

Caracterização de uma tipologia de minério de manganês do Brasil

Characterization of a Brazilian manganese ore typology

Érica Linhares Reis

Doutoranda, REDEMAT/UFOP
E-mail: emineral@pop.com.br

Geraldo Lúcio Faria

Doutorando, REDEMAT/UFOP
E-mail: geraldofaria@yahoo.com.br

Fernando Gabriel da Silva
Araújo

Dr., Prof. Adjunto, Departamento de Física, REDEMAT/UFOP
E-mail: fgabrielaraujo@uol.com.br

Jorge Alberto Soares
Tenório

Dr., Prof. Associado, EPUSP, REDEMAT
E-mail: jtenorio@usp.br

Claúdio Batista Vieira

Dr., Prof. Adjunto, Departamento de Eng. Metalúrgica, REDEMAT/UFOP
E-mail: geometalurgia@yahoo.com.br

Nelson Jannotti Júnior

Engenheiro, Departamento de Manganês e Ferro-ligas/VALE
E-mail: nelson.jannotti@cvrd.com.br

Resumo

Visando a melhorias no beneficiamento e no processo de fabricação de ferro-ligas de manganês, foi realizada a caracterização de uma tipologia predominante de minério de manganês, de ocorrência na região de Carajás, PA, BR. Obteve-se uma amostra representativa da tipologia e foram realizadas análise granulométrica por peneiramento e análise química, por ICP-AES. Foram identificadas por difratometria de raios X as fases minerais majoritárias. Um estudo termogravimétrico foi desenvolvido para verificar a estabilidade térmica, ao ar, das fases minerais majoritárias. Observou-se que 19,3% da amostra encontram-se abaixo de 6,3mm. O teor de manganês no minério foi de 52,63% em peso, com 1,92% de sílica, 0,17% de fósforo e 3,13% de ferro. Foram identificados, na amostra, os óxidos de manganês criptomelana, todorokita e pirolusita, com goethita, quartzo, gibbsita e caolinita compondo a ganga. Para a amostra estudada, observou-se a decomposição térmica dos óxidos criptomelana e pirolusita, em torno de 600°C, ao ar. Em torno de 950°C, teve início a transformação de Mn_2O_3 em Mn_3O_4 .

Palavras-chave: Minério de manganês, caracterização tipológica, decomposição térmica.

Abstract

In order to improve manganese-iron alloy production processes, an important Brazilian manganese ore typology, placed in Carajás, PA, was characterized. A representative sample was obtained from mine. The particle size determination was performed by screening, followed by chemical analysis using plasma spectrometry (ICP-AES). The physical properties studied included density, surface area and porosity measurements (BET). The mineral constituents was identified and quantified by X-ray diffraction. A thermogravimetric study was done in order to verify the thermal stability of major mineral constituents in the air. It was observed that 19.3% of studied typology was below 6.3mm. The manganese, silica and phosphorus contents were 52.63%, 1.92% and 0.17%, respectively. The oxides identified were cryptomelane, todorokite and pyrolusite. The other constituents were goethite, quartz, gibbsite, and kaolinite. According to the thermal study, the cryptomelane and pyrolusite start their decomposition in the air, at approximately 600°C. At around 950°C, Mn_2O_3 decomposition and Mn_3O_4 growth were observed.

Keywords: Manganese ore, typological characterization, thermal decomposition.

1. Introdução

Segundo Santana (2008), o setor siderúrgico, em 2007, foi responsável por 85% do consumo de minério de manganês no Brasil. Aproximadamente 90% de todo manganês produzido no mundo está na forma de ferro-ligas de manganês. Destes, pelo menos 98% são consumidas pela indústria do aço (Olsen, 2007). O manganês, adicionado na forma de ferro-ligas, é um importante elemento de liga do aço, auxiliando no refinamento da estrutura de grãos, aumentando a resistência mecânica e melhorando a temperabilidade e a ductilidade do aço. Em teores mais altos, o manganês, associado a teores mais elevados de enxofre, facilita a usinagem, melhorando o acabamento superficial dos aços (Chiaverini, 1990, Chaudhary et al., 2001).

