ESTUDO QUANTITATIVO DE DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DOS PRINCIPAIS PRODUTOS GRANULADOS DE MINÉRIO DE MANGANÊS DO BRASIL¹

Geraldo Lúcio de Faria²

Érica Linhares Reis³

Nelson Jannotti Júnior⁴

Fernando Gabriel da Silva Araújo⁵

Resumo

A decomposição térmica dos minérios de manganês tem se mostrado um importante parâmetro metalúrgico por influenciar o comportamento de desintegração granulométrica dos minérios e o perfil térmico do reator metalúrgico. Este estudo pioneiro consistiu em caracterizar quantitativamente as principais fases presentes antes e após a aplicação de três minérios de manganês do Brasil a um ciclo térmico de decomposição térmica. Os produtos granulados estudados foram o de Urucum, o do Azule e o de Morro da Mina. Uma tonelada de cada minério foi homogeneizada e quarteada. Amostras representativas foram caracterizadas com auxílio de técnicas como ICP-AES, DRX, MEV-EDS, BET e MO. Os estudos de decomposição térmica foram desenvolvidos por meio da submissão de 0,5kg de amostras representativas na faixa compreendida entre 15,9mm e 9,5mm a um aquecimento, da temperatura ambiente até 1.000°C, a uma taxa constante de 25°C/min em um forno AN3200. O tempo de residência a 1.000°C foi de uma hora, em uma atmosfera constituída por ar natural. As fases mineralógicas originais e os constituintes obtidos após as decomposições térmicas foram quantificados. Um índice de evolução de decomposição térmica (EDT) foi proposto. Observou-se que após a isoterma de 1.000°C, todos os granulados testados atingiram índices EDT superiores a 95%, apresentando o granulado de Urucum as menores eficiências e o de Morro da Mina as maiores.

Palavras-chave: Minério de manganês; Caracterização tecnológica; Decomposição térmica; Evolução de decomposição térmica.

HEAT DECOMPOSITION QUANTITATIVE STUDY ABOUT THE MAIN BRAZILIAN MANGANESE LUMP ORES

Abstract

The manganese ore heat decompositions have been pointed as important metallurgical parameters, because they have high influences on the ore particle size disintegration and electric thermal profile. This pioneering study consisted to do a full and quantitative characterization of the main phases present into the three studied ores. The characterization was conducted into the natural samples and after their submission to a heat treatment cycle. The studied lump ores were Urucum (GU), Azul (MG60) and Morro da Mina (GMM). One ton of each ore was homogenized and quartered. Representative samples were characterized by ICP-AES, XRD, SEM-EDS, BET and OM. The heat decomposition studies were performed by submitting 0.5kg of each ore (particle size between 15.9mm and 9.5mm) to heating from room temperature until 1.000°C, with a constant rate of 25°C/min, in a furnace model AN3200. The isothermal residence time was one hour, under natural air continuous flow. The original mineralogical phases and the obtained constituents, after the heat decompositions, were quantified. An index of heat decomposition evolution (HDE) was proposed. It was noticed that after the isothermal heat treatment (1.000°C), the entire lump ores tested got the HDE indexes higher than 95%. The Morro da Mina ore presented the highest indexes, however the Urucum presented the lowest.

Keywords: Manganese ore; Technologic characterization; Heat decomposition; Heat decomposition evolution.

¹ Contribuição técnica ao 67º Congresso ABM - Internacional, 31 de julho a 3 de agosto de 2012, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² M.Sc., Dr., Depto. de Eng. Metalúrgica (Demet), UFOP, MG, Brasil; geraldofaria@yahoo.com.br.

³ M.Sc., Dr., Departamento de Engenharia de Minas (Demin), UFOP, MG, Brasil; ericali_99@yahoo.com.br.

⁴ Engenheiro, Vale Manganês; nelson.jannotti@vale.com.

⁵ M.Sc., Dr., Rede Temática em Engenharia de Materiais (Redemat), UFOP; fgabrielaraujo@uol.com.br.

