

**CENTRO UNIVERSITÁRIO DE FORMIGA - UNIFOR**  
**CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA**  
**NILTON PEDRO FRIAÇA NETO LOPES**

**INFLUÊNCIA DA FONTE DE CARBONO FIXO UTILIZADO NO PROCESSO DE  
REDUÇÃO DO BIÓXIDO DE MANGANÊS EM MONÓXIDO DE MANGANÊS**

**FORMIGA - MG**  
**2019**

NILTON PEDRO FRIAÇA NETO LOPES

INFLUÊNCIA DA FONTE DE CARBONO FIXO UTILIZADO NO PROCESSO DE  
REDUÇÃO DO BIÓXIDO DE MANGANÊS EM MONÓXIDO DE MANGANÊS

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Curso de Engenharia Química do UNIFOR – MG, como requisito parcial para obtenção do título de bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Duarte Silva

FORMIGA - MG

2019

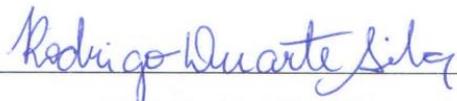
NILTON PEDRO FRIAÇA NETO LOPES

INFLUÊNCIA DA FONTE DE CARBONO FIXO UTILIZADO NO PROCESSO DE  
REDUÇÃO DO BIÓXIDO DE MANGANÊS EM MONÓXIDO DE MANGANÊS

Trabalho de conclusão de curso  
apresentado ao Curso de Engenharia  
Química do UNIFOR – MG, como requisito  
parcial para obtenção do título de bacharel  
em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Duarte Silva.

BANCA EXAMINADORA



---

Prof. Dr. Rodrigo Duarte Silva

Orientador



---

Prof. Dr. Alex Magalhães de Almeida

UNIFOR/MG



---

Prof. Me. Samuel da Silva Ribeiro

UNIFOR/MG

Formiga, 05 de novembro de 2019.

## RESUMO

O minério de manganês é amplamente utilizado na indústria brasileira, pode ser utilizado para produção de pilhas, aditivo para fertilizantes e ração para nutrição animal, além de ser utilizado na produção de ferro-liga, onde é responsável por alterar algumas propriedades do produto e com preço mais acessível, ao contrário do Níquel. O minério de manganês do tipo pirolusita é mais comumente utilizado para o processo de redução, onde é misturado com um agente redutor e levado ao forno a 950°C produzindo monóxido de manganês. Nas empresas normalmente não é realizado um controle de qualidade referente aos redutores. Baseado nessa falta de controle de qualidade dos redutores e no processo de redução do bióxido de manganês, este trabalho visa a determinação do redutor ideal, ou seja, com qual redutor se produz o monóxido de manganês com maior teor de manganês contido. Foram utilizados quatro tipos de redutor: carvão vegetal, carvão mineral, coque metalúrgico e coque verde. O processo de redução utilizando o carvão vegetal apresentou-se o mais eficiente, produzindo monóxido de manganês com pureza acima de 56%.

Palavras-chave: Minério de manganês. Redução. Redutor.

## ABSTRACT

Manganese ore is widely used in Brazilian industry, can be used for the production of piles, fertilizer additive and feed for animal nutrition, and is used in the production of ferroalloy, where it is responsible for changing some properties of the product and with more affordable price, unlike nickel. Pyrolusite-type manganese ore is most commonly used for the reduction process, where it is mixed with a reducing agent and baked at 950 ° C to produce manganese monoxide. In companies, there is usually no quality control for gear units. Based on this lack of quality control of the gearboxes and the process of manganese dioxide reduction, this work aims to determine the ideal gearbox, that is, which gearbox produces the manganese monoxide with the highest manganese content contained. Four types of reducer were used: charcoal, coal, metallurgical coke and green coke. The reduction process using charcoal was the most efficient, producing manganese monoxide with purity above 56%.

Key words: Manganese. Manganese dioxide reduction. Reducer.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Mina de minério em Marabá/PA -----	15
Figura 2 – Rochas de minério de manganês -----	16
Figura 3 – Beneficiamento do minério de manganês -----	16
Figura 4 - Monte do minério tipo pirolusita utilizado para os ensaios -----	32
Figura 5 – Solução de Mn extraído para ser lido no espectrômetro de absorção atômica -----	37
Figura 6 – Homogeneização e quarteamento das misturas -----	39
Figura 7 – Teor de manganês no monóxido de acordo com o teor de carbono fixo no redutor utilizado -----	44
Figura 8 – Teor de manganês no monóxido de acordo com o teor de cinzas no redutor utilizado -----	45
Figura 9 – Comparativo % Mn no MnO por ensaio -----	46

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais minerais de manganês -----	18
Tabela 2 – Produção mundial de carvão vegetal -----	24
Tabela 3 - Histórico do consumo de carvão vegetal no Brasil -----	25
Tabela 4 - Histórico do consumo de carvão vegetal por estado no Brasil -----	26
Tabela 5 - Composição química de diferentes fases do carvão mineral -----	28
Tabela 6 - Composição química teórica do coque verde -----	29
Tabela 7 - Análise típica do carvão metalúrgico -----	30
Tabela 8 – Composição química dos redutores determinada nos ensaios -----	42
Tabela 9 – Composição obtida e teórica do minério de manganês -----	43
Tabela 10 – Teor de manganês contido no monóxido de manganês gerado -----	44

## LISTA DE FLUXOGRAMA

Fluxograma 1 – Processo de produção de monóxido de manganês -----23

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>11</b>
<b>2 OBJETIVOS.....</b>	<b>12</b>
<b>2.1 Objetivos Gerais.....</b>	<b>12</b>
<b>2.2 Objetivos específicos.....</b>	<b>12</b>
<b>3 JUSTIFICATIVA.....</b>	<b>13</b>
<b>4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>14</b>
<b>4.1 O manganês e sua história.....</b>	<b>14</b>
<b>4.2 Minério de manganês no mundo e no Brasil .....</b>	<b>15</b>
<b>4.3 Tipologia e composição química do minério de manganês .....</b>	<b>17</b>
<b>4.5 Aplicações do Manganês.....</b>	<b>19</b>
<b>4.5.1 Produção de ferroliga de manganês.....</b>	<b>19</b>
<b>4.5.2 Produção de pilhas e baterias.....</b>	<b>20</b>
<b>4.5.3 Micronutrientes para fertilizantes e nutrição animal.....</b>	<b>20</b>
<b>4.6 Processo de redução do bióxido de manganês .....</b>	<b>22</b>
<b>5 FONTES DE CARBONO FIXO .....</b>	<b>24</b>
<b>5.1 Carvão vegetal.....</b>	<b>24</b>
<b>5.2 Carvão mineral .....</b>	<b>28</b>
<b>5.3 Coque verde.....</b>	<b>29</b>
<b>5.4 Coque metalúrgico .....</b>	<b>30</b>
<b>6 METODOLOGIA .....</b>	<b>32</b>
<b>6.1 Materiais.....</b>	<b>32</b>
<b>6.2 Métodos e procedimentos .....</b>	<b>33</b>
<b>6.2.1 Determinação do teor de umidade dos redutores.....</b>	<b>34</b>
<b>6.2.2 Determinação do teor de materiais voláteis contido nos redutores.....</b>	<b>34</b>
<b>6.2.3 Determinação do teor de cinza contido nos redutores.....</b>	<b>35</b>
<b>6.2.4 Determinação do teor de carbono fixo contido nos redutores .....</b>	<b>35</b>
<b>6.2.5 Determinação da composição química do minério de manganês .....</b>	<b>36</b>
<b>6.2.5.1 Determinando o teor de bióxido de manganês (MnO<sub>2</sub>) no minério de manganês.....</b>	<b>36</b>
<b>6.2.5.2 Determinando o teor de umidade no minério de manganês .....</b>	<b>37</b>
<b>6.2.5.3 Determinando o teor de manganês contido no minério de manganês...37</b>	<b>37</b>

6.2.5.3.1	Extração do Manganês (Mn) de amostras sólidas para leitura no espectrômetro de absorção atômica.....	37
6.2.5.3.2	Leitura da concentração de manganês (Mn) no espectrômetro de absorção atômica modelo AA 110 da Varian.....	38
6.2.6	Ensaio de redução do minério de manganês .....	39
6.2.7	Determinação do teor de manganês contido no óxido de manganês .....	40
6.2.7.1	Extração do Manganês (Mn) de amostras sólidas para leitura no espectrômetro de absorção atômica.....	41
6.2.7.2	Leitura da concentração de manganês (Mn) no espectrômetro de absorção atômica modelo AA 110 da Varian.....	41
7.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	43
7.1	Composição química dos redutores .....	43
7.2	Composição química do minério de manganês .....	44
7.2	Determinação do redutor ideal.....	44
8	CONCLUSÕES .....	48
	REFERÊNCIAS.....	49

## 1 INTRODUÇÃO

O manganês é encontrado na natureza em forma de compostos com outros elementos, apresentando uma mineralogia muito variada e complexa. São conhecidos mais de cem minérios de manganês. No Brasil, as maiores jazidas do minério estão localizadas nos estados do Mato Grosso e Pará respectivamente.

O manganês é amplamente utilizado na agropecuária, geralmente como sulfatos e cloretos, como aditivo nutricional para plantas e animais. Além disso é também utilizado na produção de pilhas e ferroligas de manganês.

O monóxido de manganês ou óxido de manganês (MnO) é um produto obtido através do processo térmico de redução do minério de manganês. O rendimento do processo e a qualidade do produto final está ligado diretamente com a qualidade do redutor utilizado para o processo. Nesse contexto, este trabalho tem como objetivo a analisar a influência da fonte de carbono fixo na redução do minério de manganês visto que, na literatura, não é encontrado nenhum estudo com esse objetivo.

