

ESTABILIDADE TÉRMICA DE FASES MINERAIS EM DOIS MINÉRIOS DISTINTOS DE MANGANÊS¹

Geraldo Lúcio de Faria²
Érica Linhares Reis³
Fernando Gabriel da Silva Araújo⁴
Cláudio Batista Vieira⁵
Jorge Alberto Soares Tenório⁶

Resumo

Este trabalho investigou a estabilidade térmica, ao ar, dos óxidos presentes em dois diferentes minérios de manganês, A e B. As principais técnicas de caracterização utilizadas foram análise termogravimétrica e difração de raios-X. As amostras foram avaliadas no intervalo de 25°C a 1.100°C, ao ar em fluxo contínuo. Foi possível determinar as temperaturas de início de decomposição para cada um dos minerais estudados. A composição mineralógica de A e B é muito semelhante, ambos apresentando como minerais majoritários a bustamita [(Mn,Ca)₃Si₃O₉], a braunita [(Mn, Si)₂O₃] e a bixbyita [Mn₂O₃]. No minério A, a bustamita é estável até 580°C, a braunita e a bixbyita até 900°C. No minério B, a bustamita é estável até 600°C, a braunita e a bixbyita até 950°C.

Palavras-chave: Minério de manganês; Decomposição térmica; Minerais de manganês.

THERMAL STABILITY OF MINERALS IN TWO DIFFERENT MANGANESE ORES

Abstract

This paper presents a study about thermal stability of oxides in two different manganese ores, called A and B. The main techniques used for characterization were thermogravimetry (TGA) and X-Ray diffraction. The minerals phases stability was evaluated between 25 and 1100°C in artificial air, under continuous flow. It was possible to determine the temperatures where decomposition started for the two manganese ores studied. The main mineralogical constituents are the same for A and B. They are bustamite [(Mn,Ca)₃Si₃O₉], braunite [(Mn, Si)₂O₃] and bixbyite [Mn₂O₃]. In A ore, the bustamite is stable until 580°C, braunite and bixbyite until 900°C. In B ore, the bustamite is stable until 600°C, and braunite and bixbyite until 950°C.

Key-words: Manganese ore; Thermal decomposition; manganese minerals.

¹ Contribuição técnica ao 64º Congresso Anual da ABM, 13 a 17 de julho de 2009, Belo Horizonte, MG, Brasil.

² M.Sc. – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais/REDEMAT/UFOP Praça Tiradentes 20, Centro, Ouro Preto, MG – geraldofaria@yahoo.com.br.

³ M.Sc. - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais/REDEMAT/UFOP – ericali_99@yahoo.com.br.

⁴ M.Sc.,Dr. – Rede Temática em Engenharia de Materiais/REDEMAT/UFOP – fgabrielaraujo@uol.com.br.

⁵ M.Sc.,Dr. – Rede Temática em Engenharia de Materiais/REDEMAT/UFOP – geometalurgia@yahoo.com.br.

⁶ M.Sc.,Dr. – Rede Temática em Engenharia de Materiais/REDEMAT – USP – jtenorio@usp.br.

1 INTRODUÇÃO

O manganês forma quatro compostos com o oxigênio: MnO, Mn₂O₃, Mn₃O₄ e o MnO, onde o mais estável em temperaturas elevadas é o MnO.⁽¹⁾

Durante o processo de produção de ferro-ligas de manganês, os minerais, submetidos a elevadas temperaturas, são reduzidos formando fases mais estáveis. Como se sabe os minerais mais ricos em oxigênio são os menos estáveis em condições redutoras. A Figura 1 apresenta o diagrama de fases do sistema Mn-O.⁽¹⁻³⁾

