na escória, são maiores que 40%, enquanto que no trabalho de Promfet e Grieveson⁽⁵⁷⁾ os teores de MnO iniciais na escória variaram de 3 a 8%.

Daines e Pehlke^(42,51), usaram a variação da concentração do MnO para medir a variação da constante de velocidade k . Afirmam que esta constante, não deve variar com mudanças de concentração, e sim somente a velocidade. Esta mudança na velocidade, ocorre devido a uma alteração na força motriz.

Analisando a influência da concentração de MnO, em sua equação geral de velocidade de redução (V_r), expressa em função da concentração de MnO,

representada pela Equação 122 e Equação 123, pode-se observar a afirmação dos autores:

$$\text{Equação 122} \quad V_r = A \frac{D}{\delta} \left[(MnO)^{esc} - (MnO)^{eq} \right],$$

para transporte de massa⁽⁴²⁾ e,

$$\text{Equação 123} \quad V_r = Ak \left[(MnO)^{esc} - (MnO)^{eq} \right]^n,$$

para reação química.

Assim, um aumento na concentração de MnO da escória provoca um aumento na força motriz, aumentando a velocidade da reação.

Por outro lado, se a mudança na concentração alterar a viscosidade da escória, pode haver uma diminuição no coeficiente de difusão, e a consequente diminuição na velocidade.

➤ **Ensaio variando a basicidade da escória.**

A Tabela 61, Tabela 62, Tabela 63 e Tabela 64 mostram a variação da porcentagem de manganês no banho para os ensaios feitos para estudar a influência da basicidade da escória, que variou entre 1 e 1,5, na cinética de redução do MnO.

Tabela 61. Variação da porcentagem de Mn com o tempo para os ensaios feitos com 0% de Mn inicial no banho e basicidade 1.

Tempo(min)	1600°C	1550°C	1500°C
0	0,0	0,0	0,0
5	1,6	1,2	0,6
10	3,1	2,1	1,3
15	4,5	3,0	1,8
20	5,7	4,0	2,3
25	6,4	4,8	2,8
30	7,3	5,6	3,6

Tabela 62. Variação da porcentagem de Mn com o tempo, nos ensaios feitos com 10% de Mn inicial no banho e basicidade 1.

Tempo(min)	1600°C	1550°C	1500°C
0	10,0	10,0	10,0
5	11,0	10,6	10,3
10	12,0	11,3	10,9
15	12,8	11,8	11,3
20	13,7	12,4	11,7
25	14,5	13,0	12,1
30	15,1	13,6	12,5

Tabela 63. Variação da porcentagem de Mn com o tempo, para os ensaios feitos com 0% de Mn inicial no banho e basicidade 1,5.

Tempo(min)	1600°C	1550°C	1500°C
0	0,0	0,0	0,0
5	2,0	1,3	0,8
10	3,8	2,6	1,7
15	5,6	3,8	2,5
20	7,4	5,2	3,2
25	8,5	6,0	3,7
30	9,0	6,8	4,4

Tabela 64. Variação da porcentagem de Mn com o tempo para os ensaios feitos com 10% de Mn inicial no banho e basicidade 1,5.

Tempo (min)	1600°C	1550°C	1500°C
0	10,0	10,0	10,0
5	11,5	10,8	10,3
10	12,2	12,0	11,3
15	14,0	12,9	11,9
20	15,0	13,6	12,3
25	15,7	14,2	12,9
30	16,3	14,6	13,4

As curvas com a variação da concentração de Mn no banho, para basicidade unitária, são mostradas na Figura 42.e na Figura 43.

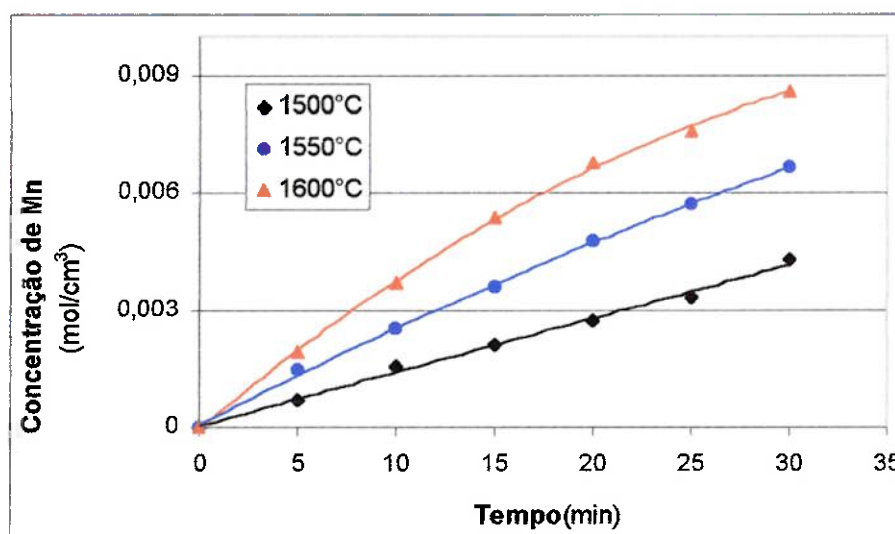


Figura 42. Variação da concentração de Mn para basicidade igual a 1 e 0% Mn inicial no banho.

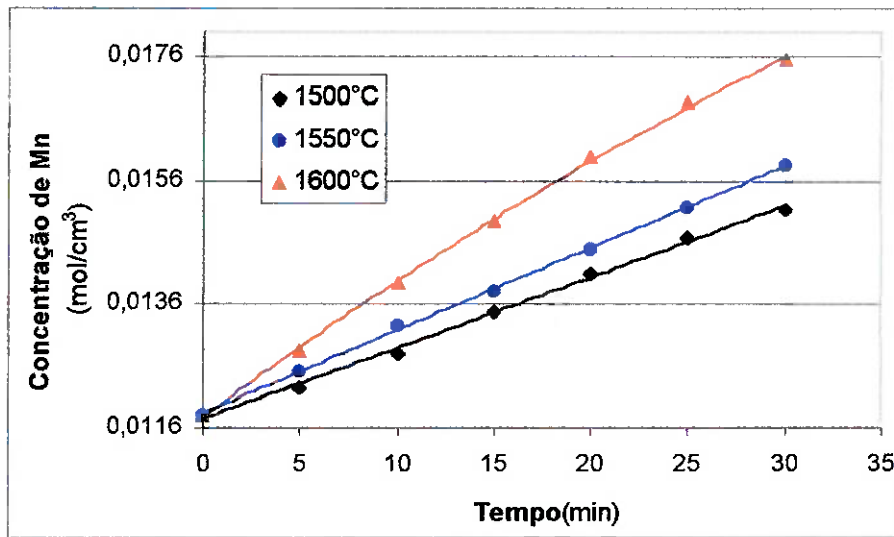


Figura 43. Variação da concentração de Mn para basicidade 1, e 10% Mn inicial no banho.

A Tabela 65 e a Tabela 66 mostram os valores das concentrações, e suas respectivas velocidades para estes ensaios.

Tabela 65. Variação da concentração de Mn no banho, e as respectivas velocidades de incorporação de Mn nos ensaios com 0% de Mn inicial no banho e basicidade1.

Tempo (min)	1600°C		1550°C		1500°C	
	C (mols/cm ³)	Vr (mols/min)	C (mols/cm ³)	Vr (mols/min)	C (mols/cm ³)	Vr (mols/min)
0	0	1,20E-02	0	8,99E-03	0	4,44E-03
5	0,00192	1,17E-02	0,00144	7,83E-03	7,18E-04	4,81E-03
10	0,00369	1,10E-02	0,00251	6,61E-03	0,00156	4,33E-03
15	0,00535	9,85E-03	0,00357	6,99E-03	0,00214	3,57E-03
20	0,00676	7,06E-03	0,00476	6,55E-03	0,00275	3,46E-03
25	0,0076	5,75E-03	0,00569	5,75E-03	0,00331	4,55E-03
30	0,00861	6,44E-03	0,00665	5,82E-03	0,00428	5,82E-03

Tabela 66. Variação da concentração de Mn no banho, e as respectivas velocidades de incorporação de Mn nos ensaios com 10% de Mn inicial no banho e basicidade 1.

Tempo (min)	1600°C		1550°C		1500°C	
	C (mols/cm ³)	Vr (mols/min)	C (mols/cm ³)	Vr (mols/min)	C (mols/cm ³)	Vr (mols/min)
0	0,0116	1,05E-02	0,0116	7,06E-03	0,0116	4,37E-03
5	0,01272	8,79E-03	0,01229	5,84E-03	0,01203	4,19E-03
10	0,01379	6,30E-03	0,01301	3,75E-03	0,01257	3,33E-03
15	0,01467	5,86E-03	0,01355	3,29E-03	0,01324	3,28E-03
20	0,01567	5,77E-03	0,01422	3,64E-03	0,01383	2,82E-03
25	0,01654	4,42E-03	0,01487	3,60E-03	0,01439	2,37E-03
30	0,0172	3,53E-03	0,01555	3,64E-03	0,01484	2,00E-03

As curvas com a variação da concentração de Mn no banho, nos ensaios feitos usando basicidade igual a 1,5, são mostradas na Figura 44 e na Figura 45.

Nos ensaios feitos com 40% de Mn no banho, apenas o de temperatura igual a 1600°C apresentou uma mudança significativa de composição, com 42,3% de manganês final. Assim, não serão apresentados estes resultados.

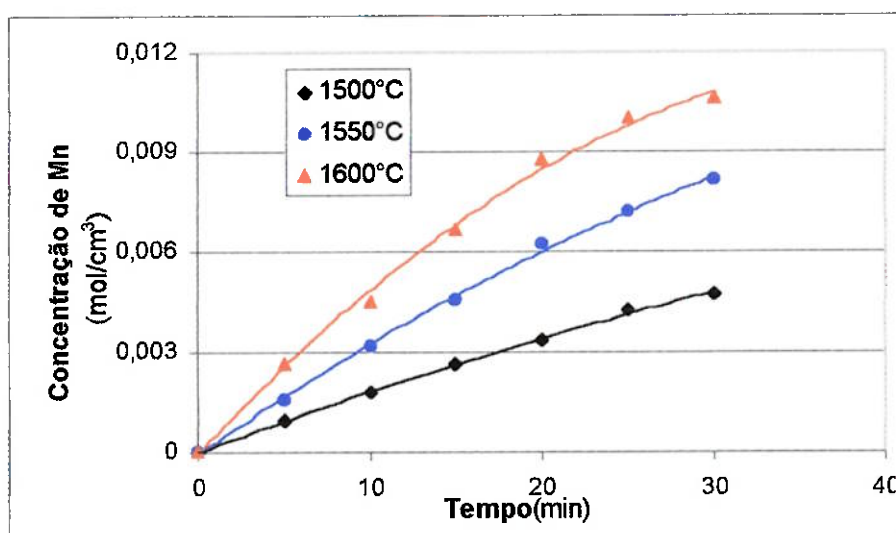


Figura 44. Variação da concentração de Mn nas experiências com basicidade 1,5 e 0% Mn no banho.

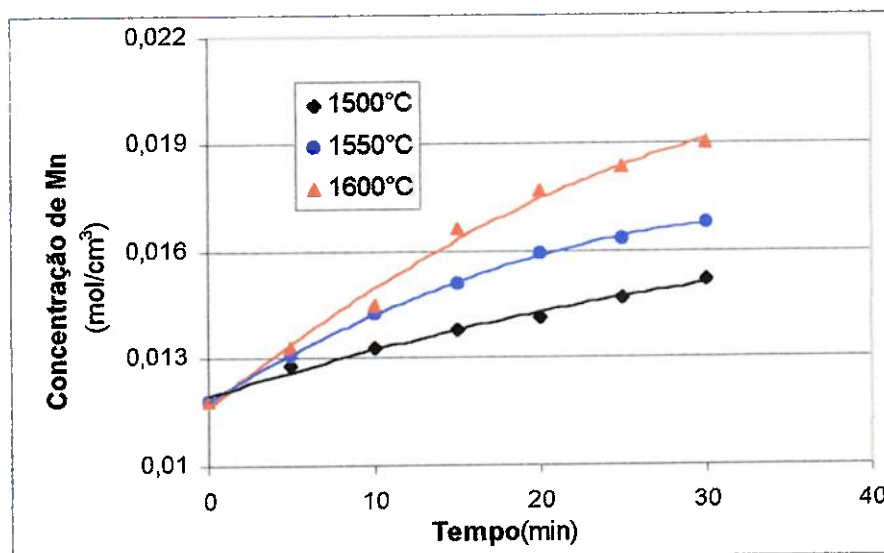


Figura 45. Variação da concentração de Mn nas experiências com basicidade 1,5 e 10%Mn no banho.

A Tabela 67 e a Tabela 68 mostram os valores das concentrações, e suas respectivas velocidades nos ensaios com basicidade 1,5.

Tabela 67. Variação da concentração de Mn no banho, e as respectivas velocidades e incorporação de Mn nos ensaios com 0% de Mn inicial no banho basicidade 1,5.

Tempo (min)	1600°C		1550°C		1500°C	
	C (mols/cm ³)	Vr (mols/min)	C (mols/cm ³)	Vr (mols/min)	C (mols/cm ³)	Vr (mols/min)
0	0	1,65E-02	0	9,72E-03	0	5,93E-03
5	0,00263	1,44E-02	0,00156	9,74E-03	9,57E-04	5,55E-03
10	0,00452	1,31E-02	0,00311	9,34E-03	0,00179	5,11E-03
15	0,00664	1,40E-02	0,00451	9,74E-03	0,00262	4,68E-03
20	0,00875	1,12E-02	0,00616	8,19E-03	0,00333	5,01E-03
25	0,01001	5,82E-03	0,0071	5,79E-03	0,00428	4,15E-03
30	0,01059	3,35E-03	0,00804	5,75E-03	0,00474	2,58E-03

Tabela 68. Variação da concentração de Mn no banho, e as respectivas velocidades de incorporação de Mn nos ensaios com 10% de Mn inicial no banho e basicidade 1,5.

