

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**  
**ESCOLA DE ENGENHARIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS, MATERIAIS E**  
**METALÚRGICA**

**LEANDRO GUSTAVO MENDES DE JESUS**

**AVALIAÇÃO DA PRÉ-REDUÇÃO DE BRIQUETES DE FINOS DE MINÉRIOS DE**  
**MANGANÊS EM AMBIENTES ANÁLOGOS AOS FORNOS ELÉTRICOS A ARCO**  
**SUBMERSO**

Porto Alegre

2020

**LEANDRO GUSTAVO MENDES DE JESUS**

**AVALIAÇÃO DA PRÉ-REDUÇÃO DE BRIQUETES DE FINOS DE MINÉRIOS DE  
MANGANÊS EM AMBIENTES ANÁLOGOS AOS FORNOS ELÉTRICOS A ARCO  
SUBMERSO**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Materiais e Metalúrgica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de concentração: Tecnologia Mineral, Ambiental e Extrativa.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Otávio Petter

Porto Alegre

2020

Esta tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Engenharia, área de concentração Tecnologia Mineral, Ambiental e Metalurgia Extrativa, e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora do curso de Pós- Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Otávio Petter

Banca Examinadora

Prof. Dr. Bruno Deves Flores – DEMET/UFRGS

Prof. Dr. Ismael Vemdrame Flores – METALMAT/UFRJ

Prof. Dr. Eduardo Osório – PPGE3M/UFRGS

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coordenador do PPGE3M

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Reitor: Rui Vicente Oppermann

Vice-Reitor: Jane Fraga Tutikian

ESCOLA DE ENGENHARIA

Diretor: Luiz Carlos Pinto da Silva Filho

Vice-Diretor: Carla Schwengber ten Caten

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS, MATERIAIS E  
METALÚRGICA

Diretor: Carlos Pérez Bergmann

Vice-Diretor: Afonso Reguly

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Carlos Otávio Petter, pela confiança e apoio que me propiciou o desenvolvimento da Tese.

Gostaria de agradecer aos membros da banca Prof. Dr. Bruno Deves Flores, Prof. Dr. Eduardo Osório e Prof. Dr. Ismael Vemdrame Flores que através das sugestões e críticas possibilitaram a melhora do meu texto.

Quero expressar minha profunda gratidão a Prof. Dra. Merete Tangstad, que me orientou durante o período que realizei experimentos na NTNU. Agradeço primeiramente pela oportunidade, além de todas as discussões e ensinamentos que me possibilitaram a realização da tese.

Agradeço a Dra. Trine Asklund Larsen e o Eng. Me. Didier Ngoy pela receptividade, amizade e pelas discussões que me ajudaram muito na elaboração do trabalho e durante o período que vivi na Noruega.

Gostaria ainda de agradecer a Vale por fornecer as amostras, especialmente ao Eng. Kever Souza Lino pelas informações adicionais fornecidas.

Agradeço ao Instituto Federal de Mato Grosso do Sul pela concessão do afastamento integral para pós-graduação.

Ao Prof. Dr. Tobias Eduardo Schmitzhaus pela parceria e discussões, nem sempre relacionadas à tese, que, de certa forma, propiciaram o desenvolvimento dessa tese.

Por fim, agradeço especialmente à minha esposa Flávia Pedrosa de Camargo pelo companheirismo, apoio, carinho e amor incondicional que me propiciou superar todas as dificuldades para atingir esse objetivo.

## RESUMO

Durante a produção de minério de manganês, nas etapas de cominuição, cerca de metade do material minerado é depositada como rejeito fino em barragens. Embora estes materiais possuam características próximas às demandadas pelos produtores de ferroligas, os tamanhos de partículas são muito menores do que a especificação. Com intuito de aproveitar os finos, os processos de aglomeração (como a briquetagem) são utilizados. Esta tese objetiva avaliar o desempenho de briquetes confeccionados com finos de três diferentes materiais ricos em manganês durante o processo de pré-redução. Finos de minério Comilog e Assmang são utilizados como referência na comparação com material extraído das barragens de rejeitos do Urucum, localizada na cidade de Corumbá/MS. Três diferentes bateladas de materiais ricos em manganês foram confeccionadas na forma de briquetes. As primeiras duas bateladas se utilizaram de melaço como ligante, sendo que, na segunda batelada houve a adição de coque como material redutor. A terceira batelada utilizou de bentonita como aglomerante. As três diferentes bateladas foram submetidas à testes de pré-redução. Os briquetes verdes e pré-reduzidos foram testados em relação à porosidade, resistência à compressão, difrações de raios X e observados em microscópio eletrônico de varredura. Os briquetes que foram submetidos ao tratamento térmico foram testados em relação ao grau de degradação devido ao aquecimento. Os resultados revelaram que briquetes começam a redução em temperaturas menores devido à maior porosidade resultante da evaporação do melaço que, conseqüentemente, deixa vazios na estrutura do aglomerado. Em relação à resistência ao desgaste por aquecimento, os briquetes apresentaram melhor desempenho que os minérios granulados do mesmo material, o que foi creditado a sinterização que ocorreu entre as partículas presentes no aglomerado. Os briquetes confeccionados com materiais ricos em manganês e coque não apresentaram ganho em relação à redução, entretanto, se apresentam como alternativa à carga de finos de material carbonoso no forno. As fases predominantes detectadas nos materiais após tratamento térmico foi óxido de uma solução sólida de manganês e ferro. As micrografias revelaram sinais de sinterização em algumas amostras, o que pôde explicar o aumento de resistência à compressão de briquetes confeccionados com *top*

*sizes* mais finos. Os resultados apontam para a viabilidade do uso de briquetes em fornos elétricos a arco submerso, apresentando desempenho superior às matérias-primas convencionais na zona de pré-redução, em especial, os briquetes elaborados com melão como ligante. O uso desses aglomerados propicia menor consumo energético e consumo de coque.

**Palavras-chave:** pré-redução; manganês; briquetagem; ligantes orgânicos.

## ABSTRACT

During manganese ore production, in crushing steps half of the amount of material mined end up as fines in tailing dams. Despite such materials has chemical characteristics close to what is demanded by manganese ferroalloy producers their particle sizes are much finer than the specification. As an attempt to recycle fines agglomeration process like briquetting is used. This work aims to evaluate the performance of briquettes made with fines of three different manganese bearing materials during pre-reduction. In the work, crushed Comilog ore and Assmang ore are used as references to compare with Urucum tailing dam material, located in Corumbá – Brazil. Three different batches of each manganese bearing material was pressed in the form of briquettes. The first two batches used molasses as binder, the second had the addition of coke as reducing material. The third batch used bentonite as binder. The three batches were submitted to a pre-reduction test. The green briquettes and pre-reduced briquettes were tested regarding porosity, compressive strength, X-ray diffraction and scanning electron microscope. Pre-reduced briquettes were tested to assess its degradation due to heating. It was showed that briquettes were reduced at lower temperatures mainly due to higher porosity after the molasses evaporation left voids within the briquette's structure. Regarding degradation due to heating, they performed better than lumps which is accredited to sintering that occurred between the briquette's particles. Briquettes made of manganese bearing material and coke do not react in lower temperatures than the other briquettes, however, they can be a valuable alternative to charge fines of carbon within the furnace. The predominant phase detected in the pre-reduced material was mainly a solid solution manganese-iron oxide. Micrographs revealed sintering in some samples which may explain the enhanced compressive strength of briquettes made with the finer top-sizes. The results achieved lead to the feasibility of the use of such materials in the submerged electric arc furnace showing better performance when compared with the conventional raw materials, especially when molasses was used as binder. The use of agglomerates lowers energy and coke consumption.

**Keywords:** pre-reduction; manganese; briquetting; organic binders.



## LISTA DE TABELAS

Tabela 2-1. Principais minerais-minério de manganês [3]. .....	9
Tabela 2-2. Fases detectadas através de difração de raios-X no minério do Urucum. .....	12
Tabela 2-3. Composição de diferentes denominações de ferroligas produzidas em FEAS. ....	14
Tabela 2-4. Temperaturas de decomposição dos óxidos de manganês em 1 atm de oxigênio. ....	16
Tabela 2-5. Sumário de estudos de redução de aglomerados a base de manganês	33
Tabela 2-6. Sumário dos estudos relacionados a caracterização mecânica dos briquetes. ....	39
Tabela 3-1. Resumo dos materiais e tamanhos de partículas das matérias-primas ricas em manganês utilizadas no procedimento experimental. ....	46
Tabela 3-2. Fases detectadas nas matérias-primas. ....	47
Tabela 3-3. Composição das matérias-primas ricas em manganês, em porcentagem mássica. ....	48
Tabela 3-4. Composição do coque. ....	49
Tabela 3-5. Percentual de ligante dos briquetes. ....	52
Tabela 3-6. Composição dos briquetes em relação ao ligante e material carbonoso. .....	52
Tabela 4-1. Comparativo da composição mineralógica das diferentes matérias-primas obtidos pela literatura e através dos testes de DRX do procedimento experimental.	63
Tabela 4-2. Comparação entre as composições químicas de minérios granulados e matérias-primas semelhantes obtidas por experimentos realizados por Turkova <i>et al.</i> [9]. ....	65
Tabela 4-3. Principais fases detectadas nos testes de difração de raios X em produtos dos testes de redução. ....	66
Tabela 4-4. Composição química dos materiais reduzidos, em % <sub>massa</sub> . Para: M – minério e melão; MC – minério, coque e melão; B – minério e bentonita e; G – minério granulado. ....	67
Tabela 4-5. MnO <sub>x</sub> calculado à 800 °C. ....	87

Tabela 4-6. Consumo teórico de carbono por tonelada de manganês nas matérias-primas a partir da zona onde a reação de Boudouard está ativa ( $T > 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). .....	89
Tabela 4-7. Resultado dos testes de porosidade dos minérios <i>lump</i> [%].....	91
Tabela 4-8. Resultado dos testes de crepitação dos <i>lumps</i> dos minérios [%]. .....	102

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2-1. Fluxograma das etapas de beneficiamento da Mina Azul, Carajás, Pará [19].....	10
Figura 2-2. Layout de um forno elétrico a arco submerso, modificado de Larssen [34]. .....	14
Figura 2-3. Diagrama de equilíbrio Mn-O [2].....	16
Figura 2-4. Diagrama de equilíbrio Mn-C-O com razão molar Mn/C = 1 [35].....	17
Figura 2-5. Progresso sugerido da redução de uma partícula de MnO <sub>2</sub> durante aquecimento gradual [39]. ....	21
Figura 2-6. Diagrama de equilíbrio para reação de Boudouard com excesso de carbono e pressão ambiente (1 atm).....	23
Figura 2-7. Principais reações no interior do forno, reações em vermelho são exotérmicas e azuis endotérmicas, alterado de Olsen et al. [2]. ....	26
Figura 2-8. Diagrama esquemático das máquinas de briquetagem. A – briquetagem em rolos [49]; B – briquetagem em prensa hidráulica; C – briquetagem por extrusão contínua [50]. ....	28
Figura 2-9. Fluxograma típico de processos de briquetagem. ....	28
Figura 2-10. Perfil de temperatura de diferentes tamanhos de partículas de minério granulado nos testes de reatividade ao CO [10]. ....	35
Figura 3-1. Fluxograma dos métodos desenvolvidos durante o trabalho.....	45
Figura 3-2. Distribuição de tamanhos das partículas de matérias-primas ricas em manganês. ....	46
Figura 3-3. Distribuição de tamanhos das partículas de coque. ....	49
Figura 3-4. Diagrama esquemático da punção e matriz.....	51
Figura 3-5. Fotografia do forno DisVaDri.....	53
Figura 3-6. Diagrama das linhas de gases e instrumentação no forno DisVaDri [8].	54
Figura 3-7. Diagrama esquemático do cadinho utilizado no forno DisVaDri [8]. ....	54
Figura 3-8. Resultado do teste de pré-redução de briquetes de minério Comilog (< 0,250 mm) e melaço.....	56
Figura 3-9. Análise de CO <sub>2</sub> nos gases de exaustão de briquetes de Comilog, coque (ambos < 0,250 mm) e melaço.....	57

Figura 3-10. Diagrama esquemático dos testes de resistência a compressão. ....	60
Figura 4-1. Micrografia gerado por elétrons secundários do minério Comilog granulado, valores em %atômico. ....	64
Figura 4-2. Diagrama de equilíbrio Mn-O [35]. ....	68
Figura 4-3. Diagrama logPO <sub>2</sub> versus temperatura para solução gasosa de 70 % CO 30 % CO <sub>2</sub> em sistema com ou sem carbono [35]. ....	69
Figura 4-4. Micrografia gerada por elétrons secundários de briquetes de Comilog, coque (< 0,250 mm) e melaço após os testes de pré-redução valores em %atômico. ....	70
Figura 4-5. Diagrama de equilíbrio Mn-C-O, com taxa de Mn/C = 1 em mol, alterado de Olsen et al. [2]. ....	71
Figura 4-6. Micrografia gerada por elétrons secundários de briquetes de Urucum, coque (< 0,250 mm) e melaço após os testes de pré-redução, valores em %atômico. ....	72
Figura 4-7. Diagrama de fases MnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> com temperatura <i>liquidus</i> destacada nas linhas tracejadas, alterado de Olsen <i>et al.</i> [2]. ....	73
Figura 4-8. Briquetes sinterizados de minério Assmang e bentonita. ....	73
Figura 4-9. Micrografia gerada por elétrons secundários de briquetes de Urucum (< 0,250 mm) e bentonita após os testes de pré-redução, valores em %atômico. ....	74
Figura 4-10. Fotografia de uma batelada de briquetes verdes (esquerda) e após o teste de redução (direita) de Comilog (< 0,250 mm) e melaço. ....	75
Figura 4-11. Perda de massa para briquetes confeccionados com Comilog e melaço. ....	75
Figura 4-12. Perda de massa dos testes com minério Comilog. ....	76
Figura 4-13. Perda de massa dos testes com minério Assmang. ....	76
Figura 4-14. Perda de massa dos testes com minério Urucum. ....	77
Figura 4-15. Análise de percentual de CO <sub>2</sub> nos gases de exaustão em relação ao tempo de testes com minério Comilog. ....	79
Figura 4-16. Análise de percentual de CO <sub>2</sub> nos gases de exaustão em relação ao tempo de testes com minério Assmang. ....	79
Figura 4-17. Análise de percentual de CO <sub>2</sub> nos gases de exaustão em relação ao tempo de testes com minério Urucum. ....	80

Figura 4-18. Análise de percentual de CO <sub>2</sub> nos gases de exaustão em relação à temperatura de testes com minério Comilog.....	81
Figura 4-19. Análise de percentual de CO <sub>2</sub> nos gases de exaustão em relação à temperatura de testes com minério Assmang.....	82
Figura 4-20. Análise de percentual de CO <sub>2</sub> nos gases de exaustão em relação à temperatura de testes com minério Urucum. ....	82
Figura 4-21. MnO <sub>x</sub> <i>versus</i> temperatura para testes com minério Comilog.....	84
Figura 4-22. MnO <sub>x</sub> <i>versus</i> temperatura para testes com minério Assmang.....	84
Figura 4-23. MnO <sub>x</sub> <i>versus</i> temperatura para testes com minério Urucum. ....	85
Figura 4-24. Porosidade em briquetes verdes. ....	92
Figura 4-25. Aspecto fosco de briquetes de Assmang (< 0,250 mm) e melão.....	93
Figura 4-26. Porosidade em briquetes após testes de tratamento térmico.....	94
Figura 4-27. Variação da porosidade em relação ao x do MnO <sub>x</sub> à 800 °C.....	95
Figura 4-28. Dependência da resistência a compressão em relação à quantidade de melão em briquetes de minério Comilog. ....	96
Figura 4-29. Dependência da resistência a compressão ao tempo de armazenamento para briquetes de minério e melão. Superior esquerdo: minério Comilog; Superior direito: minério Assmang; Inferior esquerdo: minério Urucum e; Inferior direito: gráficos de resistência a compressão agrupados, Comilog – azul, Assmang – laranja e Urucum – verde.....	98
Figura 4-30. Resistência a compressão em briquetes verdes para as três diferentes bateladas de briquetes, os testes foram realizados após uma semana de armazenamento.....	99
Figura 4-31. Resultados de resistência a compressão de briquetes após testes de tratamento térmico.....	100
Figura 4-32. Relação entre resistência à compressão e porosidade. ....	101
Figura 4-33. Desgaste ao aquecimento dos briquetes após tratamento térmico....	103

**LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

ASTM – *American Society for Testing and Materials*

DRX – Difração de raios X

EDS – Espectroscopia por energia dispersiva

FEAS – Forno elétrico a arco submerso

FeMnAC – Ferro manganês de alto carbono

FRX – Fluorescência de raios X

IMA – *Department of Materials Science and Engineering*

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MG – Minas Gerais

MS – Mato Grosso do Sul

MVA – Mega volt-ampère

NTNU – *Norwegian University of Science and Technology*

SiMn – Silício manganês

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>4</b>
1.1	OBJETIVO GERAL	6
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	6
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>8</b>
2.1	MANGANÊS E MINÉRIOS DE MANGANÊS	8
<b>2.1.1</b>	<b>Propriedades, histórico e usos</b>	<b>8</b>
<b>2.1.2</b>	<b>Minérios e reservas</b>	<b>8</b>
<b>2.1.3</b>	<b>Beneficiamento dos minérios</b>	<b>10</b>
<b>2.1.4</b>	<b>Composições minerais</b>	<b>11</b>
2.2	REDUÇÃO DE MINÉRIOS DE MANGANÊS	13
2.3	ASPECTOS TERMODINÂMICOS	15
2.4	REAÇÕES QUÍMICAS NO INTERIOR DO FEAS	17
<b>2.4.1</b>	<b>Evaporação e calcinação</b>	<b>17</b>
<b>2.4.2</b>	<b>Redução dos óxidos de manganês</b>	<b>19</b>
<b>2.4.3</b>	<b>Redução dos óxidos de ferro</b>	<b>24</b>
<b>2.4.4</b>	<b>Redução do MnO para produção da liga</b>	<b>24</b>
<b>2.4.5</b>	<b>Circulação de álcalis no interior do forno</b>	<b>26</b>
2.5	BRIQUETAGEM	27
<b>2.5.1</b>	<b>Etapas do processo de briquetagem</b>	<b>28</b>
<b>2.5.2</b>	<b>Ligantes</b>	<b>30</b>
2.6	ESTUDOS DE REDUÇÃO DE AGLOMERADOS	32
<b>2.6.1</b>	<b>Condições dos testes de redução</b>	<b>33</b>
<b>2.6.2</b>	<b>Desempenho e características das matérias-primas</b>	<b>34</b>
<b>2.6.3</b>	<b>Impacto dos aglomerados no FEAS</b>	<b>38</b>
2.7	ESTUDOS DE PROPRIEDADES MECÂNICAS DE BRIQUETES	39
<b>2.7.1</b>	<b>Especificações e testes dos briquetes</b>	<b>40</b>
<b>2.7.2</b>	<b>Parâmetros relevantes no desempenho dos briquetes</b>	<b>41</b>
<b>2.7.3</b>	<b>Resumo final</b>	<b>44</b>
<b>3</b>	<b>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b>	<b>45</b>
3.1	MATERIAIS	45
<b>3.1.1</b>	<b>Materiais ricos em manganês</b>	<b>46</b>

3.1.2	<b>Coque</b>	<b>49</b>
3.1.3	<b>Ligantes</b>	<b>50</b>
3.2	PRODUÇÃO DE BRIQUETES	50
3.3	TESTES DE PRÉ-REDUÇÃO	52
3.3.1	<b>Os testes de pré-redução</b>	<b>52</b>
3.3.2	<b>Interpretação dos resultados</b>	<b>55</b>
3.4	TESTES EM BRIQUETES VERDES E REDUZIDOS	58
3.4.1	<b>Testes de porosidade</b>	<b>59</b>
3.4.2	<b>Testes de resistência à compressão</b>	<b>59</b>
3.4.3	<b>Desgaste ao aquecimento</b>	<b>60</b>
3.4.4	<b>Testes de difração de raios X</b>	<b>61</b>
3.4.5	<b>Microscopia eletrônica de varredura</b>	<b>61</b>
4	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>62</b>
4.1	COMPOSIÇÕES DAS MATÉRIAS-PRIMAS E PRODUTOS	62
4.1.1	<b>Composição das matérias-primas</b>	<b>62</b>
4.1.2	<b>Composição dos produtos</b>	<b>65</b>
4.2	TESTES DE REDUÇÃO	74
4.2.1	<b>Efeito do tamanho de partícula</b>	<b>75</b>
4.2.2	<b>Perda de massa</b>	<b>76</b>
4.2.3	<b>Concentração de gases de exaustão</b>	<b>78</b>
4.2.4	<b>Relação entre MnO<sub>x</sub> e temperatura</b>	<b>83</b>
4.2.5	<b>Resumo</b>	<b>86</b>
4.3	TESTES EM BRIQUETES ANTES E APÓS TESTES DE PRÉ-REDUÇÃO	91
4.3.1	<b>Testes de porosidade</b>	<b>91</b>
4.3.2	<b>Impacto da porosidade nos testes de pré-redução</b>	<b>94</b>
4.3.3	<b>Testes de resistência à compressão</b>	<b>95</b>
4.3.4	<b>Porosidade e resistência a compressão</b>	<b>101</b>
4.3.5	<b>Testes de desgaste ao aquecimento</b>	<b>102</b>
4.3.6	<b>Tratamento térmico e resistência a compressão</b>	<b>103</b>
5	<b>CONCLUSÃO</b>	<b>105</b>
6	<b>TRABALHOS FUTUROS</b>	<b>107</b>



<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>108</b>
<b>ANEXO A</b>		<b>116</b>
<b>ANEXO B</b>		<b>117</b>
<b>ANEXO C</b>		<b>121</b>
<b>ANEXO D</b>		<b>124</b>
<b>ANEXO E</b>		<b>128</b>
<b>ANEXO F</b>		<b>130</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O manganês é o 12º elemento mais abundante do planeta. Cerca de 90% do manganês produzido é aplicado no processo de produção dos aços [1], [2]. Nos aços, o manganês é adicionado ao metal com a função de desoxidar o metal líquido e modificar a morfologia de inclusões de sulfetos [2]–[4]. O manganês é adicionado ao aço na forma de ferroligas, ou seja, uma liga de manganês e ferro.

A produção de ferroligas ocorre majoritariamente em fornos elétricos a arco submerso (FEAS) [2], [4]. As principais matérias-primas utilizadas na produção das ferroligas são minérios granulados de manganês, coque e fundentes. Os minérios de manganês são extraídos e submetidos às etapas de beneficiamento que consistem basicamente em adequação granulométrica.

O Brasil é o quinto maior produtor de minério de manganês do mundo com uma produção de 4.4 milhões de toneladas/ano, suprindo o mercado doméstico e internacional [1], [5], [6]. O estado de Mato Grosso do Sul ocupa o posto de segundo maior produtor de minério do país, sendo responsável por 21 % da produção nacional [1]. Em relação à produção nacional, cerca de 61 % é destinada à exportação para China (67 %), Argentina (12 %), Uruguai (12 %) e Ucrânia (3 %) [1].

A etapa de beneficiamento dos minérios de manganês descarta, na forma de rejeitos de granulometria fina, entre 20 e 50 % do minério extraído [2]. O rejeito dos minérios é depositado em barragens, o que representa um passivo ambiental que pode resultar em catástrofes como ocorrida em Mariana/MG e Brumadinho/MG. No caso específico de Corumbá/MS, as barragens possuem elevado dano potencial por estarem inseridas no bioma do Pantanal [7]. Não obstante, uma das barragens é categorizada com elevado risco de falha [7].

Uma alternativa para mitigar a deposição de rejeitos finos nas barragens é a utilização desses materiais no processo de redução através do uso de processos de briquetagem. Para viabilizar esses usos, é necessário avaliar o comportamento dos briquetes em ambientes semelhantes aos FEAS.

Ao ingressar no FEAS, as matérias-primas ricas em manganês são submetidas à atmosfera redutora e progressivo aumento de temperatura enquanto a carga desce rumo à parte inferior do forno. Enquanto a carga do FEAS descende, os gases

produzidos pela redução ascendem rumo ao topo. Dessa forma, o FEAS pode ser dividido em duas zonas: a zona de pré-redução, onde os óxidos de manganês são reduzidos a MnO pelos gases ascendentes; e a zona do leito de coque onde ocorre a fusão dos óxidos produzindo escória saturada em MnO. Na zona do leito de coque, o MnO líquido é reduzido pelo carbono sólido o que resulta na produção de CO que promove a redução dos óxidos de manganês presentes na zona de pré-redução.

Na zona do leito de coque os materiais ricos em manganês fundem-se produzindo escória juntamente com os demais óxidos presentes no minério, por isso, a composição química irá determinar o desempenho desses materiais. Na zona de pré-redução, além da composição química, fatores relacionados às propriedades físicas e morfológicas dos materiais são relevantes, pois afetam significativamente a reatividade dos materiais [8], [9]. Por exemplo, a adição de finos, não aglomerados, pode obstruir espaços intersticiais do leito de partículas o que impede a difusão dos gases responsáveis pelas reações de pré-redução [2]. Isso afeta a operação global do forno que prejudica o desempenho do reator bem como a estabilidade da operação.

A operação do forno deve propiciar que os óxidos de manganês sejam reduzidos a MnO, na zona de pré-redução, preferencialmente em temperaturas inferiores em relação as temperaturas onde a reação de Boudouard possui maior cinética (a partir de 800 °C). Dessa forma, é possível minimizar o consumo energético e de carbono, uma vez que a reação de redução via gaseificação do carbono é endotérmica em relação à de redução pelo CO ascendente.

Os estudos desenvolvidos com objetivo de avaliar o desempenho de materiais na zona de pré-redução listam algumas variáveis relevantes na determinação do perfil do material, tais como: grau de oxidação inicial, porosidade e composição mineralógica. O grau de oxidação possui influência na reatividade dos óxidos de manganês ao CO, de forma que minérios mais oxidados (maior relação Mn/O) tendem a possuir maior fração reduzida à 800 °C [8]–[11]. A porosidade dos materiais impacta positivamente a quantidade dos óxidos de manganês que é reduzida a MnO de forma que, quanto maior a porosidade maior a fração reduzida dos óxidos de manganês [8], [9], [12], [13]. Quando considerada às composições mineralógicas, os minérios de manganês que são constituídos de óxidos tendem a possuir desempenho superior,

completando a etapa de pré-redução em temperaturas inferiores em relação aos minérios que são constituídos por silicatos e carbonatos [8]–[10], [12], [14], [15].

Embora o uso de briquetes confeccionados com finos de minérios em plantas de produção de ferroligas seja uma prática corriqueira, é notório a falta de estudos sobre o comportamento desses materiais, especialmente quando considerada a quantidade de variáveis envolvida na confecção desses aglomerados. A literatura atual apresenta carência elevada de estudos no tema, onde há escassez de trabalhos relevantes envolvendo aglomerados para a produção de ferro-manganês na última década. Dessa forma, não é possível se avaliar com precisão o desempenho de briquetes de finos de minérios de manganês em FEAS. O autor do presente trabalho acredita que há necessidade de maior aproveitamento dos depósitos minerais, e que a investigação e avaliação do desempenho de briquetes de finos de minério na zona de pré-redução em FEAS, assim como suas respectivas propriedades possam produzir dados relevantes para aplicação tecnológica desses materiais. Consequentemente, essa tese irá avaliar o desempenho de briquetes de minérios de manganês em ambientes análogos aos da zona de pré-redução de FEAS. Além disso, serão investigadas propriedades como porosidade, resistência a compressão e composição química desses materiais.

## 1.1 OBJETIVO GERAL

A tese tem como objetivo estudar o comportamento de briquetes de minérios de manganês em ambientes análogos aos da fornos elétricos a arco submerso e comparar ao comportamento do minério granulado das mesmas matérias-primas.

## 1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Com intuito de atingir o objetivo da tese foram definidos os seguintes objetivos específicos:

1. Realizar testes de redução em briquetes e minérios granulados em condições análogas às encontradas na zona de pré-redução;
2. Desenvolver um método de avaliação e interpretação de resultados que permita a comparação entre os diversos testes realizados;

3. Caracterizar as matérias-primas e produtos dos testes de redução;
4. Relacionar os parâmetros obtidos na caracterização com o comportamento dos briquetes nos testes de redução.

## **2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 MANGANÊS E MINÉRIOS DE MANGANÊS**

#### **2.1.1 Propriedades, histórico e usos**

O manganês é um metal de transição de número atômico 25, localizado no grupo 7 e quarto período da tabela periódica. O metal possui massa molecular de 54,94 g e densidade entre 7,21 e 7,44, dependendo da alotropia apresentada. Possui aspecto prateado de coloração cinza e é um metal frágil e duro. O químico sueco Carl Wilhelm Scheele, em 1774, descobriu o manganês como elemento químico e, no mesmo ano, o metal foi isolado por Johan Gottlieb Gahn.

O principal uso do manganês é como elemento de liga no aço, ferro fundido e metais não-ferrosos. É também utilizado na produção de aço como desoxidante e dessulfurante [4]. Seu uso na produção de aço faz com que o manganês seja a quarta substância metálica mais consumida no planeta, atrás apenas do ferro, alumínio e cobre [16]. Aproximadamente 90 % do manganês produzido é consumida na indústria do aço [16] e [2].

Na indústria do aço, o manganês é adicionado na forma de ferroligas. Existem diversos tipos de ferroligas desenvolvidos e fabricados. De acordo com Olsen et al. [2] as ferroligas podem ser divididas entre ferro-manganês, silício-manganês, manganês metálico e ligas de manganês nitretadas.

Como elemento de liga no aço, Mourão [17] e Tangstad [3] afirmam que o manganês quando adicionado aumenta dureza e mantém a tenacidade. No refino do aço, o manganês se combina com enxofre e controla a morfologia das inclusões de sulfetos, além de ser utilizado na remoção do oxigênio no aço líquido.

#### **2.1.2 Minérios e reservas**

O manganês ocorre na natureza na forma de minerais. Existem mais de 300 minerais que possuem alguma quantidade de manganês, mas apenas alguns minerais possuem quantidade suficiente para serem considerados minerais-minério de manganês. Os minerais podem conter manganês nas valências +2, +3 e +4. Os minerais-minério de manganês de maior importância são mostrados na Tabela 2-1.

Tabela 2-1. Principais minerais-minério de manganês [3].

Mineral	Fórmula química	%Mn
<b>Oxidos</b>		
Pirolusita	MnO <sub>2</sub>	63,2
Braunita I	3(Mn,Fe) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .CaSiO <sub>3</sub>	48,9–56,1
Braunita II	7(Mn,Fe) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .CaSiO <sub>3</sub>	52,6
Manganita	γ - MnOOH	62,5
Nsutita	Mn(O,OH) <sub>2</sub>	62,9
Litioforita	(Li,Al)MnO <sub>2</sub> (OH)	38,7
Psilomelano	(K,Ba)(Mn <sup>2+</sup> ,Mn <sup>4+</sup> ) <sub>8</sub> O <sub>16</sub> (OH) <sub>4</sub>	48,6–49,6
Criptomelano	(K,Ba)Mn <sub>8</sub> O <sub>16</sub> .xH <sub>2</sub> O	55,8–56,8
Holandita	(Ba,K)Mn <sub>8</sub> O <sub>16</sub> .xH <sub>2</sub> O	42,5
Todorokita	(Ca,Na,K)(Mn <sup>2+</sup> Mn <sup>4+</sup> ) <sub>6</sub> O <sub>12</sub> .xH <sub>2</sub> O	49,4–52,2
Hausmanita	(Mn,Fe) <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	64,8
Jacobsita	Fe <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub>	23,8
Bixbyta	(Mn,Fe) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	55,6
<b>Carbonatos</b>		
Manganocalcita	(Mn,Ca)CO <sub>3</sub>	< 20–25
Kutnohorita	Ca(Mn,Mg,Fe)(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	16
Oligonita	(Fe,Mn)CO <sub>3</sub>	22–32
Rodocrosita	MnCO <sub>3</sub>	47,6
<b>Silicatos</b>		
Rodonita	MnSiO <sub>3</sub>	42
Tefroíta	Mn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	54,4
<b>Sulfetos</b>		
Alabandina	MnS	63,2

A quantidade de depósitos minerais de manganês explorável é limitada. Os depósitos mais significativos estão localizados na África do Sul, Austrália, Brasil, Cazaquistão, China, Gabão, Geórgia, Índia e Ucrânia. Atualmente, a África do Sul possui a maior produção de minério [18] e também a maior quantidade de depósitos minerais do mundo, com 78 % das reservas minerais [2]. Os minérios de manganês são caracterizados pelos teores de manganês, ferro e várias impurezas. Os principais tipos de minérios são: de alto teor – com percentual de Mn acima de 35 %; ferruginosos – percentuais entre 10 e 35 % de Mn e altas quantidades de ferro; manganó-ferrosos – minérios de ferro com teores de Mn entre 5 e 10 %.

Minérios de alto teor são utilizados em FEAS no processo de produção de ferroligas a base de manganês, como ferro-manganês e silício-manganês. As outras categorias de minérios são utilizadas predominantemente em altos-fornos para produção de ferro-manganês de alto carbono ou com intuito de ajustar o percentual de manganês em altos-fornos de produção ferro gusa. Há grande variação no teor de manganês nos minérios, mesmo quando extraídos do mesmo depósito mineral.

De acordo com Santana [16], as reservas brasileiras (medidas + indicadas) são de 587 milhões de toneladas. A quantidade média de manganês nas reservas

minerais nacionais atinge 32,5 %. As principais reservas minerais do país estão localizadas nos estados de Minas Gerais, Mato Grosso do Sul, Bahia e Pará [5]. O estado de Minas Gerais possui as maiores reservas, estimadas em 511 M ton, seguido pelo estado de Mato Grosso do Sul, com cerca de 38 M ton e pelo Pará com 25 M ton.

### 2.1.3 Beneficiamento dos minérios

Para que um depósito mineral de manganês seja explorável, a concentração do mineral minério deve estar próxima a do produto, uma vez que etapas de concentração mineral possuem baixa eficiência. Por essa razão, o beneficiamento de minérios de manganês consiste basicamente de adequação granulométrica [4]. Em caso de depósitos de baixa concentração de manganês, um complexo sistema de beneficiamento gravimétrico é implementado [4].

O processo de beneficiamento mais comum consiste em uma sequência de operações de moagem, peneiramento e classificação (Figura 2-1). Os rejeitos da planta de beneficiamento são compostos basicamente de partículas finas que não atendem as exigências granulométricas dos produtos e são depositados em barragens de rejeitos.

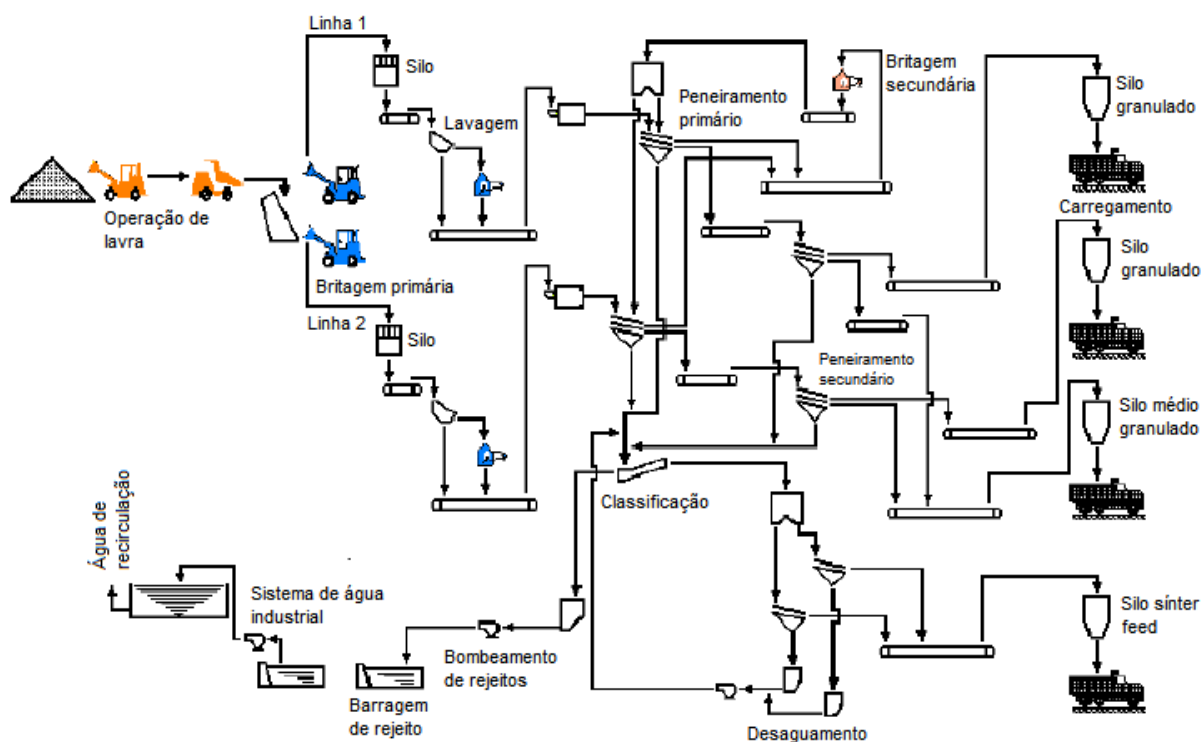


Figura 2-1. Fluxograma das etapas de beneficiamento da Mina Azul, Carajás, Pará [19].



As principais características dos produtos das plantas de beneficiamento de minérios de manganês compreendem especificações granulométricas. O minério granulado (*lump*) possui dimensões entre 75 e 35 mm, o médio, entre 35 e 9 mm, e os finos (*sínter feed*) entre 9 e 0,15 mm [16]. Em plantas onde não há operação de sinterização, a fração correspondente ao sínter é também considerada rejeito.

Os minérios de baixo teor exigem etapas de concentração, o que torna o aproveitamento desses minérios um desafio tecnológico [4]. Isso ocorre devido aos minerais de ferro serem os principais minerais de ganga, frequentemente o elemento ferro está presente em solução sólida nos minérios de manganês. Aliado a isso, as propriedades químicas e físicas dos minerais de ferro são bastante similares às dos minerais de manganês [20]–[24]. Uma frequente tentativa de beneficiamento mineral é aliar uma primeira etapa de redução parcial dos minerais de ferro presentes no minério à magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), através de aquecimento em atmosferas ricas em  $\text{CO}$ , com posterior separação magnética [20], [25]–[27].

#### **2.1.4 Composições minerais**

Dentre os mais importantes minérios do planeta, os minérios Comilog, do Gabão, Assmang, da África do Sul e Urucum, do Brasil, aparecem em destaque devido as suas elevadas purezas e grandes reservas, suprimindo uma importante fração do mercado consumidor. Essa seção tem como objetivo enumerar estudos acerca da composição dos três diferentes minérios mencionados anteriormente que serão objeto de estudo do presente trabalho.

O minério Comilog é um minério de manganês gabonês. É notavelmente rico, sendo um dos minérios mais puros do planeta. A composição mineralógica do minério Comilog foi estudada por Sørensen *et al.* [28]. Os autores afirmaram que o minério é composto por criptomelano, nsutita, pirolusita e litioforita, correspondendo a até 90 % em massa do minério. Os minerais de ganga são principalmente quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), goethita ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ) e hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

O minério Assmang é o nome comercial dado aos minérios extraídos dos depósitos minerais básicos sul-africanos nomeados como Gloria e Nchwaning. Como mencionado anteriormente, são os maiores depósitos de minérios de manganês do planeta. A composição mineralógica foi estudada por Visser *et al.* [29]. De acordo com

os autores, os principais minerais de manganês no minério são braunita I e II como principais constituintes e pequenas quantidades de bixbyta, jacobsita e hausmannita. Os principais contaminantes presentes nesses minérios são hematita, carbonatos, calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) e kutnohorita ( $\text{Ca}(\text{Mn},\text{Mg},\text{Fe})(\text{CO}_3)_2$ ).

Diversos pesquisadores caracterizaram [20], [21], [30], [31] e estudaram rotas alternativas de processamento mineral do minério brasileiro do Urucum [20], [21], [25], [26] visando recuperar manganês contido em minérios de mais baixa pureza e materiais depositados nas barragens de rejeitos. Em relação a composição mineralógica os autores convergiram parcialmente à alguns minerais que constituíam o minério do Urucum. A Tabela 2-2 mostra os diferentes estudos juntamente com a composição encontrada na caracterização por meio de difrações de raios-X em relação à composição dos minérios do Urucum. Os estudos possuem em comum a presença de criptomelano, hematita e sílica entre os principais minerais presentes no minério. Entretanto, em relação as divergências de composição apontadas, uma ressalva importante a ser feita é que os estudos foram realizados entre os anos de 1976 e 2009, o que pode ter causado uma vasta gama de diferentes materiais amostrados além da importância de se considerar a evolução de precisão dos aparatos experimentais utilizados durante o período.

Tabela 2-2. Fases detectadas através de difração de raios-X no minério do Urucum.

Estudos de caracterização do minério do Urucum			
da Rocha [20] (1976)	Lins e Bruno [21] (1976)	Reis et al. [30] (2009)	Faria <i>et al.</i> [31] (2009)
Criptomelano	Pirolusita	Criptomelano	Criptomelano
Pirolusita	Criptomelano	Braunita I	Braunita I
Hematite	Hematite	Braunita II	Braunita II
Sílica	Sílica	Hematita	Hematite
Alumina		Sílica	Pirolusita
			Sílica

Os estudos que possuíam como objetivo implementar etapas de processamento mineral com intuito de tratar minérios com altos teores de minerais de ganga também forneceram observações importantes no que tange a morfologia do minério do Urucum. Foram realizados estudos de métodos para aumentar o percentual de manganês através de uma etapa de tratamento térmico seguido por separação magnética [20], [25], [26], pelotização [21] do minério e lixiviação [20], [25] com intuito de beneficiar quimicamente. Os estudos possuem como ponto convergente a conclusão de que os contaminantes presentes no minério não eram

separáveis fisicamente, principalmente em relação ao ferro, que provavelmente estava presente em solução sólida nos minerais de manganês.

## 2.2 REDUÇÃO DE MINÉRIOS DE MANGANÊS

Nas seções a seguir se apresenta um sumário das principais características da produção de ferroligas a base de manganês. Parâmetros práticos, termodinâmicos e cinéticos obtidos principalmente de Olsen et al. [2]. Dados termodinâmicos adicionais também foram obtidos de Sesen [32] e Bikner e Navrotsky [33].

As ferroligas a base de manganês, são preferencialmente produzidas através da redução de minérios de manganês pelo carbono em FEAS. Os fornos possuem capacidade média medida em Mega Volt-Ampère (MVA). Tipicamente, novos fornos possuem capacidade variando entre 75 e 90 MVA. Secundariamente, as ferroligas também podem ser produzidas em altos-fornos, cerca de 20 % da produção mundial.

Existem duas estratégias de produção diferentes para ferroligas de manganês. A estratégia de escória descartada, onde o FeMnAC é produzido de forma a gerar uma escória pobre em MnO, que posteriormente é descartada. Da mesma maneira, o SiMn é produzido a partir de minérios, coque fundentes e quartzito (que fornece mais silício à carga). Como resultado a escória do processo de produção do SiMn também é descartada.

Já na produção através da estratégia denominada duplex, durante a produção de FeMnAC, como subproduto do processo, a escória gerada possui cerca de 40 % de MnO e é utilizada como matéria-prima da produção de SiMn. Como resultado, o SiMn tem como matérias-primas minérios, coque, fundentes, quartzito e a escória do processo de FeMnAC. A escória da produção de SiMn é descartada. Os processos duplex se caracterizam por maior recuperação de manganês e menor teor de fósforo e enxofre no SiMn mas demandam a utilização de minérios altamente oxidados.

Os FEAS são mais versáteis, quando comparados aos altos-fornos, de forma que podem produzir FeMnAC e SiMn. As vantagens dos FEAS frente aos altos-fornos são a maior versatilidade, menor consumo de materiais carbonosos e menor custo de operação/manutenção. Por esses motivos, os FEAS progressivamente ganham espaço na produção de ferroligas de manganês. A Tabela 2-3 exemplifica as diversas composições de ferroligas a base de manganês produzidas em FEAS.

Tabela 2-3. Composição de diferentes denominações de ferroligas produzidas em FEAS.

Liga	Denominação	Mn	C	Si	P	S
FeMnAC	78	78 – 82	7,5	1	< 0,2 – 0,35	0,03
	75	> 75	< 6 – 7	< 4 – 6	0,45	0,03
	70	> 70	7	6	0,06	0,03
SiMn	Si25	> 60	0,5	25 – 35	0,05	0,01
	Si22	> 65	1	20 – 25	0,1	0,02
	Si17	> 65	2,5	15 – 20	0,1	0,02
	Si12	> 65	3,5	10 – 15	0,2	0,03

Os fornos possuem habitualmente geometria circular equipados com três eletrodos de Søderberg, que é formado continuamente através do uso de uma pasta que se solidifica progressivamente. Cada eletrodo é conectado a uma fase diferente, sendo submersa no interior da carga e a eletricidade flui da ponta do eletrodo para a carga sólida imediatamente abaixo. Durante esse processo, a energia elétrica é convertida em calor. O vazamento do metal e da escória produzida pode ser realizada através do mesmo canal de vazamento ou por canais separados, dependendo do design do forno. A Figura 2-2 mostra um diagrama esquemático do forno elétrico a arco submerso para produção de ferro-manganês.

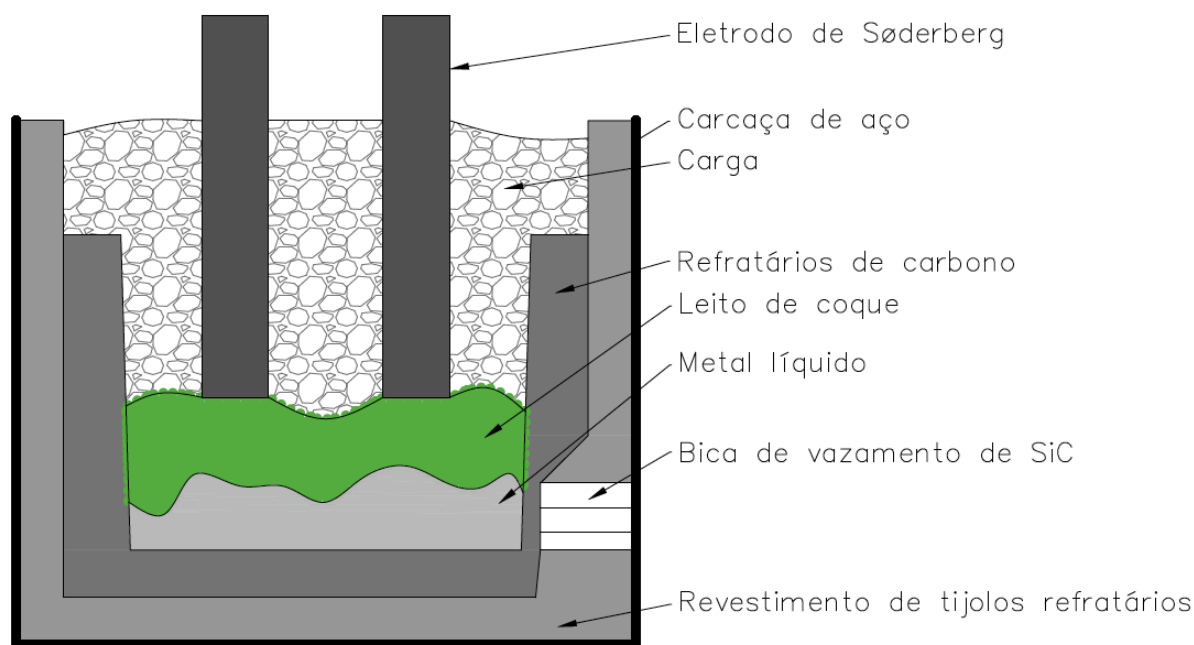


Figura 2-2. Layout de um forno elétrico a arco submerso, modificado de Larssen [34].