1 INTRODUÇÃO

O manganês é encontrado na natureza na forma de óxidos, hidróxidos, silicatos, carbonatos e sulfetos. Segundo Abreu,⁽¹⁾ os minerais de minério mais comuns são pirolusita, criptomelana, hausmannita e braunita. Na maioria dos minérios de manganês do mundo, o manganês é encontrado no estado tetravalente, como óxidos ou hidróxidos. A pirolusita e a criptomelana são os minerais tetravalentes de maior importância econômica.⁽²⁾ A Rodocrosita é um carbonato muito comum em alguns minérios de manganês do mundo, inclusive no Brasil.^(1,3,4)

Os principais depósitos de manganês do Brasil são o de Urucum, no Mato Grosso do Sul, o do Azul, no Pará, e o de Morro da Mina em Minas Gerais. Estas minas disponibilizam no mercado, minérios de elevado e médio teor de manganês, que são amplamente aplicados nas usinas de produção de ferro-ligas de manganês em todo o mundo. Estas ferro-ligas são usualmente fabricadas em fornos elétricos de redução e seu principal mercado é o siderúrgico, onde sua função principal é adicionar manganês ao aço, para que este atue como elemento de liga, ou como inibidor da formação de sulfeto de ferro.⁽¹⁻⁶⁾

Um problema frequentemente encontrado nas usinas de beneficiamento dos minérios de manganês, assim como nas plantas de fabricação de ferro-ligas, é a falta de conhecimento a respeito das características mineralógicas e metalúrgicas dos minérios, que são complexas e variadas, exercendo forte influência sobre o processamento mineral e metalúrgico.⁽⁴⁻⁷⁾ Neste sentido, alguns estudos vêm sendo conduzidos com o objetivo de preencher esta lacuna, e importantes parâmetros a serem avaliados são a caracterização química, física e mineralógica dos minérios assim como a identificação e quantificação das fases presentes à medida que eles são submetidos a ciclos térmicos de aquecimento.⁽⁴⁻¹²⁾

Estudos recentes desenvolvidos por Faria, entre os anos de 2008 e 2011,⁽⁴⁻⁹⁾ mostraram que existe uma forte correlação entre as transformações de fases nos minérios de manganês e sua degradação granulométrica. Segundo Faria,^(5,7) Faria et al.,^(6,8,9) Berg e Olsen,⁽³⁾ Wang e Sundman,⁽¹¹⁾ os minérios de manganês quando aquecidos, mesmo em atmosfera oxidante (ar natural), experimentam decomposição térmica de alguns de seus minerais, principalmente os óxidos e carbonatos. Estas transformações de fases implicariam em alterações dimensionais e estruturais que tendem a fragilizar os minérios granulados, prejudicando o rendimento dos processamentos minerais e metalúrgicos que envolvem o aquecimento dos minérios. Diversos estudos⁽⁴⁻¹²⁾ mostraram que os óxidos de manganês de maior valência são decompostos em óxidos de menor valência quando aquecidos ao ar, assim como alguns silicatos e carbonatos. A literatura apresenta as principais decomposições térmicas dos óxidos de manganês em matrizes de minério como sendo: MnO_2 em Mn_2O_3 em temperaturas entre 500°C e 600°C; Mn_2O_3 em Mn_3O_4 em temperaturas entre 950°C e 1.000°C. A redução do Mn_3O_4 e consequente formação do MnO só é possível, nestas temperaturas, em atmosfera redutora.^(3,6,8,10-12)

Com o objetivo de fornecer à comunidade científica e tecnológica um detalhamento quantitativo a respeito das decomposições térmicas de minérios de manganês ao ar, e assim abrir possibilidades para que estudos mais detalhados a respeito das propriedades metalúrgicas dos minérios sejam desenvolvidos, e que novas rotas industriais que otimizem o processamento mineral e a logística de fabricação das ferro-ligas de manganês possam ser projetadas, este trabalho se propôs a investigar o comportamento dos minérios mais economicamente importantes do Brasil, quais sejam, os produtos granulados de Urucum, Azul e Morro da Mina.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Caracterização Química, Física e Mineralógica