A metodologia utilizada para a realização dos estudos se deu através de um trabalho experimental avaliando os resultados de quatro tipos de redutores para o processo de redução do minério de manganês do tipo pirolusita (MnO<sub>2</sub>). Foram utilizados como redutores o carvão vegetal, carvão mineral, coque verde e coque metalúrgico. Após a realização dos ensaios, observou-se que houve uma variação no teor de manganês contido no monóxido de manganês gerado, variando os redutores no processo de redução.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivos Gerais**

O presente trabalho teve como objetivo investigar a influência da fonte de carbono fixo no processo de redução do bióxido de manganês ( $\text{MnO}_2$ ) em monóxido de manganês ( $\text{MnO}$ ).

### **2.2 Objetivos específicos**

- Determinar a composição química do minério de manganês utilizado no processo de redução;
- Quantificar o teor final de manganês antes e após o processo de redução do minério de manganês;
- Identificar a fonte de carbono fixo que proporcionará a maior eficiência na redução do minério de manganês.

### 3 JUSTIFICATIVA

Este trabalho foi motivado pela busca do aumento da eficiência do processo de redução do bióxido de manganês ( $MnO_2$ ). O manganês é comercializado no Brasil em sua maior parte na forma de monóxido de manganês e este tem seu valor definido de acordo com o teor de Mn. Portanto, quanto maior a quantidade de manganês contido no produto, maior será seu valor no mercado.

O aumento do rendimento da redução do bióxido de manganês é uma busca constante na indústria, o que possibilita o aumento da competitividade no mercado de micronutrientes no Brasil e no mundo.

## 4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 4.1 O manganês e sua história

O primeiro registro do uso do manganês ocorreu em meados do século XXVII quando o químico alemão Glauber descobriu, por métodos experimentais, o permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ). Um século depois, o óxido de manganês se converteu na base para a fabricação de cloro (BENIQUE, 2007).

Segundo Costa (2004), o manganês só foi oficialmente reconhecido como elemento químico em 1771, pelo químico sueco Scheele. Foi isolado em 1774 por um de seus colaboradores, J. G. Gahn.

Encontrado como um metal de transição na tabela periódica, o manganês possui massa atômica de 54,9 g/mol e é o 12º elemento em mais abundância na crosta terrestre (0,09%) (BENIQUE, 2007).

O manganês possui ponto de fusão de 1244 °C e ponto de ebulição de 2060 °C. Sua densidade é de aproximadamente 7,43 g/cm<sup>3</sup>. Possui característica de eletropositividade e alta solubilidade em ácidos. O manganês em seu estado pulverizado tem tendência em reagir com o ar. Já em sua forma maciça, não reage com o ambiente. Em altas temperaturas tem o poder de reagir com os não-metais, podendo formar, por exemplo,  $\text{MnCl}_2$  em queima com o cloro. Ele também pode reagir com boro, silício, fósforo e carbono. Diferentemente, em temperatura ambiente, ele não reage com os não-metais (SANTOS, 2013).

As faixas de estado de oxidação do manganês são +2, +3, +4, +6 e +7, sendo os compostos com estado de oxidação +2 os mais estáveis. Um dos tipos de minério de manganês mais encontrados no Brasil, o pirolusita, encontra-se no estado +4 de oxidação (BENIQUE, 2007).

Os compostos de manganês possuem colorações características. O  $\text{MnO}_2$  é preto devido à transição de orbital *d-d*. Já o íon  $\text{Mn}^{2+}$  é visto na cor rosa pálido. A coloração vermelha escuro do permanganato de manganês se explica pela transição de transferência de carga (LEE, 1999).

O manganês é encontrado na forma de óxidos, hidróxidos, silicatos e carbonatos. É um elemento muito utilizado na indústria siderúrgica por possuir características essenciais para esse ramo industrial, sendo uma dessas a sua composição físico-química, e por atuar como agente dessulfurante (diminuidor da

quantidade de enxofre) e desoxidante (propício à corrosão e ferrugem, por possuir maior afinidade com o oxigênio do que com o ferro). São as formas em óxidos que representam a maior parte da utilização industrial e comercial do elemento, como por exemplo a pirolusita ( $MnO_2$ ), a hausmannita ( $Mn_3O_4$ ) e a manganita ( $Mn_2O_3 \cdot H_2O$ ) (SANTIAGO, 2008).

## 4.2 Minério de manganês no mundo e no Brasil

Em 2014, a reserva mundial de manganês foi estipulada em torno de 625 Mt de minério, com predominância na África do Sul com 150 Mt (23,7%); Ucrânia, com 140 Mt (22,1%); Brasil, com 116 Mt (18,3%); Austrália, com 97 Mt (15,3%); Índia com 52 Mt (8,2%), China com 44 Mt (6,95%) e Gabão com 24 Mt (3,8%) (DNPM, 2015).

As reservas de manganês no Brasil, estão concentradas no Mato Grosso e Pará, com 33% e 15%, respectivamente. O manganês também é encontrado em Minas Gerais, Espírito Santo, Bahia, Goiás, Amapá e São Paulo (DNPM, 2015).

As imagens abaixo (FIG. 1, FIG. 2 e FIG.3) ilustram a exploração de uma reserva de minério de manganês, localizada em Marabá, no estado do Pará. A exploração do minério de manganês é composta pela extração do minério, britagem do minério juntamente com sua lavagem para retirada de materiais que contaminam a pureza deste minério e posteriormente sua expedição.

Na FIG. 1 é mostrada parte de uma mina de Minério de Manganês em Marabá – PA

Figura 1 - Mina de minério em Marabá - PA



Fonte: O autor, 2019.

Na FIG. 2, são mostradas rochas de minério de manganês na mina mencionada anteriormente.

Figura 2- Rochas de minério de manganês



Fonte: O autor, 2019.

A FIG. 3 representa a britagem e lavagem do minério. A britagem tem como objetivo reduzir o tamanho das rochas do minério, facilitando o transporte e manuseio do minério de manganês e a lavagem do minério de manganês tem como objetivo retirar as impurezas, como a terra, que diminuem o teor de manganês do minério.

Figura 3 - Beneficiamento do minério de manganês



Fonte: O autor, 2019.

Já em relação à produção mundial de manganês, em 2014, foi estipulada em torno de 17,7 milhões de toneladas em metal contido, um aumento de 5,1% em relação a 2013. A África do Sul lidera o ranking de produção com 26,4 % do total, seguida pela China, com 18,0%. Em terceiro está a Austrália com 17,4% da produção mundial. O Brasil, em 2014, aparecia em quinto lugar, com 6,2% da produção mundial (DNPM, 2015).

A produção brasileira considerada de concentrado de manganês alcançou 2,7 Mt (2014), com redução de 3,8% em relação ao ano anterior. Em termos de metal contido de Mn, a produção quase não variou, alcançando 1,1 Mt. As principais companhias produtoras foram: VALE S/A (MG e PA), Mineração Buritirama S/A (PA), Urucum Mineração S/A (MT) e Sociedade Brasileira de Imóveis Ltda (MS) que, juntas, foram responsáveis por 89,9% da produção (DNPM, 2015).

A liderança da produção nacional permanece com o estado do Pará, que produziu 70% (773 kt) de toda a produção de concentrado de manganês do país (2,7 Mt). O minério de manganês do Pará apresenta teor médio de Mn contido entre 30,07% (Azul, Carajás) e 38,20% (Buritirama). Este é de grau químico, enquanto aquele corresponde ao grau metalúrgico. Além do Pará, o Mato Grosso do Sul contribuiu com 22,0% e Minas Gerais, com 9,8% da produção nacional (DNPM, 2015).

### **4.3 Tipologia e composição química do minério de manganês**

O minério de manganês é formado a partir de protominérios oriundos de ambientes sedimentares marinhos ou lagunares, originados de deposição clástica. Os minérios de alto teores são formados em condições climático-fisiográficas adequadas, quando são submetidos ao metamorfismo, intemperismo e lateritização, aumentando a quantidade de Mn contido no minério formado (BARCELOS, et.al, 1986).

O manganês possui número atômico 25 e massa atômica é 54,9 u. Ele é o 12º elemento mais abundante na crosta terrestre (0,09%) sendo de elevada importância na utilização industrial. Coloca-se como um metal de transição na tabela periódica (BENIQUE, 2007). Ele é encontrado na natureza em forma de compostos com outros elementos, sendo improvável de ser achado em forma elementar. O manganês tem uma grande afinidade com o enxofre e oxigênio. Sua forma mineral é encontrada no Brasil em vários estados, estando em diversas formas. De modo geral, apresenta uma mineralogia muito variada e complexa. São conhecidos mais de cem minérios de

manganês; entretanto, pouco mais de quinze, constituem minerais (HAROLD; TAYLOR, 1994).

Na TAB.1 estão descritos os principais minérios de manganês e suas respectivas composições química.

Tabela 1 – Principais minerais de manganês

<b>Mineral</b>	<b>Composição química principal</b>	<b>Teor de Mn (%)</b>
Husmanita	$Mn_3O_4$	72
Pirolusita	$MnO_2$	60,0 – 63,0
Criptomelano	$KMn_8O_{16}$	Varia com teor de K
Psilomelano	$BaMn_8O_{16}(OH)_4$	45,0 – 60,0
Bixbyita	$Mn_2O_3$	30,0 – 40,0
Jacobsita	$MnFe_2O_4$	23,8
Manganita	$Mn_2O_3 \cdot H_2O$	62
Litioforita	$(Li,Al)MnO_2OH$	Varia com água de hidratação
Tefroita	$2 MnOSiO_2$	54,3
Espessartita	$3 MnOAl_2O_3SiO_2$	33,3
Rodocrosita	$MnCO_3$	47
Rodonita	$MnSiO_3$	42
Braunita	$3Mn_2O_3MnSiO_3/(Mn_2O_3)_3 \cdot MnO \cdot SiO_2$	62
Pirocroita	$Mn(OH)_2$	Varia com água de hidratação
Bementita	$(Mn,Mg,Fe)_6SiO_4(O,OH)_{16}$	Varia com água de hidratação

Fonte: SANTANA, 2008.

