

## **CARACTERIZAÇÃO DE TIPOLOGIAS DE MINÉRIOS DE MANGANÊS DA REGIÃO DE CARAJÁS**

É. L. Reis<sup>1</sup>, G. L. de Faria<sup>1</sup>, F. G. da S. Araújo<sup>1</sup>, J. A. S. Tenório<sup>1,2</sup>, N. Janotti Jr<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Ouro Preto  
Escola de Minas -Praça Tiradentes, 20, Centro, Ouro Preto, MG, 35400-000. e-mail:  
emineral@pop.com.br

<sup>2</sup>Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais, Universidade de São Paulo, Escola Politécnica  
Av. Professor Mello Moraes, 2463, Cidade Universitária, São Paulo, SP, 05508-900

<sup>3</sup>Departamento de Ferro-Ligas de Manganês  
VALE/Manganês s/n, zona rural, Ouro Preto - MG, Brasil

### **RESUMO**

Visando melhorias no beneficiamento e no processo de fabricação de ferro-ligas de manganês, foi realizada a caracterização das cinco tipologias, predominantes, de minério de manganês, de ocorrência na mina do Azul, em Carajás, PA, BR. As tipologias estudadas foram identificadas como Maciço, Detrítico, Pelito Rico, Pelito Tabular e Pelito Siltito. Foi realizada a análise mineralógica pela associação das técnicas difração de raios-X e microscopia óptica e análise termogravimétrica (TG-DTA). As tipologias da mina do Azul são compostas majoritariamente por criptomelana e em menores proporções todorokita e pirolusita e as gangas em maiores proporções são os minerais caolinita, goethita, gibbsita e quartzo. Conforme a análise termogravimétrica até a temperatura de 280°C a perda de massa foi associada majoritariamente a perda de água não-estrutural. Entre 300 e 680°C, as decomposições correspondem à eliminação de água estrutural das fases minerais hidratadas, como a todorokita, goethita e caolinita. Entre 600 e 880°C, à redução de  $MnO_2$  em  $Mn_2O_3$ . Em torno de 880 a 1000°C, a perda de massa pode ser associada à redução do  $Mn_2O_3$ , anteriormente formado em  $Mn_3O_4$ .

**PALAVRAS-CHAVE:** minério de manganês, caracterização mineralógica, decomposição térmica.

## 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 (Sampaio *et al.*, 2001).

São reconhecidos dois tipos de depósitos manganíferos nesta região: superficiais e subsuperficiais. O depósito de minério superficial é formado por minério detrítico e os subsuperficiais são formados por minério manganífero maciço, pelito rico e pelito tabular, encaixados em metassedimentos sílticos, pelitos siltitos e pisolito (Costa *et al.*, 2005).

O minério produzido visa principalmente à produção de ferro-ligas de manganês. A aplicação de ferro-ligas de manganês 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 (Olsen *et al.*, 2007).

Segundo Santana (2008) 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, esse trabalho teve como objetivo desenvolver um estudo de decomposição térmica de algumas das tipologias de minérios de manganês da mina 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 pode ser associada às transformações das fases minerais identificadas em trabalhos anteriores. Portanto é importante o estudo da decomposição térmica das tipologias de minérios de manganês, Maciço, Detrítico, Pelito Tabular, Pelito Rico e Pelito Silito.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras das tipologias de minérios de manganês denominadas Maciço, Detrítico, 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 1350°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 os constituintes minerais presentes nos minérios de manganês, pelo método do pó total, com identificação dos minerais mais abundantes que compõem a amostra, fração maior que 5%. Para isso foi utilizado um difratômetro modelo Rigaku, série D/Max-B, tubo de cobre e com varredura de  $2\theta = 1,2^\circ/\text{min}$ . A interpretação dos difratogramas foi feita através do software JADE 3.1.

Para descrição mineralógica foi utilizado o microscópio óptico, microscópio metalográfico polarizante da marca LEICA. As fases minerais majoritárias para as cinco tipologias de minérios de manganês em estudo estão apresentadas na Tabela I.

**Tabela I - Minerais identificados nas amostras de minérios de manganês da mina do Azul.**

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

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A perda de massa, durante o aquecimento, da temperatura ambiente à temperatura de 280°C, para todas as tipologias de minérios de manganês estudadas, parece estar associada à eliminação de umidade, inicialmente perda de água não-essencial, cuja presença no sólido se dá por forças físicas e com a elevação da temperatura.