Os distintos minérios de manganês utilizados como matéria-prima para produção de ferro-ligas de manganês são provenientes de diversas minas ou mesmo de diferentes frentes de lavra de uma mesma mina e são, usualmente, caracterizados unicamente quanto às suas características químicas e granulométricas. Portanto um problema frequentemente encontrado na rotina de operação dos fornos metalúrgicos de produção das ligas de manganês é o desconhecimento das propriedades metalúrgicas dos minérios de manganês, que são também função de suas características físicas e mineralógicas (Faria, 2008).

Nesse contexto, de forma a viabilizar melhorias, tanto no processo de beneficiamento dos minérios, como no próprio processo metalúrgico de fabricação de ferro-ligas de manganês, esse trabalho se propôs a caracterizar química, física e mineralogicamente uma tipologia de minério de manganês explotada em uma das maiores minas do Brasil, localizada na Província Mineral de Carajás, no sudeste do Estado do Pará, município de Parauapebas.

2. Materiais e métodos

Uma tonelada da amostra de minério de manganês foi homogeneizada

e quarteada até a obtenção de 50kg, que passaram por processo de britagem para obtenção de amostras abaixo de 50mm. Essa amostra foi novamente homogeneizada, quarteada e passou por processo de cominuição em moinho de disco para obtenção da amostra global para as etapas de caracterização.

A distribuição granulométrica foi obtida por peneiramento a úmido, usando a série ASTM de peneiras com aberturas de 50 a 0,045mm.

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 componentes por ICP - OES (Espectrômetro de Emissão por Plasma Indutivamente Acoplado).

Para identificação das principais fases minerais que compõem a amostra de minério de manganês, foi utilizado um difratômetro de raios X com varredura de 1,2º/grad/min.

A amostra de minério de manganês foi submetida a ensaios termogravimétricos, sendo utilizada uma termobalança. Os ensaios foram realizados ao ar seco. A temperatura foi elevada da ambiente até 1300°C a uma taxa constante de 5°C/min.

Com vistas ao estudo de decomposição térmica da amostra de minério de manganês, foram realizados ensaios em um forno tipo mufla para o acompanhamento da perda de massa dessa amostra em atmosfera não controlada, realizados a 490, 600 e 1000°C, com duração de 4 horas cada. Logo após, foi realizada a caracterização da amostra por meio de difração de raios X, para identificação das fases presentes.

3. Resultados e discussões

A distribuição granulométrica da amostra de minério de manganês após o processo de britagem foi realizada por peneiramentos a úmido e está apresentada na Figura 1. Graficamente, obtém-se o d₈₀ em torno de 34mm, isto é, 80% das

partículas encontram-se abaixo desse tamanho. Observa-se, ainda, que 19,3% das partículas da amostra encontram-se abaixo de 6,3mm.

Na Tabela 1, estão apresentados os resultados das análises químicas da amostra global do minério de manganês. O teor de manganês, superior a 50%, é considerado alto, já que, segundo especificações comerciais de produtores de ferro-ligas do Brasil, o teor em torno de 35% é aceitável. O teor de fósforo é igual a 0,17%, apresentando valor aceitável para ferro-ligas de manganês, que, segundo as especificações de fabricantes das ligas, pode ser de no máximo 0,25%. O teor de sílica (1,92%) é considerado baixo e, nas especificações químicas para comercialização, seu valor é, usualmente, superior a 5%.

A relação Mn/Fe está fora das especificações para produção de ferro-ligas de manganês (relação ideal de Mn/Fe ≥ 7, mas o valor 6 é aceitável, segundo fabricantes). A relação Mn/Fe para o minério estudado é de 16,8. Por isto, mesmo apresentando alto teor de Mn, é necessária a mistura da liga com outras tipologias de minérios de manganês para que possa ser utilizada nos fornos de fabricação de ferro-ligas.

