

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Dissertação de mestrado

**Caracterização químico-mineralógica de minérios de  
manganês.**

**Autor: Alexandre Batista de Almeida**

**Orientador: Prof. Dr. Paulo Roberto Gomes Brandão**

Belo Horizonte, março 2010.

A447c	<p>Almeida, Alexandre Batista de. Caracterização químico-mineralógica de minérios de manganês [manuscrito] / Alexandre Batista de Almeida. – 2010. 87 f., enc. : il.</p> <p>Orientador: Paulo Roberto Gomes Brandão</p> <p>Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.</p> <p>Bibliografia: f.72-76</p> <p>1. Engenharia de minas - Teses. 2. Engenharia metalúrgica - Teses. 3. Minérios de manganês - Análise - Teses. 4. Tecnologia mineral - Teses. I. Brandão, Paulo Roberto Gomes. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.</p> <p>CDU: 622(043)</p>
-------	---

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Alexandre Batista de Almeida

Caracterização químico-mineralógica de minérios de manganês

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em  
Engenharia Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais

Área de concentração: Tecnologia Mineral  
Orientador: Professor Dr. Paulo Roberto Gomes Brandão

Belo Horizonte  
Escola de Engenharia da UFMG  
2010

Dedicatória

Para Lucas, o sobrinho de todas as horas.

## Agradecimentos

Agradeço a todos aqueles que, direta ou indiretamente, colaboraram na preparação deste trabalho e, em particular:

Ao Professor Doutor Paulo Roberto Gomes Brandão, meu estimado orientador, cuja paciência e dedicação foram fundamentais para a execução deste trabalho;

À Professora Doutora Maria Elisa Scarpelli Ribeiro e Silva, do Departamento de Engenharia Química da EEUFMG, pelo incentivo a volta aos estudos;

Ao Professor Doutor Ricardo Geraldo de Souza, do Departamento de Engenharia Química da EEUFMG, que auxiliou grandemente na obtenção e interpretação dos dados de análise térmica;

Ao Professor Emílio Osório Neto, do Departamento de Engenharia Química da EEUFMG, e ao funcionário Matheus Mendes Malaquias Friaça Glória, do mesmo departamento, pelas análises de espectrofotometria de absorção atômica;

Ao Departamento de Engenharia Química, na figura da Chefe de Departamento Professora Doutora Maria Helena Caño, que permitiu o uso das instalações do DEQ para a realização de diversas etapas deste trabalho;

À funcionária Isabel de Souza Batista Carvalho, do Departamento de Engenharia de Minas, pela realização das análises de DRX e FRX e pela estimada discussão sobre os procedimentos de interpretação dos dados gerados por estas análises;

À funcionária Ilda de Souza Batista, do Laboratório Caracterização de Sólidos Particulados do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, pelas análises de área superficial específica (ASE) e pela orientação no preparo inicial das amostras. A funcionária Cláudia Lima Caldeira, do mesmo laboratório, pela discussão dos resultados obtidos com a análise de ASE;

À bolsista Izabella Costa Martins do Laboratório de Análises Químicas do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, pelas determinações de Carbono e Enxofre;

Ao bolsista Roberto Couceiro Lois do Laboratório de Microscopia e Microanálise do Departamento de Engenharia de Minas: análises de MEV-EDS;

A professora Doutora Vânia Marcia Duarte Pasa do Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da UFMG (ICEx) pelas análises de espectrometria de infravermelho;

Para todos aqueles sempre presentes.

## SUMÁRIO

ÍNDICE DE TABELAS.....	VIII
ÍNDICE DE QUADROS.....	VIII
ÍNDICE DE EQUAÇÕES.....	VIII
ÍNDICE DE FIGURAS.....	IX
ÍNDICE DE ABREVIATURAS.....	XI
RESUMO.....	1
ABSTRACT.....	3
1 INTRODUÇÃO.....	4
2 OBJETIVOS.....	5
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
3.1 ELEMENTO MANGANÊS.....	6
3.2 HISTÓRICO.....	6
3.3 MINERAIS DE MANGANÊS.....	8
3.4 DEPÓSITOS MINERAIS DE MANGANÊS.....	9
3.4.1 <i>Depósitos minerais de manganês no Brasil</i> .....	9
3.5 RESERVAS E PRODUÇÃO.....	11
3.6 METALURGIA DO MANGANÊS.....	12
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	14
4.1 AMOSTRAS.....	14
4.1.1 <i>Amostragem</i> .....	14
4.1.2 <i>Descrição das amostras</i> .....	16
4.1.3 <i>Preparação das amostras</i> .....	19
4.1.4 <i>Separação de fases minerais para análise</i> .....	20
4.2 IDENTIFICAÇÃO DE FASES FERROMAGNÉTICAS [53].....	21
4.3 ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X [15].....	21
4.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X [15] [35].....	22
4.5 ANÁLISE QUÍMICA.....	22
4.5.1 <i>Materiais e Reagentes</i> .....	26
4.6 TERMOGRAVIMETRIA [35].....	26
4.7 ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA POR ISOTERMA DE ADSORÇÃO DO TIPO BET E DENSIDADE [17].....	26
4.8 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV/EDS) [20].....	27
4.9 ESPECTROMETRIA DE INFRAVERMELHO [20].....	27

5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	28
5.1	IDENTIFICAÇÃO DAS FASES MAGNÉTICAS .....	28
5.2	ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (FRX).....	28
5.3	ANÁLISE QUÍMICA .....	29
5.3.1	<i>Observações</i> .....	32
5.4	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X .....	32
5.4.1	<i>Amostras residuais</i> .....	47
5.5	ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA .....	50
5.6	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA .....	51
5.7	TERMOGRAVIMETRIA .....	55
5.8	ESPECTROMETRIA DE INFRAVERMELHO.....	61
6	CONCLUSÃO.....	67
7	DESTINAÇÃO DOS RESÍDUOS GERADOS.....	70
8	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	71
9	BIBLIOGRAFIA .....	72
	DADOS BIOGRÁFICOS DO AUTOR: .....	77

## Índice de tabelas

Tabela 4.1 – Identificação das amostras estudadas.....	16
Tabela 4.2 – Identificação final das amostras para análise.....	20
Tabela 4.3 – Identificação das amostras para análise química quantitativa.....	25
Tabela 5.1 – Elementos identificados por FRX e proporção estimada.....	28
Tabela 5.2 – Análise química.....	30
Tabela 5.3 – Valores de perda ao fogo.....	31
Tabela 5.4 – Fases minerais identificadas por difração de raios-X.....	32
Tabela 5.5 – Área superficial específica e densidade.....	50
Tabela 5.6 – Variação de massa das amostras durante análise termogravimétrica.....	60
Tabela 5.7 – Comparativo análise térmica x perda ao fogo fração total.....	60
Tabela 5.8 – Comparativo análise térmica x perda ao fogo fração silicato.....	61
Tabela 5.9 – Fases minerais evidenciadas por espectrometria de infravermelho.....	66
Tabela 6.1 – Fases minerais presentes nas amostras estudadas.....	69

## Índice de quadros

Quadro 3-1 – Propriedades do manganês [05].....	6
Quadro 3-2 – Minerais de manganês de importância econômica [02][04][05][06][24][35].....	8
Quadro 3-3 – Classificação dos diversos tipos de minérios de manganês [14].....	10
Quadro 3-4 – Origem genérica de algumas minas brasileiras [14][17][52].....	11
Quadro 3-5 – Reservas minerais de manganês em 2007 [05].....	11
Quadro 3-6 – Produção de manganês em 2008 [21].....	12
Quadro 5-1 – Temperatura de perda de água para alguns hidróxidos selecionados [16].....	57

## Índice de equações

Equação 1 – Cálculo da média.....	23
Equação 2 – Cálculo do desvio padrão relativo.....	23
Equação 3 – Reação não balanceada entre o ácido clorídrico e óxidos metálicos.....	24
Equação 4 – Reação do ácido fluorídrico com o cátion silicato.....	24
Equação 5 – Transformação térmica da caulinita em metacaulinita.....	57
Equação 6 – Transformação térmica do $MnO_2$ a $MnO$ .....	58

## Índice de figuras

Figura 4-1 – Localização do município de Congonhal. [54].....	14
Figura 4-2 – Município de Congonhal com municípios limítrofes. [21].....	15
Figura 4-3 – Amostra 01. ....	16
Figura 4-4 – Amostra 02. ....	17
Figura 4-5 – Amostra 03. ....	18
Figura 4-6 – Amostra 04. ....	19
Figura 5-1 – Difratoograma da amostra FT01 com identificação dos picos. ....	33
Figura 5-2 – Difratoograma da amostra FT02 com identificação dos picos. ....	33
Figura 5-3 – Difratoograma da amostra FT03 com identificação dos picos. ....	34
Figura 5-4 – Difratoograma da amostra FT04 com identificação dos picos. ....	34
Figura 5-5 – Difratoograma da amostra FS01 com identificação dos picos. ....	34
Figura 5-6 – Difratoograma da amostra FS02 com identificação dos picos. ....	35
Figura 5-7 – Difratoograma da amostra FS03 com identificação dos picos. ....	35
Figura 5-8 – Difratoograma da amostra FS04 com identificação dos picos. ....	35
Figura 5-9 – Difratoograma da amostra FT01 com identificação dos picos do mineral quartzo. ....	36
Figura 5-10 – Difratoograma da amostra FS01 com identificação dos picos do mineral quartzo. ....	36
Figura 5-11 – Difratoograma da amostra FT01 com identificação dos picos do mineral caulinita. ....	36
Figura 5-12 – Difratoograma da amostra FS01 com identificação dos picos do mineral caulinita. ....	37
Figura 5-13 – Difratoograma da amostra FT01 com identificação dos picos do mineral todorokita.....	37
Figura 5-14 – Difratoograma da amostra FT02 com identificação dos picos do mineral quartzo. ....	38
Figura 5-15 – Difratoograma da amostra FS02 com identificação dos picos do mineral quartzo. ....	38
Figura 5-16 – Difratoograma da amostra FT02 com identificação dos picos do mineral caulinita. ....	39
Figura 5-17 – Difratoograma da amostra FS02 com identificação dos picos do mineral caulinita. ....	39
Figura 5-18 – Difratoograma da amostra FT02 com identificação dos picos do mineral todorokita.....	39
Figura 5-19 – Difratoograma da amostra FS02 com identificação dos picos do mineral moscovita. ....	40
Figura 5-20 – Difratoograma da amostra FT03 com identificação dos picos do mineral quartzo. ....	40
Figura 5-21 – Difratoograma da amostra FS03 com identificação dos picos do mineral quartzo. ....	41
Figura 5-22 – Difratoograma da amostra FT03 com identificação dos picos do mineral espessartita ..... 41	41
Figura 5-23 – Difratoograma da amostra FS03 com identificação dos picos do mineral espessartita ..... 41	41
Figura 5-24 – Difratoograma da amostra FT03 com identificação dos picos do mineral todorokita..... 42	42
Figura 5-25 – Difratoograma da amostra FT04 com identificação dos picos do mineral quartzo. .... 42	42
Figura 5-26 – Difratoograma da amostra FS04 com identificação dos picos do mineral quartzo. .... 43	43
Figura 5-27 – Difratoograma da amostra FT04 com identificação dos picos do mineral espessartita. .... 43	43
Figura 5-28 – Difratoograma da amostra FS04 com identificação dos picos do mineral espessartita. .... 43	43
Figura 5-29 – Difratoograma da amostra FT04 com identificação dos picos do mineral todorokita. .... 44	44
Figura 5-30 – Difratoograma da amostra FS04 com identificação dos picos do mineral almandita. .... 44	44
Figura 5-31 – Difratoograma comparativo da amostra 01..... 45	45
Figura 5-32 – Difratoograma comparativo da amostra 02..... 46	46

Figura 5-33 – Difratoograma comparativo da amostra 03.....	46
Figura 5-34 – Difratoograma comparativo da amostra 04.....	47
Figura 5-35 – Difratoograma do resíduo de ataque ácido da amostra 01.....	48
Figura 5-36 – Difratoograma do resíduo de ataque ácido da amostra 02.....	48
Figura 5-37 – Difratoograma do resíduo de ataque ácido da amostra 03.....	49
Figura 5-38 – Imagem gerada por MEV da amostra FT01.....	51
Figura 5-39 – Imagem gerada por MEV da amostra FT01.....	52
Figura 5-40 – Imagem gerada por MEV da amostra FT01.....	52
Figura 5-41 – Imagem gerada por MEV da amostra FT02.....	53
Figura 5-42 – Imagem gerada por MEV da amostra FT02.....	53
Figura 5-43 – Imagem gerada por MEV da amostra FT02.....	54
Figura 5-44 – Imagem gerada por MEV da amostra FT02.....	54
Figura 5-45 – Curvas termogravimétricas para amostra 01.....	56
Figura 5-46 – Curvas termogravimétricas para amostra 02.....	56
Figura 5-47 – Curvas termogravimétricas para amostra 03.....	59
Figura 5-48 – Curvas termogravimétricas para amostra 04.....	59
Figura 5-49 – Espectro na região do infravermelho para a amostra 01.....	62
Figura 5-50 – Espectro na região do infravermelho para a amostra 02.....	63
Figura 5-51 – Espectro na região do infravermelho para a amostra 03.....	64
Figura 5-52 – Espectro na região do infravermelho para a amostra 04.....	65

## Índice de abreviaturas

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

ASE – Área superficial específica

DEMET – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

DEMIN – Departamento de Engenharia de Minas

DEQ – Departamento de Engenharia Química

DRX – Difração de raios X

DQ – Departamento de Química / ICEx

EAA – Espectrofotometria de absorção atômica

EDS – Energy-Dispersive (X-ray) Spectrometer [espectrômetro por energia dispersiva de raios-X]

EEUFMG – Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais

EIV – Espectroscopia infravermelha

Equação de BET (Brunauer, Emmett e Teller) – Empregada para o cálculo da área superficial específica.

FRX – Fluorescência de raios X

FTIR – Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier

ICDD – International Centre for Diffraction Data – Base de dados para difração de raios X

ICEx – Instituto de Ciências Exatas da UFMG

IV – Infravermelho

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

P.A. – Pureza analítica

TG – análise termogravimétrica

TGA – Termogravimetria

UFMG – Universidade Federal de Minas Gerais

$\lambda$  – Comprimento de onda

## 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, em especial nos anos de 2007 e 2008, 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, 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, onde fica evidente a presença de fases hidratadas, tanto na fase óxido quanto na fase silicato, nas amostras 01 e 02 e de minerais com pouca ou nenhuma hidratação nas amostras 03 e 04.

Os resultados da análise química também mostram a concentração do manganês na fase óxido das amostras 01 e 02 e sua distribuição entre as fases óxido e de silicatos nas amostras 03 e 04. A distribuição dos demais elementos entre as fases óxido e silicato também fica evidente na análise química.

O resultado da espectrometria de infravermelho mostra a presença de minerais hidratados na fase óxido, confirmando o observado na difração de raios-X e nas análises térmicas.

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: minério de manganês, caracterização mineral, análise química.

## Abstract

Manganese enjoys an important role in the metallurgy of steel, being an input of vital importance and still without similar equivalent. Due to the boom lived by the mineral sector in the last five years, especially in the years 2007 and 2008, the need of discovery of new sources of several minerals has become a main objective of several mining companies. In some cases, as for the iron ore, and manganese as well, studies were made on the economical viability for retreatment of the piles of mineral reject in some plants.

With that new reality in the horizon, a methodology is needed to identify and to quantify the components of these new sources and, even in the already studied deposits, the use of fast, low-priced and efficient methodology is necessary.

