



# ESTUDO PRELIMINAR DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DE TIPOLOGIAS DE MINÉRIOS DE MANGANÊS DA REGIÃO DE CARAJÁS<sup>1</sup>

Érica Linhares Reis<sup>2</sup>  
Geraldo Lúcio de Faria<sup>3</sup>  
Fernando Gabriel da Silva Araújo<sup>4</sup>  
Jorge Alberto Soares Tenório<sup>5</sup>  
Nelson Janotti Júnior<sup>6</sup>

## Resumo

Os minérios de manganês são largamente empregados na produção de ferro-ligas de manganês em fornos elétricos. Neste trabalho, foram realizadas investigações, preliminares, da decomposição térmica das principais fases minerais constituintes de três tipologias de minérios de manganês, da região de Carajás, quais sejam: Pelito Tabular, Pelito Rico, Pelito Siltito. A análise termogravimétrica (TG-DTA) identificou as perdas de massa, que até 280°C foram associadas a eliminação da umidade. Em torno de 400°C, ocorreu perda de massa relacionada à decomposição da todorokita, nsutita, caolinita e da goethita, que são fases minerais hidratadas. Notou-se perda de massa nas proximidades de 600°C associada à decomposição dos minerais de manganês criptomelana, nsutita e todorokita em Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Acima de 800°C até 1.000°C, inicia-se a decomposição do Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, anteriormente formado, em Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Em temperaturas acima de 1.000°C ocorre a transformação do Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> tetragonal em γ- Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> cúbico.

**Palavras-chave:** Minério de manganês; Decomposição térmica; Ferro-ligas de manganês.

## PRELIMINARY STUDY ABOUT THE HEAT DECOMPOSITION OF MANGANESE ORES TYPOLOGIES FROM CARAJÁS

### Abstract

This work presents a preliminary investigation about the heat decomposition of the main mineralogical constituents of three different manganese ores typologies. The studied manganese ores typologies are from the region of Carajás, in the north of Brazil. Thermogravimetric analysis (TGA) identified the weight losses. For temperatures below 280°C the weight decrease were associated to the moisture elimination. This was observed for all typologies. For temperatures around 400°C the weight loss is related to the decomposition of todorokite nsutita, kaolinite and goethite, which are hydrated mineral phases. For temperatures around 600 °C, the weight decrease is associated to the cryptomelane decomposition to Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The nsutite and the todorokite products decompositions also decompose to Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. For temperatures between 800°C and 1000°C, the previous formed Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> begins to decompose Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. At temperatures above 1000°C the tetragonal Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> changes to cubic γ - Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

**Key-words:** Manganese ore; Heat decomposition; Manganese ferroalloys.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 66º Congresso Anual da ABM, 18 a 22 de julho de 2011, São Paulo, SP, Brasil.

<sup>2</sup> Dr.<sup>a</sup> – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais/REDEMAT/UFOP

<sup>3</sup> M. Sc. – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais/REDEMAT/UFOP

<sup>4</sup> Dr., Prof.<sup>o</sup> – Rede Temática em Engenharia de Materiais/REDEMAT/UFOP

<sup>5</sup> Dr., Prof.<sup>o</sup> – Rede Temática em Engenharia de Materiais/REDEMAT – USP

<sup>6</sup> Eng.<sup>o</sup> - Companhia VALE – Manganese and Alloys Department

## 1 INTRODUÇÃO

A mina do Azul está localizada na porção centro-oeste da Província Mineral de Carajás, no sudeste do estado do Pará. Esta mina é a maior produtora de minério de manganês de alto teor da América Latina.<sup>(1)</sup>

São reconhecidos dois tipos de depósitos manganésíferos nesta região: superficiais e subsuperficiais. O depósito de minério superficial é formado por minério detrítico e os subsuperficiais são formados por minério manganésífero maciço, pelito rico e pelito tabular, encaixados em metassedimentos sílticos, pelitos siltitos e pisolito.<sup>(2)</sup>

O minério produzido visa principalmente à produção de ferro-ligas. A aplicação de ferro-ligas é voltada para a indústria siderúrgica e tem como principal finalidade a incorporação de elementos de liga ao aço, pois suas propriedades são acentuadamente melhoradas pela incorporação de certos elementos de liga como o manganês.<sup>(3)</sup>

Segundo dados do Departamento Nacional de Produção Mineral<sup>(4)</sup> o consumo de minério de manganês no Brasil destina-se majoritariamente para a indústria de fabricação de aços e ligas, o que justifica estudos de caracterização de minérios de manganês aplicados para essa finalidade. De posse da caracterização tecnológica e mineralógica desta matéria-prima, é possível aumentar a eficiência e a qualidade do processo produtivo destes bens.