Conforme o difratograma apresentado na Figura 3, a amostra de minério de manganês apresenta os minerais de manganês criptomelana, todorokita e pirolusita. Mas outros constituintes minerais, como goethita, quartzo, caolinita e gibbsita, foram identificados em estudos iniciais realizados por microscopia óptica e, talvez por estarem presentes em menores proporções, não puderam ser identificados por difratometria de raios X.

A Figura 2 é a curva de perda de massa em função da temperatura. A Tabela 2 apresenta os valores de P.P.C. (perda por calcinação) para esse material, em temperaturas de 400 a 1000°C.

Pode-se observar que até a temperatura de 400°C há uma perda de massa da ordem de 1,9%. Essa variação de massa está associada à decomposição da todorokita e da goethita, que são fases

minerais hidratadas. A Figura 3 traz os difratogramas de raios X da amostra natural (sem tratamentos térmicos) e das amostras tratadas isotermicamente durante 30 minutos a 490°C, 600°C e 1000°C.

No difratograma da amostra tratada a 490°C, não foram identificadas as fases hidratadas todorokita e goethita. Supõe-se que até essa temperatura ocorre a eliminação de água estrutural. Os óxidos criptomelana e pirolusita passaram a constituintes majoritários.

A 600°C, verificou-se outra variação de massa da ordem de 4,8%. Observando o difratograma da amostra tratada a 600°C, verifica-se a ausência dos picos de intensidade referentes à pirolusita (MnO₂). Supõe-se que a essa temperatura a pirolusita esteja se decompondo em Mn₂O₃, que é uma fase estável a essa temperatura e se torna assim, o constituinte mineral majoritário. Observa-se, também, uma redução das intensidades referentes à criptomelana, dando indícios de que, nas proximidades de 600°C, é iniciada sua decomposição.

Nas proximidades de 950°C, observa-se outra perda de massa considerável, que, entre 900°C e 1000°C, é próxima de 2%. O difratograma da amostra tratada a 1000°C fornece, exatamente, o perfil de difração do Mn₃O₄. Pode-se associar esse resultado à decomposição da criptomelana residual e de Mn₂O₃ em Mn₃O₄, com a estrutura da hausmannita, que passa a constituinte majoritário da amostra. A fase Mn₃O₄, por ser mais pobre em oxigênio, é o óxido de manganês mais estável a essa temperatura, perdendo, apenas, para o MnO não encontrado nessa amostra.

A Figura 4 resume a estabilidade das fases minerais majoritárias encontradas na tipologia de minério estudada.