This work used four samples of manganese ores from the municipality of Congonhal/MG for the development of a routine of analyses capable of identifying the minerals present, of quantifying the most important elements and of characterizing their more outstanding properties, trying to offer an analytical route with reasonable cost and high reliability. The techniques of X-ray diffraction, X-ray fluorescence, thermal analysis, chemical analysis, specific surface area by the BET method and scanning electron microscopy were used in this work.

The minerals identified by X-ray diffraction are confirmed by crossing their data with the results obtained by thermal analysis and ignition loss, where the presence of hydrated minerals is evident, both in the oxide phase and in the silicate phase, in the samples 01 and 02; on the other hand, in samples 03 and 04, only minerals with little or no hydration were identified.

The results of the chemical analysis also show the concentration of the manganese in the oxide phase in the samples 01 and 02 and its distribution among oxide and silicate phases in the samples 03 and 04.

The results of infrared spectrometry show the occurrence of hydrated minerals in the oxide phase, thus confirming the results of by X-ray diffraction, thermal analysis and ignition loss.

The techniques used in this work have confirmed to be practical and capable of supplying reliable data, since these data have always been consistent.

Keywords: manganese ore, mineral characterization, chemical analysis.

## 1 INTRODUÇÃO

O minério de manganês é um recurso natural que ocupa papel importante no Brasil, seja pelas reservas existentes, 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.

Atualmente o principal setor consumidor é o siderúrgico, o qual, em nível mundial, representa 85% da demanda por manganês. 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). Nos processos modernos de aciaria, é crescente o emprego de ferroligas à base de manganês. O maior consumo de manganês na indústria siderúrgica é feito sob a forma de ferroligas.

Os principais países industrializados (Estados Unidos, Japão, e os da União Européia – UE), exceto a Rússia, ainda dependem inteiramente de fontes externas de minério para suprir suas indústrias siderúrgicas.

O espectro de consumo ainda abrange a produção de pilhas eletrolíticas, 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 bem como o desenvolvimento de técnicas alternativas de concentração do elemento de interesse.

## 2 OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo caracterizar química, mineralógica e microestruturalmente minérios de manganês, de forma a mostrar a viabilidade do emprego de técnicas diversas na elucidação da composição química de amostras minerais. Para tal, podem ser considerados os seguintes objetivos específicos:

- Identificação das fases minerais presentes;
- Quantificação dos elementos químicos presentes;
- Fornecer parâmetros para emprego de técnicas diversas na elucidação de composição química de amostras minerais.

Procurou-se alcançar este objetivo empregando-se técnicas clássicas de análise química como gravimetria e titulometria com técnicas avançadas, como a espectrofotometria de absorção atômica e a absorção molecular.

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.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Elemento manganês

O manganês é o 12º elemento mais abundante na crosta terrestre (0,09%) sendo um importante produto industrial ([04][24]). É um metal de transição que quando puro tem coloração cinza prateado e é relativamente frágil. É um elemento refratário e facilmente oxidável, podendo se apresentar na forma ferromagnética, porém isto só ocorre após tratamento especial.

Quadro 3-1 – Propriedades do manganês [05]	
Propriedade	Valor
Número atômico	25
Massa molar	54.938045(5) g.mol <sup>-1</sup>
Massa específica (varia com a forma alotrópica)	7,21 a 7,44 g.cm <sup>-3</sup>
Ponto de fusão	1245 °C
Ponto de ebulição	2061 °C
Distribuição eletrônica	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup>
Valência	1, 2, 3, 4, 5, 6 ou 7

Os compostos de manganês com valência 7 são agentes oxidantes muito energéticos, como o permanganato de potássio (KMnO<sub>4</sub>).

Seu uso metalúrgico é muito associado à produção de aços especiais e em alguns casos é empregado para eliminação das impurezas, como o enxofre. Outro emprego comum é na confecção de ligas metálicas com cobre, zinco, alumínio, estanho e chumbo.

#### 3.2 Histórico

A primeira utilização do manganês foi na forma de dióxido de manganês, usando-se como pigmento para pintar as cavernas durante o período paleolítico, há cerca de 17.000 anos [15].

Os egípcios e os romanos usaram minério de manganês para descolorir o vidro. Em meados do século 17, o químico alemão Glauber obteve o permanganato, o

primeiro passo para o uso do manganês. Um século depois, o óxido de manganês se converteu na base para a fabricação de cloro.

O manganês foi somente reconhecido como elemento em 1771, pelo químico sueco Scheele. Foi isolado em 1774 por um de seus colaboradores, J. G. Gahn.

No começo do século XIX, cientistas britânicos e franceses começaram a considerar o uso de manganês na fabricação do aço, com patentes concedidas no Reino Unido em 1799 e 1808. Em 1816, um investigador alemão observou que o manganês aumentava a dureza do ferro sem reduzir a sua maleabilidade e tenacidade.

Em 1826, Prieger na Alemanha produziu ferro-manganês contendo 80 % de manganês, num cadinho, enquanto J. M. Heath obteve manganês metálico na Inglaterra por volta de 1840. No ano seguinte, Pourcel começou a produção em escala industrial de “spiegel”, um ferro-fundido contendo alto conteúdo de manganês e, em 1875, ele começou a produção comercial de ferro-manganês com um teor de 65 % de manganês.

A principal descoberta no uso do manganês ocorreu em 1860. Naqueles anos, Henry Bessemer estava tentando desenvolver o processo de fabricação de aço, o qual iria posteriormente levar seu nome. Mas ele experimentou dificuldades com o excesso de oxigênio e nitrogênio residuais, e com o enxofre no aço. No caso do oxigênio o problema foi superado graças ao efeito benéfico do manganês, divulgado numa patente concedida para Robert Mushet em 1856.

Mushet sugeriu adicionar “spiegel” em seguida ao sopro para introduzir manganês e carbono e, assim, remover o oxigênio. Este procedimento fez o Processo Bessemer possível, e pavimentou o caminho para a indústria moderna do aço. Dez anos após, em 1866, William Siemens também patenteou o uso de ferro-manganês na fabricação de aço, mas como controlador dos níveis de enxofre.

Além das aplicações metalúrgicas o manganês, na forma de dióxido de valência 4 ( $MnO_2$ ) é largamente empregado [29] na produção de pilhas e baterias de uso comercial. Estudos têm sido realizados para o emprego de alguns minérios de manganês em sistemas de purificação de água [43] para consumo humano.

### 3.3 Minerais de manganês

Na natureza, o manganês não é encontrado em estado elementar, ocorrendo somente na forma de compostos com outros elementos. O manganês possui uma forte afinidade pelo oxigênio e pelo enxofre.

Seus minerais são largamente distribuídos pela crosta terrestre, em ambientes geológicos diversos, sendo formados principalmente por óxidos, hidróxidos, silicatos e carbonatos. A variedade dos minerais de manganês chega à casa das centenas, desde aqueles em que sua composição é predominante, àqueles em que participa em pequena quantidade. No Quadro 3-2 são apresentados alguns minerais de manganês.

Quadro 3-2 – Minerais de manganês de importância econômica [02][04][05][06][24][35]			
Mineral	Fórmula	Sistema cristalino	Teor de manganês (% típico)
Bementita	$Mn_8Si_6O_{15}(OH)_{10}$	Monoclínico	43,2
Bixbyita	$(Mn,Fe)_2O_3$	Isométrico	52,1
Braunita	$Mn^{2+}Mn^{3+}_6SiO_{12}$	Tetragonal	66,6
Criptomelana	$K(Mn^{4+},Mn^{2+})_8O_{16}$	Tetragonal	Varia com o teor de K
Espessartita	$Mn_3Al_2(SiO_4)_3$	Isométrico	33,3
Hausmanita	$Mn_3O_4$	Tetragonal	72,0
Jacobsita	$Fe_2MnO_4$	Isométrico	23,8
Holandita	$Ba(Mn^{4+},Mn^{2+})_8O_{16}$	Monoclínico	42,5
Litioforita	$(Li, Al)MnO_2(OH)$	Trigonal	Varia com a água de hidratação
Manganita	$MnO(OH)$	Monoclínico	62,5
Nsutita	$(Mn^{2+}, Mn^{3+}, Mn^{4+})(O,OH)_2$	Hexagonal	62,9
Pirocroíta	$Mn(OH)_2$	Trigonal	61,7
Pirolusita	$\beta-MnO_2$	Tetragonal	63,2
Piroxmangita	$(Mn^{2+},Fe^{2+})SiO_3$	Triclínico	38,3
Romanechita	$(Ba, Mn^{2+})_3(O,OH)_6Mn_{18}O_{16}$	Monoclínico	45 - 60
Ramsdellita	$MnO_2$	Ortorrômico	63,2
Rodocrosita	$MnCO_3$	Trigonal	47,6
Rodonita	$(Mn^{2+},Fe^{2+},Ca)SiO_3$	Triclínico	38,3
Tefroíta	$Mn_2SiO_4$	Ortorrômico	54,3
Todorokita	$(Ca,Na,K)(Mg,Mn^{2+})Mn_5O_{12}\cdot xH_2O$	Monoclínico	Varia com a água de hidratação

Os óxidos (inclusive hidróxidos e hidratos) constituem as mais importantes fontes comerciais do metal, destacando-se a pirolusita, a romanechita, a criptomelana e a manganita.

### **3.4 Depósitos minerais de manganês**

Os depósitos sedimentares são os mais importantes em termos de minérios de manganês e são os mais encontrados em todo o mundo. Podem originar-se em ambientes geológicos diversos e suas estruturas mais comuns podem ser estratiforme ou lenticular [41].

Muitos depósitos de minerais de manganês são resultantes da alteração de outros minerais pré-existentes ou da concentração de minerais de manganês quando outros minerais foram removidos por fenômenos de intemperismo e/ou processo geoquímico. Exemplos desses depósitos são: Nsuta, em Gana (origem do nome do mineral nsutita); Moanda, no Gabão e nódulos em argilas residuais, nos Estados Unidos. No caso de Gana, isso é verdadeiro apenas para a parte superficial do depósito, pois em profundidade encontra-se o minério carbonatado, provavelmente de origem marinha.

Os depósitos com quantidade comercial de minérios de manganês são limitados e podem ser encontrados em maior quantidade na Rússia, África do Sul e Austrália. Os minerais nestes depósitos são majoritariamente óxidos formados por meio de dissolução da rocha pré-existente.

Outros depósitos podem ser formados por metamorfismo dos depósitos sedimentares, resultando em corpos minerais de alto teor de manganês. Neste tipo de depósito os minerais de manganês serão encontrados junto a mármore, quartzitos, xistos e gnaisses.

Devido à complexidade no processo de formação dos depósitos de manganês, especialmente às condições geoquímicas, uma variedade de impurezas está sempre associada aos minérios nesses depósitos.

#### **3.4.1 Depósitos minerais de manganês no Brasil**

O manganês no Brasil ocorre principalmente na forma de óxidos/hidróxidos/hidratos, carbonatos e silicatos [05], [52], quase sempre acompanhados de mineralizações de ferro e sílica ( $\text{SiO}_2$ ). Tal fato não é de surpreender, uma vez que o

manganês e o ferro são elementos vizinhos na tabela periódica, o que indica a possibilidade de apresentarem características químicas semelhantes. Este fato pode ser evidenciado pela existência de minerais de ferro e manganês (Quadro 3-2), bem como de sistemas cristalinos formados pela relação Fe-Mn-O [42].

As reservas brasileiras estão concentradas nos estados de Mato Grosso (33%) e Pará (15%), sendo que as reservas remanescentes estão distribuídas por Minas Gerais, Espírito Santo, Bahia, Goiás, Amapá e São Paulo.

O minério de manganês pode ser classificado de diversas formas, mas essencialmente isto é feito em função do teor do elemento manganês e em relação aos outros minerais que o acompanham.

Quadro 3-3 – Classificação dos diversos tipos de minérios de manganês [14]		
<b>Classificação</b>	<b>Teor (%)</b>	<b>Características/usos</b>
Minério de manganês	Mn > 35	Ligas metálicas
Alto teor	Mn > 46	Uso direto em alto-forno
Médio teor	34 < Mn < 46	Necessário beneficiamento
Minério ferruginoso	15 < Mn < 35	Ligas para produção de aço
Ferromanganês	29 < Mn < 36	Ligas para produção de aço
Minério de ferro manganífero	5 < Mn < 10	Teor de ferro próximo a 30% e o de sílica e alumínio não ultrapassa 20%.
Ferro com manganês	Sem especificação	Teor de ferro superior ao de manganês.
Protominério	Teores muito baixos	Viabilidade de concentração por meio de flotação.

Os depósitos minerais brasileiros são bem característicos, podendo ser encontrados depósitos sedimentares, metamórficos e de enriquecimento supergênico.

Os depósitos metamórficos são encontrados em menor escala e o manganês presente é o resultado de processos vulcânicos ou de lixiviação de depósitos de origem marinha. Os depósitos de origem supergênica estão associados ao enriquecimento do protominério (Ver seção 4.1.1). No Quadro 3-4 pode-se ver a classificação das principais minas brasileiras quanto à origem geológica do minério explorado.

Quadro 3-4 – Origem genérica de algumas minas brasileiras [14][17][52]		
Mina	Localização	Características
Urucum	Corumbá - MS	Sedimentar
Quadrilátero Ferrífero	Belo Horizonte/Sabará/Itabira/Nova Lima/Ouro Preto - MG	Metamórfico
Azul	Parauapebas - PA	Sedimentar
Serra do Navio <sup>1</sup>	Serra do Navio - AP	Enriquecimento supergênico
Morro da Mina	Conselheiro Lafaiete - MG	Metassedimentar com enriquecimento supergênico

### 3.5 Reservas e produção

As reservas mundiais de manganês, pela classificação adotada no Brasil (medidas + indicadas), no ano 2007, chegam à cifra de 5,6 bilhões de toneladas. No Quadro 3-5 pode-se ver a distribuição das reservas de minério de manganês entre os principais produtores.

Quadro 3-5 – Reservas minerais de manganês em 2007 [05]		
País	Reservas (10 <sup>3</sup> t)	%
África do Sul	4.000.000	70,6
Austrália	160.000	2,8
Brasil	570.000	10,1
China	100.000	1,8
Gabão	160.000	2,8
Índia	150.000	2,7
México	9.000	0,2
Ucrânia	520.000	9,2

As reservas lavráveis brasileiras no ano de 2005 eram estimadas em 335.628.832 t com teor médio em Mn de 27,99% [04].

Em 2007 a produção brasileira de concentrado de manganês atingiu 1.800.000 t, sendo a maior parte gerada nas instalações da mineradora VALE, em especial na Mina de Azul, localizada no município da Carajás/PA.

A produção nacional de ferroligas à base de manganês alcançou 687 milhões de toneladas métricas (mt) [40% de ferro-manganês-alto-carbono (HCFeMn), 51% de ferro-silício-manganês (FeSiMn) e 9% de outras ligas].

<sup>1</sup> A mina da Serra do Navio encontra-se exaurida.

A produção mundial de ligas de manganês alcançou o valor de 10 milhões de toneladas métricas, sendo a China o maior produtor individual, com cerca de 50 % deste valor. A produção global de silício-manganês (SiMn) chegou próximo a 8.000.000 mt, a de ferro-manganês-alto-carbono (HCFeMn) ficou em cerca de 4.800.000 mt e a de ferro manganês refinado (Ref FeMn) alcançou os 1.100.000 mt.

De maneira geral a média mundial de ligas de manganês atingiu aproximadamente a proporção de 10 kg de liga por tonelada de aço produzida, valor este bem variável por região em função da qualidade do minério empregado bem como o teor de ferro presente. No Quadro 3-6 pode-se ver a distribuição da produção de manganês entre os principais países produtores.

