

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICO-MINERALÓGICA DE MINÉRIOS DE MANGANÊS DE MINAS GERAIS

A. B. de Almeida¹, P. R. G. Brandão²

¹Departamento de Engenharia Química, Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais.
Av. Presidente Antônio Carlos, 6627 – Pampulha – Belo Horizonte – MG – 31.270-901
alexbat@deq.ufmg.br

²Departamento de Engenharia de Minas, Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais.
Av. Presidente Antônio Carlos, 6627 – Pampulha – Belo Horizonte – MG – 31.270-901
pbrandao@demin.ufmg.br

RESUMO

O manganês possui um importante papel na metalurgia do aço, sendo um insumo de vital importância e ainda sem similar equivalente. Devido ao boom vivido pelo setor mineral nos últimos cinco anos a necessidade de descoberta de novas fontes de diversos minerais se tornou o objetivo de muitas empresas mineradoras. Em alguns casos, como para o minério de ferro, foram feitos estudos de viabilidade econômica para rebeneficiamento das pilhas de rejeito em algumas plantas.

Com essa nova realidade no horizonte, faz-se necessário o desenvolvimento de metodologia para identificar e quantificar os componentes destas novas fontes e, mesmo nas mineralizações já estudadas, a oferta de metodologia rápida, barata e eficiente se faz necessária.

Este trabalho empregou quatro amostras de minérios de manganês provenientes do município de Congonhal/MG para o desenvolvimento de uma rotina de análises capaz de identificar os minerais presentes, quantificar os elementos mais importantes e caracterizar suas propriedades mais marcantes, procurando oferecer um roteiro analítico de custo razoável e alta confiabilidade. Foram empregadas as técnicas de difração de raios-X, fluorescência de raios-X, análise térmica, análise química, espectrometria de infravermelho, determinação de área superficial específica por BET, e microscopia eletrônica de varredura.

Os minerais identificados por difração de raios-X são corroborados pelo cruzamento com os resultados obtidos para a análise térmica e perda ao fogo.

Os resultados da análise química também mostram a concentração do manganês na fase óxido em duas das amostras e sua distribuição entre as fases óxido e de silicatos nas demais. A distribuição dos demais elementos entre as fases óxido e silicato também fica evidente na análise química.

A combinação das técnicas empregadas neste trabalho mostrou-se prática e capaz de produzir resultados confiáveis, uma vez que a correlação entre os resultados obtidos sempre ocorre de forma convergente.

Palavras-chaves: minérios de manganês, caracterização mineral, análise química.

INTRODUÇÃO

O minério de manganês é um recurso natural que ocupa papel importante no Brasil, seja pelas reservas existentes (DNPM, 2006), seja pela essencialidade na produção de ferroligas e aço, para a qual ainda é um insumo fundamental, não havendo no momento um substituto adequado para seu emprego. Durante a grande parte do século XX, em especial na sua primeira metade, o beneficiamento do minério de manganês para uso metalúrgico basicamente se resumia a britagem da rocha mineral, seu peneiramento para adequação da granulometria às necessidades do cliente e lavagem para remoção de argilas.

As aplicações de manganês na indústria siderúrgica são devidas às suas características físico-químicas, atuando como agente dessulfurante (diminuição da quantidade de enxofre) e desoxidante (maior afinidade pelo oxigênio do que o ferro). O espectro de consumo ainda abrange a produção de pilhas eletrolíticas (Laurindo *et al.*, 1999; Johnson, 2007), cerâmicas, ligas especiais, produtos químicos, entre outros. Devido à grande demanda de minérios de diversos tipos nos últimos cinco anos, o aproveitamento de fontes antes ignoradas, seja pelo baixo teor do elemento de interesse, seja pelo elevado teor de contaminantes, como o fósforo, passaram a ser alvo de estudo de seu aproveitamento (Faria, 2008) bem como o desenvolvimento de técnicas alternativas de concentração do elemento de interesse (Lima *et al.*, 2008).