Existem variados tipos de minérios de manganês, mas os principais tipos de minérios são: pirolusita, psilomelana, rodocrosita e rodonita. Tem-se abaixo ilustrações e descrições importantes de cada minério supramencionado.

- Pirolusita – geralmente formado pela oxidação de outros minerais também de manganês. Depois de reduzido a  $MnO$  sua cor é um verde intenso. É o minério de maior importância comercial.
- Psilomelana - o segundo mais importante sob o aspecto comercial. Ele era anteriormente considerado um óxido mineral de classe, mas hoje não é mais designado como tal pela Associação Mineralógica Internacional, sendo este

nome utilizado para designar todos os óxidos de manganês e não um mineral específico.

- Rodocrosita - é um mineral constituído por carbonato de manganês ( $MnCO_3$ ) com quantidades variáveis de ferro, cálcio e carbonatos de manganês.
- Rodonita - é um silicato de manganês que possui cálcio em sua estrutura na forma de  $CaSiO_3$ . A rodonita ocorre em depósitos de manganês, como resultado de atividades metamórficas. Muitas vezes é confundida com o mineral de rodocrosita.

Os minérios de manganês são classificados de duas maneiras, ou seja, de acordo com o teor de manganês contido.

Os minérios de baixo teor variam de 25 a 30% de Mn. São geralmente encontrados em reservas de Urucum, correspondendo aos protominérios, isentos da ação da lateritização e até mesmo do metamorfismo (CETEM, 2000).

Os minérios de alto teor, com pelo menos 40% de manganês, são encontrados raramente. São encontrados em poucos países, o Brasil é um dos que possuem o minério de alto teor, são encontrados nos estados de Minas Gerais, Mato Grosso do Sul e Bahia. São originados pelo enriquecimento dos protominérios pela ação do metamorfismo e neoformação de óxidos (CETEM, 2000).

## **4.5 Aplicações do Manganês**

### **4.5.1 Produção de ferroliga de manganês**

O manganês é fundamental na produção de praticamente todo tipo de ferro e aço devido ao fato de apresentar importantes elementos de liga para melhorar as propriedades mecânicas durante a produção de diversos tipos de aço. O tipo de processo de produção utilizado e o produto que se deseja obter depende de suas características físicas e químicas (GARCIA, 1999).

Os elementos de liga são introduzidos no aço em diferentes proporções, a fim de causar uma modificação nas suas estruturas e propriedades. Todos os elementos de liga diminuem a vulnerabilidade do grão de austenita (solução sólida de carbono em ferro gama) de crescer, excetuando o manganês e o boro que auxilia para o crescimento do grão. O manganês também é empregado para a produzir aços

inoxidáveis de graus austeníticos com preços mais acessíveis, os quais são apropriados para trabalhar sob pressões e serviços em altas temperaturas, substituindo o uso de elementos de liga caros, tais como o níquel. Já que é necessário alto teor de manganês na fabricação de aço, o manganês é adicionado ao aço na panela, usualmente na forma de ferro-manganês (FeMn), usando energia elétrica em alto forno de ferro-manganês e o coque como fonte redutora (MME, 2009).

A fabricação de liga à base de manganês é da ordem de 500 mil toneladas anuais (média dos anos de 2003 e 2007), gasta aproximadamente 2,25 t de minério por tonelada de liga. A projeção para este segmento, conservam a relação atual de gasto das ligas com a fabricação siderúrgica nacional (MME, 2009).

#### **4.5.2 Produção de pilhas e baterias**

Santos (2013) explica que os minérios de manganês, contendo pirolusita, com teores de  $MnO_2$  entre 70 e 80%, são usados na produção de pilhas e baterias. O  $MnO_2$  é utilizado como cátodo em baterias alcalinas. Nessa aplicação, o  $MnO_2$  não pode possuir impurezas como cobre, níquel, cobalto e arsênio, além de um teor máximo de óxido de ferro de 4%. Dióxidos de manganês com melhor nível de pureza são alcançados sinteticamente através de eletroquímica (EMD) ou por processos meramente químico (CMD), em que a produção combinada é de quase 300.000 toneladas por ano.

Segundo Garcia (1999), o manganês é utilizado na fabricação de pilhas em forma de dióxido ( $MnO_2$ ). O principal papel do dióxido de manganês em pilha seca é agir como despolarizador. Atua como um limpador, para extrair determinados produtos ligados à geração de energia elétrica de urna solução eletrolítica, cuja contaminação evitaria novo fluxo elétrico. A performance da pilha seca comercial é, de tal modo, determinada em grande medida pelas propriedades despolarizantes do dióxido de manganês utilizado.

#### **4.5.3 Micronutrientes para fertilizantes e nutrição animal**

O manganês exerce uma função de suma importância no metabolismo das plantas, especialmente em procedimentos de ativação de enzimas, síntese de clorofila e é imprescindível na geração de energia fotossintética (GARCIA, 1999).

O manganês é fundamental para as plantas, por agir especialmente nos procedimentos bioquímicos de oxidação-redução nos vegetais. O manganês atua nos solos em quatro tipos principais: na forma de minerais, em compostos orgânicos complexos, na forma trocável e na forma solúvel no solo (GARCIA, 1999).

O manganês é de suma importância para animais. Bertrand e associados foram os pioneiros a demonstrar que o manganês atua em quantidades relativamente pequenas em órgãos e tecidos de plantas e animais, e estão notadamente concentrados em órgãos reprodutores. Em 1931, foi reconhecido, em exames de laboratório com ratos e macacos, como componente eficaz ao crescimento e reprodução (GARCIA, 1999).

A ausência de Mn nas plantas gera manifestação de manchas necróticas e minúsculas nas folhas, lesa a estrutura dos cloroplastos, afetando a fotossíntese, o que diminui o nível de carboidratos solúveis na planta. Como a reação à luz durante a fotossíntese é seriamente prejudicada sob deficiência de Mn, outras reações associadas à condução de elétrons também o são, como a fotofosforilação, a redução de CO<sub>2</sub>, de nitrito e de sulfito (KIRKBY & RÖMHELD, 2007).

Nos animais o manganês é de extrema importância, principalmente para o desenvolvimento do esqueleto, para a função da musculatura e para o desenvolvimento e função dos órgãos genitais masculinos como dos femininos.

Uma deficiência de manganês nos animais prejudica, portanto, primeiramente o crescimento ósseo, a função muscular e a reprodução (GARCIA, 1999).

Nos bovinos, uma alimentação pobre em manganês leva a um retardo no desenvolvimento da maturidade sexual e a resultados insuficientes de fecundação. Os distúrbios da função motora se exteriorizam na forma de uma posição muito vertical das extremidades posteriores (como pernas de cadeira) assim como super distensão das articulações do calcâneo. A produção de leite encontra-se diminuída (GARCIA, 1999).

Nos porcos alimentados com forragem pobre em manganês, os distúrbios do crescimento ósseo encontram-se em evidência. Os ossos tubulares apresentam um retardo no crescimento e apresentam engrossamentos nas regiões tarsal e carpeana. A ossificação endocrânica muitas vezes encontra-se prejudicada e, conseqüentemente, aparecem com frequência deformações nos membros dianteiros. Além disso, nas deficiências de manganês, a deposição de gorduras está aumentada. Nas porcas, observam-se fenômenos de cio irregulares e pouco desenvolvidos, além de uma alta

mortalidade pré-natal. Os leitões são fracos e frequentemente apresentam distúrbios dos movimentos (GARCIA, 1999).

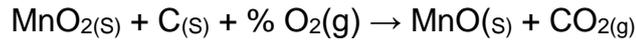
Nas aves, em evidência, encontram-se distúrbios do crescimento ósseo, descritos como perose (patologia do calcâneo). Os ossos longos, tubulares, são encurtados e engrossados; na tíbia e no metatarso aparecem deformidades; a articulação do calcâneo experimenta um engrossamento. A perose se faz acompanhar de uma redução da atividade da fosfatase nos ossos e no sangue. Na perose ainda podem desempenhar um papel importante as deficiências de colina, vitamina E e biotina. Um suprimento subideal de manganês reduz a produção de ovos e a capacidade de incubação dos ovos (GARCIA, 1999).

#### **4.6 Processo de redução do bióxido de manganês**

De acordo com Magalhães (2005), autor da patente “Processo de Obtenção de Monóxido de Manganês ou Óxido de Manganês (MnO) ” o bióxido de manganês ( $MnO_2$ ), sofre redução via processo térmico a temperatura de 950 °C. A seguir, são apresentadas as etapas do processo de obtenção do MnO de acordo com a patente.

Na primeira etapa do processo, o minério de pirolusita  $MnO_2$  é conduzido através de esteira para um moinho de rolos, resultando em um pó denso com granulometria de 200 mesh, e posteriormente conduzido através de uma rosca sem fim para o interior de um silo de estocagem. O carvão vegetal utilizado na composição química e finamente moído em moinho de martelo é depositado em uma peneira classificatória de 0,5 mm, da qual é conduzido através de uma transportadora de rosca sem fim para um silo de estocagem, sendo a pirolusita e o carvão conduzidos através de correias transportadoras individuais para o interior de um misturador mecânico, sendo que cada qual das correias transportadoras são reguladas com velocidade pré-determinada de forma a controlar a dosagem correta dos produtos para o interior de um misturador mecânico.