Quadro 3-6 – Produção de manganês em 2008 [21]		
País	Produção (tonelada métrica, mt)	%
África do Sul	3.000.000	20
Austrália	2.300.000	16
Brasil	1.300.000	9
China	3.400.000	23
Gabão	1.600.000	11
Índia	826.000	6
Ucrânia	688.000	5
Outros Países	1.400.000	10

A demanda mundial de manganês está ligada diretamente às necessidades da indústria do aço. Esta necessidade pode ser suprida, a depender do aço a ser fabricado, do manganês presente no próprio minério de ferro empregado ou pela adição de minério de manganês ao ferro fundido.

### 3.6 Metalurgia do manganês

O manganês, com exceção do Japão onde o emprego direto do minério foi desenvolvido recentemente, é empregado na indústria do aço na forma de ligas metálicas.

Sua metalurgia é semelhante à do ferro, exceto pelo fato de ser necessária uma temperatura maior (acima de 1.200 °C) para a redução do óxido de manganês. Uma das ligas mais empregadas é constituída de 76% de manganês e cerca de 7% de

carbono (HCFeMN), que pode ser produzida em alto-forno convencional ou em forno elétrico.

A liga denominada silícico-manganês começou a ser produzida no início do século XX, quando fornos de carvão de cálcio foram convertidos para a produção de ligas de ferro. Esta liga contém de 14 a 16% de Si, 65 a 68% de MN e cerca de 2% de carbono. Estes baixos níveis de carbono são obtidos quando se aumenta o conteúdo de silício na mistura. As ligas nobres com teor de Si na casa dos 30% são empregadas na confecção do aço inoxidável.

## 4 Materiais e métodos

### 4.1 Amostras

#### 4.1.1 Amostragem

As amostras estudadas foram coletadas na região de Congonhal, Minas Gerais (área em vermelho delimitada na Figura 4-1), e constituem parte da mineralização conhecida como Complexo São João Del Rei (Unidade Lambari) [45], 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.C. a depender do método empregado para datação.

As coordenadas geográficas do ponto de coleta, fornecidas pelo Engenheiro de Minas Fernando J. Ganime são:

latitude: 22°10'56,19" sul

longitude: 46°04'53,58" oeste

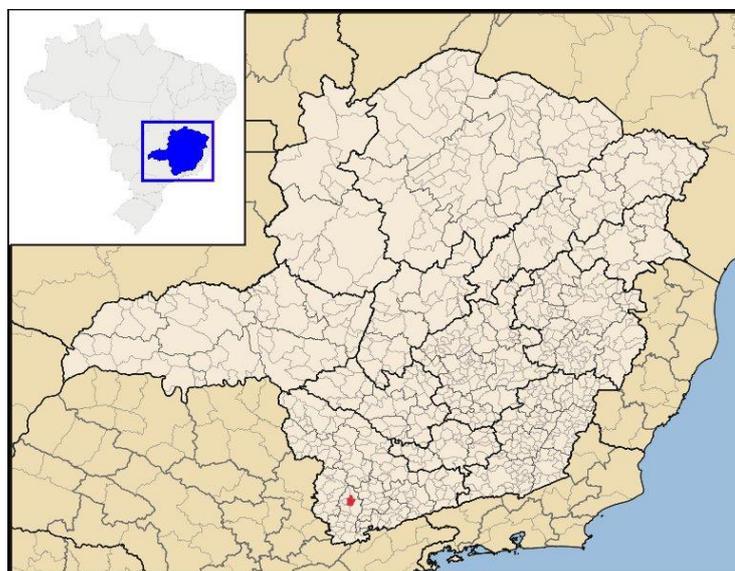


Figura 4-1 – Localização do município de Congonhal. [54]

A origem desta jazida é bem típica dos depósitos brasileiros, de tamanho médio e pequeno. O protominério é um gondito, que é uma rocha metassedimentar, composta essencialmente por quartzo e pela granada espessartita –  $Mn_3Al_2(SiO_4)_3$  (Quadro 3-2). Pelo processo intempérico, a espessartita é decomposta em óxido de manganês e



### 4.1.2 Descrição das amostras

As quatro amostras analisadas neste trabalho foram identificadas inicialmente conforme mostrado na Tabela 4.1 de acordo com as informações passadas pelo engenheiro que forneceu as amostras para este estudo.

Tabela 4.1 – Identificação das amostras estudadas

<b>Amostra</b>	<b>Denominação original</b>
01	Finos under
02	Finos com pelotas
03	Rolado
04	Área virgem

Pode-se observar na Figura 4-3 que a amostra 01 é formada em sua maioria por partículas de escala milimétrica, podendo ser encontradas partículas de escala centimétrica. O aspecto terroso e de baixa granulometria da amostra é um indicativo das forças intempéricas que atuaram sobre a rocha original, alterando-a até se chegar às características atuais.



Figura 4-3 – Amostra 01.

A olho nu não são observadas formas bem definidas das partículas, sendo estas, em sua maioria, apresentadas sem arestas, indicando a ação de processos físicos que deram esta forma arredondada à maioria das partículas.

O uso de uma lupa geológica (aumento de 20x, monocular) permite observar melhor os detalhes dos grãos, porém a diferenciação entre fases presentes é pouco clara.



Figura 4-4 – Amostra 02.

A amostra 02 possui aspectos morfológicos semelhantes à amostra 01, porém a presença de grãos de escala centimétrica é mais pronunciada. Mesmo a olho nu é possível observar a presença de diferentes fases minerais em alguns grãos. Este fato pode ser observado pela diferença de coloração entre as partes destes grãos. O uso da lupa geológica acentua a percepção desta variação.

Os grãos apresentam em sua maioria os cantos arredondados e/ou suavizados, como na amostra 01.

A amostra 03, conforme pode ser observado na Figura 4-5, é formada por partículas de escala centimétrica, com bordas mais bem definidas e arestas proeminentes, indicativo de material que sofreu pouco desgaste após fratura da rocha original.

A olho nu é possível a observação de fases minerais distintas e mesmo algumas sobreposições de camadas minerais nas partículas. Com o emprego de lupa geológica percebe-se a deposição das fases em camadas sobrepostas.

A coloração, em contraste com as amostras 01 e 02, é mais escura, mas apresentando em algumas partículas uma coloração tendendo ao marrom “terroso”.



Figura 4-5 – Amostra 03.

Conforme observa-se na Figura 4-6, a amostra 04 é composta por partículas de escala centimétrica, apresentando uma coloração tendendo ao marrom “terroso”, mas sendo possível ainda a diferenciação entre minerais diferentes a olho nu. Pode-se observar em algumas partículas a coloração branca leitosa atribuída em muitos casos ao mineral quartzo.

O emprego da lupa geológica evidencia a deposição das camadas minerais de forma ordenada bem semelhante às da amostra 03.



Figura 4-6 – Amostra 04.

#### 4.1.3 Preparação das amostras

As amostras, individualmente, foram homogeneizadas por meio de sucessivos quarteamentos empregando-se o método do cone, até se chegar uma massa aproximada de 2.000 g.

Em seguida foi empregado um quarteador do tipo Jones para realizar a redução da quantidade de amostra a ser pulverizada. O quarteamento, nesta etapa, foi efetuado até se obter cerca de 200 g de material a ser trabalhado.

Em seguida a fração separada da amostra original foi passada em um britador de mandíbulas para redução de tamanho das partículas. Na redução promovida em seguida foi empregado um moinho de rolos e por último um moinho de panela.

A moagem no moinho de panela foi considerada satisfatória quando cerca de mais de 95% da alíquota estava constituída de partículas menores que 0,150 mm (passante em peneira #100 da série Tyler). Esta granulometria é a recomendada para a maior parte das análises efetuadas.

#### 4.1.4 Separação de fases minerais para análise

Para uma melhor identificação das fases minerais presentes na amostra uma parte do material preparado foi separada e atacada com solução diluída de ácido clorídrico (HCl) para dissolução das fases óxido (ou outras presentes que fossem solúveis em ácido mineral a quente) para que fosse possível uma melhor identificação das fases não atacadas por ácidos, que geralmente são constituídas de silicatos, em especial o dióxido de silício (SiO<sub>2</sub>).

O procedimento foi desenvolvido pesando-se cerca de 10 g de cada amostra, umedecendo-a com cerca de 5 mL de água deionizada e em seguida uma alíquota de 50 mL de solução de ácido clorídrico 1:1 foi adicionada e a mistura assim obtida foi levada a aquecimento moderado (120 ± 10 °C) por cerca de 4 horas. A cada 60 minutos de aquecimento o sobrenadante era removido com o auxílio de uma pipeta sorológica e nova alíquota de ácido (50 mL, concentração 1:1) era adicionada.

Este procedimento foi adotado para uma melhor solubilização das fases óxido e obtenção de uma fase de silicatos mais pura possível nos silicatos que a compõe. Com este procedimento foi obtido um novo grupo de quatro amostras para análise, sendo identificadas conforme apresentado na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Identificação final das amostras para análise

<b>Amostra</b>	<b>Descrição</b>
FT01	Fração total da amostra 01
FT02	Fração total da amostra 02
FT03	Fração total da amostra 03
FT04	Fração total da amostra 04
FS01	Fração silicato da amostra 01
FS02	Fração silicato da amostra 02
FS03	Fração silicato da amostra 03
FS04	Fração silicato da amostra 04

Esta identificação foi feita para diferenciar as amostras nas análises realizadas, uma vez que com a preparação efetuada tem-se a amostra completa (fração total) *in natura* e a amostra preparada contendo as fases insolúveis em ácido mineral (no caso HCl) a quente (fração silicato, FS).

Nas análises e testes efetuados foram empregados, sempre que analiticamente válido, alíquotas das 8 amostras geradas.

## 4.2 Identificação de fases ferromagnéticas [53]

A primeira identificação das fases presentes nas amostras foi realizada empregando-se um ímã de neodímio, com campo magnético remanescente de cerca de 1 tesla, para identificação da presença de fases que pudessem ser atraídas pela ação de um campo magnético de alta intensidade. Este ímã, nas condições empregadas no teste, é capaz de atrair partículas metálicas (ou magnéticas) com massa menor que 0,001 g a distância de até 5 cm.

Primeiramente as amostras foram secas em estufa a  $105 \pm 5$  °C por cerca de 120 min e depois deixadas resfriar em um dessecador contendo cloreto de cálcio como agente desumidificante.

Após atingir a temperatura ambiente uma porção da amostra foi separada com o auxílio de uma espátula e colocada em um vidro de relógio. Em seguida um ímã foi aproximado pela parte inferior do vidro de relógio de modo que o campo magnético gerado por ele pudesse atingir a amostra estudada.

Este procedimento foi realizado somente nas amostras *in natura* (FT01, FT02, FT03 e FT04) uma vez que era esperado que o ataque ácido removesse os óxidos minerais presentes.

## 4.3 Espectrometria de fluorescência de raios-X [15]

Empregou-se para esta análise o espectrômetro de fluorescência de raios-X sequencial marca PANALYTICAL (PHILIPS) PW-2400, pertencente ao Laboratório de Raios-X do Departamento de Engenharia de Minas da Escola de Engenharia da UFMG (DEMIN/EEUFMG) e os respectivos acessórios de preparação de amostras para análise. Os dados obtidos foram interpretados com o software SemIO PW2452 versão 2.10 fornecido pelo fabricante do equipamento.

As amostras foram prensadas em matriz de ácido bórico na forma de pastilha e levadas ao aparelho para análise.

A análise forneceu a composição química do material, de maneira qualitativa, indicando todos os elementos presentes na amostra. Este resultado serviu de orientação para se proceder a análise quantitativa dos elementos químicos presentes na amostra.

#### 4.4 Difração de raios-X [15] [35]

Empregou-se para esta análise o difratômetro de raios-X para amostras em pó, marca Philips (Panalytical), sistema X'Pert-APD, controlador PW 3710/31, gerador PW 1830/40, goniômetro PW 3020/00, pertencente ao Laboratório de Raios-X do DEMIN/EEUFMG, e os respectivos acessórios de preparação de amostras para análise.

As amostras foram prensadas para a confecção de pastilhas e levadas ao aparelho para análise. Os dados gerados foram interpretados empregando-se o software X'Pert High Score versão 2.1 fornecido pelo fabricante do aparelho.

O emprego desta técnica possibilitou a identificação das fases minerais presentes nas amostras em conjunto com os demais resultados obtidos.

#### 4.5 Análise química

O preparo das amostras para as determinações quantitativas foram realizadas no Laboratório de Análise Química do Departamento de Engenharia Química da Escola de Engenharia da UFMG (DEQ/EEUFMG), com exceção das determinações de carbono e enxofre, que foram realizadas pelo Laboratório de Análises Químicas do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola de Engenharia da UFMG (DEMET/EEUFMG).

De acordo com o resultado a ser buscado determinada quantificação foi feita somente nas amostras *in natura* (amostras FT01, FT02, FT03 e FT04) ou nas 8 amostras consideradas (incluída as amostras resultantes do tratamento ácido efetuado). Englobam este item as seguintes determinações:

- Determinação quantitativa dos constituintes elementares:
  - Elementos metálicos;
  - Carbono e enxofre;
  - Fósforo.
- Perda ao fogo.

Todos os ensaios foram realizados em triplicata e o resultado apresentado corresponde à média aritmética, calculada conforme demonstrado na Equação 1, dos resultados obtidos. Para aceitação dos resultados foi considerado um desvio padrão

relativo, calculado conforme demonstrado na Equação 2, menor que 5 % da média calculada.

$$\bar{X} = \frac{(X_1 + X_2 + \dots + X_n)}{n} \quad 2$$

Equação 1 – Cálculo da média.

$$RSD = \left(\frac{100}{\bar{X}}\right) \sqrt{\frac{\sum d^2}{n-1}} \quad 3$$

Equação 2 – Cálculo do desvio padrão relativo.

A análise de perda ao fogo [35] foi realizada por gravimetria com cerca de 5 g de cada amostra após secagem por 2 h em estufa a  $105 \pm 10$  °C.

A determinação de carbono e enxofre [38] foi realizada por meio do analisador de carbono e enxofre SC632 do fabricante LECO. A amostra foi aquecida, em compartimento apropriado, a cerca de  $1.450$  °C e depois foi injetado por 3 minutos oxigênio de alta pureza para efetuar a queima do carbono e enxofre. O  $\text{CO}_2$  e  $\text{SO}_2$  gerados foram quantificados por meio de detector de infravermelho.

A determinação da porcentagem da fase composta por silicatos e, por conseguinte do teor de silício, foi realizada por gravimetria [44] com cerca de 0,5 g de amostra após secagem por 2 h em estufa a  $105 \pm 10$  °C. Esta análise foi realizada apenas nas amostras *in natura*.

As amostras *in natura* (FT01, FT02, FT03 e FT04), para a quantificação dos elementos metálicos, sofreram duas preparações distintas:

- I. Uma alíquota foi decomposta apenas com ácido clorídrico [38] a quente ( $150 \pm 20$  °C). A solução assim obtida foi analisada com o intuito de se quantificar os elementos metálicos presentes na fase óxido.
- II. Uma alíquota foi decomposta por tratamento exaustivo com ácido clorídrico (HCl), ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), fluorídrico (HF) e perclórico ( $\text{HClO}_4$ ) a quente

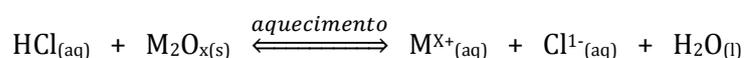
---

<sup>2</sup>  $\bar{X}$  = média da concentração em %;  
 $X_1, X_n$  = valores individuais das medidas.  
 n = número de determinações.

<sup>3</sup>  $\bar{X}$  = média da concentração em %;  
 d = diferença entre a determinação e a média das determinações;  
 n = número de determinações.

(150 ± 20 °C) [49]. A solução assim obtida foi analisada com o objetivo de se quantificar os elementos metálicos presentes na totalidade da amostra (fase óxido e fase silicato).