Para a amostra da tipologia Maciço, apresentada na Figura 1, observa-se que entre 280°C e 400°C a variação de massa estaria associada à decomposição da todorokita, n-sutita, caolinita e da goethita, que são fases minerais hidratadas. Observa-se perda de água essencial e estrutural. De acordo com Varentson *et al.*(1976), é comum, por exemplo, presença de maior quantidade de água na todorokita, quando comparada a outros minerais de manganês, devido à sua porosidade.

A 600°C, para o minério Maciço, verificou-se outra variação de massa da ordem de 4,8%. Em torno de 600°C, a criptomelana inicia a decomposição em  $Mn_2O_3$  e, em torno de 800°C, inicia-se a decomposição do  $Mn_2O_3$ , anteriormente formado, em  $Mn_3O_4$ .

Segundo Varentson *et al.* (1976), pode-se observar a decomposição da n-sutita ( $\gamma-MnO_2$ ) a 585°C em  $\alpha-Mn_2O_3$ . Deve estar ocorrendo, também, a decomposição da pirolusita em bixbyita ( $Mn_2O_3$ ) que, conforme Varentson *et al.* (1976), inicia-se em torno de 700°C.

Junto com a decomposição desses minerais em  $Mn_2O_3$ , em temperaturas em torno de 600°C, pode estar ocorrendo a decomposição da todorokita, já que Varentson *et al.* (1976) identificou esta decomposição a partir de 610°C e do  $Mn_2O_3$  formado em  $Mn_3O_4$  em torno de 950°C.

Em torno de 1000°C, observa-se a decomposição do  $Mn_2O_3$ , formado na decomposição da criptomelana, pirolusita, todorokita e n-sutita em  $Mn_3O_4$ . Segundo Varentson *et al.* (1976), pode-se observar a decomposição da pirolusita em hausmanita em torno de 1000°C.

Para todas as tipologias estudadas nas proximidades de 1050°C, observa-se, muito provavelmente, a cristalização do  $Mn_3O_4$  na forma de sistema cúbico (espinélio), conforme descrito por Varentson *et al.* (1976).

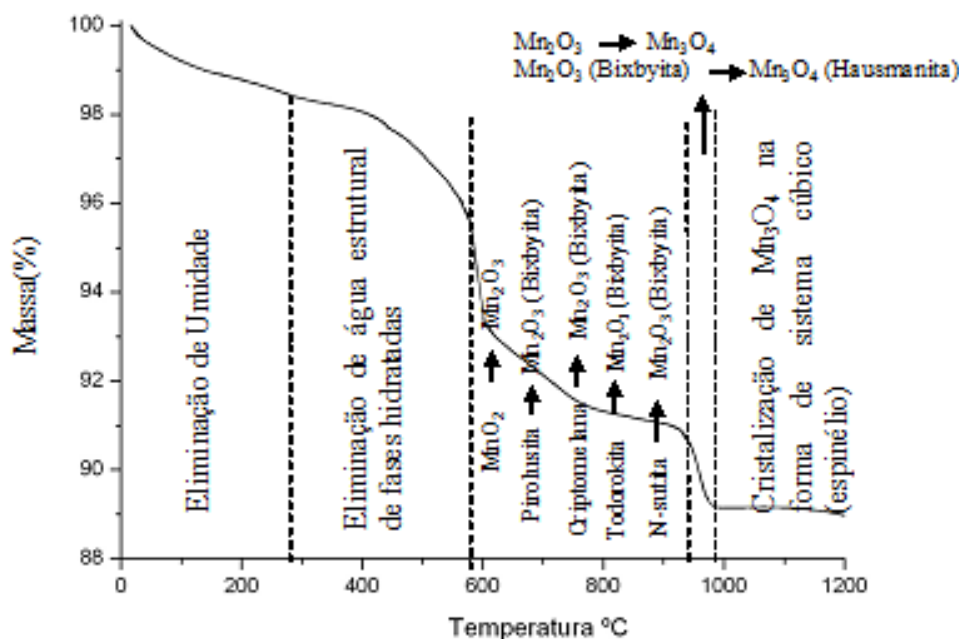


Figura 1 – Perda de massa fornecida pela análise termogravimétrica da amostra Maciço da mina do Azul.