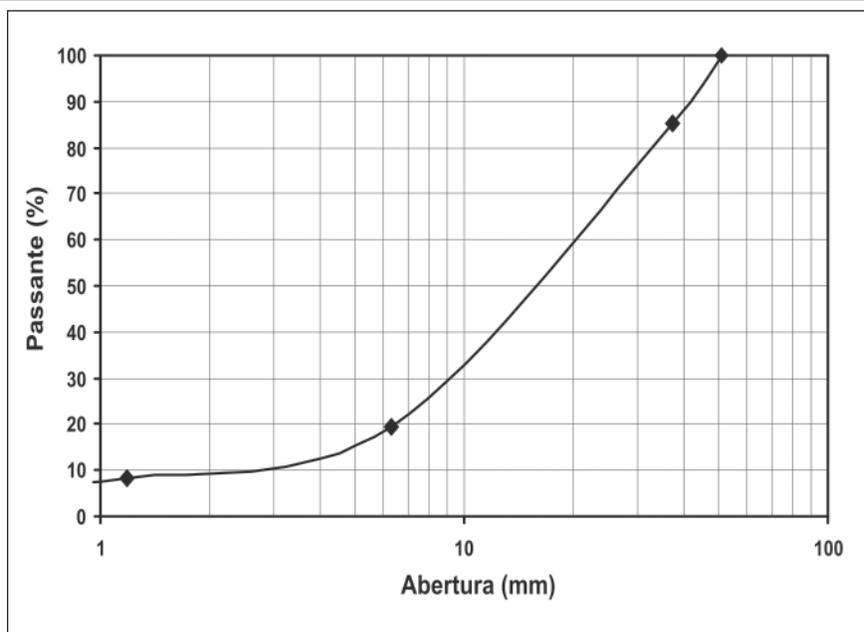


Figura 1 - Distribuição granulométrica da amostra de minérios de manganês estudada.

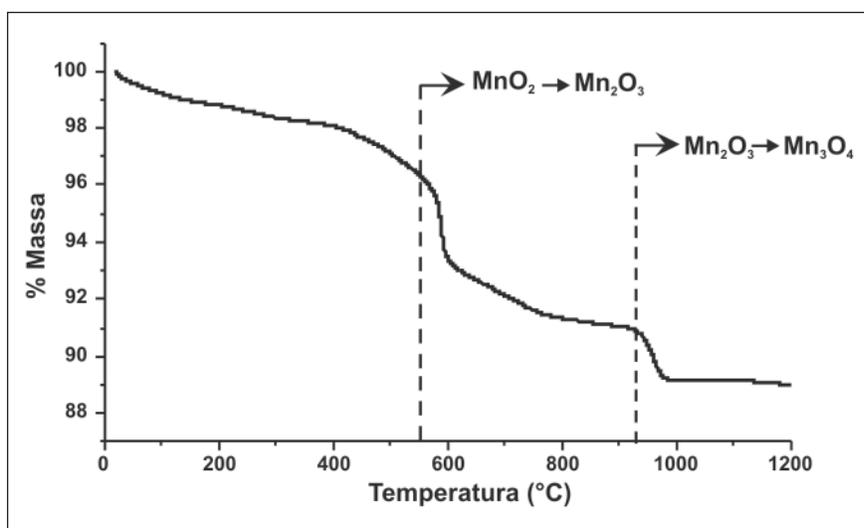


Figura 2 - Perfil da perda de massa fornecido pelo ensaio de termogravimetria na amostra do minério estudado.

Tabela 2 - P.P.C. da amostra do minério estudada.

Temperatura (°C)	400	600	800	1000
P.P.C. (%)	1,9	6,7	8,7	11

Tabela 1 - Análise química da amostra de minério de manganês.

Amostra de Minério de Manganês	Mn (%)	Fe (%)	P (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	BaO (%)	CaO (%)	MgO (%)
	52,63	3,13	0,17	1,92	2,65	0,35	0,11	0,097