As amostras geradas conforme descrito em I (página 23) foram denominadas fração parcial (FP), uma vez que apenas parte da amostra, no caso os óxidos/hidróxidos, foram solubilizadas. Esta solubilização pode ser descrita com base na seguinte reação química proposta para a reação do ácido clorídrico com óxidos metálicos:

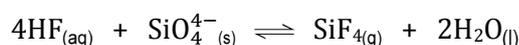


Equação 3 – Reação não balanceada entre o ácido clorídrico e óxidos metálicos.

O mesmo princípio de solubilização irá ocorrer para as espécies minerais que estiverem na forma de hidróxidos ( $\text{OH}^-$ ), carbonatos ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), fosfatos ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) que estejam presentes no material analisado.

O emprego de ácido nítrico e perclórico (conforme descrito em II, página 23) tem o mesmo objetivo de solubilização do ácido clorídrico, porém o emprego destes ácidos garante que mesmos as espécies minerais mais refratárias serão solubilizadas, uma vez que o ácido nítrico e o ácido perclórico possuem ação oxidante, sendo esta bem pronunciada no ácido perclórico.

Já o emprego de ácido fluorídrico tem por objetivo a eliminação do elemento silício, destruindo a estrutura dos silicatos presentes permitindo a liberação em solução dos cátions metálicos de que são constituídos, tornando possível a sua quantificação.



Equação 4 – Reação do ácido fluorídrico com o cátion silicato.

As alíquotas obtidas conforme descrito em II (página 23) foram denominadas, na análise química, fração total (FT) uma vez que todo o seu conteúdo foi solubilizado, permitindo assim a quantificação dos elementos presentes nas duas fases. Com isso tem-se a identificação das alíquotas analisadas conforme Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Identificação das amostras para análise química quantitativa

<b>Amostra</b>	<b>Descrição</b>
FT01	Fração total da amostra 01
FT02	Fração total da amostra 02
FT03	Fração total da amostra 03
FT04	Fração total da amostra 04
FP01	Fração parcial da amostra 01
FP02	Fração parcial da amostra 02
FP03	Fração parcial da amostra 03
FP04	Fração parcial da amostra 04

Os elementos metálicos foram determinados por meio da técnica de espectrofotometria de absorção atômica ([30][51]) empregando-se para o elemento bário a técnica de emissão atômica e para os demais elementos foi empregada a absorção atômica com o emprego de lâmpada de cátodo oco como fonte de radiação. O aparelho empregado foi o espectrofotômetro de absorção atômica modelo Avanta do fabricante GBC com software próprio de controle.

A determinação de fósforo foi feita por fusão da amostra com peróxido de sódio em cadinho de zircônio [48]. A amostra foi então dissolvida em ácido clorídrico e uma alíquota foi analisada por meio do método do azul de molibdênio, com leitura de absorbância realizada em 725 nm.

A identificação feita para a análise química permite que se faça a correlação correta com as amostras geradas conforme descrito em 4.1.4 (Tabela 4.2) uma vez que o prefixo FT significa que tanto a fase óxido quanto a fase silicato foi submetida a análise e o prefixo FS / FP significa que somente parte da amostra foi empregada na técnica.

Inicialmente este trabalho foi planejado para que a determinação do manganês fosse efetuada por titulometria ([02][47]), entretanto o baixo teor deste elemento combinado com a presença de interferentes, como o ferro, levou inicialmente a resultados com grande variação entre as triplicatas (acima de 10%). Experimentou-se então verificar quais eram os valores obtidos para a dosagem do manganês por meio da técnica de espectrofotometria de absorção atômica para procurar realizar ajustes na metodologia para então se chegar a resultados confiáveis. Ao se perceber que mesmo com uma diluição de 25 vezes os resultados eram confiáveis, optou-se então em se trabalhar com os valores obtidos por meio do emprego da técnica de espectrofotometria de absorção atômica.

#### **4.5.1 Materiais e Reagentes**

Para realização das análises químicas, descritas em 4.5, todos os reagentes empregados possuíam pureza analítica (P.A.) e a água empregada era deionizada a partir de água destilada. Os demais equipamentos e vidrarias empregadas, embora não citados, estão em conformidade com as normas utilizadas como referência para o desenvolvimento das análises.

#### **4.6 Termogravimetria [35]**

A termogravimetria (TGA) foi realizada no aparelho Shimadzu TGA-50 do Laboratório de Tecnologia de Polímeros do DEQ/EEUFMG.

As amostras foram inicialmente secas em estufa a  $105 \pm 5$  °C por 02 horas e deixadas esfriar até a temperatura ambiente em dessecador de vidro contendo cloreto de cálcio como agente desumidificante.

Cerca de 3,5 miligramas de cada amostra foi pesada e então aquecida da temperatura ambiente até 800 °C a uma taxa de aquecimento de  $10$  °C.min<sup>-1</sup> em atmosfera circulante de nitrogênio (N<sub>2</sub>) gasoso a um fluxo de 20 ml.min<sup>-1</sup>.

Em vista de alguns resultados inicialmente duvidosos, algumas análises foram repetidas, aplicando-se um aquecimento a uma taxa de  $40$  °C.min<sup>-1</sup> até a amostra atingir a temperatura de 200 °C, em atmosfera de nitrogênio, e deixando-se assim por 120 min. A mostra então foi resfriada no próprio aparelho até a temperatura do ambiente e então foi repetido o aquecimento conforme descrito no parágrafo anterior.

Como após este tratamento não houve mudança significativa na curva de aquecimento das amostras, o resultado é discutido com base na análise efetuada na primeira condição descrita ( $10$  °C.min<sup>-1</sup> até 800 °C).

#### **4.7 Área superficial específica por isoterma de adsorção do tipo BET e densidade [17]**

Análises realizadas no Laboratório Caracterização de Sólidos Particulados do DEMET/EEUFMG, utilizando-se o equipamento da marca Quantachrome modelo Nova-1000 para determinação da área superficial específica e programa

Quantachrome NovaWin2 – Data Acquisition and Reduction for NOVA Instruments version 9.0 para geração dos dados.

A densidade das amostras foi determinada por meio do uso de picnômetro de hélio Quantachrome Stereo Pycnometer.

#### **4.8 Microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS) [20]**

Foi empregado o microscópio eletrônico de varredura marca Jeol JSM-5410, com um microanalisador de raios-X dispersivo em energia (microsonda) marca Noran TN-M3055. Para o preparo das amostras foi empregado a acessório para recobrimento das amostras tipo sputter e película de carbono, marca Denton Desk II.

A análise das imagens geradas por elétrons retroespalhados de diferentes alíquotas das amostras estudadas permitiu:

- Identificar a forma de partículas presentes;
- Obter a composição química aproximada de algumas partículas.

É importante salientar o caráter semiquantitativo deste procedimento, uma vez que o EDS não analisa elementos leves, como o hidrogênio, e possui um erro bastante expressivo na análise do oxigênio. Isso fará com que o erro na determinação, por exemplo, de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) seja expressivo, uma vez que ele recalcula o óxido a partir do elemento metálico, não levando em conta a hidroxila presente na estrutura química.

#### **4.9 Espectrometria de Infravermelho [20]**

A espectroscopia na região do infravermelho (IV) foi realizada em um equipamento FTIR Perkin Elmer Gx, na região de  $4500\text{-}370\text{ cm}^{-1}$ , utilizando-se pastilhas autossuportadas diluídas em KBr.

Os dados foram interpretados empregando-se o software EssentialFTIR versão 1.50.264, build 264 e empregou-se o software Microcal Origin versão 5.0 para o traçado dos gráficos.

## 5 Resultados e discussão

### 5.1 Identificação das fases magnéticas

A manipulação das amostras junto ao imã não apresentou separação de fases, indicando a ausência, ou quantidade abaixo da mensurável (0,001 g), de minerais ferromagnéticos, como a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) ou a jacobsita  $[(\text{Mn},\text{Fe})\text{O}_4]$ .

### 5.2 Espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX)

Na Tabela 5.1 são apresentados os elementos identificados por FRX, com a interpretação das proporções de cada elemento em função das intensidades obtidas para cada um.

Tabela 5.1 – Elementos identificados por FRX e proporção estimada<sup>4</sup>

<b>Amostra</b>	<b>Elementos identificados em maior proporção</b>	<b>Proporção média a baixa</b>	<b>Traços</b>
FT01	Mn, Fe, Si, O.	Al, Ca, K.	Ti, Ba, Cr, Ni, Co, Na, Mg, P e S.
FS01	Si, Al, O.	Mn, Fe.	Ca, K, Mg, Na, P e S.
FT02	Mn, Fe, Si, O.	Al, Ca, K.	Ti, Ba, Cr, Ni, Co, Na, Mg, P e S.
FS02	Si, Al, O.	Mn, Fe.	Ca, K, Mg, Na, P e S
FT03	Mn, Fe, Si, O.	Al, Ca, K.	Ti, Ba, Cr, Ni, Co, Na, Mg, P e S.
FS03	Si, Al, O.	Mn, Fe.	Ca, K, Mg, Na, P e S
FT04	Mn, Fe, Si, O.	Al, Ca, K.	Ti, Ba, Cr, Ni, Co, Na, Mg, P e S.
FS04	Si, Al, O.	Mn, Fe.	Ca, K, Mg, Na e P.

Os dados obtidos correspondem ao que seria esperado para este tipo de minério, ([02][05][12][54]) uma vez que os minerais de manganês ocorrem associados a minerais diversos de ferro e silício ([24][42][52]) como silicatos, hematita, goethita, entre outros.

<sup>4</sup> A proporção entre os elementos é semiquantitativa, baseada nas intensidades dos picos observadas nos gráficos produzidos.

Pode-se verificar que há uma troca significativa entre os elementos considerados em maior proporção ao se passar das amostras *in natura* (FT) para as amostras tratadas com ácido (FS). Este resultado mostra que os elementos manganês e ferro encontram-se predominantemente na forma de minerais solúveis em ácido clorídrico, muito provavelmente na forma de óxidos e/ou hidróxidos, e o alumínio é um componente importante nos silicatos presentes.

Esta interpretação não elimina a possibilidade dos elementos ferro e manganês estarem presentes como constituintes minoritários nos silicatos, bem como a presença de óxido e hidróxidos de alumínio, comuns em solos e rochas no Brasil.

### 5.3 Análise química

A análise química das amostras foi realizada de modo a quantificar os componentes presentes da melhor forma possível.

Os resultados obtidos para as aberturas realizadas, conforme descrito em 4.5, são apresentados na Tabela 5.2, lembrando que o código FP significa que a amostra foi atacada de maneira a deixar intacto os silicatos (fração parcial) e o código FT significa que todos os minerais da amostra foram dissolvidos, não sobrando material sólido após o ataque.

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 passamos 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 ([03][28][24][35]).

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 duas primeiras 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.

Tabela 5.2 – Análise química

Amostra	Teor (%)																		
	Mn	Fe	Si	Al	Ca	Mg	K	Na	Li	Ba	Ti	Cu	Cr	Zn	Ni	Co	C	S	P
FP01	16,49	4,54	--	7,07	0,034	< 0,002	0,013	0,024	0,002	0,33	0,19	0,012	< 0,003	0,023	0,030	0,048	< 0,10	< 0,010	< 0,010
FT01	16,51	4,62	18,46	9,97	0,071	0,034	0,036	0,19	0,003	0,43	0,19	0,011	0,003	0,022	0,030	0,054	0,21	0,037	0,056
FP02	14,19	4,54	--	7,28	0,034	< 0,002	0,013	0,021	0,002	0,51	0,15	0,013	0,003	0,021	0,024	0,041	< 0,10	< 0,010	< 0,010
FT02	14,21	4,60	20,23	9,92	0,063	0,029	0,042	0,20	0,003	0,67	0,15	0,013	0,005	0,020	0,023	0,044	0,33	0,052	0,058
FP03	15,60	2,92	--	5,00	0,60	0,054	< 0,003	0,016	0,002	0,26	0,13	0,006	< 0,003	0,015	0,018	0,022	< 0,10	< 0,010	< 0,010
FT03	35,05	3,38	28,66	7,97	1,82	0,074	0,009	0,11	0,003	0,25	0,13	0,007	0,008	0,015	0,017	0,021	0,02	0,027	0,072
FP04	20,69	3,01	--	3,70	0,61	0,062	< 0,003	0,018	0,001	0,30	0,11	0,004	0,003	0,011	0,029	0,040	< 0,10	< 0,010	< 0,010
FT04	35,04	3,87	30,23	8,50	1,75	0,089	0,004	0,12	0,001	0,30	0,11	0,004	0,010	0,011	0,029	0,039	0,93	0,041	0,074

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 minerais de silício. Este fato não é surpreendente uma vez que a rede cristalina de alguns minerais de silício pode aprisionar elementos em sua estrutura e o ferro é um elemento muito comum de se encontrar nestas ocorrências.

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 minerais de silício e manganês na amostra e não apenas a possibilidade de o elemento estar aprisionado na rede cristalina.

A determinação da perda ao fogo resultou nos valores apresentados na Tabela 5.3:

Tabela 5.3 – Valores de perda ao fogo

<b>Amostra</b>	<b>Perda de massa (%)</b>
FT01	14,77
FT02	13,76
FT03	7,88
FT04	6,60

Os valores obtidos para as amostras 01 e 02 podem ser considerados expressivos e os das amostras 03 e 04 moderados. De maneira geral esta tendência em perder massa a ao ser aquecido pode ser relacionada com a presença de água de hidratação em minerais sulfatados, óxidos hidratados e hidróxidos complexos e também a perda de  $\text{CO}_2$  de minerais carbonatados ( $\text{CO}_3^{2-}$ ).

Os valores de carbono e enxofre obtidos mostram que a presença de minerais de carbono, em especial carbonatos ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), é muito pequena. O mesmo pode ser observado para os minerais de enxofre, como por exemplo, sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ ). Com isso é mais indicado que a perda de massa esteja relacionada à liberação de água de hidratação (óxidos hidratados e/ou hidróxidos) ou mesmo água de rede cristalina ( $\text{OH}^-$ , presente na estrutura de silicatos).

### 5.3.1 Observações

Na primeira abertura para formação das alíquotas denominadas fração total na análise química ocorreu a formação de um resíduo ao final do ataque das amostras 01, 02 e 03. Este resíduo foi separado por filtração e encaminhado para análise para determinação de qual mineral estava resistindo a ataque.

Após identificação do mineral resistente (apresentado em 5.4.1) foram efetuados ajustes no método de abertura e então se obteve a alíquota desejada sem a formação de resíduo ao final da análise.