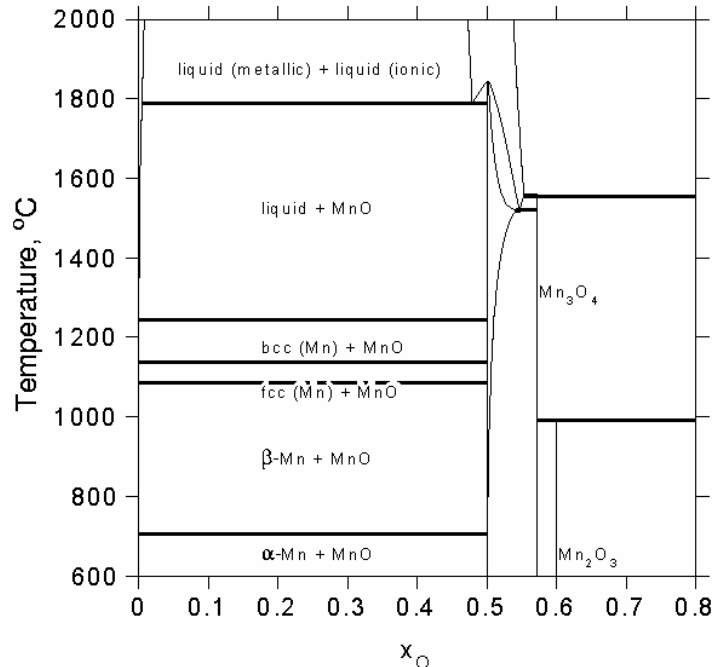
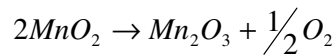


Figura 1 - Diagrama de fases do sistema Mn-O.⁽³⁾

De posse da relação Mn/O é possível, definindo um processo de aquecimento e consultando o diagrama, prever as fases minerais finais.

As equações 1 e 2 descrevem as principais reações de decomposição, ao ar, em óxidos de manganês.⁽²⁾ A equação 1 se refere à decomposição do MnO₂ em Mn₂O₃, o que ocorre a uma temperatura aproximada de 600°C.



Equação 1

A equação 2 se refere à conversão do Mn₂O₃ em Mn₃O₄, o que ocorre a uma temperatura aproximada de 900°C.



Equação 2

Na faixa de temperatura entre 600 e 700°C ocorre uma redução significativa da fase MnO₂ para Mn₂O₃ com uma perda de massa da ordem de 9,2%. Entre

900°C e 1.000°C verifica-se uma significativa redução de Mn_2O_3 para Mn_3O_4 com uma perda de massa da ordem de 3,3%.^(2,4)

Este trabalho estudou a decomposição térmica ao ar das fases minerais de manganês majoritárias nos minérios A e B. Este estudo é de grande importância, uma vez que diversas características físicas e metalúrgicas do minério estão diretamente associadas à decomposição térmica dos óxidos de manganês.⁽⁴⁾

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Foram estudados dois minérios de manganês, denominados Minério A e Minério B, aplicados na produção de ferro-ligas de manganês.

Cerca de 50 kg de cada minério foram homogeneizadas e quarteadas. As alíquotas foram pulverizadas e caracterizadas por espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP), microscopia óptica (MO), termogravimetria (TGA) e difratometria de raios-X (XRD).

Depois de caracterizadas química e mineralogicamente, massas de 1,5 g das amostras A e B foram submetidas a ensaios de termogravimetria (TGA). Os ensaios, em ambas as amostras, foram realizados ao ar em fluxo contínuo, na faixa de 25 a 1.100°C, a uma taxa de aquecimento de 5°C/min. As perdas de massa em cada uma das amostras, e as temperaturas onde ocorreram estes eventos foram identificadas e registradas.

Alíquotas (15 g) das amostras A e B foram tratadas isotermicamente em uma mufla durante 30 minutos nas respectivas temperaturas onde se observou, por meio das análises térmicas, variação de massa. Em seguida as amostras tratadas termicamente foram caracterizadas por difratometria de raios-X para confirmação das novas fases minerais.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise química das amostras A e B estão apresentadas na tabela 1, assim como, os minerais de manganês presentes à temperatura ambiente, em cada uma das amostras, estão indicados na Tabela 2.