Neste contexto, para viabilizar melhorias no processo metalúrgico de fabricação de ferro-ligas de manganês, este trabalho teve como objetivo desenvolver um estudo de decomposição térmica de algumas das tipologias de minérios de manganês do Azul. Como para cada temperatura existem fases termodinamicamente estáveis, é de se esperar que ocorram transformações de fase durante ciclos térmicos de aquecimento, e que estas sejam acompanhadas de variações na massa do material e, que conforme revisão bibliográfica, previamente realizada, podem ser associadas às transformações das fases minerais identificadas em trabalhos anteriores.

Desta maneira é importante o estudo da decomposição térmica das tipologias de minérios de manganês, Pelito Tabular, Pelito Rico e Pelito Silito.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras das tipologias de minérios de manganês, Pelito Tabular, Pelito Rico e Pelito Silito, foram submetidas a ensaios de Análise Termogravimétrica (TGA). Nos ensaios a taxa de aquecimento das amostras foi de 5°C/min com varredura iniciada em 25°C e concluída em 1.350°C. As análises foram conduzidas em atmosfera inerte, sendo padrão o fluxo de nitrogênio. O equipamento utilizado foi uma termobalança Shimadzu, com controle e aquisição de dados por computador.

Em trabalhos anteriores foram identificadas, mediante difração de raios X, as fases minerais majoritárias para as três tipologias de minérios de manganês em estudo, que estão apresentadas na Tabela 1.

**Tabela 1.** Minerais identificados nos difratogramas das amostras de minérios de manganês da Mina do Azul

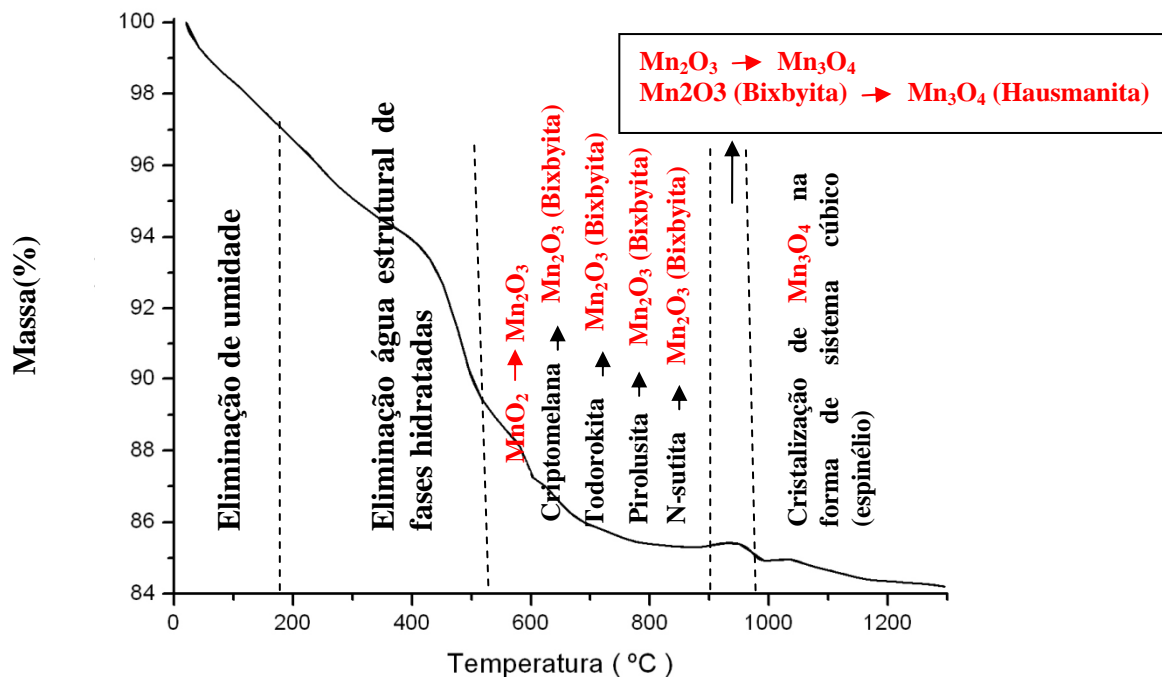
Mineral	Fórmula Química	Pelito Tabular	Pelito Rico	Pelito Siltito
Criptomelana	$K_{2-x}Mn_8O_{16}$	X	X	X
Todorokita	$(Na, Ca, K)_2(Mn^{4+}, Mn^{3+})_6O_{12} \cdot 3-4,5(H_2O)$	X	X	X
Pirolusita	$MnO_2$	X		X
N-sutita	$\gamma-Mn(O,OH)_2$	X	X	
Goethita	$FeO.OH$	X		X
Gibbsita	$\alpha-Al_2O_3 \cdot 3H_2O$	X	X	X
Quartzo	$SiO_2$	X	X	X
Caolinita	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	X	X	X