Tempo (min)	1600°C		1550°C		1500°C	
	C (mols/cm)	Vr (mols/min)	C (mols/cm ³)	Vr (mols/min)	C (mols/cm ³)	Vr (mols/min)
0	0,0116	1,41E-02	0,0116	8,01E-03	0,0116	5,60E-03
5	0,01307	9,34E-03	0,01245	8,55E-03	0,01214	5,53E-03
10	0,01401	1,01E-02	0,01381	7,64E-03	0,013	4,61E-03
15	0,01601	1,06E-02	0,01478	5,64E-03	0,01367	2,84E-03
20	0,0171	5,79E-03	0,01565	4,00E-03	0,01409	2,73E-03
25	0,01787	3,93E-03	0,0162	2,37E-03	0,01476	3,13E-03
30	0,01852	3,39E-03	0,01665	1,82E-03	0,01531	2,62E-03

Influência da temperatura

Analisando a Tabela 65 e Tabela 66, conjuntamente com a Figura 42 e a Figura 43, e a Tabela 67 e Tabela 68 conjuntamente com a Figura 44 e Figura 45, nota-se que a velocidade aumenta com o aumento da temperatura.

A Figura 46, Figura 47, **Figura 48** e **Figura 49** mostram as retas geradas para a determinação das energias de ativação aparentes pelo método das velocidades iniciais.

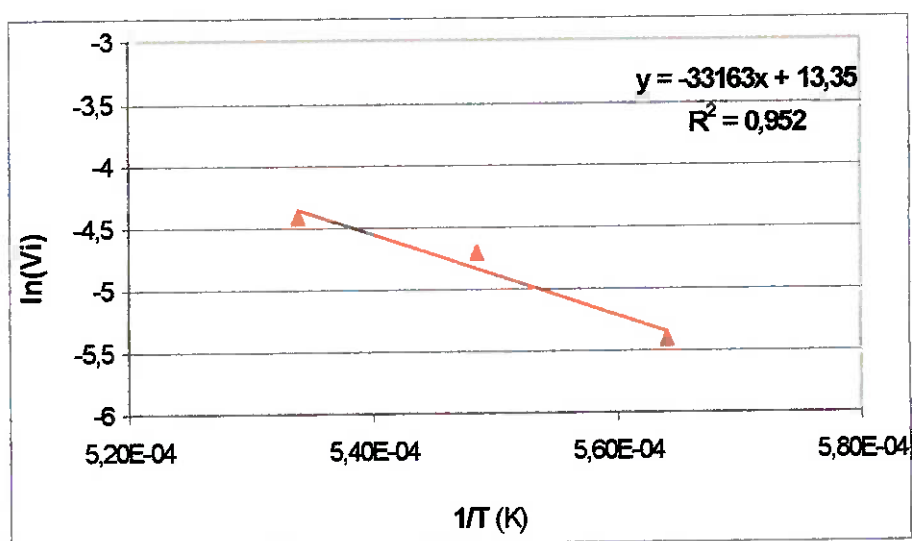


Figura 46. Curva de velocidade inicial em função da temperatura recíproca para a redução do MnO em minério com basicidade 1 para 0% Mn no banho.

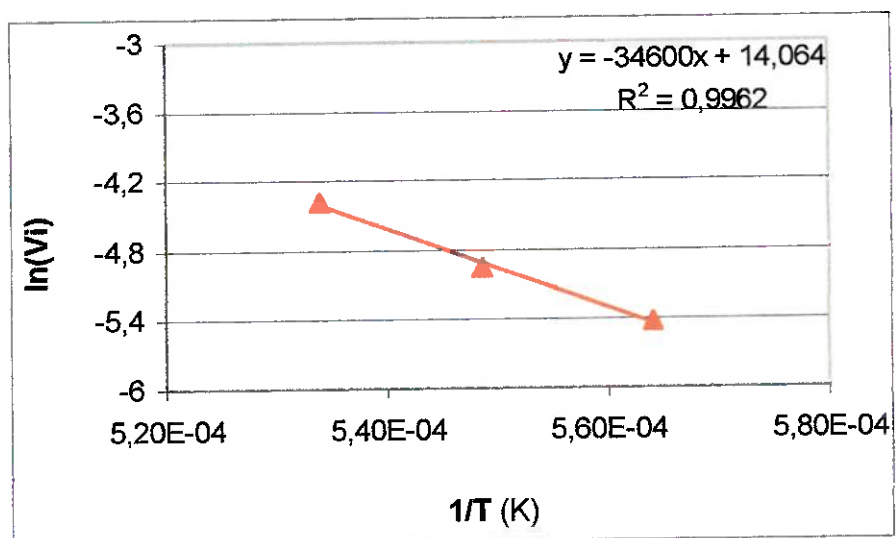


Figura 47. Curva de velocidade inicial em função da temperatura recíproca para a redução do MnO em minério com basicidade 1 e 10% de Mn inicial no banho.

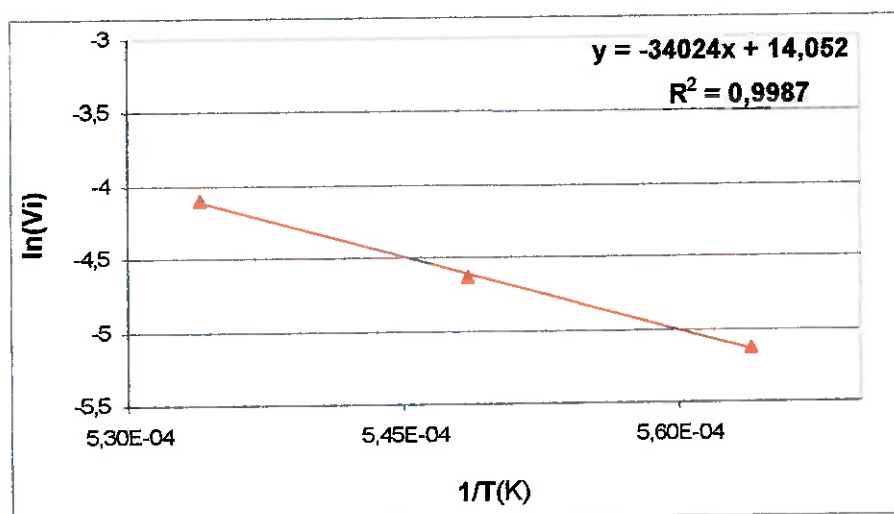


Figura 48. Curva de velocidade inicial em função da temperatura recíproca para a redução do MnO em minério com basicidade 1,5 e 0% de Mn inicial no banho.

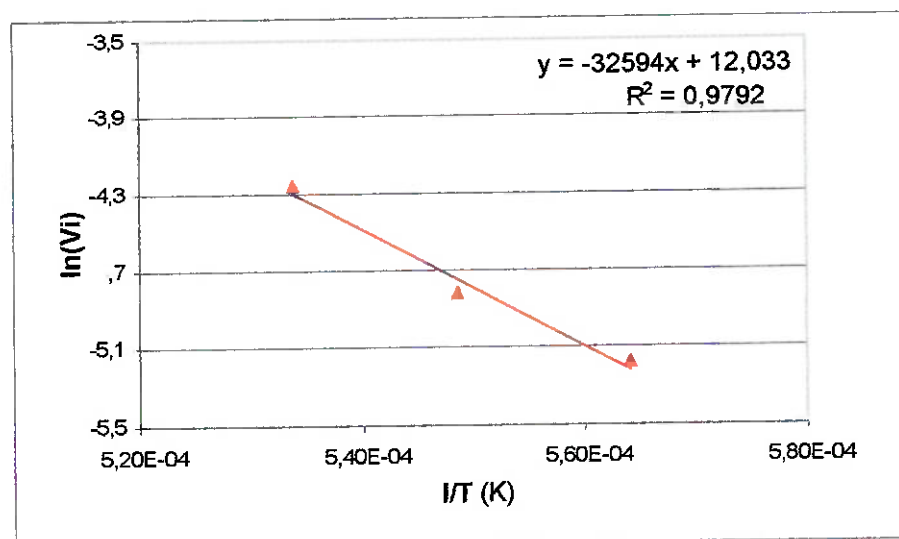


Figura 49. Curva de velocidade inicial em função da temperatura recíproca para a redução do MnO em minério com basicidade 1,5 e 10% de Mn inicial no banho.

Os valores das energias de ativação aparentes determinados são

mostrados na Tabela 69.

Tabela 69. Valores das energias de ativação aparentes encontrados nos ensaios de redução do MnO minério, variando a basicidade da escória .

Basicidade	% Mn	Ea (kcal/mol)
1	0	65,90
	10	68,70
1,5	0	67,60
	10	64,76

Influência da basicidade

Com relação a variação da basicidade da escória, nota-se pela Figura 42, Figura 44, Tabela 65 e Tabela 67 que um aumento nesta, provoca um aumento na velocidade de redução do MnO na escória.

Estes resultados são coerentes com os obtidos por Katayama et al.⁽²²⁾ para a redução de sinter de MnO a 1600°C, em um reator de fusa-redução. Um aumento na basicidade da escória, resulta em menores teores de MnO final na mesma.

Stephenson⁽¹⁰⁾ mostrou que o coeficiente de distribuição (%MnO/%Mn) diminui com o aumento da basicidade, este fato ocorre porque um aumento na basicidade (CaO/SiO₂), que é feito pela adição de CaO, aumenta a atividade do MnO, na escória.

Sohn et al.⁽⁵⁸⁾ chegaram a conclusão de que um aumento na basicidade, expressa em ((CaO+MgO)/SiO₂), provoca uma diminuição na velocidade de redução do MnO. Os autores consideraram que a redução do MnO no sistema usado, é controlada pelo transporte de massa do MnO na escória. Um aumento

na basicidade provoca um aumento na viscosidade desta, e diminui o coeficiente de transferência de massa aparente do MnO na escória. Esta diferença com os trabalhos anteriores^(10,22) é devida ao fato que os valores de basicidade usados foram maiores, o que pode ter aumentado a efeito do aumento da viscosidade.

Analisando a influência da basicidade na equação geral da velocidade de redução do MnO (V_r), novamente expressa em função da concentração de MnO, representada pela Equação 124 e Equação 127 resulta que:

Equação 124
$$V_r = A \frac{D}{\delta} \left[(MnO)^{esc} - (MnO)^{eq} \right],$$

para transporte de massa⁽⁴²⁾ e,

Equação 125
$$V_r = Ak \left[(MnO)^{esc} - (MnO)^{eq} \right]^n,$$

para reação química.

Um aumento na basicidade da escória, provoca um aumento na atividade do MnO, e conseqüentemente, um aumento na força motriz da reação, uma vez que o termo concentração é na realidade uma aproximação, pois em muitos casos não são conhecidas as atividade de todos elementos envolvidos na equação.

Porém, um aumento na basicidade, pode aumentar a viscosidade da escória, diminuindo o coeficiente de difusão D (e não influenciado a constante de velocidade k)^(42,51). Se este efeito for maior que o efeito do aumento da

força motriz, a velocidade da reação pode diminuir. Este fato pode ser um indicativo de que o mecanismo controlador da reação é transporte de massa na escória.

A influência da viscosidade no coeficiente de difusão é dada através da equação de Stokes-Einstein⁽⁴⁹⁾, expressa da seguinte forma:

Equação 126
$$D = \frac{k_B T}{6\pi R \eta}$$

onde:

k_B - constante de Boltzmann = $1,38 \times 10^{-23}$ J/k

T - temperatura em °C

R - raio da partícula que se move, em angstrom

η - viscosidade

Pela Equação 126 nota-se que um aumento na viscosidade do meio, provoca uma diminuição no coeficiente de difusão.

Como no presente trabalho, o efeito do aumento da concentração foi maior, pois a velocidade de redução do MnO aumenta com a basicidade, isto pode sugerir um controle por reação química.

Os ensaios mostram que um aumentando a basicidade para 1,5 aumenta em 40% a massa final de Mn incorporado ao banho, fato que pode ser observado pela Figura 50.

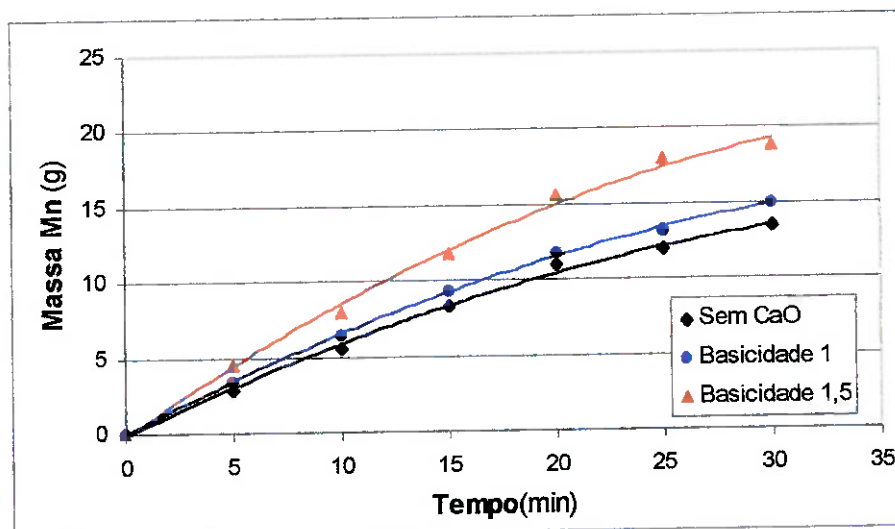


Figura 50. Variação da massa de Mn incorporada ao banho para diferentes basicidades da escória na temperatura de 1600°C.