No interior do forno elétrico a arco submerso, durante a redução, formam-se duas zonas com características distintas. A zona superior, com temperaturas mais baixas, conhecida como zona de pré-redução, os óxidos de manganês de valências

maiores são reduzidos a MnO pelo CO gasoso ascendente. A zona inferior, de alta temperatura, conhecida como zona do leito de coque, onde o MnO é reduzido pelo carbono a manganês metálico o que gera o CO ascendente que é responsável pelas reações na zona de pré-redução. Na soleira do forno há a presença do metal e escória fundida.

As matérias-primas são carregadas no interior do forno a temperatura ambiente. Durante o fluxo descendente a carga é aquecida e reage com os gases ascendentes aquecidos. Para que as reações de pré-redução ocorram uniformemente através da carga, o leito formado pelos materiais carregados no forno deve ser suficientemente permeável permitindo a distribuição homogênea dos gases. Os finos são prejudiciais, pois diminuem a permeabilidade da carga. Em casos extremos, os finos causam a formação de canais preferenciais, o que não permite que os gases aquecidos sequem a carga e a pré-reduzam.

A baixa permeabilidade da carga causa perdas térmicas através dos gases ascendentes e perda de gás CO, uma vez que esse gás não é utilizado na redução de óxidos de manganês de maiores valências. Em situações mais críticas podem ocorrer explosões violentas se a carga úmida atinge a zona de alta temperatura causando súbita evaporação da água presente na carga.

### 2.3 ASPECTOS TERMODINÂMICOS

O diagrama de equilíbrio Mn-O é retratado na Figura 2-3, relacionando temperatura e potencial de oxigênio. Como mencionado nas seções anteriores,  $MnO_2$ ,  $Mn_2O_3$  e  $Mn_3O_4$  são os principais compostos dos minérios. Como visto na Figura 2-3,  $MnO_2$  e  $Mn_2O_3$  se decompõem até mesmo quando aquecidos em ar. A Tabela 2-4 mostra as temperaturas de decomposição de óxidos de manganês em ar (onde  $p_{O_2} = 0,2 \text{ atm}$ ).

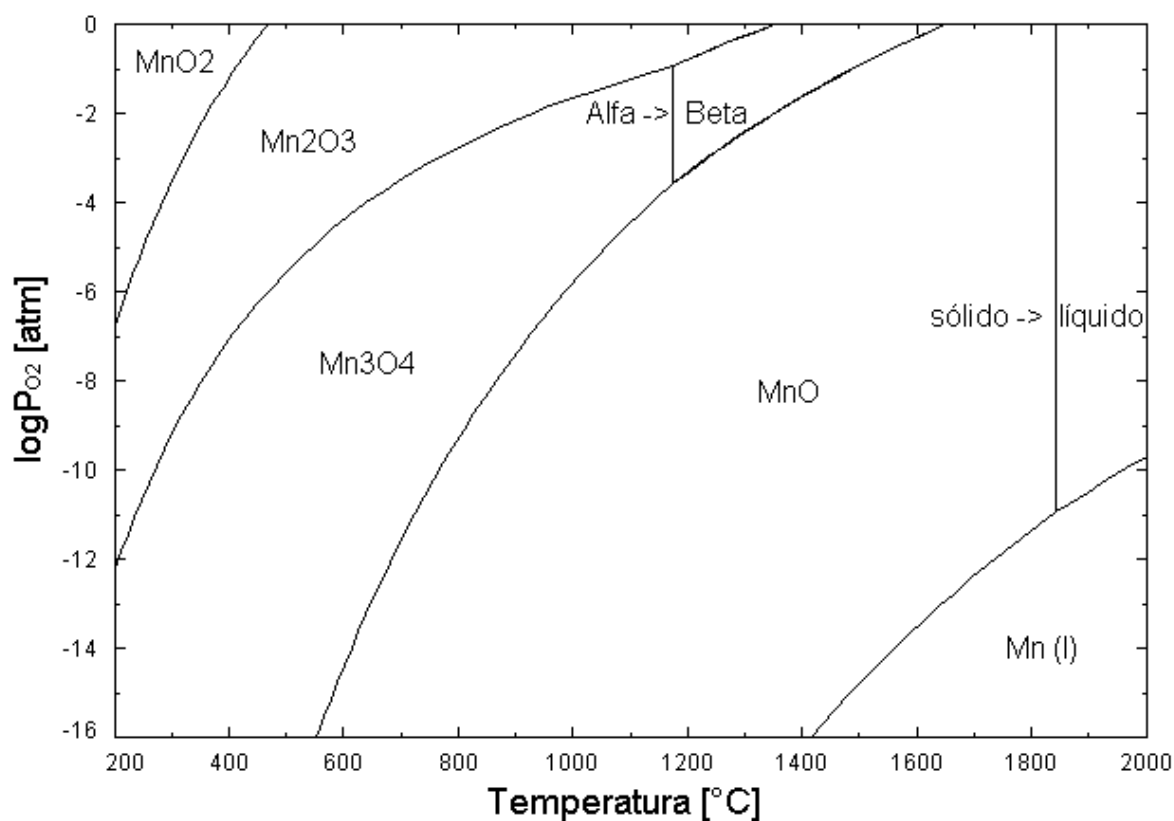


Figura 2-3. Diagrama de equilíbrio Mn-O [2].

Tabela 2-4. Temperaturas de decomposição dos óxidos de manganês em 1 atm de oxigênio.

Composto	Produto	Temperatura [°C]
MnO <sub>2</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	510
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	981
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	MnO	1652

O diagrama de equilíbrio Mn-C-O é mostrado na Figura 2-4. A adição do carbono ao sistema não muda significativamente as relações entre MnO<sub>2</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e MnO. A principal diferença é que o carbono estabiliza a liga metálica líquida. A presença de CO gasoso reduz facilmente Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. A razão CO/CO<sub>2</sub> no equilíbrio à 1000 °C é de  $7,10^{-5}$  para reação  $Mn_3O_4 + CO = 3MnO + CO_2$ .

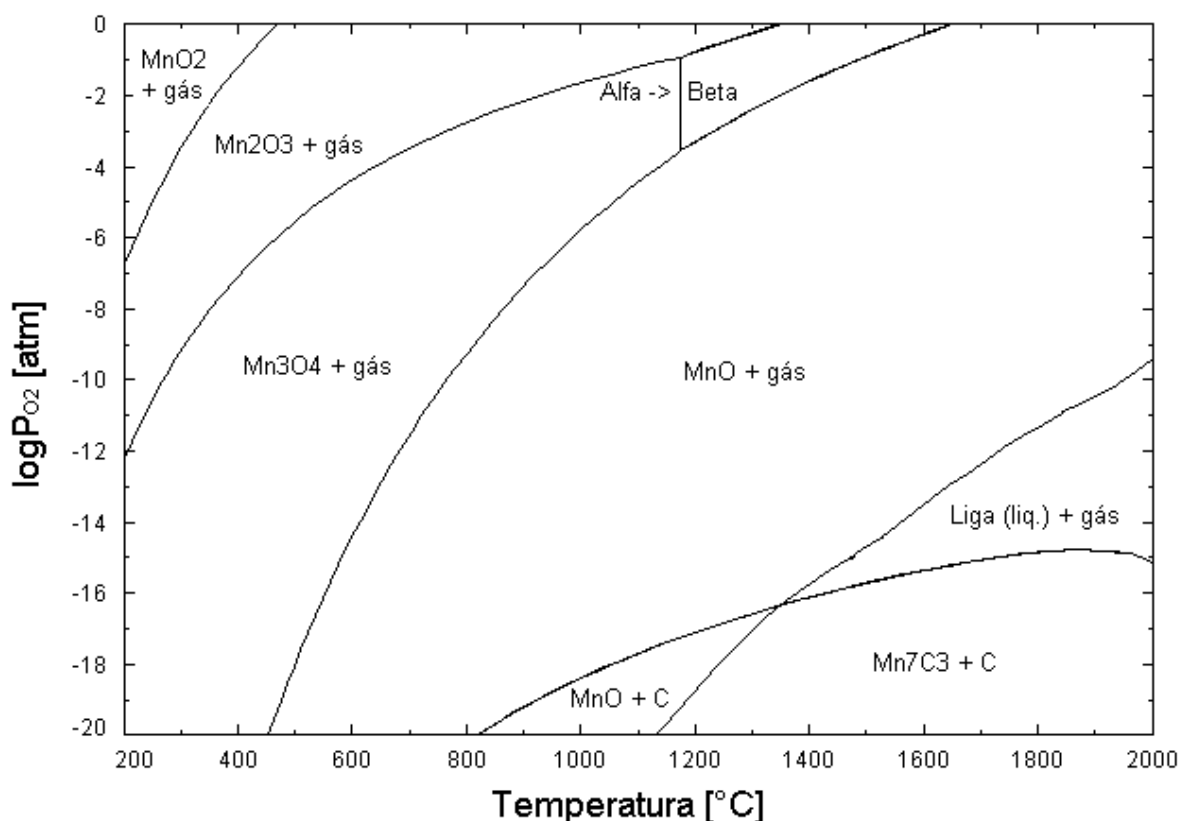


Figura 2-4. Diagrama de equilíbrio Mn-C-O com razão molar Mn/C = 1 [35].

A redução do manganês a partir do MnO é mais difícil que a redução do FeO à ferro metálico. Por exemplo, a redução no estado sólido do MnO pelo gás CO formando Mn, de maneira análoga ao ferro esponja, não é viável no caso do manganês.

A formação de uma liga saturada em carbono só é possível a partir de 1370 °C com  $P_{O_2}$  a cerca de  $10^{-16}$  atm. É possível se atingir esses potenciais de oxigênio com gás CO a 1 atm em equilíbrio com carbono. Como mostrado na Figura 2-4 é possível formar carbeto sólido quando óxidos de manganês puros são aquecidos na presença de carbono em temperaturas menores que a área de estabilidade da liga.

## 2.4 REAÇÕES QUÍMICAS NO INTERIOR DO FEAS

### 2.4.1 Evaporação e calcinação

Como as matérias-primas são carregadas no topo do forno, onde as temperaturas variam entre 200 e 500 °C, a umidade contida na carga é evaporada:



Parte da água gasosa pode produzir  $\text{H}_2$  através da seguinte reação:



Essa reação ocorre no sentido da esquerda para direita em temperaturas menores que  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ , conseqüentemente há sempre pequenas quantidades de  $\text{H}_{2(g)}$  nos gases de exaustão, o que indica que a reação ocorre. Outra razão possível para presença de água e  $\text{H}_{2(g)}$  nos gases de exaustão é a presença de minerais hidratados que são calcinados em temperaturas entre  $300$  e  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ , que libera  $\text{H}_2\text{O}$ , resultando posteriormente na reação 2.2. Materiais voláteis do coque e pasta de eletrodo são outras possíveis fontes de  $\text{H}_{2(g)}$ .

A adição de fluxantes a carga resulta em reações de calcinação, uma vez que tais materiais são adicionados como dolomita  $\text{CaCO}_3\cdot\text{MgCO}_3$ , magnesita,  $\text{MgCO}_3$  ou calcário,  $\text{CaCO}_3$ . A magnesita é calcinada à  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ , calcário à  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  e a dolomita se decompõe em duas etapas. À  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  dolomita se decompõe em  $\text{MgO}$  e  $\text{CaCO}_3$ , a  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  o  $\text{CaCO}_3$  remanescente é decomposto [2]. As temperaturas mensuradas anteriormente em condições padrão, sólidos puros e gases a 1 atm.



A formação de fuligem pode ocorrer em temperaturas entre  $500$  e  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ :



A fuligem se forma na superfície das partículas da carga e segue o fluxo da carga a partir das áreas mais frias do forno para áreas de temperaturas mais altas no reator. A fuligem é novamente gaseificada, em temperaturas mais altas, devido a presença de óxidos que fornecem oxigênio para promover a reação de Boudouard. Essa circulação da fuligem não irá implicar em mudanças na estequiometria do processo embora conduza calor da parte inferior do forno para parte superior.



### 2.4.2 Redução dos óxidos de manganês

Como mostrado na Figura 2-4, óxidos de manganês de valências superiores que +2 são instáveis na presença de CO e baixas  $P_{O_2}$ . Nestas condições, os óxidos sólidos são reduzidos através das seguintes reações:



O calor dissipado pelo arco elétrico e as reações exotérmicas apresentadas são responsáveis pelo pré-aquecimento da carga. É importante mencionar que a principal fonte de calor para aquecimento da carga na zona de pré-redução é o calor dissipado pelo arco elétrico que é dissipado através dos gases ascendentes gerados na zona do leito de coque, por onde a energia elétrica flui.

Como previamente discutido, o  $\text{MnO}_2$  se decompõe à  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  mesmo quando aquecido em ar atmosférico. Em composições gasosas redutoras, com porosidade suficiente para que o gás CO penetre na partícula, a redução pode ocorrer até mesmo em baixas temperaturas. Efetivamente, a redução de óxidos de manganês de valências maiores que +2 pelo CO ascendente pode ocorrer durante todo caminho percorrido pela carga na zona de pré-redução, do topo do forno à zona do leito de coque. Considerando apenas aspectos termodinâmicos, esses óxidos devem reduzir à MnO até mesmo à temperatura ambiente, entretanto, as reações são demasiadamente lentas em termos de cinética.

Diversos estudos em relação à redução de minérios de manganês no estado sólido afirmam que a taxa de redução é determinada por transferência de massa [36]–[38]. Foi estabelecido que a taxa de redução foi determinada por difusão dos reagentes/produtos de/para o sítio de reação. A alta porosidade e pequenos tamanhos de partículas são fatores que podem afetar positivamente a velocidade de reação, embora essas características decresçam a resistência mecânica do minério produzindo mais fino e, conseqüentemente, menor permeabilidade da carga.

Alguns autores afirmam que a redução dos óxidos de manganês de valências superiores a +2 também é afetada pela composição mineralógica inicial do minério juntamente da porosidade [39]–[42], além disso, tamanho de partícula juntamente com composição química foi considerado crítico [8].

Berg [39], em sua tese, assumiu que as taxas de redução são controladas por reação química na faixa de temperatura entre 250 e 300 °C e, em temperaturas mais altas, resistência a difusão era o mecanismo dominante. Isso foi concluído devido à energia de ativação encontrada em temperaturas maiores que 300 °C com tamanhos de partícula relativamente grandes (2 – 3 cm) de 30 kJ/mol, ou seja, 60 a 70 % menor que em outros estudos.

Berg [39] também sugeriu como a redução do  $\text{MnO}_2$  para  $\text{MnO}$  ocorre de acordo com o aumento de temperatura causado pelo CO ascendente, de maneira análoga ao que ocorre no FEAS (Figura 2-5).

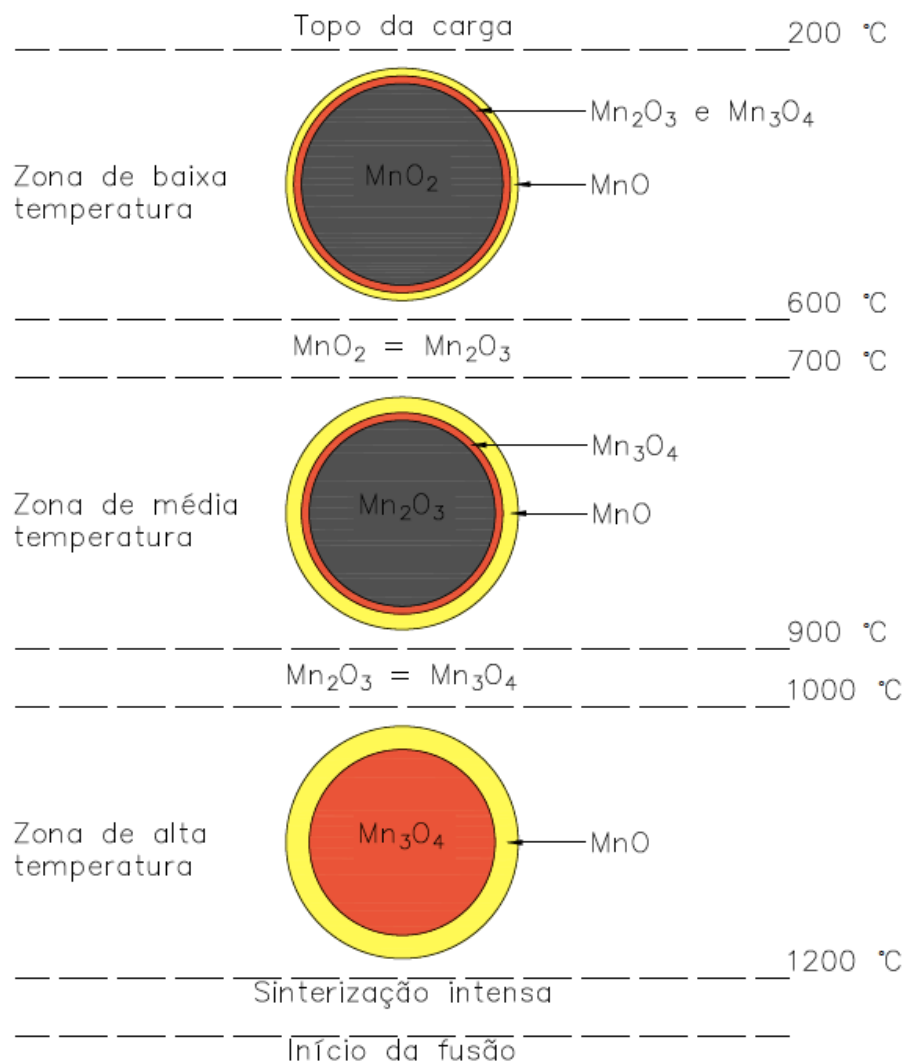


Figura 2-5. Progresso sugerido da redução de uma partícula de  $\text{MnO}_2$  durante aquecimento gradual [39].

Em temperaturas entre  $700\text{ }^\circ\text{C}$  e  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ , bixbyta ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ) e hausmannita ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ) podem existir como constituintes originais da composição mineral ou como produto da decomposição de óxidos de valências maiores [39]. A difusão gasosa é a etapa controladora da redução desses minerais de  $700$  a  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  e a reação ocorre em um padrão de frente de reação, onde o núcleo não reagido encolhe progressivamente.

Conforme o material é aquecido, a casca formada por produtos de reação eventualmente funde e sinteriza, o que decresce criticamente a taxa de reação. O ponto de fusão dos produtos é também um importante fator para redução de minérios de manganês. O fator que mais afeta a temperatura de fusão dos produtos é a composição química, entretanto, a sinterização também é afetada pela composição mineralógica original do minério.

Quando a camada de MnO formada atinge espessura de 1 mm, a difusão dos produtos através da casca será a taxa limitadora para a redução das partículas. A porosidade natural e a sinterização são críticas para cinética do processo. Abaixo dessa temperatura a difusão de Knudsen é dominante sendo sobrepujada quando a temperatura de sinterização é atingida onde a difusão molecular assume como principal mecanismo. Entre 900 e 1000 °C a decomposição térmica da bixbyta (Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) para hausmannita (Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) ocorre no núcleo não reagido.

Em relação à reatividade, Tangstad *et al.* [43] revisou diversos estudos nos quais a reatividade dos diversos minérios foi investigada. Foi encontrado que a redução de produtos intermediários como bixbyta (Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ocorre mais rápido que minerais como braunita (3(Mn,Fe)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·MnSiO<sub>3</sub>).

Como previamente mencionado, minérios com alta porosidade são ótimos em relação às etapas de pré-redução, entretanto essas matérias-primas possuem baixa resistência mecânica, possuindo maiores quantidades de umidade. Os minérios Comilog são um exemplo de minérios de manganês com elevada porosidade enquanto o minério Assmang é um exemplo de minério de baixa porosidade.

Entre 800 e 1000 °C, a cinética de reação de Boudouard aumenta drasticamente [2], [44]. O CO<sub>2</sub> gerado na redução do Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> reage com carbono resultando na reação global mostrada abaixo, a chamada redução direta, uma reação que ocorre em duas etapas através de intermediários gasosos:



Sendo a reação de Boudouard fortemente endotérmica, a redução direta do Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> é, também, endotérmica. A composição dos gases de exaustão reflete a quantidade de redução direta que ocorre no interior do forno.

Em termos de equilíbrio, de acordo com a Figura 2-6, a maior parte do CO<sub>2</sub> produzido durante a redução de óxidos de manganês, de valências maiores que +2, irá reagir com o carbono a temperaturas de cerca de 800 °C, quando equilíbrio é estabelecido.

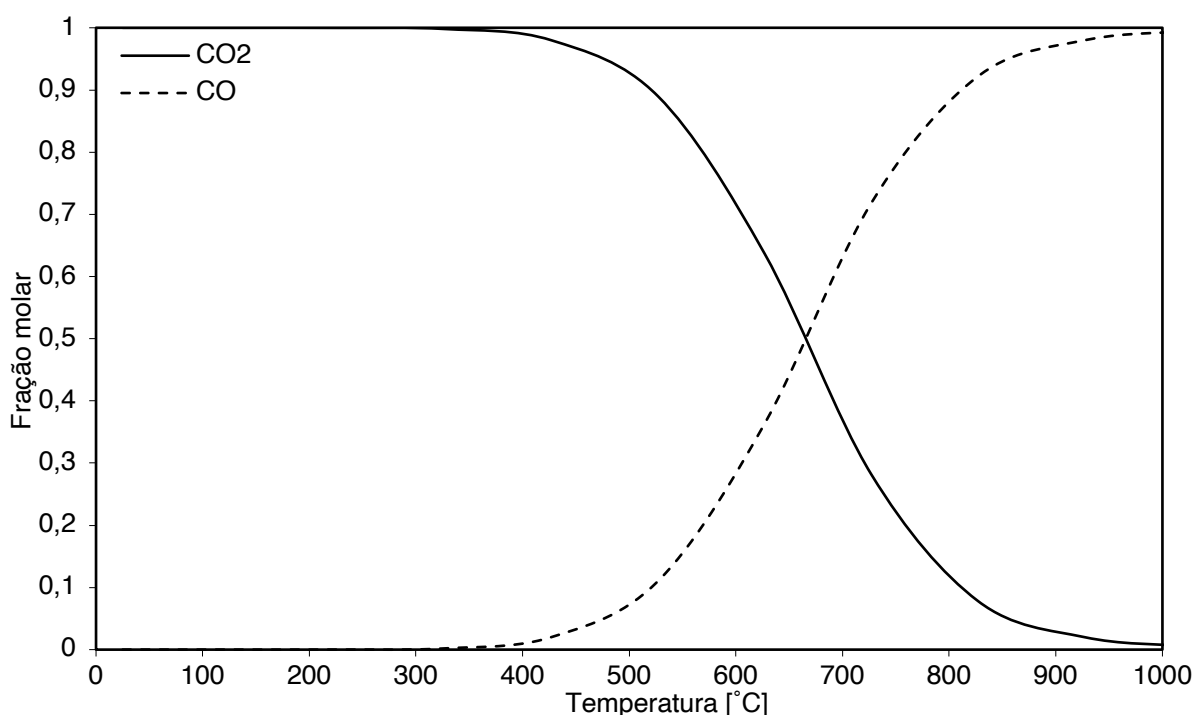


Figura 2-6. Diagrama de equilíbrio para reação de Boudouard com excesso de carbono e pressão ambiente (1 atm).

De acordo com Ergun [45], a reação de Boudouard pode ser explicada pelo seguinte mecanismo: em materiais carbonosos, alguns sítios de reação são aptos a remover um oxigênio da molécula gasosa de CO<sub>2</sub>. Como resultado, tem-se uma molécula de CO e um sítio do material carbonoso ocupado por um átomo de oxigênio. A reação reversa também pode ocorrer. Essas reações são nomeadas como reações de troca de oxigênio. Posteriormente, a fase carbonosa sólida com um sítio ocupado reage e ingressa na fase gasosa. Esta última etapa é considerada a etapa determinante da reação de Boudouard. As equações 2.12 e 2.13 representam este processo:



Nas equações 2.12 e 2.13, o C<sub>f</sub> representa o sítio livre do material carbonoso apto a reagir, C<sub>o</sub> corresponde ao sítio ocupado e n um número inteiro com valores possíveis de 0, 1 ou 2 mostrando os possíveis novos sítios livres. A taxa da reação 2.13 é proporcional a concentração de C<sub>o</sub>. A presença do gás CO desloca o equilíbrio da reação 2.12 para o lado esquerdo, baixando a concentração de C<sub>o</sub>, resultando em

retardo da reação. Ergun [45] também afirmou que as constantes de reação química das reações 2.12. e 2.13 são função somente da temperatura e são comuns para todos materiais carbonosos com ligações trigonais. Em materiais carbonosos diferentes, as diferenças nas taxas de reação são explicadas pela diferença no número de sítios de reação.

### 2.4.3 Redução dos óxidos de ferro

Tendo em vista que em todos os depósitos minerais de manganês conhecidos o ferro aparece associado ao manganês, a redução do ferro ocorre paralelamente à redução dos óxidos de manganês de valências maiores que +2 até ferro metálico. Essas etapas ocorrem no estado sólido:



Como o ferro saturado em carbono à cerca de 1150 °C e a carga possui altas taxas Mn/Fe, por isso, pequenas quantidades de MnO são reduzidas e dissolvidas na fase líquida rica em ferro. Isso ocorre devido à baixa atividade química na fase rica em ferro.

Da mesma forma que no manganês, o ferro também sofre redução direta que ocorre de maneira fortemente endotérmica:



Embora a redução do ferro no estado sólido seja viável, a redução do MnO pelo CO não é possível, pois o MnO é acentuadamente mais estável que o FeO.

### 2.4.4 Redução do MnO para produção da liga

Conforme o minério se aproxima da zona do leito de coque, o minério e fluxantes começam a fundir. Os reagentes que compõem essa fase fundida serão, basicamente, minério parcialmente reduzido e óxidos presentes nos fluxantes. A zona do leito de coque é delimitada pela formação dessa fase líquida, sendo o coque o único material da carga que permanece no estado sólido. Devido a reações que ocorrem nessa zona, escória e metal líquido também estão presentes.

A ponta do eletrodo é posicionada na porção superior da zona do leito de coque e a corrente flui, predominantemente, através das partículas de coque. Para operação adequada do forno, a energia deve ser liberada onde é consumida. Por isso, é importante que energia suficiente seja fornecida para prover calor para a redução e aumentar a temperatura da escória e da liga para o vazamento. A maior parte da energia elétrica é dissipada no leito de coque, na área próxima aos eletrodos, o que significa que a produção da liga ocorre nessa região.

Os óxidos remanescentes produzidos na zona de pré-redução começam a fundir à cerca de 1250 °C e a redução do MnO à Mn demanda carbono como agente redutor na zona do leito de coque. Isso ocorre também no caso da redução da sílica para o silício metálico. Ademais, parte do carbono irá dissolver na liga até atingir o limite de solubilidade na liga líquida:



O calor de dissolução do carbono na liga à 1300 °C é representado pela reação 2.18 e pode também ser equacionado pela reação abaixo:



A reação de produção de manganês (reação 2.16) é fortemente endotérmica e consome cerca de 2/3 da energia elétrica fornecida. O CO ascendente, gerado pela reação 2.16 irá aquecer a carga descendente enquanto pré-reduz os óxidos de Mn de valências maiores que +2. Uma vez que as reações de pré-redução (reações 2.7, 2.8 e 2.9) são exotérmicas, elas também contribuem para o aquecimento da carga descendente. Por isso, a temperatura na zona de pré-redução é dependente da quantidade de oxigênio nos minerais de manganês que compõem a carga. As principais reações mostradas nessa seção e nas seções anteriores são mostradas juntamente com um diagrama do forno a partir do topo até sua soleira na Figura 2-7.

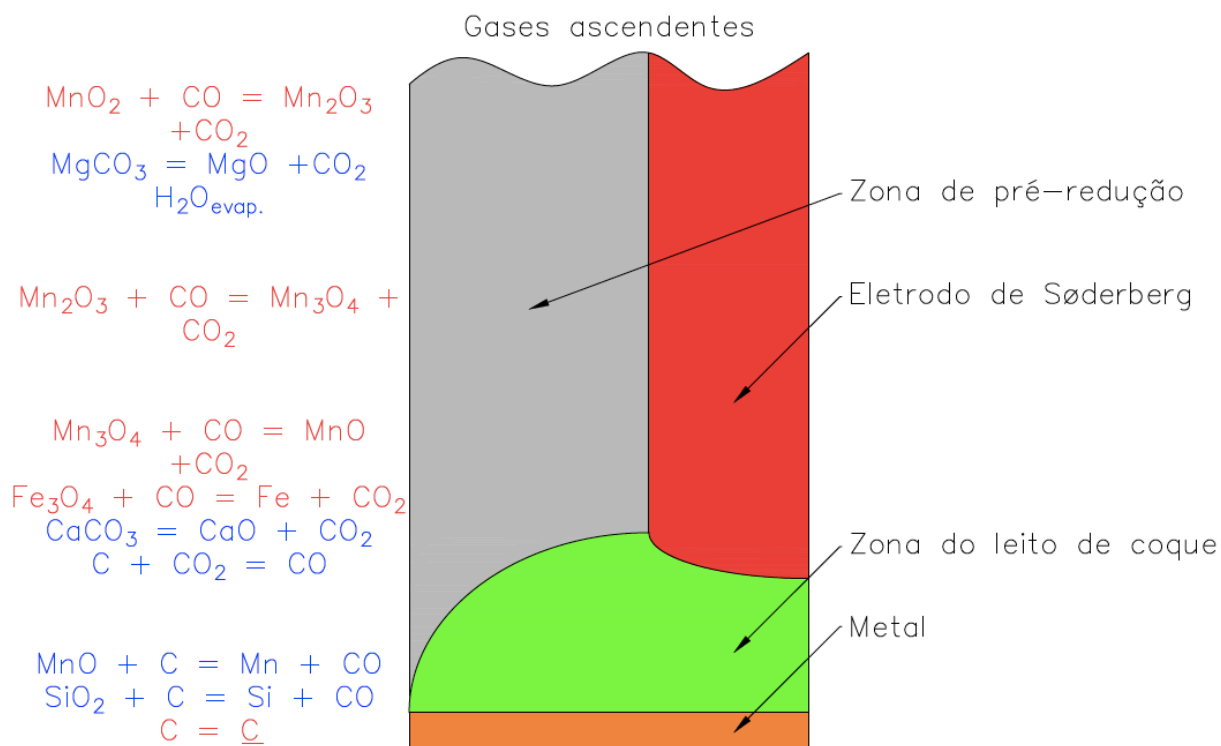


Figura 2-7. Principais reações no interior do forno, reações em vermelho são exotérmicas e azuis endotérmicas, alterado de Olsen et al. [2].

#### 2.4.5 Circulação de álcalis no interior do forno

Os álcalis, que também estão presentes na carga como contaminantes, são reduzidos à metal gasoso ao ingressarem no leito de coque. O metal gasoso ascende à zona resfriada do forno, juntamente com o fluxo dos outros gases, onde são reoxidados formando carbonatos de álcalis. A reação de circulação de álcalis transporta calor da zona do leito de coque para a zona de pré-redução, sendo retratada por:



Em temperaturas maiores que 1130 °C a reação 2.20 ocorre no sentido direito, a temperaturas menores no sentido oposto. A circulação do metal no estado gasoso também ocorre com manganês metálico, entretanto, em menor extensão, pois a pressão de vapor do manganês às temperaturas do interior do forno é muito baixa.

Foi estabelecido que a presença de compostos de metais alcalinos possui efeito catalítico nas reações entre gás e carbono, especialmente a reação de Boudouard (reação 2.10) [46]. Acredita-se que a presença desses compostos



aumente a quantidade de sítios ativos  $\text{CO}_2\text{-C}$  [47]. Moulijn and Kapteijn [47] também mostraram que a presença de Na e K aumenta a reatividade de C com  $\text{CO}_2$  cerca de 100 vezes.

Em fornos industriais, cerca de 87 % do  $\text{K}_2\text{O}$  irá incorporar a escória enquanto 13 % deixa o forno como poeira de gás de topo. O potássio gasoso irá difundir para o interior dos poros do coque depositando como K sólido. Embora a quantidade de potássio depositada e envolvida na reação carbono-gás não seja conhecida, acredita-se que o  $\text{K}_2\text{O}$  circulante no forno seja nove vezes a quantidade de potássio presente nas matérias-primas desses compostos [48].

## 2.5 BRIQUETAGEM

A briquetagem é um processo de aglomeração de partículas finas através da aplicação de pressão, com ou sem o uso de ligantes, que tem função de produzir um sólido compactado com formato, tamanho e resistência mecânica adequados [49].

Briquetes podem ainda, após o estágio de fabricação, serem submetidos a uma etapa de tratamento térmico. O tratamento térmico pode ser realizado a temperaturas de até  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , conferindo ao briquete maior resistência mecânica de acordo com o aumento de temperatura do processo. A quantidade de briquetes utilizada na carga está diretamente relacionada às suas propriedades mecânicas.

No processo de briquetagem, as partículas finas são compactadas resultando em material densificado. Devido à diminuição das distâncias entre as partículas, as forças intermoleculares de van der Waals são relevantes e as principais responsáveis pela coesão das partículas. Entretanto, essas forças são relevantes somente em curtas distâncias, por isso, a importância de forças externas para promover a aproximação entre as partículas.

De acordo com de Carvalho e Brinck [49], existem três principais processos de briquetagem utilizados industrialmente no Brasil: briquetagem em rolos (Figura 2-8A), onde o material flui continuamente entre dois rolos paralelos, com moldes nas suas superfícies, rigidamente conectados entre si, com mesma velocidade de rotação, entretanto, em direções opostas; briquetagem em prensa hidráulica (Figura 2-8B), onde moldes eram preenchidos pelo material a ser briquetado intermitentemente e,

posteriormente, prensado na forma de briquetes; e briquetagem por extrusão contínua (Figura 2-8C). O processo mais comum é a briquetagem em rolos.

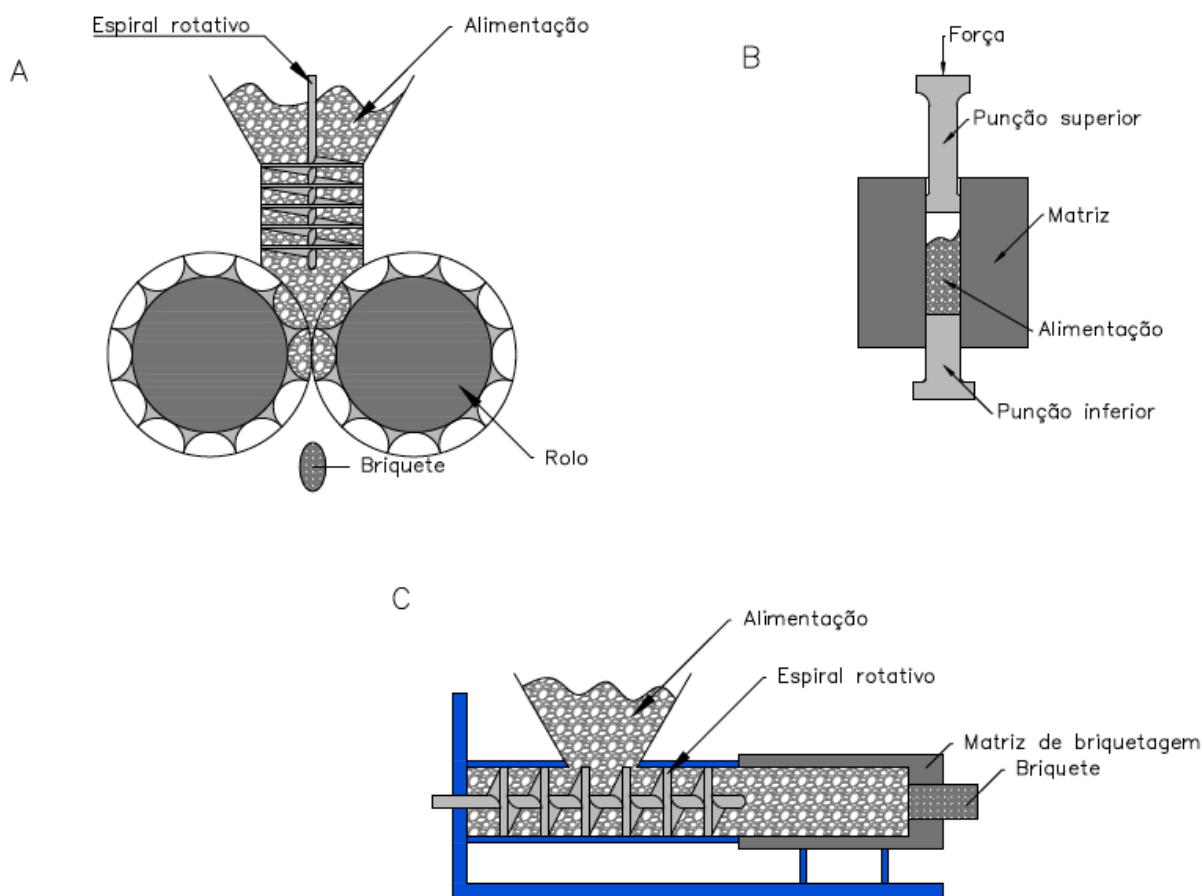


Figura 2-8. Diagrama esquemático das máquinas de briquetagem. A – briquetagem em rolos [49]; B – briquetagem em prensa hidráulica; C – briquetagem por extrusão contínua [50].

### 2.5.1 Etapas do processo de briquetagem

Os processos de briquetagem podem ser divididos em quatro estágios, como retratado na Figura 2-9. Preparação, mistura, compressão e tratamento térmico, para briquetes que demandam etapas de endurecimento, são as principais etapas que serão descritas nos seguintes parágrafos.

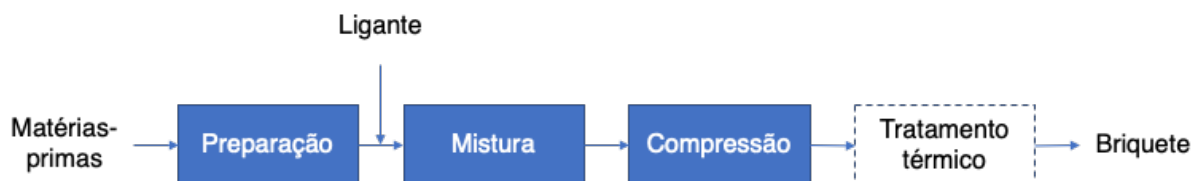


Figura 2-9. Fluxograma típico de processos de briquetagem.

Na etapa de preparação as características do material a ser compactado são definidas. As características do aglomerado são definidas através do ajuste da

quantidade de cada um dos constituintes da mistura, a seleção dos parâmetros de compactação e equipamentos utilizados são também parte desta etapa. Os parâmetros previamente mencionados possuem o propósito de facilitar a adesão entre as partículas finas.

As propriedades dos materiais compactados são definidas pela pressão máxima aplicada e a taxa de compactação requerida. O atrito entre a carga e a matriz de briquetagem será decisiva na performance dos briquetes em testes de queda [49]. A quantidade de ligante adicionada está condicionada à área superficial das partículas uma vez que a adesão entre as partículas é promovida pelos ligantes na superfície das partículas. Quanto maior a área superficial, maior será a quantidade de ligante demandada para que a resistência mecânica seja adequada.

A etapa de mistura dos componentes é essencial para garantir que os briquetes possuam uma composição homogênea. Essa composição é referente à composição química das partículas que se deseja aglomerar, assim como a distribuição do ligante (caso exista a adição de ligante). O homogeneizador deve ser dimensionado de maneira que o tempo de residência da mistura no seu interior seja o mínimo possível, ou seja, grande o suficiente para homogeneizar a mistura, mas não excedendo o tempo.

A principal função da etapa de compressão é fazer o briquete com maior densidade possível, a partir da diminuição da distância entre as partículas no interior do aglomerado. Como previamente mencionado, a principal força de coesão entre as partículas do briquete são as forças intermoleculares. Essas forças são maximizadas quando a distância entre as partículas é mínima. Em qualquer um dos processos de briquetagem já mencionados, a mistura a ser briquetada é compactada em uma cavidade.

Por exemplo, no caso das briquetadoras em rolos, os dois rolos giram na mesma velocidade, porém em sentidos contrários. A pressão no interior da mistura cresce conforme as cavidades dos rolos se aproximam e atinge o máximo quando estão alinhadas paralelamente. Nesse momento, a distância entre os rolos é mínima. Com a progressão do movimento rotacional, com o briquete recém-formado, a pressão sob a mistura é subitamente reduzida pela descarga do briquete.

A etapa de tratamento térmico possui como principal objetivo evitar colapso dos aglomerados durante seu aquecimento e manuseio [49]. Os briquetes são comumente submetidos à tratamentos térmicos imediatamente após sua fabricação e lentamente resfriados com taxa de resfriamento controlada. Como exemplo, a etapa de tratamento térmico em matérias-primas de coqueificação é realizada em temperaturas de até 600 °C com intuito de se recuperar alcatrão por razões ambientais e econômicas. Após o tratamento térmico, a quantidade de matéria volátil é diminuída à quantidades que permitem seu uso na forma de briquetes em altos-fornos [49]. Do ponto de vista dos processos de coqueificação, o uso de briquetes promove maior densidade do leito de partículas que resulta em coques com melhor qualidade.

### **2.5.2 Ligantes**

Os ligantes possuem a função de conferir aos briquetes a resistência a compressão e impacto [49]. Zhang et al. [51] destacou que as principais propriedades requeridas para que um ligante sejam utilizadas são: fortes propriedades de coesão; ser pouco poluente; baixa ou nenhuma interferência na utilização do aglomerado; ambientalmente aceitável; e economicamente disponível.

Os autores [51] separaram os briquetes em três categorias diferentes em relação às composições dos ligantes: orgânico, inorgânico e compostos.

Os ligantes inorgânicos possuem como principais características: forte poder coesivo, não ser (ou ser pouco) poluente e de baixo custo. Os materiais mais utilizados como ligantes inorgânicos são: bentonita, cal, gesso, cimento e silicato de sódio [51].

Os ligantes orgânicos possuem como principais características boa coesão a frio, alta resistência ao choque e a queda. Entretanto, ligantes orgânicos são decompostos à altas temperaturas, o que diminui a resistência mecânica e estabilidade térmica conferindo aos briquetes orgânicos perda de desempenho mecânico em altas temperatura quando comparados aos briquetes inorgânicos.

Os ligantes compostos possuem um ou dois ligantes, que almejam combinar as vantagens de cada um dos tipos de ligantes. O objetivo dos ligantes compostos é se utilizar da excelente estabilidade térmica dos ligantes inorgânicos enquanto mitiga o aumento do volume de escória através do uso de parte da composição dos ligantes com orgânicos. Além disso, enquanto os ligantes orgânicos possuem melhor

desempenho a frio os ligantes inorgânicos possuem função de mitigar o fraco desempenho desses ligantes à altas temperaturas.

De Carvalho e Brink [49] também dividiram os briquetes em três diferentes categorias, de acordo com o mecanismo de ligação entre as partículas, os tipos: matriz, filme e químico.

Os ligantes do tipo matriz formam uma fase contínua no briquete. O ligante incorpora as partículas. As propriedades são determinadas principalmente pelas características dos ligantes. Os principais exemplos desse tipo de ligante são: alcatrão, piche e cimento.

Os ligantes do tipo filme dependem principalmente da evaporação da água ou um solvente para aumentar a resistência mecânica. A resistência dos briquetes é desenvolvido devido a um filme que recobre as partículas interconectando-as, sendo seus principais exemplos a: água, o silicato de sódio, lignosulfonato e melaço.

Os ligantes do tipo químico são utilizados tanto como filme quanto matriz. Eles são empregados principalmente na aglomeração de moldes para fundição. Como exemplo desse ligantes estão:  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  + melaço, silicato de sódio +  $\text{CO}_2$  e resinas epóxis.

A bentonita é uma argila inorgânica que desempenha um papel de ligante do tipo matriz e mostrou ter valiosas propriedades aglomerantes, quando aplicada como ligante industrial de briquetes [51]. Embora possua composição variável, a bentonita adiciona elementos constituintes da escória tais como  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  e  $\text{CaO}$  à composição do briquete. É esperado que aglomerados elaborados com tais ligantes possuam alta habilidade de absorção, expansividade e sejam capazes de realizar trocas iônicas [51]. Briquetes produzidos com este tipo de aglomerante podem experimentar ambientes severos e possuem resistência a ambientes úmidos. Em geral, com a porcentagem de ligante aumentada, o efeito coesivo é reforçado até um limite onde tais propriedades decrescem.

O melaço é definido como um ligante orgânico do tipo filme. É um coproduto do processo de refino da cana de açúcar. O melaço consiste em uma solução líquida viscosa remanescente da cristalização do açúcar da cana de açúcar ou beterraba sacarina [52], [53]. É constituído principalmente por açucares não recuperados durante o processo (entre 30 e 60 % em massa), proteínas (menos de 10 % em

massa) e diversos minerais inorgânicos (menos de 10 % em massa) encontrados na cana de açúcar ou beterraba sacarina além de água [53], [54]. Devido ao seu alto conteúdo nutricional é utilizada amplamente na suplementação alimentar de animais (como bovinos, por exemplo) [53].

O melaço é também um ligante orgânico que não é usual na indústria em processos de aglomeração. De acordo com Halt e Kawatra [54] há duas razões principais para a tentativa de uso de ligantes orgânicos em processos de aglomeração. A primeira razão é devido à sua composição, uma vez que o melaço é composto principalmente por açúcar e água, possui baixo teor de minerais e diminui o teor de sílica no aglomerado que compõe a carga. A segunda razão se deve à alta porosidade deixada pela evaporação do melaço, tendo em vista que o ligante, ao se decompor, deixa vazios o que aumenta a porosidade e conseqüentemente a redutibilidade do aglomerado. Quando aquecidos, aglomerados que utilizam melaço, ou outros ligantes orgânicos, normalmente possuem baixa resistência a compressão e abrasão. Isso foi previamente apontado por outros autores [49], [54], [55], sendo a principal razão para tais propriedades a falta de fases vítreas e alta porosidade uma vez que melaços se decompõem a cerca de 200 °C, o que já foi mencionado por Flores *et al.* [55]. Em geral, a resistência mecânica dos aglomerados decresce com aumento da porosidade como conseqüência do volume de grandes macro poros que atuam como concentradores de tensão nas estruturas dos aglomerados [54].