Entre 240 e 600°C para a amostra de Detrítico, conforme apresentado na Figura 2, ocorreu perda acentuada de massa em torno de 5,5% relacionada à perda de água estrutural das fases hidratadas todorokita, goethita, gibbsita e caolinita. Nas proximidades de 600°C, observa-se perda de massa, que, entre 600°C e 800°C, é próxima de 4%, relacionada à decomposição dos minerais de manganês criptomelana e todorokita em bixbyita.

Nas proximidades de 950°C, observa-se outra perda de massa que entre 950°C e 1000°C, é próxima de 2%, relacionada com a decomposição da bixbyita formada anteriormente em hausmanita.

Para a tipologia Pelito Tabular, conforme Figura 3, 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 que em torno de 585°C ocorre a decomposição da n-sutita ( $\gamma\text{-MnO}_2$ ) em  $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$  e, nas proximidades de 950°C, a decomposição térmica da fase  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , proveniente da decomposição dos demais minerais de manganês, em  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (Varentson *et al.*, 1976).

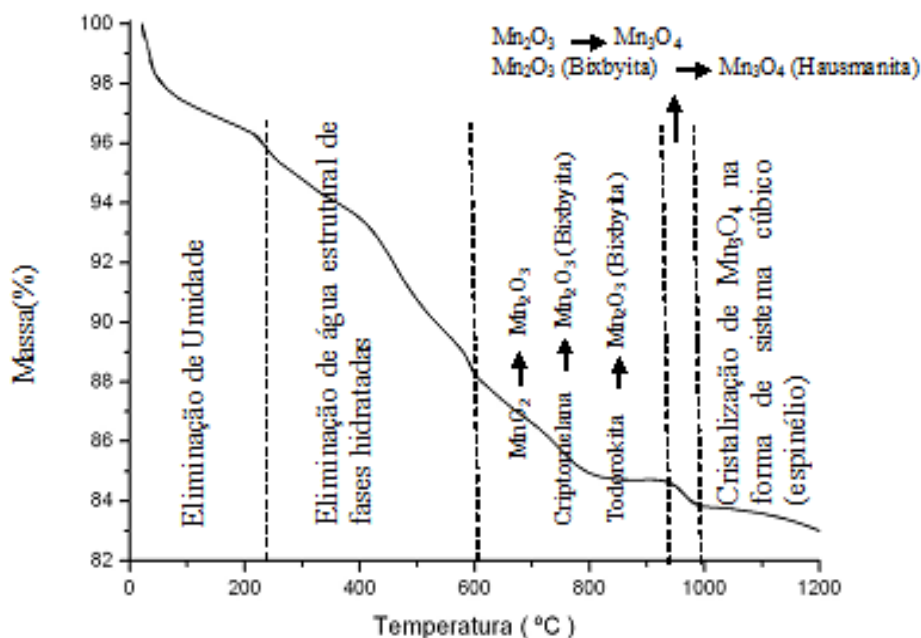


Figura 2 – Perda de massa fornecida pela análise termogravimétrica da amostra Detritico da mina do Azul.