➤ **Ensaio variando a massa do banho**

A Tabela 70 mostra a variação da porcentagem de manganês no banho, para os ensaios feitos para estudar a influência da massa do banho, na cinética de redução do MnO.

Tabela 70. Variação da porcentagem de Mn com o tempo para os ensaios feitos com 10% de Mn inicial e massa do banho de 300g e 400 g a 1600°C.

Tempo (min)	Massa do Banho	
	300 g	400 g
0	10,0	10,0
5	10,7	10,6
10	11,4	11,2
15	12,0	11,6
20	12,6	12,2
25	13,1	12,5
30	13,5	12,9

As curvas de variação de concentração Mn em função do tempo, são mostradas na Figura 51 .

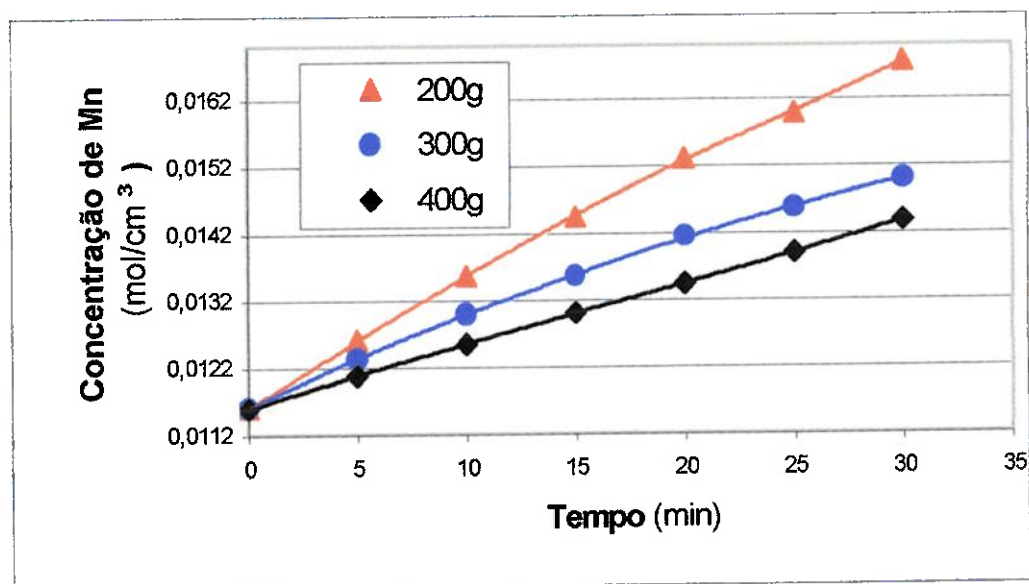


Figura 51. Variação da concentração de Mn no banho em função do tempo, para os ensaios usando minério, e massa de banho de 200g, 300g e 400g a 1600°C.

As velocidades de redução do MnO foram determinadas de maneira análoga aos outros ensaios. A Tabela 71 apresenta os valores das concentrações de Mn no banho, e as respectivas velocidades de redução de MnO, ou de incorporação de Mn no banho.

Tabela 71. Variação da concentração de Mn no banho, e as respectivas velocidades de incorporação de Mn nos ensaios com massa de banho de 200, 300g e 400g, e 10% de Mn inicial a 1600°C.

Tempo (min)	200g		300g		400g	
	C (mol/cm ³)	Vr (mol/min)	C (mol/cm ³)	Vr (mol/min)	C (mol/cm ³)	Vr (mol/min)
0	0,0116	9,65E-03	0,01164	9,83E-03	0,01164	1,02E-02
5	0,0126	7,95E-03	0,01294	9,10E-03	0,01233	9,28E-03
10	0,01357	5,86E-03	0,01338	7,10E-03	0,013	7,64E-03
15	0,01445	5,33E-03	0,0142	6,01E-03	0,01356	7,10E-03
20	0,01531	4,50E-03	0,0147	5,64E-03	0,01414	6,19E-03
25	0,01599	4,00E-03	0,01528	4,19E-03	0,01458	5,46E-03
30	0,01675	4,22E-03	0,01574	3,28E-03	0,015	5,82E-03

A Tabela 71 e a Figura 51 mostram que a medida que aumenta a massa do banho, ocorre uma diminuição na concentração de Mn, e a velocidade de redução do MnO aumenta. Para um aumento na massa do banho de 2 vezes, há um aumento de 10% na velocidade.

A explicação para este fato é mesma apresentada para os ensaios usando MnO de alta pureza citada anteriormente.

➤ **Ensaio variando a massa da escória**

A Tabela 72 mostra a variação da porcentagem de manganês no banho, para os ensaios feitos para estudar a influência da massa da escória, na cinética de redução do MnO.

Tabela 72. Variação da porcentagem de Mn com o tempo, nos ensaios feitos com 10% de Mn inicial e massa de escória de 61g e 150g a 1600°C.

Tempo(min)	Massa do Banho	
	100 g	150 g
0	10,0	10,0
5	11,0	11,0
10	11,8	11,7
15	12,6	12,6
20	13,4	13,5
25	14,0	14,1
30	14,7	14,7

Não houve variação da velocidade de redução do MnO, com a variação da massa da escória, pois a massa de manganês incorporada ao banho foi a mesma em todos os ensaios, inclusive nos ensaios usando 61g de minério, 10% de Mn inicial no banho inicial a 1600° C, o que é mostrado na Tabela 95 e Tabela 101 do Anexo II. Isso indica que a velocidade de redução do MnO em minério, assim como a do MnO de alta pureza independe da massa de escória, para as variações usadas neste trabalho (onde o aumento na massa foi 1,63 vezes e 2,4 vezes). Este comportamento pode ter ocorrido, pelo fato de que a mesma quantidade de manganês reduzida, causou praticamente a mesma mudança na concentração de MnO nas diferentes massas de escória(uma diferença menor que 1% para uma redução de 4 g de manganês). Esta pequena variação não foi suficiente para alterar a velocidade de redução do MnO de forma significativa.

4.3. REDUÇÃO DO MnO PELO CARBONO SÓLIDO NA ESCÓRIA.

Inicialmente serão mostradas as tabelas com os resultados dos ensaios referentes a cada parâmetro realizado. Após estas tabelas serão apresentadas as curvas com a variação das concentrações de Mn no banho em função do tempo, usando os dados inicialmente listados e as tabelas com a variação das velocidades de redução, segundo os mesmos procedimentos empregados anteriormente.

4.3.1. Ensaios Usando MnO de Alta Pureza

➤ *Ensaios variando a temperatura*

A Tabela 73, mostra a variação da porcentagem de manganês no banho para os ensaios feitos para estudar a influência da temperatura, na cinética de redução do MnO de alta pureza, pelo carbono sólido.

Tabela 73. Variação da porcentagem de Mn no banho nos ensaios de redução do MnO de alta pureza, pelo carbono sólido com 60% de Mn inicial no banho.

Tempo (min)	1600°C	1550°C	1500°C
0	60,0	60	60
5	64,4	63,2	61,7
10	66,7	65,1	63,0
15	67,7	65,7	63,3
20	68,1	66,0	63,6
25	68,2	66,3	63,7
30	68,4	66,4	63,7

As curvas com a variação da concentração de Mn com o tempo, são mostradas na Figura 52.

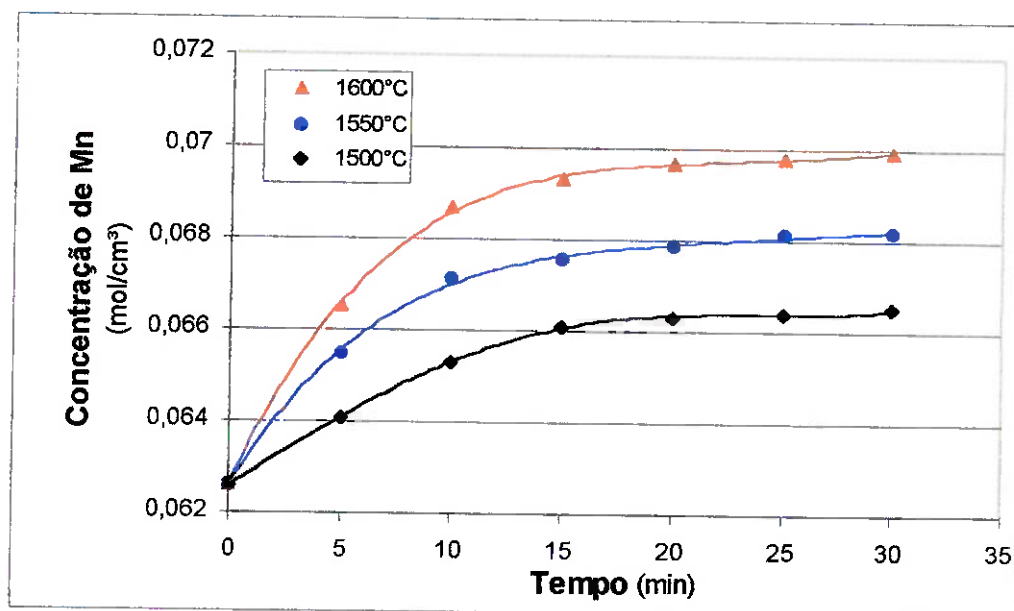


Figura 52. Variação da concentração de Mn no banho, nos ensaios usando MnO de alta pureza e 60%Mn inicial no banho.

As derivadas das curvas em cada ponto, fornecem as velocidades de redução do MnO na escória, ou de incorporação de Mn no banho.

Os valores das concentrações de MnO nos diferentes tempos de amostragem, e as respectivas velocidades de redução, para os ensaios, são mostrados na Tabela 74.

Tabela 74. Variação da concentração de Mn no banho e as respectivas velocidades de redução de MnO nos ensaios com MnO de alta pureza.

Tempo (min)	1600°C		1550°C		1500°C	
	C (mols/cm ³)	Vr (mols/min)	C (mols/cm ³)	Vr (mols/min)	C (mols/cm ³)	Vr (mols/min)
0	0,06262	9,10E-02	0,06262	6,37E-02	6,26E-02	3,17E-02
5	0,06653	6,23E-02	0,06546	4,35E-02	6,41E-02	2,06E-02
10	0,0687	2,95E-02	0,06713	1,77E-02	6,53E-02	7,64E-03
15	0,0693	1,84E-02	0,06758	9,83E-03	6,61E-02	5,64E-03
20	0,06966	7,46E-03	0,06785	7,46E-03	6,63E-02	3,64E-03
25	0,06977	4,37E-03	0,06811	4,91E-03	6,64E-02	1,82E-03
30	0,06992	5,10E-03	0,06819	2,55E-03	6,65E-02	1,82E-03

Analisando a Tabela 74, e a Figura 52, nota-se que a velocidade de redução do MnO aumenta com o aumento da temperatura.

Como foi feito anteriormente a influência da temperatura na velocidade de uma reação foi medida pelo cálculo da energia de ativação aparente através do método das velocidades iniciais.

A Figura 53 mostra a curva de Arrhenius gerada para a determinação da energia de ativação aparente pelo método das velocidades iniciais (V_i), nos ensaios em questão.

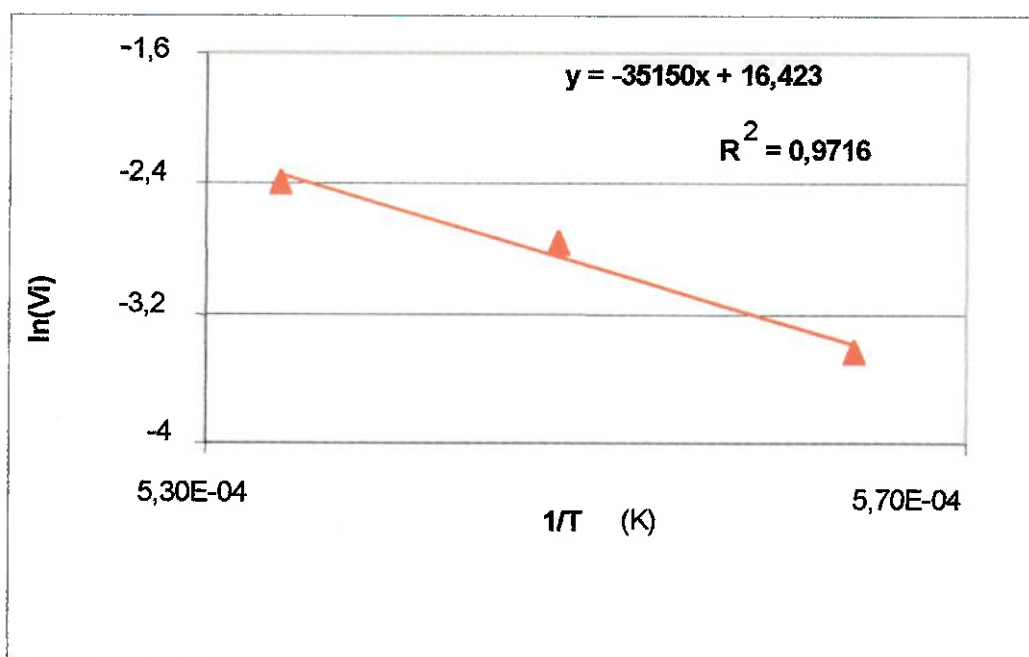


Figura 53. Determinação da energia de ativação aparente, para a redução do MnO de alta pureza pelo carbono sólido, pelo método das velocidades iniciais.