As 04 amostras estudadas neste trabalho foram coletadas na região de Congonhal, Minas Gerais e constituem parte da mineralização conhecida como Complexo São João Del Rei, Unidade Lambari (Teixeira e Petri, 2001), que faz parte da bacia Pouso Alegre, cuja idade de deposição ainda não está bem estabelecida, oscilando entre 524 e 485 milhões de anos, a depender do método empregado para datação.

A origem desta jazida é bem típica de muitos depósitos brasileiros (Cavalcante e Evangelista, 2004; Grainger *et al.*, 2008), de tamanho médio e pequeno. O protominério é um gondito, que é uma rocha metassedimentar, composta essencialmente por quartzo e pela granada espessartita – $Mn_3Al_2(SiO_4)_3$. As tipologias menos alteradas têm composição próxima à do protominério (basicamente espessartita e quartzo), enquanto as mais intemperizadas compõem-se de óxidos/hidróxidos de manganês, mais quantidades variáveis de quartzo e caulinita minoritária. As tipologias intermediárias contêm misturas destes minerais, isto é, minerais de alteração, mais espessartita e quartzo. Normalmente, os teores de manganês aumentam com o grau de intemperização.

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho quatro amostras de minério de manganês foram caracterizadas química, mineralógica e microestruturalmente empregando-se técnicas clássicas de análise química como a gravimetria combinada com técnicas avançadas como a espectrofotometria de absorção atômica. Os dados obtidos foram então interpretados à luz dos resultados gerados com o emprego da fluorescência de raios-X, difração de raios-X, análise termogravimétrica, espectrometria de infravermelho e microscopia eletrônica de varredura.

Preparação das amostras

As amostras foram identificadas de 01 a 04, homogeneizadas, tiveram a massa reduzida e a granulometria acertada para partículas menores que 0,150mm (passante em peneira #100 da série

Tyler). Para a realização das determinações por técnicas não destrutivas as amostras foram tratadas de maneira a separar a fase silicato da fase óxido, de modo que fosse possível identificar melhor as fases minerais presentes nas amostras. As amostras constituintes apenas da fase silicato estão identificadas como FS e as amostras que contém todos os minerais foram identificadas como FT.

Para a realização da análise química empreendeu-se também uma abordagem diferenciada, de modo que uma alíquota da amostra foi atacada exaustivamente (até solubilização de todos os minerais presentes) e outra alíquota foi atacada parcialmente, deixando intacta a fração formada por silicatos. O resultado da primeira forma de abertura recebeu a denominação de fração total (FT) e a segunda de fração parcial (FP).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Tabela I apresenta a identificação das fases minerais efetuadas por difração de raios X (DRX) e espectroscopia de infravermelho (IF). A combinação das duas técnicas permite identificar com clareza os minerais majoritários que compõem as amostras estudadas.

Tabela I – Fases minerais identificadas por difração de raios-X e espectroscopia de infravermelho

Amostra	DRX	IF	Amostra	DRX	IF
FT01	Quartzo Caulinita Todorokita	Quartzo Caulinita Óxido de manganês hidratado	FT03	Quartzo Espessartita Todorokita	Quartzo Espessartita Óxido de manganês hidratado
FS01	Quartzo Caulinita	Quartzo Caulinita	FS03	Quartzo Espessartita	Quartzo Espessartita
FT02	Quartzo Caulinita Todorokita	Quartzo Caulinita Óxido de manganês hidratado	FT04	Quartzo Espessartita Todorokita	Quartzo Espessartita Óxido de manganês pouco hidratado ou anidro
FS02	Quartzo Caulinita Moscovita	Quartzo Caulinita	FS04	Quartzo Espessartita Almandita	Quartzo Espessartita Almandita

Os dados obtidos correspondem ao esperado para este tipo de minério (Brasil, 2008; Jordt-Evangelista e Pires, 2004) uma vez que os minerais de manganês ocorrem associados a minerais diversos de Fe e Si (Shafer, 1958) como silicatos, hematita, goethita, entre outros (Klein e Hurlbut, 1993).

A análise de perda ao fogo combinada com a técnica de termogravimetria (TG) corrobora estes resultados, uma vez que o comportamento observado das amostras durante os dois ensaios é compatível com os minerais identificados na Tabela I (Gallagher, 2003). A diferença de comportamento durante o ensaio de TG entre a FT e a FS permitiu a identificação de fases hidratadas de silicatos em duas das amostras.