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Pode-se observar, pelas Figuras 1 e 2 que para as tipologias de minérios de manganês Pelito Tabular e Pelito Rico, respectivamente, até 240°C há perda de massa da ordem de 3%, associada à perda de água de umidade.

Para a tipologia Pelito Tabular, entre 240°C e 580°C, a perda acentuada de massa em torno de 8% foi relacionada à perda de água das fases hidratadas todorokita, n-sutita, goethita, gibbsita e caolinita, entre outras decomposições que não foram identificadas. Nas proximidades de 580°C, observa-se uma perda de massa, que, até 800°C, é próxima de 6%. Tal perda está relacionada às decomposições dos minerais de manganês criptomelana, todorokita, e n-sutita em  $Mn_2O_3$  (bixbyita).

Pode-se observar, a 585°C, a decomposição da n-sutita ( $\gamma-MnO_2$ ) em  $\alpha-Mn_2O_3$  e, nas proximidades de 950°C, a decomposição térmica da fase  $Mn_2O_3$ , proveniente da decomposição dos demais minerais de manganês, em  $Mn_3O_4$ .<sup>(5)</sup>


**Figura 1.** Perda de massa fornecida pela análise termogravimétrica da amostra Pelito Tabular da Mina do Azul.

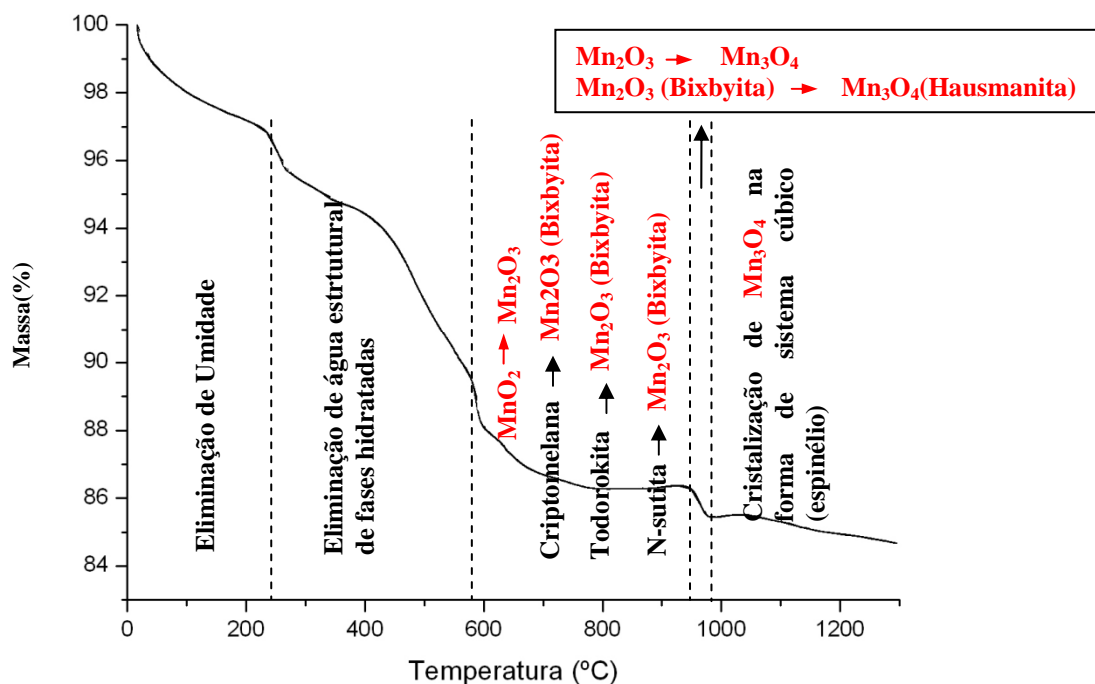
A perda de massa entre 950°C e 1.000°C é de aproximadamente 0,5%. Essa perda está relacionada à decomposição da bixbyita formada a partir da decomposição dos minerais de manganês criptomelana, todorokita, pirolusita e n-sutita em Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (hausmanita).