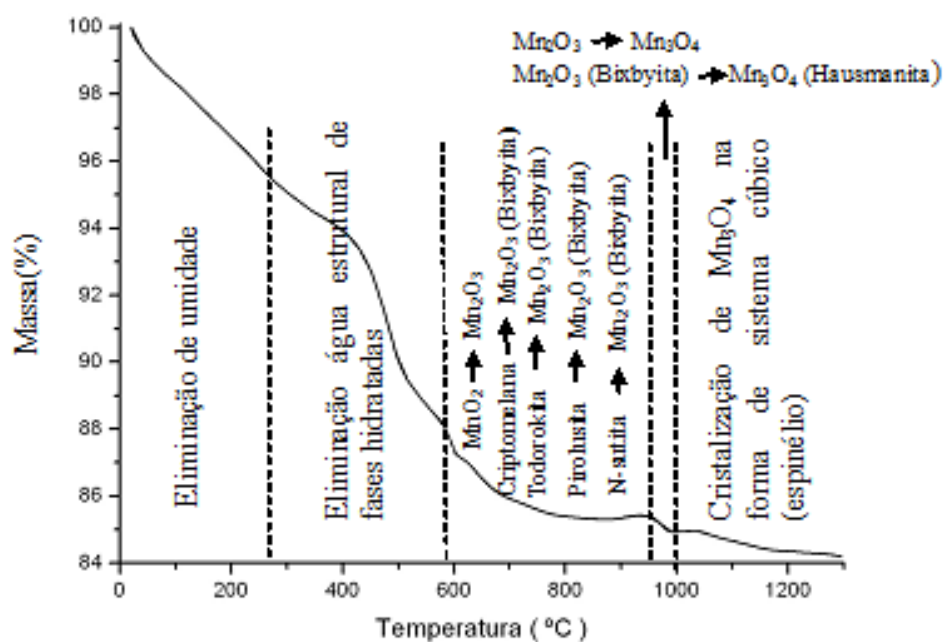


Figura 3 - Perda de massa fornecida pela análise termogravimétrica da amostra Pelito Tabular da mina do Azul.

A perda de massa entre 950°C e 1000°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  $Mn_3O_4$  (hausmanita).

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  $Mn_2O_3$ .

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 1000°C, observa-se a transformação para  $Mn_3O_4$  proveniente da decomposição dos minerais de manganês em bixbyita.

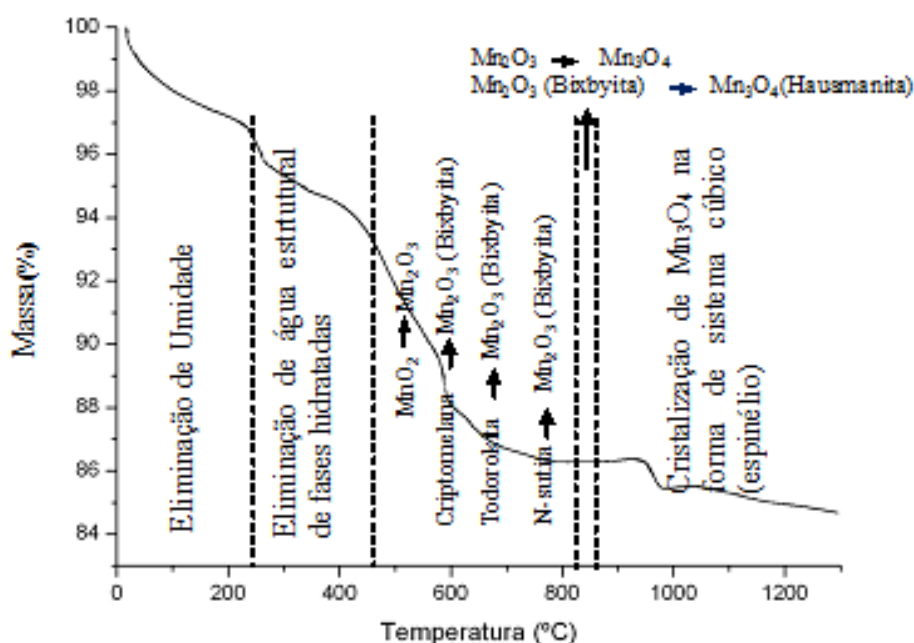


Figura 4 - Perda de massa fornecido pela análise termogravimétrica da amostra Pelito Rico da mina do Azul.

Pode-se observar, conforme Figura 5, 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  $Mn_2O_3$ . Nas proximidades de 950°C, observa-se a decomposição de  $Mn_2O_3$  (bixbyita) em  $Mn_3O_4$ . Nas proximidades de 1050°C, muito provavelmente ocorre a cristalização do  $Mn_3O_4$  na forma de sistema cúbico (Varentson *et al.*, 1976).