Na Figura 1 pode-se observar a ocorrência de perda significativa de massa a cerca de 500 °C, mais pronunciadamente para a fração silicato da amostra em questão. Esta perda de massa pode ser relacionada com a perda de água de hidratação de minerais silicatados (Gallagher, 2003).

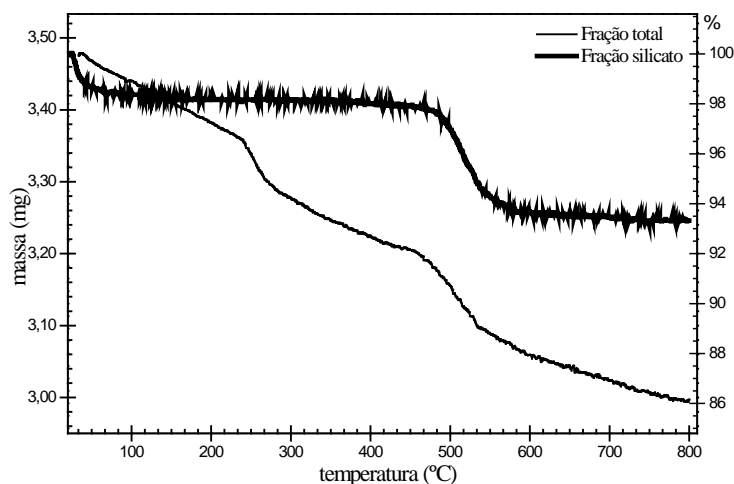
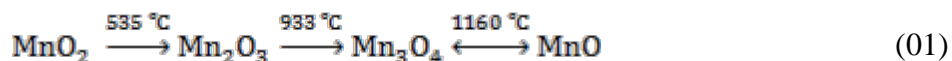


Figura 1 – Curvas termogravimétricas para amostra 01.

O comportamento de perda gradual de massa foi observado para as quatro amostras deste trabalho, indicando a semelhança da formação mineral delas. A perda contínua de massa observada para a fração total das amostras pode ser inferida como sendo devido a transformação de bióxido de manganês (Machefaux, 2003) a monóxido de manganês conforme equação 1.



A perda referente a água de hidratação para os silicatos foi observada apenas nas amostras 01 e 02, indicando que os silicatos constituintes das amostras 03 e 04 não possuíam grau de hidratação apreciável. A perda de massa observada a cerca de 500 °C nas amostras 01 e 02 é compatível com a presença da caulinita (Gallagher, 2003), uma vez que este mineral pode apresentar uma perda de água estrutural na faixa de temperatura de 450 a 500 °C

Na Tabela II, que apresenta os resultados da análise química, pode-se observar que os elementos Cu, Cr, Zn, Ni, Ti e Co apresentam pouca variação entre as amostras FP e FT. Isto é um indicativo que estes elementos estão acompanhando preferencialmente os minerais da fase óxido, uma vez que ao se acrescentar a fase de minerais de silício o seu teor aumenta muito pouco.

Já os elementos Ca, Mg, Na e K apresentam um aumento no teor quando se passa da amostra FP para a amostra FT. Este fato não é surpreendente uma vez que muitos minerais de silício apresentam estes elementos em sua rede cristalina (Klein e Hurlbut, 1993).

O alumínio, ao se passar da amostra FP para a amostra FT respectiva, apresenta um aumento significativo de teor, indicativo da presença de minerais de silício e alumínio (silicatos) nas amostras. O ferro nas amostras 01 e 02 apresenta pouca variação entre a amostra FT e FP,

indicativo que sua presença nestas amostras seja mais pronunciada na fase de óxidos, ocorrendo em teor relativamente pequeno na fase silicato do material.

Nas amostras 03 e 04 pode-se observar um aumento maior no teor de ferro ao se passar da amostra FP para amostra FT, indicando uma presença melhor mensurável do elemento nos silicatos. Este fato não é surpreendente, uma vez que a rede cristalina de vários silicatos pode aprisionar elementos em sua estrutura e o ferro é um elemento muito comum de se encontrar nestas ocorrências (Lima *et al.*, 2008; Teixeira e Petri, 2001).