Uma tonelada de cada um dos produtos granulados de Urucum (GU), Azul (MG60) e Morro da Mina (GMM) foi homogeneizada e quarteada até a obtenção de 500kg. Para cada um dos minérios, esta massa foi homogeneizada, quarteada e peneirada até obtenção de uma amostra global, e de uma na faixa entre 15,9 mm e 9,5 mm. A amostra global e a faixa selecionada foram britadas em britadores de rolo, moídas em moinho de disco fechado e enviadas para os procedimentos de caracterização.

Foram determinados os teores de Mn, Fe, CaO, MgO, SiO₂, Al₂O₃, TiO₂ e P. Os teores de Mn e SiO₂ foram determinados por via úmida (titulometria) e os demais por ICP – OES (Espectrômetro de emissão por Plasma Indutivamente Acoplado).

Para identificação das principais fases minerais, foi utilizado um difratômetro de raios-X com varredura de 1,2 graus/min. Os difratogramas foram obtidos em um equipamento da marca Rigaku, modelo Geigerflex com tubo de raios-X de cobre. As técnicas de microscopia óptica e de termogravimetria (balanços de massa) permitiram a quantificação das fases.

As densidades aparentes foram determinadas pelo método do picnômetro com água. As densidades estruturais foram determinadas por meio do equipamento multipicnômetro a hélio da marca Quantachrome. As análises de área superficial específica e de porosidade foram realizadas pelo método de adsorção de nitrogênio no equipamento NOVA 1000 Quantachrome.

2.2 Decomposição Térmica

Este estudo buscou, objetivamente, identificar as temperaturas de início de decomposição térmica dos hidróxidos, de forma geral, assim como dos carbonatos e dos óxidos MnO₂ e Mn₂O₃, que se decompõem, ao ar, em Mn₃O₄.

O procedimento experimental consistiu, para cada um dos materiais, em amostrar representativamente uma massa de aproximadamente 2 kg, na faixa granulométrica compreendida entre 15,9 mm e 9,5 mm. Todo o material foi seco a 105±5°C até que sua massa permanecesse constante. A alíquota resultante deste procedimento foi homogeneizada e quarteada em duas amostras de aproximados 500 g, e um arquivo.

Os estudos foram desenvolvidos por meio da submissão das amostras a um aquecimento, da temperatura ambiente até 1.000°C, a uma taxa constante de 25°C/min. O tempo de residência nesta temperatura foi de uma hora. Os ensaios foram realizados em um forno vertical resistivo AN3200, provido de uma termobalança. Uma condição de atmosfera foi avaliada, sendo ela o ar natural. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Geometalurgia da Universidade Federal de Ouro Preto.

Por meio da análise química e da difratometria de raios X dos produtos dos ensaios, assim como das perdas de massa observadas durante o aquecimento, determinou-se as temperaturas de início de decomposição das fases menos estáveis e a fração de cada produto das decomposições na estrutura final da amostra. É importante ressaltar que cada ensaio foi realizado em duplicata.

Com base nos resultados obtidos, buscou-se definir um novo parâmetro que permitisse avaliar a eficiência ou efetividade da evolução das fases minerais instáveis até a formação de fases termodinamicamente estáveis nas condições de

estudo. Este trabalho propôs a criação de um índice denominado Evolução de Decomposição Térmica (EDT), que quantifica o estágio de decomposição térmica de cada amostra submetida ao procedimento de decomposição térmica ao ar.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Caracterização Química, Física e Mineralógica

A Tabela 1 apresenta as análises químicas das amostras globais e da faixa granulométrica compreendida entre 15,9 mm e 9,5 mm dos minérios estudados. Pode-se observar que o Produto Granulado do Azul (MG60) é o mais rico em manganês, seguido pelo Produto Granulado de Urucum (GU) e finalmente pelo de Morro da Mina (GMM).