Em torno de 1.050°C, muito provavelmente, ocorre a transformação do Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> tetragonal em  $\gamma$ -Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> cúbico.<sup>(5)</sup>

Pode-se observar que, para a tipologia de minério de manganês Pelito Rico, entre 240°C e 450°C, ocorreu perda acentuada de massa em torno de 2,5%, relacionada à perda de água estrutural das fases hidratadas todorokita, n-sutita, gibbsita e caolinita. Nas proximidades de 600°C, observa-se perda de massa, que, entre 580°C e 950°C, está relacionada à decomposição da criptomelana, e dos produtos da decomposição prévia da todorokita e da n-sutita em Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Nas proximidades de 950°C, observa-se outra perda de massa, que, entre 950°C e 1000°C, é próxima de 0,5%. Entre 950°C e 1.000°C, observa-se a transformação para Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> proveniente da decomposição dos minerais de manganês em bixbyita.

Nas proximidades de 1.050°C, muito provavelmente, ocorre a cristalização do Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> na forma de sistema cúbico (espinélio).<sup>(5)</sup>

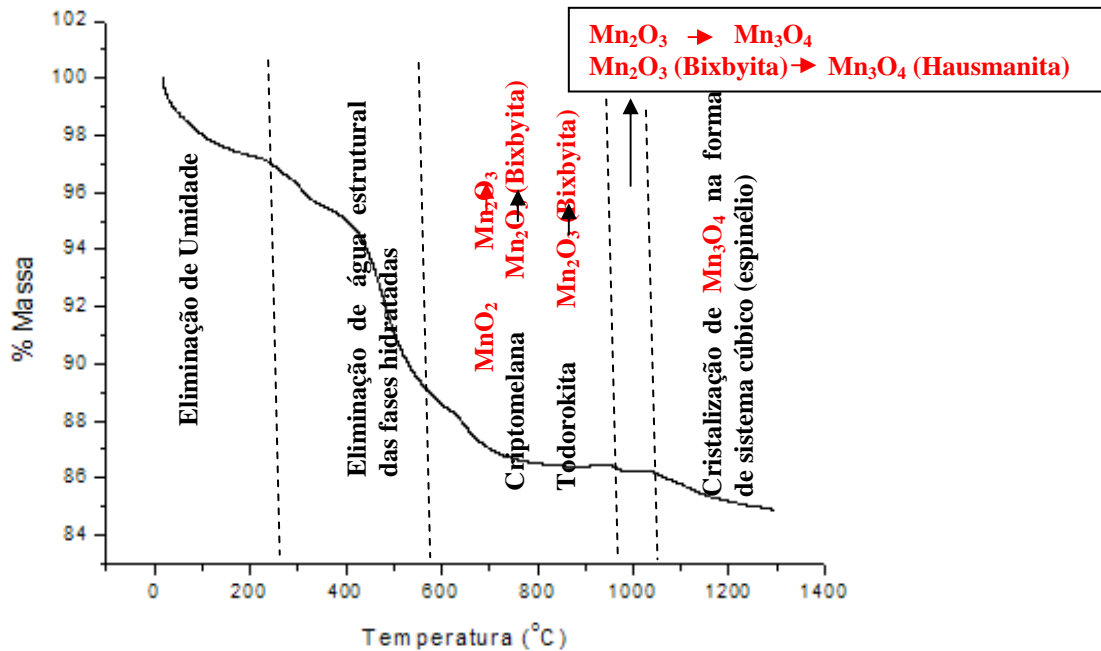


**Figura 2.** Perda de massa fornecido pela análise termogravimétrica da amostra Pelito Rico da Mina do Azul/VALE.

Pode-se observar, conforme Figura 3, para a tipologia de minério de manganês Pelito Siltito, até 240°C, há uma perda de massa da ordem de 6%, relacionada à eliminação de umidade. Entre 240°C e 580°C, ocorre perda de massa de cerca de 10%, associada à decomposição térmica das fases minerais hidratadas, estas fases são a todorokita, goethita e caolinita.

Entre 580°C e 800°C, ocorre perda de massa de cerca de 2%, associada à decomposição da criptomelana, todorokita e da pirolusita em Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Nas proximidades de 950°C, observa-se a decomposição de Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (bixbyita) em Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Nas proximidades de 1.050°C, muito provavelmente ocorre a cristalização do  $Mn_3O_4$  na forma de sistema cúbico (espinélio).<sup>(5)</sup>