## 2.6 ESTUDOS DE REDUÇÃO DE AGLOMERADOS

Diversos estudos investigaram a redução de aglomerados confeccionados por materiais ricos em manganês. Existe uma vasta gama de estudos, entretanto, com diversos objetivos e técnicas de aglomeração. Nesta seção, tem-se como objetivo mostrar as principais características dos estudos enfatizando aspectos mais relevantes em relação à redução dos aglomerados para situar os principais desenvolvimentos na área. A Tabela 2-5 sumariza os estudos por autor, técnica de aglomeração e tipo de matéria-prima que foi aglomerada. As próximas seções são dedicadas a sumarizar os principais achados dos autores, estabelecer relação entre os resultados de forma a discutir o comportamento geral dos aglomerados, as variáveis relevantes e o impacto nos resultados dos aglomerados e do FEAS. Além

disso, o estudo realizado por Pochart et al. [10] foi também considerado de interesse, uma vez que o autor observou alguns fenômenos importantes, especialmente relacionados à reatividade ao CO em função do tamanhos do tamanho das partículas.

Tabela 2-5. Sumário de estudos de redução de aglomerados a base de manganês

<b>Autor</b>	<b>Técnica de aglomeração</b>	<b>Matéria-prima</b>
<b>Pochart et al. [10]</b>	Minério granulado Minério granulado fino	Minérios de manganês diversos
<b>Turkova et al. [9]</b>	Minério Briquetes Pelotas Sinter	Minérios de manganês diversos
<b>Tangstad et al. [8]</b>	Minério Briquetes Pelotas Sinter	Minérios de manganês diversos
<b>Tangstad [12]</b>	Minério Briquetes Pelotas Sinter	Minérios de manganês diversos
<b>Yang e Qiu [56]</b>	Briquetes	Briquetes compósitos: – finos de minérios de manganês – finos de coque – ácido húmico
<b>Zhang et al. [57]</b>	Briquetes	Briquetes compósitos – escória rica em manganês – negro de fumo
<b>Braga et al. [11]</b>	Pelotas	– dois minérios de Mn brasileiros – carvão vegetal – cimento
<b>Faria et al. [58]</b>	Pelotas	– finos de minério Azul (Brasil)
<b>El-Hussiny et al. [13]</b>	Pelotas	– minérios de Mn de baixo teor (Egito) – melação
<b>Elliot e Barati [14]</b>	Pelotas	– finos de minérios de manganês
<b>Zhang et al. [59]</b>	Sinter	– minérios de manganês de alto Fe
<b>Dmitriev et al. [60]</b>	Sinter	– concentrados de baixo teor de Mn
<b>Malan et al. [61]</b>	Sinter	– minérios de manganês sul-africanos
<b>Daavittila et al. [15]</b>	Sinter	– minérios de manganês ácidos – minérios de manganês básicos

### 2.6.1 Condições dos testes de redução

Dentre os estudos relacionados, alguns autores se dedicaram à simulação das condições encontradas em FEAS, em especial na zona de pré-redução [9], [10], [12], [62]. Dentre as condições apontadas pelos autores como condições similares aos FEAS estão a taxa de aquecimento e a atmosfera no interior do forno.

Nesse sentido, duas vertentes de atmosfera e taxa de aquecimento são apontadas como ideais para simular o ambiente da zona de pré-redução dos FEAS.

Pochart *et al.* [10] define como atmosfera presente no FEAS uma solução gasosa de 60 % de CO e 40 % de CO<sub>2</sub>, em relação às taxas de aquecimento, os

autores afirmam que as taxas de aquecimento que representam o ambiente da zona de pré-redução podem oscilar entre 2 °C/min a 8 °C/min.

A segunda vertente de parâmetros utilizados para representar a zona de pré-redução são estudos realizados por Tangstad *et al.* [8], Tangstad *et al.* [9] e Turkova *et al.* [9]. Através dos estudos publicados pelos autores a zona de pré-redução é representada por uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e uma atmosfera de 70 % CO e 30 % CO<sub>2</sub>.

Embora os autores não afirmem categoricamente que os parâmetros utilizados representam a zona de pré-redução do FEAS, da mesma maneira que Pochart *et al.* [10] sustenta, os estudos utilizam esse conjunto de parâmetros para traçar conclusões acerca do comportamento das diversas matérias-primas testadas na respectiva zona.

### **2.6.2 Desempenho e características das matérias-primas**

Através dos estudos realizados, com as diferentes técnicas de aglomeração, parâmetros de testes e características das matérias-primas é possível apontar tendências que relacionam o desempenho dos aglomerados com as características das matérias-primas que compõem os aglomerados. Dessa forma, nos próximos parágrafos essas tendências serão comentadas, bem como apresentadas as lacunas encontradas nos diversos estudos.

Pochart *et al.* [10] afirma o tamanho de partícula impacta no resultado final dos materiais bem como no comportamento (especialmente o perfil térmico) durante a pré-redução em FEAS. Através resultados obtidos com minérios granulados em duas diferentes granulometrias (partículas < 5 mm e entre 10 e 15 mm) os autores afirmam que minérios com menor granulometria possuem maior cinética de redução. Como consequência, as partículas mais finas estão em estágios mais avançados de redução, quando comparadas à mesma temperatura. Não obstante, observa-se picos de aumento de temperatura maiores devido às reações de redução dos óxidos de manganês nos testes com partículas mais finas (Figura 2-10).



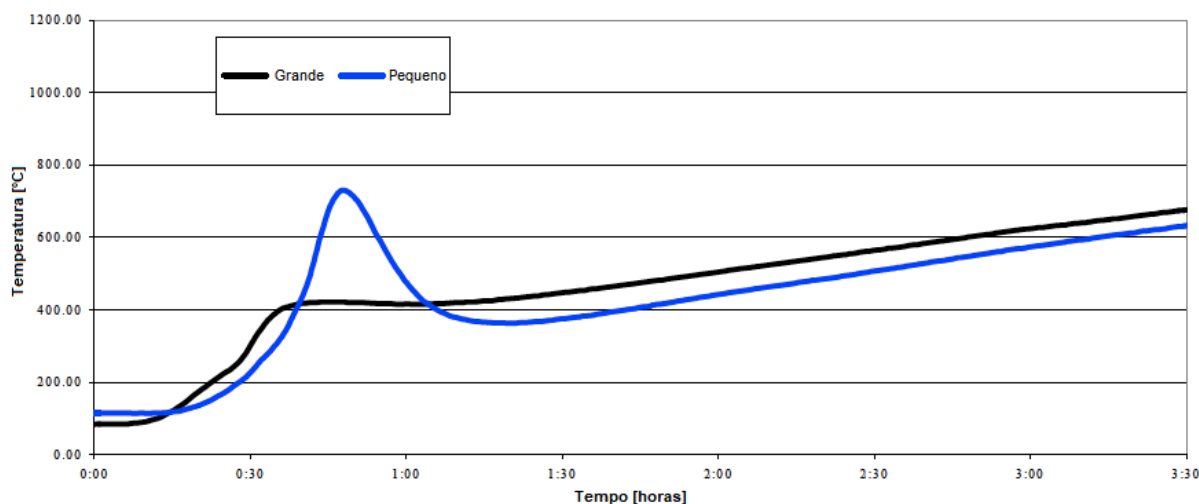


Figura 2-10. Perfil de temperatura de diferentes tamanhos de partículas de minério granulado nos testes de reatividade ao CO [10].

Outro parâmetro relevante na determinação do desempenho das matérias-primas constituintes dos aglomerados é a quantidade de oxigênio disponível para remoção na etapa de pré-redução. Este parâmetro é apontado como relevante por diversos autores [8]–[12], [15], [58]. Entende-se como quantidade de oxigênio disponível para remoção na etapa de pré-redução o excesso de oxigênio em relação à composição MnO.

Os autores apontam que quanto mais próxima a relação Mn/O de 2, maior a reatividade do minério. Minérios compostos por pirolusita, criptomelano e holandita que possuem relação Mn/O igual a 2 resultam em maior taxa de redução à MnO. Minérios compostos de braunita I e II ou bixbyta, com relação Mn/O igual a 1,5 possuem menores taxas de redução. Por isso, quando comparados à mesma temperatura, em testes de redução, relações maiores de Mn/O resultam em maiores taxas de redução, quando comparados à mesmas temperaturas.

Importante mencionar que aglomerados submetidos à aquecimento no processo de aglomeração, como pelotas e sínters, tem sua reatividade ao CO reduzida, pois as primeiras etapas de pré-redução ocorrem devido ao processo. Como consequência, esses aglomerados possuem em sua composição majoritariamente as espécies químicas  $Mn_2O_3$  e  $Mn_3O_4$  com parte do material completamente pré-reduzida à MnO.

Por isso, sínter e pelotas possuem desempenho habitualmente inferior aos minérios e briquetes não submetidos a tratamentos térmicos anteriores. Ressalta-se

que os autores que apontam a menor reatividade de aglomerados que são submetidos à tratamento térmico prévio também apontam outros parâmetros como porosidade e a mineralogia como relevantes ao desempenho desses materiais.

Embora intimamente relacionado com a relação Mn/O, a mineralogia dos aglomerados a serem reduzidos é também apontada como fator determinante em alguns estudos [8]–[10], [12], [14], [15]. Tendo em vista que não há um estudo comparativo que hierarquize as diversas matérias-primas em função da mineralogia, através do cruzamento de informações difusas que se encontram nos estudos relacionados, pode-se traçar algumas tendências.

Dentre os diversos estudos onde aglomerados são empregados, a tendência geral é que os óxidos do tipo pirolusita, criptomelano e bixbyta são mais reativos ao CO, quando comparados com silicatos e carbonatos. Importante observar que a relação Mn/O se apresenta como mais relevante que à mineralogia. Por exemplo, quando comparamos a bixbyta com a pirolusita, a primeira possui menor relação Mn/O, portanto menor reatividade. Já no caso da comparação entre a bixbyta e a braunita, embora ambas possuam relação Mn/O igual a 1,5, é possível identificar a primeira como mais reativa. Por fim, dentre as diferentes espécies minerais, os carbonatos, como a rodocrosita, possuem a menor reatividade dentre as espécies estudadas.

É importante observar que, em relação à mineralogia, Zhang *et al.* [57] e Elliot e Barati [14] afirmam que minérios compostos de silicatos, seja de manganês ou minerais presentes na ganga podem resultar em sinterização em temperaturas mais baixas. A consequência do fenômeno de fusão superficial parcial é a obstrução de poros, o que impede o contato gás sólido, e, como resultado, diminui a eficiência das reações de pré-redução.

Ademais, Dmitriev *et al.* [60] e Daavittila *et al.* [15] apontam os silicatos como fase ligante de sínters. Os autores afirmam que minérios de manganês com maiores teores de silicatos, sejam eles minerais de manganês (braunita I, braunita II, tefroíta e rodonita) ou minerais de ganga (principalmente sílica e ferro-tefroíta,  $(\text{Fe,Mn})_2\text{SiO}_4$ ) possuem mais propensão à sinterização. Os autores apontam a hipótese da contribuição de regiões mais ricas sílica contribuírem para diminuição local da temperatura de fusão o que causaria a sinterização.

Um fator importante utilizado na explicação dos comportamentos diferentes tanto na comparação de minérios granulados como na comparação de aglomerados com esses minérios é a porosidade. Esse parâmetro foi apontado por alguns autores [8]–[10], [12], [14], [58] como pertinente na análise do desempenho de minério granulados e aglomerados.

As medidas de porosidade realizadas nos estudos apontados foram aferidas através da técnica de picnometria. De forma geral, os autores afirmam que há uma relação positiva entre porosidade e reatividade dos materiais. Dessa forma, materiais com maior porosidade tendem a apresentar maiores taxas de reação quando comparados a materiais cuja porosidade é menor.

Além disso, os autores demonstram a tendência de aglomerados que são submetidos a aquecimento prévio como pelotas e sínters possuem menores valores de porosidade. Especialmente os sínters, apresentando os menores valores entre os aglomerados [8], [9], [12]. A baixa porosidade de sínters e pelotas é creditada ao processo de aglomeração que se baseia na fusão parcial dos materiais que obstrui os poros e diminui a porosidade.

No caso específico dos briquetes e do minério granulado, esses materiais (em estudos que comparam minério granulado, briquetes, pelotas e sínters) apresentaram maior porosidade. Isso conferiu aos minérios granulados um desempenho ligeiramente superior aos briquetes devido a sua maior porosidade [8], [9], [12].

Zhang *et al.* [59], através de testes de produção de pelotas de escórias do processo de produção de FeMnAC com coque, observa que a produção de um aglomerado que, com o aumento da temperatura, aumenta a porosidade possui caráter promissor no que tange às reações que ocorrem na zona de pré-redução. Este fato é relevante, quando considerado que aglomerados que utilizam ligantes orgânicos, ao serem aquecidos, resultam na decomposição dos ligantes deixando poros remanescentes.

Por fim, as principais características apontadas como relevantes pelos estudos listados são quantidade de oxigênio disponível para redução, composição mineralógica e porosidade. Uma síntese geral dos achados dos estudos investigados aponta para materiais altamente oxidados, composto principalmente espécies minerais do grupo dos óxidos e possuindo elevada porosidade como materiais ideais

para se obter os melhores resultados na zona de pré-redução. Esses achados apontam para minérios como o Comilog e o Urucum como minérios de alta qualidade, pois, como já mencionado, esses materiais possuem características próximas às ideais para pré-redução.

### 2.6.3 Impacto dos aglomerados no FEAS

De forma geral, os autores que reportam experiências com inserção de briquetes na prática industrial [56] e os autores que se dedicam a fazer cálculos teóricos do balanço energético desses materiais no FEAS convergem para um resultado [8], [9], [12]. Os estudos apontam como consequência do uso dos briquetes há diminuição do consumo energético bem como menor consumo de coque.

Os autores embasam as afirmações através do melhor desempenho desses materiais na zona de pré-redução [8], [9], [12]. Nessa zona, os materiais atingem a região onde as temperaturas onde a reação de Boudouard predomina com a etapa de pré-redução encerrada (ou com baixas quantidades de material a ser reduzido). Como consequência, consegue se obter o máximo de energia contida nos briquetes através das reações exotérmicas de decomposição dos óxidos de manganês. Sendo assim, esses aglomerados não consomem coque por reações de redução direta (ou consomem baixas quantidades).

Os estudos também apontam para desempenhos inferiores dos demais aglomerados [8], [9], [12]. Isso foi creditado ao aquecimento inerente à etapa de aglomeração que resulta em composição mais próximas do MnO, em relação aos óxidos de manganês. Como resultados esses aglomerados possuem menor reatividade e menor quantidade de energia a ser liberada em reações de redução para atingir composição de MnO.

Entretanto, Braga et al. [11] apresenta como alternativa o uso de materiais carbonosos na composição dos aglomerados, o que resulta em ganhos energéticos e diminuição do consumo de coque. Zhang *et al.* [57] e Yang e Qiu [56] forneceram dados que convergem em relação aos achados de Braga *et al.* [11], porém, os autores utilizam a briquetagem como técnica de aglomeração.

Olsen et al. [2] afirma que a razão para o bom desempenho de aglomerados que possuem materiais carbonosos em sua composição possui como explicação dois

fatores. O primeiro aponta a presença de materiais carbonosos que possuem temperaturas de gaseificação mais baixas que o coque resulta em melhor desempenho dos materiais na zona de pré-redução. O segundo fator está relacionado ao fato de que a adição de briquetes permite a condução de carbono de granulometria fina à zona do leito de coque, aumentando o contato entre os reagentes envolvidos na redução do MnO à manganês metálico.

Os estudos que se dedicam a estimar, ou mesmo reportar, o impacto dos briquetes em FEAS apontam para desempenhos superiores aos demais aglomerados [8], [9], [12] ou mesmo quando comparados aos minérios granulados [56]. Esse desempenho é explicado principalmente pela performance desses materiais na zona de pré-redução. Ademais, a estratégia de se utilizar carbono na composição dos briquetes propicia menor consumo energético e de coque.

Por fim, é relevante mencionar que as afirmações são embasadas em testes com briquetes que utilizam cimento como ligante. Nos estudos relacionados, embora indicados por alguns autores, a potencialidade dos briquetes que utilizam ligantes orgânicos não foi estudada. Não obstante o escopo de parâmetros também é bastante restrito, tendo em vista o pequeno número de publicações dedicadas à investigação de briquetes.

## 2.7 ESTUDOS DE PROPRIEDADES MECÂNICAS DE BRIQUETES

Esta seção possui objetivo de expor os estudos focados em propriedades mecânicas dos briquetes além de fornecer informações de parâmetros que afetam o desempenho dos briquetes. Devido à escassez de estudos que abordam briquetes elaborados através de matérias-primas ricas em manganês, trabalhos que se utilizaram de diferentes matérias-primas serão abordados. Os estudos relacionados possuem amplo escopo de objetivos, entretanto, a Tabela 2-6 mostra as principais características dos estudos analisados. As próximas seções se dedicam a sumarizar especificações e os testes realizados nos briquetes além de estabelecer o impacto dos diversos parâmetros além de destacar observações relevantes sobre o desempenho dos aglomerados.

Tabela 2-6. Sumário dos estudos relacionados a caracterização mecânica dos briquetes.

<b>Autores</b>	<b>Matérias-primas</b>	<b>Ligantes</b>	<b>Técnicas de caracterização</b>
<b>Yang and Qiu [56]</b>	Minério de manganês +	Ácido húmico	Resistência a compressão

	Finos de coque	Silicato de sódio Licor de lignina	Resistência a queda Res. a comp. a quente
<b>By [63]</b>	Finos de minério de Mn Lamas ricas em Mn Poeiras de proc. MOR Poeiras de resfriamento Poeiras metálicas Outras poeiras	Calcário e melaço Lignosulfonatos Bentonita	Resistência a compressão Resistência a queda Res. a comp. a quente
<b>Singh et al. [64]</b>	Min. de Mn ferruginoso Finos de minério de Mn	Melaço + cimento + bentonita	Resistência a compressão Resistência a queda Res. a comp. a quente
<b>Singh and Tathavadker [65]</b>	Finos de FeMn	Silicato de sódio Silicato de sódio + bentonite Resina acrílica Resina fenólica	Resistência a compressão Teste de tamboreamento <i>Shatter index</i>
<b>Sah and Dutta [66]</b>	Minério de ferro + carvão	Calcário Ca(OH) <sub>2</sub> Cal extinto CaO + dextrose Cal extinto + dextrose CaO + cal extinto + dextrose Ca(OH) <sub>2</sub> + melaço Cal extinto + melaço Poliacrilato de sódio (SPA) SPA + cal extinto	Resistência a compressão <i>Shatter index</i> Resistência a queda
<b>Somerville [67]</b>	Minério de ferro + carvão vegetal	Amido	Densidade Resistência à compressão
<b>Narita et al. [68]</b>	Minério de ferro + carvão	Nenhum	Densidade Resistência a compressão
<b>Flores et al. [55]</b>	Minério de ferro + carvão	CaO + melaço	Resistência a compressão Res. a comp. a quente Teste de tamboreamento
<b>El-Hussiny and Shalabi [69]</b>	Carepa de laminação + poeiras de alto-forno + moinha de coque	Piche	Resistência a compressão Resistência a queda
<b>Yu et al. [70]</b>	Minério de ferro + carvão	Ca(OH) <sub>2</sub> + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Resistência a queda Resistência a compressão
<b>Özbayoglu et al. [71]</b>	Finos de óxido de zinco	Dextrina Melaço Amido Bentonita Carbonato de sódio Nenhum	Resistência a compressão Res. a com. a úmido Teste de tamboreamento

### 2.7.1 Especificações e testes dos briquetes

Os estudos onde as propriedades mecânicas são estudadas possuem um amplo escopo de propriedades e testes realizados, entretanto, todos os estudos possuem a resistência a compressão como parâmetro utilizado como indicativo de desempenho mecânico dos materiais. Sabe-se ainda que a resistência a compressão não retrata precisamente os esforços os quais a carga do FEAS submete os briquetes. Porém, é importante se observar, que a resistência a compressão é o único teste presente em todos os estudos. Além disso, através da análise dos estudos listados (Tabela 2-6), é possível notar que há relação entre a resistência a compressão com os demais testes destinados à obtenção de propriedades mecânicas ou de resistência ao desgaste dos aglomerados [55], [63], [66], [69]–[71].

Além da predominância dos testes de resistência a compressão, os estudos convergem para a utilização da matriz e punção como método de briquetagem [56], [63], [65]–[69], [71]. Um outro aspecto importante a ser ressaltado é a falta de indicação efetiva de parâmetros mínimos de resistência mecânica ou qualquer outro parâmetro relacionado à resistência aos esforços que as matérias-primas são submetidas no interior dos FEAS. A escassez de dados é notável tanto na literatura básica [2]–[4] quanto nos estudos listados na Tabela 2-6.

### **2.7.2 Parâmetros relevantes no desempenho dos briquetes**

Em relação aos parâmetros relevantes ao desempenho dos briquetes, é possível dividi-los em 2 tipos diferentes: determinados pelas matérias-primas do processo de briquetagem e; produto do processo de confecção/esforço que o material é submetido. Dentre propriedades determinadas pelas matérias-primas estão: a quantidade e tipo de ligantes [56], [63], [69], [71]; formas das partículas [65] e; distribuição granulométrica são destacados na literatura analisada [68]–[70]. Já as variáveis determinadas pelo processo de confecção ou esforço que o material é submetido, compreendem: pressão de briquetagem [68], [69]; tempo de armazenamento [63], [71]; porosidade [66], [67], [72] e; efeito da temperatura/tratamento térmico prévio [56], [67], [71], [73]. Além disso, o efeito da presença de materiais coqueificantes após o tratamento térmico dos briquetes também é objeto de discussão [55], [68].

#### *Concentração ótima de ligantes*

Estudos desenvolvidos com objetivo de determinar quantidades e tipos de ligantes utilizados apresentam a tendência de que, independente do ligante, haja uma quantidade ótima de ligante que maximiza os parâmetros mecânicos dos aglomerados [56], [69], [71]. Os autores destacam as forças intermoleculares como maior responsável pela resistência dos aglomerados. Além disso, os estudos mostram que, resultados a frio obtidos tanto com ligantes orgânico quanto inorgânicos, atingem parâmetros referentes à propriedades mecânicas similares [63], [71].

#### *Forma das partículas*

A influência da forma das partículas também é abordada por Singh e Tathavadker [65]. Os autores afirmam que a tentativa de aglomerar partículas angulosas e com superfícies planas, como finos metálicos, é particularmente desafiador tendo em vista que estes formatos possuem menores áreas superficiais. Os autores ressaltam que a força de coesão dos briquetes são forças intermoleculares e estas forças são altamente dependentes de partículas de maiores áreas superficiais. Por fim, a presença de poros e irregularidades, características notáveis dos minérios, são ideais.

#### *Tamanhos de partículas*

Há consenso entre os autores que estudaram a contribuição da distribuição de tamanhos de partículas na resistência à esforços mecânicos dos briquetes. De acordo com os autores, a presença de finos é fundamental [68]–[70]. A influência positiva dos finos se deve ao maior empacotamento das partículas que também resultam em maiores áreas superficiais.

#### *Pressão de compressão*

Em relação a pressão de compressão, existe uma tendência geral de que quanto maior for a pressão de compressão, maior a resistência à esforços mecânicos dos briquetes [68], [69]. Entretanto, Narita et al. [68] observou que essa afirmação é verdadeira até um limite, que pode variar dependendo das matérias-primas empregadas. Em pressões demasiadamente elevadas, o atrito entre a matriz de briquetagem e o briquete pode resultar em trincas superficiais. Essas trincas superficiais são defeitos por onde ocorrerá as falhas nos aglomerados.

#### *Tempo de armazenamento*

O tempo de armazenamento é apontado como fator relevante à diversos fenômenos ocorridos na consolidação dos briquetes [63], [71]. By [63] reportou a degradação de briquetes elaborados com ligantes orgânicos e inorgânicos. Além disso o autor aventou a possibilidade da geração de microrganismos em briquetes elaborados com melaço de cana conforme proposto por Tsongas e Riordan [74]. Já Özbayoglu et al. [71] reporta o fenômeno de cura do cimento, ou de briquetes



confeccionados com CaO e água como ligante o que resulta em melhora das propriedades mecânicas dos aglomerados.

### *Porosidade*

Há um consenso de que a porosidade dos briquetes impacta negativamente as propriedades de resistência mecânica dos briquetes [66], [67], [72]. A porosidade está relacionada também com a densidade e a pressão de compressão utilizada na confecção do aglomerado. Briquetes prensados com maiores pressões, habitualmente, possuem maior densidade, como consequência, menos espaços vazios na sua estrutura. Segundo Mantovani *et al.* [72] a presença de poros na estrutura de materiais aglomerados, quando submetidos a esforços mecânicos, esses defeitos na estrutura do material agem como concentradores de tensões. Dessa forma, quanto maior a porosidade, pior o desempenho dos materiais quando submetidos a esforços mecânicos.

### *Temperatura/tratamento térmico prévio*

Os estudos que investigam os efeitos do aumento de temperatura, ou mesmo o tratamento térmico prévio em briquetes afirmam que o aumento da temperatura afeta negativamente os parâmetros de resistência aos esforços que os briquetes são submetidos [56], [67], [73].

Os autores apontam as trincas por dilatação térmica e os processos de redução ou decomposição térmica dos minerais como principais fatores que diminuem a resistência dos materiais. Ademais, no caso de briquetes confeccionados com ligantes orgânicos, há a decomposição do ligante em si [56], [67]. Outro fator apontado por Somerville [67] como hipótese para a diminuição da resistência a compressão de briquetes é o aumento de porosidade devido as reações ocorridas nos materiais que constituem o aglomerado. Essas reações podem ser de redução/decomposição dos minerais que constituem os briquetes ou também fruto da decomposição dos ligantes (especialmente no caso de ligantes orgânicos).

Somerville [67] e Longbottom *et al.* [73] atribuem ainda a manutenção da resistência a compressão de aglomerados que sofrem tratamento térmico à sinterização das partículas. É importante se observar que essa manutenção de

propriedades só é notada através de testes realizados posteriormente ao tratamento dos materiais. Assim, no ambiente do FEAS é possível que esses materiais comecem a sofrer amolecimento devido à fusão parcial.

Uma estratégia utilizada para intentar o ganho de propriedades mecânicas dos materiais é o carregamento de carvões coqueificáveis na mistura de briquetagem seguido de posterior elevação da temperatura dos materiais [55], [68]. Os carvões coqueificáveis ao serem aquecidos formam coque e as demais matérias-primas do briquete agem como materiais inertes. Dessa forma os autores conseguem obter materiais com propriedades mecânicas superiores em relação aos briquetes convencionais.

### **2.7.3 Resumo final**

Através da análise dos estudos, sumarização das principais relações entre variáveis das matérias-primas, processo de confecção e esforços a que os briquetes são submetidos pode-se traçar o comportamento desses materiais em relação aos esforços mecânicos. É, entretanto, notável a falta de uniformidade nos estudos, desde os testes utilizados para caracterização até a unidade utilizada para mensurar o quão resistente são os briquetes estudados.

Além disso, não é encontrado na literatura básica e nos periódicos analisados valores de referência onde se define qual a resistência mínima que um aglomerado deve ter para ingressar no FEAS. Entretanto, uma visão geral da tendência e comportamento dos briquetes frente a variação de diversos parâmetros é exposta com sucesso pelas seções anteriores. Por fim, o único fator unânime apontado nos estudos analisados é o uso da resistência a compressão como medida de caracterização da resistência à esforços mecânicos dos aglomerados.

### 3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O procedimento experimental foi realizado conforme retratado no fluxograma exposto na Figura 3-1. A metodologia exposta foi realizada nos laboratórios do *Department of Materials Science and Engineering (IMA)* da *Norwegian University of Science and Technology (NTNU)* na Noruega. A exposição detalhada acerca dos materiais utilizados para desenvolvimento do procedimento experimental bem como as etapas envolvidas são explicadas com maior aprofundamento nas seções subsequentes.

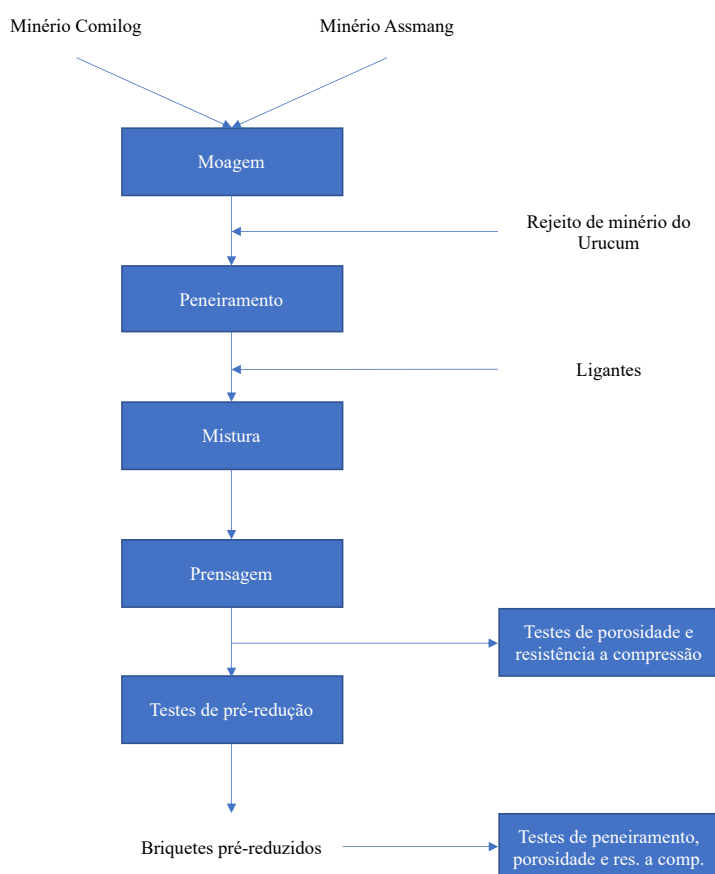


Figura 3-1. Fluxograma dos métodos desenvolvidos durante o trabalho.

#### 3.1 MATERIAIS

Os materiais utilizados no trabalho podem ser divididos em três diferentes categorias: materiais ricos em manganês, coque e ligantes. Além disso, mais detalhes sobre o manuseio dos materiais utilizados no trabalho serão descritos nas próximas seções.

### 3.1.1 Materiais ricos em manganês

O minério Comilog e Assmang foram fornecidos pela Eramet S. A. e foram recebidos na forma de minério granulado ( $- 15 \text{ mm} + 9,5 \text{ mm}$ ). O material oriundo da barragem de rejeitos do Urucum foi coletado na cidade de Corumbá e foi recebido na forma de finos (predominantemente em granulometria  $< 6,0 \text{ mm}$ ). Os materiais recebidos na forma de minério granulado (Comilog e Assmang) foram moídos e, juntamente com o material recebido na forma de finos (Urucum), foram quarteados e peneirados em três diferentes *topsizes* (2 mm, 1 mm e 0,250 mm).

Assim, os testes foram realizados em briquetes elaborados com três diferentes tamanhos de partículas e minério granulado em três diferentes materiais conforme é retratado pela Tabela 3-1.

Tabela 3-1. Resumo dos materiais e tamanhos de partículas das matérias-primas ricas em manganês utilizadas no procedimento experimental.

Materiais	Tamanhos de partículas
Minério Comilog	Briquetes (matéria-prima $< 0,250 \text{ mm}$ )
Minério Assmang	Briquetes (matéria-prima $< 1,0 \text{ mm}$ )
Material da barragem de rejeitos do Urucum	Briquetes (matéria-prima $< 2,0 \text{ mm}$ )
	Minério granulado ( $- 15 \text{ mm} + 9,5 \text{ mm}$ )

A distribuição de tamanhos de partículas obtida após moagem e peneiramento é retratada pela Figura 3-2. A escolha de utilização de três diferentes *top sizes* possuiu o intuito de avaliar o impacto de frações mais grosseiras nos briquetes.

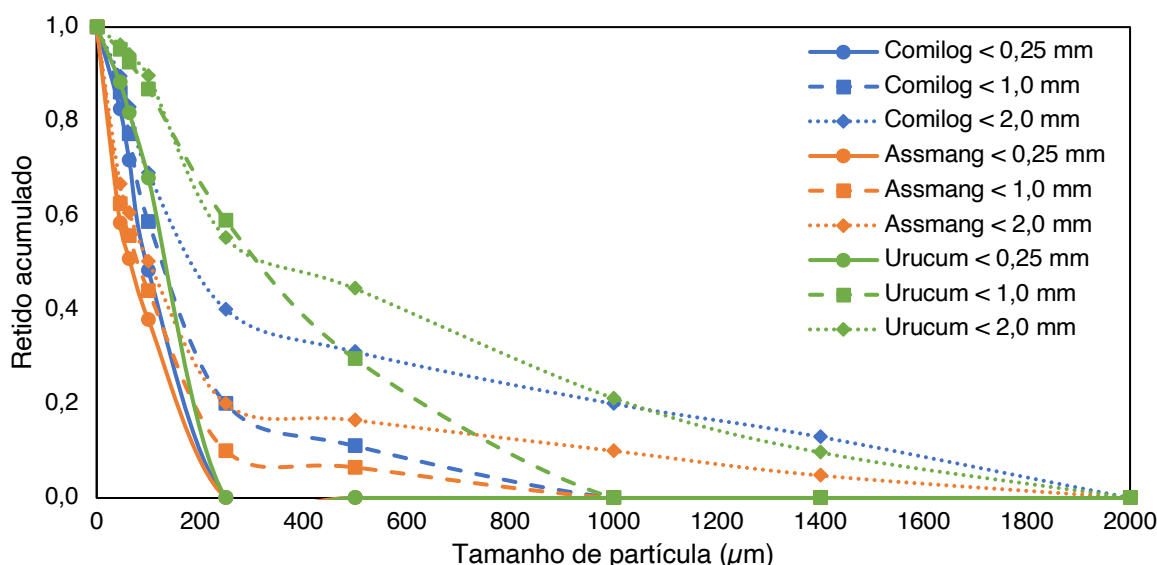


Figura 3-2. Distribuição de tamanhos das partículas de matérias-primas ricas em manganês.

Além disso, é importante ressaltar que a utilização de minérios granulados moídos, no caso do minério Comilog e Assmang, ocorreu em função de apresentar resultados de um produto intermediário em relação ao rejeito de minérios e os granulados. Considerou-se a matéria-prima ideal como sendo os minérios granulados, pois possuíam tamanho de partícula e composição química adequada, enquanto os materiais moídos possuíam composição química adequada, mas tamanho de partícula fino. A viabilidade de se estudar amostras intermediárias pode fornecer dados em relação ao desempenho dos materiais em função da composição química diversa dos briquetes.

As composições mineralógicas das matérias-primas foram retratadas pela Tabela 3-2. Essas composições foram obtidas através de testes de difrações de raios X. O teste e as variáveis envolvidas nos testes foram descritos mais densamente em uma seção exclusivamente dedicada às análises de difração de raios X.

Tabela 3-2. Fases detectadas nas matérias-primas.

<b>Matéria-prima</b>	<b>Minerais detectados</b>
<b>Comilog</b>	Pirolusita – $MnO_2$
	Criptomelano – $(K,Ba)Mn_8O_{16} \cdot xH_2O$
	Quartzo – $SiO_2$
<b>Assmang</b>	Braunita I – $3(Mn,Fe)_2O_3 \cdot MnSiO_3$
	Braunita II – $7(Mn,Fe)_2O_3 \cdot CaSiO_3$
	Hematita – $Fe_2O_3$
<b>Urucum</b>	Criptomelano – $(K,Ba)Mn_8O_{16} \cdot xH_2O$
	Holandita – $(Ba,K)Mn_8O_{16} \cdot xH_2O$
	Hematita – $Fe_2O_3$
	Pirolusita – $MnO_2$
	Alumina – $Al_2O_3$
	Quartzo – $SiO_2$

A composição química dos materiais foi obtida através de testes de fluorescência de raios X (FRX), com exceção do  $MnO_2$ , que foi determinado por métodos titulométricos. Não obstante, assumiu-se que todo o manganês remanescente (que não estava na forma de  $MnO_2$ ) estava na forma de  $MnO$ . As análises químicas das matérias-primas apresentadas nessa seção foram realizadas por SINTEF Molab AS. As composições químicas das matérias-primas ricas em manganês são mostradas na Tabela 3-3.

Tabela 3-3. Composição das matérias-primas ricas em manganês, em porcentagem mássica.

Composto	Comilog				Assmang				Urucum			
	< 0,25 mm	< 1,0 mm	< 2,0 mm	Lump	< 0,25 mm	< 1,0 mm	< 2,0 mm	Lump	< 0,25 mm	< 1,0 mm	< 2,0 mm	Lump
Mn	46,15	46,87	48,28	48,08	45,05	45,24	45,45	46,87	27,58	28,65	30,23	42,22
MnO	5,61	5,53	5,52	3,86	30,67	30,65	30,54	40,19	2,69	2,99	3,07	3,82
MnO <sub>2</sub>	66,16	67,79	69,63	71,35	33,70	34,03	34,49	24,91	40,35	41,67	44,08	62,13
X no MnO <sub>x</sub>	1,91	1,91	1,91	1,94	1,47	1,48	1,48	1,47	1,92	1,92	1,92	1,93
Fe	3,56	3,37	3,08	6,62	9,63	9,73	9,88	7,52	28,16	26,37	24,44	15,69
SiO <sub>2</sub>	6,53	6,34	5,69	2,93	5,65	5,58	5,53	4,11	9,11	10,21	10,06	1,70
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,12	7,73	7,07	5,65	0,45	0,44	0,44	0,46	2,93	2,44	2,30	1,28
MgO	0,11	0,10	0,08	0,10	1,15	1,14	1,10	1,82	0,10	0,11	0,12	0,14
CaO	0,40	0,37	0,33	0,08	7,60	7,44	7,22	8,25	0,20	0,19	0,19	0,17
BaO	0,23	0,23	0,22	0,18	0,93	0,87	0,80	0,17	0,29	0,30	0,29	0,21
K <sub>2</sub> O	1,00	0,99	0,96	0,90	0,01	0,01	0,01	0,04	1,73	1,93	2,06	3,32
P	0,17	0,16	0,15	0,18	0,03	0,03	0,03	0,05	0,25	0,22	0,21	0,15
S	0,01	0,01	0,01	0,02	0,33	0,31	0,28	0,06	0,04	0,05	0,04	0,05
H <sub>2</sub> O	0,62	0,60	0,56	0,39	0,04	0,04	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
P. F.	13,69	13,50	13,24	12,10	5,07	4,98	4,83	6,60	6,55	6,38	6,55	6,00

### 3.1.2 Coque

Os testes realizados com briquetes compósitos se utilizaram de coque como material carbonoso. O coque utilizado foi um coque Polonês fornecido pela Eramet SA. O material foi fornecido na forma de minério granulado e foi posteriormente moído e peneirado em três diferentes *top sizes* (2,0, 1,0 e 0,250 mm), de maneira semelhante às matérias-primas ricas em manganês. A distribuição do tamanho de partículas obtidas após a moagem e peneiramento é retratada na Figura 3-3. As análises imediata e de composição das cinzas foram realizadas pelo SINTEF Molab SA.

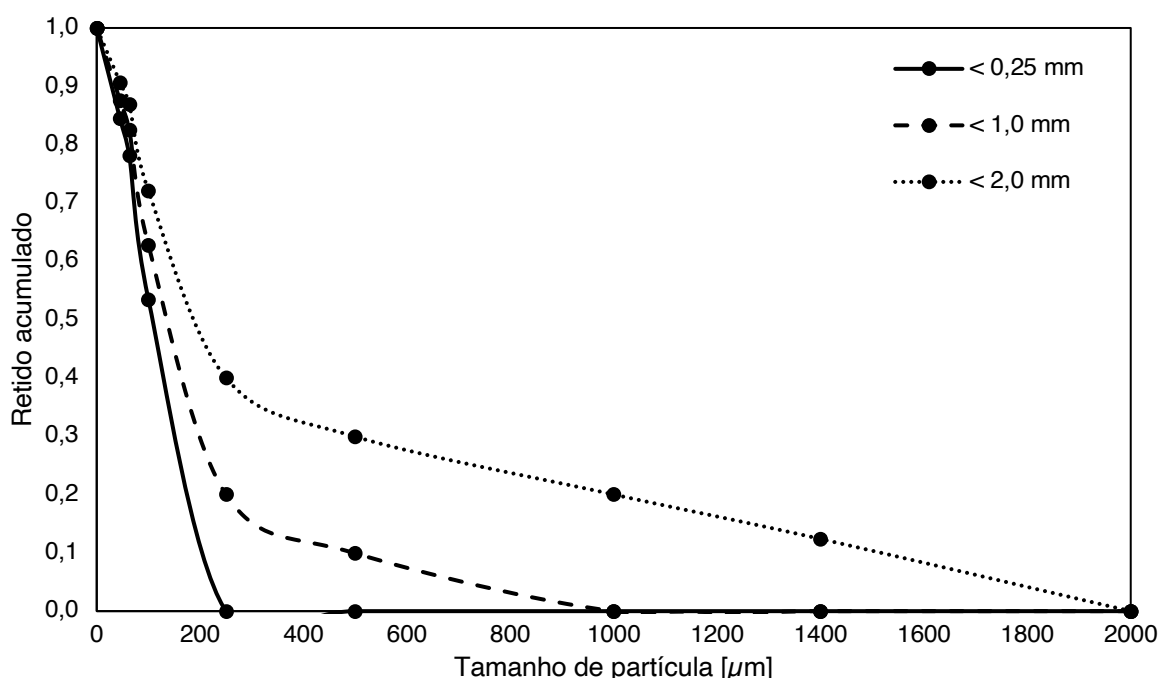


Figura 3-3. Distribuição de tamanhos das partículas de coque.

O procedimento experimental da análise imediata utilizado está normatizado na *American Society for Testing and Materials* (ASTM) procedimento ASTM – D7582 – 15 – *Standard Test Methods for Proximate Analysis of Coal and Coke by Macro Thermogravimetric* [75]. A composição das cinzas foi determinada por FRX. A Tabela 3-4 mostra a análise imediata e a composição química das cinzas do coque utilizado no trabalho.

Tabela 3-4. Composição do coque.

	< 0,25 mm	< 1,0 mm	< 2,0 mm
Carbono fixo [%]	85,36	85,18	85,09
Matéria volátil [%]	2,11	1,99	1,82
Enxofre [%]	0,52	0,51	0,50
Cinzas [%]	12,53	12,83	13,09

Composição das cinzas [%]			
SiO <sub>2</sub>	41,00	42,44	44,34
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,70	8,26	7,76
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22,60	23,04	24,10
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,05	1,03	1,01
CaO	6,10	5,64	5,00
MgO	1,60	1,58	1,52
K <sub>2</sub> O	1,66	1,69	1,75

### 3.1.3 Ligantes

Como ligantes foram utilizados dois materiais diferentes, sendo eles: melaço e bentonita. O melaço é um coproduto do refino da cana de açúcar e possui uma composição química variável e ampla, o material foi fornecido pelo SINTEF. Os principais componentes do ligante são carboidratos e água. A bentonita é um mineral argiloso que consiste principalmente de montmorillonita, que possui fórmula química de  $(\text{Na,Ca})_{0,33}(\text{Al,Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . A bentonita também foi fornecida pelo SINTEF.

## 3.2 PRODUÇÃO DE BRIQUETES

As matérias-primas, minério, material carbonoso e o ligante foram pesados com intuito de se obter a proporção correta de cada um dos constituintes. Posteriormente, a mistura era homogeneizada por 2 minutos.

A mistura a ser briquetada foi prensada através do uso de uma prensa uniaxial, em punção e matriz confeccionados em aço inoxidável com cavidade interior de 10 mm (como retratado na Figura 3-4) sob pressão de 100 MPa. Após a pressão de produção do aglomerado ser atingida, a pressão sob a mistura foi mantida por 30 segundos antes do briquete ser removido da matriz.



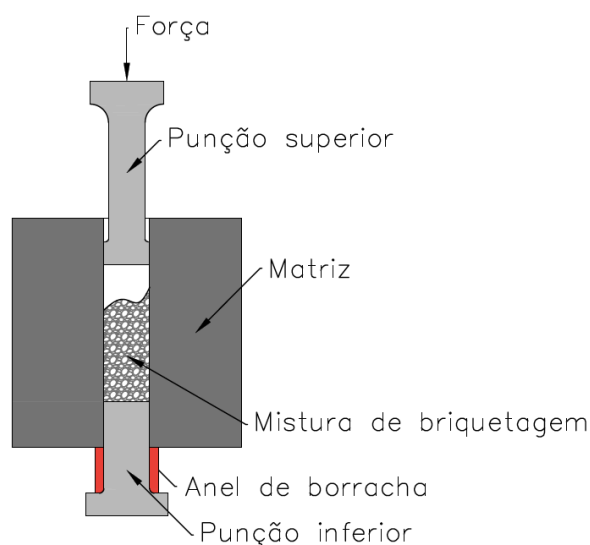


Figura 3-4. Diagrama esquemático da punção e matriz.

Esses materiais foram misturados aos ligantes até formar uma massa homogênea que foi imediatamente prensada em punção e matriz na forma de briquetes cilíndricos com medidas de 10 mm de diâmetro e, pelo menos, 10 mm de altura. Com o intuito de favorecer a retirada do briquete do interior da matriz e evitar a formação de fissuras na superfície dos aglomerados, uma solução de pó de ácido esteárico e etanol foi utilizada como lubrificante.

Neste ponto o minério Comilog foi utilizado na determinação da quantidade ótima de melaço em relação à resistência à compressão. Antes de iniciar a produção das diversas configurações dos briquetes, o foram produzidos aglomerados de minério Comilog com três diferentes concentrações de melaço (5, 10 e 15 %) com intuito de determinar a quantidade ótima de melaço em relação à resistência à compressão. Subsequentemente, todos os briquetes foram produzidos com a quantidade nessa quantidade ótima de ligantes.

Entretanto, o uso da concentração ótima de melaço para o minério Comilog se mostrou excessivo, produzindo aglomerados de aspecto pastosos. no caso dos briquetes de Assmang e Urucum. Nesses casos, se optou pelo uso da concentração de 5 %, nas duas primeiras bateladas (minério + melaço e minério + coque + melaço). No caso dos briquetes da terceira batelada, como ligante, 5 % de bentonita foi utilizado. Esse valor foi atribuído a partir da análise dos resultados obtidos por By [63]. A Tabela 3-5 mostra as composições em relação ao percentual de ligante das diversas bateladas de briquetes produzidos para os testes de redução.

Tabela 3-5. Percentual de ligante dos briquetes.

Matéria-prima	Top size [mm]	Batelada 1 [% <sub>mass</sub> ]	Batelada 2 [% <sub>mass</sub> ]	Batelada 3 [% <sub>mass</sub> ]
Comilog	< 0,250	10	10	5
	< 1,0	10	10	5
	< 2,0	10	10	5
Assmang	< 0,250	10	5	5
	< 1,0	5	5	–
	< 2,0	5	5	–
Urucum	< 0,250	10	5	5
	< 1,0	10	5	–
	< 2,0	10	5	–

As três diferentes bateladas possuíam composições distintas onde os parâmetros avaliados eram o ligante (melaço ou bentonita) e a presença de carbono. A Tabela 3-6 expõe as diferenças entre as composições das diversas bateladas.

Tabela 3-6. Composição dos briquetes em relação ao ligante e material carbonoso.