Tabela 1 - Análise química das amostras globais de A e B.

Amostra	Mn%	Al ₂ O ₃ %	BaO%	CaO%	Fe%	MgO%	P%	TiO ₂ %	SiO ₂ %
A	36,88	0,22	0,06	8,37	5,97	2,4	0,03	0,016	5,23
B	47,51	0,57	0,51	5,1	8,2	0,62	0,028	0,021	2,81

Tabela 2 - Minerais de manganês predominantes nas amostras A e B à temperatura ambiente.

A	B
Braunita[(Mn, Si) ₂ O ₃]	Braunita [(Mn, Si) ₂ O ₃]
Bixbyita(Mn ₂ O ₃)	Bixbyita(Mn ₂ O ₃)
Bustamita(CaO/SiO ₂ /MnO)	Bustamita(CaO/SiO ₂ /MnO)

A composição química dos minérios estudados é distinta, com destaque para as diferenças entre os teores de Mn que variam de 36,88%, em A, a 47,51% em B. O minério A apresenta os maiores teores de CaO e de SiO₂ em função da maior quantidade dos minerais bustamita e braunita.

Os minérios A e B apresentam os mesmos constituintes minerais majoritários, porém em quantidades diferentes. No minério A a braunita é o mineral majoritário, seguida pela bustamita. No minério B a braunita também é majoritária, porém em

menor quantidade do que na amostra A. O mineral bixbyita é o segundo mais abundante em B, e se apresenta em maior quantidade do que em A, justificando o maior teor de manganês em B.

As Figuras 2 e 3 apresentam as curvas termogravimétricas, e as Tabelas 3 e 4 trazem a P.P.C. para os minérios A e B respectivamente.

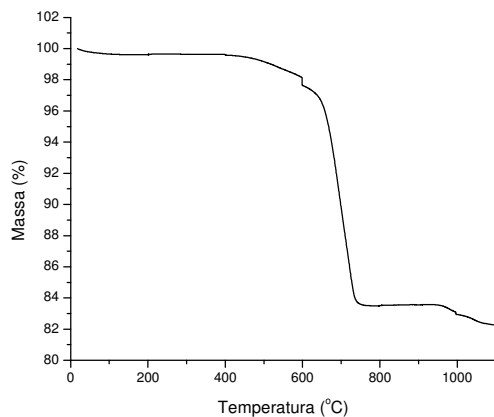


Figura 2 – Curva termogravimétrica do minério A.

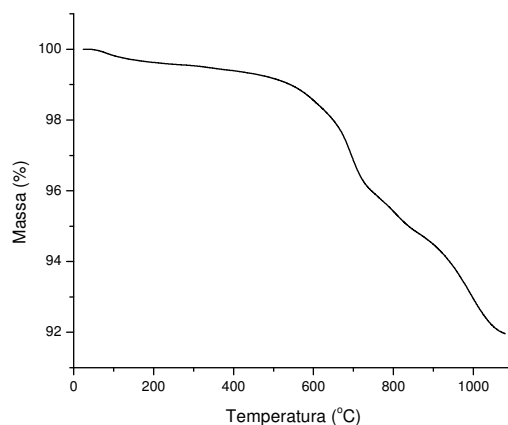


Figura 3 – Curva termogravimétrica do minério B.

Tabela 3 – Valores de P.P.C. a 400, 600, 800 e 1100°C para o minério A.

Temperatura (°C)	400	600	800	1100
P.P.C.	0,4%	2,4%	16,5%	17,7%

Tabela 4 – Valores de P.P.C. a 400, 600, 800 e 1100°C para o minério B.

Temperatura (°C)	400	600	800	1100
P.P.C.	0,7%	1,4%	4,6%	8,0%

O minério A apresenta os maiores valores de P.P.C. se comparado com o minério B. Porém é notável que os eventos onde ocorrem as maiores perdas de massa, para ambos minérios, acontecem nas proximidades de 600°C e 950°C.