O valor da energia de ativação aparente encontrado, é mostrado na Tabela 75.

Tabela 75. Valor da energia de ativação aparente encontrados nos ensaios de redução do MnO de alta pureza pelo carbono sólido.

Ensaio	Ea (kcal/mol)
(42, 43, 44)	69.84

Rankin e Wynnycky⁽⁶⁷⁾ estudaram a redução do MnO pelo grafite(sem banho) na faixa de temperatura de 1227°C a 1427°C. Os autores detectaram uma grande porosidade entre as partículas de MnO sólido. Observaram ainda que a velocidade de redução do MnO aumenta com o aumento da temperatura

e determinaram a energia de ativação aparente segundo o método das velocidades iniciais, sendo que o valor encontrado foi de 57,5 kcal/mol.

Foi considerado que o mecanismo controlador da reação entre 1200°C e 1425°C, e tamanho das partículas de MnO entre 0,251 mm e 0,300 mm, é a difusão do CO₂ entre as partículas sólidas do MnO e grafite. E para partículas de MnO menores que 0,110 mm, o mecanismo controlador, é a reação de Boudouard.

No presente trabalho, a energia de ativação encontrada, foi da mesma ordem de grandeza da encontrada no referido trabalho, mas as condições experimentais foram diferentes. A faixa de temperatura no presente trabalho foi maior, e foi utilizado banho metálico; e mesmo o MnO estando abaixo de sua temperatura de fusão (1875°C)⁽⁶¹⁾ observou-se visualmente, que este estava compacto, provavelmente sinterizado, e não deveria haver a mesma porosidade entre as partículas. Portanto, apesar dos valores das energias de ativação serem da mesma ordem de grandeza, e determinada pelo mesmo método, neste trabalho e no de Rankin e Wynnyckyj⁽⁶⁷⁾, não se pode afirmar que o mecanismo controlador foi o mesmo em ambos os trabalhos.

Analisando a influência da temperatura em termos de quantidade de massa de Mn incorporada ao banho, o que é mostrado na Tabela 102, do Anexo III, nota-se que um aumento na temperatura de 100°C, proporciona um ganho de aproximadamente 200%. Este fato pode ser observado pela Figura 54.

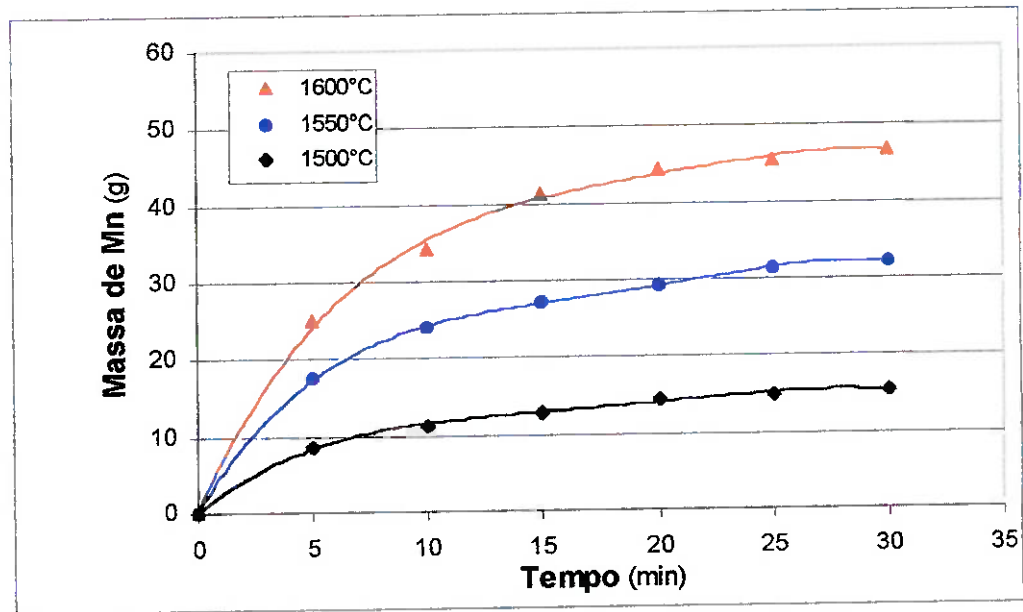


Figura 54. Variação da massa de Mn no banho para as temperaturas de 1500°C e 1600°C no ensaio usando MnO alta pureza e 0% de Mn inicial.

Comparando a massa final de Mn incorporada ao banho nos ensaios de redução do MnO pelo carbono sólido com os ensaios de redução pelo carbono dissolvido no banho, nota-se que com um aumento de temperatura de 100°C, há uma maior variação no primeiro caso (200%) que no segundo (120%). Este fato indica que a velocidade de redução do MnO pelo carbono sólido é mais fortemente influenciada pela temperatura que pelo carbono dissolvido, o que pode ser comprovado pelo valor maior da energia de ativação no primeiro caso (69,84 kcal/mol) que no segundo (64,8 kcal/mol)

4.3.2. Ensaaios Usando Minério.

➤ *Ensaaios variando a temperatura*

A Tabela 76 mostra a variação da porcentagem de manganês no banho para os ensaios feitos para estudar a influência da temperatura, na cinética de redução do MnO usando minério.

Tabela 76. Variação da porcentagem de Mn com o tempo para as reações de redução do MnO em minério, pelo carbono sólido com 60% de Mn inicial no banho.

Tempo(min)	1600°C	1550°C	1500°C
0	56,6	56,6	56,6
5	59,9	58,6	57,7
10	61,8	60,1	59,0
15	62,6	60,7	59,3
20	63,0	61,0	59,5
25	63,3	61,3	59,5
30	63,4	61,3	59,6

O banho inicial foi preparado com 60% de Mn, porém como todo Fe_2O_3 foi reduzido antes de 5 minutos houve um aumento de 12 gramas na massa do banho, diminuindo o teor de Mn para 56,6%. O teor de FeO foi determinado pela análise química de uma amostra que foi retirada aos 4 minutos de ensaio e foi igual a 0,1%.

As curvas de variação da concentração de Mn no banho em função do tempo, são mostradas na Figura 55.

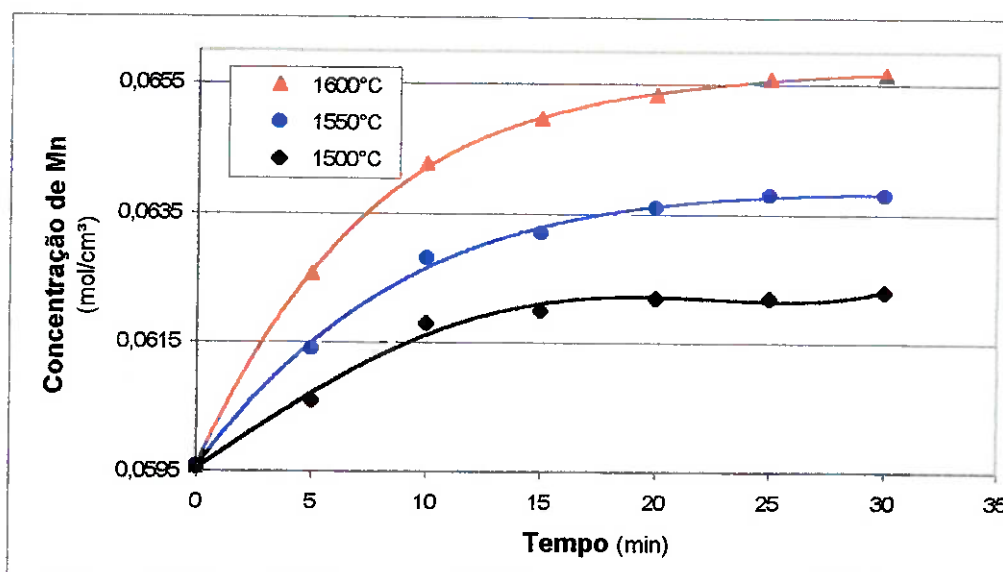


Figura 55. Variação da concentração de Mn no banho, nos ensaios usando minério e 60%Mn inicial no banho.

Os valores das concentrações de MnO, nos tempos de amostragem, e as respectivas velocidades de redução, são mostrados na Tabela 77.

Tabela 77. Variação da concentração de Mn no banho, e as respectivas velocidades de redução de MnO nos ensaios feitos com minério.

Tempo (min)	1600°C		1550°C		1500°C	
	C (mols/cm ³)	Vr (mols/min)	C (mols/cm ³)	Vr (mols/min)	C (mols/cm ³)	Vr (mols/min)
0	0,05957	6,30E-02	0,05957	3,82E-02	0,059571	2,04E-02
5	0,06256	4,42E-02	6,14E-02	2,62E-02	6,06E-02	1,51E-02
10	0,06426	2,18E-02	6,28E-02	1,26E-02	6,18E-02	7,64E-03
15	0,06497	1,40E-02	6,32E-02	9,28E-03	6,20E-02	4,19E-03
20	0,06533	8,19E-03	6,36E-02	6,19E-03	6,22E-02	2,18E-03
25	0,06557	4,19E-03	6,38E-02	2,91E-03	6,22E-02	1,09E-03
30	0,06564	1,82E-03	6,38E-02	1,09E-03	6,23E-02	7,28E-04

Pela análise da Tabela 77 e pela Figura 55 nota-se que a velocidade de

redução do MnO, aumenta com o aumento da temperatura.

Através das velocidades iniciais, foi calculada a energia de ativação aparente da reação, que é mostrada na Figura 56.

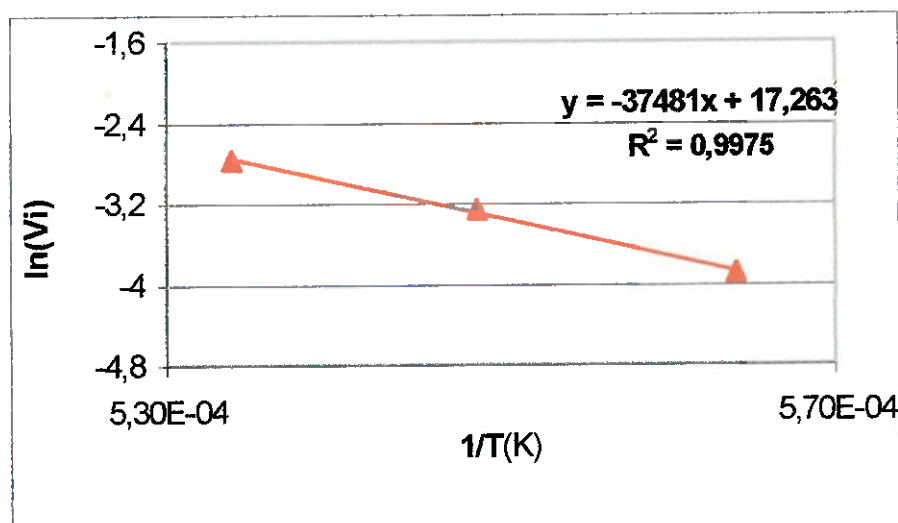


Figura 56. Determinação da energia de ativação aparente, para a redução do MnO em minério, pelo carbono sólido, pelo método das velocidades iniciais.

O valor da energia de ativação aparente encontrado, é mostrado na Tabela 78.

Tabela 78. Valor da energia de ativação aparente encontrados nos ensaios de redução do MnO contido em minério pelo carbono sólido.

Ensaio	E(kcal/mol)
45,46 e 47	74.47 kcal

Estes resultados estão de acordo com os encontrados por Akdogan e Erick⁽⁶⁶⁾, que estudaram a redução do MnO pelo carbono sólido em diferentes minérios, na faixa de temperatura entre 1100°C e 1350°C. Os autores afirmam

que a redução do MnO ocorre em duas etapas, e que a velocidade desta redução, aumenta com o aumento da temperatura. A energia de ativação aparente para a etapa rápida, que é a redução dos óxidos superiores a MnO, está entre 19,5 a 22,7 kcal/mol. Para a etapa de redução do MnO pelo carbono dissolvido, ou pelo carbono sólido, foram encontrados valores entre 22,4 a 33,9 kcal/mol, e foi considerado que o mecanismo controlador é a reação química, na interface MnO/carbono sólido, ou MnO/carbono dissolvido.

No presente trabalho, como foi usado banho com 60% de Mn, a redução do MnO pelo carbono dissolvido foi eliminada. Portanto, a redução ocorre somente na interface MnO/grafite, e mesmo com o valor de energia de ativação encontrado ser considerado, como característico de reação química, não se pode concluir nada a este respeito, pois a temperatura usada nos dois experimentos foram diferentes. Nos ensaios realizados com minério, a escória estava sempre líquida como mostra a Tabela 79 e o diagrama mostrado na Figura 57.

Tabela 79. Variação da composição da escória durante os ensaios (Considerando que todo Fe_2O_3 é reduzido, e que o MnO_2 é reduzido MnO antes de 5 minutos).