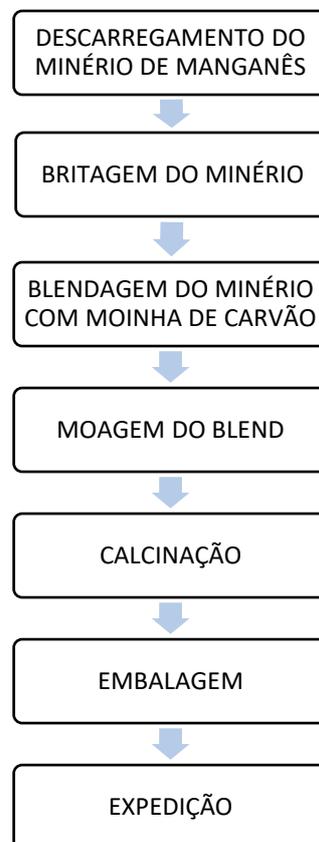
Essa mistura deve ocorrer até que a pirolusita e o carvão fiquem homogêneos, sendo o dito misturador provido de uma válvula dosadora que quando acionada permite a condução da mistura para o interior de um transportador de rosca sem fim. Este por sua vez a desloca para uma câmara de um forno de redução rotativo que após 20 minutos provoca a reação química:



Assim, a pirolusita, já reduzida, transforma-se em monóxido de manganês e é descarregada em um tubo de resfriamento que possui um sistema de aspersão de água que resfria o material próximo a temperatura ambiente, enquanto a atmosfera no interior do tubo é mantida inerte através de nitrogênio isento de oxigênio.

O Fluxograma 1 demonstra o processo de obtenção do MnO de uma indústria de micronutrientes para agropecuária.

Fluxograma 1 – Processo de produção do monóxido de manganês



Fonte: Adaptado de Manual de Procedimentos de Produção de MnO – ELETRO MANGANÊS S/A, 2014.

## 5 FONTES DE CARBONO FIXO

O carbono (C) é um elemento não metal, sólido, com ponto de fusão de 3.800 K e ponto de ebulição de 4.300 K, pertencente ao grupo 14 da tabela periódica. O carbono forma variados compostos, geralmente pertencente aos estudos da química orgânica (MACHADO e ANDRADE, 2004).

É encontrado na natureza em variadas formas e lugares, como em águas, na forma de dióxido de carbono. É também encontrado em 3 formas alotrópicas na natureza, como diamante, carbono amorfo e grafite.

O Carbono possui infinitas aplicações na indústria química, podendo ser utilizado como lubrificante, filtros, preparação de aço, combustível, sistemas de solda, tratamento de água, compressores de ar condicionado, material de desenho, material esportivo, armas de fogo, instrumentos musicais e no caso em estudo, podem ser utilizados como redutores em alto fornos (AMS, 2005a).

### 5.1 Carvão vegetal

No Brasil, o carvão vegetal é uma importante fonte energética, pois, além do seu valor de mercado relativamente baixo, é uma fonte de energia renovável. Largamente utilizado nos segmentos siderúrgico e metalúrgico, onde é aplicado como um redutor de minério em fornos e alto fornos (AMS, 2005b; FONTES, 2005).

Dentre os estados brasileiros, Minas Gerais tem um grande destaque no consumo e produção de carvão vegetal (PINHEIRO e SAMPAIO, 2001), ocupando o primeiro lugar em questão de consumo. Mais de oitenta por cento da produção de Carvão no Brasil são consumidos pelo setor siderúrgico (AMS, 2005a).

Através da TAB. 2 abaixo, podemos notar os principais produtores de carvão. O Brasil tem um grande destaque, atingindo 29% da produção de carvão vegetal no mundo, com larga diferença para o segundo colocado, Nigéria, com 7,7% da produção.

Tabela 2 – Produção mundial de carvão vegetal (Ano de 2003)

<b>Países</b>	<b>Produção (toneladas métricas)</b>	<b>Produção (%)</b>
Brasil	12.613.514	29,2
Nigéria	3.349.105	7,7
Etiópia	3.131.631	7,2
Índia	1.696.300	3,9
Congo	1.609.310	3,7
Todos os outros países	21.008026	48,3
<b>Total</b>	<b>43.494.879</b>	<b>100%</b>

Fonte: FONTES, 2005.

O carvão vegetal é utilizado em altos fornos desde o século XIX, onde já era utilizado em siderurgias. Pela sua viabilidade econômica, comparado ao carvão mineral, o carvão vegetal é considerado uma boa matéria prima para a indústria, principalmente por poder ser empregado como combustível e redutor (MACHADO e ANDRADE, 2004).

Com o consumo de carvão vegetal em uma crescente, uma busca por produção com sustentabilidade também acompanha este crescimento. Em 1990 o uso de carvão vegetal originados de florestas plantadas era de apenas 30%, enquanto que, em 2000 representava 70% do carvão vegetal consumido (BRITO e CINTRA, 2004).

Porém, a partir de 2000, o consumo de carvão provenientes de matas plantadas caiu pela metade, sendo que 50% de todo carvão vegetal consumido já em 2004 era provenientes de florestas nativas.

Através da TAB. 3 podemos ver a origem da madeira que foi resumida em carvão vegetal no Brasil.

Tabela 03 - Histórico do consumo de carvão vegetal no Brasil (1.000 MDC). Período de 1993 a 2004

Ano	Carvão Vegetal Origem Florestas Nativas		Carvão Vegetal Origem Florestas Plantadas		TOTAL	
	Consumo	Índice (%)	Consumo	Índice (%)	Consumo	Índice
1993	17.923	56,5	13.777	43,5	31.700	100
1994	15.180	46	17.820	54	33.000	100
1995	14.920	48	16.164	52	31.084	100
1996	7.800	30	18.200	70	26.000	100
1997	5.800	25	17.800	75	23.600	100
1998	8.600	32,6	17.800	67,4	26.400	100
1999	8.070	30	18.380	70	26.900	100
2000	7.500	29,5	17.900	70,5	25.400	100
2001	9.115	34,8	17.105	65,2	26.220	100
2002	9.793	36,5	17.027	63,5	26.820	100
2003	12.216	41,8	16.986	58,2	29.202	100
2004	19.490	52,2	17.430	47,8	36.920	100

Fonte: MAS, 2005.

Em nível nacional, o estado de Minas Gerais tem grande destaque, contribuindo com mais de 65% da produção de carvão vegetal. Também é o maior consumidor do carvão produzido, chegando a consumir 80% desse volume total. A TAB. 04 abaixo, nos mostra o consumo de carvão vegetal no Brasil, dividido por estado.

Tabela 04 - Histórico do consumo de carvão vegetal por estado no Brasil (1.000 MDC)

Ano	Estado								Total
	MG	SP	BA	RJ	ES	MS	MA/PA	Outros	
1993	25.360	353	963	242	1.006			3.776	31.700
1994	26.513	330	747	682	768			3.960	33.000
1995	23.609	300	615	674	859			5.027	31.084
1996	19.500	330	520	550	960			4.190	26.050
1997	17.271	330	663	413	972			3.951	23.600
1998	16.800	1.000	850	500	800	400	4.050	2.000	26.400
1999	16.500	825	902	781	847	275	4.400	2.370	26.900
2000	15.880	800	650	540	1.150	440	4.000	1.940	25.400
2001	17.120	760	470	365	1.100	315	5.000	1.090	26.220
2002	17.214	890	613	333	1.092	328	5.650	700	26.820
2003	19.470	890	630	402	1.300	340	5.470	700	29.202

Fonte: FONTES, 2005.

O carvão vegetal é produzido através de um processo chamado de carbonização, onde a madeira é submetida a um tratamento térmico, numa atmosfera redutora controlada, sob altas temperaturas (ALMEIDA e REZENDE, 1982)

As propriedades do carvão vegetal estão sujeitas à matéria-prima e ao processo de carbonização. As possíveis alterações provocam uma alteração físico-química no carvão, que podem prejudicar processos onde o carvão será aplicado.

O conceito de qualidade de um determinado produto tem sido uma das questões mais discutidas dentro do moderno sistema produtivo industrial mundial, resultando em profundas transformações na filosofia de trabalho das empresas. Há uma crescente tomada de consciência de que melhorias contínuas na qualidade são frequentemente necessárias para se atingir e assegurar um bom desempenho econômico (MEIRA, 2002).

Diversos são os fatores que influenciam a qualidade do carvão vegetal. De forma geral, a qualidade desse produto depende da espécie da madeira, tamanho das peças e método de carbonização (OLIVEIRA et al., 1982a).

São escassas as normas de procedimento de controle de qualidade de carvão vegetal, objetivando a padronização de tais procedimentos. Boa parte das normas existentes foram adaptadas de normas utilizadas em testes de carvão mineral. É comum verificar aversões bem definidas entre ensaios realizadas por empresas ou

instituições. Na maioria dos casos, as diferenças se devem à utilização de procedimentos não normatizados apesar da existência das normas da ABNT e ASTM (OLIVEIRA et al.,1982c).

Mesmo o fato de o carvão vegetal ser uma matéria-prima de grande importância na siderurgia brasileira, quase nada se fez para a padronização dos testes que permitissem apontar carvões com diferentes características e, ainda, correlacionar as suas propriedades e a seu desempenho no processo de redução (OLIVEIRA et al., 1982a).