A análise termogravimétrica do minério A, indicou perda de massa nas proximidades de 580°C, o que não é abordado pela bibliografia. Comparando o difratograma da amostra A natural com o da tratada termicamente a 700°C, apresentados na Figura 4, pode-se inferir a respeito da decomposição da fase mineral bustamita $[(\text{Mn,Ca})_3\text{Si}_3\text{O}_9]$, podendo associar esta variação de massa à volatilização do cálcio e do oxigênio presentes em sua estrutura. Provavelmente a bustamita se decompõe em sílica e MnO_2 que a esta temperatura, perde oxigênio se transformando em Mn_2O_3 . Ainda observando o difratograma da amostra tratada a 700°C, verifica-se que nem toda bustamita se decompôs.

A 900°C observa-se outro evento de variação de massa, da ordem de 1,2%, que está relacionado ao início da decomposição da bixbyita e da braunita em hausmannita. A figura 4 também apresenta o difratograma da amostra A tratada isotermicamente a 1000°C. Os picos em destaque são da hausmannita e da bixbyita, que ainda existe à temperatura de 1000°C. Identifica-se também alguns picos de baixa intensidade associados ao MnO .

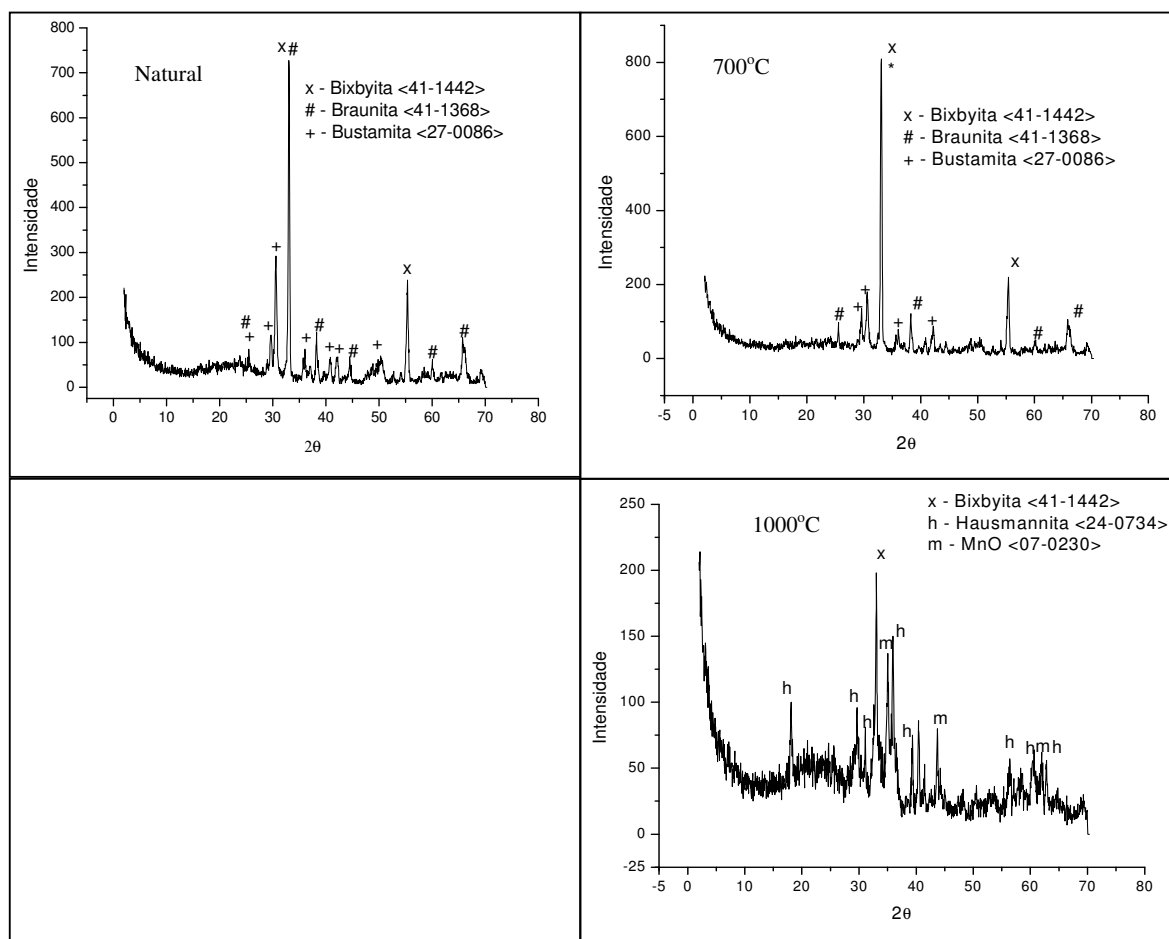


Figura 4 – Difratogramas de raios-X da amostra A natural (temperatura ambiente) e tratada isotermicamente a 700°C e 1.000°C.

O comportamento térmico do minério B é semelhante ao do minério A, porém observa-se menor perda de massa na decomposição da bustamita (600°C), o que está associado à menor quantidade desta fase no minério. A 950°C ocorre a transformação da bixbyita e da braunita em hausmannita, com perda em massa de

2,5%. O fato da variação de massa neste estágio ser maior para o minério B está associado à maior quantidade da fase bixbyita em relação ao minério A.

A Figura 5 apresenta os difratogramas de raios-X da amostra B natural e tratada isotermicamente a 700°C e 1.000°C. No tratamento a 700°C as intensidades dos picos referentes à bustamita diminuem consideravelmente. No difratograma da amostra tratada a 1.000°C verifica-se apenas picos referentes à hausmannita.