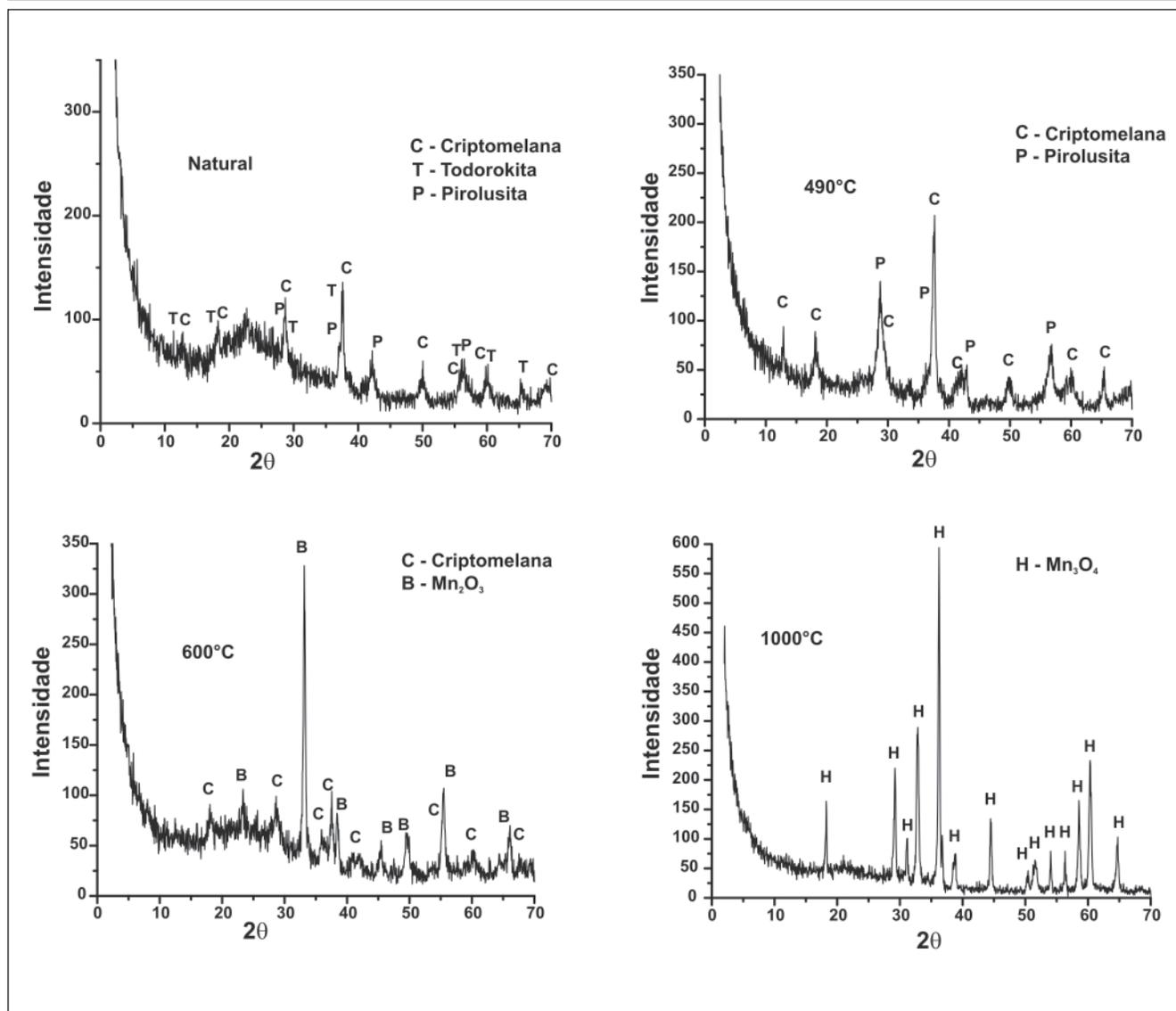


Figura 3 - Difratogramas de raios X da amostra natural e das tratadas termicamente durante 30 minutos a 490°C, 600°C e 1000°C.

4. Conclusões

A análise granulométrica da tipologia de minério de manganês da Mina do Azul após o processo de britagem mostrou que 19,3% encontram-se abaixo de 6,3mm. A maior porcentagem das partículas dessas tipologias encontra-se dentro das especificações para composição do produto granulado (<50 a >6,3mm). Foram identificados, na amostra de minério de manganês, os óxidos de manganês criptomelana, todorokita e pirolusita. Os minerais de ganga identificados foram a goethita, o quartzo, a gibbsita e a caulinita. O teor de manganês no minério foi de 52,63%, o teor de sílica (1,92%) foi considerado baixo, o teor de fósforo (0,17%) e os teores de álcalis estão dentro de valores aceitáveis, mas a relação Mn/Fe (16,8) é alta para utilização direta na fabricação de ligas de manganês, havendo a necessidade de mistura com outras tipologias de minérios de manganês.