### 5.4 Difração de raios-X

A interpretação procurou identificar as fases minerais presentes, de forma clara e a se obter resultados confiáveis e sem ambigüidade. Na Tabela 5.4 são apresentadas as fases mineralógicas identificadas após interpretação dos difratogramas:

Tabela 5.4 – Fases minerais identificadas por difração de raios-X

Amostra	Fase mineral identificada	Fórmula química	Ficha ICDD
FT01	Quartzo	SiO <sub>2</sub>	01-086-1628
	Caulinita	Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (OH) <sub>4</sub>	00-029-1488
	Todorokita	Mn <sub>6</sub> O <sub>12</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4.16</sub>	01-084-1713
FS01	Quartzo	SiO <sub>2</sub>	01-086-1628
	Caulinita	Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (OH) <sub>4</sub>	00-029-1488
FT02	Quartzo	SiO <sub>2</sub>	01-086-1628
	Caulinita	Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (OH) <sub>4</sub>	00-029-1488
	Todorokita	Mn <sub>6</sub> O <sub>12</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4.16</sub>	01-084-1713
FS02	Quartzo	SiO <sub>2</sub>	01-086-1628
	Caulinita	Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (OH) <sub>4</sub>	00-029-1488
	Moscovita	KAl <sub>2</sub> (Si <sub>3</sub> Al)O <sub>10</sub> (OH,F) <sub>2</sub>	00-007-0042
FT03	Quartzo	SiO <sub>2</sub>	01-086-1628
	Espessartita	Mn <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	01-087-1717
	Todorokita	Mn <sub>6</sub> O <sub>12</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4.16</sub>	01-084-1713
FS03	Quartzo	SiO <sub>2</sub>	01-086-1628
	Espessartita	Mn <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	01-087-1717
FT04	Quartzo	SiO <sub>2</sub>	01-086-1628
	Espessartita	Mn <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	01-087-1717
	Todorokita	Mn <sub>6</sub> O <sub>12</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4.16</sub>	01-084-1713
FS04	Quartzo	SiO <sub>2</sub>	01-086-1628
	Espessartita	Mn <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	01-087-1717
	Almandita	(Fe <sup>+2</sup> ,Mn) <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	00-033-0658

Nas figuras de 5.1 a 5.8 são apresentados os difratogramas obtidos para as 08 amostras geradas (conforme 4.1.4) com a identificação de todos os picos gerados.

Em seguida, nas figuras de 5.9 a 5.30 são mostradas as interpretações feitas para cada difratograma empregando-se o software X'Pert High Score. Esta interpretação procurou encontrar o perfil de difração dos minerais que melhor se encaixava no difratograma obtido para amostra, de modo a refletir a análise química obtida bem como os demais testes efetuados nas amostras.

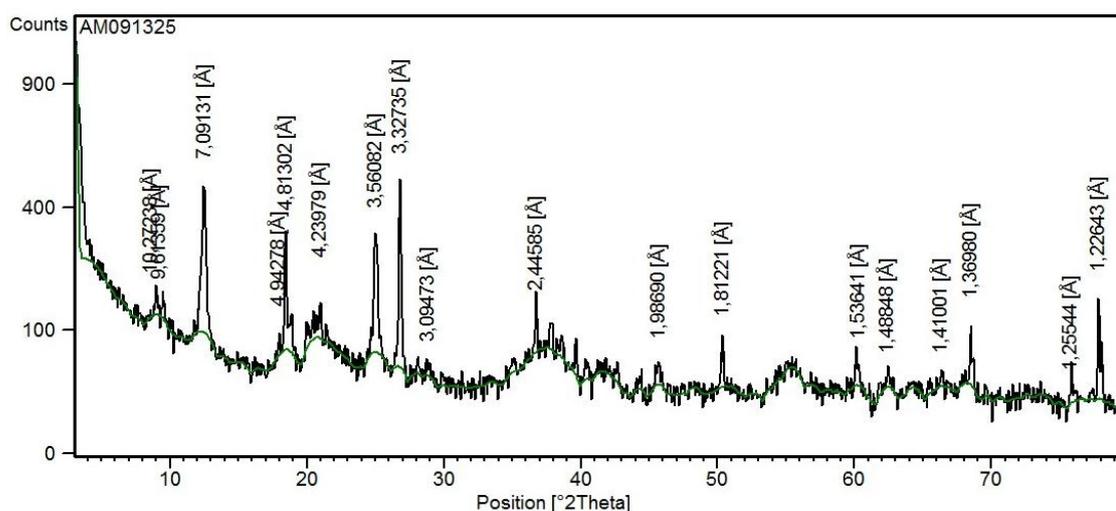


Figura 5-1 – Difratograma da amostra FT01 com identificação dos picos.

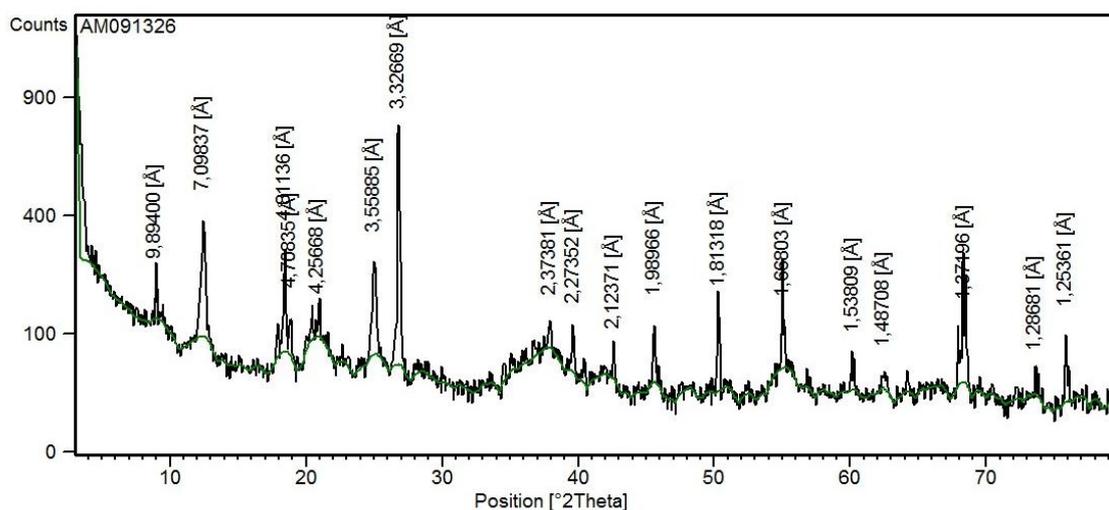


Figura 5-2 – Difratograma da amostra FT02 com identificação dos picos.

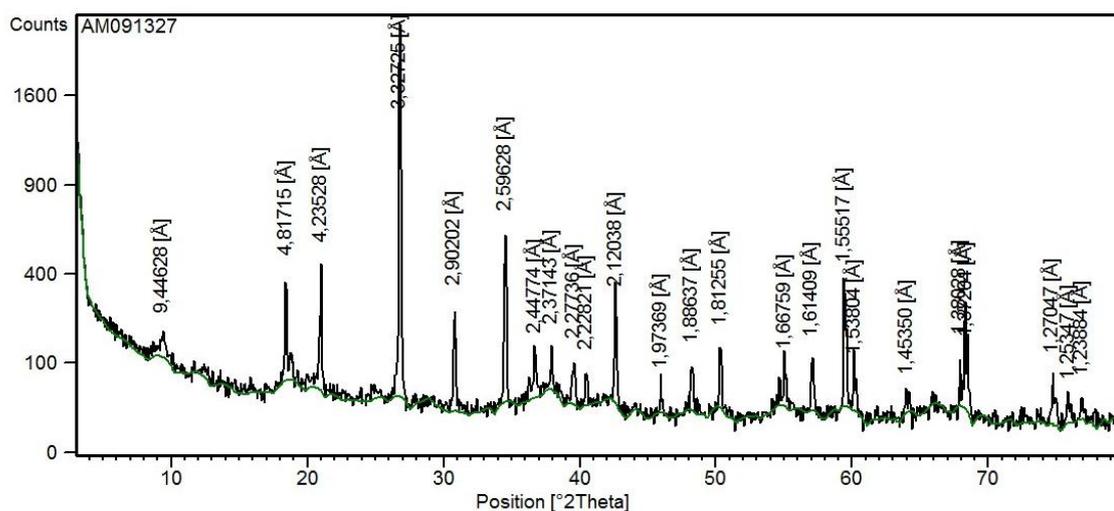


Figura 5-3 – Difratoograma da amostra FT03 com identificação dos picos.

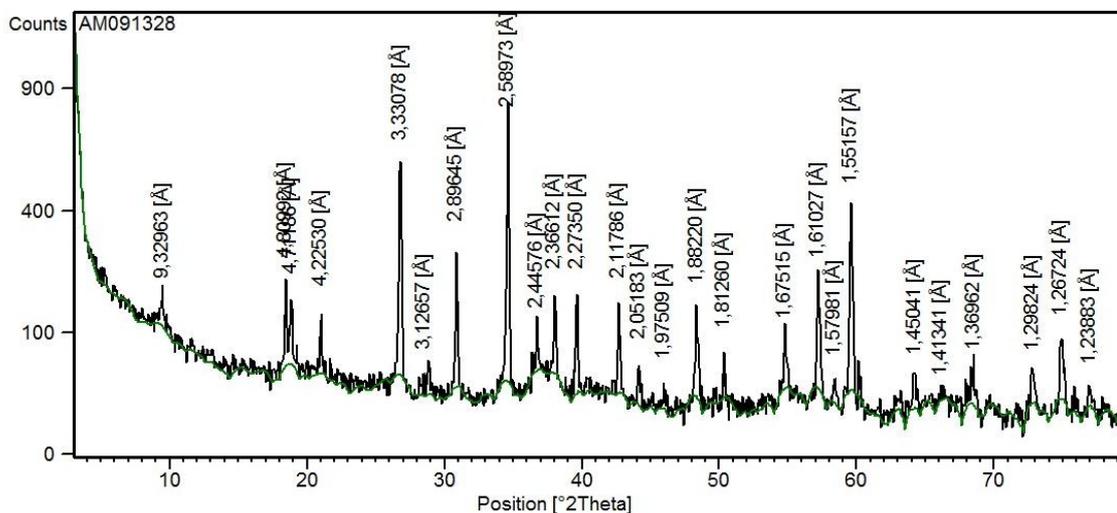


Figura 5-4 – Difratoograma da amostra FT04 com identificação dos picos.

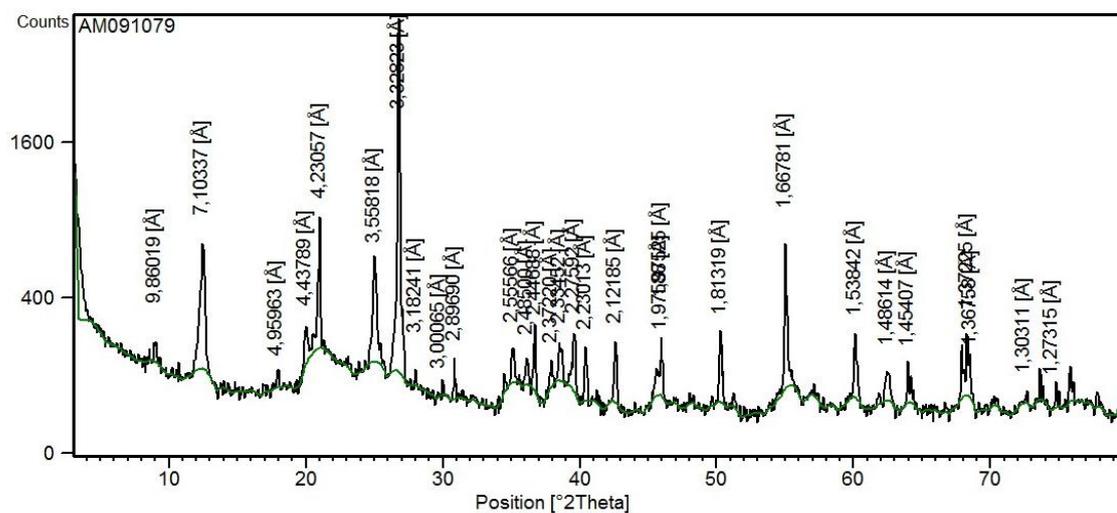


Figura 5-5 – Difratoograma da amostra FS01 com identificação dos picos.

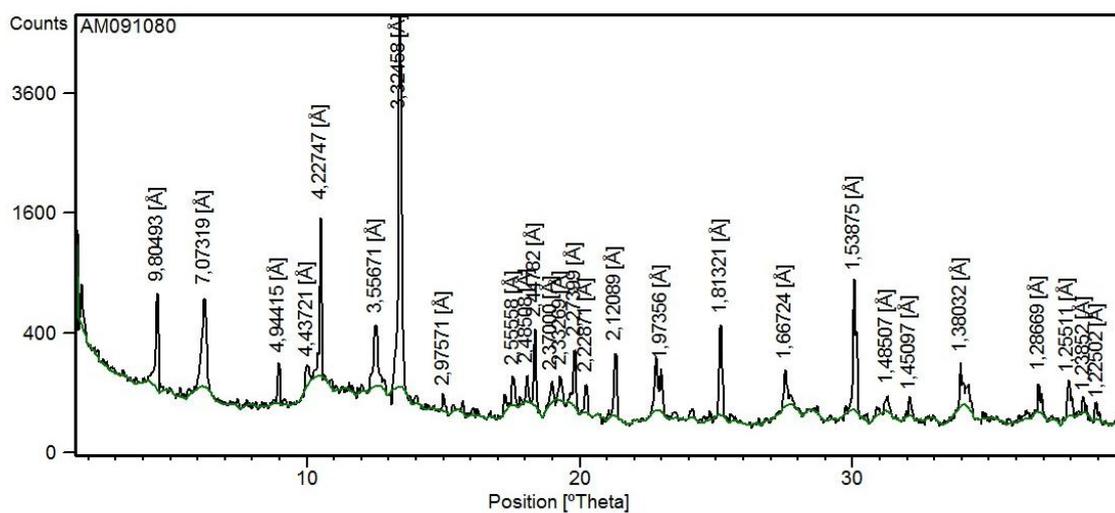


Figura 5-6 – Difratoograma da amostra FS02 com identificação dos picos.

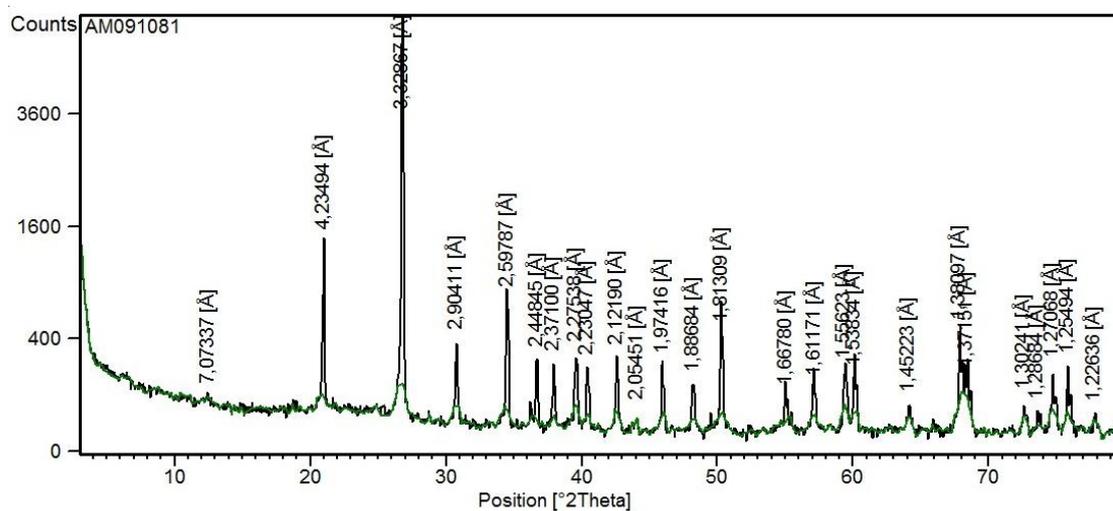


Figura 5-7 – Difratoograma da amostra FS03 com identificação dos picos.