	1ª batelada	2ª batelada	3ª batelada
<b>Ligante</b>	Melaço	Melaço	Bentonita
<b>Material carbonoso</b>	Nenhum	Coque	Nenhum

Com objetivo de fornecer informações sobre a resistência à compressão e porosidade dos briquetes, três diferentes espécimes de cada batelada foram amostrados. Essa quantidade foi definida a partir da quantidade possível de briquetes a serem testados após os testes de pré-redução. Dessa forma, três briquetes verdes foram submetidos à testes de resistência a compressão e a mesma quantidade foi amostrada para testes em aglomerados que sofreram pré-redução.

### 3.3 TESTES DE PRÉ-REDUÇÃO

#### 3.3.1 Os testes de pré-redução

A etapa de tratamento térmico foi realizada em um forno nomeado como DisVaDri, alocado no laboratório de alta temperatura do IMA/NTNU, sendo o equipamento de propriedade do SINTEF. O forno consiste em um forno termogravimétrico de retorta. A Figura 3-5 mostra uma fotografia do equipamento e a Figura 3-6 mostra um diagrama esquemático do forno e instrumentação que permite que variáveis sejam ajustadas e dados sejam adquiridos.

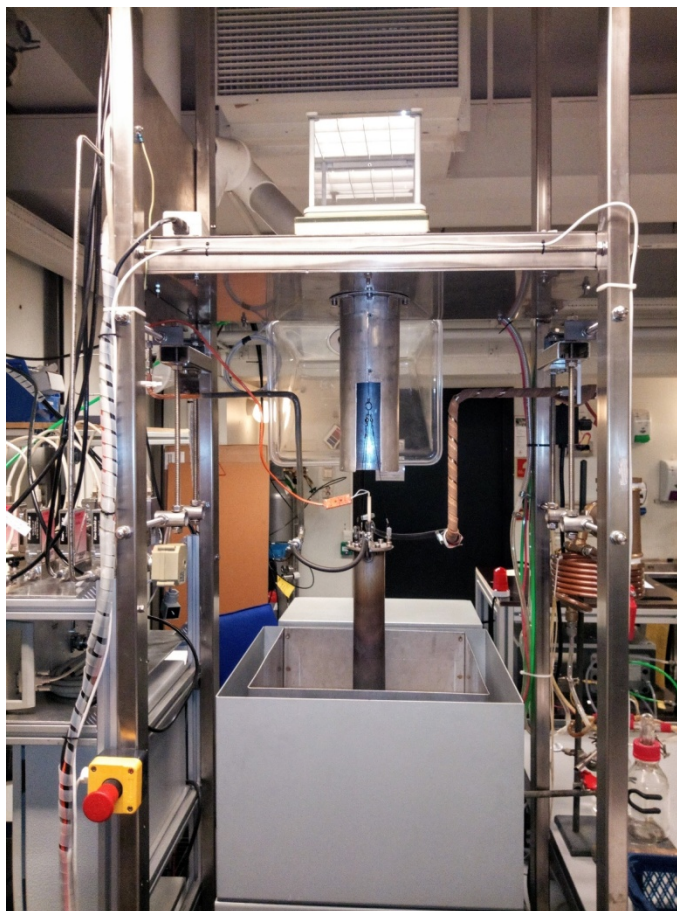


Figura 3-5. Fotografia do forno DisVaDri.

O aquecimento do forno ocorria através de resistência elétrica, com limite de aquecimento de 1100 °C. A taxa máxima de aquecimento que o equipamento podia atingir era de 10 °C/min. A atmosfera do interior da retorta podia ser manipulada em relação aos gases que compunham a solução gasosa bem como a vazão desses gases.

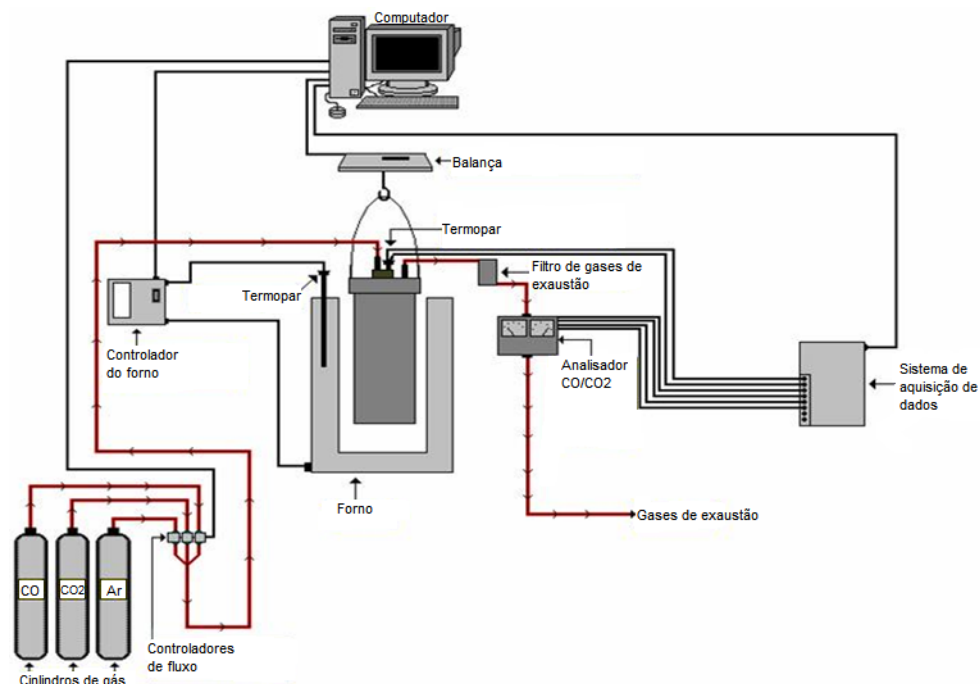


Figura 3-6. Diagrama das linhas de gases e instrumentação no forno DisVaDri [8].

Os gases eram carregados na retorta de forma a sofrer pré-aquecimento prévio percorrendo o caminho entre a parede dupla enquanto era aquecido. Por isso, os gases entravam em contato com a carga, a partir do fundo do cadinho criando uma corrente gasosa ascendente. Além disso, havia um termopar inserido através da tampa do cadinho com intuito de registrar a temperatura no interior da carga. A Figura 3-7 mostra um diagrama esquemático do cadinho utilizado no forno DisVaDri.

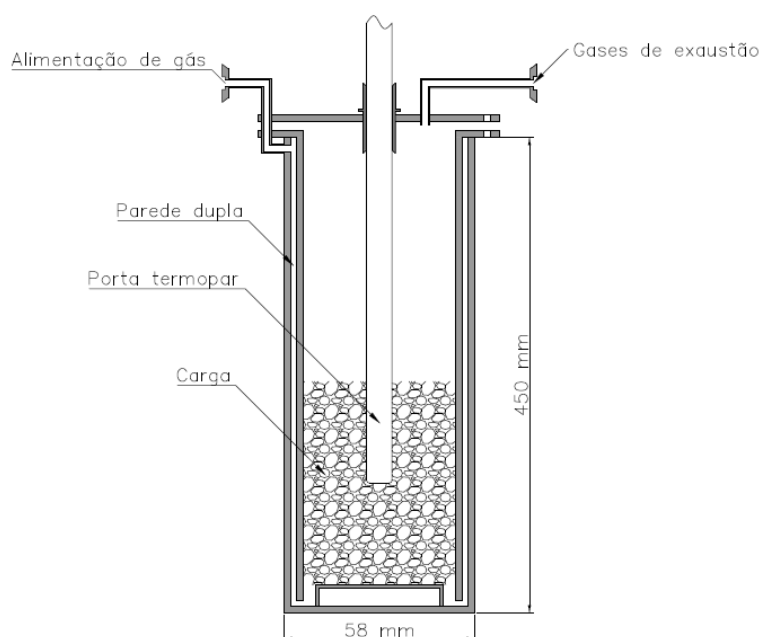


Figura 3-7. Diagrama esquemático do cadinho utilizado no forno DisVaDri [8].

Através do sistema de aquisição de dados era possível se obter medidas da massa instantânea da amostra, temperatura do forno, temperatura da retorta e concentração de CO e CO<sub>2</sub>. O intervalo de registro dos dados do forno era de 5 segundos.

Os experimentos eram conduzidos de redução eram conduzidos de forma que a retorta era carregada com cerca de 100 g de briquetes e montada de maneira que o termopar ficava localizado no interior da carga. Os testes de redução consistiam no aquecimento da amostra com taxa de 10 °C/min durante 1 hora e 45 minutos, finalizando o teste à 1100 °C. Durante o aquecimento, uma mistura gasosa de 70% de CO e 30% de CO<sub>2</sub> foi carregada no interior do cadinho. A vazão global de gás era de 4 lpm, o que significou 2,8 lpm de CO e 1,2 lpm de CO<sub>2</sub>. Quando o teste era finalizado, a potência do forno era desligada e argônio era carregado no forno à uma vazão de 1 lpm durante 45 minutos.

As variáveis definidas para os testes de redução de forma a simular os parâmetros da zona de pré-redução do FEAS na produção de FeMnAC. Essas variáveis também foram utilizadas anteriormente por outros autores que simularam o ambiente da zona de pré-redução [8], [9], [12].

Uma vez que o tratamento era finalizado o cadinho era desconectado do sistema de aquisição de dados do forno e desmontado através da remoção da tampa. O porta-termopar era removido. O material tratado termicamente era então retirado do interior do cadinho, pesado em uma balança externa e estocado para realização das outras análises.

### **3.3.2 Interpretação dos resultados**

Os testes de pré-redução geravam dados como exposto na Figura 3-8. Com intuito de propiciar a comparação entre minério granulado e briquetes foram utilizados os dados de perda de massa produzidos pelo forno além dos dados de concentração dos gases, especialmente a concentração de CO<sub>2</sub>. Não obstante, a massa dos briquetes verdes bem como a massa dos aglomerados após o teste de pré-redução foram usados.

Para briquetes que possuíam melação como ligante a decomposição dessa substância foi considerada. Um teste de perda de massa com briquetes elaborados

com sílica foi utilizado com intuito de fornecer dados referentes à decomposição desse ligante. Os dados do teste de perda de massa realizado em condições análogas aos testes de pré-redução nos briquetes de sílica são exibidos no ANEXO A.

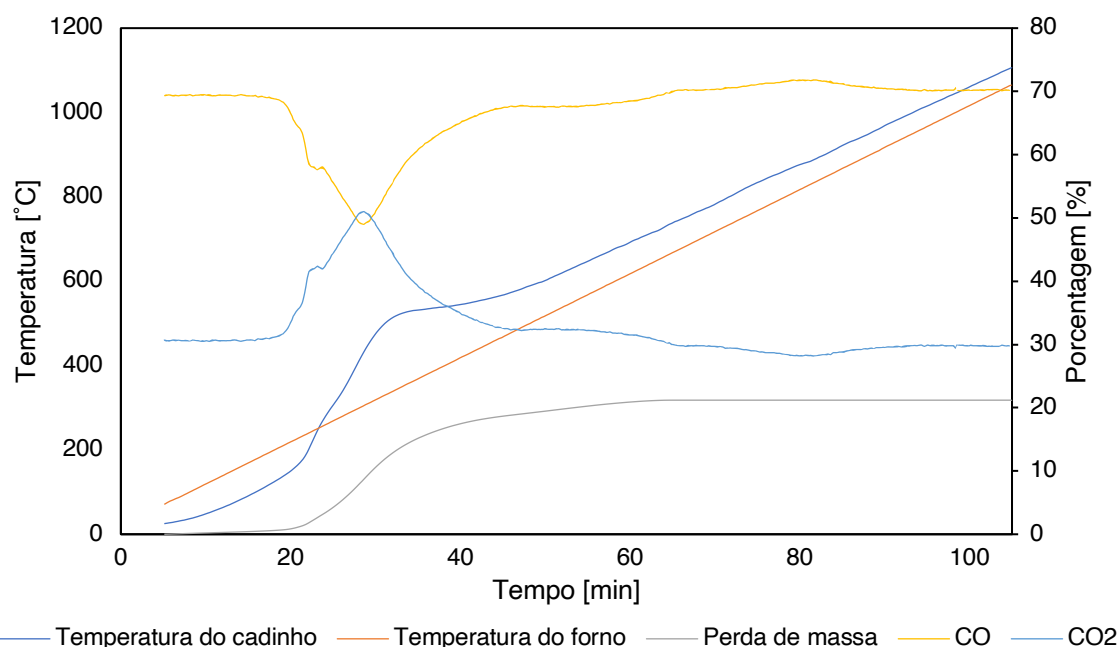


Figura 3-8. Resultado do teste de pré-redução de briquetes de minério Comilog (< 0,250 mm) e melação.

Para cada batelada de briquetes produzidos diferentes convenções foram feitas com intuito de viabilizar a comparação entre todas as matérias-primas. Dessa forma, nos próximos parágrafos essas convenções serão expostas e explicadas.

Os briquetes elaborados com melação possuíam como principal característica que impedia a comparação direta entre aglomerado e minério granulado a decomposição do melação. Dessa forma, com o propósito de minimizar esse efeito a massa de melação que sofria decomposição ( $m_m$ ) foi desconsiderada no cálculo da relação entre massa perdida pelos briquetes após o teste de redução ( $m_f$ ) e a massa dos briquetes verdes ( $m_g$ ). Além disso, para considerar o percentual de avanço da perda de massa, uma relação entre a área instantânea ( $A(t_i)$ ) e total ( $A(t_f)$ ) sob a curva de %CO<sub>2</sub> foi utilizada. Assim, os resultados obtidos após o tratamento eram convertidos em fração mássica.

$$m_i = \frac{(m_f - m_m)}{(m_g - m_m)} \cdot \frac{A(t_i)}{A(t_f)} \quad 3.1$$

Os briquetes elaborados com coque e melação na composição possuíam como características relevantes que impediam a comparação direta entre aglomerado e

minério granulado a decomposição do melaço e a reação de Boudouard à cerca de 800 °C conforme apontado por Olsen et al. [2] e Ergun [45]. Um exemplo típico de curva de gases de exaustão de testes realizados em coque pode ser representado pela Figura 3-9.

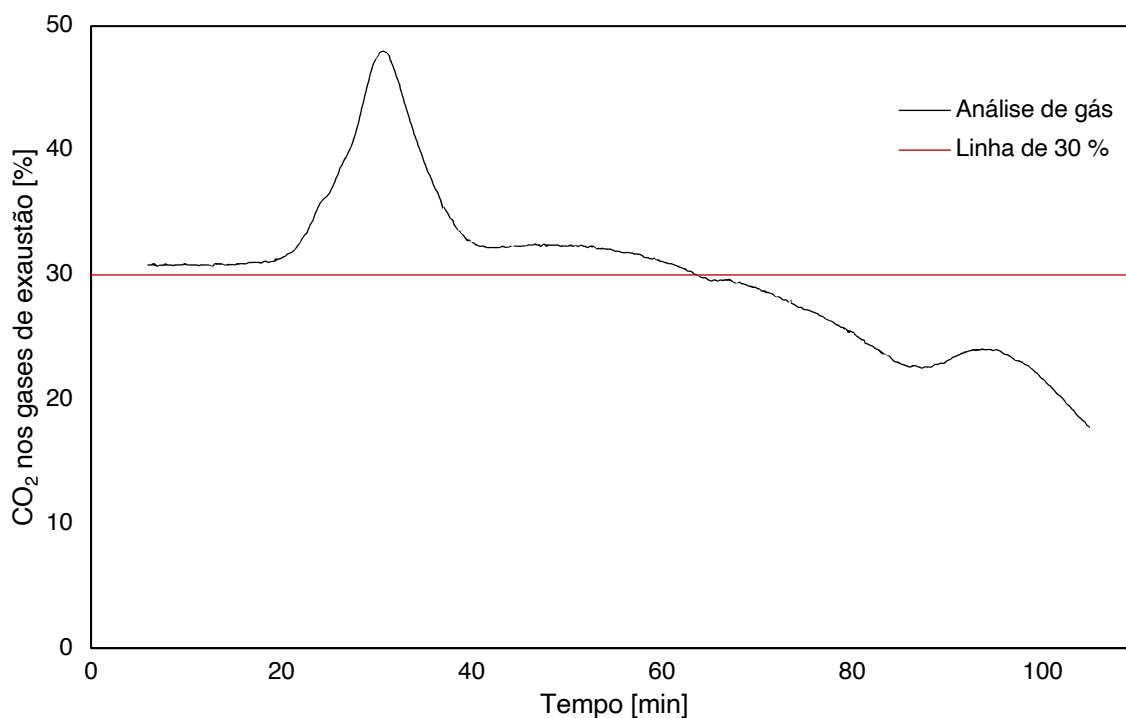


Figura 3-9. Análise de CO<sub>2</sub> nos gases de exaustão de briquetes de Comilog, coque (ambos < 0,250 mm) e melaço.

Assim, manteve-se a estratégia adotada no tratamento de briquetes de minério e melaço para minimizar o efeito a massa de melaço. Entretanto, para considerar o comportamento do avanço da perda de massa, foi realizada uma relação entre uma função composta ( $G(t)$ ) que considera a área instantânea ( $A(t_i)$ ) e total ( $A(t_f)$ ) sob ou sobre a curva de %CO<sub>2</sub> mas atribui pesos diferenciados a essas áreas (peso 1 pra área sob e 0,75 para área sobre). O que se justifica devido as massas removidas quando há redução (oxigênio) e quando ocorre reação de Boudouard (carbono) serem diferentes. Assim, os resultados obtidos após o tratamento eram convertidos em fração mássica.

$$m_i = \frac{(m_f - m_m) \cdot G(t_i)}{(m_g - m_m) \cdot G(t_f)} \quad 3.2$$

onde,

$$G(t_i) = \begin{cases} \text{se } A(t_i) > 30 \%, G(t) = A(t) \\ \text{se } A(t_i) = 30 \%, G(t) = 0 \\ \text{se } A(t_i) < 30 \%, G(t) = 0,75 \cdot A(t) \end{cases} \quad 3.3$$

Os briquetes elaborados com bentonita como ligante possuíam como principal característica o fato de essa substância é considerada inerte em relação a faixa de temperaturas dos testes de redução [76]. Dessa forma, com o propósito de minimizar o efeito da presença da bentonita a sua massa ( $m_b$ ) foi removida da massa inicial ( $m_g$ ). Assim, a razão entre a massa perdida pelos briquetes após o teste de redução ( $m_f$ ) e a subtração entre massa dos briquetes verdes e massa do ligante consideravam apenas o minério como material que perdia massa. Além disso, da mesma forma que os briquetes elaborados com melão como ligante, considerou-se como percentual de avanço da perda de massa, uma relação entre a área instantânea ( $A(t_i)$ ) e total ( $A(t_f)$ ) sob a curva de %CO<sub>2</sub> foi utilizada. Os resultados obtidos após o tratamento eram convertidos em fração mássica.

$$m_i = \frac{m_f}{(m_g - m_b)} \cdot \frac{A(t_i)}{A(t_f)} \quad 4.7$$

### 3.4 TESTES EM BRIQUETES VERDES E REDUZIDOS

Após os experimentos de pré-redução, testes de porosidade, resistência à compressão, desgaste ao aquecimento, difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura foram realizados. É importante ressaltar que havia quantidade limitada de amostras, o teste de redução iniciava com 100 g de material e sofria perda de massa de até 30 %. Logo após os testes de redução, a amostra era submetida ao teste de desgaste ao aquecimento. Posteriormente, considerando que, para a obtenção da composição química via FRX, era demandado 20 g de amostra, uma limitada quantidade de briquetes ficava disponível para os demais testes. Por isso, nos testes de porosidade e resistência a compressão, três unidades de briquetes foram submetidos aos respectivos ensaios. Por fim, em ensaios realizados nos aglomerados verdes, as mesmas quantidades de foram utilizadas.



### 3.4.1 Testes de porosidade

Os testes de porosidade foram realizados tanto em briquetes verdes quanto tratados reduzidos. Os briquetes foram amostrados aleatoriamente. A porosidade foi calculada a partir de medidas da densidade absoluta, que não considera os poros e a densidade aparente, na qual os poros são contabilizados como parte do material.

O teste de densidade absoluta ( $\rho_{\text{absoluta}}$ ) foi realizado num picnômetro a gás denominado AccuPyc II 1340, onde os briquetes foram inseridos em recipiente cilíndrico de volume conhecido. Posteriormente, gás hélio foi inserido no interior do recipiente e penetrou os poros abertos do briquete. O volume de hélio inserido era conhecido, o que permitiu encontrar o volume absoluto do briquete. Através da divisão da massa pelo volume absoluto do briquete foi possível obter a densidade absoluta.

Posteriormente, a densidade aparente ( $\rho_{\text{aparente}}$ ) foi medida através da divisão entre a massa e o volume aparente dos briquetes. A medida da densidade aparente foi realizada pelo picnômetro GeoPyc 1360 e consistia na medida do volume de areia com e sem o briquete no interior. O volume obtido é o volume aparente, uma vez que a areia não penetrava nos poros do briquete.

Finalmente, a porosidade foi calculada de acordo com a seguinte equação:

$$\text{Porosidade} = \left[ \frac{(\rho_{\text{absoluta}} - \rho_{\text{aparente}})}{\rho_{\text{absoluta}}} \right] \cdot 100 \% \quad 3.1$$

Os testes de porosidade foram executados pelo SINTEF.

### 3.4.2 Testes de resistência à compressão

Após a produção dos briquetes, amostras foram retiradas das bateladas para obtenção das medidas da resistência à compressão. Nos próximos parágrafos as características dos ensaios de compressão serão descritas com mais detalhes.

A resistência à compressão foi considerada a força máxima que o briquete resistiu antes de romper. O teste de resistência à compressão foi realizado em uma máquina de ensaios de multifunção denominada *Zwick Roell 72.5 Tensile Test Equipment* equipada com célula de carga de 5 kN.

O briquete a ser testado foi colocado no prato inferior da máquina e um punção movia-se na direção do aglomerado, até que 10N de pré-tensão fosse atingido. Nesse momento, a força sobre o briquete começou a ser registrada pelo software de aquisição de dados. Posteriormente, o punção progressivamente se movimentava em direção ao briquete, aumentando a força exercida sobre ele. Conseqüentemente, o briquete era faturado, o que diminuía a resistência à compressão do aglomerado, encerrando assim o teste.

A velocidade do punção durante o teste era de 1 mm/min. A Figura 3-10 mostra um diagrama esquemático do procedimento experimental para os testes de resistência à compressão.

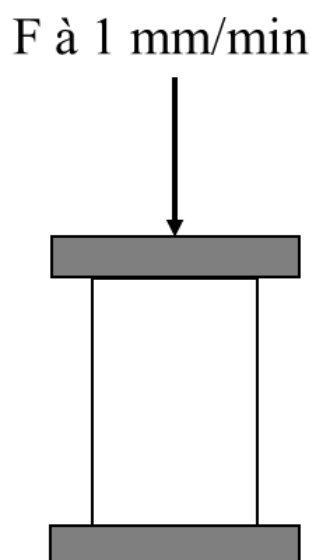


Figura 3-10. Diagrama esquemático dos testes de resistência a compressão.

### 3.4.3 Desgaste ao aquecimento

Os testes de desgaste ao aquecimento foram realizados com objetivo de mensurar a quantidade de degradação do material devido ao aumento de temperatura provocado pelos testes de tratamento térmico. Os testes foram realizados logo após a pesagem dos briquetes pós-tratamento térmico.

O desgaste ao aquecimento foi definido como a quantidade de material que preserva as dimensões, ou seja, o tamanho de partícula original, uma vez que os briquetes possuíam cerca de 10 mm de altura x 10 mm de diâmetro e os minérios granulados com tamanho de partícula acima de 9,5 mm. Uma peneira de 9,5 mm de

abertura foi utilizada para determinar a quantidade de material que foi degradado. Por fim, o desgaste ao aquecimento foi calculado através da seguinte expressão:

$$C = \left( \frac{\text{massa de material retido na peneira}}{\text{massa total da amostra}} \right) \cdot 100\% \quad 3.2$$

#### 3.4.4 Testes de difração de raios X

A preparação das amostras para os testes de raios difração de raios X consistiu na moagem dos materiais em moinho orbital até atingir tamanho passante na peneira de 200 *mesh* (0,074 mm). Posteriormente o material era colocado em um porta-amostra de polimetilmetacrilato.

Os testes de difração de raios X foram realizados em um difratômetro de raios X da marca Bruker modelo D8 Da Vinci do IMA/NTNU. A fonte dos raios X era um tubo de cobre, o intervalo de varredura utilizado era entre 20 e 80 graus. Além disso, o ângulo de variação durante a varredura era de 1 grau e as leituras ocorriam 1,5 min por grau. Assim, os testes duravam 1 h e 30 min por amostra. O *software* utilizado na análise dos dados foi o *EVA*, fornecido pela marca Bruker.

#### 3.4.5 Microscopia eletrônica de varredura

A análise das amostras via microscópio eletrônico de varredura foi realizada apenas em minérios granulados e amostras após tratamento térmico. As amostras foram embutidas em resina epóxi, onde posteriormente foram lixadas em discos de carbetto de silício e polidas em suspensões de pó de diamante até o tamanho de partícula de 1  $\mu\text{m}$ . Com objetivo de aumentar a condutividade elétrica das amostras, elas foram parcialmente recobertas com adesivos de carbono.

As imagens produzidas por microscópio eletrônico de varredura foram realizadas por um microscópio FESEM Zeiss Ultra. Imagens geradas por elétrons secundários foram utilizadas. O microscópio também estava equipado com espectrômetro de raios X (EDX) para determinar a composição química de pontos de interesse.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Esse capítulo tem como objetivo expor os resultados, estabelecer relação entre os resultados obtidos e a teoria, explicar (ou formular hipóteses que expliquem) os resultados obtidos, identificar a consistência dos resultados da tese com os obtidos em publicações anteriores e relacionar os resultados com os objetivos da tese.

O capítulo foi convenientemente dividido em três seções. Na primeira seção os resultados de composição química, mineralógica e morfológica dos materiais antes e após os testes de redução foram discutidos. Na segunda seção os testes de redução foram discutidos. Na terceira seção os testes realizados nos briquetes antes e após os testes de pré-redução foram discutidos. A relação entre os parâmetros obtidos nos testes de caracterização dos produtos e matérias-primas dos testes de pré-redução com o desempenho desses materiais também foi objeto de discussão da terceira seção.

Em parte dos resultados, foram exibidos apenas os resultados obtidos em briquetes de *top size* < 0,250 mm em virtude da semelhança apresentada entre os resultados com as diversas bateladas de aglomerados. Na seção destinada à discussão dos resultados dos testes de pré-redução essas semelhanças serão mais densamente discutidas.

### 4.1 COMPOSIÇÕES DAS MATÉRIAS-PRIMAS E PRODUTOS

#### 4.1.1 Composição das matérias-primas

Entre os estudos que forneceram informações acerca das composições químicas e mineralógicas foram encontrados estudos de caracterização dos minérios e estudos sobre redução dos minérios. Os testes utilizados por outros autores que forneceram informações sobre a composição das matérias-primas e produtos foram: análise química; testes de difração de raios X e análises químicas pontuais por EDS obtidas através de microscópio eletrônico de varredura.

A Tabela 4-1 mostra um comparativo entre as composições mineralógicas de estudos anteriores onde Comilog, Assmang e Urucum eram objetos de estudo ao lado dos resultados obtidos através dos padrões de raios X das matérias-primas utilizadas

na tese. É possível observar que os resultados obtidos em testes realizados na tese são consistentes com resultados obtidos anteriormente. Os principais minerais encontrados por outros autores foram também encontrados durante o trabalho experimental, entretanto, minerais com menor percentual foram parcialmente encontrados.

Tabela 4-1. Comparativo da composição mineralógica das diferentes matérias-primas obtidos pela literatura e através dos testes de DRX do procedimento experimental.

<b>Matéria-prima</b>	<b>Literatura</b>	<b>Resultado experimental</b>
<b>Comilog [28]</b>	Criptomelano – (K,Ba)Mn <sub>8</sub> O <sub>16</sub> .xH <sub>2</sub> O	Pirolusita – MnO <sub>2</sub>
	Pirolusita – MnO <sub>2</sub>	Criptomelano – (K,Ba)Mn <sub>8</sub> O <sub>16</sub> .xH <sub>2</sub> O
	Litioforita – (Al,Li)MnO <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub>	Quartzo – SiO <sub>2</sub>
	Quartzo – SiO <sub>2</sub>	Goethita – FeO(OH)
	Goethita – FeO(OH)	Hematita – Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	Hematita – Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
<b>Assmang [29]</b>	Braunita I – 3(Mn,Fe) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .MnSiO <sub>3</sub>	Braunita I – 3(Mn,Fe) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .MnSiO <sub>3</sub>
	Braunita II – 7(Mn,Fe) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .CaSiO <sub>3</sub>	Braunita II – 7(Mn,Fe) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .CaSiO <sub>3</sub>
	Bixbyta – (Mn,Fe) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Hematita – Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	Jacobsita – Fe <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub>	
	Hausmanita – (Mn,Fe) <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	
	Hematita – Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	Calcita – CaCO <sub>3</sub>	
Kutnohorita – (Ca,Mn)(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		
<b>Urucum [20], [21], [30], [31]</b>	Criptomelano – (K,Ba)Mn <sub>8</sub> O <sub>16</sub> .xH <sub>2</sub> O	Criptomelano – (K,Ba)Mn <sub>8</sub> O <sub>16</sub> .xH <sub>2</sub> O
	Pirolusita – MnO <sub>2</sub>	Holandita – (Ba,K)Mn <sub>8</sub> O <sub>16</sub> .xH <sub>2</sub> O
	Braunita I – 3(Mn,Fe) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .MnSiO <sub>3</sub>	Hematita – Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	Braunita II – 7(Mn,Fe) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .CaSiO <sub>3</sub>	Pirolusita – MnO <sub>2</sub>
	Hematita – Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alumina – Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	Quartzo – SiO <sub>2</sub>	Quartzo – SiO <sub>2</sub>
	Alumina – Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	

Embora, nem todos os minerais encontrados em procedimentos experimentais anteriores tenham sido encontrados durante este trabalho, é importante mencionar que as espécies minerais com percentual menores que 5 % podem não ser detectadas pelos testes de difração de raios X. Uma outra explicação possível para tais resultados pode ser a variabilidade entre as amostras extraídas no mesmo sítio de onde foram

obtidas, o que foi anteriormente observado por Berg e Olsen [42] durante estudos da redução de minérios granulados por CO, onde notáveis diferenças entre partículas dos mesmos materiais foram observadas.

As micrografias obtidas através de microscopia eletrônica de varredura revelaram estruturas típicas de minérios de manganês, assim como foi mencionado por outros pesquisadores [20]–[22], [30], [31] aos quais não foi possível se identificar facilmente minerais de ganga dos minerais de manganês. Como mostrado na Figura 4-1. a morfologia apresentada pelos materiais estudados consiste em minério granulado com estrutura homogênea, apresentando diferentes proporções de contaminantes em solução sólida.

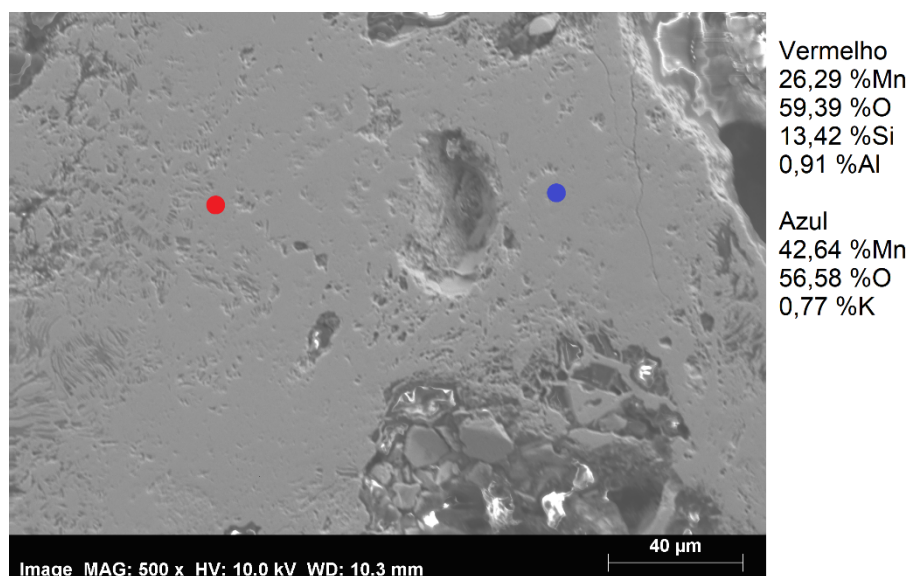


Figura 4-1. Micrografia gerada por elétrons secundários do minério Comilog granulado, valores em %atômico.

Em relação às análises químicas, quando a composição obtida através do procedimento experimental foi comparada com estudos realizados previamente com materiais semelhantes, foi possível notar que os materiais estudados não apresentaram nenhuma característica contrastante. A exceção ocorreu em relação aos teores de ferro, sílica e alumina, esse último constituinte, apenas para o material da barragem de rejeitos do Urucum. Berg e Olsen [42] observaram a diferença entre a composição química de partículas de minérios granulados da mesma amostra. No caso do comparativo entre dois estudos realizados em períodos diferentes, a variabilidade entre as composições foi considerada natural. A Tabela 4-2 mostra a comparação entre os principais constituintes.

Tabela 4-2. Comparação entre as composições químicas de minérios granulados e matérias-primas semelhantes obtidas por experimentos realizados por Turkova *et al.* [9].

Composto	Comilog		Assmang		Urucum	
	Lit.	Exp.	Lit.	Exp.	Lit.	Exp.
Mn <sub>tot</sub>	51,7	48,1	48,9	46,9	44,1	42,2
MnO <sub>2</sub>	78,2	71,4	35,3	34,9	63,7	62,1
Fe <sub>tot</sub>	1,3	6,6	6,5	7,5	7,6	15,7
SiO <sub>2</sub>	4,4	2,9	7,5	4,1	4,9	1,7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,3	5,0	0,3	0,5	7,4	1,3
CaO	0,1	0,1	7,4	8,2	0,2	0,2
MgO	0,1	1,8	1,3	1,8	0,1	0,1
TiO <sub>2</sub>	–	0,13	< 0,01	0,01	0,40	0,09
P	–	0,18	0,03	0,05	0,10	0,15
S	–	0,02	0,01	0,06	0,01	0,05
K <sub>2</sub> O	0,8	0,90	0,01	0,04	1,30	3,32
BaO	–	0,18	0,03	0,17	0,50	0,21
H <sub>2</sub> O	8,7	0,4	–	–	2,5	–

Embora não haja notáveis contrastes entre as matérias-primas do estudo e as obtidas pela literatura, é possível verificar maiores teores de ferro nos minérios Comilog e Urucum. Como exposto, o minério Comilog possui menor teor de manganês e MnO<sub>2</sub>, enquanto seu percentual de ferro é mais elevado. As diferenças que ocorrem na composição química do minério do Urucum podem ser creditadas à utilização de um material que seria depositado na barragem de rejeitos, enquanto no estudo realizado por Turkova *et al.* [9] o material utilizado era o produto que comumente ingressa no forno elétrico a arco submerso. Embora ocorra o uso de um material de mais baixo teor, no caso do minério do Urucum, a composição química é bastante semelhante, sendo o percentual de ferro no material, que seria depositado na barragem de rejeitos, a principal diferença entre os dois materiais. Essa informação ratificou ainda o potencial de utilização do material, uma vez que contém quantidades apreciáveis de manganês passível de recuperação.

#### 4.1.2 Composição dos produtos

As fases apresentadas pelos produtos dos testes de redução, podem ser observadas através dos testes de difração de raios X, sintetizados pela Tabela 4-3. A

exibição completa dos dados obtidos através dos testes de difração de raios X está contida no ANEXO B. A composição química dos produtos obtida através do procedimento experimental é retratada pela Tabela 4-4. Os dados completos de composição química dos produtos estão contidos no ANEXO C.

Tabela 4-3. Principais fases detectadas nos testes de difração de raios X em produtos dos testes de redução.

<b>Matéria-prima</b>	<b>Constituinte</b>	<b>Fórmula química</b>
Minério Comilog	Manganosita	MnO
	Óxido de manganês e ferro	(Mn,Fe)O
	Sílica	SiO <sub>2</sub>
Minério Assmang	Óxido de manganês e ferro	(Mn,Fe)O
	Piroxmangita	MnSiO <sub>3</sub>
	Óxido de cálcio	CaO
	Sílica	SiO <sub>2</sub>
Material da barragem de rejeitos do Urucum	Óxido de manganês e ferro	(Mn,Fe)O
	Manganosita	MnO
	Ferrotefroíta	(Mn,Fe) <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>
	Sílica	SiO <sub>2</sub>
	Silicato de Al e K	(Al,K)SiO <sub>4</sub>

Os resultados obtidos na primeira (minério e melaço) e terceira (minério e bentonita) bateladas de testes podem ser explicados através do uso do diagrama de equilíbrio entre manganês e oxigênio, representado pela Figura 4-2.



Tabela 4-4. Composição química dos materiais reduzidos, em %<sub>massa</sub>. Para: M – minério e melão; MC – minério, coque e melão; B – minério e bentonita e; G – minério granulado.

Composto	Comilog				Assmang				Urucum			
	M	MC	B	L	M	MC	B	L	M	MC	B	L
Mn	50,79	48,68	53,72	67,25	51,54	47,51	53,37	57,14	31,71	28,47	30,29	56,54
MnO	65,58	62,86	69,36	82,94	66,55	61,35	68,91	73,78	40,94	36,76	39,11	73,01
MnO <sub>2</sub>	< 0,05	< 0,05	< 0,05	4,77	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
MnO <sub>x</sub>	1,00	1,00	1,00	1,04	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Fe	10,96	3,95	4,36	1,83	11,01	11,63	8,64	8,70	32,39	30,03	30,60	9,95
SiO <sub>2</sub>	7,28	7,68	12,54	3,69	5,16	5,12	7,24	3,05	10,51	10,31	13,05	1,75
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,62	9,59	11,44	5,24	0,47	0,92	1,53	0,49	3,34	3,47	4,41	1,94
MgO	1,15	0,48	0,49	0,03	1,31	1,23	1,20	0,70	0,27	0,18	0,28	0,15
CaO	6,43	0,79	0,39	0,11	8,70	7,03	7,57	6,94	0,37	0,40	0,29	0,26
BaO	0,41	0,24	0,25	0,19	0,89	0,91	0,65	0,75	0,34	0,29	0,31	0,33
K <sub>2</sub> O	0,01	1,68	1,25	0,84	0,24	0,16	0,04	0,03	2,21	1,90	1,91	3,46
P	0,028	0,203	0,200	0,129	0,037	0,039	0,034	0,025	0,298	0,272	0,278	0,213
S	0,138	0,108	0,021	0,007	0,410	0,342	0,240	0,142	0,079	0,043	0,011	0,043
H <sub>2</sub> O	< 0,1	< 0,1	0,0	0,0	0,0	< 0,1	0,0	0,0	< 0,1	< 0,1	0,0	< 0,1
C	–	9,80	–	–	–	5,50	–	–	–	10,50	–	–

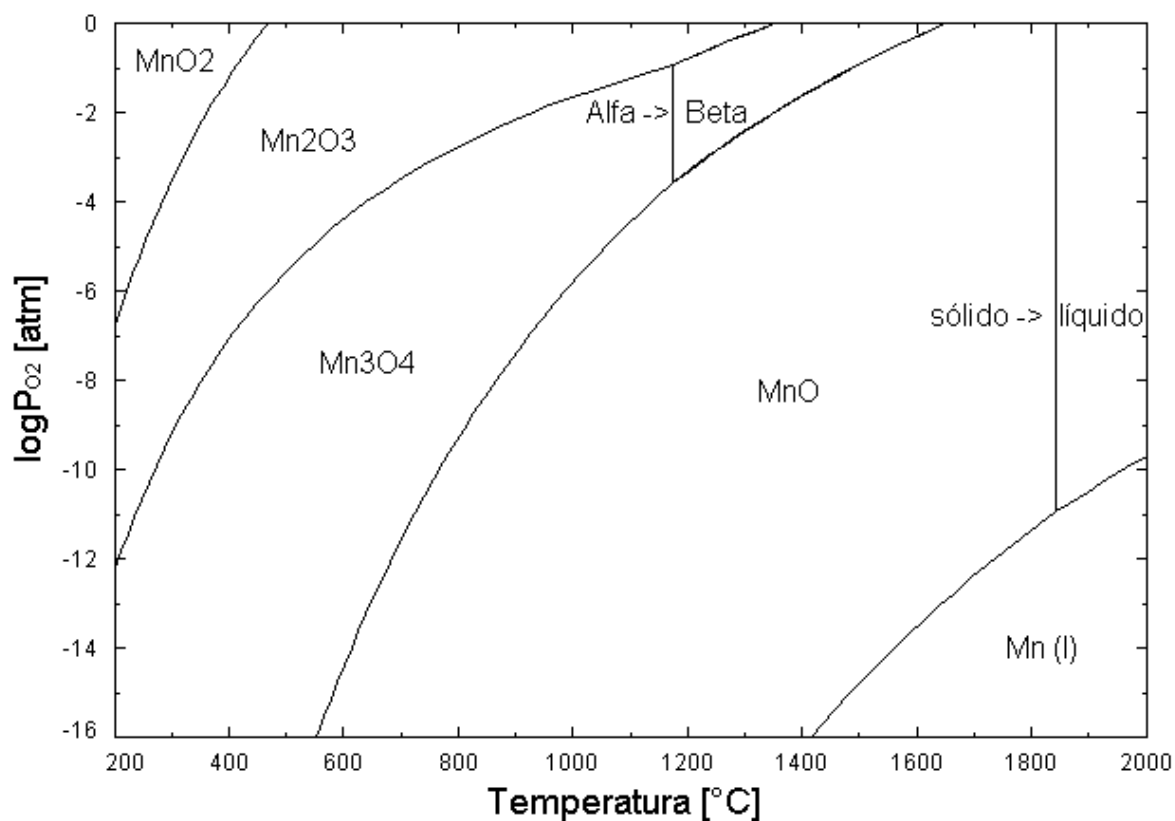


Figura 4-2. Diagrama de equilíbrio Mn-O [35].

Através do cruzamento das informações fornecidas pelo diagrama de equilíbrio Mn-O Figura 4-2 com as do diagrama que relaciona a temperatura com  $\log PO_2$  (Figura 4-3) é possível que a temperatura final de teste resulta a fase mais estável é o MnO.

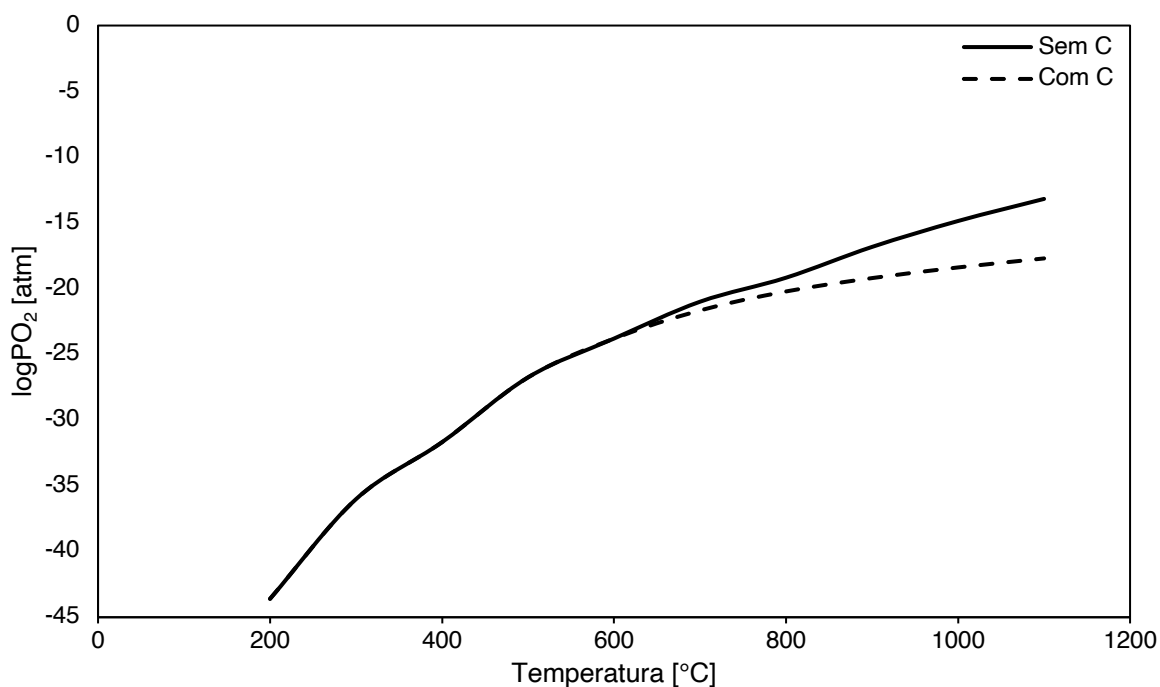


Figura 4-3. Diagrama  $\log PO_2$  versus temperatura para solução gasosa de 70 % CO 30 %  $CO_2$  em sistema com ou sem carbono [35].

Observamos a partir da Tabela 4-4 que, com exceção aos granulados de Comilog, todos os materiais submetidos aos testes de pré-redução alcançaram a composição prevista no diagrama de equilíbrio. Uma hipótese para existência de excesso de oxigênio, em relação a composição de MnO, é a predominância de fatores relacionados a cinética química que serão mais densamente discutidos na seção destinada à interpretação dos resultados dos testes de redução.

O desempenho dos briquetes sob aquecimento em atmosferas de CO e CO<sub>2</sub>, em condições análogas à metodologia proposta na tese, foi estudado por outros autores [8], [9], [12], que compararam minérios granulados, briquetes e outros aglomerados. Nesses estudos, os briquetes obtiveram performance semelhante à dos minérios granulados, o que resultou em quantidade semelhante de oxigênio ao fim dos testes de pré-redução, especialmente os estudos que utilizaram temperaturas finais similares ao utilizado no procedimento experimental [8], [12].

Embora as composições mineralógicas também tenham seguido a tendência observada em outros estudos, há alguns aspectos que devem ser discutidos mais densamente. Através do uso de imagens de microscopia eletrônica de varredura, não foi possível observar hematita livre, apesar de ter sido detectada em padrões de raios X de algumas amostras. Ao invés disso, o ferro foi detectado nas análises químicas

de pontos via EDS como solução sólida em compostos ricos em manganês, um exemplo é exposto na Figura 4-4. Nos produtos, as fases detectadas nos testes de difração de raios X foram principalmente óxidos de manganês e ferro, do tipo (Mn,Fe)O. Por fim, não foi possível a observação de ferro metálico o que foi uma divergência em relação aos achados de outros autores [8], [9], [12].