Para a amostra de minério de manganês, pode ser observada, nas proximidades de 600°C, ao ar, a decomposição térmica dos óxidos criptomelana e pirolusita. Nas proximidades de 950°C, tem início a transformação de Mn_2O_3 em Mn_3O_4 . Os

valores de perda por calcinação dessa amostra a 600°C e a 1000°C são 6,7 e 11%, respectivamente. Com base na caracterização química, mineralógica e termogravimétrica, essa tipologia de minério de manganês estudada pode ser classificada como óxido hidratado.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem à VALE-Manganês pela concessão da amostra e financiamento do projeto, ao NUPEC-Fundação Gorceix, à REDEMAT e à UFOP.

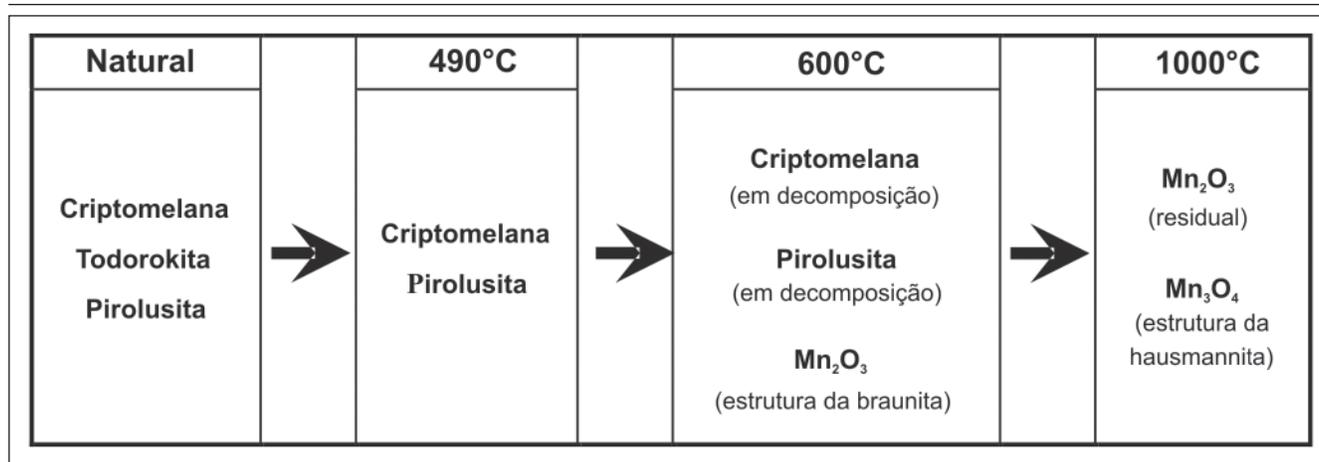


Figura 4 - Representação esquemática das transições de fases majoritárias do minério de manganês estudado.

6. Referências bibliográficas

CHAUDHARY, P.N., GOEL, R.P., ROY, G.G. Dephosphorization of high carbon ferromanganese using $BaCO_3$ based fluxes. *Ironmaking and Steelmaking*, v. 28, n. 5, p. 396-403, 2001.

CHIAVERINI, V. *Aços e ferros fundidos*. (6. ed.) . São Paulo: ABM,1990.

FARIA, L. G. *Estudo da intensidade de crepitação de minérios granulados de manganês do Brasil*. Ouro Preto: Universidade Federal de Ouro Preto - REDEMAT, 2008. 125p. (Dissertação de Mestrado).

OLSEN, S. E., TANGSTAD, M., LINDSTAD, TOR. *Production of ferromanganese alloys in the submerged arc furnace*. Norway: Trondheim, 2007. 247p.

SANTANA, A. L. *Sumário Mineral 2008*. Brasília: Departamento Nacional de Produção Mineral/DNPM, 2008. 2p.

Artigo recebido em 13/07/2009 e aprovado em 23/04/2010.

Descubra as muitas informações da:
**Geologia, Mineração,
Metalurgia & Materiais
e Engenharia Civil.**



**Assine e
publique
na REM**

Conheça o nosso site: **WWW.REM.COM.BR**