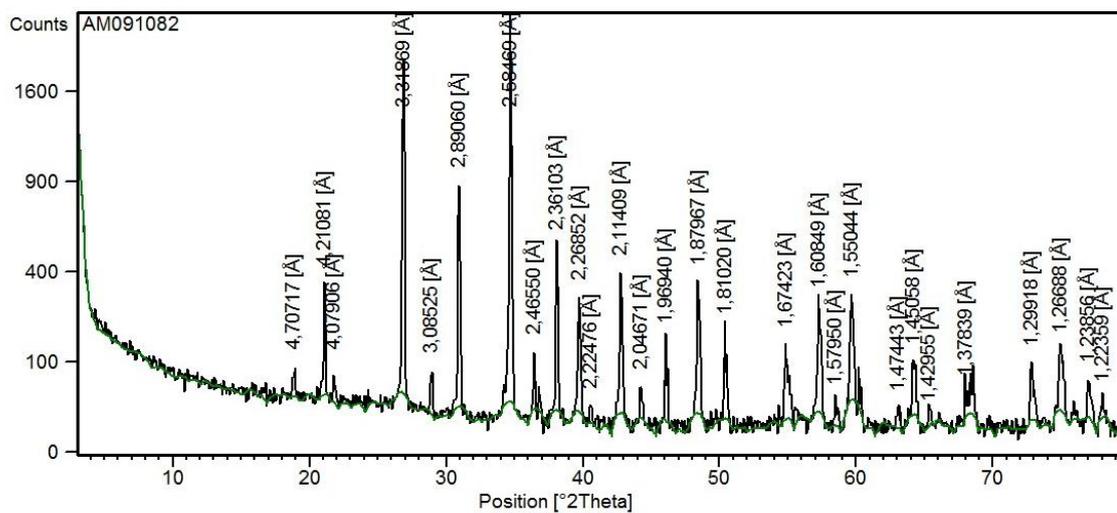


Figura 5-8 – Difratoograma da amostra FS04 com identificação dos picos.

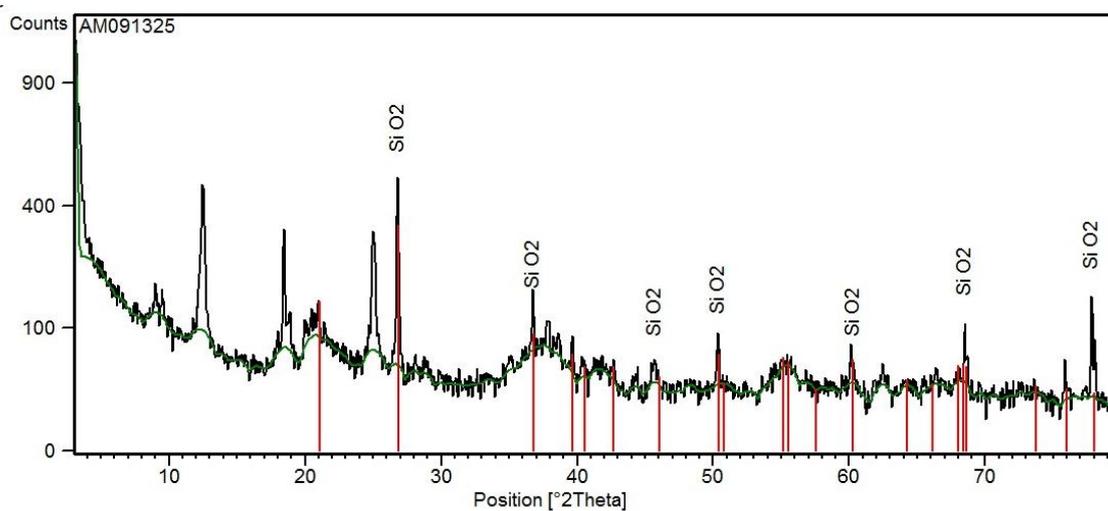


Figura 5-9 – Difratoograma da amostra FT01 com identificação dos picos do mineral quartzo.

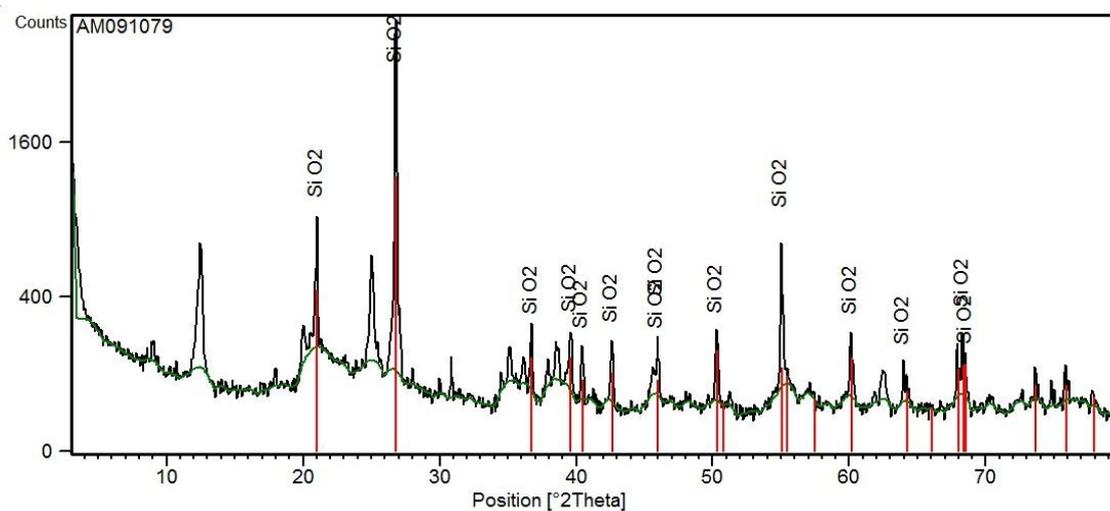


Figura 5-10 – Difratoograma da amostra FS01 com identificação dos picos do mineral quartzo.

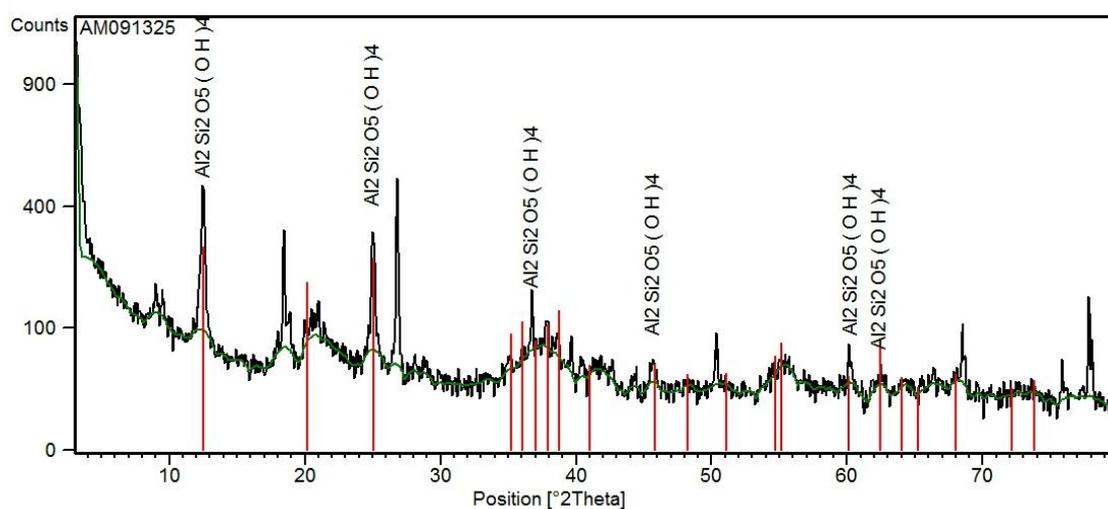


Figura 5-11 – Difratoograma da amostra FT01 com identificação dos picos do mineral caulinita.

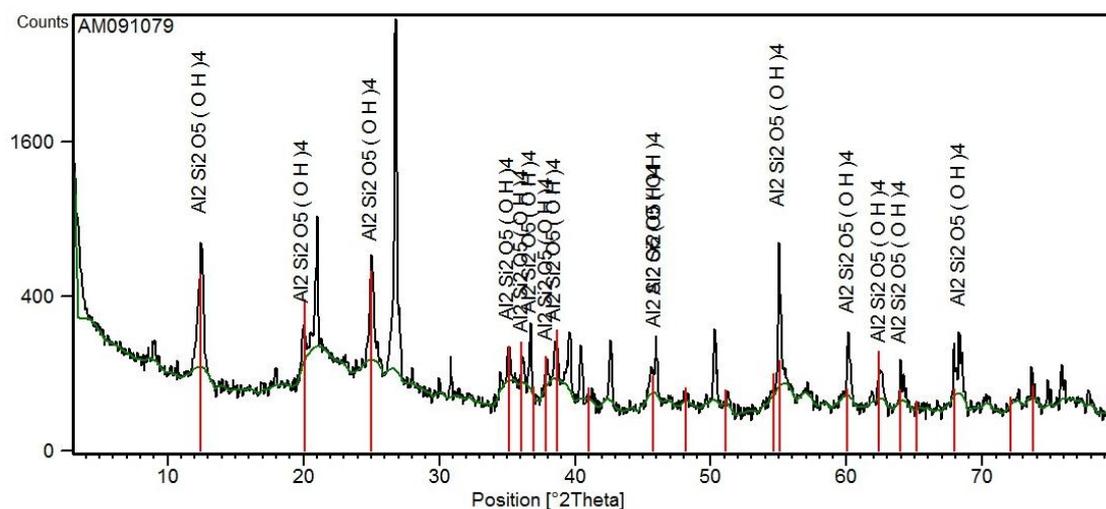


Figura 5-12 – Difratoograma da amostra FS01 com identificação dos picos do mineral caulinita.

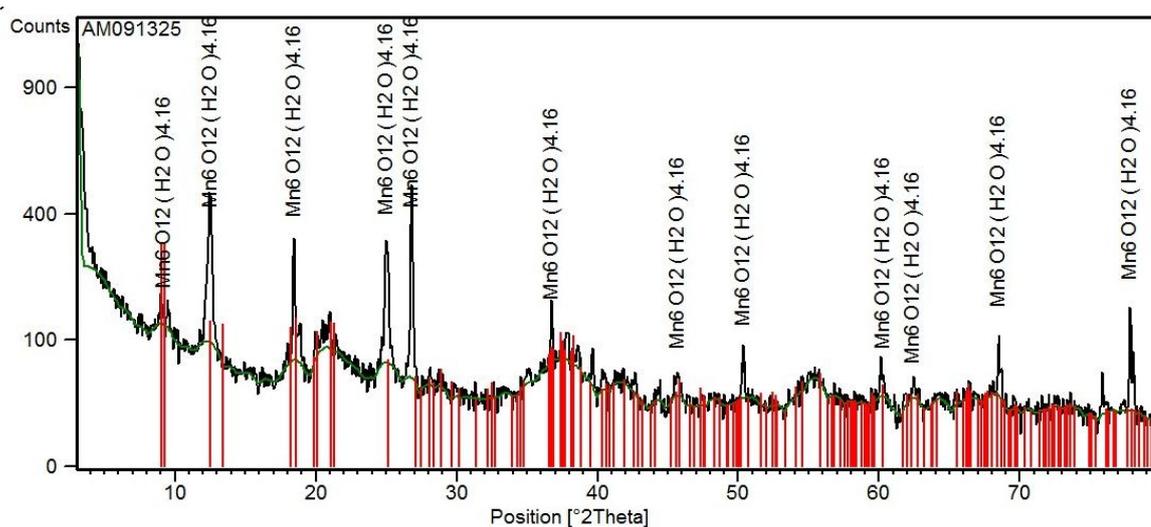


Figura 5-13 – Difratoograma da amostra FT01 com identificação dos picos do mineral todorokita.

Observando-se as Figuras 5-9 a 5-13, referentes a amostra 01 (fração total, FT, e fração silicato, FS), verificamos que o formato irregular da linha de base do difratograma pode ser creditado a presença do mineral todorokita. Ao ser removido, é possível notar a melhora na variação da linha de base nos difratogramas referentes a fração silicato da amostra 01, fato que facilita a identificação dos minerais de base silicato.

Pode-se perceber também que o padrão de difração da todorokita apresenta pontos de coincidência com os demais minerais presentes na amostra, o que em tese, dificulta a identificação clara de todos os minerais presentes.

Uma análise criteriosa dos padrões de difração, em relação a intensidade dos picos principais de cada mineral (aqueles de maior intensidade), combinado com a análise química e demais testes efetuados permite então inferir a presença dos minerais assinalados nesta amostra.

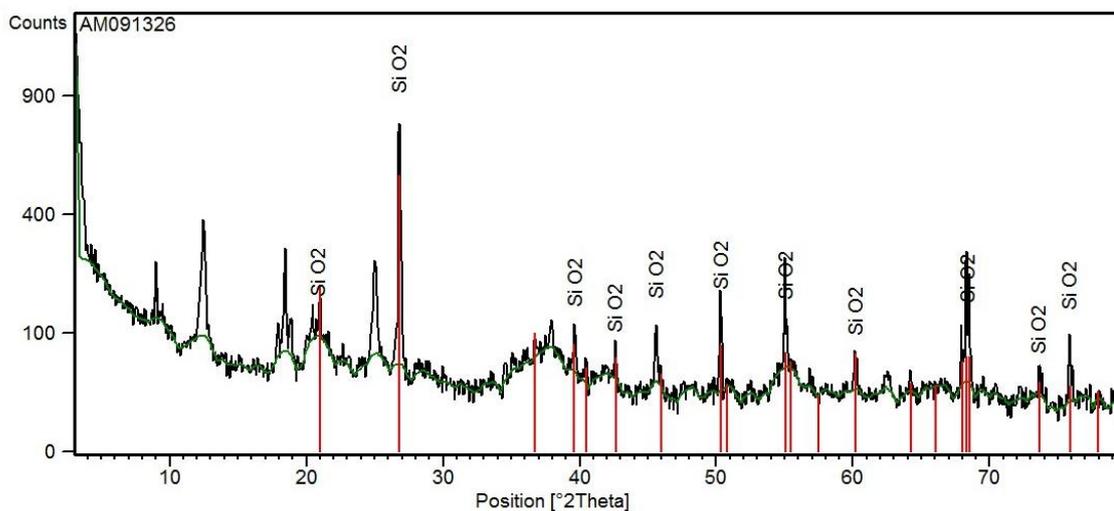


Figura 5-14 – Difratoograma da amostra FT02 com identificação dos picos do mineral quartzo.

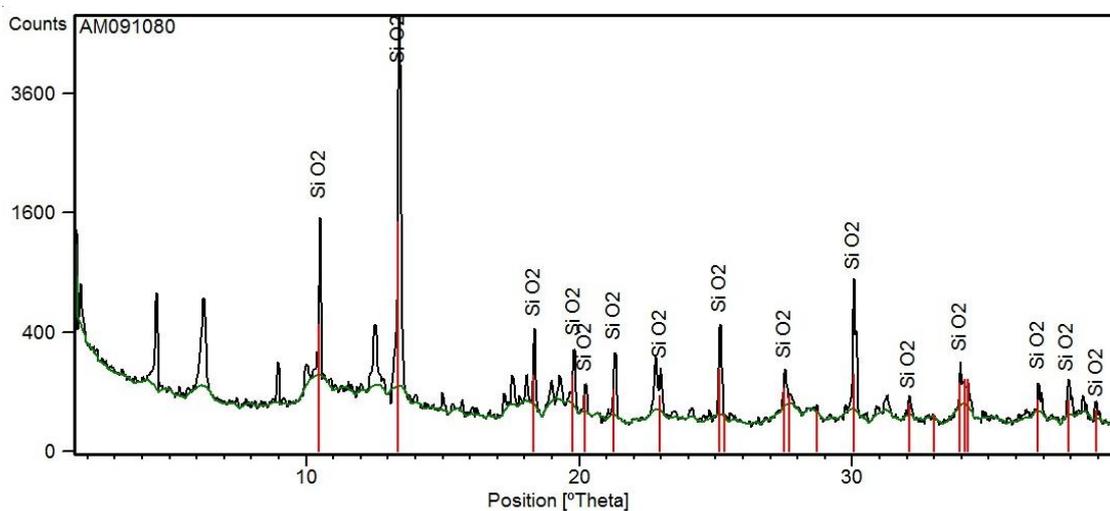


Figura 5-15 – Difratoograma da amostra FS02 com identificação dos picos do mineral quartzo.