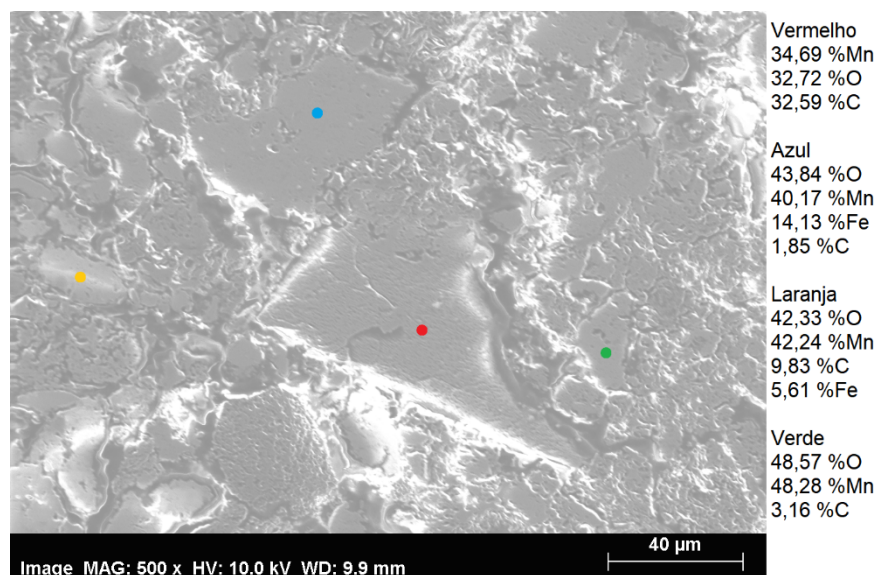


Figura 4-4. Micrografia gerada por elétrons secundários de briquetes de Comilog, coque (< 0,250 mm) e melaço após os testes de pré-redução valores em %atômico.

Não obstante, os resultados das análises mineralógicas foram mais consistentes com os achados de Zhang et al. [59], que encontrou como produtos óxidos de soluções sólidas de manganês e ferro, especialmente no caso do material destinado à barragem de rejeitos do Urucum. Além disso, todas as amostras apresentaram a presença de MnO livre em suas respectivas composições.

O diagrama de equilíbrio retratado pela Figura 4-5 releva as relações de equilíbrio cujos briquetes da segunda batelada (minério, coque e melaço) estão inseridos. O diagrama de equilíbrio também prevê como fase mais estável nas condições dos testes MnO e carbono sólido. De acordo com a Tabela 4-4 a composição dos produtos era de óxidos de manganês totalmente pré-reduzidos.

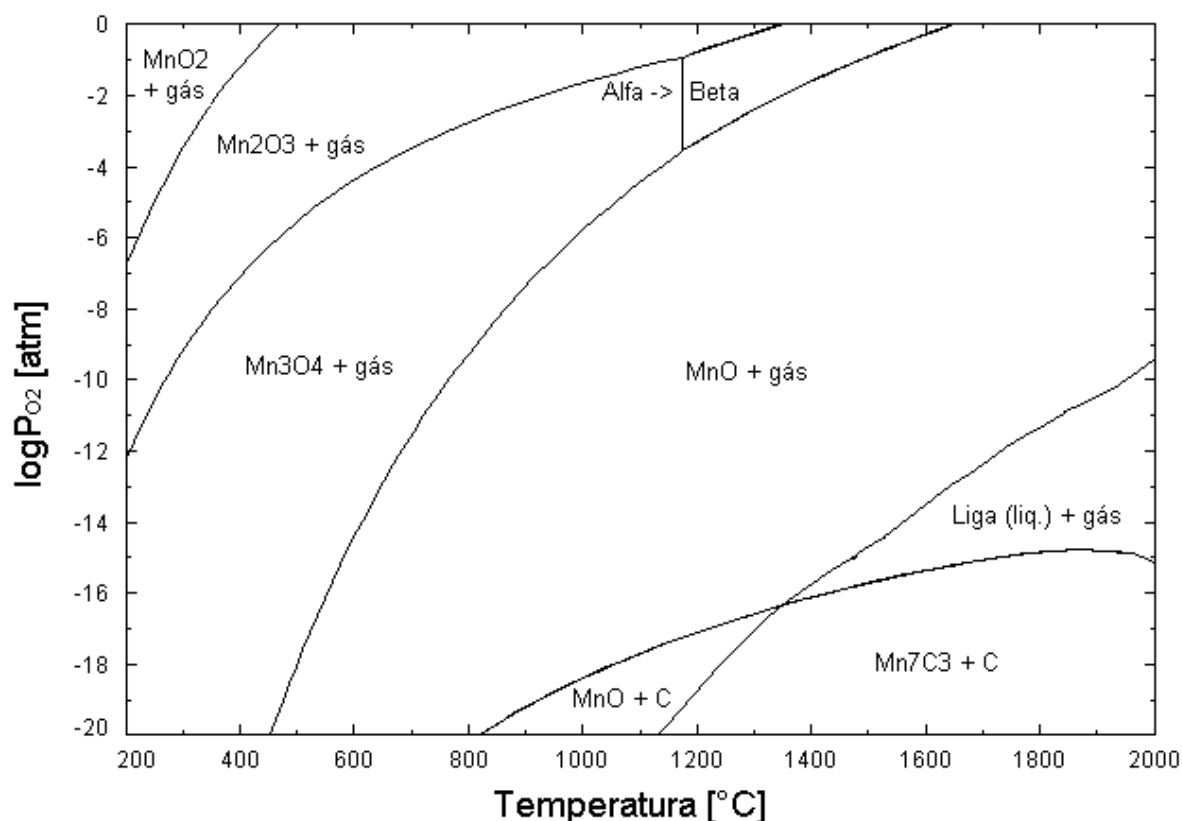


Figura 4-5. Diagrama de equilíbrio Mn-C-O, com taxa de Mn/C = 1 em mol, alterado de Olsen et al. [2].

Comparando os resultados da primeira, segunda e terceira bateladas, aparentemente não houve interação entre as matérias-primas ricas em manganês e os materiais ricos em carbono. Isto é razoável, uma vez que a redução dos minerais de manganês ocorreu em temperatura inferiores às temperaturas onde o carbono presente no coque passou por reações de gaseificação para geração de gases redutores. Por isso, as composições mineralógicas das bateladas de briquetes sem um “agente redutor” (primeira e terceira) foram bastante similares às bateladas dos briquetes com agente redutor (segunda). Entretanto, os produtos da segunda batelada revelaram a presença de materiais ricos em carbono não reagidos.

A falta de interação entre os minerais ricos em manganês e o carbono descarta a possibilidade de aumento da intensidade das reações de pré-redução através do uso de um agente redutor para as condições de temperatura, atmosfera e aquecimento dos testes de tratamento térmico. O uso de materiais carbonosos com intuito de melhorar condições para reações de pré-redução deve ser acompanhado de elevada reatividade desses materiais com finalidade de fornecer gás CO nas temperaturas as quais essas reações ocorrem.

Os ganhos no processo de produção de ferroligas de manganês através do uso de aglomerados compósitos, mencionados por outros autores [11], [56], [58], pode ocorrer devido a possibilidade da adição de materiais carbonosos de baixo tamanho de partículas na zona do leito de coque. Isto pode ter como consequência menor consumo de material carbonoso, energético e ganhos na eficiência de redução.

A única amostra onde ferro metálico foi encontrado foi em briquetes da segunda batelada, confeccionados com minério, coque e melaço. Isto pode ocorrer devido ao íntimo contato entre a hematita e o coque, que permitiram a redução do ferro no estado sólido através de um intermediário gasoso, o CO. Além disso, a partícula metálica foi mostrada na Figura 4-6 e sua composição correspondeu a uma liga Fe-Mn com quantidades bastante pequenas de manganês. Como esperado, a partir da observação da Figura 4-5, não foi detectada nenhuma partícula de manganês metálico, que são resultados diferentes dos obtidos por Braga *et al.* [11], mas consistentes com as observações feitas a partir de estudos realizados por Elliot e Barati [14], que mencionou que a redução do manganês no estado sólido à temperaturas como 950°C não seria possível.

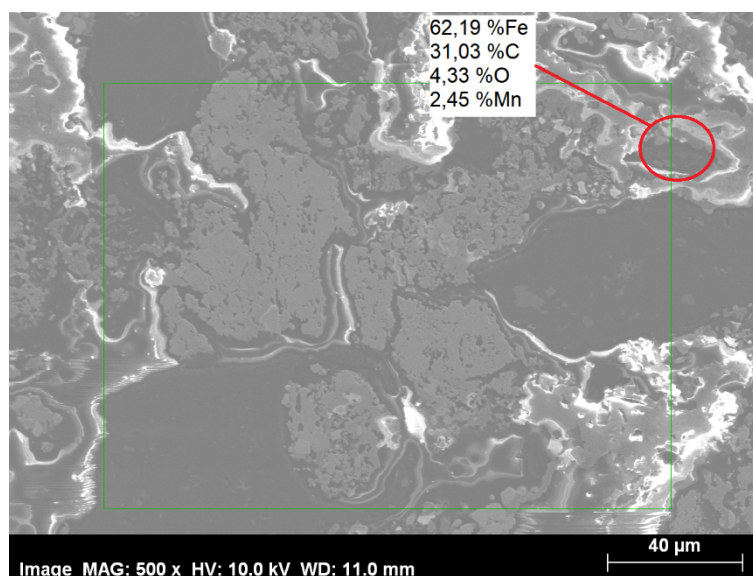


Figura 4-6. Micrografia gerada por elétrons secundários de briquetes de Urucum, coque (< 0,250 mm) e melaço após os testes de pré-redução, valores em %atômico.

A Figura 4-7 mostra um diagrama ternário MnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> com as temperaturas *liquidus* em linhas tracejadas. A hipótese mais provável deve-se ao fato de a composição local ter atingido as composições do campo destacado no diagrama.

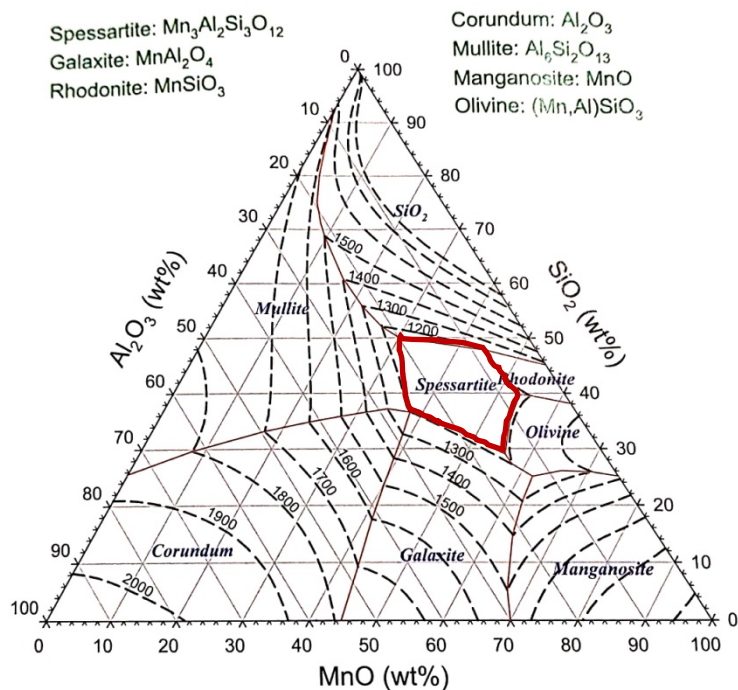


Figura 4-7. Digrama de fases MnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> com temperatura *liquidus* destacada nas linhas tracejadas, alterado de Olsen *et al.* [2].

A Figura 4-8 mostra a principal evidência da ocorrência de sinterização, mesmo sem a utilização de nenhuma ferramenta auxiliar, através da aglomeração de dois briquetes de minério Assmang e bentonita. Esse fenômeno também foi observado em amostras de briquetes de material da barragem de rejeitos do Urucum e bentonita.



Figura 4-8. Briquetes sinterizados de minério Assmang e bentonita.

A Figura 4-9 revelou a estrutura típica dos briquetes que possuíam bentonita em sua composição. Foi possível notar, nos pontos de interface das partículas (ponto vermelho) composição química bastante diversa da composição dos minérios, ou seja, evidência de formação de fase ligante. Além disso, no canto inferior esquerdo da imagem é possível visualizar um grupo de partículas aglomeradas.

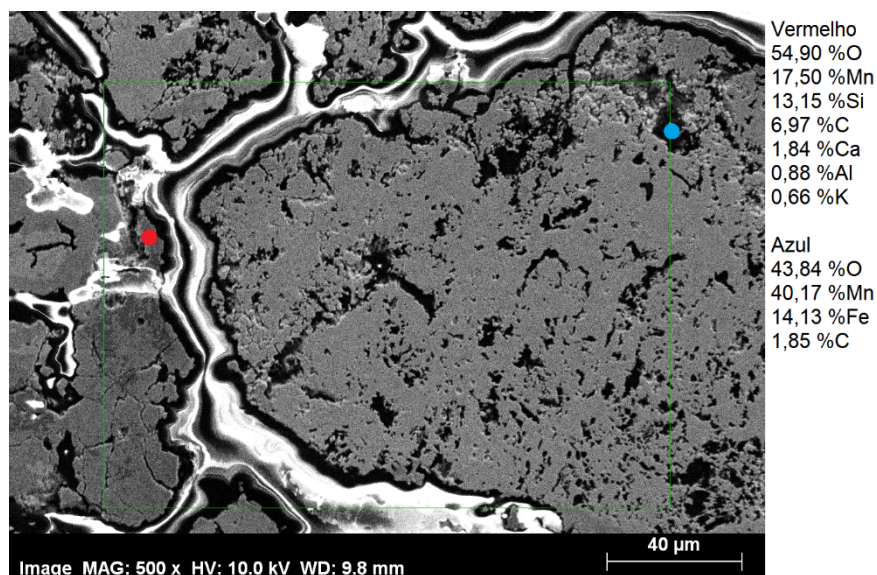


Figura 4-9. Micrografia gerada por elétrons secundários de briquetes de Urucum (< 0,250 mm) e bentonita após os testes de pré-redução, valores em %atômico.

Tendo em vista que, elementos químicos de baixo peso atômico não serem representativamente detectados nas análises por EDS, a composição química dos grãos não pode ser descoberta com exatidão. Entretanto, alguns pontos amostrados possuíam manganês, silício, alumínio e cálcio em sua composição, o que evidencia a presença de spessartite como a fase ligante na sinterização das demais partículas Figura 4-7. Uma outra observação relevante, que pode interferir na temperatura *liquidus* dos compostos, é a presença de outros compostos que podem baixar a temperatura *liquidus* localmente nos aglomerados. A presença de silicatos que desempenharam essa função em sínteres foi previamente observada por Dmitriev *et al.* [60].

## 4.2 TESTES DE REDUÇÃO

Esta seção possui o intuito de discutir os resultados dos testes de redução. Em relação ao aspecto dos briquetes antes e depois





Figura 4-10. Fotografia de uma batelada de briquetes verdes (esquerda) e após o teste de redução (direita) de Comilog (< 0,250 mm) e melão.

#### 4.2.1 Efeito do tamanho de partícula

Como mostrado na Figura 4-11, os briquetes que se utilizam de diferentes *top sizes* dentro de cada uma das matérias-primas forneceram resultados bastante similares. Por isso, com intuito de propiciar comparação mais clara em relação às curvas resultantes dos testes com diferentes matérias-primas, apenas um teste (de menor *top size*) de cada batelada foi exibido. Esse efeito também ocorreu com outras bateladas de testes e para as diferentes matérias-primas que, por conveniência, estão exibidos no ANEXO D.

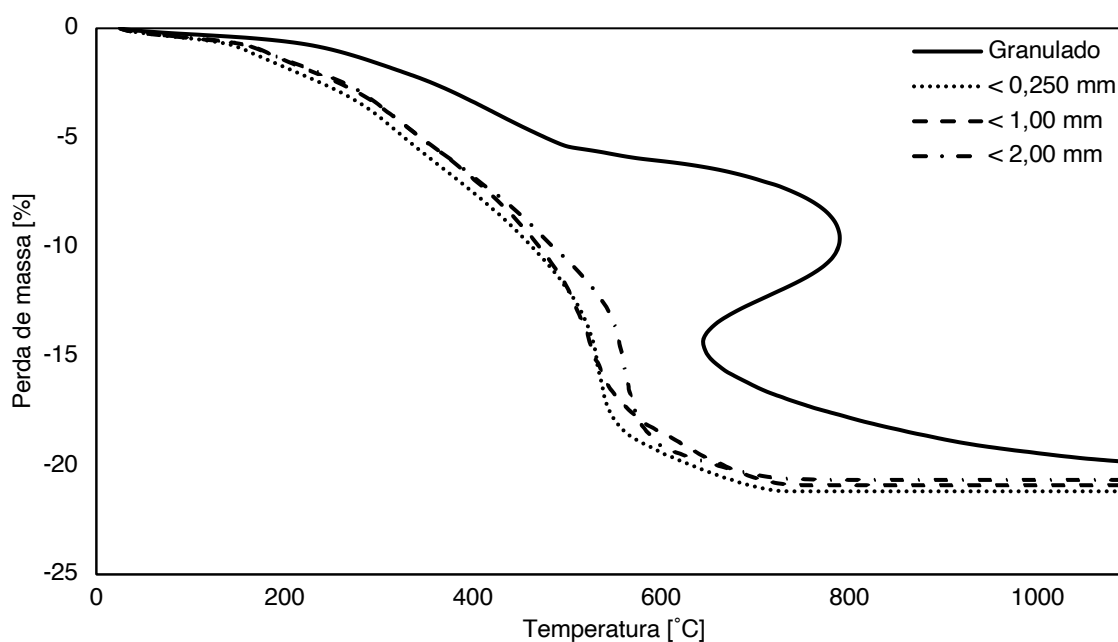


Figura 4-11. Perda de massa para briquetes confeccionados com Comilog e melão.

#### 4.2.2 Perda de massa

A Figura 4-12, Figura 4-13 e Figura 4-14 mostram os resultados de perda de massa dos testes de redução.

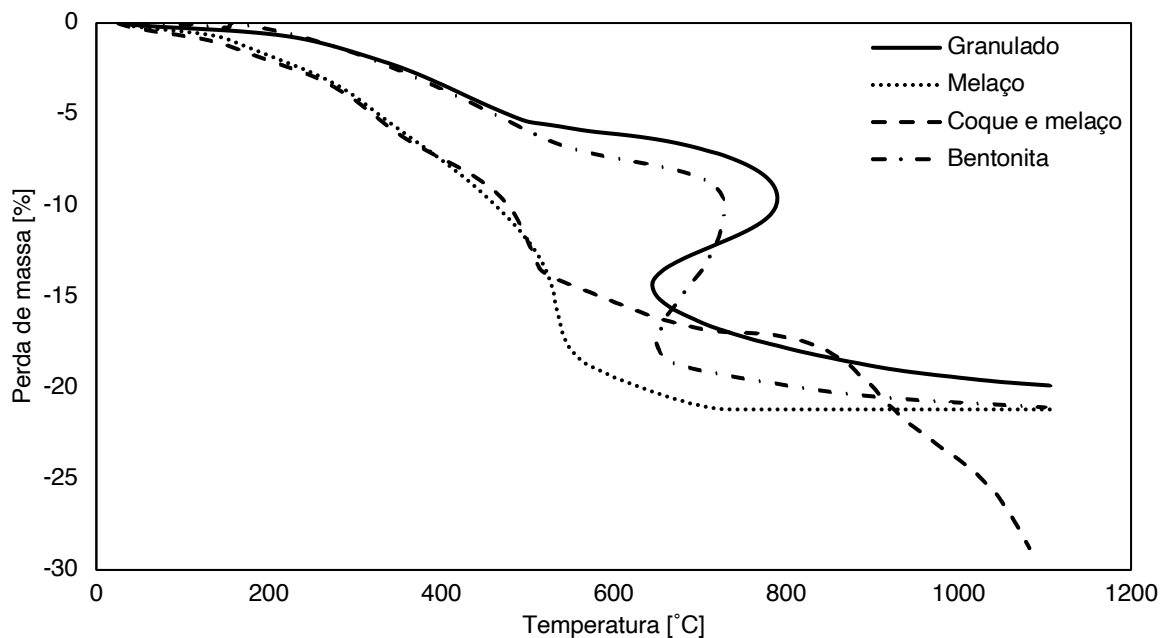


Figura 4-12. Perda de massa dos testes com minério Comilog.

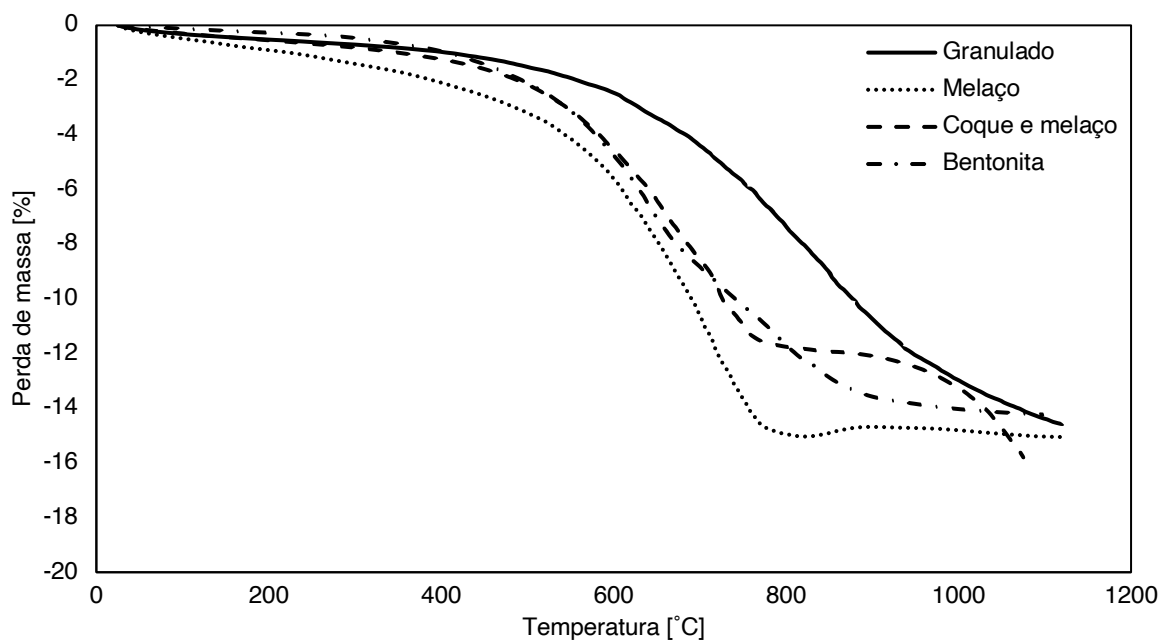


Figura 4-13. Perda de massa dos testes com minério Assmang.

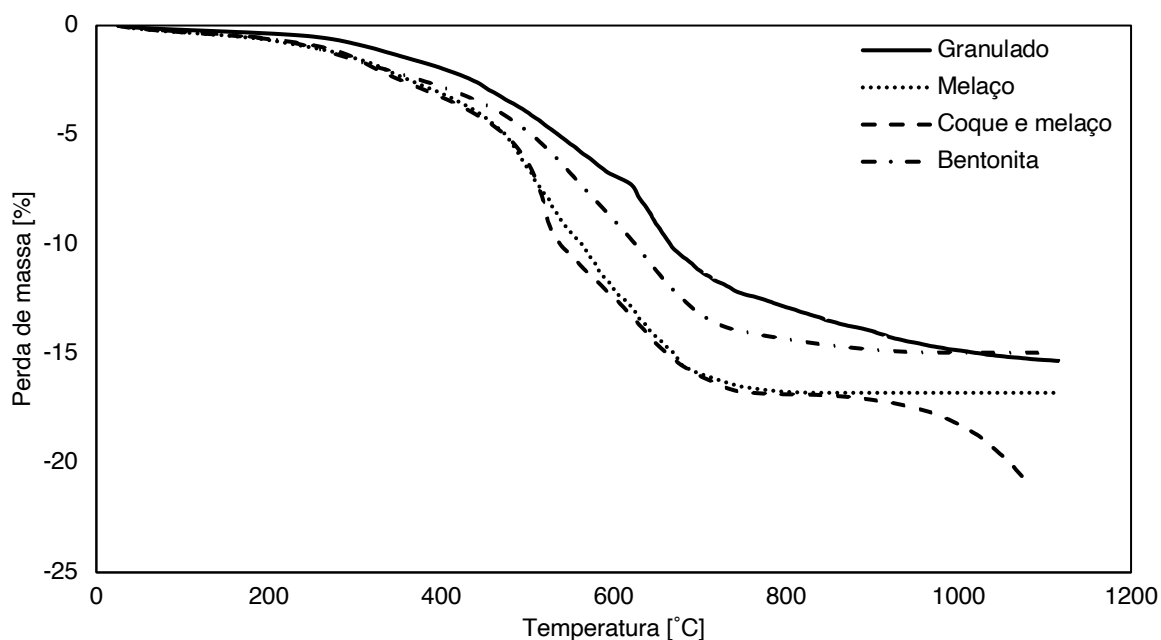


Figura 4-14. Perda de massa dos testes com minério Urucum.

A matéria-prima que reduziu com maior cinética e perdeu maior quantidade de massa é o minério Comilog, seguido pelo Urucum e Assmang, respectivamente. Embora os minérios Comilog e Urucum possuam maior quantidade de oxigênio ligado ao manganês ( $MnO_x$ ) o minério do Urucum possui maior quantidade de óxidos de ferro, resultando em menor perda de massa. Em geral, os briquetes da primeira (minério e melaço) e segunda (minério, coque e melaço) bateladas também apresentaram maior taxa de redução.

O material testado na forma de minério granulado apresentou a redução mais lenta entre as matérias-primas. Os minérios granulados de Comilog (Figura 4-12) e Urucum (Figura 4-14) apresentaram um intenso aumento de temperatura após 500 °C e 600 °C, respectivamente. O resultado foi creditado à presença de óxidos de relação Mn/O igual 2 que promoveu maior geração de calor através de reações exotérmicas dos óxidos de manganês, como descrito por Olsen et al. [2]. Esse efeito não foi observado no caso dos briquetes, com exceção da terceira batelada de Comilog (Figura 4-12).

Os briquetes mostraram comportamento similar entre si, o que consistia em começo do processo de redução à temperaturas entre aproximadamente 150 °C (Figura 4-12), 200 °C (Figura 4-14) e 350 °C (Figura 4-13). Uma vez que a redução iniciava o material progredia perdendo massa até atingir uma linha de base, na qual

foi considerado o fim do processo de redução. Entretanto, após cerca de 800 °C, os briquetes confeccionados com minério, coque e melão iniciavam um segundo momento de perda de massa, que foi creditado ao ponto de início da reação de Boudouard. Isso é consistente com a teoria apresentada na literatura [2], entretanto, não foi apontado nos estudos apresentados onde se testou o comportamento e performance de briquetes compósito de óxidos de manganês e material rico em carbono [56], [57].

### 4.2.3 Concentração de gases de exaustão

Figura 4-15, Figura 4-16 e Figura 4-17 mostram o gráfico de CO<sub>2</sub> nos gases de exaustão *versus* tempo, juntamente com a linha horizontal de 30 % que se acredita ser a quantidade de CO<sub>2</sub> carregada no forno. A visão geral dos gráficos mostra que no início do teste não há diferença entre a quantidade de CO<sub>2</sub> carregada no forno e a quantidade de CO<sub>2</sub> presente nos gases de escape. Subsequentemente, há um aumento na concentração de CO<sub>2</sub>, o que foi atribuído ao início do processo de redução. Revelou-se ainda pelo menos dois picos diferentes de concentração de gás, o que sugeriu a existência de diferentes taxas de redução referentes a dois momentos distintos, como mencionado por Berg [39]. Geralmente, os picos apresentaram diferentes intensidades, sendo o primeiro pico menos intenso que o último pico. Entretanto, este fato não ocorreu para todas os diferentes testes de tratamento térmico.

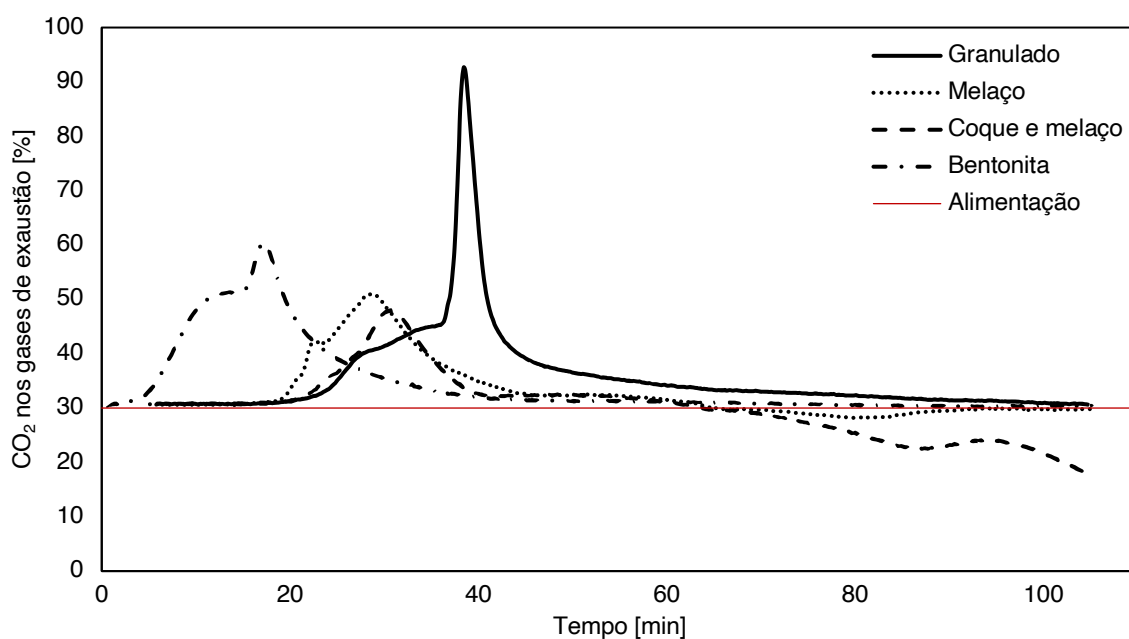


Figura 4-15. Análise de percentual de CO<sub>2</sub> nos gases de exaustão em relação ao tempo de testes com minério Comilog.

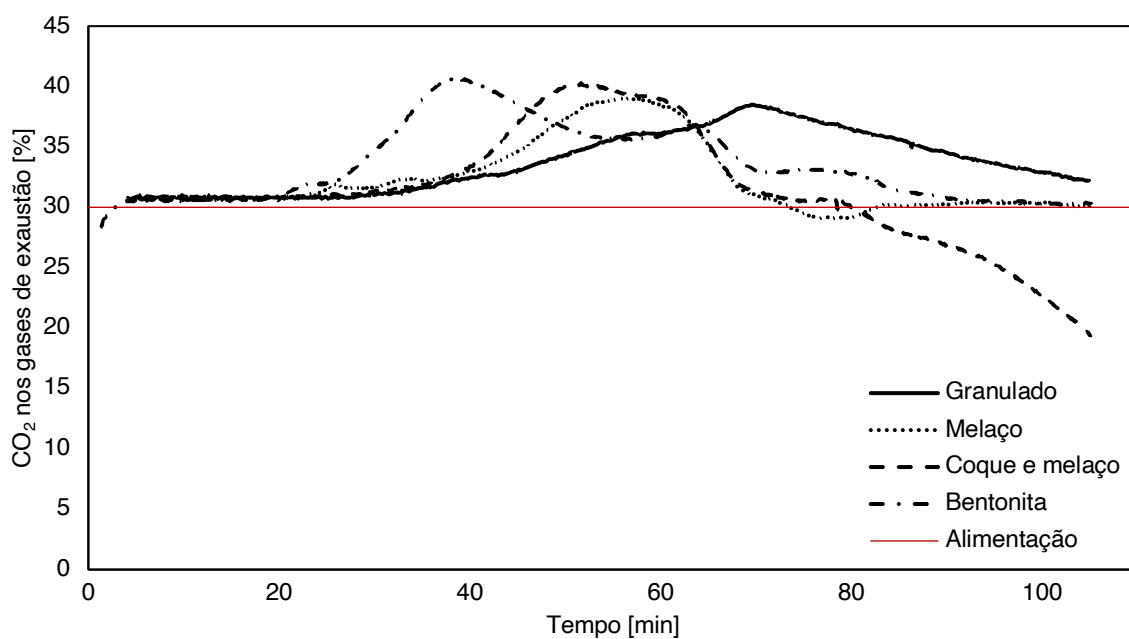


Figura 4-16. Análise de percentual de CO<sub>2</sub> nos gases de exaustão em relação ao tempo de testes com minério Assmang.

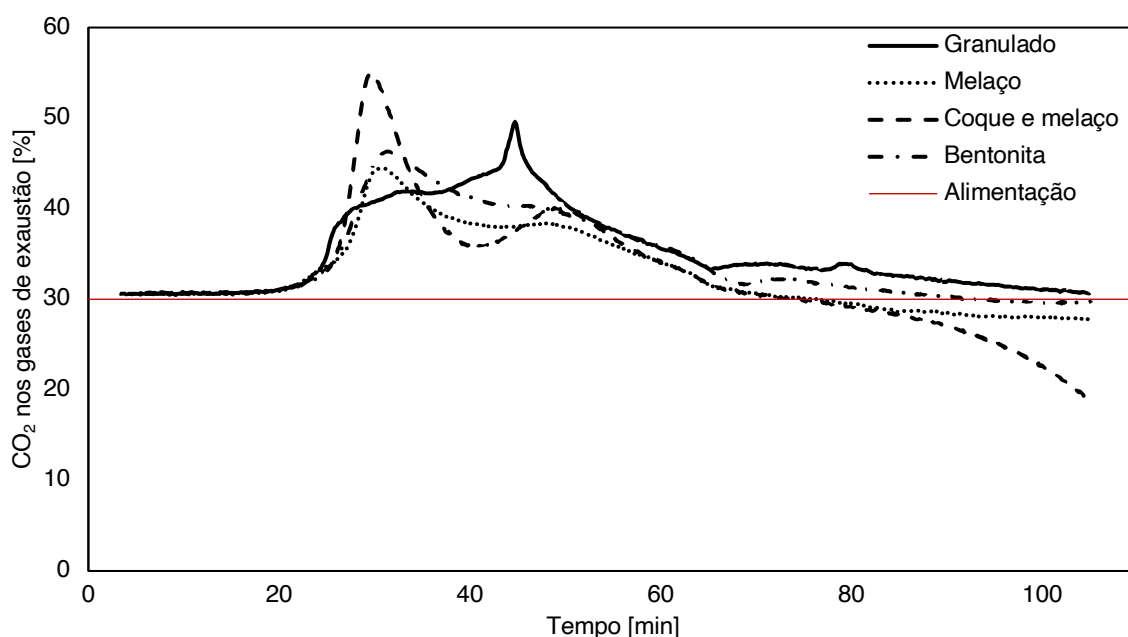


Figura 4-17. Análise de percentual de CO<sub>2</sub> nos gases de exaustão em relação ao tempo de testes com minério Urucum.

Após os picos de concentração, com o fim das reações de redução, a quantidade de CO<sub>2</sub> nos gases de exaustão era igualada à alimentação (Figura 4-15, Figura 4-16 e Figura 4-17). Entretanto, quando os briquetes compostos por minério, coque e melaço foram testados, um segundo desvio em relação ao CO<sub>2</sub> carregado no forno, ocorrido devido à diminuição do teor de CO<sub>2</sub> nos gases de escape, consolidando as evidências em relação à ocorrência da reação de Boudouard através da Equação 2.12.

Como o percentual de CO<sub>2</sub> nos gases de exaustão possui forte relação com a perda de massa dos minérios estudados, algumas tendências obtidas a partir dos resultados de perda de massa foram também observadas nos resultados da análise dos gases de exaustão. Por exemplo: os maiores picos de concentração de CO<sub>2</sub> para Comilog (Figura 4-15), seguido dos picos de Urucum (Figura 4-17) e Assmang (Figura 4-16) reforçam a informação de que minério Comilog reduz mais rapidamente e a partir de maior quantidade de oxigênio. O alto teor de CO<sub>2</sub> nos gases de exaustão para o minério Comilog granulado indica alta taxa de redução àquele instante, esse efeito ocorre menos pronunciadamente em briquetes de Comilog e bentonita e Urucum granulado.

A Figura 4-18, Figura 4-19 e Figura 4-20 mostram os gráficos de percentual de  $\text{CO}_2$  nos gases de escape *versus* temperatura juntamente com a linha horizontal de 30 %, que representa a quantidade de  $\text{CO}_2$  carregada no forno. O gráfico possui formato análogo às Figura 4-15, Figura 4-16 e Figura 4-17, entretanto a temperatura substitui o tempo no eixo x. Como a temperatura foi o principal parâmetro que afetou a redução dos materiais testados, esses gráficos foram fonte mais adequada para investigação de como o processo de redução ocorreu.

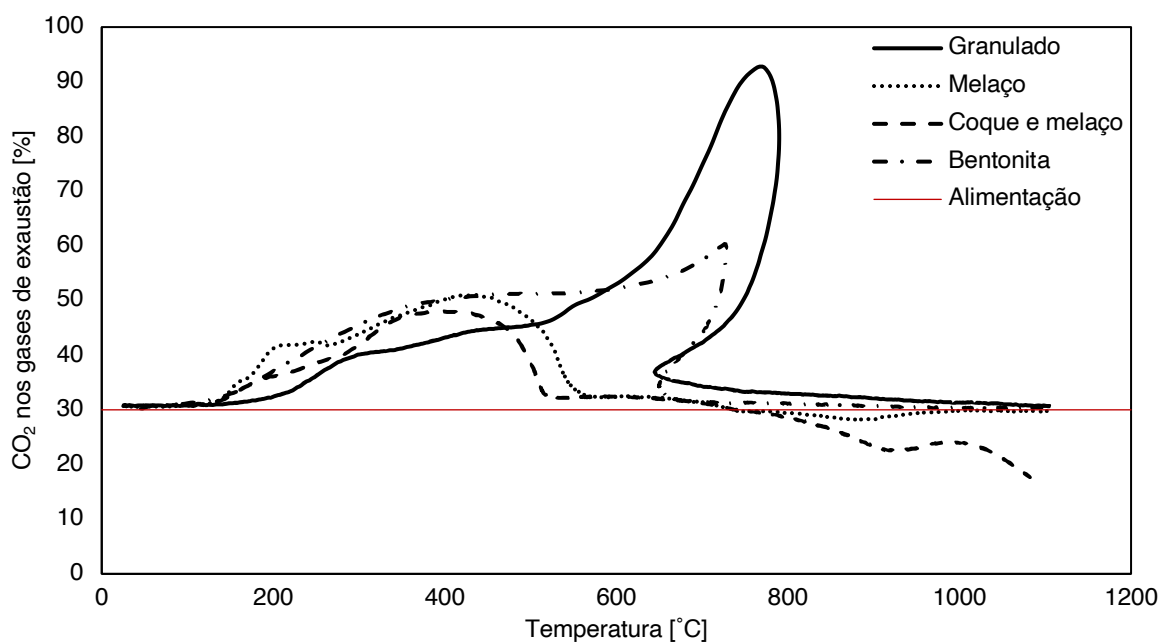


Figura 4-18. Análise de percentual de  $\text{CO}_2$  nos gases de exaustão em relação à temperatura de testes com minério Comilog.

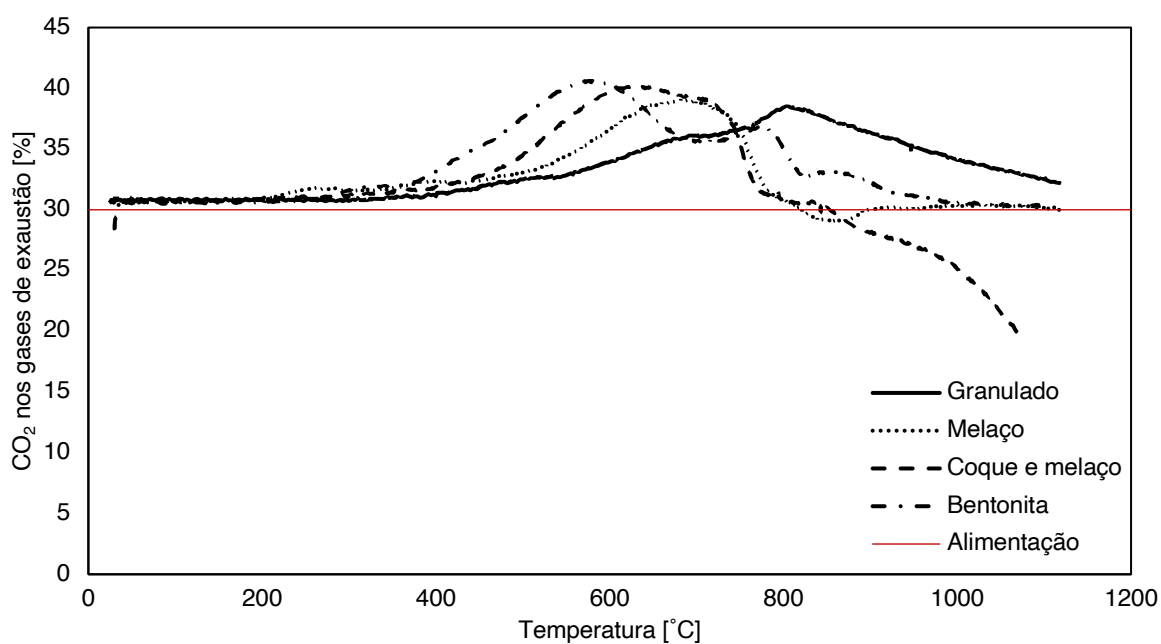


Figura 4-19. Análise de percentual de CO<sub>2</sub> nos gases de exaustão em relação à temperatura de testes com minério Assmang.

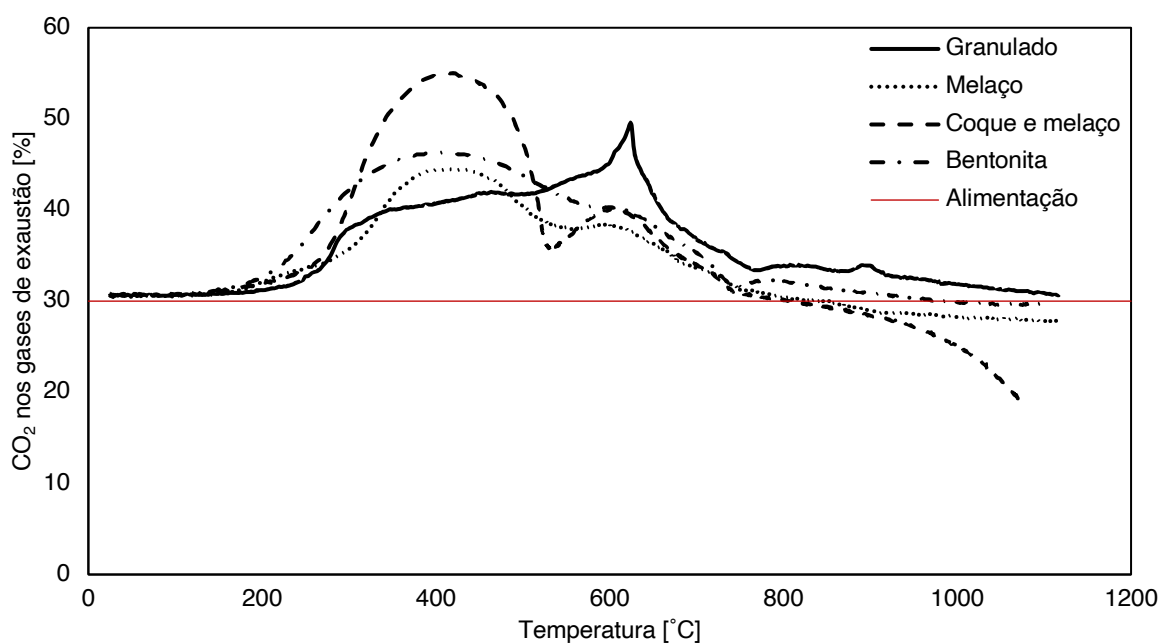


Figura 4-20. Análise de percentual de CO<sub>2</sub> nos gases de exaustão em relação à temperatura de testes com minério Urucum.

Através dos gráficos plotados foi possível se observar que a geração de gás CO<sub>2</sub> oriunda dos minérios Comilog começam em temperaturas mais baixas, em torno de 150 °C (Figura 4-18), para minério Urucum à 200 °C (Figura 4-20) e, para o Assmang à cerca de 350 °C (Figura 4-19). Isso ratifica o que foi previamente apontado através da análise dos resultados de perda de massa. Também é possível notar o



começo da reação de Boudouard para briquetes confeccionados com minério, coque e melão, à cerca de 800 °C, resultando em menor teor de CO<sub>2</sub> nos gases de exaustão do que o carregado. Observou-se ainda a maior intensidade nas reações que ocorrem no minério Comilog e menor e, bastante similar, nos casos do Assmang e Urucum.

O mesmo comportamento em relação aos múltiplos picos de concentração exibidos nos gráficos de CO<sub>2</sub> *versus* tempo também foi observado. Em amostras onde ocorreu maior aumento de temperatura, devido à alta geração de energia de reações exotérmicas desencadeadas pelo aquecimento das amostras, como Comilog granulado, Comilog e bentonita e Urucum granulado, havia maior deformação nos picos de concentração de gás, especialmente no caso do Comilog granulado.

Para o minério Comilog granulado é claramente visível que a 550 °C ocorre a existência de um ponto de início de mudança de um pico de concentração de CO<sub>2</sub> para outro pico muito mais pronunciado, que termina a 700 °C (Figura 4-18). Notou-se ainda que, para a maior parte dos materiais investigados, a redução até MnO finalizou a temperaturas menores que 800 °C. Entretanto, no caso dos materiais confeccionados com Assmang (Figura 4-19), a redução finalizou em temperatura maiores. Não obstante, foi possível notar que menores tamanhos de partículas das matérias-primas resultam em diminuição das temperaturas onde a redução começa a ocorrer, o que indica um aproximação em relação ao que está previsto para ocorrer nos diagrama de equilíbrio químico, como o retratado na Figura 2-3.

#### 4.2.4 Relação entre MnO<sub>x</sub> e temperatura

A Figura 4-21, Figura 4-22 e Figura 4-23 mostram os valores de x do MnO<sub>x</sub> plotado *versus* temperatura. O x do MnO<sub>x</sub> é calculado através da análise química antes e depois dos testes de tratamento térmico. Os valores iniciais de x estão expostos na Tabela 3-3. Os valores finais de x, após o tratamento térmico, estão retratados na Tabela 4-4.

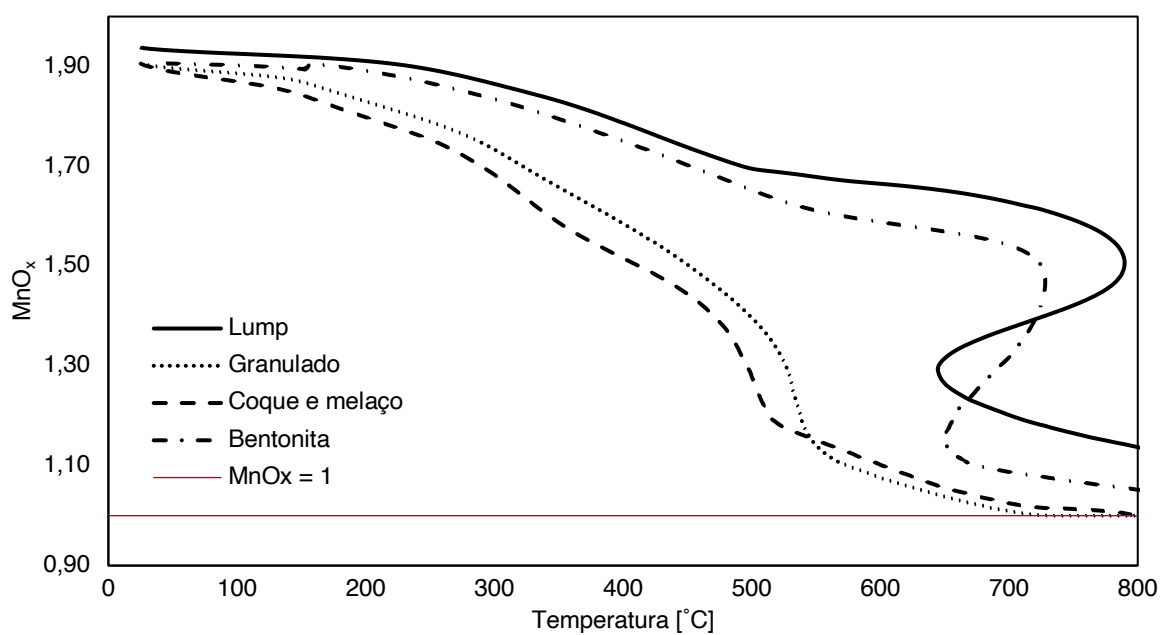


Figura 4-21.  $MnO_x$  versus temperatura para testes com minério Comilog.