## 5.2 Carvão mineral

Formado a partir de matéria orgânica de vegetais depositados em bacias sedimentares ao longo do tempo, o carvão mineral depende, em sua formação, da temperatura e pressão, além da ausência de ar. É gerado por restos de vegetais que se solidificam com o tempo, perdem oxigênio e hidrogênio e se enriquecem em carbono, processo conhecido como carbonificação ou rank (Araújo L., 1997).

O grau de carbono no produto gerado depende diretamente da temperatura, tempo e pressão no qual o processo ocorre, ou seja, melhor será a qualidade do carvão. O carvão é denominado de acordo com sua pureza em carbono, do menor para o maior temos turfa, sapropelito, linhito, Carvão sub-betuminoso, carvão betuminoso e antracito (Araújo L., 1997).

Através da TAB. 5 podemos comparar os tipos de carvão mineral mais encontrados, de acordo com a composição química.

Tabela 5 - Composição química de diferentes fases do carvão mineral.

<b>Tipo</b>	<b>Oxigênio (%)</b>	<b>Hidrogênio (%)</b>	<b>Carbono (%)</b>
Turfa	40,0	6,0	57,0
Linhito	25,0	5,0	70,0
Hulha	15,0	4,5	80,0
Antracito	3,0	2,0	95,0

FONTE: Araújo L, 1997.

O linhito é considerado o estágio mínimo de pureza para aplicação industrial. O carvão mineral também é classificado de acordo com a quantidade de matéria incombustível presente na camada carbonífera. Esse índice é conhecido como “grade”, onde um alto “grade” significa que o carvão possui um baixo percentual de cinza misturado a camada carbonífera e um baixo “grade” significa que o carvão possui um alto percentual de cinza, empobrecendo a sua qualidade (Araújo L, 1997).

### 5.3 Coque verde

Segundo Jassen e Roussel (1991), o coque verde é um produto sólido negro, gerado a partir da polimerização de hidrocarbonetos no estado líquido, derivados do petróleo cru e da decomposição térmica. Tosta (2008) diz que, o coque de petróleo é composto estável e inerte sob condições normais, constituído predominantemente por 88-95% de carbono, 3-4% de hidrogênio, 0,58-0,6% de enxofre e 1-7% de oxigênio.

De acordo com Mantell e Tosta (1968, 2008) topo tipo de coque, incluindo o coque verde, são um sistema espalhado composto de imperceptíveis cristais vazados em uma matriz de compostos aromáticos altamente condensados.

O coque possui um vasto leque para aplicações industriais, onde devido ao seu alto poder calorífico é utilizado com maior frequência como fonte geradora de energia. No setor metalúrgico, pode ser utilizado em processos como carburente ou redutor. Pode ser utilizado como combustível sólido, em revestimento de equipamentos, para produção de cadinhos refratários, dentre outras aplicações industriais (CAMARGO, et al., 2006).

No processo de queima para geração de energia, é necessário um controle rígido na composição química do coque verde, com o objetivo de menor geração possível de rejeitos pós queima. O coque utilizado deve conter baixos valores de cinza e enxofre. O teor de carbono interfere diretamente no seu poder calorífico que garante maior rendimento durante o processo de geração de energia (UNIMETAL, 2011).

Na TAB. 6, podemos encontrar os parâmetros de controle para aplicação do coque derivado do petróleo no processo de geração de energia.

Tabela 6 - Composição química teórica do coque verde

<b>Parâmetro</b>	<b>Especificação (%)</b>
Materiais Voláteis	<11,0
Cinzas	< 1,0
Umidade	< 10,0
Carbono Fixo	> 88,0

FONTE: (UNIMETAL, 2011).

#### 5.4 Coque metalúrgico

Segundo Silva A. (2008) o coque metalúrgico é um produto sólido, poroso e escuro composto praticamente de carbono, obtido através do processo de carbonização do carvão mineral, sob altas temperaturas e ausência de oxigênio.

O coque é muito utilizado no mundo e no Brasil em alto fornos, para produção de ferro gusa, entretanto, pode ser utilizado no processo de redução de minérios, fornecendo carbono e calor necessário para que a reação aconteça. Um dos minérios mais beneficiados através do coque metalúrgico é o bióxido de manganês, para produção de fertilizantes e aditivos para nutrição animal (MACHADO A. S. 2011).

A utilização do coque no processo de redução de minérios se dá pela presença de carbono e pequenas quantidades de “diluentes” contidos no coque metalúrgico. Na TAB. 7 a seguir, podemos conferir a composição química do coque derivado do carvão mineral (Díez & Alvarez, 2002).

Tabela 7 - Análise típica do carvão metalúrgico

<b>Parâmetro</b>	<b>Valor - (%)</b>
Álcalis	1,72
Cinzas	10,32
Matéria Volátil	0,82
Enxofre	0,61
Carbono Fixo	88,9

FONTE: Mall, 2011.



## 6 METODOLOGIA

Foram realizados testes em escala laboratoriais a fim de determinar qual reductor, ou seja, fonte de carbono fixo, resultaria em melhores resultados para o processo de redução do bióxido de manganês, ou seja, aquele que possibilitasse um maior teor final de manganês no óxido de manganês gerado no processo de redução.

### 6.1 Materiais

Para realização do ensaio de determinação dos componentes dos redutores utilizados, foram utilizados um conjunto de peneira de malha de 35 mash (0,5 mm) e um fundo para armazenamento do passante (Novotest), uma balança analítica (BEL Engeneering), quatro cadinhos de porcelana (Indústria de Porcelana Técnica Chiarotti), uma mufla (SolidSteel), um dessecador (Uniglas carvão mineral 100% passante em #35, carvão vegetal 100% passante em #35, coque metalúrgico 100% passante em #35, carvão “verde” 100% passante em #35 (Recol Indústria de Energias) e uma espátula com colher de aço inox (Prolab).

Para determinação do teor de bióxido de manganês contido no minério utilizado no ensaio, foram utilizados uma balança analítica (BEL Engeneering), um béquer de 1000 mL (Uniglas), um Erlenmeyer de 250 mL (Uniglas), um bastão e agitador magnético (Cienlab), pipeta volumétrica (Uniglas), água destilada produzida em um destilador (Marte MB1010), solução de sulfato ferroso de amônio hexahidratado contendo ácido sulfúrico ( $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (Pa, F MAIA), indicador de ferroína 1/40 M, permanganato de potássio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (Pa, F MAIA) e minério de manganês tipo pirulusita PI 100% passante em #35 (Solotec comércio), como podemos ver na FIG. 04 a seguir..

Figura 4 - Monte do minério tipo pirolusita utilizado nos ensaios



Fonte: O autor, 2019.

Para a realização do ensaio de redução do minério de manganês utilizando carvão vegetal, carvão mineral, coque metalúrgico e coque verde, foram utilizados quatro cadinhos de ferro fundido com tampa, uma luva de couro, uma base de tijolo refratário para esfriar o cadinho após o ensaio, uma garra para tirar o cadinho da mufla e minério de manganês.

Por fim, para determinação dos teores de manganês no bióxido de manganês e no óxido de manganês, foram utilizados: uma balança analítica (BEL Engeneering), um espectrômetro de absorção atômica modelo AA 110 (Varian), gás acetileno (White Martins), gás óxido nitroso (White Martins), uma espátula com colher de aço inox (Prolab), uma pipeta volumétrica, funil de plástico, papel de filtro faixa preta, balão volumétrico de 100 mL (Uniglas), béqueres de 250 mL (Uniglas), vidro de relógio, chapa aquecedora, bastão de vidro (Uniglas), pêra, papel macio, óxido de manganês gerado no ensaio laboratorial e pisseta de água destilada.

## 6.2 Métodos e procedimentos

Inicialmente foi realizado, para todos os redutores, a amostragem e, posteriormente, a homogeneização seguido do quarteamento e peneiramento em malha de #35 Mesh (0,5 mm), para depois dar início aos ensaios.

### 6.2.1 Determinação do teor de umidade dos redutores

. Após a homogeneização e quarteramento, foi realizado o procedimento abaixo para determinação do teor de umidade nos redutores amostrados:

- realizar o quarteramento nas amostras;
- pesar o cadinho e anotar o peso;
- tarar a balança, pesar 1 g da amostra no cadinho e anotar o peso;
- levar para estufa a 120°C;
- deixar a amostra secar durante duas horas na estufa;
- levar a amostra para o dessecador até chegar a temperatura ambiente.

Para se determinar a quantidade de umidade presente nos redutores, utilizou-se a equação 1 abaixo:

$$\% \text{ umidade} = [(M3 - M2) \div (M1 - M2)] \times 100 \quad (1)$$

Onde : M1 = Massa do cadinho vazio;

M2 = Massa do cadinho contendo a amostra;

M3 = Massa do cadinho contendo a amostra seca.

### 6.2.2 Determinação do teor de materiais voláteis contido nos redutores

A seguir temos o procedimento de determinação do teor de materiais voláteis presentes nos redutores utilizados no ensaio laboratorial:

- realizar o quarteramento nas amostras;
- pesar o cadinho e anotar a massa;
- tarar a balança, pesar 1 g da amostra no cadinho e anotar a massa;
- tampar o cadinho e levá-lo até a mufla a 900 °C durante 2 minutos;
- retirar a amostra da mufla e levá-la para o dessecador e esperar esfriar,
- após o resfriamento, pesar a amostra e anotar a massa final.

Para se determinar o teor de materiais voláteis presente nos redutores, utilizou-se a equação 2 abaixo:

$$\% MV = [(M2 - M3) \div (M2 - M1)] \times 100 \quad (2)$$

Onde : M1 = Massa do cadinho vazio;

M2 = Massa do cadinho contendo a amostra;

M3 = Massa do cadinho contendo a amostra seca;

MV = Materiasi Voláteis.