O Produto Granulado de Urucum possui o maior teor de Fe, mas não a maior relação Mn/Fe, que é apresentada pelo Granulado do Azul (~13). O Produto Granulado de Morro da Mina apresentou a segunda maior relação Mn/Fe (~6).

Observa-se que, de forma geral, os Produtos Granulados do Azul (~0,04) e de Urucum (~0,05) apresentam as menores basicidades binárias CaO/SiO₂. Os Produtos Granulados do Azul e de Urucum são contemplados com esta baixa basicidade por apresentarem os mais baixos teores de CaO. O Produto Granulado de Morro da Mina apresenta o maior valor para este parâmetro, da ordem de 0,21.

Com base nas características químicas dos materiais estudados, pode-se afirmar que todos são recomendáveis para aplicação nos processos de produção de ferro-ligas de manganês. Sob o ponto de vista químico, cada um deles, em condições específicas de misturas de matérias-primas, atenderá às necessidades estequiométricas dos reatores.

Tabela 1. Análise química global e da faixa granulométrica compreendida entre 15,9 mm e 9,5 mm dos Produtos Granulados de Urucum (GU), Azul (MG60) e Morro da Mina (GMM)

Amostra	Mn %	Fe %	SiO ₂ %	P %	Al ₂ O ₃ %	CaO %	MgO %	TiO ₂ %
GU (Global)	42,69	13,85	5,67	0,290	2,74	0,290	0,150	0,020
GU (-15,9 mm +9,5 mm)	48,60	10,20	0,50	0,196	1,32	0,149	0,054	0,071
MG60 (Global)	47,68	3,59	3,16	0,097	5,22	0,120	0,180	0,240
MG60 (-15,9 mm +9,5 mm)	49,10	3,37	2,46	0,100	4,86	0,154	0,100	0,259
GMM (Global)	28,44	4,46	24,59	0,092	7,77	5,100	1,79	0,280
GMM (-15,9 mm +9,5 mm)	32,1	3,32	21,00	0,093	7,34	4,880	1,680	0,127

As Tabelas 2, 3 e 4 apresentam, respectivamente, as constituições mineralógicas dos Produtos Granulados de Urucum, do Azul e de Morro da Mina.

Tabela 2. Composição mineralógica da amostra global e da faixa granulométrica compreendida entre 15,9mm e 9,5mm do Produto Granulado de Urucum (GU)

Amostra	Constituintes (% em peso)				
	KMn ₈ O ₁₆ (Criptomelana) MnO ₂ (Pirolusita)	Mn ₆ SiO ₁₂ (Braunita)	Fe ₂ O ₃ (Hematita)	FeO.OH (Goethita)	Outros
GU (Global)	65 – 55	30 – 20	16 – 12	3 – 1	3 – 2
GU (-15,9 mm +9,5 mm)	70 – 60	20 – 10	13 – 10	5 – 2	2 – 1

Tabela 3. Composição mineralógica da amostra global e da faixa granulométrica compreendida entre 15,9 mm e 9,5 mm do Produto Granulado do Azul (MG60)

Amostra	Constituintes (% em peso)						
	KMn ₈ O ₁₆ (Criptomelana)	(Na, Ca, K) ₂ Mn ₆ O ₁₂ .3a4,5(H ₂ O) (Todorokita)	Mn(O,OH) ₂ (N-Sutita)	Al(OH) ₃ (Gibbsita)	MnO ₂ (Pirolusita)	Fe ₃ O ₄ (Magnetita)	Outros
MG60 (Global)	33 – 23	33 – 23	16 – 10	13 – 10	4 – 2	7 – 5	8 – 7
MG60 (-15,9 mm +9,5 mm)	35 – 25	31 – 21	16 – 10	10 – 7	5 – 3	6 – 4	8 – 7