O resultado da soma dos teores apresentados na Tabela II não fecha em 100 % uma vez que não foi feita a conversão para o respectivo óxido de cada elemento.

Tabela II – Análise química elementar (teor em % m/m)

Elemento	Amostra							
	FP01	FT01	FP02	FT02	FP03	FT03	FP04	FT04
Mn	16,49	16,51	14,19	14,21	15,60	35,05	20,69	35,04
Fe	4,54	4,62	4,54	4,60	2,92	3,38	3,01	3,87
Si	--	18,46	--	20,23	--	28,66	--	30,23
Al	7,07	9,97	7,28	9,92	5,00	7,97	3,70	8,50
Ca	0,034	0,071	0,034	0,063	0,60	1,82	0,61	1,75
Mg	< 0,002	0,034	< 0,002	0,029	0,054	0,074	0,062	0,089
K	0,013	0,036	0,013	0,042	< 0,003	0,009	< 0,003	0,004
Na	0,024	0,19	0,021	0,20	0,016	0,11	0,018	0,12
Li	0,002	0,003	0,002	0,003	0,002	0,003	0,001	0,001
Ba	0,33	0,43	0,51	0,67	0,26	0,25	0,30	0,30
Ti	0,19	0,19	0,15	0,15	0,13	0,13	0,11	0,11
Cu	0,012	0,011	0,013	0,013	0,006	0,007	0,004	0,004
Cr	< 0,003	0,003	0,003	0,005	< 0,003	0,008	0,003	0,010
Zn	0,023	0,022	0,021	0,02	0,015	0,015	0,011	0,011
Ni	0,030	0,030	0,024	0,023	0,018	0,017	0,029	0,029
Co	0,048	0,054	0,041	0,044	0,022	0,021	0,040	0,039
C	--	0,21	--	0,33	--	0,02	--	0,93
S	--	0,037	--	0,052	--	0,027	--	0,041
P	--	0,056	--	0,058	--	0,072	--	0,074

O manganês nas amostras 01 e 02 apresenta o mesmo comportamento do ferro, não variando significativamente de teor ao se passar da amostra FP para a amostra FT. Já nas amostras 03 e 04 ao se passar da amostra FP para a FT o teor aumenta significativamente, indicando a presença de silicatos de manganês, mas também de manganês como não silicato na amostra.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi empregada para fornecer dados da microestrutura das amostras, permitindo compreender melhor sua constituição. Devido às características das amostras estudadas, somente as amostras 01 e 02 foram submetidas a este ensaio.

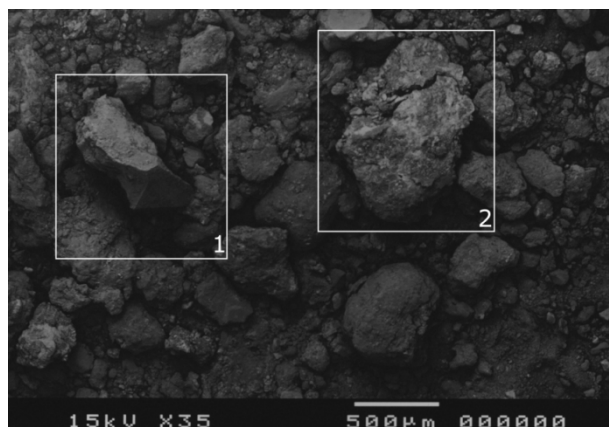


Figura 2 – Imagem gerada por MEV da amostra FT01.

Pode-se observar na Figura 2, na área assinalada em 1, uma partícula de quartzo anédrica, angulosa, com fraturas conchoidais, e na área 2 uma partícula anédrica, arredondada, de composição argilosa (caulínica), contendo porcentagens menores de Mn, Fe e K (elementos determinados por EDS). Pode-se observar também a ocorrência de várias outras partículas anédricas e arredondadas na amostra, indicativo dos processos intempéricos a que o material foi submetido. Estes tipos de partículas também foram observados na amostra 02.