% MnO	% Al_2O_3	% SiO_2
71,4 a 11,8	61,7 a 26	11,8 a 19

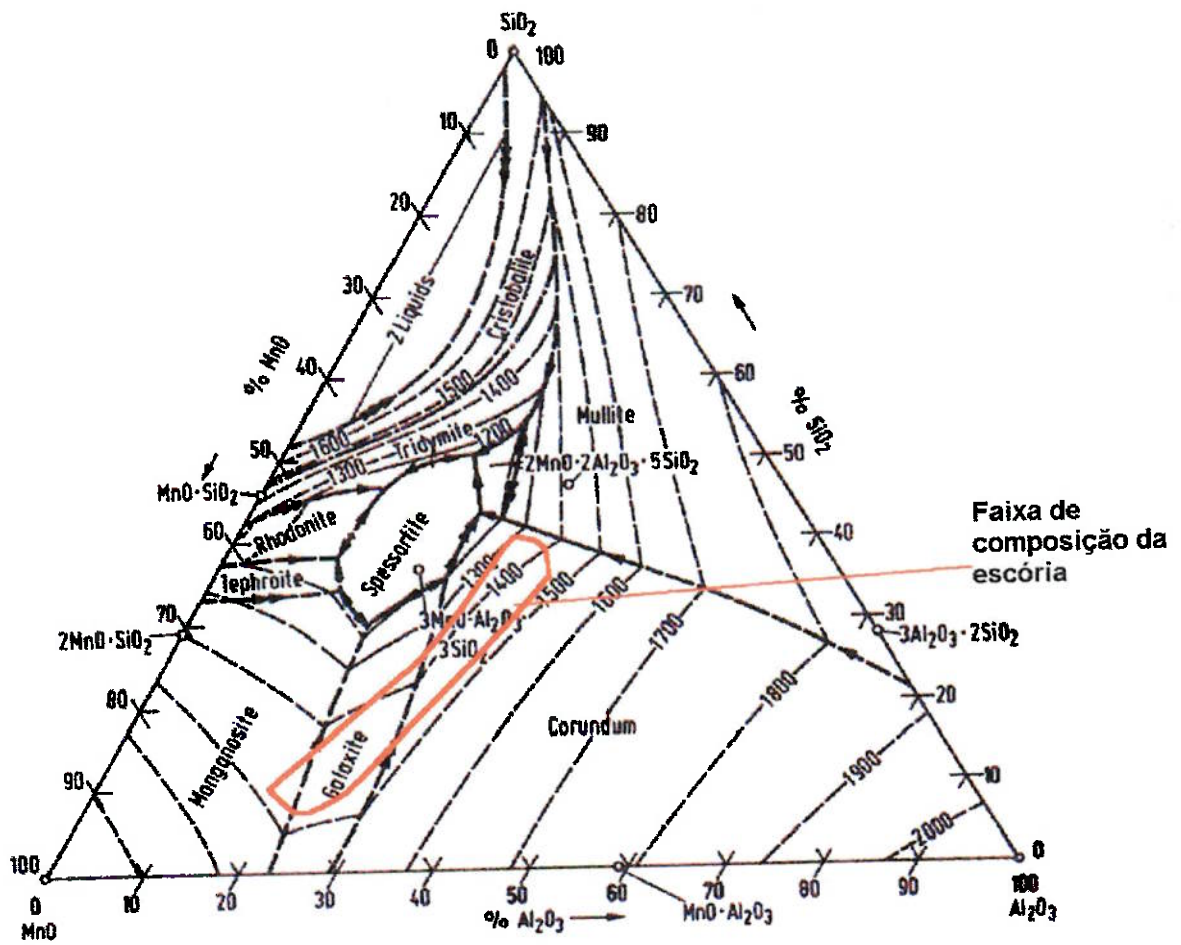


Figura 57. Temperatura *liquidus* para Escórias do sistema $MnO-SiO_2-Al_2O_3$ ⁽⁸¹⁾

Para os ensaios em que houve adição de CaO as temperaturas usadas neste trabalho são maiores que a temperatura *liquidus* da escória conforme é mostrado na Figura 2. Além disto, artigos citados no presentes trabalho e que usaram composição de escória e basicidade semelhantes, consideram que esta permanece líquida na faixa de temperatura usada no presente trabalho^(1,8,10,23).

Influência do teor de MnO da escória

Comprando os ensaios feitos com MnO de alta pureza, com os ensaios usando minério, através das respectivas tabelas de variação de velocidade (Tabela 74 e Tabela 77) e figuras com a variação de composição (Figura 52 e Figura 55), observa-se que no caso do uso de MnO de alta pureza, onde se tem uma maior concentração de MnO na escória, as velocidades de redução são maiores. Estes resultados são semelhantes aos obtidos para a redução do MnO pelo carbono dissolvido, e as mesmas considerações podem ser feitas.

➤ Ensaios variando a basicidade da escória

A Tabela 80 mostra a variação da porcentagem de manganês no banho para os ensaios feitos para estudar a influência da basicidade da escória na cinética de redução do MnO usando minério.

Tabela 80. Variação da porcentagem de Mn com o tempo nas reações de redução do MnO em minério com basicidades 1 e 1,5, pelo carbono sólido com 60% de Mn inicial no banho, a 1600°C.

Tempo (min)	Basicidade 1	Basicidade 1,5
0	56,6	56,6
5	60,0	60,5
10	62,2	62,8
15	63,2	63,5
20	63,6	64,0
25	63,7	64,1
30	63,8	64,3

As curvas de variação da concentração de Mn no banho em função do

tempo, são mostradas na Figura 58.

A curva referente ao ensaio sem CaO, é a curva obtida no ensaio de redução do MnO em minério a 1600°C, mostrada na Figura 55.

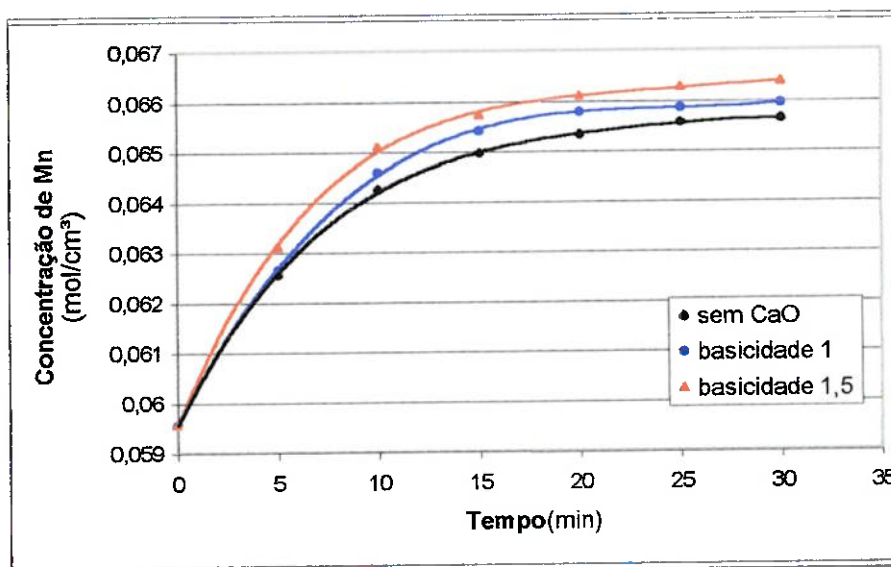


Figura 58. Variação de concentração de Mn para os ensaios sem adição de CaO, com basicidade 1 e basicidade 1,5 a 1600°C.

Os valores das concentrações de MnO nos tempos de amostragem e as respectivas velocidades de redução, são mostrados na Tabela 81.

Tabela 81. Variação da concentração de Mn no banho, e as respectivas velocidades de incorporação de Mn para os ensaios variando a basicidade do minério, na temperatura de 1600°C.

Tempo (min)	Sem CaO		Basicidade 1		Basicidade 1,5	
	C (mols/cm³)	Vr (mols/min)	C (mols/cm³)	Vr (mols/min)	C (mols/cm³)	Vr (mols/min)
0	0,059571	6,30E-02	0,059571	6,63E-02	0,059571	7,72E-02
5	0,06256	4,42E-02	0,062653	4,84E-02	0,06311	5,52E-02
10	0,064262	2,18E-02	0,06459	2,62E-02	0,065102	2,51E-02
15	0,064965	1,40E-02	0,065412	1,60E-02	0,065728	1,38E-02
20	0,065332	8,19E-03	0,06578	6,19E-03	0,066101	7,64E-03
25	0,065571	4,19E-03	0,065858	2,37E-03	0,066266	4,00E-03
30	0,065637	1,82E-03	0,065948	2,55E-03	0,066378	3,28E-03

Através da análise da Figura 58 e da Tabela 81, nota-se que a velocidade de redução do MnO aumenta com o aumento da basicidade. Estes resultados, seguem a mesma tendência dos obtidos para a redução do MnO pelo carbono dissolvido. Porém podem ser comparados apenas com os trabalhos de Katayama et al.⁽²²⁾ e Stephenson⁽¹⁰⁾, pois apenas nestes trabalhos ocorreu a redução do MnO pelo carbono sólido na escória. Nos dois casos, os resultados coincidem com os encontrados no presente trabalho.

Analisando a influência da basicidade em termos de quantidade massa de Mn incorporada ao banho com o tempo, que são mostradas na Tabela 103 e Tabela 104 do Anexo III, nota-se que um aumento na basicidade de 1 para 1,5 proporciona um ganho em torno de 10% de Mn no banho. Para o caso de um minério sem adição de CaO para um com basicidade 1,5; o ganho é de 15%, como pode ser observado na Figura 59.

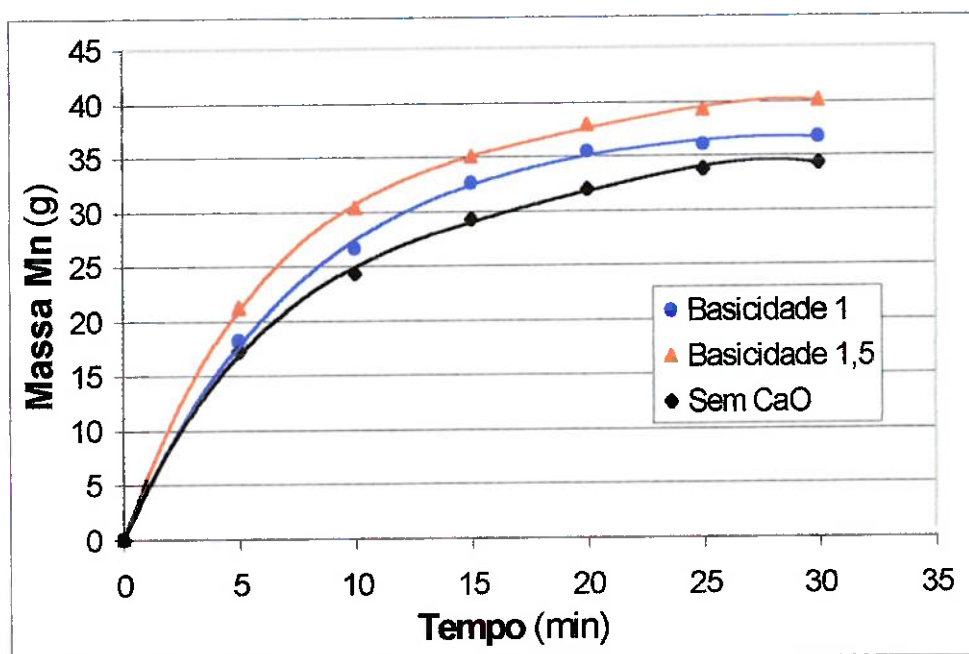


Figura 59. Variação da massa de Mn incorporada ao banho para diferentes basicidades da escória na temperatura de 1600°C.

➤ **Ensaio variando a granulometria do grafite**

A Tabela 82 mostra a variação da porcentagem de manganês no banho para os ensaios feitos para estudar a influência da granulometria do grafite sólido, na cinética de redução do MnO usando minério.

Tabela 82. Variação da porcentagem de Mn com o tempo nas reações de redução do MnO de minério pelo carbono sólido com 60% de Mn inicial no banho, para diferentes granulometrias de carbono a 1600°C.

Tempo(min)	0,230 mm	0,057mm
0	56,6	56,6
5	59,5	60,7
10	61,4	62,9
15	62,2	63,8
20	62,6	64,0
25	63,0	64,2
30	63,1	64,3

A Figura 60 mostra as curvas com a variação da concentração do Mn com o tempo, para diferentes tamanhos de partículas de grafite.

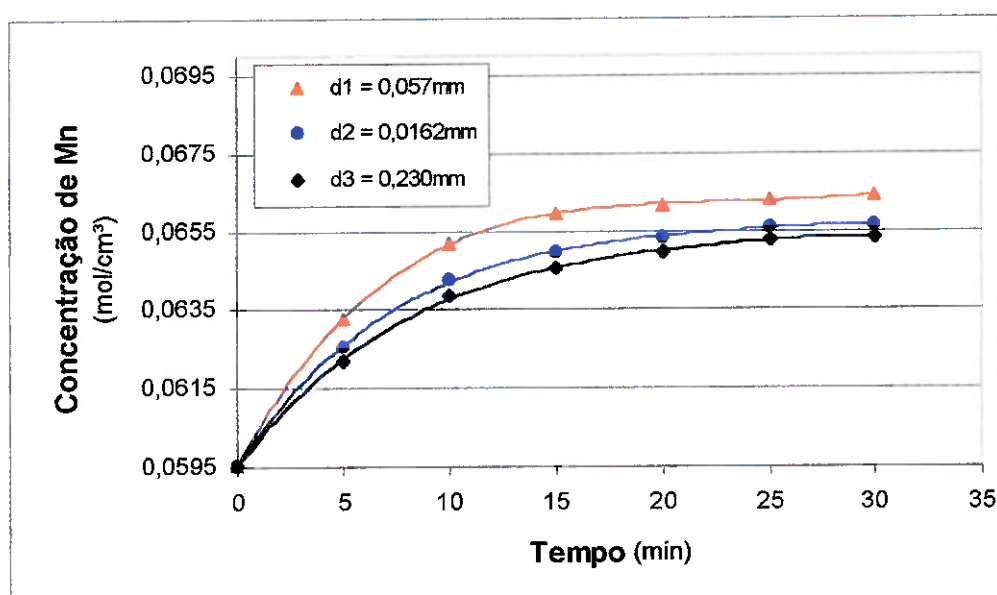


Figura 60. Variação de concentração de Mn para d=0,162 mm, 0,057 mm e 0,230 mm a 1600°C.