Tabela 4. Composição mineralógica da amostra global e da faixa granulométrica compreendida entre 15,9 mm e 9,5 mm do Produto Granulado de Morro da Mina (GMM)

Amostra	Constituintes (% em peso)					
	MnCO ₃ (Rodocrosita)	Mn ₃ Al ₂ (SiO ₄) ₃ (Espessartita)	Mn ₂ SiO ₄ (Tefroíta)	(Fe, Mg) ₂ Si ₂ O ₆ (Ferrosilita)	SiO ₂ (Quartzo)	Outros
GMM (Global)	33 – 28	33 – 26	15 – 8	11 – 8	4 – 2	17 – 15
GMM (-15,9 mm +9,5 mm)	35 – 30	30 – 23	17 – 10	10 – 7	4 – 2	17 – 15

Observa-se que o Produto Granulado de Urucum é majoritariamente constituído por um óxido de manganês (criptomelana), apresentando também quantidades significativas de um silicato de manganês (braunita) e de um óxido de ferro (hematita). A presença do silicato, associada à ocorrência do óxido de ferro, justificam os teores consideráveis de Fe e SiO₂.

O Produto Granulado do Azul é rico em minerais de manganês hidratados (todorokita e n-sutita). Há ocorrência significativa de óxidos de manganês (criptomelana e pirolusita) e de ferro (magnetita). Este minério apresenta também quantidade significativa de gibbsita que é um hidróxido de alumínio.

O Produto Granulado de Morro da Mina é majoritariamente constituído por silicatos (espessartita e tefroíta) e por um carbonato de manganês (rodocrosita). A ocorrência destas duas famílias minerais justificam o baixo teor de Mn e o elevado teor de SiO₂. As Figuras 1 e 2 apresentam respectivamente, comparativos entre as macroporosidades e as microporosidades de cada um dos Produtos Granulados. De forma geral, observam-se diferenças significativas entre os volumes de macroporos e de microporos. É notável que os Produtos Granulados de Urucum e de Morro da Mina apresentam uma distribuição de poros mais homogênea, com frações de macroporos semelhantes às de microporos.

O Produto Granulado do Azul apresenta a grande maioria de seus poros com diâmetros médios inferiores a 300 nm. A amostra global do Azul apresenta aproximadamente 30 cm³/kg de microporos, e somente 1,2 cm³/kg de macroporos, o que é bastante característico de um minério muito hidratado.

Figura 1. Macroporosidade das amostras globais e da faixa granulométrica compreendida entre 15,9 mm e 9,5 mm dos minérios estudados.

Figura 2. Microporosidade das amostras globais e da faixa granulométrica compreendida entre 15,9 mm e 9,5 mm dos minérios estudados.

Com base na caracterização mineralógica e de porosidade desenvolvida neste trabalho, foi possível propor uma classificação tipológica para os Produtos Granulados e pelotas estudadas. O Produto Granulado de Urucum pode ser classificado como oxidado silicatado poroso. O Produto Granulado do Azul pode ser classificado como hidratado oxidado microporoso e o de Morro da Mina como silicatado carbonatado.

3.2 Decomposição Térmica

A Figura 3 apresenta um comparativo entre as curvas de variação de massa (porcentagem) em função da temperatura, durante aquecimento das amostras a uma taxa de 25°C/min em um forno modelo AN3200. A Figura 4 apresenta um

comparativo entre as variações de massa em função do tempo de isoterma a 1.000°C.

Figura 3.Comparativo entre as variações de massa dos Produtos Granulados estudados durante aquecimento até 1.000°C.

Figura 4.Comparativo entre as variações de massa dos Produtos Granulados estudados em função do tempo de isoterma a 1.000°C.