### 6.2.3 Determinação do teor de cinza contido nos redutores

A seguir temos o procedimento de determinação do teor de cinzas presente nos redutores utilizados no ensaio laboratorial:

- realizar o quarteamento das amostras;
- pesar o cadinho e anotar a massa do mesmo;
- tarar a balança, pesar 1 g da amostra no cadinho e anotar a massa de ambos;
- colocar o conjunto de cadinho e amostra na mufla a 900 °C durante um periodo de duas horas;
- após as duas horas na mufla, levar o cadinho com a amostra para o dessecador para que a amostra esfrie até a temperatura ambiente;
- retirar o conjunto do dessecador, pesar e anotar a massa final.

Para se determinar o teor de cinzas presente nos redutores, utilizou-se a equação 3 abaixo:

$$\% Cinza = [(M3 - M3) \div (M2 - M1)] \times 100 \quad (3)$$

Onde : M1 = Massa do cadinho vazio;

M2 = Massa do cadinho contendo a amostra;

M3 = Massa do cadinho contendo a amostra seca.

### 6.2.4 Determinação do teor de carbono fixo contido nos redutores

Para a determinação do teor de carbono fixo contido nos redutores é utilizado a equação 4 abaixo:

$$\% CF = 100 - (\% MV + \% Cinzas + \% Umidade) \quad (4)$$

Onde : % MV = Teor de materiais voláteis contidos na amostra,  
 %Cinzas = Teor de Cinzas contido na amostra,  
 %Umidade = Teor de Umidade contida na amostra.

### 6.2.5 Determinação da composição química do minério de manganês

Neste tópico tem-se o procedimento para determinação da composição química do minério de manganês tipo pirulúcita utilizado no ensaio laboratorial.

#### 6.2.5.1 Determinando o teor de bióxido de manganês (MnO<sub>2</sub>) no minério de manganês

A seguir temos o procedimento de determinação da concentração de bióxido de manganês (MnO<sub>2</sub>) presente no minério utilizado no ensaio laboratorial:

- pesar 0,20 g da amostra e anotar a massa exata;
- transfira a amostra para um erlenmeyer de 250 mL e adicione 25 mL de solução de sulfato ferroso de amônio hexahidratado contendo ácido sulfúrico (Fe(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O) 0,1 mol L<sup>-1</sup> na amostra e levar ao agitador magnético durante quinze minutos em agitação lenta para sua completa solubilização;
- retirar a solução do agitador e lavar as paredes do erlenmeyer;
- completar com água até 150 mL e adicionar cinco gotas de indicador de ferroína 1/40 M;
- titular a amostra com KMnO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> até o ponto de viragem, ou seja, quando a coloração da solução passar de vermelho escuro para incolor, anotar o volume (B),
- realizar o mesmo procedimento anterior para o branco (A).

Para a determinação do teor de carbono fixo contido nos redutores é utilizado a equação 5 abaixo:

$$\% MnO_2 = [(A - B) \times 0,0004347 \times 100] / M \quad (5)$$

Onde : A = Volume (mL) de KMnO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> da solução da amostra,

B = Volume (mL) de  $\text{KMnO}_4$  0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  da solução do branco,  
0,0004347 = fator de correção de  $\text{MnO}_2$  para  $\text{KMnO}_4$

### 6.2.5.2 Determinando o teor de umidade no minério de manganês

A seguir temos o procedimento de determinação do teor de umidade presente no minério de manganês tipo pirulúcita utilizados no ensaio laboratorial:

- realizar o quarteamento nas amostras;
- pesar o cadinho e anotar o peso;
- tarar a balança, pesar 1 g da amostra no cadinho e anotar o peso;
- levar para estufa a 120 °C;
- deixar a amostra secar durante duas horas na estufa;
- Levar a amostra para o dessecador até chegar a temperatura ambiente.

Para se determinar a quantidade de umidade presente nos redutores, utilizou-se a equação 1 abaixo:

$$\% \text{ umidade} = [(M3 - M2) \div (M1 - M2)] \times 100 \quad (1)$$

Onde : M1 = Massa do cadinho vazio;

M2 = Massa do cadinho contendo a amostra;

M3 = Massa do cadinho contendo a amostra seca.

### 6.2.5.3 Determinando o teor de manganês contido no minério de manganês

Para a determinação do teor de Mn contido no minério de manganês, primeiramente é necessário a preparação da solução, ou seja, a extração do Mn da amostra de minério, para posteriormente realizar a leitura da concentração de Mn contido na solução utilizando o espectrômetro de absorção atômica.

#### 6.2.5.3.1 Extração do Manganês (Mn) de amostras sólidas para leitura no espectrômetro de absorção atômica

A seguir temos o procedimento de extração do Mn da amostra de minério de manganês utilizado no ensaio laboratorial:

- pesar 1g da amostra, anotar a massa exata;

- transferir para um béquer de 300 mL e adicionar 50 mL de HCl 1+3 (v/v), cobrir com vidro relógio e levar à ebulição moderada em chapa aquecedora até a redução a um terço do volume inicial;
- após a redução, deixar esfriar até temperatura ambiente;
- transferir para um balão volumétrico de 500 mL;
- avolumar com água até completar 500 mL;
- filtrar para um béquer de 300 mL, utilizando papel de filtro faixa preta,
- completar o volume com água destilada e homogeneizar, como podemos ver na FIG. 5 abaixo as soluções de Mn diluídas preparadas para serem lidas no espectrômetro de absorção atômica.

Figura 5 - Solução de Mn extraído para ser lido no espectrômetro de absorção atômica



Fonte: O autor, 2019.

#### **6.2.5.3.2 Leitura da concentração de manganês (Mn) no espectrômetro de absorção atômica modelo AA 110 da Varian.**

A seguir temos o procedimento de leitura do Mn no espectrômetro de absorção atômica da amostra de minério de manganês utilizado no ensaio laboratorial:

- ligar o estabilizador na chave do painel de controle;
- ligar o compressor de ar na chave do painel de controle;
- ligar o exaustor no painel de controle;

- abrir a válvula do gás acetileno;
- ligar o computador e abrir o programa SPECTRAA;
- Inserir a lâmpada do elemento Mn;
- clicar em “Start”
- clicar em “Optimize”, selecionar o elemento a ser lido, selecionar o item “HC Lamps” e selecionar “Ok”;
- ajustar o feixe da lâmpada no queimador usando o cartão padrão da Varian;
- acender a chama do gás no botão que indica “chama” e aguardar até que a chama se estabilize;
- realizar o preparo da curva, utilizando soluções padrão na sequência solicitada pelo programa;
- realizar a leitura da solução referente ao minério de manganês tipo pirolusita,
- desligar o equipamento.

#### **6.2.6 Ensaio de redução do minério de manganês**

A seguir temos o procedimento de redução do minério de manganês tipo pirolusita utilizando carvão vegetal, carvão mineral, coque verde e coque metalúrgico:

- pesar quatro amostras de 100 g cada de minério de manganês moído com 100% passante em malha de 100 Mash (0,149 mm);
- pesar de 8g de cada redutor, passante em malha de 35 Mash (0,5 mm): carvão vegetal, carvão mineral, coque verde e coque metalúrgico,
- misturar e homogeneizar bem cada redutor em uma das 100 g pesadas anteriormente de minério de manganês tipo pirolusita, na FIG. 6 abaixo podemos ver a homogeneização e quarteamento da mistura realizada;

Figura 6- Homogeinização e quarteamento das misturas



Fonte: O autor, 2019.

- colocar a mistura dentro do cadinho e colocar dentro da mufla a 950 °C durante vinte minutos, que simula o tempo de residência do forno de produção de monóxido de manganês em escala industrial;
- após os vinte minutos, abrir a tampa da mufla e colocar o cadinho sobre a tampa, para que nao ocorra a oxidação do monóxido de manganês, após um pouco de resfriamento, colocar o cadinho sobre uma base refratária para que chegue a temperatura ambiente,
- retirar material do cadinho e iniciar processo de extração do Mn para leitura do teor de manganês via espectrômetro de absorção atômica supramencionado anteriormente.

### 6.2.7 Determinação do teor de manganês contido no óxido de manganês

Neste tópico tem -se o procedimento para determinação do teor de manganês no monóxido de manganês gerado no processo de redução do minério de manganês via ensaio laboratorial.

### **6.2.7.1 Extração do Manganês (Mn) de amostras sólidas para leitura no espectrômetro de absorção atômica**

A seguir temos o procedimento de extração do Mn da amostra de óxido de manganês produzido no ensaio laboratorial:

- pesar 1g da amostra, anotar a massa exata;
- transferir para um béquer de 300 mL e adicionar 50 mL de HCl 1+3 (v/v), cobrir com vidro relógio e levar à ebulição moderada em chapa aquecedora até a redução a um terço do volume inicial;
- após a redução, deixar esfriar até temperatura ambiente;
- transferir para um balão volumétrico de 500 mL;
- avolumar com água até completar 500 mL;
- filtrar para um béquer de 300 mL, utilizando papel de filtro faixa preta;
- completar o volume com água destilada e homogeneizar,
- levar ao espectrômetro de absorção atômica para leitura.

### **6.2.7.2 Leitura da concentração de manganês (Mn) no espectrômetro de absorção atômica modelo AA 110 da Varian.**

A seguir temos o procedimento de leitura do Mn no espectrômetro de absorção atômica da amostra de monóxido de manganês gerado no ensaio laboratorial:

- ligar o estabilizador na chave do painel de controle;
- ligar o compressor de ar na chave do painel de controle;
- ligar o exaustor no painel de controle;
- abrir a válvula do gás acetileno;
- ligar o computador e abrir o programa SPECTRAA;
- Inserir a lampada do elemento Mn;
- clicar em “Start”;
- clicar em “Optimize”, selecionar o elemento a ser lido, selecionar o item “HC Lamps” e selecionar “Ok”;
- ajustar o feixe da lâmpada no queimador usando o cartão padrão da Varian;

- acender a chama do gás no botão que indica “chama” e aguardar até que a chama se estabilize;
- realizar o preparo da curva, utilizando soluções padrão na sequencia solicitada pelo programa;
- realizar a leitura da solução referente ao minério de manganês tipo pirolusita,
- desligar o equipamento.