**Figura 3.** Perda de massa fornecida pela análise termogravimétrica da amostra Pelito Silito da Mina do Azul/VALE.

## 4 CONCLUSÃO

Para as tipologias estudadas, entre 300°C e 680°C, às perdas de massa correspondem a eliminação de água estrutural, proveniente da decomposição térmica das fases minerais hidratadas, como a todorokita, n-sutita, goethita e caolinita. Entre 600°C e 880°C, ocorreu decomposição da criptomelana que se decompõem em  $Mn_2O_3$ . Entre 900°C e 1.000°C, ocorre a decomposição do  $Mn_2O_3$ , proveniente da criptomelana, e de minerais como n-sutita e todorokita, em hausmanita ( $Mn_3O_4$ ). Em torno de 1.000°C tem início a cristalização do  $Mn_3O_4$  na forma de sistema cúbico (espinélio).

## Agradecimentos

Os autores agradecem a VALE/Manganês pela concessão das amostras e financiamento do projeto, ao NUPEC-Fundação Gorceix, a REDEMAT e a UFOP.

## REFERÊNCIAS

- 1 SAMPAIO, J.A.; LUZ, A. B.; LINS, F. F. Usinas de Beneficiamento de Minérios do Brasil. CETEM, Rio de Janeiro, p.98-101, 2001.
- 2 AMEC. CVRD reserve audit report. 31 december 2005. Appendix E. 2006, 100p., 2006.
- 3 ULLMANN, F. Manganese and Manganese Alloys. In: Encyclopedia of Industrial Chemistry. Germany, VCH, Weinheim, .vol. 16 A, p. 77-133, 1985.
- 4 SANTANA, A. L. Manganês. In: Sumário Mineral 2008. Departamento Nacional da Produção Mineral-DNPM, Brasília, 2008.



- 5 VARENTSOV, I.M., GRASSELLY, G. FRENZEL G. The manganese ore minerals. In: Proceedings of the 2<sup>nd</sup> Internacional Syposium. vol. I, Editorial RG Burns, Sydney, Austrália, 1976.

## **BIBLIOGRAFIA**

- 1 OLSEN, S. E; TANGSTAD, M; LINDSTAD, T. Production of Ferromanganese Alloys in the submerged Arc Furnace. Trondheim, Norway. 247p. 2007.
- 2 REIS, E. L.; FARIA, G. L.; ARAUJO, F. G. S. ; VIEIRA, C. B.; TENORIO, J. A. S.; JANNOTTI JR, N. CARACTERIZAÇÃO DE UMA TIPOLOGIA DE MINÉRIO DE MANGANÊS DO BRASIL. Revista da Escola de Minas, vol. 63,nº3, 2010.