Pode-se observar que os perfis de perda de massa dos materiais estudados são muito diferentes. A explicação para tal observação está na constituição mineralógica dos mesmos, e por consequência, na classificação tipológica proposta. O Produto Granulado de Urucum é majoritariamente constituído por óxidos de Mn com valência +4 que, ao ar, têm o início de sua decomposição térmica em temperaturas próximas de 600°C. O Granulado do Azul inicia sua perda de massa, de forma significativa, em temperaturas mais baixas, isto devido ao fato de ele ser tipologicamente classificado como um hidratado oxidado microporoso, e, portanto, possuir grande quantidade de minerais hidratados que iniciam sua decomposição, ao ar, em

temperaturas próximas de 350°C. O Produto Granulado de Morro da Mina apresenta apreciável perda de massa a partir de 700°C, temperatura na qual tem início a decomposição da rodocrosita.

Para cada um dos minérios, os materiais obtidos como produtos dos ensaios de decomposição térmica foram caracterizados por meio das técnicas de MO, MEV, DRX e ICP-AES. Os resultados obtidos possibilitaram a identificação das fases decompostas e quantificação daquelas estáveis ao final dos ensaios. As Figuras 5 a 7 são gráficos que apresentam, respectivamente, a constituição das amostras do Produto Granulado de Urucum, do Azul e de Morro da Mina, antes e após a submissão aos ensaios de decomposição térmica.

Para o Produto Granulado de Urucum (GU), até temperaturas próximas de 500°C observou-se a eliminação da água estrutural, com perda mássica média de 1%. A partir das proximidades de 600°C, teve início a decomposição da criptomelana e da pirolusita em Mn_2O_3 , que se decompuseram completamente até temperaturas próximas de 850°C. Nas Proximidades de 700°C teve início a decomposição térmica da braunita, que é completamente consumida até temperaturas próximas de 900°C. Nas proximidades de 950°C observa-se, na curva de aquecimento, um aumento significativo na taxa de decréscimo de massa. Este fato está associado ao início da decomposição térmica do Mn_2O_3 em Mn_3O_4 . Até o término do procedimento de aquecimento nem todo Mn_2O_3 se decompôs. Pôde-se observar que durante a isoterma, ocorreu perda de massa adicional média de apenas 1,2%, conferindo um total médio de 9,1%. Esta perda de massa indica que aproximadamente 80% de todo Mn_2O_3 se decompôs em Mn_3O_4 .

Para o Produto Granulado do Azul (MG60), na faixa de temperaturas entre 350°C e 500°C teve-se a eliminação da água estrutural, com perda mássica média de 5%. A partir das proximidades de 600°C, teve início a decomposição da criptomelana e da pirolusita em Mn_2O_3 , que se decompõem completamente até temperaturas próximas de 850°C. Nas proximidades de 950°C observa-se o início da decomposição térmica do Mn_2O_3 em Mn_3O_4 . Até o término do procedimento de aquecimento nem todo Mn_2O_3 se decompôs. Pôde-se observar que durante a isoterma, ocorreu perda de massa adicional média de apenas 1,4%, conferindo um total médio de 13,3%. Esta perda de massa indica que aproximadamente 81% de todo Mn_2O_3 se decompôs em Mn_3O_4 .

Para o Produto Granulado de Morro da Mina (GMM), pôde-se notar que na faixa de temperaturas entre 200°C e 650°C a perda de massa é desprezível, o que pode ser justificado pela não existência de minerais hidratados e nem de óxidos de manganês de valência +4, em quantidades significativas. A partir das proximidades de 700°C, teve início a decomposição da rodocrosita em MnO e CO_2 . Pôde-se observar que durante a isoterma, ocorreu perda de massa adicional média de apenas 0,8%, conferindo um total médio de 13%. Esta perda de massa indica que toda a rodocrosita presente foi decomposta em MnO .

Figura 5.Comparativo entre as constituições do Produto Granulado de Urucum antes e após submissão ao ciclo térmico.

Figura 6.Comparativo entre as constituições do Produto Granulado do Azul antes e após submissão ao ciclo térmico.

Figura 7.Comparativo entre as constituições do Produto Granulado de Morro da Mina antes e após submissão ao ciclo térmico.