## 7. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo do trabalho serão apresentados os resultados obtidos nos testes laboratoriais conforme descrito na metodologia. Todo o ensaio foi realizado em duplicata, as amostras foram identificadas em 1;1A, 2;2A, 3;3A e 4;4A.

### 7.1 Composição química dos redutores

No TAB. 8 são apresentados os resultados obtidos após os ensaios de determinação da umidade, material volátil, cinzas e carbono fixo contido nos redutores utilizados no processo de redução do minério de manganês. Conforme a tabela abaixo, pode-se notar que o redutor que apresentou maior quantidade de carbono fixo contido foi a amostra de carvão vegetal. Após o ensaio de determinação do teor de cinzas, a amostra de carvão vegetal apresentou a menor quantidade contida dentre todos os redutores.

Tabela 8 – Composição química dos redutores determinada nos ensaios

<b>Tipo do redutor</b>	<b>Umidade</b>	<b>M voláteis</b>	<b>Cinzas</b>	<b>Carbono fixo</b>
Coque metalúrgico	0,52%	3,39%	35,72%	60,37%
Carvão mineral	0,72%	22,32%	27,89%	49,07%
Coque verde	1,43%	17,26%	16,55%	64,76%
Carvão vegetal	1,69%	20,80%	9,81%	67,70%
Média	1,56%	19,03%	13,18%	66,23%

Fonte: O autor, 2019.

Portanto, inicialmente, o carvão vegetal apresenta ser o redutor mais viável quimicamente para o processo de redução do bióxido de manganês, além de ser altamente viável economicamente em relação aos demais redutores.

## 7.2 Composição química do minério de manganês

Na TAB. 9 abaixo temos a composição química do minério de manganês após realização dos ensaios realizados e os resultados teóricos encontrados na literatura para o minério tipo pirolusita.

Tabela 9 – Composição obtida e teórica do minério de manganês

Item	Composição (%)	Composição teórica (%)
Umidade	3,98	0 – 1
Bióxido de Mn	64,16	60 - 63
Manganês	50,54	49,82

Fonte: O autor, 2019.

Baseado na literatura de Santana (2008) e na composição de bióxido de manganês encontrada no teste, pode-se concluir que o minério de manganês utilizado no ensaio de redução do bióxido de manganês é quimicamente do tipo pirolusita.

## 7.2 Determinação do redutor ideal

Neste tópico, analisou-se os resultados gerados a partir dos ensaios laboratoriais realizados, determinou-se qual o redutor ideal, ou seja, o que nos deu melhores resultados em termos de concentração de manganês no produto final. Tabela e gráficos foram plotados para facilitar a determinação do redutor ideal.

Na TAB. 10 abaixo, temos o teor de manganês contido no monóxido de manganês gerado após redução, além do valor teórico encontrado na literatura. O ensaio foi realizado em duplicata, com cada um dos redutores. O teor de manganês foi obtido após leitura via espectrômetro de absorção atômica.

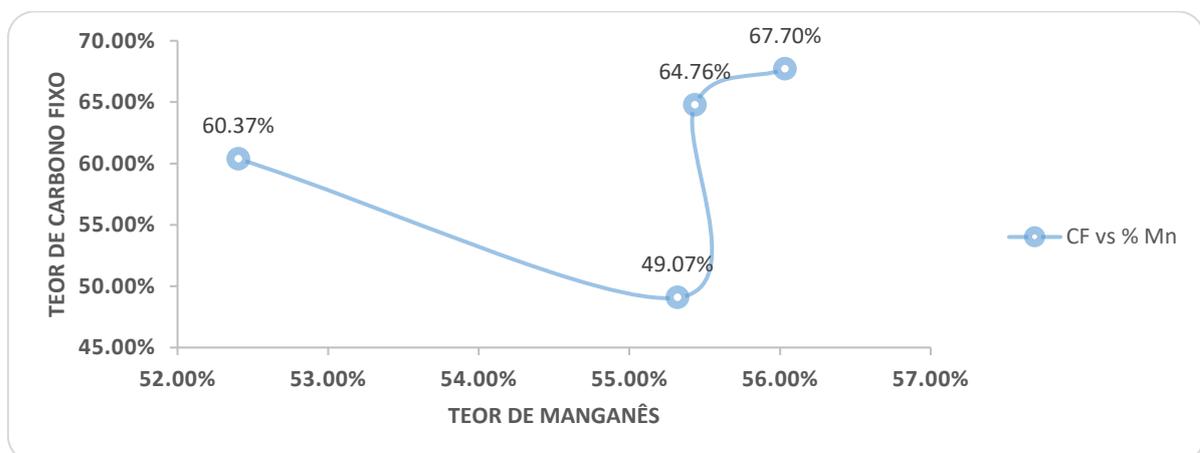
Tabela 10 – Teor de manganês contido no monóxido de manganês gerado

<b>Tipo do redutor</b>	<b>Mn no ensaio</b>	<b>Mn no ensaio A</b>	<b>Média</b>	<b>% Mn teórico</b>
Coque metalúrgico	53,73%	51,08%	52,41%	55,50%
Carvão mineral	55,21%	55,43%	55,32%	55,60%
Coque verde	55,54%	55,33%	55,44%	56,50%
Carvão vegetal	56,19%	55,88%	56,04%	56,80%
Média	55,87%	55,61%	55,74%	55,67%

Fonte: O autor, 2019.

Baseado na tabela acima, podemos notar que o monóxido de manganês gerado a partir da mistura na qual foi utilizado o carvão vegetal apresentou o maior teor de manganês dentre as demais. Esse resultado pode ser explicado devido ao fato do carvão vegetal ter apresentado menor teor de cinzas e maior concentração de carbono fixo. A concentração teórica de manganês no produto final foi obtida baseado no cálculo estequiométrico da reação de redução do minério de manganês. A partir da afirmação acima, podemos traçar um gráfico relacionando o teor de carbono fixo (FIG. 7) e outro gráfico relacionando a concentração de cinzas (FIG. 08), com o teor de manganês contido no monóxido de manganês após o processo de redução do minério de manganês do tipo pirolusita.

Figura 7 – Teor de manganês no monóxido de acordo com o teor de carbono fixo no redutor utilizado

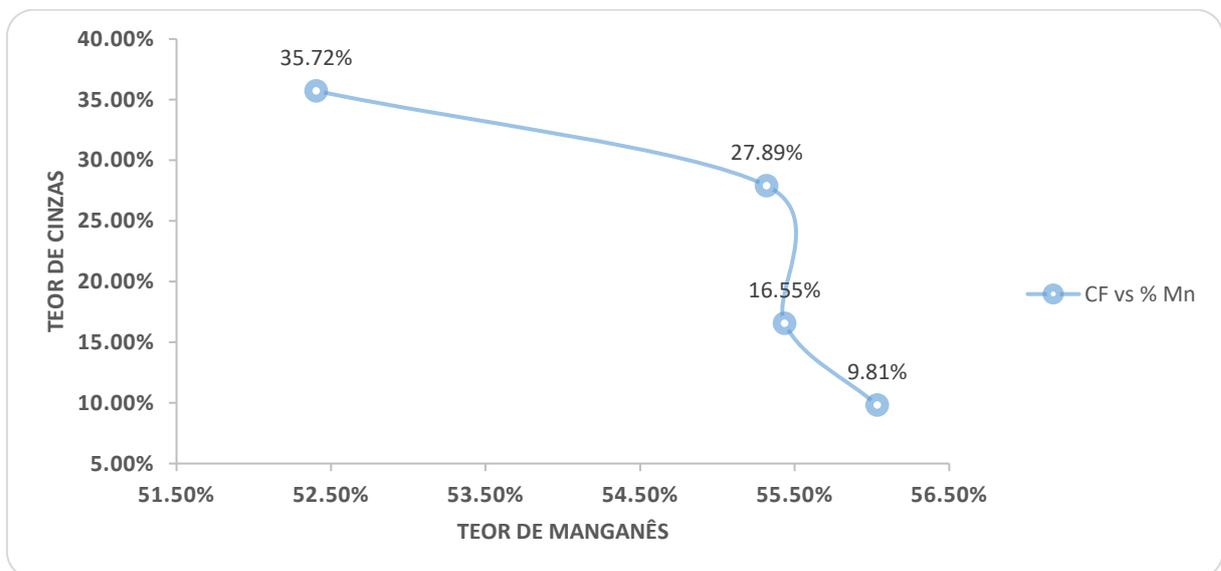


Fonte: O autor, 2019.

A partir da FIG 7 acima, podemos concluir que a concentração de manganês presente no monóxido de manganês é dependente da concentração de carbono fixo contido no redutor, ou seja, quanto maior a concentração de carbono fixo no redutor utilizado no processo de redução do minério de manganês tipo pirolusita, maior será o teor de manganês contido no monóxido de manganês. Isso se explica pelo fato do elemento carbono (C), na reação de redução, ser responsável pela redução do  $MnO_2$ , se ligando com o oxigênio e produzindo dióxido de carbono, portanto, quanto maior a quantidade de carbono na reação maior será a remoção de oxigênio, sendo assim, o monóxido de manganês gerado terá uma maior pureza de manganês.