A determinação da área superficial específica das amostras em conjunto com a determinação da densidade mostrou, conforme Tabela III, que nas amostras 01 e 02, os poros e/ou as fases minerais de tamanho muito pequeno estão distribuídos tanto na fase óxido quanto na fase silicato, uma vez que após o ataque químico a área superficial específica permaneceu na mesma ordem de grandeza que na amostra sem tratamento. Já no grupo de amostras 03 e 04 evidencia-se que a distribuição de poros e/ou as fases minerais de tamanho muito pequeno são mais acentuadas nos minerais de base óxido e não nos silicatos, uma vez que diferença entre as áreas chega a ser da ordem de 5 vezes.

Tabela III – Área superficial específica e densidade

Amostra	Densidade (g.cm⁻³)	Área superficial específica (m².g⁻¹)
FT01	3,06	31,43
FS01	3,39	32,79
FT02	3,20	35,51
FS02	2,89	28,97
FT03	3,42	19,95
FS03	3,30	4,17
FT04	3,68	20,86
FS04	3,84	0,65

CONCLUSÃO

As amostras estudadas são bons exemplos da diversidade de mineralizações de manganês que podem ser encontradas no território brasileiro (Teixeira e Petri, 2001; Trompette *et al.*, 1998) Nas amostras estudadas, pode-se concluir com alto grau de confiança que os constituintes minerais majoritários são aqueles apresentados na Tabela IV.

Com base nos dados obtidos neste trabalho em conjunto com os dados disponíveis na bibliografia, pode-se afirmar que além dos minerais citados na Tabela IV podem estar presentes, em menor grau, minerais de ferro, manganês e alumínio, na forma de óxidos e/ou hidróxidos, hidratados em maior ou menor extensão. A gibbsita $[Al(OH)_3]$, por exemplo, pode estar presente em função da degradação da caulinita.

As amostras 01 e 02 podem ser entendidas como um exemplo do resultado avançado de intemperismo sobre a mineralização original do minério de manganês no local, devido à presença de minerais secundários e com elevado grau de hidratação. A concentração do elemento manganês nas fases óxido, na forma de óxidos hidratados, pode ser interpretada como um indício do avançado estado de alteração desta mineralização, uma vez que não foram identificados claramente outros tipos de minerais para o manganês (carbonatos, óxidos anidros).

Já as amostras 03 e 04 são exemplos do estado pouco alterado da rocha original, com pouca contribuição de ação intempélica, pois só são observadas quantidades pouco significativas de fases de manganês hidratadas nestas amostras.

Tabela IV – Fases minerais presentes nas amostras estudadas

Amostra	Fase mineral identificada	Fórmula química
01	Quartzo	SiO_2
	Caulinita	$Al_2Si_2O_2(OH)_4$
	Todorokita	$Mn_6O_{12}(H_2O)_{4.16}$
02	Quartzo	SiO_2
	Caulinita	$Al_2Si_2O_2(OH)_4$
	Todorokita	$Mn_6O_{12}(H_2O)_{4.16}$
	Moscovita	$KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH,F)_2$
03	Quartzo	SiO_2
	Espessartita	$Mn_3Al_2(SiO_4)_3$
	Todorokita	$Mn_6O_{12}(H_2O)_{4.16}$
04	Quartzo	SiO_2
	Espessartita	$Mn_3Al_2(SiO_4)_3$
	Todorokita	$Mn_6O_{12}(H_2O)_{4.16}$
	Almandita	$(Fe^{+2},Mn)_3Al_2(SiO_4)_3$

A variação dos teores de Na, K, Mg e Ca e Al observadas no resultado da análise química é condizente com a presença dos silicatos inferidos nas 04 amostras, uma vez que ao se passar da fração parcial (somente óxidos) para a fração total (incluídos os silicatos) o teor destes elementos aumenta significativamente.

De modo geral, pode-se então sugerir como um bom meio de se identificar uma amostra de minério de manganês, da qual se deseja conhecer seu potencial para uso metalúrgico, é o

emprego inicialmente das técnicas de análise química (quantificação de metais, determinação de C, S e P) e análise térmica (TGA e perda ao fogo). Havendo então a necessidade de mais informação, empregar-se-iam a fluorescência de raios-X, difração de raios-X e a espectrometria de infravermelho.