Buscando criar um parâmetro comparativo que permitisse avaliar a evolução das fases minerais instáveis até a formação de fases termodinamicamente estáveis, nas condições de estudo, este trabalho propõe a criação de um índice denominado

Evolução de Decomposição Térmica (EDT), que medirá o estágio de decomposição térmica de cada amostra submetida ao ciclo térmico de aquecimento e isoterma de uma hora ao ar. O índice EDT pode ser calculado por meio da Equação 1.

$$EDT(\%) = \frac{\Delta m_R}{\Delta m_T} \times 100 \quad (1)$$

A variável Δm_T é a perda de massa teórica, calculada a partir das reações de decomposição de cada fase mineral termodinamicamente instável, nas condições de estudo, presentes em cada amostra. O cálculo de Δm_T deve levar em consideração o completo consumo destas fases e a completa formação das fases derivadas termodinamicamente estáveis. A variável Δm_R é a perda de massa real, determinada por meio dos procedimentos experimentais. Esta variável será o parâmetro indicador da evolução das reações de decomposição térmica.

A Tabela 5 apresenta os valores dos índices *Evolução de Decomposição Térmica (EDT)*, calculados por meio da Equação 1, para cada um dos Produtos Granulados. Pôde-se observar que a evolução de decomposição térmica (EDT) de todos os Produtos Granulados estudados foram superiores a 95%, indicando que todos eles são facilmente decompostos ao ar para suas fases termodinamicamente estáveis. Deve-se destacar o Produto Granulado de Morro da Mina atingiu 100% de EDT.

Tabela 5. Comparativo entre os parâmetros Δm_R , Δm_T e EDT, calculados para o perfil térmico proposto

	GU	MG60	GMM
Δm_R (%)	8,6	13,8	13,6
Δm_T (%)	8,9	14,3	13,6
EDT (%)	96,6±0,4	96,5±0,4	100,0±0,4

CONCLUSÕES

- os Produtos Granulados e pelotas de minério de manganês estudados neste trabalho apresentam características químicas distintas: O Produto Granulado do Azul é o mais rico em Mn e apresenta a maior relação Mn/Fe. O Produto Granulado de Morro da Mina é o mais rico em SiO₂;
- dentre as características físicas estudadas, a que apresentou maior variação foi a porosidade: O Produto Granulado do Azul se apresenta como o material mais poroso, seguido pelos Produtos Granulados de Morro da Mina e finalmente pelo de Urucum. Destaca-se que os poros do Granulado do Azul possuem menor diâmetro médio do que os apresentados pelos demais granulados, o que confere a ele maior superfície específica;
- os Produtos Granulados estudados puderam ser tipologicamente classificados: O Produto Granulado de Urucum pode ser classificado como oxidado silicatado poroso. O Produto Granulado do Azul pode ser classificado como hidratado oxidado microporoso. O Produto Granulado de Morro da Mina pode ser classificado como silicatado carbonatado;
- os minérios estudados são adequados para o emprego como matérias-primas do processo de fabricação de ferro-ligas de manganês pelo método do forno elétrico de redução. Entretanto, há de se ter atenção ao baixo teor de

manganês e ao elevado teor de sílica do Produto Granulado de Morro da Mina, assim como para o elevado teor de fósforo do Produto Granulado de Urucum;