Os valores das concentrações de MnO nos tempos de amostragem e as respectivas velocidades de redução, são mostrados na Tabela 83.

Tabela 83. Variação da concentração de Mn no banho, e as respectivas velocidades de redução de MnO nos ensaios variando o tamanho das partículas de grafite.

Tempo (min)	d1= 0,057mm		d2= 0,162 mm		d3 = 0,230 mm	
	C (mols/cm ³)	Vr (mols/min)	C (mols/cm ³)	Vr (mols/min)	C (mols/cm ³)	Vr (mols/min)
0	0,059571	8,74E-02	0,059571	6,30E-02	0,059571	5,53E-02
5	0,06325	5,64E-02	0,06256	4,42E-02	0,06221	3,95E-02
10	0,0652	2,31E-02	0,06426	2,18E-02	0,06388	2,02E-02
15	0,06595	1,29E-02	0,06497	1,40E-02	0,06455	1,38E-02
20	0,06613	4,73E-03	0,06533	8,19E-03	0,06497	1,00E-02
25	0,06628	3,64E-03	0,06557	4,19E-03	0,0653	4,91E-03
30	0,06638	0,00291	0,06564	1,82E-03	0,06533	7,28E-04

Pela análise da Tabela 83 e da Figura 60, nota-se que a velocidade de redução do MnO aumenta com a diminuição do tamanho das partículas de grafite usadas.

Estes resultados são compatíveis com os encontrados por Akdogan e Erick⁽⁶⁶⁾. Os autores estudaram a influência do diâmetro das partículas de grafite na velocidade de redução de um minério de manganês, tendo sido observado que há uma diminuição na velocidade de redução, quando as partículas do redutor aumentam de 0,044 mm, para tamanhos entre 0,150 e 0,210 mm. Os autores⁽⁶⁶⁾ afirmam que a redução do MnO na faixa de temperatura entre 1300°C e 1350°C é controlada pela reação de redução do MnO pelo carbono sólido na escória. Então um aumento na velocidade de redução com a diminuição do tamanho das partículas de grafite, se deve ao

aumento da área de contato entre MnO/grafite.

No presente trabalho o maior aumento na velocidade de redução do MnO encontrada (1,38 vezes), foi quando houve uma diminuição no tamanho das partículas de grafite de 0,162 para 0,057 mm (2,48 vezes). Quando se diminuiu o tamanho de 0,230 para 0,162 mm (1,42 vezes) a variação foi menor (1,41 vezes). Este fato pode ser explicado pela análise da Tabela 84.

Tabela 84. Variação da área de contato entre escória e grafite com diferentes tamanhos de partículas e massas de 14g e 37g.

Diâmetro (cm)	Área de Contato (cm ²)	
	14 g	37 g
0,0230	2028,9	5362,3
0,0162	2880,65	7613,2
0,0057	8187,1	21637,4

A Tabela 84 mostra que o aumento na área de contato entre escória grafite é aproximadamente de 4 vezes para a diminuição dos tamanhos das partículas de 0,057mm para 0,162mm; e de 1,4 vezes para a diminuição de 0,162mm para 0,230mm. Esta variação justifica a maior velocidade encontrada no primeiro caso.

Rankin e Wynnycky⁽⁶⁷⁾ afirmam que para redução do MnO pelo grafite na faixa de temperatura de 1227°C a 1427°C, não há mudanças na velocidade de redução do MnO, quando o tamanho deste é de 0,215mm, para a faixa de 0,065 a 300 mm, o controle da reação é a difusão do CO₂ entre as partículas sólidas do MnO e grafite e para partículas de MnO menores que 0,110 mm o mecanismo controlador, é a reação de Boudouard.

Analisando a influência do tamanho das partículas de grafite em termos de quantidade massa de Mn incorporada ao banho com o tempo, que são mostradas na Tabela 103 e na Tabela 105 e do Anexo III, nota-se que uma diminuição na granulometria de 0,230mm para 0,057mm proporciona um ganho em torno de 25% na massa de Mn incorporada ao banho. De 0,162mm para 0,057mm um ganho em torno de 17%, como pode ser observada pela Figura 61.

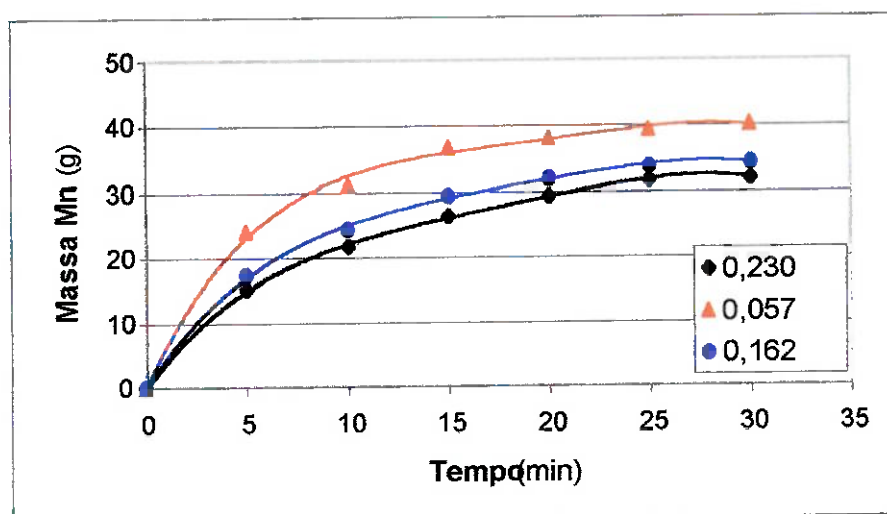


Figura 61 . Variação da massa de Mn para $d=0,162$ mm, 0,057 mm e 0,230 mm a 1600°C .

4.4. COMPARAÇÃO ENTRE AS VELOCIDADES ESPECÍFICAS (V_e) DE REDUÇÃO DO MnO

A velocidade específica de redução do MnO (V_e) pode ser definida como a velocidade (V_r) dividida pela área de contato entre escória e o banho, ou a escória grafite (A).

Equação 127 $V_e = V_r / A$ (mol/min.cm²)

Para a redução do MnO pelo carbono dissolvido, a área de contato, é a área de interface metal/escória que é igual a 12,56 cm² (área do cadinho).

No caso da redução do MnO pelo carbono sólido, a área de contato varia conforme a granulometria e massa do grafite, como foi mostrado na Tabela 84.

Para um diâmetro das partículas de grafite de 0,162 mm e massa de 14g (massa de grafite usada para reduzir o MnO de alta pureza, têm-se uma área de contato entre escória/grafite de 2880,6 cm². Para uma massa de grafite de 37 g (massa de carbono usada para reduzir o MnO em minério), a área de contato escória/grafite foi de 7.613,2 cm². Esta maior área de contato escória grafite para os ensaios usando minério, não significa uma maior área de contato MnO/grafite, pois a quantidade de MnO inicial é a mesma tanto para o MnO de alta pureza quanto para o MnO minério.

Considerando a maior velocidade de redução inicial (V_i) encontrada para a redução do MnO pelo carbono dissolvido, que foi usando MnO de alta pureza ($1,97 \cdot 10^{-2}$), e comparando com a maior velocidade de redução inicial do MnO pelo carbono sólido, que também foi obtida usando MnO de alta pureza e 0% de Mn no banho, ($9,10 \cdot 10^{-2}$), nota-se que a segunda é 4,62 vezes maior que a primeira.

Comparando agora as velocidades específicas iniciais da redução do MnO pelo carbono dissolvido e pelo carbono sólido, mostradas na Tabela 85, nota-se que a velocidade específica da redução do MnO pelo carbono sólido é

aproximadamente 49,8 vezes menor que pelo carbono dissolvido.

Tabela 85. Valores das velocidades específicas para a redução do MnO pelo carbono dissolvido e sólido.

Reação	Velocidade Específica (mol/min.cm ²)
Carbono dissolvido	$1,5710^{-3}$
Carbono sólido	$3,15 \cdot 10^{-5}$

Este resultado é coerente com os resultados obtidos nos ensaios de redução do MnO pelo carbono dissolvido no banho, onde a velocidade desta redução diminui com o aumento do teor de Mn no banho, até que para teores próximos a 40%, a redução do MnO não é notada para as condições usadas neste trabalho. Na redução do MnO pelo carbono sólido, o manganês formado é praticamente puro, ou seja o teor de manganês no líquido formado, é maior que 40%. Este teor de Mn faz com que a reação específica de redução do MnO se torne mais lenta que a reação do MnO pelo carbono dissolvido.

Entretanto, a área de contato entre as partículas de grafite e a escória é 229,3 vezes maior que a área da interface metal/escória, e isto faz que a velocidade de reação (V_r) aumente 4,9 vezes, pois o efeito do aumento da área é maior que o efeito do aumento da concentração de Mn.

Portanto, pode se inferir que em um processo de fabricação de ferro-manganês por fusão-redução, a reação de redução do MnO ocorrerá quase que unicamente na escória, pelo carbono sólido, ou pelas gotículas de metal presentes, uma vez que a velocidade da reação na interface é desprezível para teores de Mn no banho acima de 40%. Esta observação só foi possível de

ser feita, porque conseguiu-se separar as reações nas interfaces escória/metalo, e escória/grafite sólido.

Como em processos de fusão redução pode se trabalhar com volumes de escória maiores e com granulometrias de carvão menores que em fornos elétricos^(22,,23), a produtividade pode ser maior, já que no forno elétrico, assim como em um possível processo de fabricação de Fe-Mn por fusão-redução, a redução do MnO ocorrerá pelo carbono sólido⁽⁴⁾.

5. CONCLUSÕES

Para as condições deste trabalho, conclui-se:

1. A velocidade de redução do MnO pelo carbono dissolvido aumenta com o aumento da temperatura, e entre 1500°C e 1600°C ocorre um aumento de 2,5 a 3 vezes nas velocidades iniciais.
2. As energias de ativação aparentes obtidas para a redução do MnO pelo carbono dissolvido no banho variaram de 63,31 a 68,4, kcal/mol.
3. A velocidade de redução do MnO pelo carbono dissolvido, diminui com o aumento do teor de manganês no banho, e para teores de 40% esta velocidade é desprezível.
4. A velocidade de redução do MnO pelo carbono dissolvido aumenta com o aumento da basicidade da escória.
5. Um aumento na massa do banho de 1,5 a 2 vezes causa um aumento na a velocidade de redução do MnO pelo carbono dissolvido para um mesma área de contato metal/escória.

6. Um aumento na massa de escória de 1,64 a 2,56 vezes, não altera a velocidade de redução do MnO pelo carbono dissolvido no banho, para uma mesma área de contato metal/escória.
7. A velocidade de redução do MnO pelo carbono sólido aumenta com o aumento da temperatura, e entre 1500°C e 1600°C ocorre um aumento de 2,8 a 3,2 vezes nas velocidades iniciais.
8. As energias de ativação aparentes obtidas para a redução do MnO pelo carbono sólido variaram de 69,84 a 74,47 kcal/mol.
9. A velocidade de redução do MnO pelo carbono sólido é mais fortemente influenciada pela temperatura que pelo carbono dissolvido.
10. A velocidade de redução do MnO pelo carbono sólido aumenta com o aumento da basicidade.
11. Uma diminuição na granulometria do grafite, aumenta a velocidade de redução do MnO, devido a um aumento na área de contato entre a escória e o grafite
12. A área de contato entre o redutor e o MnO, é um fator preponderante na redução do MnO, seja pelo carbono dissolvido ou sólido. Por isto, na fabricação de ferro-manganes por fusão redução, as reações na escória

são as a principais responsáveis pela redução do MnO, pois pode se obter uma área de contato entre o carbono sólido e a escória maior que a área de contato entre a escória e o carbono dissolvido no banho.

6. ANEXOS

6.1. ANEXO I

Variação dos Teores de Carbono e Silício no Banho

Silício

Foi constatado através de análises químicas, que nos ensaios usando MnO de alta pureza, não houve presença de silício. Nos ensaios usando minério, o silício variou de 0,2 a 0,3.

Carbono

A variação da porcentagem de carbono no banho, determinada através de análises químicas, em função do teor de manganês é apresentada na Tabela 86, Tabela 87 e Tabela 88.

Como houve a mesma porcentagem de carbono para faixas de composição de manganês, a tabela foi apresentada de acordo com estas faixas.

Tabela 86. Variação da porcentagem de carbono em função da variação da porcentagem de Mn para a temperatura de 1600°C.

Faixa de Mn (%)	%C
0,0	5,6
1,4 a 1,7	5,7
2,0 a 2,6	5,8
2,7 a 3,1	5,6
3,8 a 9,2	6,0
10 a 13,1	6,1
14 a 17,9	6,2
40 a 43,2	6,4

Tabela 87. Variação da porcentagem de carbono em função da variação da porcentagem de Mn para a temperatura de 1550°C.