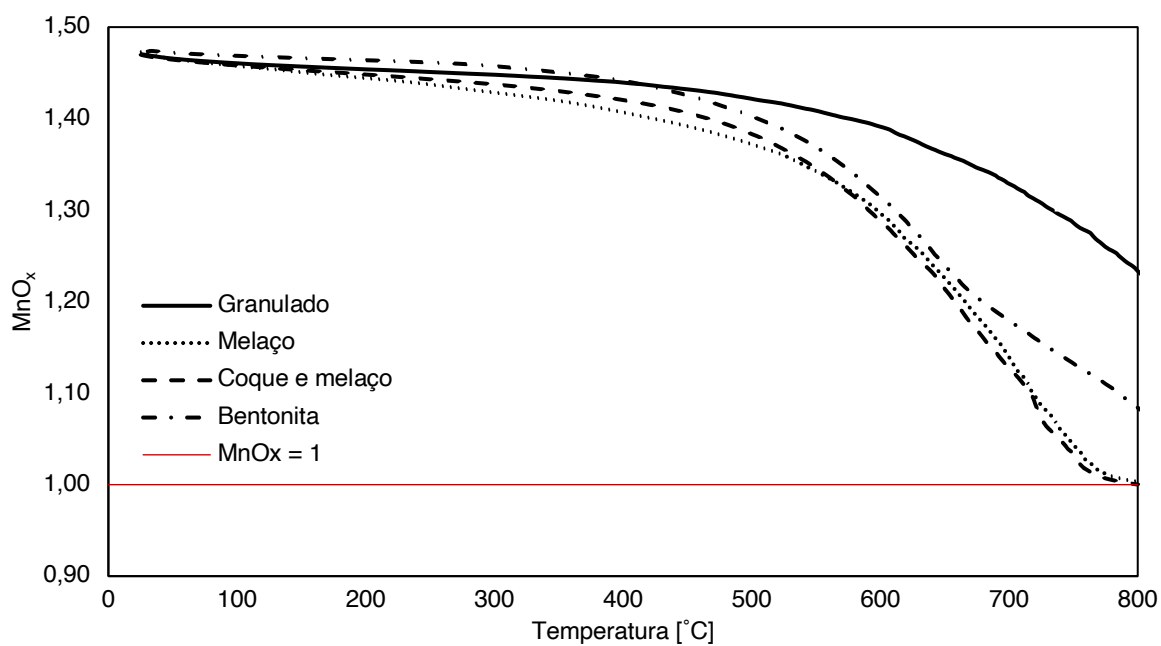


Figura 4-22.  $MnO_x$  versus temperatura para testes com minério Assmang.

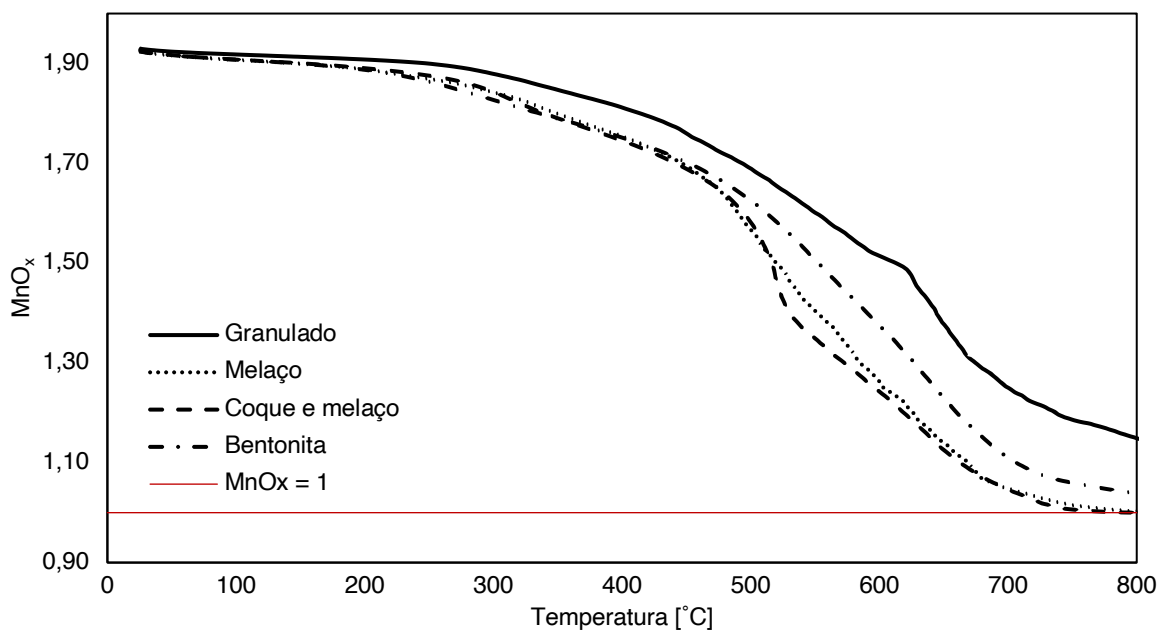


Figura 4-23. MnO<sub>x</sub> versus temperatura para testes com minério Urucum.

Os valores de  $x$  foram calculados através do mesmo método utilizado para o cálculo da perda de massa, ou seja, a abordagem da análise de gás. Nesse método, os valores de  $x$  variavam do valor inicial,  $x_0$ , até o valor de  $x$  final,  $x_f$ . O cálculo referente ao valor instantâneo de  $x$  foi realizado de maneira análoga ao método de cálculo da massa instantânea, conforme exposto no capítulo referente à metodologia.

O formato da curva foi dado pela razão entre a área instantânea,  $A(t_i)$ , e a área total,  $A(t_f)$ , sob a curva de %CO<sub>2</sub>. Essa razão era considerada como sendo o valor de  $x$  no instante  $i$  de interesse. Assim, o caminho que a curva descreve está diretamente relacionado com a quantidade de redução que ocorreu, o que permitiu o cálculo do valor de  $x$  entre as temperaturas iniciais e final dos testes de tratamento térmico. A expressão matemática do argumento apresentado é representada por:

$$x_i = \left(1 - \frac{A(t_i)}{A(t_f)}\right) \cdot (x_0 - x_f) + x_f \quad 4.1$$

Entretanto, os briquetes confeccionados com minério de manganês, coque e melaço sofreram reações de Boudouard, onde não se era possível mensurar  $x$  do MnO<sub>x</sub> adequadamente após temperaturas acima de 800 °C, pois as perturbações na curva de CO<sub>2</sub> dos gases de exaustão não representavam reações de redução. Por isso,

assumiu-se que após 800 °C, o valor de x para briquetes confeccionados com minério e melaço era o mesmo que os briquetes confeccionados com minério coque e melaço.

Além disso, a Figura 4-21, Figura 4-22 e Figura 4-23 mostram que os briquetes confeccionados com melaço estão totalmente reduzidos à 800 °C. Isso não ocorre com briquetes confeccionados com bentonita como ligante e com o minério granulado.

A hipótese apontada para o estágio mais avançado de redução dos briquetes confeccionados com melaço ocorreu devido à decomposição do melaço. A partir da decomposição do melaço, os briquetes possuíam elevada porosidade, o que aumentou drasticamente o contato entre os reagentes responsáveis pelo processo de redução dos aglomerados.

A função da porosidade no processo de redução de aglomerados de materiais ricos em manganês foi previamente mencionado por Tangstad et al. [8], Tangstad [12] e Turkova et al. [9]. Entretanto, de maneira distinta, uma vez que o cimento era utilizado como ligante, permanecendo, em sua maior parte, na composição do aglomerado mesmo após os testes de tratamento térmico. Assim, acreditava-se que a porosidade dos briquetes verdes possuía função chave na quantidade de material a ser reduzida. De qualquer maneira, a influência da porosidade nos processos de redução de aglomerados de óxidos de manganês será mais densamente discutida nas seções subsequentes do trabalho.

#### **4.2.5 Resumo**

Através dos resultados foi revelado que conforme a temperatura foi aumentada, a redução ocorreu progressivamente. Em um certo momento, o aumento da temperatura ocorreu mais intensamente no interior da retorta do que a taxa de aquecimento do forno, o que ocorre devido às reações exotérmicas, principalmente em minérios granulados das matérias-primas. Esse efeito foi notado em maior extensão para as amostras de Comilog, seguidos das amostras de Urucum e Assmang, respectivamente. Outros pesquisadores [8]–[10], [12], [60] também creditaram que a intensidade do efeito ao grau de oxidação dos minerais ricos em manganês. Ou seja, minerais mais oxidados propiciavam maior quantidade de calor liberado devido às reações exotérmicas, que por sua vez, resultava em aumento da temperatura em maior taxa.

Entretanto, quando aglomerados foram testados, o aumento da temperatura, devido as reações exotérmicas, ocorreu em menor intensidade. Isso acabou contrastando com a tendência estabelecida por Pochart *et al.* [10], de que partículas mais finas propiciariam reações de cinética mais rápida o que resultaria em maior liberação de calor. Dessa forma, os briquetes, obtiveram desempenho mais semelhante a materiais grosseiros quando analisamos o perfil de aumento da temperatura devido a reações exotérmicas. Importante observar que essa tendência foi notável no caso de briquetes elaborados com melação, os aglomerados que possuíam bentonita como ligante exibiram perfis semelhantes aos minérios granulados.

A Tabela 4-5 mostra o  $MnO_x$  calculado à 800 °C. A quantidade de oxigênio em excesso remanescente nesse ponto do processo de redução iria acarretar aumento no consumo energético devido à reação de Boudouard e, conseqüentemente, aumentar o consumo de coque.

Tabela 4-5.  $MnO_x$  calculado à 800 °C.

Matéria-prima	<i>Lump</i>	1ª batelada	2ª batelada	3ª batelada
Comilog	1,14	1,00	1,00	1,05
Assmang	1,23	1,00	1,00	1,05
Urucum	1,15	1,00	1,00	1,02

É possível observar que, para briquetes da primeira e segunda batelada à 800 °C, o processo de pré-redução estava finalizado. Isto não ocorreu para os briquetes da terceira batelada (minério e bentonita) e para os minérios granulados. O minério Comilog granulado não havia sido reduzido à  $MnO$ , mesmo após atingir a temperatura de 1100 °C. Podemos apontar que, os briquetes e granulados de todos os materiais, com exceção dos granulados de Comilog, foram totalmente pré-reduzidos ao final do experimento.

Em temperaturas acima de 800 °C, quando a pré-redução já havia sido finalizada para a segunda batelada (minério, coque e melação), os briquetes sofreram reação de Boudouard devido a gaseificação do carbono contido no coque. Isto foi confirmado pelo decréscimo no teor de  $CO_2$  contido nos gases de exaustão, conforme exibido nas Figura 4-18, Figura 4-19 e Figura 4-20. Esses efeitos nos materiais carbonosos no interior do forno foram relatados nos capítulos teóricos, entretanto, não

foram mencionados em estudos anteriores onde o desempenho de aglomerados compósitos foi estudado [11], [56], [57].

Embora o caminho da redução das diferentes matérias-primas tenha sido diversificado, o excesso de oxigênio registrado em briquetes da primeira e segunda bateladas foram similares, uma vez que todos os materiais foram completamente pré-reduzidos à  $MnO$  ao atingir  $800\text{ }^{\circ}C$ . Os briquetes da terceira batelada também se comportaram de maneira similar, uma vez que atingiram valores de  $x$ , a  $800\text{ }^{\circ}C$ , próximos a 1,00 o que indica que a maior parte do  $MnO_2$  foi reduzido a  $MnO$ , quando a temperatura de  $800\text{ }^{\circ}C$  foi atingida no teste de tratamento térmico.

Os minérios granulados Comilog e Urucum, a  $800\text{ }^{\circ}C$ , possuíam valores relativamente similares de  $MnO_x$ . A quantidade de oxigênio remanescente foi 1,14 para o Comilog e 1,15 no caso do Urucum. A elevada quantidade inicial de oxigênio destas matérias-primas, representadas pelo alto valor de  $x$  do  $MnO_x$ , (1,94 e 1,92, respectivamente) indicou que esses dois materiais são compostos principalmente por  $MnO_2$ . A  $800\text{ }^{\circ}C$ , o processo de redução desses materiais estava entre  $Mn_3O_4$  ( $x = 1,33$ ) e  $MnO$  ( $x = 1,00$ ). Entretanto, quando os testes de redução foram finalizados, apenas os granulados de minério do Urucum haviam sido reduzidos completamente, enquanto os de Comilog se encontravam parcialmente reduzidos.

O minério granulado Assmang ingressaram nos testes de tratamento térmico com  $x = 1,47$ , o que corresponde à composição próxima ao  $Mn_2O_3$ . A  $800\text{ }^{\circ}C$ , a quantidade de oxigênio estava entre  $Mn_3O_4$  e  $MnO$ , com  $x = 1,23$ . Como os minérios Comilog e Urucum começaram os testes de tratamento térmico com maior quantidade de oxigênio, a redução começou antes e ocorreu por período mais longo. Tendo em vista que o minério Assmang apresentou menor teor de oxigênio no início dos testes, ou seja, composição referente a  $Mn_2O_3$ , o processo de redução tem sua primeira etapa eliminada, resultando em um início de redução em temperaturas mais altas e menor liberação de calor devido às reações exotérmicas. Estas observações foram realizadas anteriormente por outros estudos que se utilizaram de matérias-primas com teores iniciais de oxigênio diversos [8], [9], [12], [58].

As matérias-primas com maiores teores de oxigênio apresentaram maior reatividade. Isso pôde ser observado a partir da maior reatividade do minério Urucum e Comilog em relação ao Assmang, tendência também apontada por outros autores

[8], [9], [12], [58]. Em geral, a reatividade também pode ser ranqueada pela forma que se encontra o material que está sendo reduzido, do mais reativo para com menor reatividade, conforme segue: briquetes de minério e melaço; briquetes de minério, coque e melaço; briquetes de minério e bentonita e; minério granulado.

Como previamente mencionado, o excesso de oxigênio após a temperatura de 800°C não seria reduzido diretamente pelo gás CO. Isto significa que se considera que qualquer excesso de oxigênio em temperatura mais alta seria removido através da gaseificação do carbono, como descrito no Capítulo 2. Essas convenções resultariam em maior consumo de carbono na redução em materiais que não são completamente pré-reduzidos à MnO à 800 °C. A Tabela 4-6 mostra o consumo de carbono que cada material acarretaria por tonelada de manganês associada ao minério.

Tabela 4-6. Consumo teórico de carbono por tonelada de manganês nas matérias-primas a partir da zona onde a reação de Boudouard está ativa ( $T > 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

Material	Tipo	MnO <sub>x</sub> valor à 800°C	Carbono, kg/ton de Mn
Comilog	G	1,14	249,4
	1 <sup>a</sup>	1,00	218,0
	2 <sup>a</sup>	1,00	0,0
	3 <sup>a</sup>	1,05	229,3
Assmang	G	1,23	268,6
	1 <sup>a</sup>	1,00	218,0
	2 <sup>a</sup>	1,00	0,0
	3 <sup>a</sup>	1,05	229,3
Urucum	G	1,15	251,2
	1 <sup>a</sup>	1,00	218,0
	2 <sup>a</sup>	1,00	0,0
	3 <sup>a</sup>	1,02	222,8

Embora os minérios granulados de Comilog e Urucum começassem o processo de redução com maior teor de oxigênio, a alta reatividade desses minérios conduz ao menor consumo de carbono. Por isso, o minério Assmang resultaria em maior consumo de carbono devido à sua baixa reatividade.

Os briquetes da primeira batelada (minério e melaço) foram completamente pré-reduzidos quando atingiram 800 °C e, por isso, não demandariam carbono além do necessário para concretizar a redução de MnO à Mn metálico na região do leito de coque. Essas matérias-primas também contribuiriam positivamente para o balanço

energético do forno, tendo em vista que todo o processo de pré-redução acarretaria liberação de energia devido às reações exotérmicas.

Os briquetes da segunda batelada, confeccionados com minérios de manganês, material carbonoso e melão, não demandariam qualquer carbono extra, tendo em vista que todo o carbono demandado estaria presente na composição do aglomerado. Inclusive, essa batelada de briquetes poderia fornecer carbono à zona do leito de coque para a reação de redução do  $MnO$  à  $Mn$  metálico, tendo em vista a presença de carbono no interior do aglomerado.

Os briquetes da terceira batelada (minério e bentonita), apresentaram comportamento bastante similar aos dos briquetes da primeira e segunda, porém, com menor reatividade, o que demandaria mais carbono que a primeira batelada e menos que os granulados. É também notável que as consequências do tipo de ligante foram de maior relevância, inclusive, quando comparados com diferentes materiais utilizados na composição dos briquetes.

É possível afirmar que, do ponto de vista do processo industrial de produção de ferroligas de manganês, briquetes da segunda batelada (minério, coque e melão) proporcionariam os efeitos mais benéficos em termos de consumo energético e de carbono. Os briquetes da primeira batelada (minério e melão) também resultariam em efeito positivo à operação do forno, uma vez que não demandariam consumo extra de carbono, sendo também interessante do ponto de vista do balanço energético do forno. Toda a pré-redução destes briquetes ocorreria abaixo de  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  resultando em intensa liberação de calor, especialmente para os aglomerados confeccionados com minério Comilog e Urucum. O uso de briquetes da terceira batelada (minério e bentonite) apresentaria perda de desempenho em relação aos briquetes da primeira e segunda batelada, o que aumentaria o consumo energético e de carbono.

Além disso, o uso de minérios granulados apresentaria o pior desempenho dentre os materiais testados no procedimento experimental e, por isso, resultaria em maior consumo energético e de carbono. Entre as matérias-primas testadas, o minério Assmang apresentou menor reatividade e, conseqüentemente, maior consumo teórico de carbono.

Os efeitos benéficos, em relação ao consumo energético de carbono, da utilização de briquetes compostos por finos de matérias-primas ricas em manganês



foram apontados por diversos pesquisadores [8], [9], [12], [56]. Entretanto, como mencionado por Faria *et al.* [58] e Dmitriev *et al.* [60], o uso de minérios de alta reatividade pode também acarretar em problemas operacionais como dificuldade no controle da temperatura da carga e dos gases de exaustão.

### 4.3 TESTES EM BRIQUETES ANTES E APÓS TESTES DE PRÉ-REDUÇÃO

Essa seção tem como objetivo discutir resultados obtidos testes realizados em briquetes verdes e briquetes após os testes de pré-redução. Além disso, relações nas propriedades entre si bem como relações entre as propriedades e o comportamento dos materiais nos testes de pré-redução são realizados.

#### 4.3.1 Testes de porosidade

Os resultados de porosidade estão seccionados em três partes: minério granulado, briquetes verdes e briquetes após os testes de pré-redução. Esses resultados foram retratados em três diferentes gráficos ou tabelas. Os gráficos e tabelas possuem o objetivo de retratar os resultados de maneira mais clara, entretanto, no ANEXO E a planilha de dados completa é mostrada juntamente com o desvio padrão de cada medida.

A Tabela 4-7 mostra valores de porosidade dos minérios granulados. A elevada porosidade consistiu na principal característica dessas matérias-primas, sendo que o minério Comilog possuiu maior porosidade, seguido pelo Urucum e Assmang, respectivamente.

Tabela 4-7. Resultado dos testes de porosidade dos minérios *lump* [%].

Comilog	Assmang	Urucum
22,5	5,3	17,5

A Figura 4-24 exhibe a porosidade dos briquetes verdes. Para analisá-los é importante considerar que os briquetes possuem a porosidade natural do material particulado que o compõe, além da porosidade causada pelos espaços vazios presentes entre as partículas que não foram preenchidos pelo ligante. No caso do

melaço, o ligante líquido tende a obstruir esses vazios, diminuindo a porosidade dos aglomerados em relação aos materiais granulados.

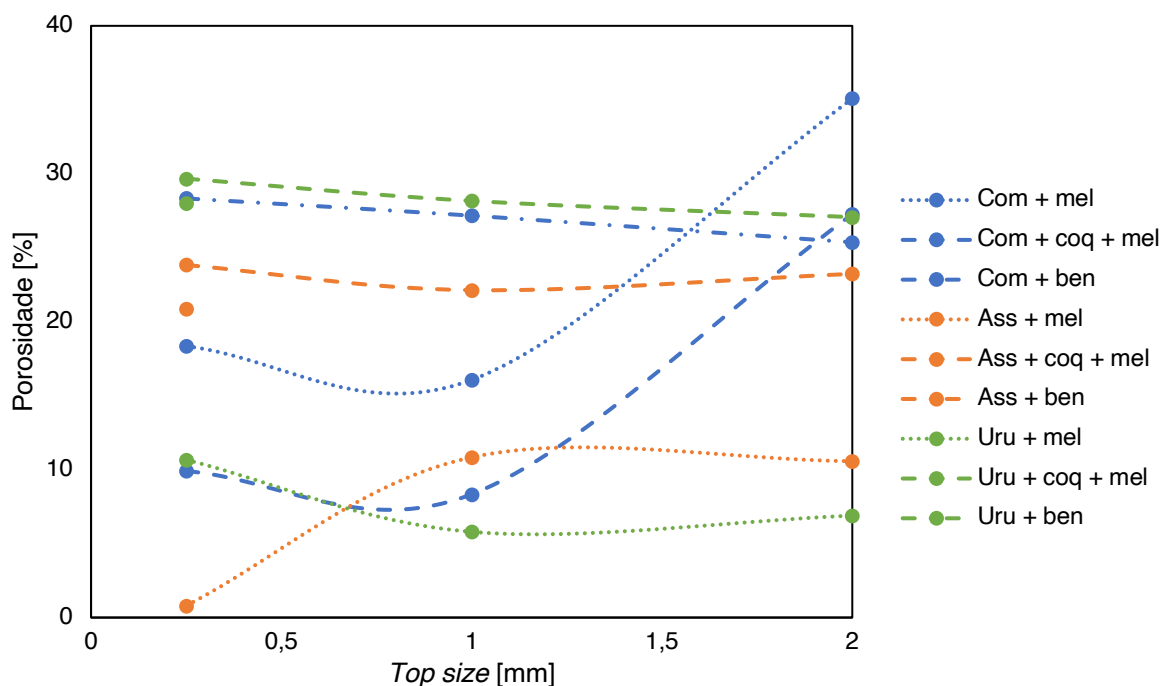


Figura 4-24. Porosidade em briquetes verdes.

Os briquetes confeccionados com Assmang e Urucum apresentaram valores de porosidade mais estáveis com a mudança do *top size* do minério. Entretanto, os briquetes confeccionados com minério Assmang de granulometria mais fina (< 0,250 mm) possuíam um valor de porosidade baixo o que poderia ser explicado pela maior quantidade de melaço utilizado especificamente nesse teste. Os briquetes de Assmang cujo *topsize* era 0,250 mm possuíam percentual de melaço de 10 %, já os briquetes elaborados com tamanho de partícula menor 1,0 mm e 2,0 mm utilizavam de 5 % de ligante. Isso ratifica a hipótese anteriormente enunciada de que os ligantes obstruíram os poros dos aglomerados.

Baixos valores de porosidade das matérias-primas resultaram em menores áreas superficiais. Como resultado, mais baixas concentrações de ligantes foram demandadas para recobrir as interfaces entre as partículas e o excesso de ligante presente na amostras de Assmang (< 0,250 mm) e melaço, conferiu aspecto de molhado (fosco), como retratado na Figura 4-25. Quanto ao minério Assmang, com *top sizes* maiores do que o mais fino (ou seja, < 1,0 mm e < 2,00 mm) a mistura de briquetagem tornou-se um material com aspecto de líquido viscoso. Esse material,

com características de uma polpa com elevado percentual de sólidos, tornou a operação de produção dos briquetes inviável. Isso resultou na decisão de mudança do percentual de melaço em grande parte das bateladas de briquetes produzidos com minério Assmang e em menor extensão para o minério do Urucum, como mencionado no procedimento experimental.

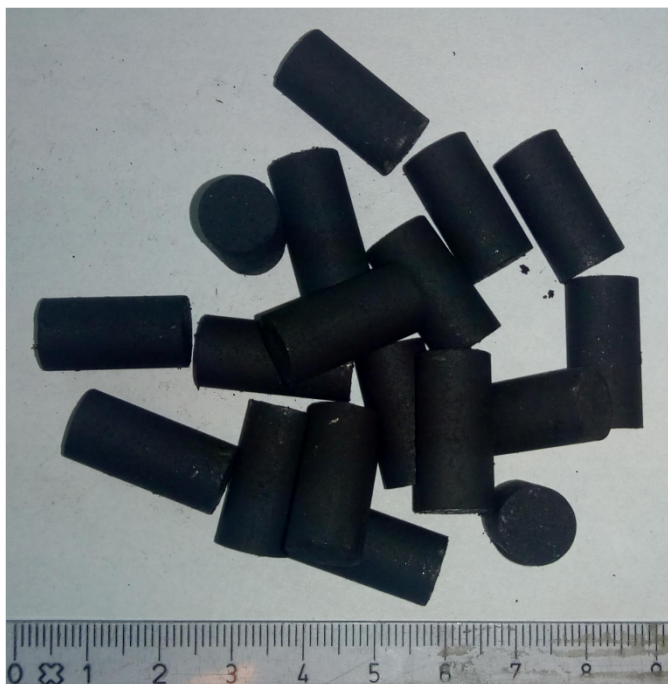


Figura 4-25. Aspecto fosco de briquetes de Assmang (< 0,250 mm) e melaço.

O aumento da porosidade ocorrido nas amostras de Comilog da primeira e segunda batelada de briquetes pode ser explicado pelo hipotético aumento do volume dos poros, uma vez que partículas maiores tendem a possuir maior volume disponível para absorção de ligante. Por isso, uma maior quantidade de melaço seria necessária para que os poros das partículas fossem preenchidos. Com a maior parte do melaço sendo empregada no preenchimento de poros das partículas, menos melaço esteve disponível para obstruir os poros entre as partículas, resultando em maior porosidade dos briquetes.

A porosidade de briquetes, após sofrerem tratamento térmico, é mostrada na Figura 4-26. A principal tendência foi a elevada porosidade para briquetes confeccionados com minério, coque e melaço. Isso foi consistente com o esperado, tendo em vista que a decomposição do ligante, a maior porosidade natural do coque e o consumo do coque através da reação de Boudouard colaboraram positivamente

para o aumento da porosidade nesses aglomerados. Por isso, o contraste apresentados entre valores da primeira (minério e melaço) e segunda (minério, coque e melaço) batelada.

A terceira batelada de briquetes resultou em menores valores de porosidade para os minérios Comilog e Assmang. Esses resultados podem ser creditados pela não decomposição dos ligantes, sem a promoção dos vazios anteriormente mencionados. É importante observar que essa tendência não foi seguida para o caso do minério Urucum.

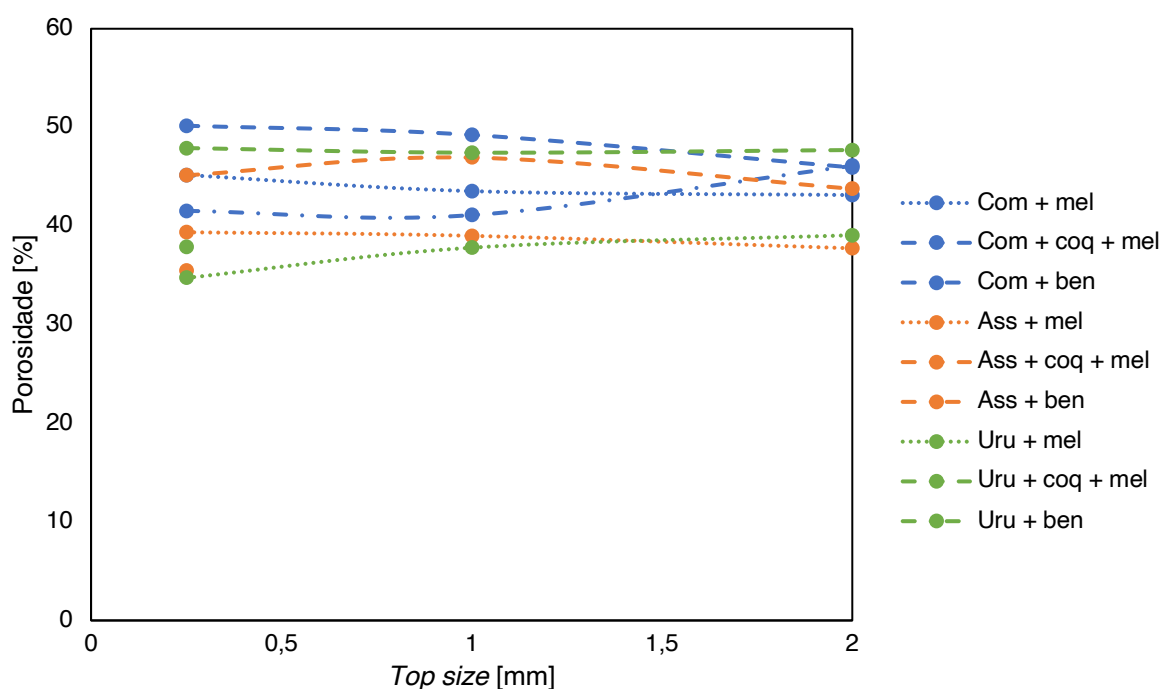


Figura 4-26. Porosidade em briquetes após testes de tratamento térmico.

#### 4.3.2 Impacto da porosidade nos testes de pré-redução

A Figura 4-27 revelou a variação da porosidade em relação ao valor de  $x$  do  $MnO_x$ . A porosidade dos briquetes da primeira e segunda batelada foi considerada como sendo a porosidade dos briquetes após o tratamento térmico, uma vez que a porosidade dos briquetes verdes foi quase nula devido à presença do melaço que ocupava os poros e vazios entre as partículas. Entretanto, como estudado por Flores *et al.* [55] o melaço é decomposto a temperaturas de cerca de 200 °C. Por isso, assume-se que a porosidade adicional, mencionada por Turkova *et al.* [9], criada pela remoção de água estrutural,  $CO_2$  de carbonatos e redução de óxidos é desprezível quando comparada com a porosidade criada pela decomposição do melaço.

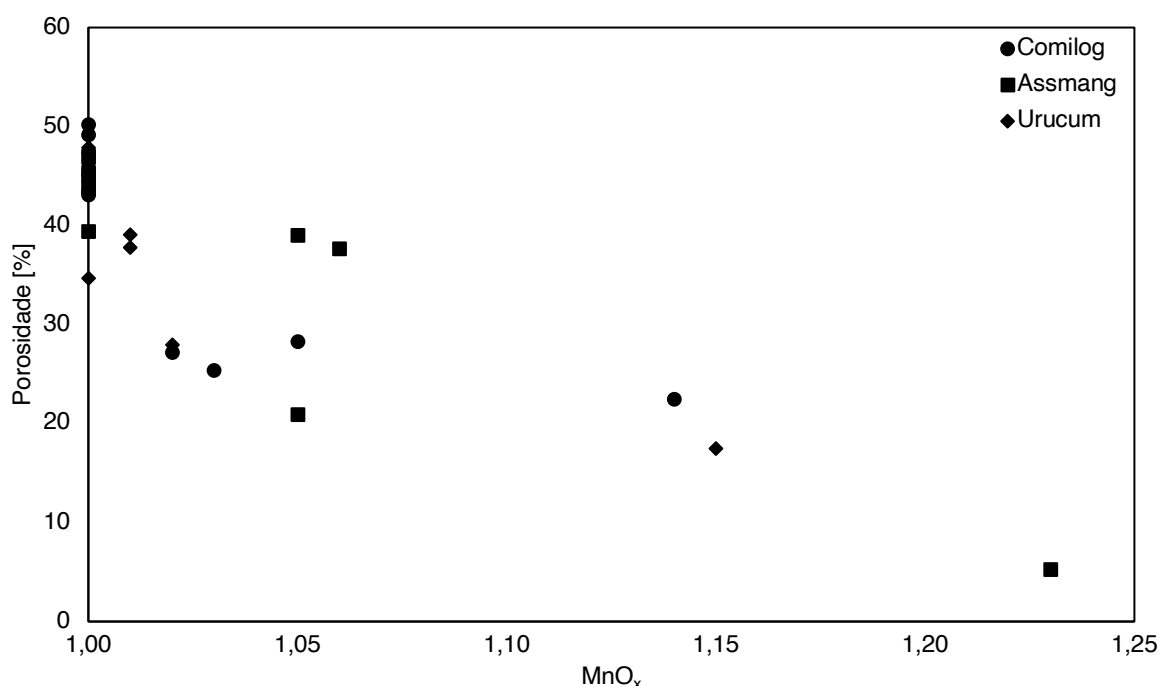


Figura 4-27. Variação da porosidade em relação ao x do  $MnO_x$  à 800 °C.

Os resultados apresentados na Figura 4-27 mostraram a relação entre a porosidade e o excesso de oxigênio na temperatura onde a reação de Boudouard ocorre. Os resultados apontaram que a elevada porosidade conduz a menores teores de oxigênio à 800 °C, o que está de acordo com os achados de outros estudos [8], [9], [12], [14], [58].

Creditou-se como fator determinante para a maior taxa de reação a maior facilidade de difusão dos reagentes (CO) para a frente de reação e a difusão dos produtos ( $CO_2$ ) a partir da frente de reação. De acordo com esta hipótese, quanto mais poroso o material, maior a facilidade de se manter o fluxo paralelo de reagentes e produtos e, por consequência, garantir reagentes suficientes para finalização do processo de pré-redução. Portanto, o que pode ter conduzido a uma fração não reagida de minério Comilog granulado foi o fechamento de poros por sinterização como descrito previamente por Elliot e Barati [14].

### 4.3.3 Testes de resistência à compressão

Essa seção irá descrever os resultados dos testes de resistência à compressão de briquetes verdes e briquetes após os testes de pré-redução. Os gráficos desta seção possuem o objetivo de exibir os resultados em uma abordagem mais focada

em realçar as características mais marcantes apresentadas, entretanto, o ANEXO F mostra o conjunto completo de resultados com valores exatos e desvio padrão de cada medida.

A Figura 4-28 evidenciou a dependência da resistência à compressão à quantidade de ligante em testes realizados com minério Comilog. Foi possível observar que os maiores valores de resistência à compressão foram obtidos com 10 % de melaço. A escolha do uso nos briquetes de 10 % de ligante como padrão para os briquetes elaborados com minério e minério e coque foi baseada nesses testes exploratórios. Além disso, notou-se que os briquetes confeccionados com maiores *top sizes* nas matérias-primas resultam em menor resistência à compressão, que também é uma tendência que será apresentada nos outros testes que serão abordados mais adiante nesta seção.

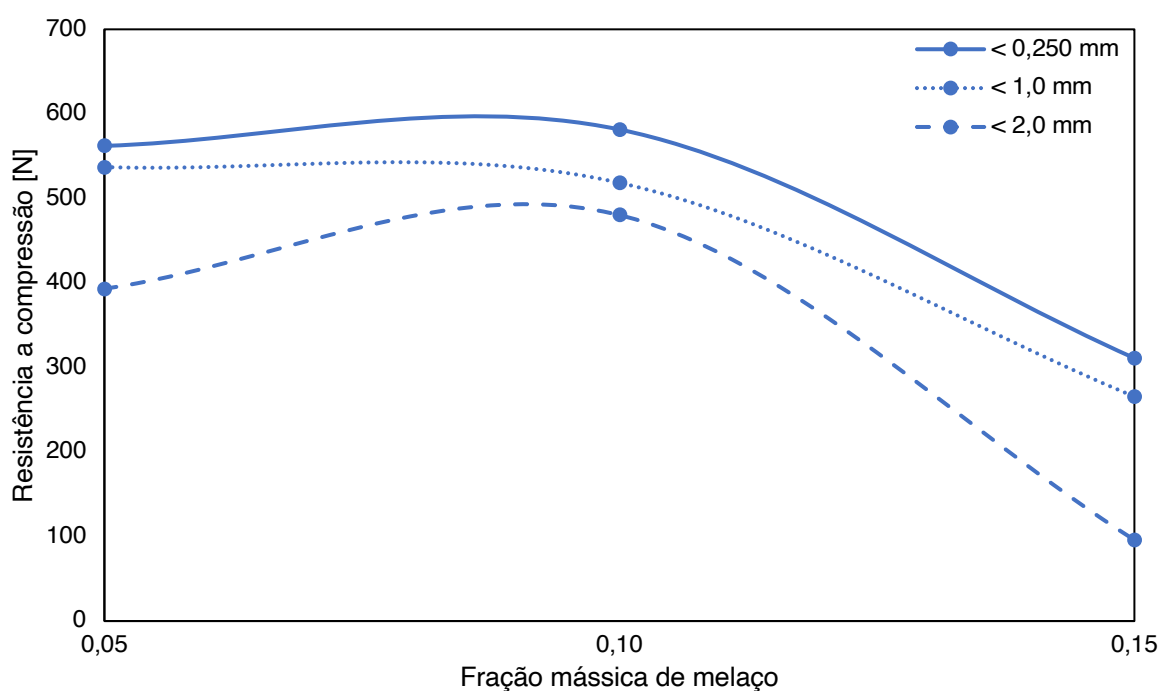


Figura 4-28. Dependência da resistência a compressão em relação à quantidade de melaço em briquetes de minério Comilog.

A resistência dos briquetes confeccionados com ligantes orgânicos, como melaço, foi previamente explicada por outros autores em função das forças de van der Waals que eram maximizadas pela habilidade que alguns ligantes possuíam de reagir com íons da superfície das partículas [56], [69]. A resistência mecânica dos briquetes também era elevada pelo aumento da quantidade de ligante, o que foi também notado através do procedimento experimental, entretanto, esse aumento foi observado até o

limite onde os aglomerados adquiriam aspecto excessivamente úmido. Como exposto por de Carvalho e Brink [49] o material é considerado excessivamente úmido quando, ao invés de pontes de ligante conectando partículas, há um filme fino agindo como matriz para as partículas.

Um aumento adicional nas forças de van de Waals poderia ser alcançado se o material aglomerado possuir poros, fraturas e clivagens em sua superfície, tendo em vista que esses defeitos facilitam a ocorrência de pontes de ligação entre as partículas [65]. Estas observações foram previamente feitas por outros autores e podem explicar o aumento da resistência à compressão de briquetes confeccionados com melaço até o percentual de 10 % e seu decréscimo com 15 % de ligante.

A Figura 4-29 revelou a dependência da resistência à compressão à matéria-prima e ao tempo de armazenamento dos aglomerados. É possível afirmar que houve elevação da resistência à compressão em relação com o aumento do tempo de armazenamento onde o melaço era utilizado como ligante. Os valores de resistência à compressão oscilaram de 100N a uma semana de armazenamento até 6500 N a 4 semanas.

Habitualmente, quanto maior foi o tempo de armazenamento, maior a resistência à compressão. Isso demonstrou que, para os briquetes testados, algum mecanismo de cura deve ocorrer, como cristalização do açúcar presente no melaço, o que poderia explicar o aumento da resistência à compressão devido ao maior tempo de armazenamento como apontado por Hebeda [52].

Novamente, a tendência de maiores tamanhos de partícula possuírem menor resistência à compressão foi observada, porém, isto não ocorreu para todas as amostras. Além disso, os briquetes de minério Assmang cujo *top size* era de 0,250 mm, apresentaram menor resistência a compressão que briquetes desse material com maiores *top sizes*. Os resultados agrupados (Figura 4-29, inferior direito) mostram que briquetes compostos por minério Assmang possuem maior resistência a compressão, seguidos de minério Urucum e Comilog, respectivamente.

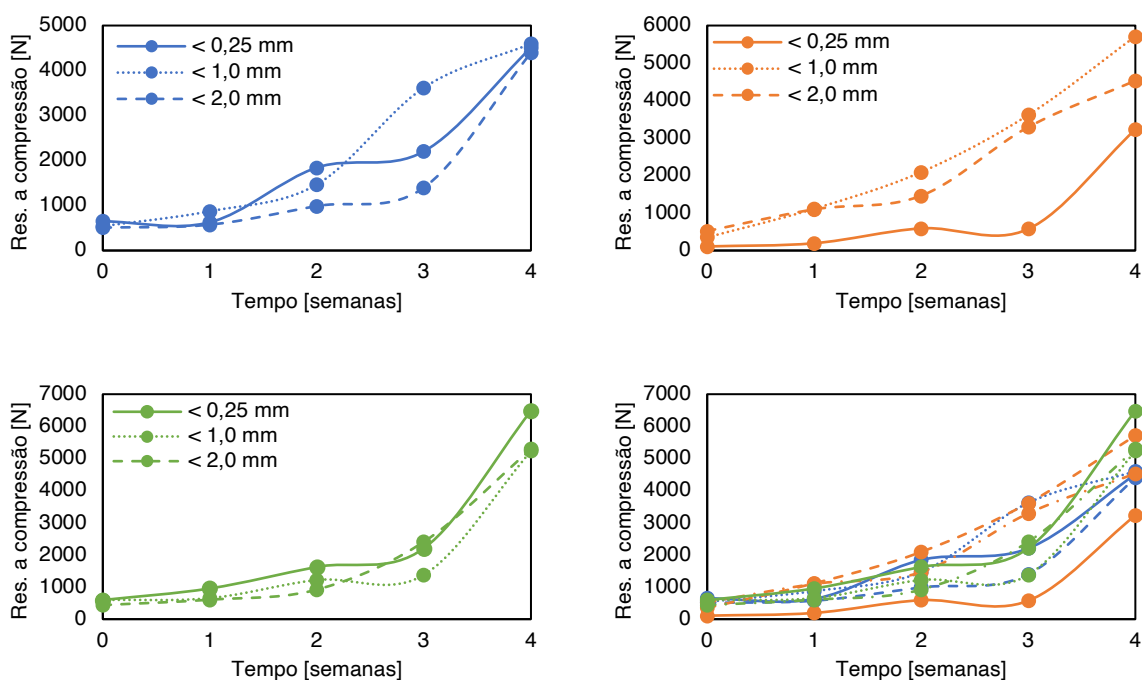


Figura 4-29. Dependência da resistência a compressão ao tempo de armazenamento para briquetes de minério e melaço. Superior esquerdo: minério Comilog; Superior direito: minério Assmang; Inferior esquerdo: minério Urucum e; Inferior direito: gráficos de resistência a compressão agrupados, Comilog – azul, Assmang – laranja e Urucum – verde.

Embora By [63] tenha reportado que o tempo de armazenamento não afeta (ou afeta negativamente), os resultados conduzem à conclusões contrastantes. Não obstante, Sah e Dutta [66] reportaram que briquetes constituídos de minério, cal extinto e melaço aumentaram a resistência à compressão devido ao aumento do tempo de armazenamento. Os autores também afirmaram que pontes formadas por absorção de  $\text{CO}_2$  pelo  $\text{CaO}$  podem ser a explicação para o aumento da resistência à compressão. Entretanto, devido a inexistência de  $\text{CaO}$  nos briquetes da primeira e segunda bateladas, o aumento de resistência à compressão observado através do procedimento experimental pode ser creditado à cristalização de açúcares remanescentes presentes na composição do melaço [53]. As condições ótimas para cristalização de açúcares presentes no melaço são: baixo percentual de água, baixas temperaturas e longos períodos de cristalização.

Com intuito de comparar as diversas bateladas entre si, amostras de briquetes verdes foram produzidas e testadas após uma semana de armazenamento. Os resultados desses testes estão retratados na Figura 4-30.



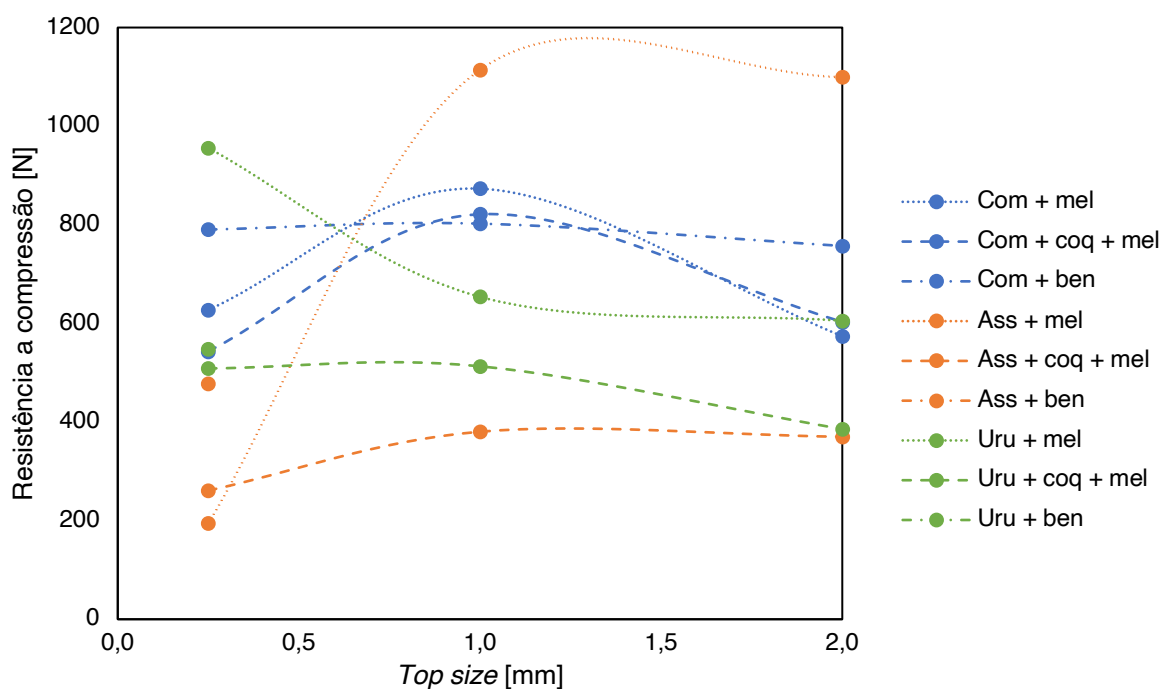


Figura 4-30. Resistência a compressão em briquetes verdes para as três diferentes bateladas de briquetes, os testes foram realizados após uma semana de armazenamento.