Na FIG. 8 abaixo, podemos observar a relação do teor de manganês no produto gerado de acordo com a concentração de cinzas contida no redutor utilizado no processo de redução do minério de manganês do tipo pirolusita.

Figura 8 – Teor de manganês no monóxido de acordo com o teor de cinzas no redutor utilizado



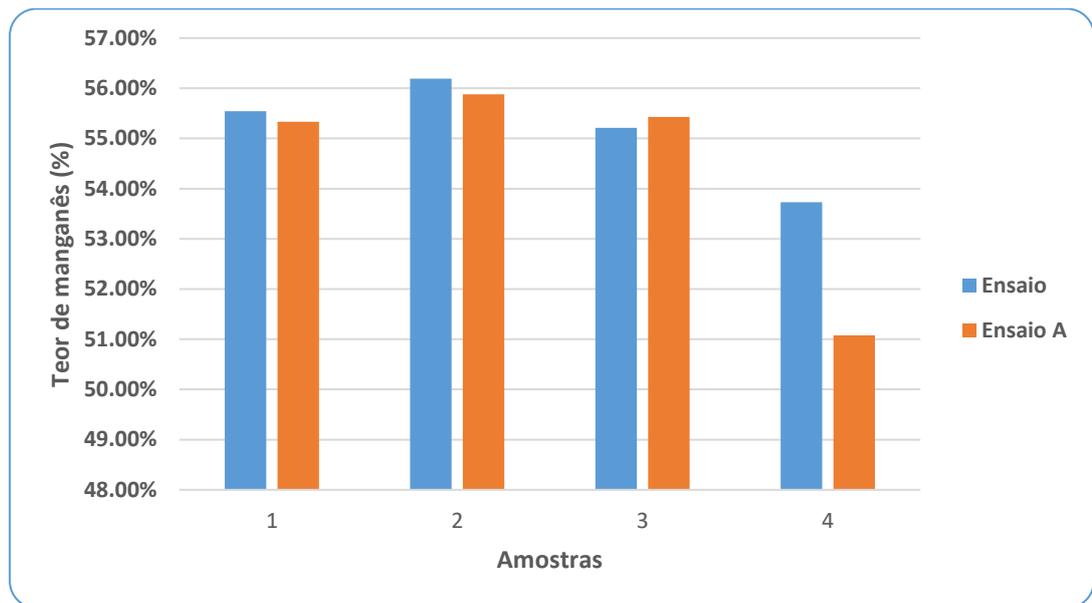
Fonte: O autor, 2019.

Baseado na FIG 8 acima, podemos concluir que o teor de manganês no monóxido de manganês gerado no processo de redução do minério de manganês do tipo pirolusita é inversamente proporcional a concentração de cinzas contida no redutor utilizado no ensaio. Isso é explicado pelo fato de que a cinza não é consumida durante o processo térmico, sendo assim, toda a massa de cinza na entrada do

processo é igual a massa de cinza na saída do processo. A cinza passa a ser um diluente, diminuindo a concentração de manganês contido no monóxido de manganês.

Na FIG. 9 temos um comparativo de acordo com o teor de manganês contido no monóxido de manganês gerado a partir da redução do minério de manganês do tipo pirolusita.

Figura 9 – Comparativo do teor de manganês no MnO por ensaio



Fonte: O autor (2019)

Nota:

- 1 – Coque verde
- 2 – Carvão vegetal
- 3 – Carvão mineral
- 4 – Coque metalúrgico

Através da figura acima, podemos concluir que o redutor que gerou o monóxido com maior teor em manganês foi o redutor número 2, ou seja, o carvão vegetal. Portanto, deve ser escolhido como um redutor ideal para o processo de redução do minério de manganês do tipo pirolusita em monóxido de manganês para produção de micronutrientes destinados a agropecuária.

## 8 CONCLUSÕES

O minério de manganês possui amplas aplicações na indústria química no mundo e no Brasil, para a maior parte dessas aplicações é necessário o seu beneficiamento, ou seja, a redução juntamente com um redutor em forno, gerando monóxido de manganês.

Pode-se concluir que quanto maior o teor de cinzas contido no redutor, menor será o teor de manganês contido no monóxido de manganês produzido e quanto maior o teor de carbono fixo no redutor, ao contrário das cinzas, maior será o teor de manganês contido no monóxido de manganês produzido.

Após determinação da composição química dos redutores foi possível concluir que o carvão vegetal apresentou resultados mais satisfatórios que os demais redutores, como em cinzas e carbono fixo. Esses dois itens são de extrema importância para a produção de monóxido de manganês de qualidade, pois interferem diretamente no teor final de manganês do produto gerado.

Portanto, ao fim do ensaio de redução do minério de manganês tipo pirolusita em monóxido de manganês, concluiu-se que o redutor ideal para o processo térmico de redução do minério de manganês em monóxido de manganês é o carvão vegetal, pois com a utilização do mesmo, foram obtidos teores de manganês com média de 56,04%. Monóxido de manganês com teores acima de 55% em Mn são raramente encontrados no mercado, com isso, o resultado encontrado neste trabalho é bem significativo.

## REFERÊNCIAS

ARAÚJO, L. (1997). **MANUAL DA SIDERURGIA**. IN L. ARAÚJO, **MANUAL DA SIDERURGIA** (VOL. 1, PP. 195 - 258). SÃO PAULO: EDITORA ARTE & CIÊNCIA.

BENIQUE, F.S.B. **Contribuição à auto redução carbotérmica de aglomerados contendo óxidos de manganês**. PUC – Rio. Rio de Janeiro, abril de 2007.

BERTUCCI, J. K. de Oliveira. **Metodologia Básica para Elaboração de Trabalhos de Conclusão de Curso (TCC): ênfase na elaboração de TCC de pós-graduação Lato Sensu**. São Paulo: Atlas, 2008.

CAMARGO, M.; KOBAYOSHI, M.; CARVALHO, M. F. H.; **Produção de Coque de Petróleo e sua Estratégia de Negociação**. In: Simpósio de Engenharia de Produção da Universidade Estadual Paulista, 13., 2006, Bauru. Anais Eletrônicos... Bauru: Faculdade de Engenharia, 2006.

COSTA, M. R. M. **Manganês**. Sumário Mineral, DNPM, 2004.

Díez, R. M., & Alvarez, C. B. (2002). Coal for metallurgical coke production: **predictions of coke quality and future requirements for cokemaking**. *International Journal of Coal Geology* (50), 389-412.

DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral. **Sumário Mineral, 2015**. Brasília: DNPM, 2015.

GARCIA, M.A.A. **O manganês e seus usos industriais**. 1999. 97f. Dissertação (Mestre em Geociências). Universidade Estadual de Campinas. Campinas-SP, 1999.

HAROLD A.; TAYLOR JR. **Manganese minerals**. In: Industrial Minerals and Rocks, 6th Edition, D. D. Carr (Senior Editor), Society of Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc. Littleton, Colorado, 1196p., p. 655-660, 1994.

JANSSEN, H. R.; ROUSSEL, K. **Petroleum Coke**. Ullmann's Encyclopedia Of Industrial Chemistry, USA, Vol. A19,: Ed. VCH, pp.235-239, 1991.

KIRKBY, E. A.; RÖMHELD, V. **Micronutrientes na fisiologia de plantas: funções, absorção e mobilidade**. Encarte Técnico. International Plant Nutrition Institute. Informações Agronômicas, Piracicaba, n. 118, 2007.

LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. 5ª ed. São Paulo: EDGARD BLÜCHER LTDA, 1999.

MACIEL, A.V. **ESTUDO DOS PROCESSOS DE REDUÇÃO CARBOTÉRMICA DE COMPOSTOS DE Zn, Cd e Sn ASSISTIDOS PELA CO-PIRÓLISE DE DIFERENTES BIOMASSAS PARA A OBTENÇÃO DE MATERIAIS NANOESTRUTURADOS**. 2010.192f. Dissertação (Doutorado em Ciências Químicas).

Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte – MG, 2010.

Mall, I. D. (2011). **Coal Carbonization and Coke Oven Plant**. Retrieved Novembro 26, 2014, from NPTEL.

MANTELL, C. L. Cokes: **Carbon and Graphite Handbook**, New York: Inter-science, 1968. p.143-161

Meira AM. **Diagnóstico socioambiental e tecnológico da produção de carvão vegetal do município de Pedra Bela**, Estado de São Paulo. Piracicaba: Departamento de Recursos Florestais, Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo; 2002.

MME – Ministério de Minas e Energia. **Perfil da mineração de manganês**. 2009. Oliveira, J. B., Gomes, P. A., Almeida, M. R. Carvão vegetal – **Destilação, carvoejamento, propriedades e controle de qualidade**, In: Penedo, W.R. CETEC - Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais - Publicação técnica, Belo Horizonte 1982, 173p.

TOSTA, R. J.; INZUNZA, E. M. **Structural evaluation of coke of petroleum and coal tar pitch for the elaboration of anodes in the industry of the aluminum**. Light Metals, v.2, p. 887-892, 2008. TMS Annual Meeting.

SAMPAIO et al. **Manganês**. Rochas e Minerais industriais – CETEM/2008.

SANTANA, A.S. **Manganês**. DPPM, 2008.

SANTOS, O.S.H. **Reciclagem de um resíduo proveniente do beneficiamento de minério de manganês**. 2013.83f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto-MG, 2013.

Silva, A. M. (A. 2008). **Estudo da Utilização da Biomassa em Substituição Parcial ao Carvão Mineral no Processo de Fabricação do Ferro-Gusa em Alto-Forno**. Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá.

UNIMETAL INDÚSTRIA COMÉRCIO E EMPREENDIMENTOS. **Especificações do Controle de Qualidade, 2011**.