Faixa de Mn (%)	%C
0,0	5,5
1,2 a 1,7	5,6
2,6 a 3,0	5,7
3,1 a 3,5	5,8
3,8 a 7,8	5,9
40 a 41,5	6,3

Tabela 88. Variação da porcentagem de carbono em função da variação da porcentagem de Mn para a temperatura de 1500°C

Faixa de Mn (%)	%C
0,0	5,3
1 a 1,9	5,4
2,8 a 3,6	5,5
4,4 a 5,2	5,7
40 a 40,8	6,1

6.2. ANEXO II

Variação da massa de Mn Incorporada ao Banho com o Tempo para os ensaios de Redução do MnO pelo Carbono Dissolvido

6.2.1. Ensaios Usando MnO de Alta Pureza

➤ **Ensaios variando o teor de Mn no banho e a temperatura.**

A Tabela 89, Tabela 90 e Tabela 91 mostram a variação da massa de manganês no banho para os ensaios feitos para estudar a influência teor de Mn inicial do banho e da temperatura, na cinética de redução do MnO.

Tabela 89. Variação da massa de Mn (g) incorporada ao banho com o tempo, nos ensaios com 0% de Mn inicial.

Tempo (min)	1600°C	1550°C	1500°C
0	0,0	0,0	0,0
5	5,4	3,0	2,0
10	8,6	6,1	3,8
15	12,6	9,4	5,5
20	16,2	11,8	8,0
25	19,2	13,8	8,7
30	21,9	15,7	10,2

Tabela 90. Variação da massa de Mn (g) incorporada ao banho com o tempo, nos ensaios com 10% de Mn inicial .

Tempo(min)	1600°C	1550°C	1500°C
0	0,0	0,0	0,0
5	4,1	2,8	1,6
10	6,7	4,6	3,0
15	9,6	6,5	4,2
20	12,7	7,9	5,4
25	14,8	9,8	6,3
30	15,9	11,4	6,8

Tabela 91. Variação da massa de Mn (g) incorporada ao banho com o tempo, nos ensaios com 40% de Mn inicial no banho.

Tempo(min)	1600°C	1550°C	1500°C
0	0,0	0,0	0,0
5	1,9	1,0	0,6
10	2,0	1,0	0,6
15	2,3	1,0	0,6
20	2,7	1,0	0,6
25	2,7	1,0	0,6
30	2,7	1,0	0,6

➤ **Ensaio variando peso (ou volume) do banho .**

A Tabela 92 e Tabela 93 mostram a variação da massa de manganês no banho para os ensaios feitos para estudar a influência do peso (ou volume) do banho, na cinética de redução do MnO.

Tabela 92. Variação da massa de Mn (g) no banho, nos ensaios feitos com o peso inicial do banho de 300g e 10% de Mn inicial no banho.

Tempo(min)	1600°C	1550°C	1500°C
0	0,0	0,0	0,0
5	4,9	2,8	1,7
10	8,0	4,9	3,2
15	10,8	7,0	4,5
20	13,6	8,7	5,6
25	16,1	10,4	6,6
30	17,4	12,0	7,3

Tabela 93. Variação da massa de Mn (g) no banho, nos ensaios feitos com o peso inicial do banho de 400g e 10% de Mn inicial no banho.

Tempo(min)	1600°C	1550°C	1500°C
0	0,0	0,0	0,0
5	5,0	2,9	1,9
10	8,3	5,0	3,3
15	11,6	8,0	4,8
20	14,6	10,4	6,2
25	17,0	12,0	7,7
30	18,7	13,3	9,2

6.2.2. Ensaios Usando Minério

➤ Ensaios variando o teor de Mn no banho a temperatura.

A Tabela 94 e Tabela 95 mostram a variação da massa de manganês no banho para os ensaios feitos para estudar a influência teor de Mn inicial do banho e da temperatura, na cinética de redução do MnO usando minério.

Tabela 94. Variação da massa de Mn (g) incorporada ao banho com o tempo, nos ensaios com 0% de Mn inicial no banho, e minério.

Tempo(min)	1600°C	1550°C	1500°C
0	0,0	0,0	0,0
5	2,9	2,1	1,0
10	5,6	4,3	2,2
15	8,3	5,9	3,22
20	11,0	6,9	4,2
25	12,0	8,7	4,9
30	13,5	10,0	5,9

Tabela 95. Variação da massa de Mn (g) incorporada ao banho com o tempo, nos ensaios com 10% de Mn inicial no banho e minério.

Tempo(min)	1600°C	1550°C	1500°C
0	0,0	0,0	0,0
5	2,5	1,7	1,2
10	4,4	2,5	1,8
15	5,9	3,5	2,4
20	7,3	4,3	3,0
25	8,3	5,1	3,27
30	9,5	5,8	3,6

➤ **Ensaio variando a basicidade**

A Tabela 96, Tabela 97, Tabela 98 e Tabela 99 mostram a variação da massa de manganês no banho para os ensaios feitos para estudar a influência da basicidade da escória, na cinética de redução do MnO.

Tabela 96. Variação da massa de Mn (g) incorporada ao banho com o tempo, nos ensaios com 0% de Mn inicial no banho e basicidade 1.

Tempo(min)	1600°C	1550°C	1500°C
0	0,0	0,0	0,0
5	3,3	2,5	1,2
10	6,4	4,3	2,6
15	9,32	6,1	3,6
20	11,8	8,1	4,6
25	13,2	9,7	5,5
30	15,0	11,3	7,1

Tabela 97. Variação da massa de Mn (g) incorporada ao banho com o tempo, nos ensaios com 10% de Mn inicial, e basicidade 1.

Tempo(min)	1600°C	1550°C	1500°C
0	20,0	20,0	20,0
5	22,9	21,9	21,5
10	24,8	23,2	22,3
15	26,3	24,0	23,3
20	28,0	25,0	24,1
25	29,5	26,0	24,8
30	30,5	27,0	25,4

Tabela 98. Variação da massa de Mn (g) incorporada ao banho com o tempo, nos ensaios com 0% de Mn inicial no banho e basicidade 1,5.

Tempo(min)	1600°C	1550°C	1500°C
0	0,0	0	0,0
5	4,5	2,67	1,6
10	7,9	5,35	3,0
15	11,7	7,8	4,4
20	15,6	10,7	5,6
25	17,9	12,3	7,2
30	18,8	13,9	7,9

Tabela 99. Variação da massa de Mn (g) incorporada ao banho com o tempo, nos ensaios com 10% de Mn inicial no e basicidade 1,5.

Tempo(min)	1600°C	1550°C	1500°C
0	20,0	20,0	20,0
5	23,5	22,2	21,6
10	25,1	24,7	23,4
15	29,0	26,4	24,1
20	31,0	27,8	24,6
25	32,2	28,6	25,6
30	33,1	29,1	26,3

➤ **Ensaio variando a massa do banho**

A Tabela 100 mostra a variação da porcentagem de manganês no banho, para os ensaios feitos para estudar a influência da massa do banho, na cinética de redução do MnO.

Tabela 100. Variação da massa de Mn (g) incorporada ao banho com o tempo ensaios nos com 10% de Mn inicial e massa do banho de 300 e 400g a 1600°C

Tempo (min)	Massa do banho	
	300 g	400 g
0	0,0	0,0
5	2,7	2,8
10	5,0	5,1
15	6,6	7,0
20	8,3	9,0
25	9,7	10,4
30	10,6	12,0

➤ **Ensaio variando a massa de escória**

A Tabela 101 mostra a variação da porcentagem de manganês no banho, para os ensaios feitos para estudar a influência da massa da escória, na cinética de redução do MnO.

Tabela 101. Variação da massa de Mn com o tempo, nos ensaios feitos com 10% de Mn inicial e massa de escória de 100g e 150g a 1600°C .

Tempo (min)	Massa de escória 100g	Massa de escória 150 g
0	0,0	0,0
5	2,4	2,4
10	4,4	4,4
15	5,8	5,7
20	7,4	7,4
25	8,4	8,3
30	9,5	9,5

6.3. ANEXO III

Variação da massa de Mn Incorporada ao Banho com o Tempo para os Ensaio de Redução do MnO pelo Carbono Sólido

6.3.1. Ensaio Usando MnO de Alta Pureza

➤ Ensaio variando a temperatura.

A Tabela 102 mostra a variação da massa de manganês no banho para os ensaios feitos para estudar a influência da temperatura na cinética de redução do MnO alta pureza, pelo carbono sólido.

Tabela 102. Variação da massa de Mn (g) incorporada ao banho com o tempo, nos ensaios usando MnO puro.

Tempo(min)	1600°C	1550°C	1500°C
0	0,0	0,0	0,0
5	25,0	17,5	8,7
10	34,2	23,9	11,3
15	41,2	27,2	12,9
20	44,3	29,3	14,4
25	45,3	31,3	14,9
30	46,7	32,0	15,4

6.3.2. Ensaio Usando Minério

➤ Ensaio variando a temperatura.

A Tabela 103 mostra a variação da massa de manganês no banho para os ensaios feitos para estudar a influência da temperatura, na cinética de

redução do MnO usando minério.

Tabela 103. Variação da massa de Mn (g) incorporada ao banho com o tempo, nos ensaios usando minério.

Tempo(min)	1600°C	1550°C	1500°C
0	0,0	0,0	0,0
5	17,3	10,5	5,6
10	24,3	14,4	8,3
15	29,3	17,4	9,8
20	32,0	19,5	10,6
25	33,8	20,8	11,0
30	34,3	21,1	11,2

➤ **Ensaio variando a basicidade da escória**

A Tabela 104 mostra a variação da massa de manganês no banho para os ensaios feitos para estudar a influência da basicidade da escória, na cinética de redução do MnO usando minério.

Tabela 104. Variação da massa de Mn (g) incorporada ao banho com o tempo, nos ensaios com basicidade 1, e 1,5.

Tempo(min)	Basicidade1	Basicidade 2
0	0,0	0,0
5	18,2	21,2
10	26,6	30,3
15	32,6	35,0
20	35,4	37,9
25	36,0	39,2
30	36,7	40,1

➤ **Ensaio variando a granulometria do grafite**

A Tabela 105 mostra a variação da massa de manganês no banho para os ensaios feitos para estudar a influência da granulometria do grafite sólido, na cinética de redução do MnO usando minério.

Tabela 105. Variação da massa de Mn incorporada ao banho com o tempo, nos ensaios com diferentes granulometrias de grafite.

Tempo (min)	0,230 mm	0,057 mm
0	0,0	0,0
5	15,2	24,0
10	21,7	31,0
15	26,3	36,7
20	29,3	38,1
25	31,8	39,3
30	32,0	40,1

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 ALVARO, L. ; SILVEIRA, R.C. ; SAMPAIO, R. **Metalurgia dos Ferroligas**, v.II, UFMG, Belo Horizonte, MG.
- 2 HOOPER, R.P. The Optimum utilization of Raw Materials in Manganese Smelting, Proceedings of Infacon, Published by **South Africa Institute of Mining and Metallurgy**, Joanesburg, South Africa, pp. 101 -105, 1975.
- 3 SILVEIRA, R.C. **Contribuição ao Estudo Elétrico e Metalúrgico dos Fornos Elétricos de Redução**. Belo Horizonte, Tese de Livre Docência, UFMG, 61 pp. 1974.
- 4 CETEC - Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais, **Análise Técnico Econômica dos processos de Produção de Ferro Manganês no Alto-Forno, Fornos Elétricos Abertos e Fornos Elétricos Fechados**, Relatório Final Apresentado à Secretaria de Tecnologia Industrial do MIC, pp. 1-182, julho de 76.
- 5 TURKDOGAN, E.T. Studies of blast-furnace reactions. **Iromaking and Steelmaking**, nº.6, pp.268-280, 1980.
- 6 TURKDOGAN, E.T. Blast Furnace Reactions. **Metallurgical Transactions B**, v.9B, pp.163-179, 1978.
- 7 TURKDOGAN, E.T. Slag-Metal Reaction Equilibria. **Metallurgical Treatises**. pp.79-93, june, 1981.
- 8 TURKDOGAN, E.T. Silicon and Manganese Reactions in Ferromanganese Blast-Furnace Processes. **Journal of the Iron and Steel Institute**, pp.74 -79, january. 1956.
- 9 HOWAT, D.D. et al. Liquids Temperature of Manganese (II) Oxide in Slags Associated with the Production of High-Carbon Ferromanganese Alloys. In : **The first international congress on Ferro Alloys**, Joannesburg. **Proceeding of Infacon 74**, South African Institute of Mining and Metallurgy, 1974. pp.175-85.
- 10 STEPHENSON, R.L. The use of Physical Chemistri in Controlling the Operation of a Blast Furnac Producing Ferromanganese. **Journal of Metals**. New York, v.21(2): pp.49-52, 1969.