Os briquetes da primeira batelada (minério e melão) obtiveram maiores valores de resistência à compressão, seguidos da terceira batelada (minério e bentonita). Conseqüentemente, os aglomerados da segunda batelada, confeccionados com minério, coque e melão, obtiveram os valores mais baixos de resistência à compressão. Não obstante, para minério Comilog, briquetes com *top size* de 1,0 mm obtiveram melhores resultados que a terceira batelada. Briquetes confeccionados com bentonita apresentaram menor dependência do *top size*, apresentando valores similares de resistência à compressão para os diversos *top sizes*. A mesma tendência não pode ser observada para aglomerados confeccionados com minério Assmang e Urucum, tendo em vista que apenas briquetes cujo *top size* era 0,250 mm foram produzidos e testados.

A hipótese apontada para os maiores valores de resistência à compressão do minério Assmang foi a menor porosidade desses materiais. A distribuição granulométrica foi outro fator apontado como importante, tendo em vista que, o minério Assmang possui distribuição granulométrica mais fina entre as matérias-primas (como mostrado na Figura 3-2). Tais minérios possuíam distribuição de tamanhos de partículas bastante similares. Adicionalmente, a área superficial, juntamente com a quantidade de ligante, pode contribuir para os resultados de

resistência à compressão de briquetes verdes, pois o excesso de ligante, como comentado anteriormente para briquetes de minério Assmang ( $< 0,250$  mm) e melaço, diminui drasticamente os valores de resistência à compressão.

Após os testes de tratamento térmico, três briquetes de cada teste foram amostrados e testados quanto à resistência à compressão. A Figura 4-31 exibiu esses resultados. A tendência geral foi a redução dos valores da resistência à compressão em relação à resistência dos briquetes verdes.

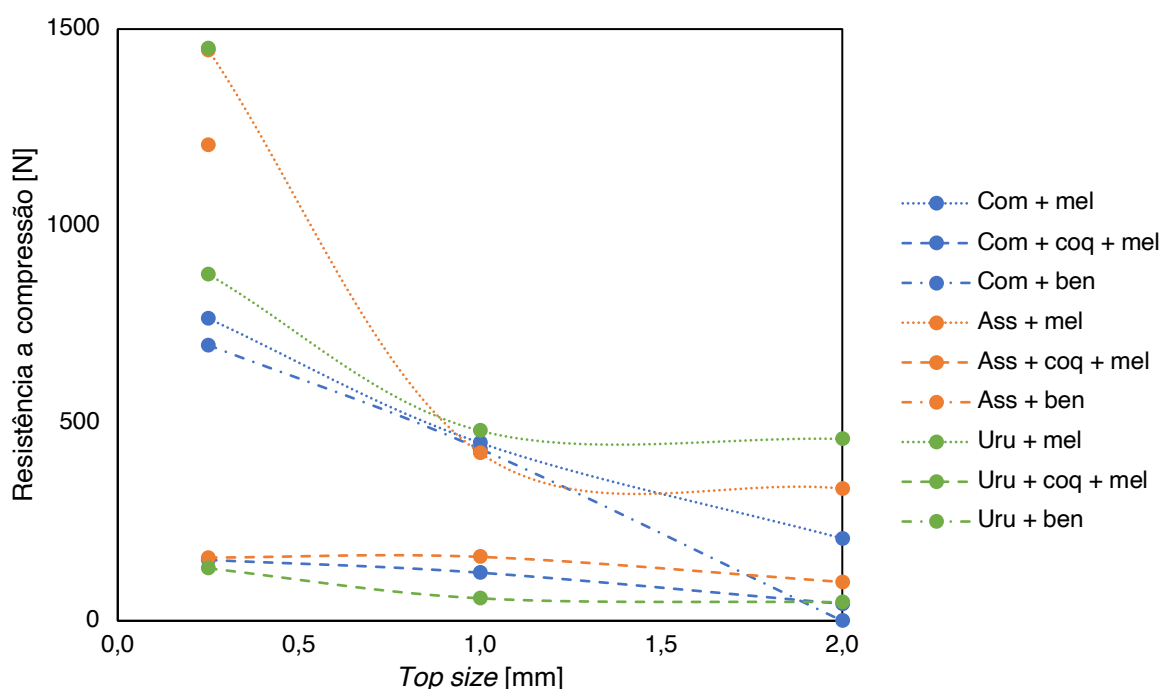


Figura 4-31. Resultados de resistência a compressão de briquetes após testes de tratamento térmico.

Os briquetes de minério, coque e melaço exibiram valores similares e baixos de resistência à compressão. Novamente, os briquetes de minério Assmang obtiveram o melhor desempenho seguidos por Urucum e Comilog, respectivamente. Os briquetes confeccionados com materiais mais grosseiros apresentaram menor redução de resistência em relação aos de menor *top sizes* ( $< 0,250$  mm).

Não havia briquetes Comilog e bentonita, cujo *top size* era 2,0 mm, que apresentava geometria testável, que consistia em duas faces paralelas e com formato original. Por isso, foi definido como zero o valor da resistência à compressão dessa batelada de briquetes.

Embora o comportamento geral foi de redução da resistência à compressão dos briquetes após o tratamento térmico, algumas amostras demonstraram um

resultado oposto, o que acreditamos ser uma consequência da sinterização. O mesmo efeito de aumento na resistência mecânica em briquetes após tratamento térmico foi observado também para outras amostras (especialmente as de *top size* 0,250 mm), entretanto, não foi possível se observar este efeito visualmente.

#### 4.3.4 Porosidade e resistência a compressão

A Figura 4-32 revelou a relação entre porosidade e resistência à compressão em briquetes. O efeito negativo da porosidade na resistência à compressão de aglomerados foi observado por outros autores [66], [67], [72]. Em geral, os autores afirmavam que os vazios no interior da estrutura dos aglomerados agiriam como concentradores de tensões, o que resultaria em picos locais de tensão por onde as trincas se propagariam e os aglomerados seriam fraturados.

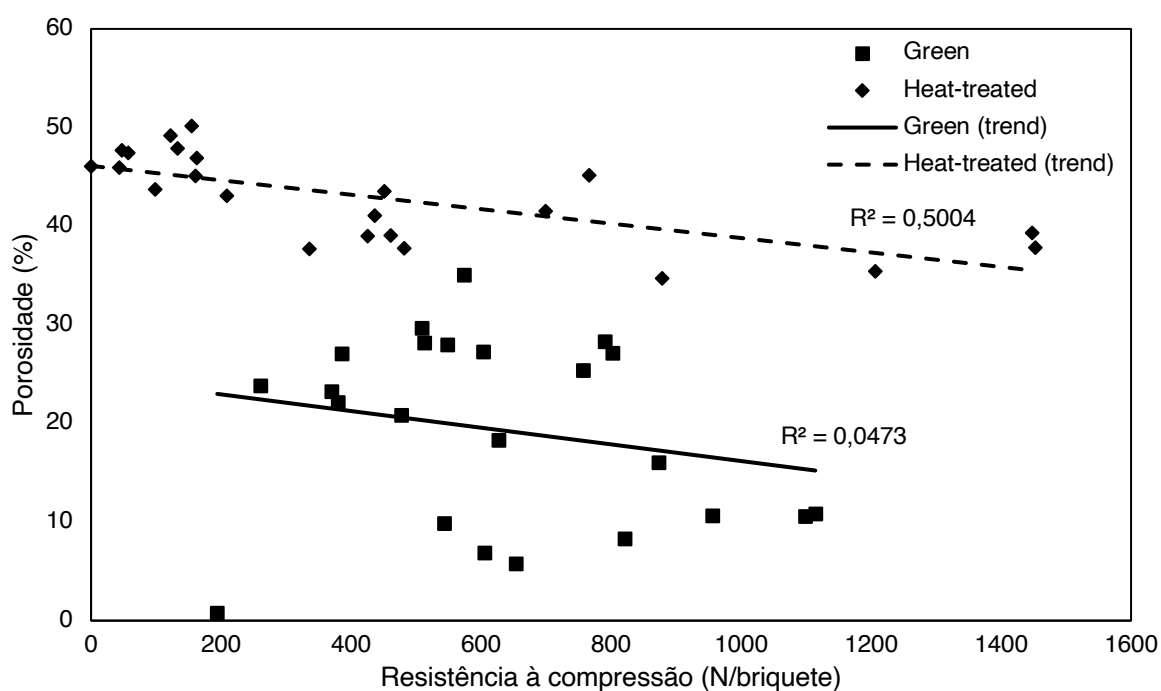


Figura 4-32. Relação entre resistência à compressão e porosidade.

O processo de briquetagem baseia-se na densificação de um material pulverizado com intuito de obter um briquete do mesmo material, mas com tamanho e formato de partícula adequado à sua aplicação. Para se atingir a maior densidade possível, a pressão imprimida na massa a ser densificada precisa ser alta o suficiente para evitar a existência de poros no interior do aglomerado, porém não pode ser demasiadamente elevada ao ponto em que, o atrito entre o briquete e a matriz que o

confeccione, cause fraturas superficiais no produto [63], [68]. Um dos parâmetros que pode melhorar a capacidade de densificação de materiais sólidos é a presença de finos que ocupariam os vazios entre as partículas de maior tamanho além de deixarem, naturalmente, menos espaços entre si [68]–[70]. Isso explica a razão dos briquetes de menor *top size* obterem valores mais elevados de resistência a compressão.

Entretanto, os dados não retratam a relação observada por outros pesquisadores. Através do procedimento experimental, foi observado que a porosidade possui uma correlação fraca em relação à resistência à compressão, para o caso dos briquetes verdes. No caso de briquetes avaliados após os testes de pré-redução, há correlação moderada entre porosidade e resistência à compressão. As hipóteses mais consistentes para os resultados obtidos são atribuídas a não homogeneidade no tamanho de partícula além da distribuição heterogênea do ligante no aglomerado, o que pode ter causado o comportamento errático dos aglomerados sob esforços compressivos.

#### 4.3.5 Testes de desgaste ao aquecimento

Os testes de desgaste ao aquecimento foram realizados logo após os testes de pré-redução dos minérios granulados e briquetes. Os resultados são exibidos na Tabela 4-8.

Tabela 4-8. Resultado dos testes de crepitação dos *lumps* dos minérios [%].

Comilog	Assmang	Urucum
72,95	67,62	57,84

Já a Figura 4-33 exhibe os resultados dos testes de desgaste ao aquecimento em briquetes. Foi observado que os briquetes produzem uma quantidade menor de finos após aquecimento, quando comparados com minério granulado.

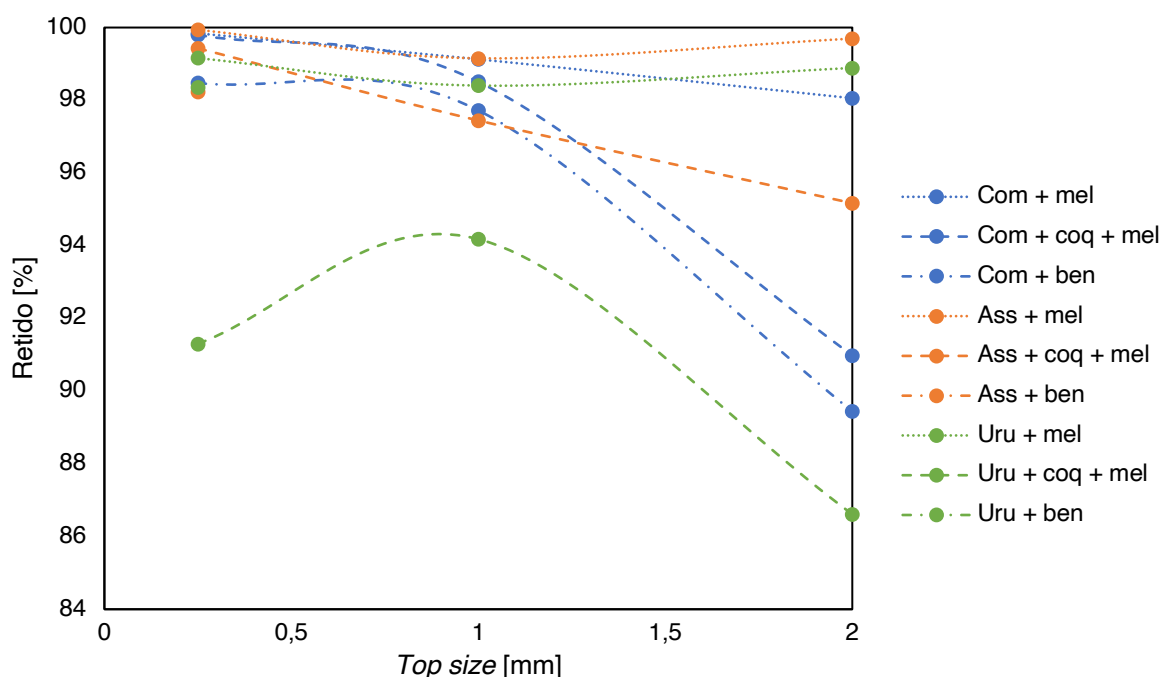


Figura 4-33. Desgaste ao aquecimento dos briquetes após tratamento térmico.

Como tendência geral, os briquetes confeccionados com minério, coque e melaço apresentaram os piores desempenhos. Os aglomerados de minério e melaço apresentaram os melhores resultados, mantendo seu formato e tamanho de partículas, ou seja, menor resistência de desgaste ao aquecimento.

Além disso, os briquetes com menores *top sizes* apresentaram os melhores resultados. Os briquetes de bentonita apresentaram resultados similares aos dos briquetes compostos por minério e melaço, com exceção dos briquetes compostos de minério Urucum, que apresentaram maior degradação às temperaturas testadas. Para os briquetes confeccionados com minério e bentonita, o efeito negativo do aumento do *top size* também foi notado.

#### 4.3.6 Tratamento térmico e resistência a compressão

Como mostrado na seção destinada a discussão dos resultados de resistência ao aquecimento, após os testes de tratamento térmico os briquetes mantiveram os formatos originais. O mesmo resultado foi obtido por Flores *et al.* [55]. Entretanto, como não havia uma fase ligante, como os carvões coqueificáveis, no caso de Flores *et al.* [55] e Somerville *et al.* [67], houve um elevado decréscimo na resistência à compressão dos aglomerados após os testes de tratamento térmico.

O mesmo fenômeno foi previamente observado por Sah e Dutta [66]. Os autores consideraram o aumento da porosidade na estrutura interna dos briquetes como principal razão para este comportamento. Também é importante considerar que os gases (produtos do processo de pré-redução), podem ter gerado pressão interna na estrutura dos briquetes, que podem ter causado fissuras e fraturas, diminuindo assim a resistência à compressão dos aglomerados.

A resistência à compressão de algumas amostras diminuiu com menor intensidade, o que pode ter ocorrido devido à sinterização das partículas, conforme observado nas micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura. Entretanto, mesmo com sinterização, os briquetes da segunda batelada (minério, coque e melaço) apresentaram intensa perda de resistência à compressão devido ao tratamento térmico. Acreditamos que isto tenha ocorrido devido a rede de partículas de coque, que diminuiu os pontos de contatos entre as partículas de minério (de maneira análoga à observada por Somerville et al. [67]), o que não permitiu a sinterização efetiva em longas distâncias.

O uso de bentonita como ligante se provou uma alternativa interessante para propriedades mecânicas em altas temperatura, o que era esperado a partir da observação de Singh *et al.* [64]. Os maiores valores de resistência à compressão alcançados pelos briquetes da terceira batelada podem ser creditados ao aumento da sinterização, ocasionada pela formação de uma fase de menor ponto de fusão (como previamente discutido) que agiu como fase ligante de maneira semelhante à reportada por outros estudos [55], [67], [68].

Entretanto, é importante destacar, que as medidas efetuadas nos briquetes foram realizadas após resfriamento dos aglomerados. Essas condições foram contrastantes em relação às do aglomerado no interior do FEAS. Essas observações indicaram que esses materiais sofrem fusão em temperaturas mais baixas, o que resultaria em amolecimento dos briquetes em temperaturas mais baixas. Esse efeito não foi necessariamente considerado negativo. Outros autores mencionaram a importância de que a fusão ocorra logo após a finalização da pré-redução [8], [9], [60].

## 5 CONCLUSÃO

Os briquetes confeccionados com minério de manganês foram produzidos e reduzidos com sucesso. Com intuito de medir a perda de massa dos aglomerados e compará-la aos demais materiais testados, a análise de gás foi utilizada para melhor interpretação dos resultados, considerando apenas a redução, excluindo a decomposição do ligante.

Os briquetes reduzem mais rápido que minérios granulados do mesmo material. Dentre os briquetes, o uso de melaço como ligante, resulta em melhores desempenhos entre os briquetes. Credita-se isso à maior porosidade dos briquetes e menor tamanho de partícula dos materiais que compõem os aglomerados, o que propicia maior reatividade.

Os briquetes compósitos, feitos com minério de manganês, coque e melaço, possuem desempenho, quanto à redução, semelhante aos briquetes de minério e melaço. A presença de carbono não influencia na pré-redução dos minérios de manganês, mas representam uma alternativa para o carregamento de finos de materiais carbonosos, o que diminui o consumo de coque e energia do processo.

A porosidade está fortemente relacionada à cinética de redução. Sendo a porosidade dos briquetes mais elevada que as dos minérios granulados, esse fator impacta fortemente o processo de redução. A porosidade é mais relevante em briquetes confeccionados com melaço, tendo em vista que o processo de redução começa após a decomposição do melaço.

A composição química típica dos briquetes ao fim da pré-redução é de óxidos constituídos de uma solução sólida de manganês e ferro de fórmula química  $(Mn,Fe)O$ . Os briquetes elaborados com bentonita apresentam evidências de sinterização, explicado por composições locais de pontos de fusão mais baixos que os das condições de teste, que promovem fusão incipiente do material.

Em relação à resistência à compressão dos briquetes, existe um teor ótimo de melaço para cada matéria-prima. Baixas quantidades podem acarretar excessiva desagregação. Altos teores impedem a formação de um aglomerado devidos à formação de um material pastoso, com aspecto de excessivamente úmido.

A resistência a compressão de briquetes onde melaço foi utilizado como ligante é dependente do tempo de estocagem: quanto maior o tempo maior a resistência à compressão. A adição de coque a este tipo de aglomerado confere menor resistência à compressão tanto em briquetes verdes quanto em aglomerados após os testes de pré-redução. Briquetes confeccionado com bentonita como ligante exibiram resistência a compressão similares aos demais briquetes verdes, entretanto, os aglomerados confeccionados com menores *top sizes* possuem melhor desempenho quando submetidos a testes de pré-redução.

Em geral, os testes de pré-redução resultam em redução da resistência à compressão dos briquetes, especialmente os briquetes que possuem partículas de tamanhos maiores em sua composição. A resistência à compressão de briquetes, após os testes de redução, pode ser explicada pela sinterização. No ambiente do FEAS, isso não deve ser observado, tendo em vista que não há resfriamento após a pré-redução. O aumento da porosidade de briquetes após os testes de redução afeta negativamente a resistência a compressão dos aglomerados.

A resistência ao aquecimento imposto pelos testes de pré-redução dos briquetes é maior que a dos minérios granulados. A resistência dos briquetes é fortemente dependente do tamanho das partículas que compõem o aglomerado, partículas maiores possuem efeito negativo.

Por fim, o trabalho adicionou dados significativos e inéditos, que contribuíram positivamente em relação as propriedades apresentadas pelos briquetes, especialmente os briquetes que se utilizaram de melaço como ligante. O que foi exposto no trabalho apresenta uma alternativa viável e vantajosa para o problema exposto no primeiro capítulo cumprindo os objetivos da tese.



## 6 TRABALHOS FUTUROS

1. Adensar o conhecimento do comportamento dos briquetes no processo de pré-redução:
  - Avaliar com maior profundidade a contribuição da porosidade às propriedades de redução dos briquetes;
  - Estudar a influência da taxa de aquecimento no comportamento dos briquetes;
  - Fazer testes de pré-redução variando a temperatura final para avaliar a evolução da composição/morfologia dos aglomerados;
  - Desenvolver modelo de cinética de redução dos óxidos de manganês que compõem os briquetes.
2. Estudar com maior profundidade as propriedades mecânicas dos briquetes:
  - Avaliar mais detalhadamente como o percentual de ligante afeta a resistência a compressão;
  - Avaliar mais densamente a dependência da resistência a compressão de briquetes confeccionados com melão em relação ao tempo de armazenamento;
  - Avaliar evolução da resistência a compressão com o aumento de temperatura.
3. Estudar a viabilidade de confeccionar um briquete híbrido entre finos de carvão coqueificável e minério de manganês onde um pré-tratamento possibilitaria a formação de um coque rico em manganês.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] J. C. Afonso, “Manganês no Brasil: descoberta, extração, consumo e comercialização numa perspectiva histórica,” *Química Nova*, vol. 42, no. 10, pp. 1172–1183, Oct. 2019, doi: 10.21577/0100-4042.20170435.
- [2] S. E. Olsen, M. Tangstad, and T. Lindstad, *Production of manganese ferroalloys*, 1st ed. Trondheim: Tapir Akademisk Forlag, 2007.
- [3] M. Tangstad, “Manganese ferroalloys technology,” in *Handbook of ferroalloys: theory and technology*, Butterworth-Heinemann, 2013, pp. 221–266.
- [4] P. M. Craven, J. W. Wauby, and D. B. Wellbeloved, “Manganese,” in *Handbook of extractive metallurgy*, 1st ed., vol. 4, 4 vols., F. Habashi, Ed. Weinheim: Wiley-VCH, 1997, pp. 1813–1860.
- [5] Brasil, “Anuário mineral brasileiro 2017 - principais substâncias metálicas,” Departamento Nacional de Produção Mineral, Brasília, 2018. Accessed: Nov. 02, 2018. [Online]. Available: [http://www.anm.gov.br/dnpm/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/anuario-mineral/anuario-mineral-brasileiro/amb\\_metalicos2017](http://www.anm.gov.br/dnpm/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/anuario-mineral/anuario-mineral-brasileiro/amb_metalicos2017).
- [6] Brasil, “Boletim do setor mineral - Outubro 2019,” Ministério de minas e energia, Brasília, 2020. Accessed: Aug. 11, 2020. [Online]. Available: <http://www.mme.gov.br/documents/36108/1006289/Boletim+do+Setor+Mineral+-+janeiro+2020/ffe0fb2c-94ac-b258-490a-05702ebe687c?version=1.2>.
- [7] DNPM, “Cadastro nacional de barragens de rejeitos.” DNPM/MME, 2019, Accessed: Mar. 01, 2020. [Online]. Available: <http://www.dnpm.gov.br/assuntos/barragens/arquivos-barragens/cadastro-nacional-de-barragens-de-mineracao-dentro-da-pnsb>.
- [8] M. Tangstad, D. Leroy, and E. Ringdalen, “Behaviour of agglomerates in ferromanganese production,” in *Proceeding of the Twelfth International Ferroalloys Congress*, Finlândia, 2010, pp. 457–465, [Online]. Available: <http://www.pyrometallurgy.co.za/InfaconXII/457-Tangstad.pdf>.
- [9] K. Turkova, D. Slizovskiy, and M. Tangstad, “CO reactivity and porosity of manganese materials,” *ISIJ Int.*, vol. 54, no. 6, pp. 1204–1208, Jun. 2014, doi: 10.2355/isijinternational.54.1204.
- [10] G. Pochart, L. Joncourt, N. Touchard, and C. Perdon, “Metallurgical benefit of reactive high grade ore in manganese alloys manufacturing,” in *Proceedings of the Eleventh International Ferroalloys Congress*, New Dehli, 2007, pp. 217–230, [Online]. Available: <https://www.pyrometallurgy.co.za/InfaconXI/217-Pochart.pdf>.

- [11] R. S. Braga, C. Takano, and M. B. Mourão, “Prereduction of self-reducing pellets of manganese ore,” *Ironmaking & Steelmaking*, vol. 34, no. 4, pp. 279–284, Jul. 2007, doi: 10.1179/174328107X155349.
- [12] M. Tangstad, “The ROMA project (Resource Optimization and Recovery in the Material Industry) – a typical cooperation project in Norway,” in *Southern African Pyrometallurgy 2011 International Conference*, África do Sul, 2011, pp. 209–217, Accessed: May 29, 2018. [Online]. Available: <https://www.saimm.co.za/Conferences/Pyro2011/209-Tangstad.pdf>.
- [13] N. A. El-Hussiny, H. H. A. El-Gawad, F. M. Mohamed, and M. E. H. Shalabi, “Pelletization and reduction of Egyptian low grade manganese ore pellets via hydrogen at 750-950°C,” *IJSER*, vol. 3, no. 5, pp. 339–346, May 2015.
- [14] R. Elliott and M. Barati, “Reduction of manganese ore pellets in a methane-containing atmosphere,” in *Extraction 2018*, 2018, pp. 1129–1140.
- [15] J. Daavittila, H. Krogerus, P. Oikarinen, and R. Sarkkinen, “Sintered manganese ore and its use in ferromanganese production,” in *Proceedings of The Ninth International Ferroalloys Congress*, Quebec, pp. 212–222, [Online]. Available: <https://www.pyrometallurgy.co.za/InfaconIX/212-Jorma.pdf>.
- [16] A. L. Santana, “Manganês,” in *Economia mineral do Brasil*, Brasília: DNPM/MME, 2009, pp. 117–128.
- [17] M. B. Mourão, *Introdução à siderurgia*. São Paulo: ABM, 2007.
- [18] U. S. Geological Survey, “Manganese,” in *Mineral commodities summary 2018*, Washington, 2019, pp. 104–105.
- [19] J. Madias, “A review of the production of ferromanganese in blast furnace,” in *AISTech 2011 - Proceedings*, Indianapolis, May 2011, vol. 1, pp. 401–412, [Online]. Available: <http://digital.library.aist.org/pages/PR-360-040.htm>.
- [20] P. C. P. da Rocha, “Estudos preliminares de caracterização e tratamento químico dos minérios de manganês de Corumbá,” in *Anais do IV Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa*, 1976, pp. 161–181, Accessed: Apr. 29, 2019. [Online]. Available: [https://www.artigos.entmme.org/download/1976\(3\)/volume\\_1/80%20-%20Paulo%20Cesar%20Pereira%20da%20Rocha%20-%20Estudos%20Preliminares%20de%20Caracteriza%C3%A7%C3%A3o%20e%20Tratamento%20Qu%C3%ADmico%20dos%20Min%C3%A9rios%20de%20Mangan%C3%AAs%20de%20Corumb%C3%A1.pdf](https://www.artigos.entmme.org/download/1976(3)/volume_1/80%20-%20Paulo%20Cesar%20Pereira%20da%20Rocha%20-%20Estudos%20Preliminares%20de%20Caracteriza%C3%A7%C3%A3o%20e%20Tratamento%20Qu%C3%ADmico%20dos%20Min%C3%A9rios%20de%20Mangan%C3%AAs%20de%20Corumb%C3%A1.pdf).

- [21] F. F. Lins and J. B. Bruno, “Contribuição ao estudo da pelotização de minério de manganês,” in *Anais do IV Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa*, 1976, pp. 23–29, Accessed: Apr. 29, 2019. [Online]. Available: [https://www.artigos.entmme.org/download/1976\(3\)/volume\\_1/70%20-%20Fernando%20Freitas%20Lins\\_Joao%20Battista%20Bruno%20-%20Contribui%C3%A7%C3%A3o%20ao%20estudo%20de%20Pelotiza%C3%A7%C3%A3o%20de%20Min%C3%A9rio%20de%20mangan%C3%AAs.pdf](https://www.artigos.entmme.org/download/1976(3)/volume_1/70%20-%20Fernando%20Freitas%20Lins_Joao%20Battista%20Bruno%20-%20Contribui%C3%A7%C3%A3o%20ao%20estudo%20de%20Pelotiza%C3%A7%C3%A3o%20de%20Min%C3%A9rio%20de%20mangan%C3%AAs.pdf).
- [22] M. H. Buckenham, “Beneficiation of manganese ores with particular reference to the treatment of a low grade ore from Viti Levu, Fiji,” *New Zealand Journal of Geology and Geophysics*, vol. 4, no. 2, pp. 136–147, May 1961, doi: 10.1080/00288306.1961.10423134.
- [23] R. Sane, “Beneficiation and agglomeration of manganese ore fines (an area so important and yet so ignored),” *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, vol. 285, p. 012033, Jan. 2018, doi: 10.1088/1757-899X/285/1/012033.
- [24] H. S. Souza, F. G. Testa, A. S. Braga, R. Kwitko-Ribeiro, A. H. Oliveira, and L. S. Leal Filho, “Desenvolvimento de uma rota de flotação como alternativa para concentração de minérios de manganês de baixo teor,” presented at the XVI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Poços de Caldas, 2015, Accessed: May 31, 2019. [Online].
- [25] L. M. C. de G. Silva and L. Fellows Filho, “Alternativa para o beneficiamento do minério de manganês de Urucum, Corumbá – MS,” in *Anais do X Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa*, 1984, pp. 638–643, Accessed: Apr. 29, 2019. [Online]. Available: [https://www.artigos.entmme.org/download/1984/309%20-%20L%C3%BAcia%20Maria%20C.%20de%20Goes%20eSilva\\_L%C3%A9lio%20Fellows%20Filho%20-%20Alternativa%20para%20o%20Beneficiamento%20do%20Min%C3%A9rio%20de%20Mangan%C3%AAs%20de%20Urucum,%20Corumb%C3%A1%20MS.pdf](https://www.artigos.entmme.org/download/1984/309%20-%20L%C3%BAcia%20Maria%20C.%20de%20Goes%20eSilva_L%C3%A9lio%20Fellows%20Filho%20-%20Alternativa%20para%20o%20Beneficiamento%20do%20Min%C3%A9rio%20de%20Mangan%C3%AAs%20de%20Urucum,%20Corumb%C3%A1%20MS.pdf).
- [26] F. T. Silva and T. Ogasawara, “Redução parcial gasosa do minério de manganês de Urucum visando sua concentração magnética,” in *Anais do XI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa*, Natal, 1985, pp. 431–440, Accessed: Apr. 19, 2019. [Online]. Available: [https://www.artigos.entmme.org/download/1985/volume\\_1/344%20-%20Fl%C3%A1vio%20Teixeira%20da%20SILVA\\_Tsuneharu%20OGASAWARA%20-%20Redu%C3%A7%C3%A3o%20Parcial%20Gasosa%20do%20Min%C3%A9rio%20de%20Mangan%C3%AAs%20de%20Urucum%20Visando%20sua%20Concentra%C3%A7%C3%A3o%20Magn%C3%A9tica.pdf](https://www.artigos.entmme.org/download/1985/volume_1/344%20-%20Fl%C3%A1vio%20Teixeira%20da%20SILVA_Tsuneharu%20OGASAWARA%20-%20Redu%C3%A7%C3%A3o%20Parcial%20Gasosa%20do%20Min%C3%A9rio%20de%20Mangan%C3%AAs%20de%20Urucum%20Visando%20sua%20Concentra%C3%A7%C3%A3o%20Magn%C3%A9tica.pdf).



- [33] N. Birkner and A. Navrotsky, “Thermodynamics of manganese oxides: Sodium, potassium, and calcium birnessite and cryptomelane,” *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, vol. 114, no. 7, pp. E1046–E1053, 14 2017, doi: 10.1073/pnas.1620427114.
- [34] T. A. Larssen, “Reduction of MnO and SiO<sub>2</sub> from Assmang and Comilog based slags,” Dissertação de mestrado, Norwegian University of Science and Technology - NTNU, Trondheim, 2017.
- [35] C. W. Bale *et al.*, “FactSage thermochemical software and databases, 2010–2016,” *Calphad*, vol. 54, pp. 35–53, Sep. 2016, doi: 10.1016/j.calphad.2016.05.002.
- [36] M. Yastreboff, O. I. Ostrovski, and S. Ganguly, “Carbothermic reduction of manganese from manganese ore and ferromanganese slag,” in *Proceedings of the Eighth International Ferroalloys Congress*, Beijing, 1998, pp. 263–270, [Online]. Available: <https://www.pyrometallurgy.co.za/InfaconVIII/263-Yastreboff.pdf>.
- [37] V. Olsø, M. Tangstad, and S. E. Olsen, “Reduction kinetics of MnO-saturated slags,” in *Proceedings of the Eighth International Ferroalloys Congress*, Beijing, 1998, pp. 279–283, [Online]. Available: <https://www.pyrometallurgy.co.za/InfaconVIII/279-Olso.pdf>.
- [38] O. I. Ostrovski and T. J. M. Webb, “Reduction of siliceous manganese ore by graphite,” *ISIJ Int.*, vol. 35, no. 11, pp. 1331–1339, Nov. 1995, doi: 10.2355/isijinternational.35.1331.
- [39] K. Berg, “Gaseous reduction of manganese ores,” Tese de doutorado, Norwegian University of Science and Technology - NTNU, Trondheim, 1998.
- [40] M. I. Zaki, M. A. Hasan, L. Pasupulety, and K. Kumari, “Thermochemistry of manganese oxides in reactive gas atmospheres: Probing redox compositions in the decomposition course MnO<sub>2</sub> → MnO,” *Thermochimica Acta*, vol. 303, no. 2, pp. 171–181, Oct. 1997, doi: 10.1016/S0040-6031(97)00258-X.
- [41] M. I. Zaki, M. A. Hasan, L. Pasupulety, and K. Kumari, “Thermochemistry of manganese oxides in reactive gas atmospheres: Probing catalytic MnO<sub>x</sub> compositions in the atmosphere of CO+O<sub>2</sub>,” *Thermochimica Acta*, vol. 311, no. 1, pp. 97–103, Mar. 1998, doi: 10.1016/S0040-6031(97)00417-6.
- [42] K. L. Berg and S. E. Olsen, “Kinetics of manganese ore reduction by carbon monoxide,” *Metall and Materi Trans B*, vol. 31, no. 3, pp. 477–490, Jun. 2000, doi: 10.1007/s11663-000-0154-4.
- [43] M. Tangstad, M. Sibony, S. Wasbø, and R. Tronstad, “Kinetics of the prerduction of manganese ores,” in *Proceedings of The Ninth International Ferroalloys Congress*, Quebec, 2001, pp. 202–207, Accessed: Mar. 16, 2019. [Online]. Available: <https://www.pyrometallurgy.co.za/InfaconIX/202-Tangstad.pdf>.

- [44] F. Oliveira, “Étude des matériaux carbonés utilisés comme réducteurs pour la production des alliages de manganèse dans le four électrique,” Tese de doutorado, École Centrale Paris, Paris, 2010.
- [45] S. Ergun, “Kinetics of the reaction of carbon dioxide with carbon,” *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 60, no. 4, pp. 480–485, Apr. 1956, doi: 10.1021/j150538a022.
- [46] S. G. Chen and R. T. Yang, “Unified mechanism of alkali and alkaline earth catalyzed gasification reactions of carbon by CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O,” *Energy Fuels*, vol. 11, no. 2, pp. 421–427, Mar. 1997, doi: 10.1021/ef960099o.
- [47] J. A. Moulijn and F. Kapteijn, “Towards a unified theory of reactions of carbon with oxygen-containing molecules,” *Carbon*, vol. 33, no. 8, pp. 1155–1165, Jan. 1995, doi: 10.1016/0008-6223(95)00070-T.
- [48] H. Li and A. Morris, “Evaluation of unified interaction parameter model parameters for calculating activities of ferromanganese alloys: Mn-Fe-C, Mn-Fe-Si, Mn-C-Si, and Mn-Fe-C-Si systems,” *Metall and Materi Trans B*, vol. 28, no. 4, pp. 553–562, Aug. 1997, doi: 10.1007/s11663-997-0028-0.
- [49] E. A. de Carvalho and V. Brink, “Briquetagem,” in *Tratamento de minérios*, 5th ed., A. B. da Luz, J. A. Sampaio, and S. C. A. França, Eds. Rio de Janeiro: CETEM, 2010, pp. 683–703.
- [50] T. Gebrekidan and Y. Z. Belete, “Integrated briquetting plant: study for maichew particle board factory,” *Science Journal of Energy Engineering*, vol. 3, no. 3, p. 11, Jul. 2015, doi: 10.11648/j.sjee.20150303.11.
- [51] G. Zhang, Y. Sun, and Y. Xu, “Review of briquette binders and briquetting mechanism,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 82, pp. 477–487, Feb. 2018, doi: 10.1016/j.rser.2017.09.072.
- [52] R. E. Hebeda, “Syrups,” in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, American Cancer Society, 2000.
- [53] H. Olbrich, “The molasses.” Biotechnologie-Kempe GmbH, 2006, Accessed: Apr. 23, 2019. [Online]. Available: [http://kempetrade.de/Molasses\\_OLBRICH.pdf](http://kempetrade.de/Molasses_OLBRICH.pdf).
- [54] J. A. Halt and S. K. Kawatra, “Review of organic binders for iron ore agglomeration.” Michigan Technological University, Accessed: May 29, 2018. [Online]. Available: [http://chem.mtu.edu/chem\\_eng/skkawatr/2013/2013\\_May\\_OrganicBinderReview.pdf](http://chem.mtu.edu/chem_eng/skkawatr/2013/2013_May_OrganicBinderReview.pdf).
- [55] B. D. Flores *et al.*, “On the reduction behavior, structural and mechanical features of iron ore-carbon briquettes,” *Fuel Processing Technology*, vol. 155, pp. 238–245, Jan. 2017, doi: 10.1016/j.fuproc.2016.07.004.

- [56] H. Yang and G. Qiu, "Fabrication and industrial application of ferromanganese composite briquette," *J Cent. South Univ. Technol.*, vol. 5, no. 1, pp. 7–10, May 1998, doi: 10.1007/s11771-998-0022-y.
- [57] B. Zhang, Z. Xue, T. Zhu, and J. Dong, "Self-reduction of manganese-rich slag briquette containing carbon," *Journal of Iron and Steel Research, International*, vol. 22, no. 5, pp. 402–407, May 2015, doi: 10.1016/S1006-706X(15)30019-4.
- [58] G. L. Faria, J. A. S. Tenório, N. Jannotti, and F. G. da S. Araújo, "A geometallurgical comparison between lump ore and pellets of manganese ore," *International Journal of Mineral Processing*, vol. 137, pp. 59–63, Apr. 2015, doi: 10.1016/j.minpro.2015.03.003.
- [59] Y. Zhang *et al.*, "Consolidation behavior of high-Fe manganese ore sinters with natural basicity," *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, vol. 37, no. 5, pp. 333–341, Sep. 2016, doi: 10.1080/08827508.2016.1218870.
- [60] A. N. Dmitriev, A. V. Solomakhin, V. V. Kashin, and V. V. Verushkin, "Making sinter from concentrate of low-grade manganese ore for use in the production of ferrosilicomanganese," *Metallurgist*, vol. 47, no. 3–4, pp. 99–103, 2003.
- [61] J. Malan, W. Barthel, and B. A. Dippenaar, "Optimizing manganese ore sinter plants: process parameters and design implications," in *Proceedings of The Tenth International Ferroalloys Congress*, Cape Town, 2004, pp. 281–290, Accessed: Mar. 05, 2019. [Online]. Available: <https://www.pyrometallurgy.co.za/InfaconX/057.pdf>.
- [62] M. Tangstad, "The high carbon ferromanganese process - coke bed relations," PhD thesis, Norwegian University of Science and Technology - NTNU, Trondheim, 1996.
- [63] T. By, "Briquetting of manganese oxide fines with organic binders," Dissertação de mestrado, Norwegian University of Science and Technology - NTNU, Trondheim, 2017.
- [64] V. Singh, T. K. Ghosh, Y. Ramamurthy, and V. Tathavadkar, "Beneficiation and agglomeration process to utilize low-grade ferruginous manganese ore fines," *International Journal of Mineral Processing*, vol. 99, no. 1, pp. 84–86, May 2011, doi: 10.1016/j.minpro.2011.03.003.
- [65] V. Singh and V. Tathavadker, "Development of agglomeration process to utilize the ferromanganese fines in steel making process," *ISIJ Int.*, vol. 51, no. 1, pp. 59–62, Jan. 2011, doi: 10.2355/isijinternational.51.59.
- [66] R. Sah and S. K. Dutta, "Effects of binder on the properties of iron ore-coal composite pellets," *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, vol. 31, no. 2, pp. 73–85, Jan. 2010, doi: 10.1080/08827500903404732.



- [67] M. A. Somerville, “The strength and density of green and reduced briquettes made with iron ore and charcoal,” *J. Sustain. Metall.*, vol. 2, no. 3, pp. 228–238, Sep. 2016, doi: 10.1007/s40831-016-0057-5.
- [68] C. Y. Narita, M. B. Mourao, and C. Takano, “Development of composite briquettes of iron ore and coal hardened by heat treatment,” *Ironmaking & Steelmaking*, vol. 42, no. 7, pp. 548–552, Aug. 2015, doi: 10.1179/1743281214Y.0000000260.
- [69] N. A. El-Hussiny and M. E. H. Shalabi, “A self-reduced intermediate product from iron and steel plants waste materials using a briquetting process,” *Powder Technology*, vol. 205, no. 1, pp. 217–223, Jan. 2011, doi: 10.1016/j.powtec.2010.09.017.
- [70] W. Yu, T. Sun, Z. Liu, J. Kou, and C. Xu, “Effects of particle sizes of iron ore and coal on the strength and reduction of high phosphorus oolitic hematite-coal composite briquettes,” *ISIJ Int.*, vol. 54, no. 1, pp. 56–62, Jan. 2014, doi: 10.2355/isijinternational.54.56.
- [71] G. Özbayoğlu, C. Hiçyılmaz, and Ü. Akdemir, “Briquetting of zinc oxide fines,” *Powder Technology*, vol. 77, no. 2, pp. 153–158, Nov. 1993, doi: 10.1016/0032-5910(93)80052-C.
- [72] M. C. Mantovani, C. Takano, and P. M. Büchler, “Electric arc furnace dust-coal composite pellet: effects of pellet size, dust composition, and additives on swelling and zinc removal,” *Ironmaking & Steelmaking*, vol. 29, no. 4, pp. 257–265, Aug. 2002, doi: 10.1179/030192302225004494.
- [73] R. J. Longbottom, B. J. Monaghan, and J. G. Mathieson, “Development of a Bonding Phase within Titanomagnetite-Coal Compacts,” *ISIJ Int.*, vol. 53, no. 7, pp. 1152–1160, 2013, doi: 10.2355/isijinternational.53.1152.
- [74] G. Tsongas and F. Riordan, “Minimum conditions for visible mold growth,” *ASHRAE Journal*, vol. 58, no. 9, pp. 32–43, Sep. 2016.
- [75] ASTM International, “Test Methods for Proximate Analysis of Coal and Coke by Macro Thermogravimetric Analysis,” ASTM International. doi: 10.1520/D7582-15.
- [76] A. H. Weir and R. Greene-Kelly, “Beidellite,” *American Mineralogist*, vol. 47, no. 1–2, pp. 137–146, Feb. 1962.

## ANEXO A

O teste de decomposição do melaço seguiu a mesma rotina do procedimento experimental, com exceção da temperatura final que foi de 600 °C, à taxa de aquecimento de 10 °C/min de e a massa da batelada era 91,71 g. A Figura 0-1 mostra o gráfico desse teste.

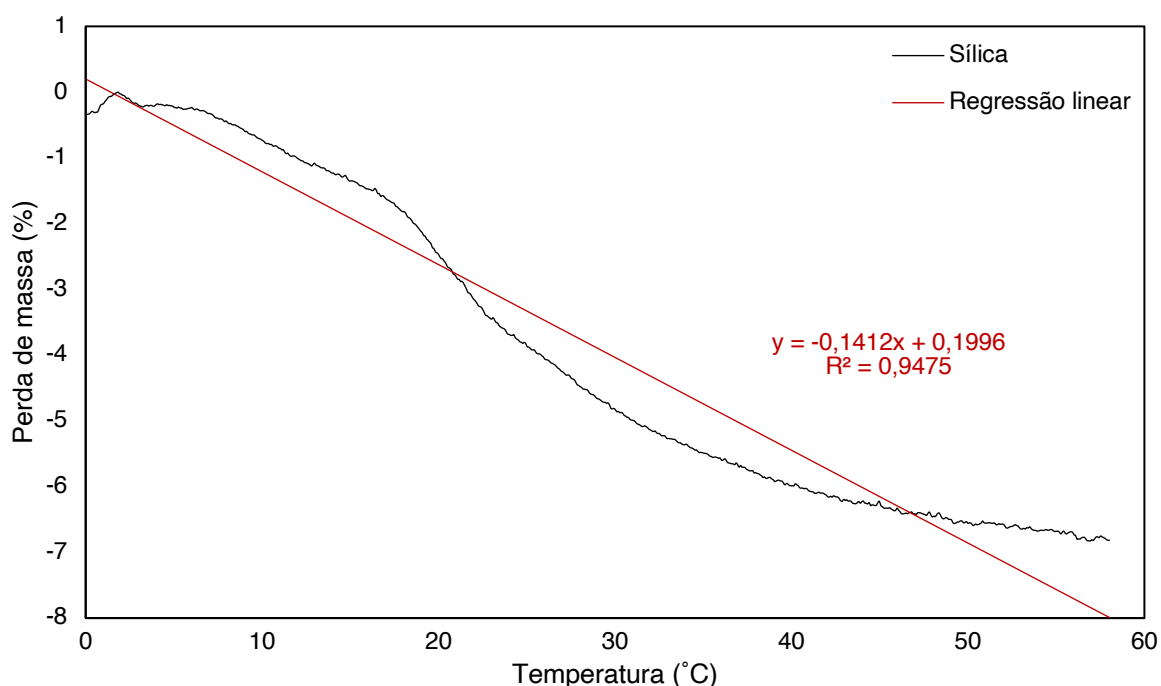


Figura 0-1. Perda de massa de briquetes confeccionados com sílica e 10 % em massa de melaço.

Ao final do teste nos briquetes de sílica e melaço, 68,1 % do melaço foi perdido. Esse valor foi, então, utilizado nos cálculos como a quantidade de melaço que era decomposta durante o tratamento térmico dos briquetes.

## ANEXO B

Este anexo exibe os padrões de difração de raios X das amostras ocultadas na seção de resultados devido as razões previamente mencionadas.

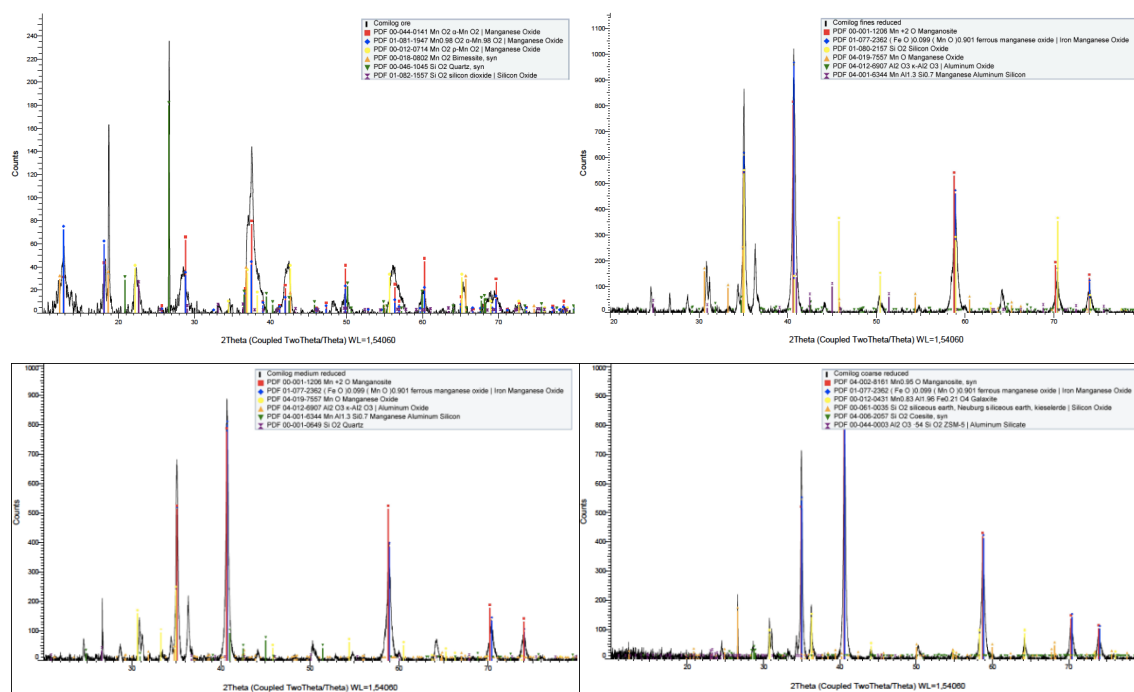


Figura 0-1. Resultados dos testes de difração de raios X dos produtos de minério Comilog (granulado e primeira batelada). Linha superior: granulado (esquerda) e < 0,250 mm (direita); Linha inferior: < 1,0 mm (esquerda) e < 2,0 mm (direita).