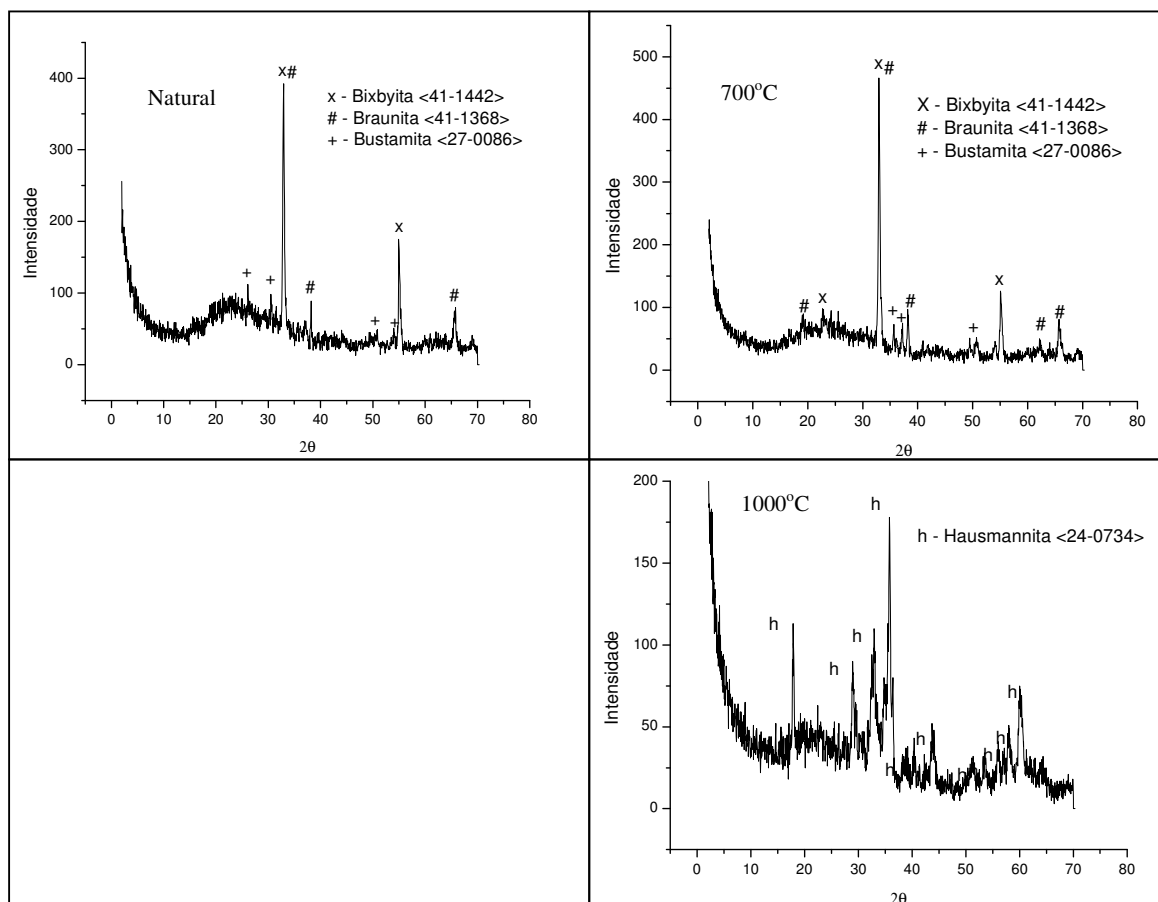


Figura 5 – Difratogramas de raios-X da amostra B natural (temperatura ambiente) e tratada isotermicamente a 700°C e 1.000°C.

A Tabela 5 apresenta as fases minerais de manganês presentes nas amostras submetidas a tratamentos isotérmicos.

Tabela 5 - Fases minerais de manganês presentes nas amostras A e B tratadas isotermicamente

Temperaturas(°C)	Amostras A e B
27	Bixbyita [Mn ₂ O ₃] Braunita [(Mn, Si) ₂ O ₃] Bustamita [(Mn,Ca) ₃ Si ₃ O ₉]
700	Bixbyita [Mn ₂ O ₃] Braunita [(Mn, Si) ₂ O ₃] Bustamita residual [(Mn,Ca) ₃ Si ₃ O ₉]
1.000	Hausmannita [Mn ₃ O ₄] Bixbyita residual [Mn ₂ O ₃]

4 CONCLUSÕES

Os principais minerais de manganês que constituem os minérios estudados são bixbyita [Mn_2O_3], braunita [$(Mn, Si)_2O_3$] e bustamita [$(Mn, Ca)_3Si_3O_9$].

Para o minério A observou-se perda de massa crescente de 580°C a 1100°C e para o minério B observou-se perda de massa de 600°C até 1100°C.