Os resultados da análise química, como empregados neste trabalho, são mais bem aproveitados quando se separa a fração silicato da fração óxido. O mesmo pode ser inferido para a difração de raios-X, análise térmica e espectrometria de infravermelho.

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer aos Departamentos de Engenharia Química, de Minas e Metalúrgica e de Materiais da Escola de Engenharia da UFMG, bem como ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da UFMG pelo suporte à realização das análises necessárias para a realização deste trabalho. PRGB também agradece ao CNPq pela bolsa de pesquisa e pelos recursos disponibilizados.

Bibliografia

BRASIL. Departamento Nacional de Produção Mineral – DNPM. Anuário Mineral Brasileiro, Parte III – Estatística por Substâncias. Brasília: DNPM, 2006.

BRASIL. Departamento Nacional de Produção Mineral – DNPM. Sumário mineral brasileiro 2008. Disponível em <<http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriaDocumento/SumarioMineral2008/manganes.pdf>>. Último acesso em 05/12/2009.

Cavalcante, V. B. P.; Evangelista H. J.; Distrito Manganífero de Saúde, Grupo Dom Silvério - MG: Caracterização mineralógica e petrográfica do protominério. Revista Brasileira de Geociências, Volume 34, P 11-20, 2004.

Faria, Geraldo Lúcio; Estudo da intensidade de crepitação de minérios granulados de manganês do Brasil, 2008. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, MG, Brasil.

Gallagher, P. K.; Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry, Volume 2 – Applications to Inorganic and Miscellaneous Materials. Elsevier, 2003. ISBN 0-444-82086-8.

Grainger, Christian J.; Groves, David I.; Tallarico, Fernando H.B.; Fletcher, Ian R. Metallogenesis of the Carajás mineral province, southern amazon craton, Brazil: Varying styles of Archean through Paleoproterozoic to Neoproterozoic base- and precious-metal mineralization. Ore Geology Reviews 33, p 451–489, 2008.

Johnson, Christopher S. Development and utility of manganese oxide as cathodes in lithium batteries. Journal of Power Sources, 165. P. 559-565. 2007.

Jordt-Evangelista, Hanna e Pires, Vânia Bürger; Distrito Manganífero de Saúde, Grupo Dom Silvério - MG: Caracterização Mineralógica e Petrográfica do Protominério. Revista Brasileira de Geociências, 34(1):11-20, Volume 34 (2004). P 11-20.

Klein, Cornelis; Hurlbut, Cornelius S.; Manual of Mineralogy (after James D. Dana), 21th edition. John Wiley & Sons, INC., 1993. ISBN 0-471-59955-7.

Laurindo, Edison A. et al.; Produção de dióxido de manganês eletrolítico para uso em baterias de lítio. Quím. Nova, São Paulo, v. 22, n. 4, 1999.

Lima, Rosa Malena Fernandes; Vasconcelos, João Antônio; Silva, Gláucia Regina; Flotação aniônica de rejeito de minério de manganês. Revista Escola de Minas, Ouro Preto, 61(3): 337-342, jul. set. 2008.

Machefaux, E.; Verbaere, A.; Guyomard, D. Synthesis and characterisation of new nanostructured manganês oxides for lithium batteries. Ionics, Vol. 11, p 24-28, 2005.

Shafer, M. W. Phase Equilibria in the Ferrite Region of the System Manganese-Iron-Oxygen. IBM Journal, July 1958.

Teixeira, Antônio Luiz e Petri, Setembrino; Estratigrafia e correlações da bacia de Pouso Alegre, transição neoproterozóico-cambriano, Minas Gerais, Brasil. Revista do Instituto Geológico, São Paulo. Vol. 22 (1/2), p. 5-26, 2001.

Trompette, R., de Alvarenga, C.J.S. and Walde, D.; Geological Evolution of The Neoproterozoic Corumbá Graben System (Brazil). Depositional context of the stratified Fe and Mn ores of the Jacadigo Group. Journal of South American Earth Sciences, Vol. 11, No. 6, p. 587-597, 1998.