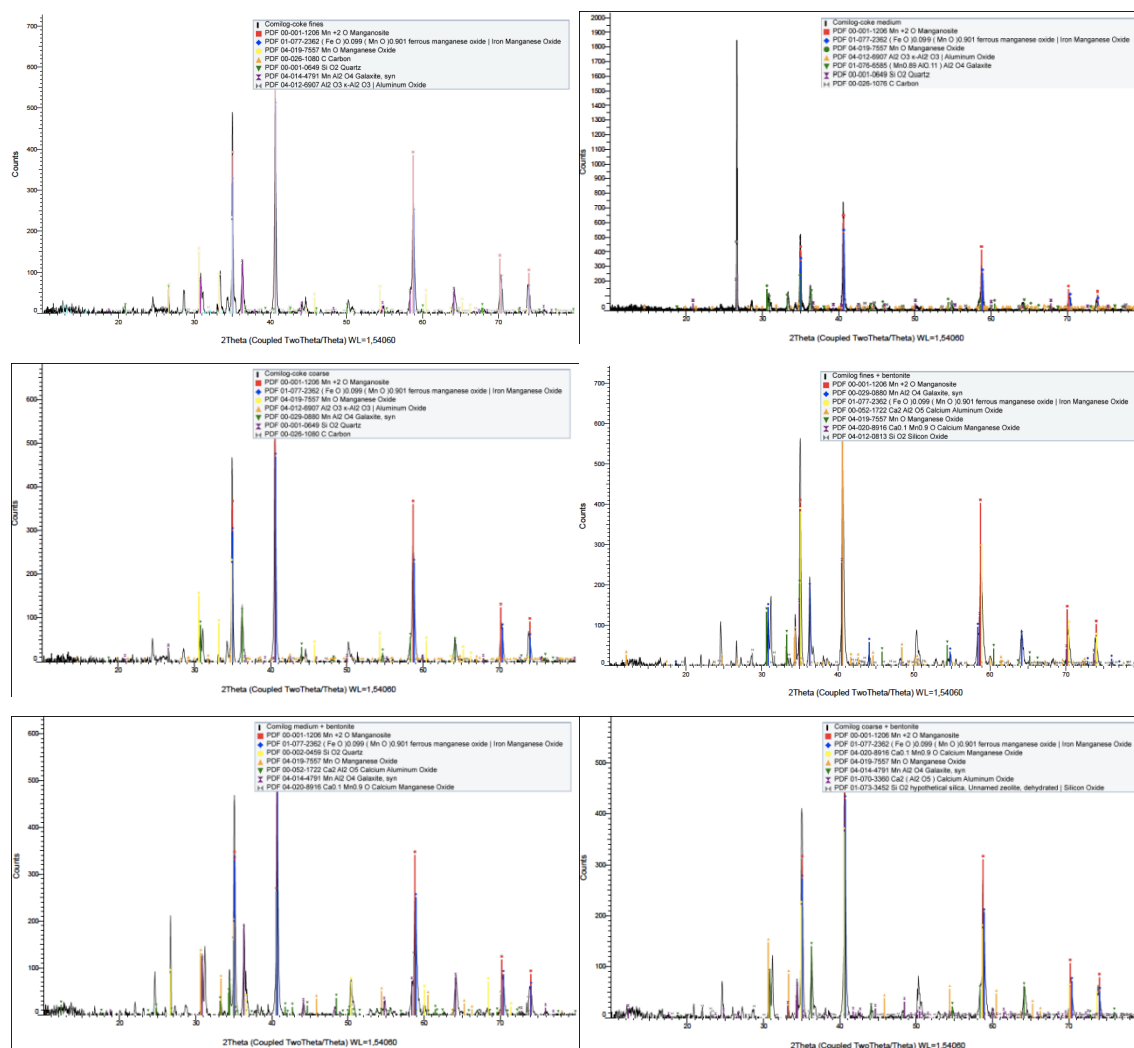


Figura 0-2. Resultados dos testes de difração de raios X dos produtos de minério Comilog (segunda e terceira batelada). Linha superior: segunda batelada < 0,250 mm (esquerda) e < 1,0 mm (direita); Linha intermediária: segunda batelada < 2,0 mm (esquerda) e terceira batelada < 0,250 mm (direita); Linha inferior: terceira batelada < 1,0m (esquerda) e < 2,0 mm (direita).

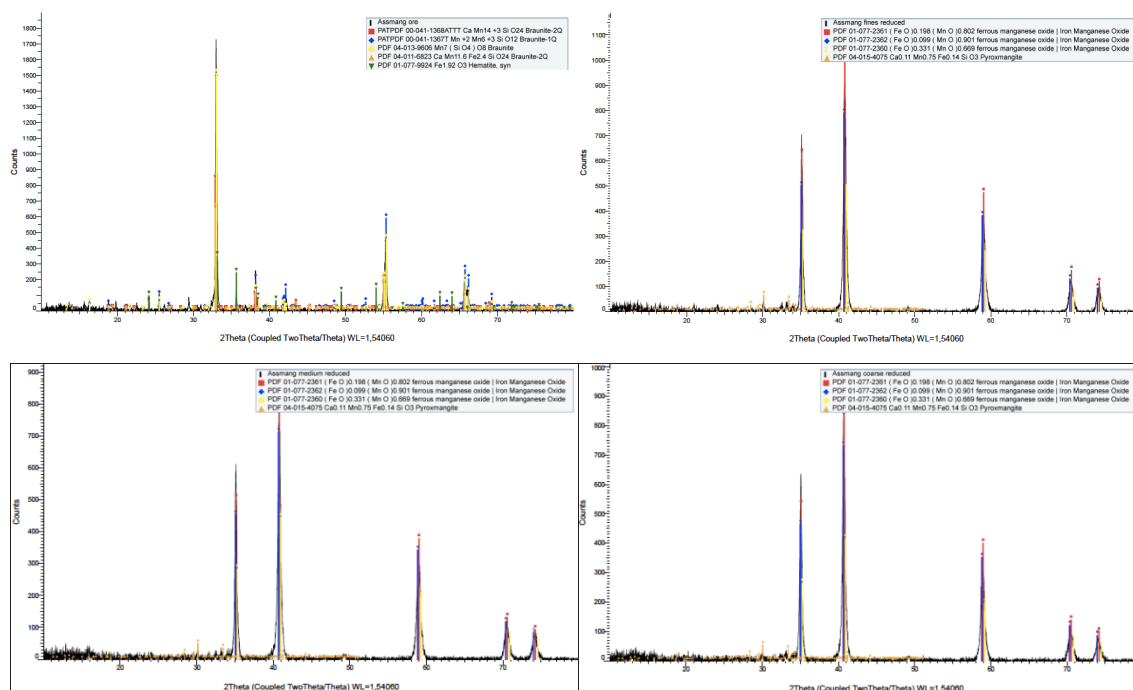


Figura 0-3. Resultados dos testes de difração de raios X dos produtos de minério Assmang (granulado e primeira batelada). Linha superior: granulado (esquerda) e < 0,250 mm (direita); Linha inferior: < 1,0 mm (esquerda) e < 2,0 mm (direita).

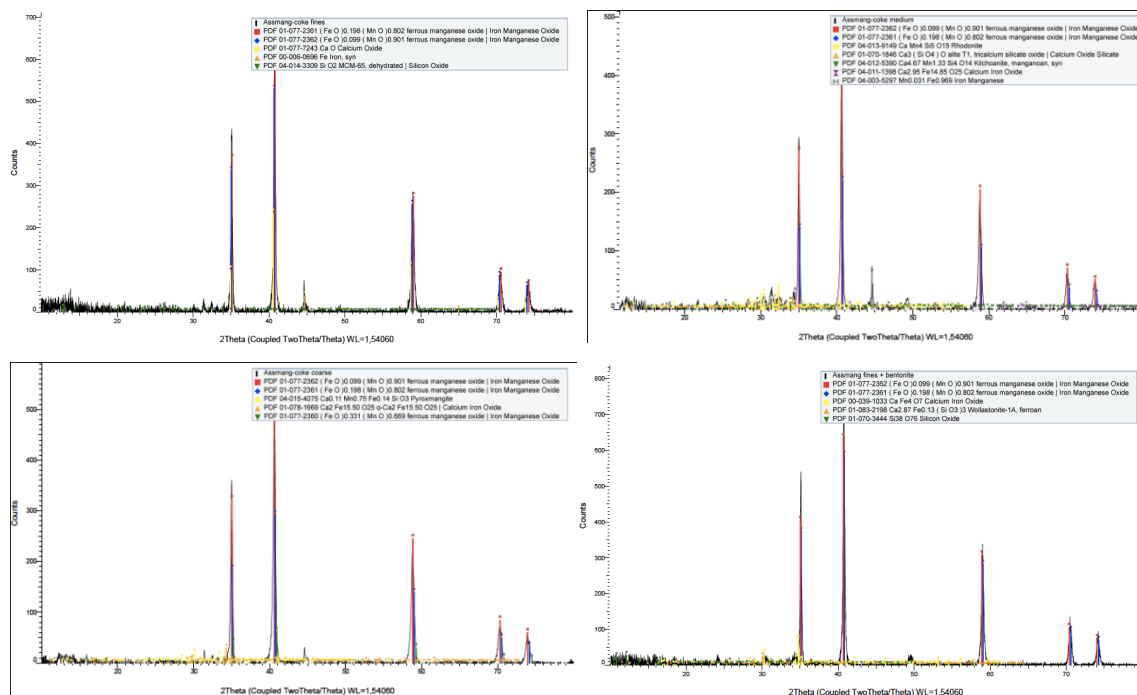


Figura 0-4. Resultados dos testes de difração de raios X dos produtos de minério Assmang (segunda e terceira batelada). Linha superior: segunda batelada < 0,250 mm (esquerda) e < 1,0 mm (direita); Linha inferior: segunda batelada < 2,0 mm (esquerda) e terceira batelada < 0,250 mm (direita).

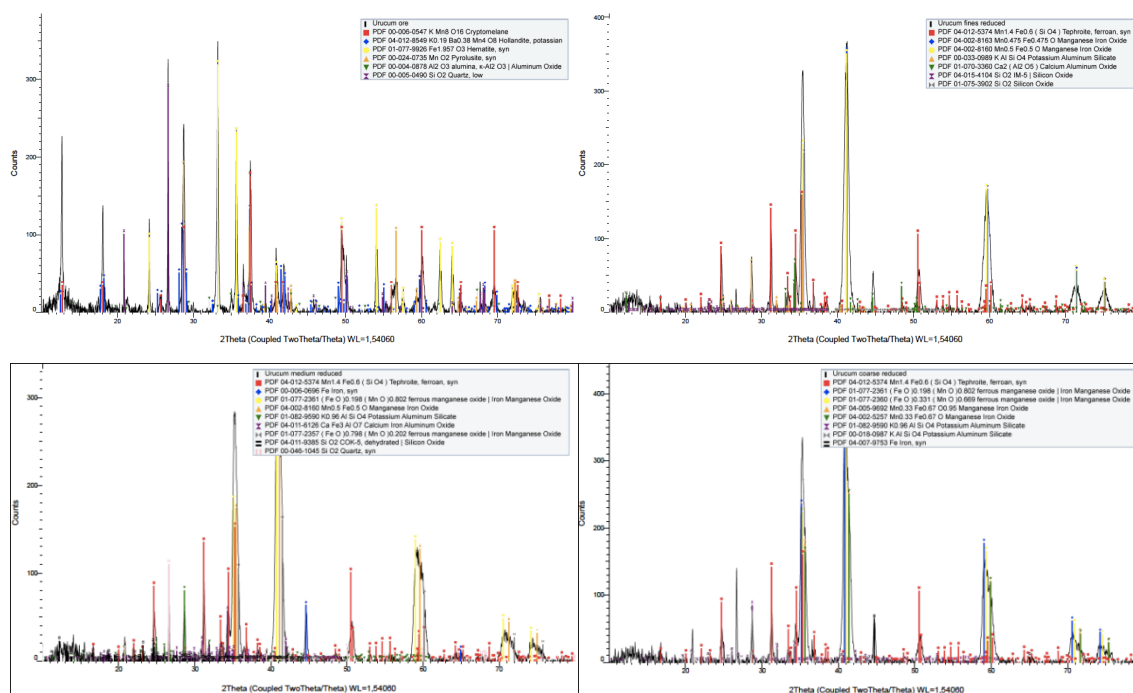


Figura 0-5. Resultados dos testes de difração de raios X dos produtos de materiais da barragem de rejeitos do Uruçum (granulado e primeira batelada). Linha superior: granulado (esquerda) e < 0,250 mm (direita); Linha inferior: < 1,0 mm (esquerda) e < 2,0 mm (direita).

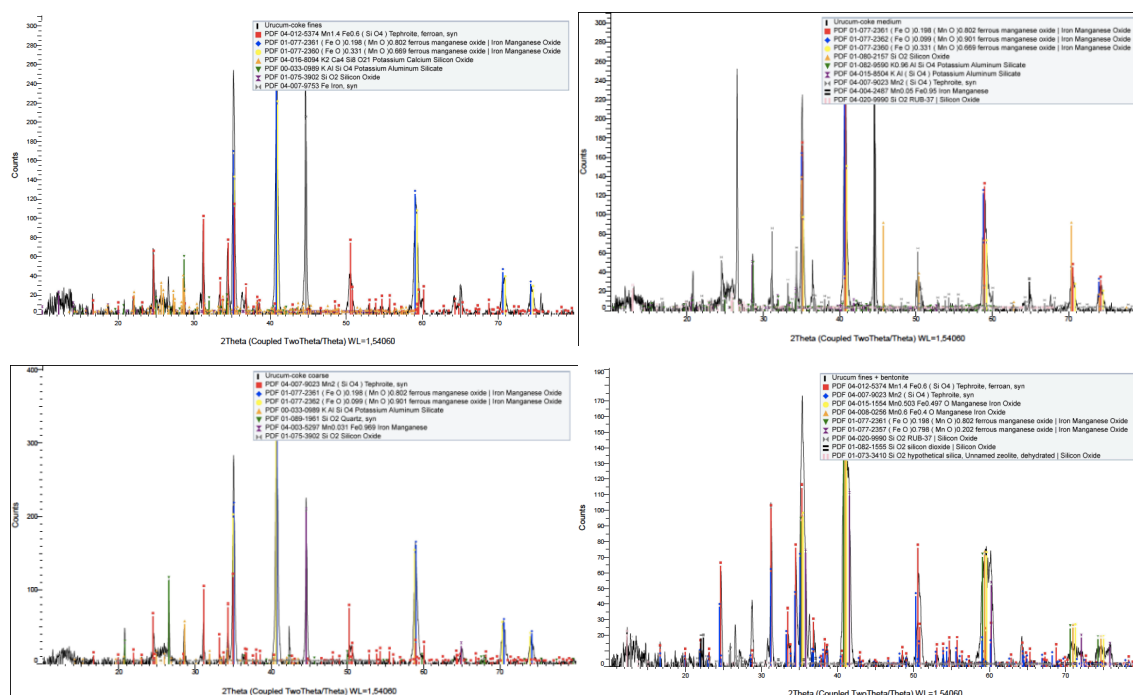


Figura 0-6. Resultados dos testes de difração de raios X dos produtos de materiais da barragem de rejeitos do Uruçum (segunda e terceira batelada). Linha superior: segunda batelada < 0,250 mm (esquerda) e < 1,0 mm (direita); Linha inferior: segunda batelada < 2,0 mm (esquerda) e terceira batelada < 0,250 mm (direita).

## ANEXO C

Composições químicas dos produtos com exibição de todos os *top sizes* utilizados no procedimento experimental.

Tabela 0-1. Composição química de briquetes confeccionados minério Comilog e melação e granulado do mesmo minério.

Composto	Comilog e melação			
	< 0,25 mm	< 1,0 mm	< 2,0 mm	Granulado
Mn	50,79	57,15	58,8	67,25
MnO	65,58	73,79	75,92	82,94
MnO <sub>2</sub>	< 0,05	< 0,05	< 0,05	4,77
X do MnO <sub>x</sub>	1,00	1,00	1,00	1,04
Fe	10,96	4,11	3,72	1,83
SiO <sub>2</sub>	7,28	7,59	6,79	3,69
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,43	9,69	8,59	5,24
MgO	1,15	0,34	0,33	0,03
CaO	0,62	0,53	0,66	0,11
BaO	0,41	0,28	0,26	0,19
K <sub>2</sub> O	0,01	1,43	1,35	0,84
P	0,138	0,200	0,191	0,129
S	0,028	0,087	0,074	0,007
H <sub>2</sub> O	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,0
L.O.I.	-5,22	-5,33	-5,26	-5,41

Tabela 0-2. Composição química de briquetes confeccionados minério Comilog, coque e melação e minério Comilog e bentonita.

Composto	Comilog, coque e melação			Comilog e bentonita		
	< 0,25 mm	< 1,0 mm	< 2,0 mm	< 0,25 mm	< 1,0 mm	< 2,0 mm
Mn	48,68	49,22	50,97	53,72	54,64	56,67
MnO	62,86	63,55	65,81	69,36	70,37	72,92
MnO <sub>2</sub>	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,22	0,31
X do MnO <sub>x</sub>	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Fe	3,95	3,69	3,42	4,36	4,19	3,70
SiO <sub>2</sub>	7,68	7,54	7,26	12,54	11,38	10,08
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,59	9,09	8,71	11,44	10,80	9,98
MgO	0,48	0,42	0,30	0,49	0,36	0,31
CaO	0,79	0,76	0,45	0,39	0,38	0,34
BaO	0,24	0,24	0,24	0,25	0,26	0,25
K <sub>2</sub> O	1,68	1,63	1,21	1,25	1,23	1,17
P	0,203	0,199	0,176	0,200	0,194	0,180
S	0,108	0,111	0,039	0,021	0,015	0,018
H <sub>2</sub> O	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,0	0,0	0,0
L.O.I.	6,20	6,40	6,50	-5,15	-5,19	-5,35
C	9,80	9,80	9,80	-	-	-

Tabela 0-3. Composição química de briquetes confeccionados minério Assmang e melão e granulado do mesmo minério.

Composto	Assmang e melão			
	< 0,25 mm	< 1,0 mm	< 2,0 mm	Granulado
Mn	51,54	56,29	51,70	57,14
MnO	66,55	72,68	66,76	73,78
MnO <sub>2</sub>	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
X do MnO <sub>x</sub>	1,00	1,00	1,00	1,00
Fe	11,01	12,14	11,15	8,70
SiO <sub>2</sub>	5,16	5,92	5,2	3,05
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,47	0,55	0,50	0,49
MgO	1,31	1,51	1,28	0,70
CaO	8,70	9,43	8,32	6,94
BaO	0,89	1,00	0,83	0,75
K <sub>2</sub> O	0,24	0,13	0,12	0,03
P	0,037	0,037	0,033	0,025
S	0,410	0,295	0,337	0,142
H <sub>2</sub> O	0,0	0,0	0,0	0,0
L.O.I.	-7,14	-7,09	-7,11	-6,44

Tabela 0-4. Composição química de briquetes confeccionados minério Assmang, coque e melão e minério Assmang e bentonita.

Composto	Assmang, coque e melão			Ass. e ben.
	< 0,25 mm	< 1,0 mm	< 2,0 mm	< 0,25 mm
Mn	47,51	43,77	49,04	53,37
MnO	61,35	56,52	63,32	68,91
MnO <sub>2</sub>	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
X do MnO <sub>x</sub>	1,00	1,00	1,00	1,00
Fe	11,63	8,88	8,52	8,64
SiO <sub>2</sub>	5,12	5,84	5,34	7,24
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,92	0,93	0,71	1,53
MgO	1,23	0,94	0,96	1,20
CaO	7,03	7,4	8,21	7,57
BaO	0,91	1,35	1,09	0,65
K <sub>2</sub> O	0,16	0,18	0,16	0,04
P	0,039	0,036	0,037	0,034
S	0,342	0,475	0,374	0,240
H <sub>2</sub> O	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,0
L.O.I.	-1,00	-3,90	0,18	-6,71
C	5,50	4,70	6,00	-



Tabela 0-5. Composição química de briquetes confeccionados com material da barragem de rejeitos do Urucum e melão e granulados do mesmo minério.

Composto	Urucum e melão			
	< 0,25 mm	< 1,0 mm	< 2,0 mm	Granulado
Mn	31,71	33,78	35,30	56,54
MnO	40,94	43,62	45,58	73,01
MnO <sub>2</sub>	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
X do MnO <sub>x</sub>	1,00	1,00	1,00	1,00
Fe	32,39	30,12	28,63	9,95
SiO <sub>2</sub>	10,51	11,16	10,77	1,75
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,34	2,91	2,72	1,94
MgO	0,27	0,24	0,25	0,15
CaO	0,37	0,36	0,37	0,26
BaO	0,34	0,34	0,33	0,33
K <sub>2</sub> O	2,21	2,46	2,42	3,46
P	0,298	0,251	0,246	0,213
S	0,079	0,093	0,110	0,043
H <sub>2</sub> O	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
L.O.I.	-7,12	-7,66	-7,58	-5,8

Tabela 0-6. Composição química de briquetes confeccionados Urucum, coque e melão e Urucum e bentonita.

Composto	Urucum, coque e melão			Uru. e ben.
	< 0,25 mm	< 1,0 mm	< 2,0 mm	< 0,25 mm
Mn	28,47	31,24	32,87	30,29
MnO	36,76	40,34	42,44	39,11
MnO <sub>2</sub>	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
X do MnO <sub>x</sub>	1,00	1,00	1,00	1,00
Fe	30,03	27,28	26,02	30,60
SiO <sub>2</sub>	10,31	10,51	10,06	13,05
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,47	3,11	2,96	4,41
MgO	0,18	0,20	0,12	0,28
CaO	0,40	0,40	0,36	0,29
BaO	0,29	0,31	0,31	0,31
K <sub>2</sub> O	1,90	2,15	2,23	1,91
P	0,272	0,242	0,225	0,278
S	0,043	0,101	0,099	0,011
H <sub>2</sub> O	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,0
L.O.I.	1,70	0,33	0,06	-6,40
C	10,50	9,70	9,40	-

## ANEXO D

Gráficos de perda de massa com exibição de todos os *top sizes* dos testes de redução utilizados no procedimento experimental.

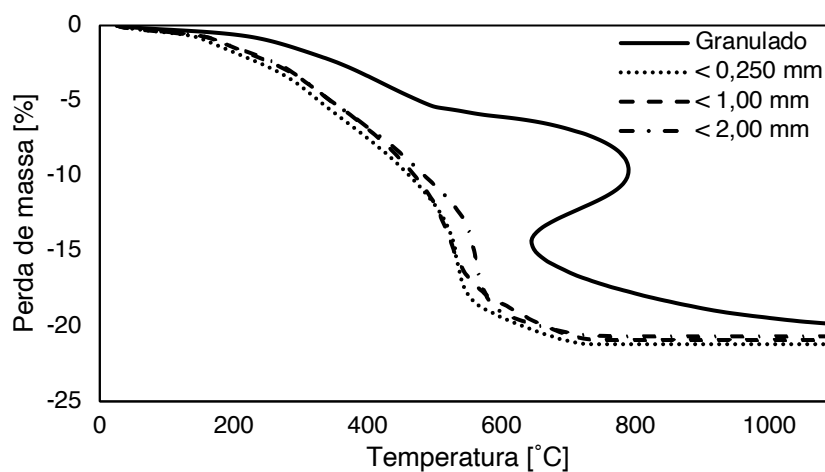


Figura 0-1. Perda de massa de briquetes confeccionados com minério Comilog e melão.

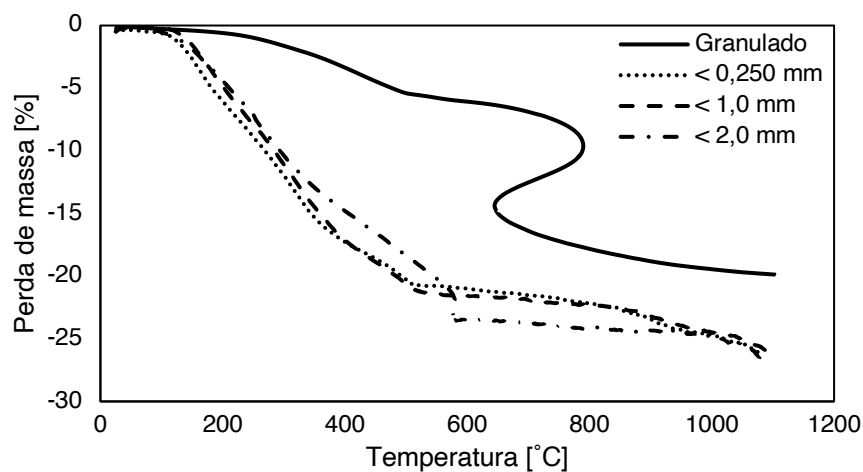


Figura 0-2. Perda de massa de briquetes confeccionados com minério Comilog, coque e melão.

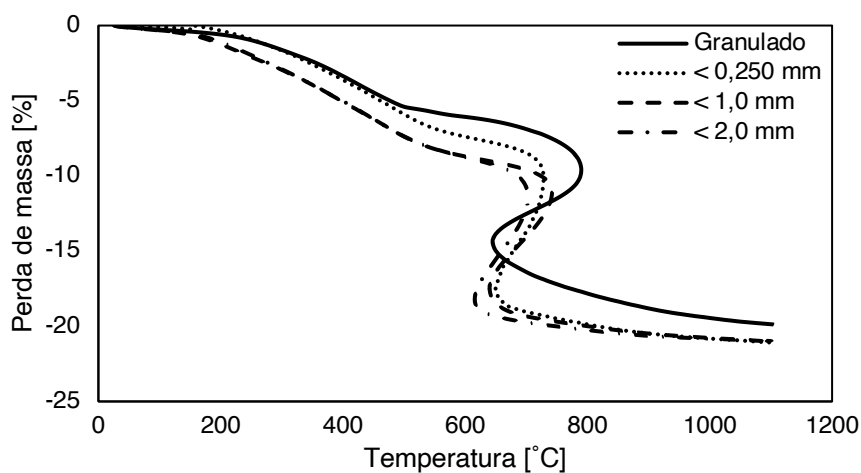


Figura 0-3. Perda de massa de briquetes confeccionados com minério Comilog e bentonita.

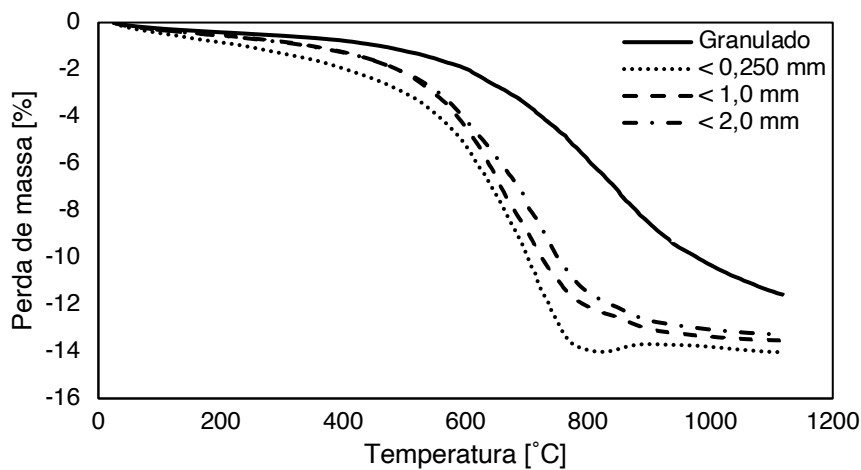


Figura 0-4. Perda de massa de briquetes confeccionados com minério Assmang e melão.

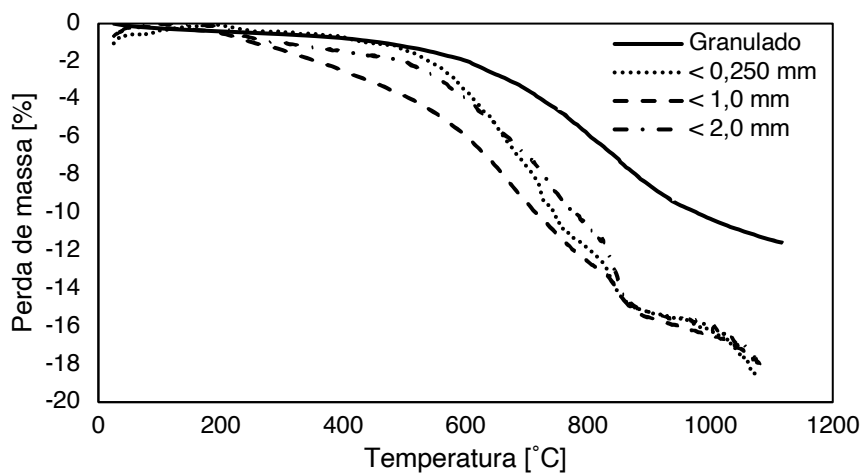


Figura 0-5. Perda de massa de briquetes confeccionados com minério Assmang, coque e melão.

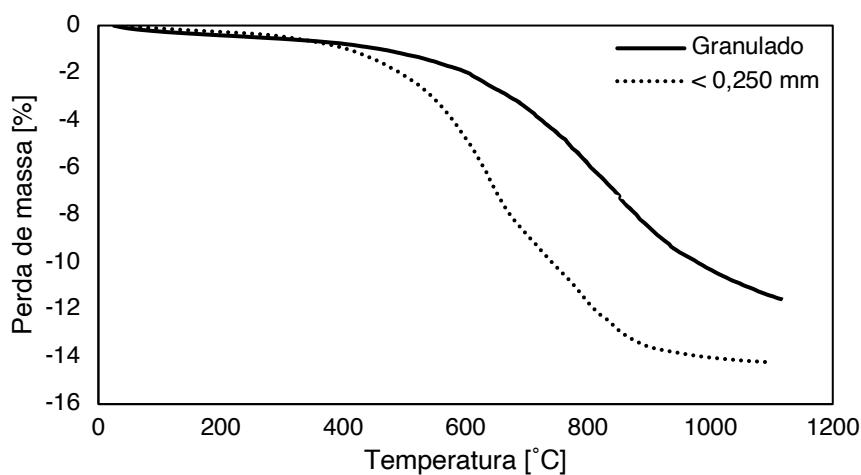


Figura 0-6. Perda de massa de briquetes confeccionados com minério Assmang e bentonita.

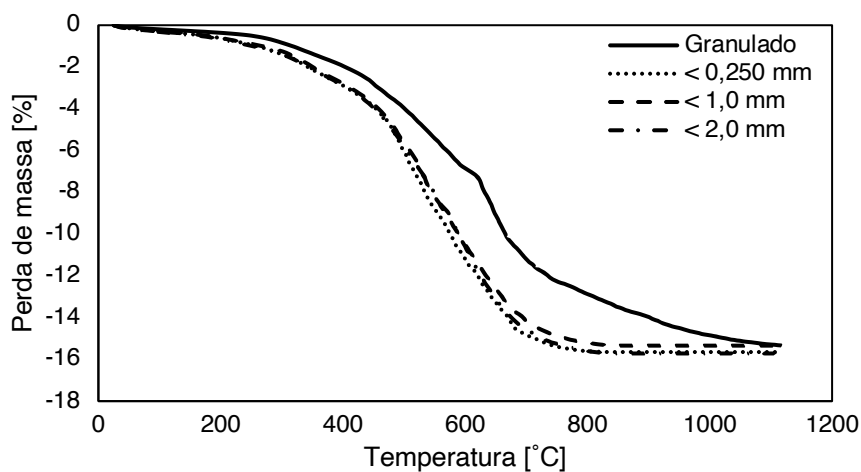


Figura 0-7. Perda de massa de briquetes confeccionados com material da barragem de rejeitos do Urucum e melão.

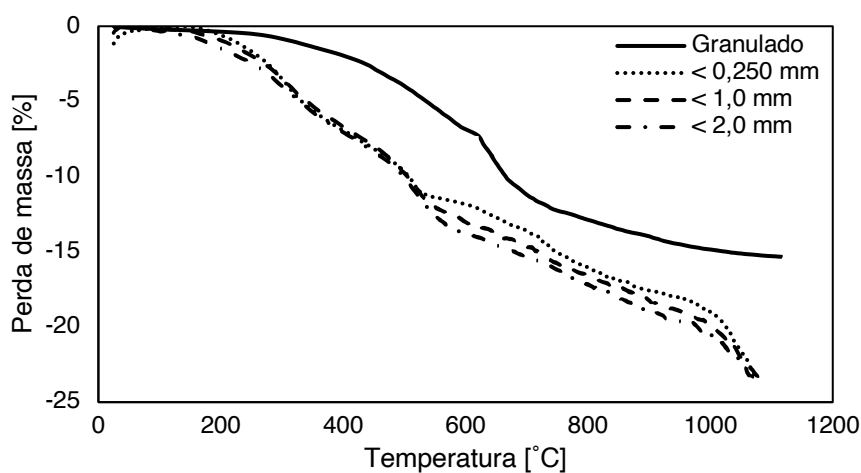


Figura 0-8. Perda de massa de briquetes confeccionados com material da barragem de rejeitos do Urucum, coque e melão.

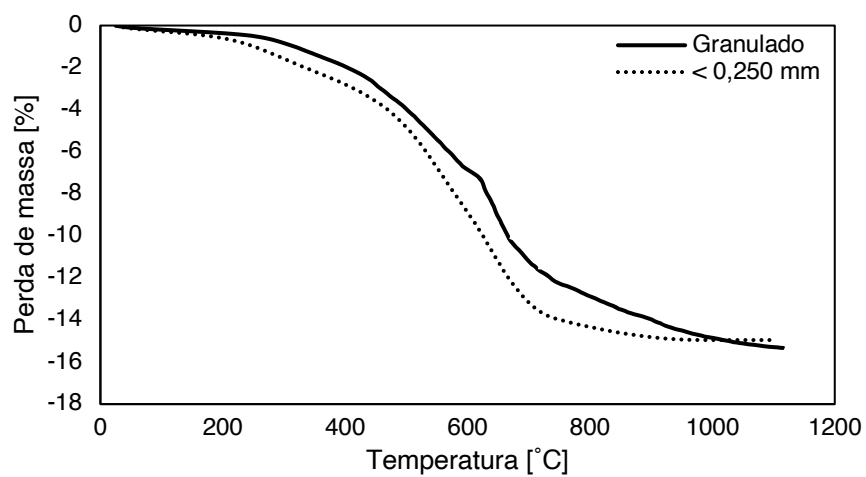


Figura 0-9. Perda de massa de briquetes confeccionados com material da barragem de rejeitos do Urucum e bentonita.

## ANEXO E

Dados brutos dos testes de porosidade utilizados na confecção de gráficos presentes nas seções de resultados e discussão.

Tabela 0-1. Porosidade de briquetes verdes confeccionados com minério e melão.

Matéria-prima	Top size [mm]	Medida 1 [%]	Medida 2 [%]	Medida 3 [%]	Média [%]	Desvio padrão [%]
Comilog	0,250	17,2	20,1	17,7	18,3	1,6
	1,00	15,5	16,7	16,0	16,1	0,6
	2,00	35,3	34,8	35,2	35,1	0,3
Assmang	0,250	2,4	0,0	0,0	0,8	1,4
	1,00	12,4	11,2	8,9	10,8	1,8
	2,00	9,1	9,8	12,8	10,6	2,0
Urucum	0,250	9,6	9,8	12,6	10,7	1,7
	1,00	5,1	7,4	4,9	5,8	1,4
	2,00	7,8	6,0	6,9	6,9	0,9

Tabela 0-2. Porosidade de briquetes verdes confeccionados com minério, coque e melão.

Matéria-prima	Top size [mm]	Medida 1 [%]	Medida 2 [%]	Medida 3 [%]	Média [%]	Desvio padrão [%]
Comilog	0,250	11,0	9,4	9,3	9,9	1,0
	1,00	9,4	8,3	7,3	8,3	1,1
	2,00	27,2	26,3	28,3	27,3	1,0
Assmang	0,250	23,3	24,4	23,8	23,8	0,6
	1,00	21,9	22,3	22,2	22,1	0,2
	2,00	21,4	24,1	24,2	23,2	1,6
Urucum	0,250	30,0	29,3	29,7	29,7	0,4
	1,00	28,3	27,9	28,3	28,2	0,2
	2,00	27,6	26,5	27,1	27,1	0,6

Tabela 0-3. Porosidade de briquetes verdes confeccionados com minério e bentonita.

Matéria-prima	Top size [mm]	Medida 1 [%]	Medida 2 [%]	Medida 3 [%]	Média [%]	Desvio padrão [%]
Comilog	0,250	26,1	27,9	29,1	27,7	1,5
	1,00	26,1	27,2	28,2	27,2	1,1
	2,00	23,2	27,0	25,9	25,4	2,0
Assmang	0,250	20,7	21,2	20,7	20,9	0,3
Urucum	0,250	26,5	29,0	28,5	28,0	1,3

Tabela 0-4. Porosidade de briquetes confeccionados com minério e melação após testes de pré-redução.

Matéria-prima	Top size [mm]	Medida 1 [%]	Medida 2 [%]	Medida 3 [%]	Média [%]	Desvio padrão [%]
Comilog	0,250	43,7	46,9	44,9	45,2	1,6
	1,00	43,2	44,3	43,1	43,5	0,7
	2,00	44,4	43,4	41,6	43,1	1,4
Assmang	0,250	38,9	39,9	39,3	39,4	0,5
	1,00	41,8	38,7	36,5	39,0	2,7
	2,00	37,6	38,0	37,6	37,7	0,2
Urucum	0,250	37,2	34,0	33,0	34,7	2,2
	1,00	37,8	37,5	38,1	37,8	0,3
	2,00	38,5	37,8	40,9	39,1	1,6

Tabela 0-5. Porosidade de briquetes confeccionados com minério, coque e melação após testes de pré-redução.

Matéria-prima	Top size [mm]	Medida 1 [%]	Medida 2 [%]	Medida 3 [%]	Média [%]	Desvio padrão [%]
Comilog	0,250	50,2	49,9	50,4	50,2	0,3
	1,00	50,0	48,8	48,9	49,2	0,7
	2,00	45,5	44,8	47,5	45,9	1,4
Assmang	0,250	44,2	45,5	45,7	45,1	0,8
	1,00	46,6	46,8	47,4	46,9	0,4
	2,00	43,5	43,2	44,6	43,8	0,7
Urucum	0,250	48,4	47,5	47,8	47,9	0,5
	1,00	47,4	46,6	48,3	47,4	0,9
	2,00	48,0	47,9	47,2	47,7	0,4

Tabela 0-6. Porosidade de briquetes confeccionados com minério e bentonita após testes de pré-redução.

Matéria-prima	Top size [mm]	Medida 1 [%]	Medida 2 [%]	Medida 3 [%]	Média [%]	Desvio padrão [%]
Comilog	0,250	40,7	42,1	41,8	41,5	0,7
	1,00	39,5	41,5	42,3	41,1	1,4
	2,00	46,3	46,5	45,5	46,1	0,5
Assmang	0,250	35,0	36,8	34,6	35,5	1,2
Urucum	0,250	38,3	36,8	38,5	37,9	0,9

## ANEXO F

Este anexo exhibe os dados brutos dos testes de resistência a compressão utilizados na confecção de gráficos presentes nas seções de resultados e discussão. Quando não mencionado, os testes foram realizados após uma semana de tempo de armazenamento.

Tabela 0-1. Testes que estabelecem a dependência da resistência a compressão à fração de ligante de briquetes verdes confeccionados com minério Comilog e melão.

Top size [mm]	Fração de melão	Medida 1 [%]	Medida 2 [%]	Medida 3 [%]	Média [%]	Desvio padrão [%]
0,250	0,05	606	593	487	562	66
	0,10	585	656	504	582	76
	0,15	401	305	228	311	87
1,00	0,05	589	599	423	537	99
	0,10	546	542	468	519	44
	0,15	318	333	146	265	104
2,00	0,05	408	446	326	393	61
	0,10	477	490	474	480	8
	0,15	93	81	114	96	16

Tabela 0-2. Resistência a compressão de briquetes verdes confeccionados com minério e melão.

Matéria-prima	Top size [mm]	Medida 1 [%]	Medida 2 [%]	Medida 3 [%]	Média [%]	Desvio padrão [%]
Comilog	0,250	411	859	612	627	36
	1,00	815	901	903	873	6
	2,00	801	383	537	574	37
Assmang	0,250	189	218	176	194	11
	1,00	877	1051	1414	1114	25
	2,00	1280	870	1148	1099	19
Urucum	0,250	897	1008	962	956	6
	1,00	640	652	669	654	2
	2,00	608	557	652	606	8

Tabela 0-3. Resistência a compressão de briquetes verdes confeccionados com minério, coque e melão.

Matéria-prima	Top size [mm]	Medida 1 [%]	Medida 2 [%]	Medida 3 [%]	Média [%]	Desvio padrão [%]
Comilog	0,250	392	649	589	543	25
	1,00	790	851	823	821	4
	2,00	619	712	478	603	20
Assmang	0,250	290	203	290	261	19
	1,00	291	372	478	380	25
	2,00	245	574	291	370	48
Urucum	0,250	573	475	478	509	11
	1,00	478	478	583	513	12
	2,00	332	347	478	386	21



Tabela 0-4. Resistência a compressão de briquetes verdes confeccionados com minério e bentonita.

Matéria-prima	Top size [mm]	Medida 1 [%]	Medida 2 [%]	Medida 3 [%]	Média [%]	Desvio padrão [%]
Comilog	0,250	828	818	725	790	7
	1,00	739	807	861	802	8
	2,00	810	733	728	757	6
Assmang	0,250	353	474	607	478	27
Urucum	0,250	437	568	640	548	19

Tabela 0-5. Resistência a compressão de briquetes confeccionados com minério e melaço após testes de pré-redução.

Matéria-prima	Top size [mm]	Medida 1 [%]	Medida 2 [%]	Medida 3 [%]	Média [%]	Desvio padrão [%]
Comilog	0,250	795	848	656	766	13
	1,00	434	500	419	451	10
	2,00	190	223	215	209	8
Assmang	0,250	1248	1424	1669	1447	15
	1,00	390	384	502	426	16
	2,00	278	338	389	335	17
Urucum	0,250	778	768	1089	878	21
	1,00	385	527	534	482	18
	2,00	515	554	314	461	28

Tabela 0-6. Resistência a compressão de briquetes confeccionados com minério, coque e melaço após testes de pré-redução.

Matéria-prima	Top size [mm]	Medida 1 [%]	Medida 2 [%]	Medida 3 [%]	Média [%]	Desvio padrão [%]
Comilog	0,250	155	162	146	154	5
	1,00	118	119	128	122	5
	2,00	49	24	56	43	39
Assmang	0,250	116	227	137	160	37
	1,00	165	179	142	162	12
	2,00	116	89	90	98	15
Urucum	0,250	131	107	160	133	20
	1,00	52	49	69	57	19
	2,00	67	64	11	47	67

Tabela 0-7. Resistência a compressão de briquetes confeccionados com minério e bentonita após testes de pré-redução.

Matéria-prima	Top size [mm]	Medida 1 [%]	Medida 2 [%]	Medida 3 [%]	Média [%]	Desvio padrão [%]
Comilog	0,250	692	693	711	699	2
	1,00	335	447	526	436	22
	2,00	0	0	0	0	0
Assmang	0,250	1468	1321	829	1206	28
Urucum	0,250	1502	1359	1495	1452	6

Tabela 0-8. Testes que estabelecem a dependência da resistência a compressão ao tempo de armazenamento de briquetes verdes confeccionados com minério Comilog e melaço.

Top size [mm]	Tempo [semanas]	Medida 1 [%]	Medida 2 [%]	Medida 3 [%]	Média [%]	Desvio padrão [%]
0,250	0	257	839	854	650	52
	1	411	859	612	627	36
	2	1780	1757	1995	1844	7
	3	2268	2226	2119	2204	3
	4	4777	4817	3927	4507	11
1,00	0	598	685	344	542	33
	1	815	901	903	873	6
	2	1720	1574	1107	1467	22
	3	3433	3620	3808	3620	5
	4	4532	5004	4250	4595	8
2,00	0	599	445	479	508	16
	1	801	383	537	574	37
	2	1376	827	763	989	34
	3	1264	1607	1326	1399	13
	4	4248	4318	4624	4397	5

Tabela 0-9. Testes que estabelecem a dependência da resistência a compressão ao tempo de armazenamento de briquetes verdes confeccionados com minério Assmang e melaço.

Top size [mm]	Tempo [semanas]	Medida 1 [%]	Medida 2 [%]	Medida 3 [%]	Média [%]	Desvio padrão [%]
0,250	0	134	111	82	109	24
	1	189	218	176	194	11
	2	702	503	569	591	17
	3	485	660	580	575	15
	4	4105	2083	3496	3228	32
1,00	0	356	373	329	352	6
	1	877	1051	1414	1114	25
	2	1811	2423	2042	2092	15
	3	3834	3200	3808	3614	10
	4	5525	5197	6414	5712	11
2,00	0	483	582	492	519	11
	1	1280	870	1148	1099	19
	2	1001	1612	1771	1461	28
	3	3246	3017	3616	3293	9
	4	3194	5197	5197	4529	26

Tabela 0-10. Testes que estabelecem a dependência da resistência a compressão ao tempo de armazenamento de briquetes verdes confeccionados com material da barragem de rejeitos do Urucum e melão.

<i>Top size</i> [mm]	Tempo [semanas]	Medida 1 [%]	Medida 2 [%]	Medida 3 [%]	Média [%]	Desvio padrão [%]
0,250	0	546	648	593	595	9
	1	897	1008	962	956	6
	2	1860	1830	1188	1626	23
	3	2329	2066	2225	2207	6
	4	6139	6887	6415	6480	6
1,00	0	521	621	651	598	11
	1	640	652	669	654	2
	2	1115	1465	1079	1220	17
	3	1141	1378	1617	1379	17
	4	5004	5379	5305	5229	4
2,00	0	503	315	497	439	24
	1	608	557	652	606	8
	2	982	858	920	920	7
	3	2396	2663	2167	2409	10
	4	4717	5951	5197	5288	12