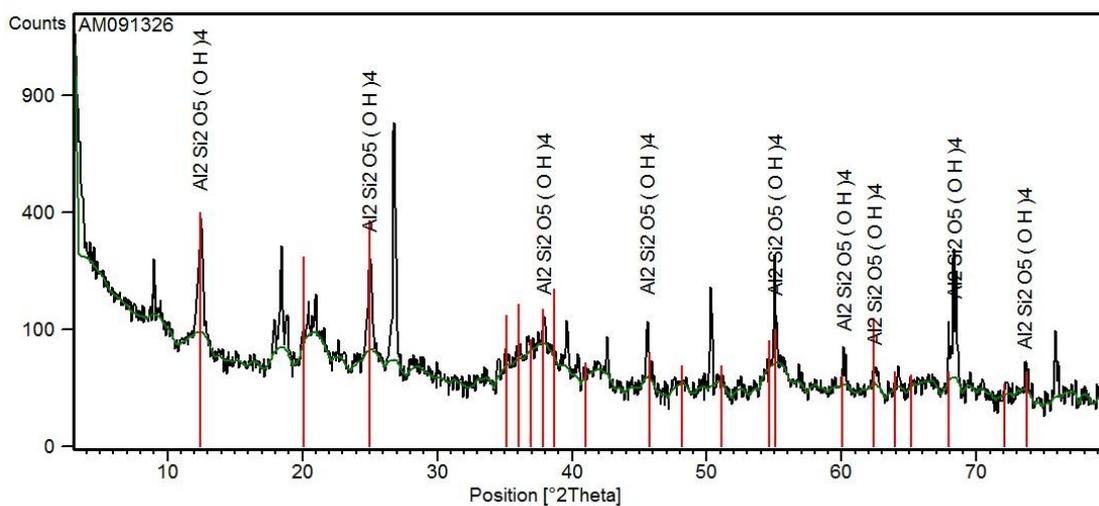


Figura 5-16 – Difratoograma da amostra FT02 com identificação dos picos do mineral caulinita.

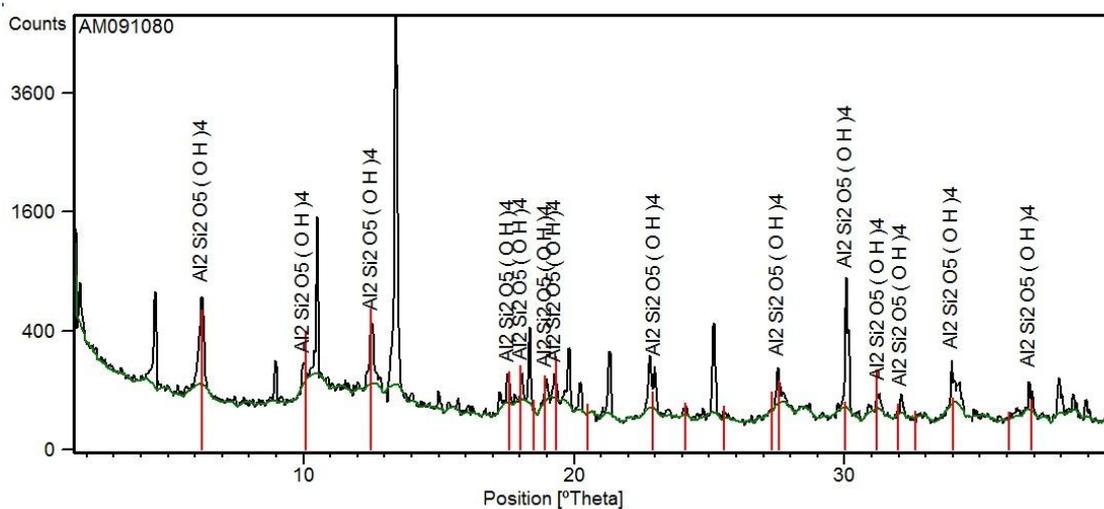


Figura 5-17 – Difratoograma da amostra FS02 com identificação dos picos do mineral caulinita.

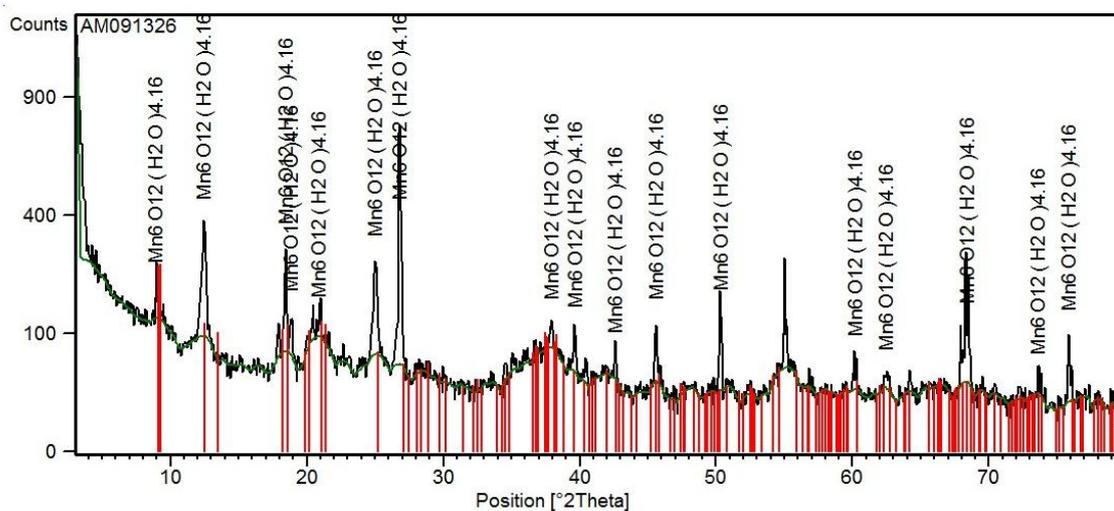


Figura 5-18 – Difratoograma da amostra FT02 com identificação dos picos do mineral todorokita.

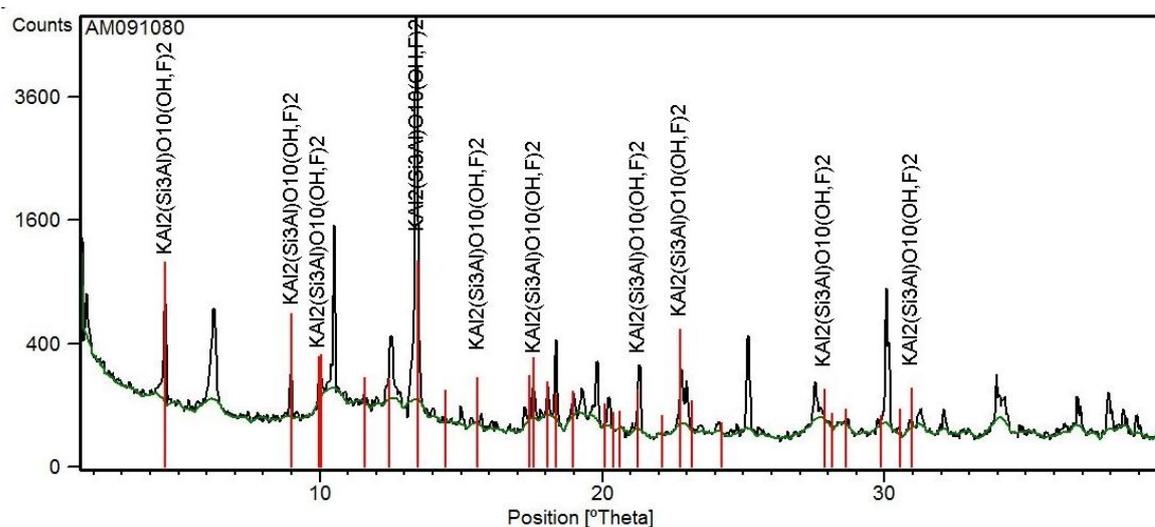


Figura 5-19 – Difratoograma da amostra FS02 com identificação dos picos do mineral moscovita.

A mesma observação feita para a amostra 01 pode ser refeita para a amostra 02 (Figura 5-14 a Figura 5-19) com relação a sobreposição de picos e melhoria da definição da linha de base, com o acréscimo da identificação da presença do mineral moscovita ( $KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH,F)_2$ ) quando analisado com mais atenção o difratograma obtido para a fração silicato desta amostra.

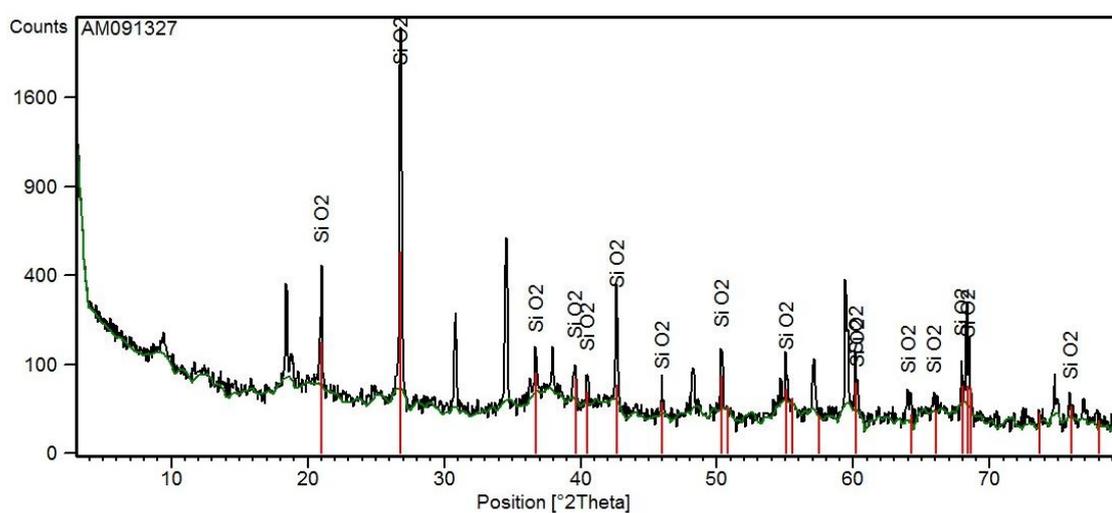


Figura 5-20 – Difratoograma da amostra FT03 com identificação dos picos do mineral quartzo.

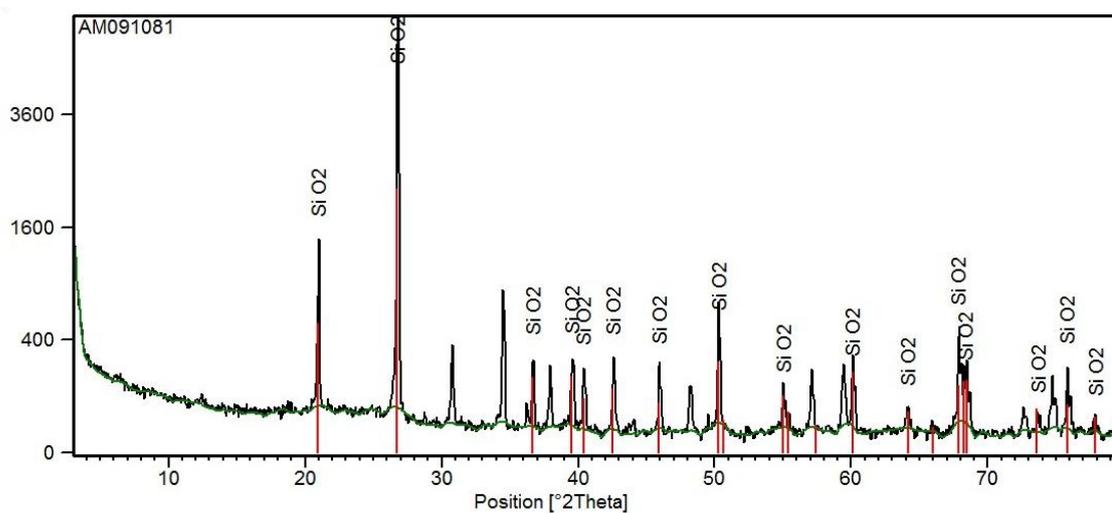


Figura 5-21 – Difratoograma da amostra FS03 com identificação dos picos do mineral quartzo.

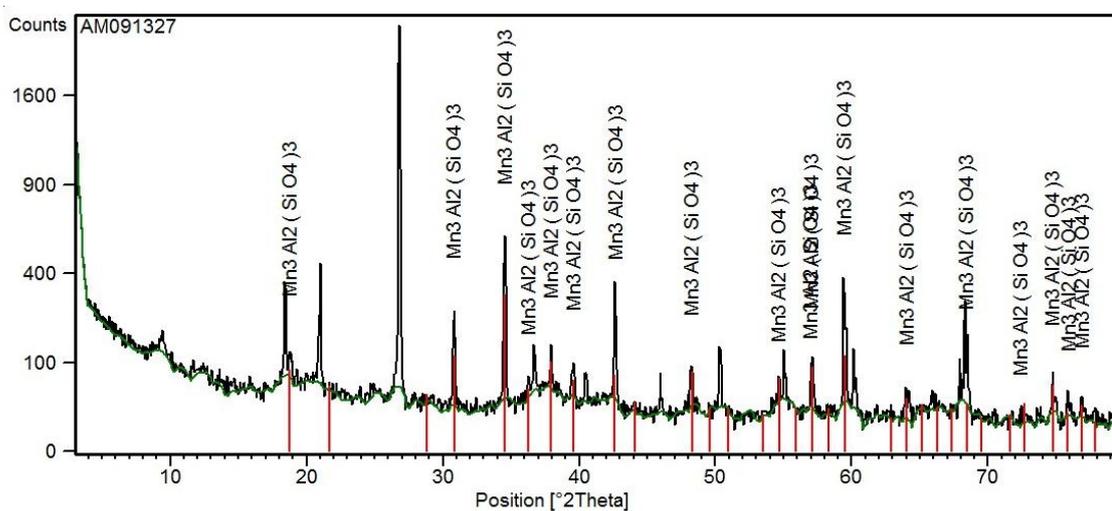


Figura 5-22 – Difratoograma da amostra FT03 com identificação dos picos do mineral espessartita.

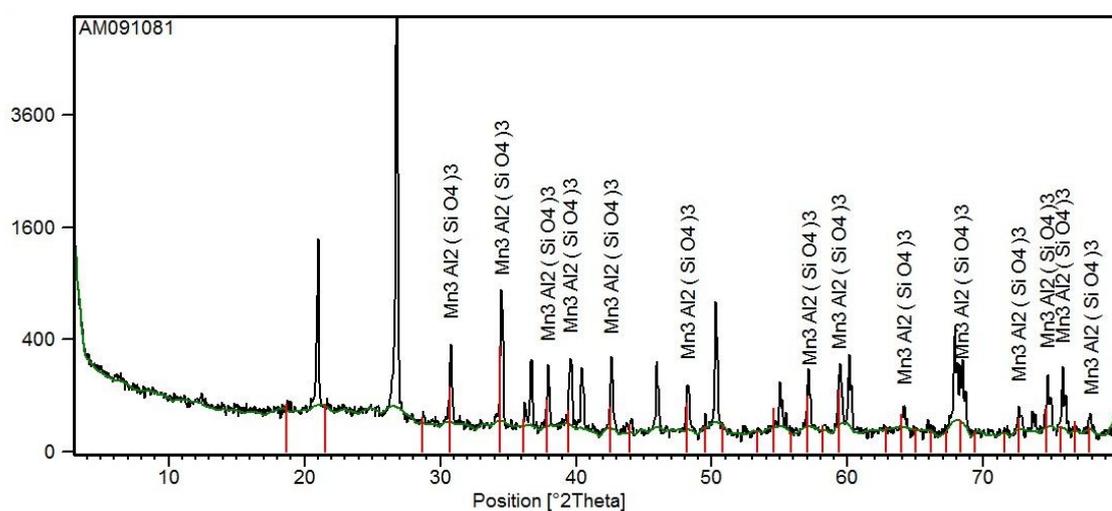


Figura 5-23 – Difratoograma da amostra FS03 com identificação dos picos do mineral espessartita.