No minério A, a bustamita é estável até 580°C, a braunita e a bixbyita até proximidades de 900°C. No minério B, a bustamita é estável até 600°C, a braunita e a bixbyita até proximidades de 950°C.

Agradecimentos

Os Autores agradecem a agencia brasileira CNPq e à RDM por ter cedido, gentilmente, as amostras.

REFERÊNCIAS

- 1 OLSEN, S. E; TANGSTAD, M; LINDSTAD, T. *Production of Ferromanganese Alloys in the Submerged Arc Furnace*. Trondheim, Norway. 247p. 2007.
- 2 BERG, K. L. *Gaseous Reduction of Manganese ores, Dr.ing.* 1998. Tese (Doktor Ingenioravhandling) – Metallurgist Institutt. Trondheim, 1998.
- 3 LEITE, M. S. L.; TENÓRIO, J. A. S.; D. T. J. *Estudo da Decomposição Térmica de MnO_2 e Minério de Urucum*. “VII Seminário de Metais Não-Ferrosos” – Outubro de 1995, São Paulo.
- 4 FARIA, G. L. de. *Estudo da Intensidade de Crepitação de Minérios Granulados de Manganês do Brasil*. – Dissertação de Mestrado, REDEMAT/UFOP. 125p. 2008.
- 5 www.webmineral.com – Último acesso: 26/06/2007.