- nos estudos de decomposição térmica, as perdas de massa nas amostras estudadas estão relacionadas às decomposições térmicas das fases constituintes. Pôde-se observar que os comportamentos de cada tipologia são muito peculiares: O Produto Granulado do Azul inicia sua perda de massa a temperaturas mais baixas por possuir grande concentração de fases minerais hidratadas. O Produto Granulado de Urucum tem suas curvas de perda de massa governadas pelas decomposições dos óxidos. O Produto Granulado de Morro da Mina tem a decomposição da rodocrosita como principal responsável pela perda de massa. O material a apresentar a maior perda de massa foi o Produto Granulado do Azul seguido pelo de Morro da Mina e finalmente pelo de Urucum;
- para os Produtos Granulados de Urucum e do Azul, os constituintes majoritários obtidos após os ensaios de decomposição térmica são óxidos de manganês, com predominância do Mn_3O_4 . No Produto Granulado de Morro da Mina predominam-se silicatos e o óxido MnO ; e
- o índice evolução de decomposição térmica (EDT) se mostrou um eficiente parâmetro para quantificar os estágios de decomposição térmica dos minérios granulados de manganês. Todos os Produtos Granulados atingiram evolução de decomposição térmica superior a 95%, sendo o Produto Granulado de Morro da Mina o de maior eficiência e o Produto Granulado de Urucum o de menor.

Agradecimentos

Os Autores agradecem as agências brasileiras FAPEMIG e CAPES e à Vale Manganês por ter cedido, gentilmente, as amostras.

REFERÊNCIAS

- 1 ABREU, S. F. *Recursos Minerais do Brasil*. São Paulo, SP, Editora Edgard Blucher LTDA, vol.2, Cap.14, p.492-550. 1973.
- 2 OLSEN, S. E; TANGSTAD, M; and LINDSTAD, T. *Production of Ferromanganese Alloys in the Submerged Arc Furnace*. Trondheim, Norway. 247p. 2007.
- 3 BERG, K. L. and OLSEN, S. E. Kinetics of Manganese Ore Reduction by Carbon Monoxide. Metall. Mater. Trans. B, Vol 31B. p477-490. 2000.
- 4 FARIA, G. L; VIANNA, N. C. S; JANNOTTI JR., N; Vieira C. B; ARAUJO, F. G. S. *Decrepitation of Brazilian Manganese Lump Ores*. The Twelfth International Ferroalloys Congress - INFACON XII, 2010, Helsinki.
- 5 FARIA, G. L. *Estudo da Intensidade de Crepitação de Minérios Granulados de Manganês do Brasil*. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Ouro Preto – REDEMAT. Ouro Preto, Brasil, 125p. 2008.
- 6 FARIA, G. L; REIS, E. L; ARAÚJO, F. G. S; VIEIRA, C. B. e TENÓRIO, J. A. S. *Estabilidade Térmica de Fases Minerais em dois Minérios Distintos de Manganês*. 64^o Congresso Anual da ABM. 2009.
- 7 FARIA, G. L. *Estudo Geometalúrgico de Granulados e Pelota de Minério de Manganês*. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Ouro Preto – REDEMAT. Ouro Preto, Brasil, 302p. 2011.

- 8 FARIA, G. L; REIS, E. L; JANNOTTI JR., N; ARAÚJO, F. G. S. *Decomposição Térmica e Degradação Granulométrica da Tipologia de Minério de Manganês Urucum Standard*. 66^o Congresso Anual ABM, 2011, São Paulo.
- 9 FARIA, G. L; JANNOTTI JR., N; Araújo, F. G. da Silva .*Decrepitation behavior of manganese lump ores*. International Journal of Mineral Processing (Print), 2011. [DOI information: 10.1016/j.minpro.2011.10.004].
- 10 REIS E. L; FARIA, G. L; ARAUJO, F. G. S; TENORIO, J. S; JANNOTI JR., N. *Estudo preliminar da Decomposição Térmica de Tipologias de Minérios de Manganês da Região de Carajás*. 66^o Congresso Anual ABM, 2011, São Paulo.
- 11 WANG, M. and SUNDMAN B. *Thermodynamic Assessment of the Mn-O System*. Metall. Trans. B. Vol 23B. p821-831. 1992.
- 12 ZAKI, M. I; HASAN, M. A; PASUPULETY, L. e KUMARI, K. *Thermochemistry of manganese oxides in reactive gas atmospheres: Probing Redox Composition in the Decomposition Course $MnO_2 \rightarrow MnO$* . ThermochimicaActa 303. p171-181. 1997.