- 11 ASSIS, P.S. ; SAMPAIO, R. S. **Novos Processos de Produção de Ferro Primário**. Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, Belo Horizonte, 23 a 25 de Outubro de 1995.
- 12 PRAKASH, S. et al. Smelting reduction of prereduced iron ore. **Ironmaking and Steelmaking**, pp. 468 –475, vol. 24, nº. 6, 1997.
- 13 PRASAD, K.K. History of Developments in Smelting Reduction. **Metal News**, pp. 2-6, june, 1996.
- 14 DAS, S.N. ; PAL, P.K. Smelting Reduction Processes Na Overview. **Metal News**, pp.7-14, april, 1994.
- 15 OLIVEIRA, J.R. ; TENÓRIO, J.A.S. ; ASSIS, P.S. Smelting reduction: Uma alternativa para a produção de gusa, aço e ferro-ligas. **METALURGIA E MATERIAIS**, 54. ABM. pp.580-581. 1998.
- 16 OLIVEIRA, J.R. ; TENÓRIO, J.A.S. ; MOURÃO, M.B. Análise do Processo de Fabricação de Aço pela Técnica de Fusão Redução. *In: Anais do 48º Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais*. Resumos. Rio de Janeiro, jul. A.B.M., pp.193-194. 1993.
- 17 MOURÃO, M.B. **Redução de Óxidos de Ferro por Carbono Dissolvido em Ligas de Ferro-Carbono Líquidas**. Tese apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para Obtenção de Título de Professor Livre Docente junto ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. São Paulo, 1997.
- 18 MOURÃO, M.B. Processos de Fusão-Redução em Banho Líquido para a Obtenção de Ferro e Aço. **11ª Reunião Anual do Prosid**, São Paulo, junho. 1992
- 19 FRUEHAN, R.J. Reactions Rates and Rate Limiting Factors in Iron Bath Smelting. **Savard/Lee International Symposium on Bath Smelting**, TMS, pp. 233-248, october. 1992.
- 20 FRUEHAN, R.J. Iron Bath Smelting - Current Status and Understanding. **International Conference of New Smeltig Reduction and Near Shape Casting Technologies for Steel**, pp.39-56, 1990.

- 21 FRUEHAN, R.J. et al. Analysis of Bath Smelting Processes for Producing Iron. **ISIJ International**, v.32, n.4, pp.538-544, 1992.
- 22 KATAYAMA, H. et al. Reactions and Heat Transfer in Bath Smelting of Iron and Ferroalloys. **Savard/Lee International Symposium on Bath Smelting**, TMS, pp. 431-444, october. 1992.
- 23 KATAYAMA, H. et al. The Characteristics and the Function of a Thick Slag Layer in the Smelting Reduction Process. **ISIJ International**, v.33, n.1, pp.124-132, 1993.
- 24 OETERS, F. Fundamentals of In-Bath Smelting with Post-Combustion, **Savard/Lee International Symposium on Bath Smelting**, TMS, 1992.
- 25 IBARAKI, T. et al. Development of Smelting Reduction of Iron Ore - An Approach to Commercial Ironmaking. **Ironmaking Conference Proceedings**, pp.95-102, 1989.
- 26 TANABE, H. et al. The Primary Stage of the Development of Smelting Reduction Process in NKK. **Ironmaking Conference Proceedings**, pp.89-94, 1989.
- 27 JIANG, R. ; FRUEHAN, R.J. Slag Foaming in Bath Smelting, **Metallurgical Transactions B**, v.22B, pp.481-489, 1991.
- 28 Op. Cit. (19), APUD: ZHANG & FRUEHAN
- 29 KITAGAWA, T. et al. Operational Results of 100 ton/ day Test Plant for Smelting Reduction Iron Ore in NKK. **Savard/Lee International Symposium on Bath Smelting**, TMS, pp.611-622, october. 1992.
- 30 AUKRUST, E. ; DOWNING, K.B. The AISI Direct Steelmaking Program, **50th Ironmaking Conference Proceedings**, AIME, pp.659-663. 1991.
- 31 AUKRUST, E. Results of the AISI/DOE Direct Steelmaking Program. **Savard/Lee International Symposium on Bath Smelting**, TMS, pp.591-610, october. 1992.
- 32 KOR, G.J.W. The AISI Stell Initiative, **Steel Research**, v.60, 1989, n.3+4, pp.499-506.

-
- 33 INNES, J.A. et al. Direct Smelting of Iron in a Liquid Iron Bath- The HISmelt Process. **Process Technology Conference Proceedings**, pp. 225-231, 1988.
- 34 HARDIE, G.J. et al. Adaptation of Injetion Technology for the Hismet Process, **Savard/Lee Interational Symposium on Bath Smelting**, TMS, pp. 623-644, october, 1992.
- 35 KEOGH, J.V. et al. Hismelt Process Advances to 100.000 t/y Plant, **50th Ironmaking Conference Proceedings**, 1991, AIME, pp. 635-649.
- 36 HARDIE, G.J. ; HOFFMAN, G.E & BURKE, P.D. Hismelt – Na Interim Progress Report, **Ironmaking Conference Proceedings**, v.54, 1995, AIME, pp. 507-512.
- 37 ZHANG, L.Y. ; OESTERS, F. Post-Combustion And Heat Transfer At Blowing Of Oxigen Into a Carbon Monoxide Containing Slag Foam. **Steel Research**, v.70, pp. 373 385, 1999.
- 38 ZHANG, L.Y. ; OESTERS, F. Flame Formation and -Combustion at Blowing of Oxigen Into a Carbon Monoxide Containing Slag Foam. **Steel Research**, v.70, pp. 83-95. 1999.
- 39 JOUHARI, A.K. ; DATTA, P ; GUPTA, R.C. Foaming During Redugtion of Iron Oxide in Molten Slag. **Iromaking and Steelmaking**, v.27, pp. 27-31, 2000.
- 40 HARA, Y. ; ISHIWATA, N. ; ITAYA, H. Smelting Reduction Process with a Coke Packed Bed for Steelmaking Dust Recycling. **ISIJ International**, v.40, pp. 231-237, 2000.
- 41 KUANGDI, X. et al. The Kinetics of Reduction of MnO in Molten Slag with carbon Satured Líquid Iron. **ISIJ International**, v.33, n.1, pp.104 -108, 1993.
- 42DAINES, W.L. ; PHELKE, R.D. Kinetics of Manganese Oxide Reduction from Basic Slag by Silicon Dissolved in Liquid Iron. **Transactions of the Metalurgical Society of AIME**, v.242, pp.565-574, april 1968.
- 43 DEO, B. ; BOOM, R. **Fundamentals of Steelmaking Metallurgy**.

- London – New York, Prentice Hall International, 1993.
- 44 SANO, N. et al. **Advanced Psical Chemister for Process Metallurgy**. London – New York, Academic Pres Inc, 1997.
- 45 OETERS, F. **Metallurgy of Steelmaking**. Stahl Eisen, 1994.
- 46 RAY, H.S. **Kinetics of Metarllogical Reactions**. New York, International Science Publisher, 1993.
- 47 THEMELIS, N.J. **Transport and Chemical Rate Phenomena**. Gordon and Breach Publicher.
- 48 MISSEN, R.W. et al. **Introductions to Chemical Reactions Engineering and Kinetcs**. John Wiley & Sons Inc.
- 49 GEIGER, G.H. **Transport Phenomena in Metallurgy**, Addison-Wesley Publishing Company Inc.
- 50 ELLIOTT, J.F. ; GLEISON, M. ; KRISHMO, V.R. ; WESLEY, A. **Thermochemistry for Steelmaking**. v.II. Publishing Company Inc. 1969.
- 51 DAINES, W.L. ; PEHLKE, R.D. Kinetics of Manganese Oxide Reduction from Basic Slags by Carbon Dissolved in Liquid Iron. **Metallurgical Transactions**, pp. 1203 –1211, april, 1971.
- 52 SMITH, J.M. **Chemical Engineering Kinetics**, McGraw-Hill International Editions, 1981.
- 53 LEVENPIEL, O. **Engenharia das Reações Químicas**, Editora Edgard Blücher LTDA.
- 54 OETERS, F. ; XIE, H. Kinects of mass transfer of manganese and silicon between liquid iron and slags. **Steel Research**, v.66, n.12, 1995.
- 55 TURKDOGAN, E.T. **Physicochemical Properties of Molten Slags and Glasses**. London, The Metals Society, 1983.
- 56 TARBY, S.K. ; PHILBROOK, W.O. The Rate and Mechanism of the Reduction of FeO and MnO from Silicate and Aluminate Slag by Carbon-

- Saturated Iron. **Transactions of the Metallurgical Society of AIME**, v.239, pp.1005-1017, july. 1967.
- 57 POMFRET, R.J. ; GRIEVESON, P. Kinetics of Fast Initial Stage of Reduction of MnO from Silicate Slags by Carbon in Molten Iron. **Iromaking and Steelmaking**, n.5, pp.191-197, 1978.
- 58 SOHN, H. ; CHEN, Z. ; JUNG, W. Reduction kinetics of manganese oxide in basic oxygen furnace type slag. **Steel Research**, v.71, n. 5, pp. 145 –152, 2000.
- 59 SHIBATA, E. ; SUN, H. ; MORI, K. Kinetics of Simultaneous Reactions between Liquid Iron-Carbon Alloys and Slags Contaning MnO. **Metallurgical and Materials Transactions B**, pp. 279 -286, april, 1999.
- 60 HELNRICH, H.W. **Caburation of Hot Metal by Industrial and Special Cokes**. *Steel Research*, n.61. pp. 97-104. 1990.
- 61 OLSON, R.G et al. **Trans. Met. Soc. AIME**, v. 236, pp.426-29. 1966
- 62 ORSTEN, S. ; OETERS, F. **Process Tecnology Conference Proceedings**, Iron and Steel Society Inc., Wareedale, PA, v.8, pp. 392-400. 1988.
- 63 KOSAKA, M. **On Rate of Dissolution of Carbon into Molten Fe-C Alloy**. *Transaction ISIJ*, v. 8. pp. 393-400. 1968.
- 64 CHIAVERINI, V. **Aços e Ferros Fundidos**, Associação Brasileira de Metais, 1988, 6ª edição.
- 65 **Smithells Metals Reference Books**, Addison-Wesley Publishing Company, New York, 1999.
- 66 AKDOGAN, G. ; ERICK, R.H. Kinetics of the Solid-State Carbothermic Recuotion of Wessel Manganese Ores. **Metallurgical and Materials Transactions B**, pp. 13 –24, february, 1995.
- 67 RANKIN, W.J. ; WYNNYCKKYJ, J.R. Kinetics of Reduction of MnO in Powder Mixtures with Carbon. **Metallurgical and Materials Trasactions B**, v.28B, april, pp. 307-319, 1997.

- 68 BUSTNES, J.A. ; SICHEN, D. ; SEETHARAMAN, S. Investigations of the kinetics of reduction of manganese tungstate by hydrogen. **Scandinavian Journal of Metallurgy**, v.29, pp. 151-155, 2000.
- 69 BERG, K.L. ; OLSEN, S.E. Kinetics of Manganese Ore Reduction by Carbon Monoxide. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 31B, pp. 477-490, 2000.
- 70 LEE, J-C. ; MIN, D-H ; KIM, S-S. Reaction Mechanism on the Smelting Reduction of Iron Ore by Solid Carbon. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 28B, pp. 1019-1028, 1997.
- 71 SHU-QIANG, G. ; GUO-CHANG, J. Kinetics of Reductions of MnO in Molten Slag with Carbon Undersaturated Liquid Iron. **Journal of Iron and Steel Research Institute**, v. 7, n.1, May 2000.
- 72 SEO, J.D. ; KIM, S.H. Reactions Mechanism of FeO Reductions by Solid and Dissolved Carbon. **Steel Research**, v.69, pp. 307-311, 1998.
- 73 LLOYD, G.W. ; YOUNG, D.R. ; BAKER, L.A. Reaction of Iron Oxide with Iron-Carbon Melts. **Ironmaking and Steelmaking**. n. 1, pp. 49-55, 1975.
- 74 BOGDANDY, L.V. ; ENGELL, J.H. **The Reduciton of Iron Ores**, Springer-Verlag, 1971.
- 75 OLIVEIRA, J.R. ; TENÓRIO, J.A.S. Reduction of MnO-FeO-SiO₂ Slags by Carbon-Saturated Liquid Iron. *In: TMS Annual Meeting-Proceedings Of The Epd Congress*, 1996. Proceedings. Anaheim, CA. TMS. pp.421-428. 1996.
- 76 OLIVEIRA, J.R. ; ASSIS, P.S. ; SILVA, C.A. ; TENORIO, J.A.S. Kinetic Study of the Reduction of MnO Slags and Carbon Dissolution in Fe-Mn baths. *In: TMS Annual Meeting-Proceedings Of The Epd Congress*, 127. Proceedings. San Diego, CA. TMS. pp.259-267. 1999
- 77 OLIVEIRA, J.R. ; ASSIS, P.S. ; TENÓRIO, J.A.S. ; SILVA, C.A. Influence of Mn content ion Fe-C bath in MnO reduction and carbon dissolution. **REM – Revista Escola De Minas**, v. 52, pp.119-122, abr. jun. 1999.

-
- 78 OLIVEIRA, J.R. ; TENÓRIO, J.A.S. Estudo da redução de MnO em escórias por ligas de ferro saturado em carbono. *In: Seminário De Redução De Matérias Primas Aplicadas A Siderurgia*, 26. Anais. Belo Horizonte. Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais. pp.405-434. 1995
- 79 OLIVEIRA, J.R. ; ASSIS, P.S. ; TENÓRIO, J.A.S. Estudo da Cinética de Redução do MnO pelo Processo de Fusão-Redução. *In: Seminário De Inovações Em Processamento Metalúrgico*, I, 1998. Anais. Ouro Preto. FINEP-RECOPE-REMIN. pp. 23-32. 1998.
- 80 OLIVEIRA, J.R. ; ASSIS, P.S. ; TENÓRIO, J.A.S. Estudo da Produção de Ligas de Ferro-Carbono com Alto Teor de Mn pelo Processo de Fusão-Redução. *In: Seminário De Inovações Em Processamento Metalúrgico*, I, 1998. Anais. Ouro Preto, MG. FINEP-RECOPE-REMIN, pp. 71-77. 1998.
- 81 SLAG ATLAS. Verlag Sthleisen M.V.H. Düsseldorf, 1981, pp.61.