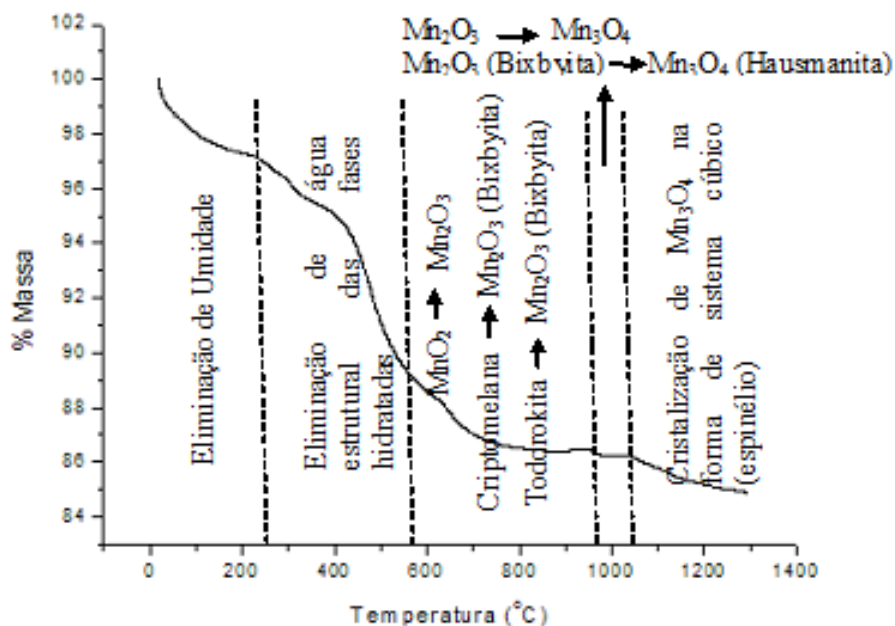


Figura 5 - Perda de massa fornecida pela análise termogravimétrica da amostra Pelito Silito da mina do Azul.

#### 4. CONCLUSÕES

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 os minerais de manganês todorokita, n-sutita e os de ganga goethita e a caolinita. Entre 600°C e 880°C, ocorreu decomposição do mineral de manganês criptomelana que se decompõem em  $Mn_2O_3$ . Entre 900°C e 1000°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 1000°C tem início a cristalização do  $Mn_3O_4$  na forma de sistema cúbico (espinélio).

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Costa, M. L.; Fernandez, O. J. C.; Requelme, M. E.R. Depósito de Manganês do Azul, Carajás: estratigrafia, Mineralogia, geoquímica e Evolução Geológica. In: Caracterização de depósitos minerais em distritos mineiros da Amazônia. DNPM-CT/Mineral-ADIMB, 2005.

Leite, M. S. F.; Tenório, J. A. S.; Capochi, D.T. Estudo da decomposição térmica de  $MnO_2$  e minério de Urucum. In: VII Seminário de Metais Não-Ferrosos. São Paulo, 26 a 28 de outubro, p.309-321, 1993.

Sampaio, J.A.; Luz, A. B.; Lins, F. F. Usinas de Beneficiamento de Minérios do Brasil. CETEM, Rio de Janeiro, p.98-101, 2001.

Santana, A. L. Manganês. In: Sumário Mineral 2008. Departamento Nacional da Produção Mineral-DNPM, Brasília, 2008.

Olsen, S. E; Tangstag, M; Lindstand, T. Production of Manganese Ferroalloys. Tapir academic Press. Trondheim, Norway, 247p, 2007.

Tangstag, M.; Calvert, P.; Brun, H.; Lindseth, A.G. Use of Comilog ore in ferromanganese production. In: X Tenth International Ferroalloys Congress and Transformation through technology. The South African Institute of Mining and Metallurgy, Cape Tow, South Africa, 2004.

Varentson, I. M.; Grasselly, G. Y. Geology and geochemistry of manganese - Manganese Deposits on Continents In: Proceedings of the 2<sup>nd</sup> International Symposium on Geology and Geochemistry. vol. II, Editorial RG Burns, Sydney, Australia, 17-24 August, 1976.

Faria, G. L.; Reis, É. L.; [Araújo, F. G. S.](#); [Vieira, C. B.](#); Tenório, J. A. S. Estabilidade Térmica de Fases Minerais em Dois Minérios Distintos de Manganês. In: 64º Congresso Anual da ABM - Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2009, Belo Horizonte, v. 64. p. 01-07, 2009.

Reis, É. L.; Faria, G. L.; [Araújo, F. G. S.](#); Tenório, J. A. S.; JANOTTI Jr., N. Caracterização de Uma Tipologia de Minério de Manganês do Brasil. Revista da Escola de Minas, vol. 63, nº3, 2010.

Reis, É. L. Caracterização e Tratamento de Alguns Minérios de Manganês Utilizados para a Produção de Ferro-Ligas, com Ênfase no Comportamento do As, Pb, Cd, Hg e Zn. Tese de Doutorado. Rede temática em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Ouro Preto, 185 p., 2010.

## 6. AGRADECIMENTOS

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