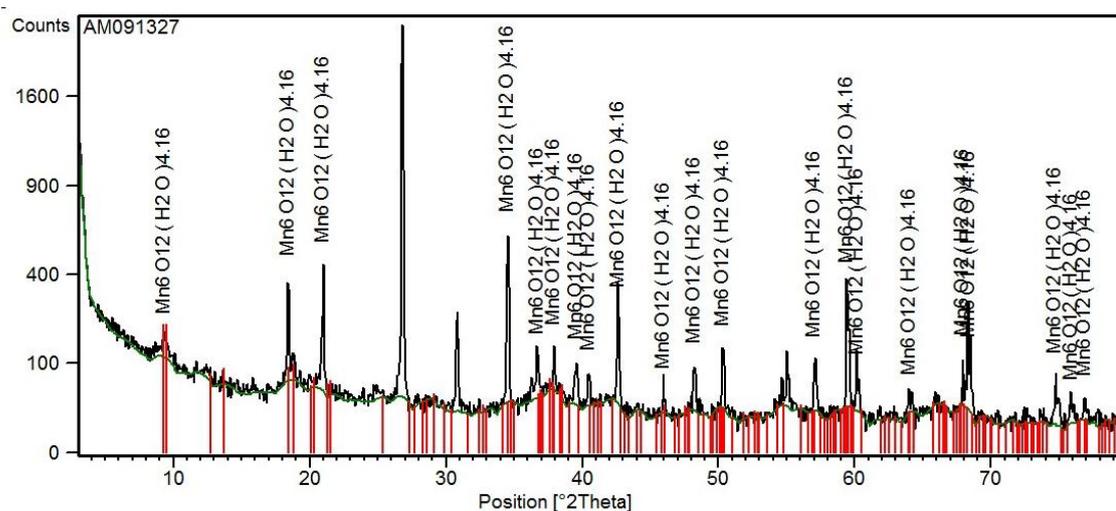


Figura 5-24 – Difratoograma da amostra FT03 com identificação dos picos do mineral todorokita.

Na amostra 03 (Figura 5-20 a Figura 5-24) observa-se o mesmo comportamento das amostras 01 e 02 em relação a sobreposição do padrão de difração da todorokita com os outros minerais e da melhora da linha de base ao se passar da fração total para a fração silicato.

Nesta amostra a fração silicato foi identificada como sendo formada principalmente pelos minerais quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) e espessartita  $[\text{Mn}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3]$ .

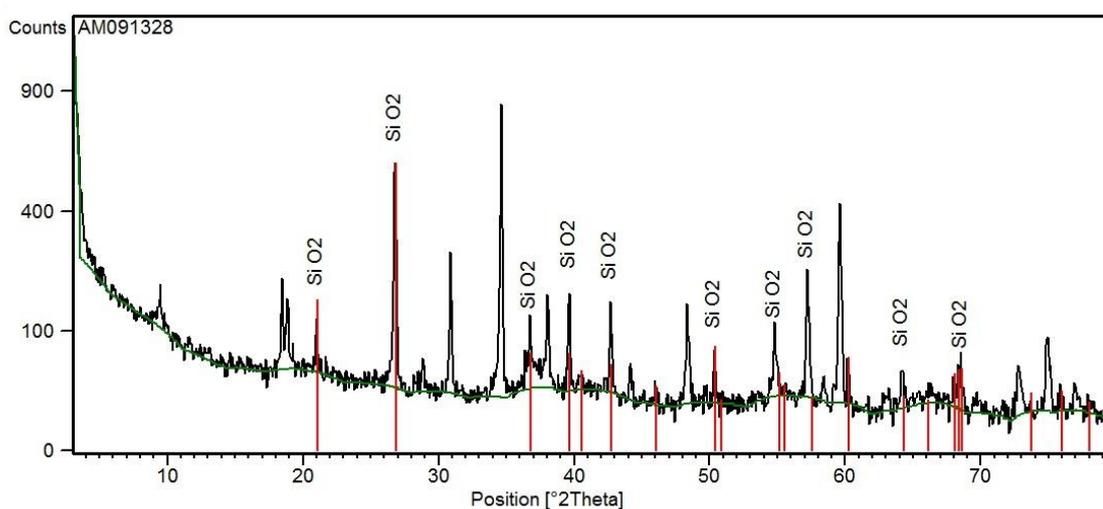


Figura 5-25 – Difratoograma da amostra FT04 com identificação dos picos do mineral quartzo.

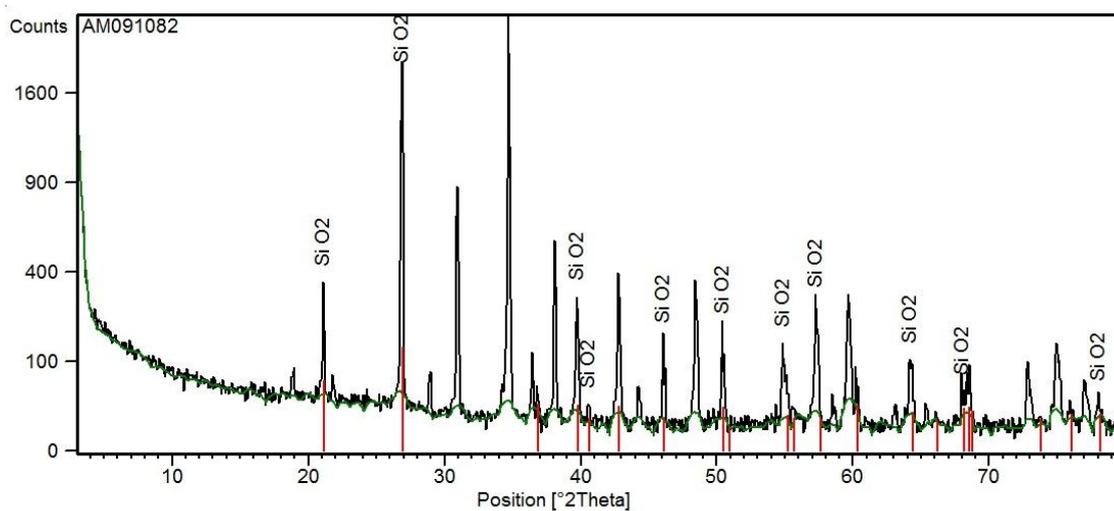


Figura 5-26 – Difratoograma da amostra FS04 com identificação dos picos do mineral quartzo.

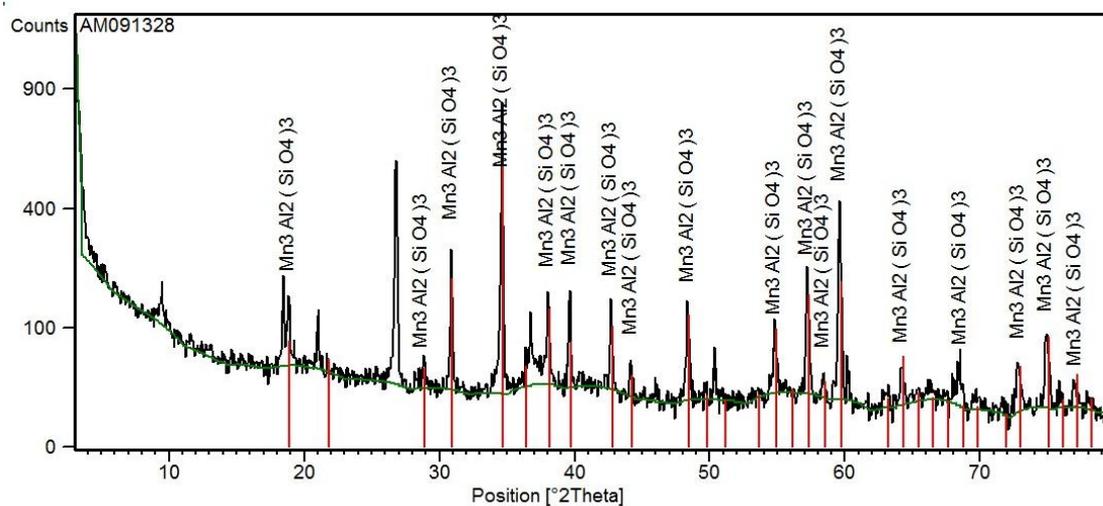


Figura 5-27 – Difratoograma da amostra FT04 com identificação dos picos do mineral spessartita.

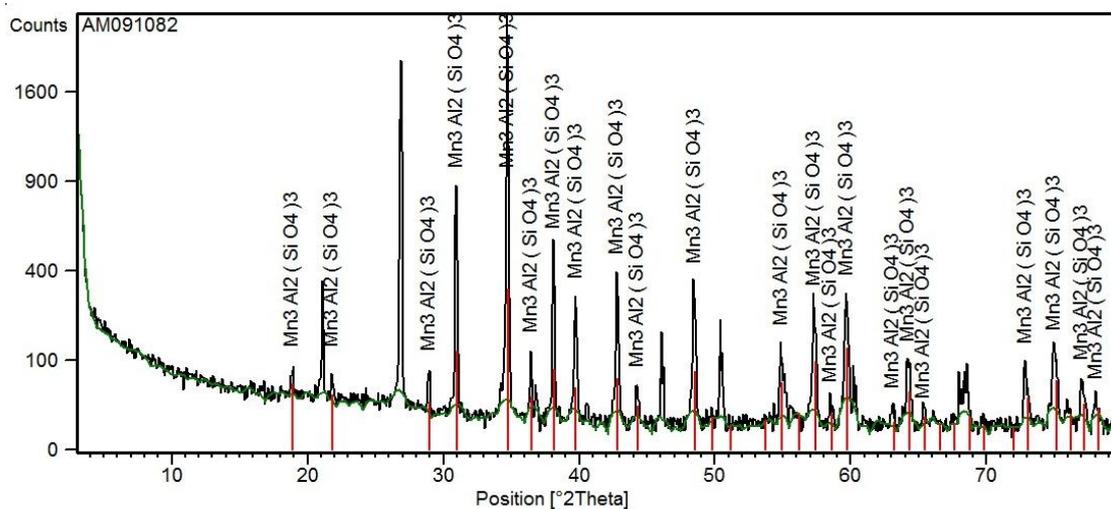


Figura 5-28 – Difratoograma da amostra FS04 com identificação dos picos do mineral spessartita.

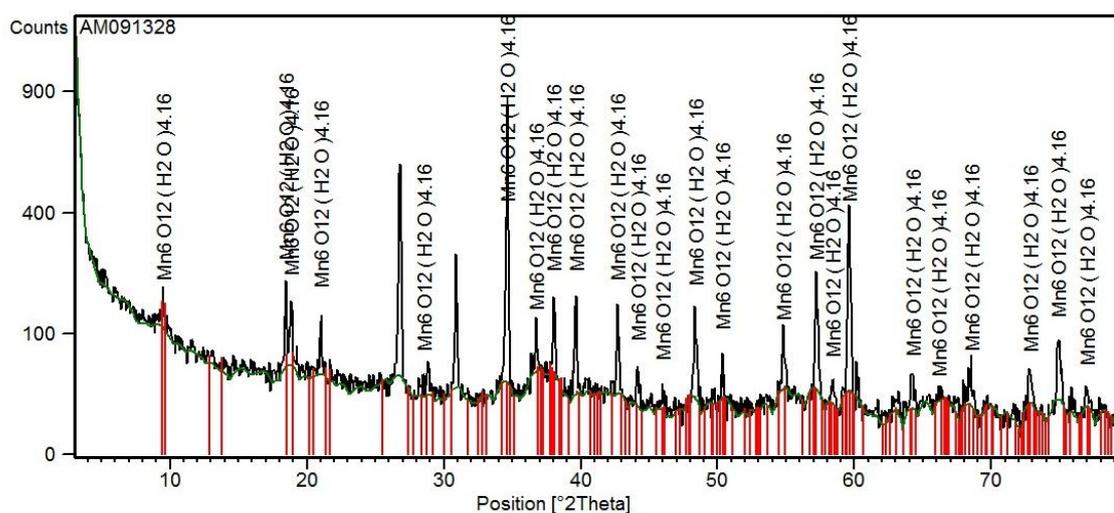


Figura 5-29 – Difratoograma da amostra FT04 com identificação dos picos do mineral todorokita.

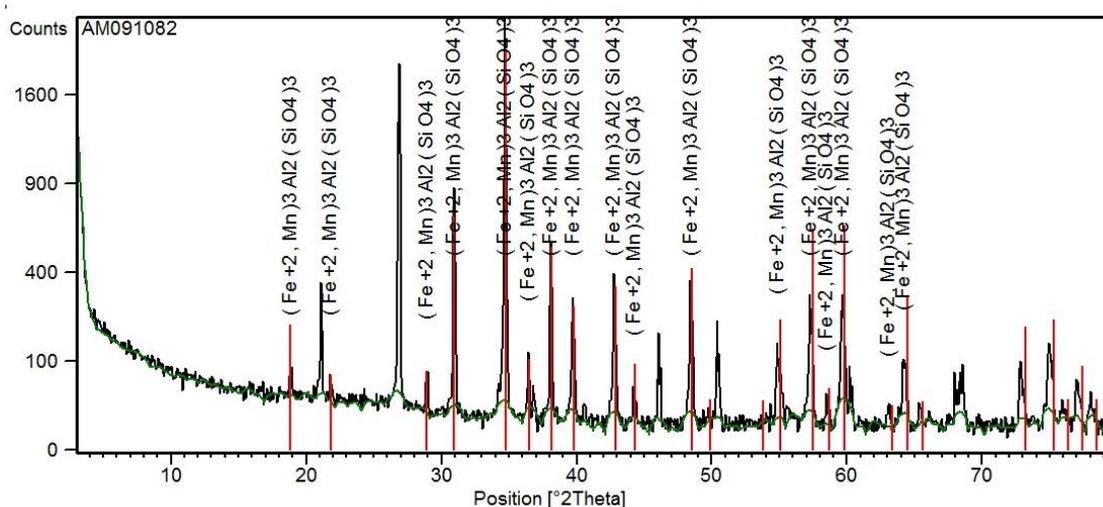


Figura 5-30 – Difratoograma da amostra FS04 com identificação dos picos do mineral almandita.

Na amostra 04 (Figura 5-25 a Figura 5-30) foi identificado, por meio da interpretação do difratograma, na fase silicatos o mineral almandita, além dos já relacionados para amostra 03.

Os resultados propostos nesta etapa não excluem a presença de outros minerais que possam ocorrer associados aos encontrados, uma vez que se percebe pela característica dos difratogramas que as amostras estudadas contêm minerais mal formados e/ou de baixa cristalinidade.

A remoção da fase óxido, conforme descrito em 4.1.4, permitiu uma melhor definição dos padrões de difração dos minerais de base silicatos, permitindo a

identificação com boa margem de acerto, da moscovita como constituinte na amostra 02 e a almandita como constituinte da amostra 04.

Esta concentração das fases formadas por silicatos pode ser evidenciada quando se compara o difratograma obtido para a amostra sem tratamento (amostra *in natura*, FT) e para a amostra tratada (fração silicato, FS).

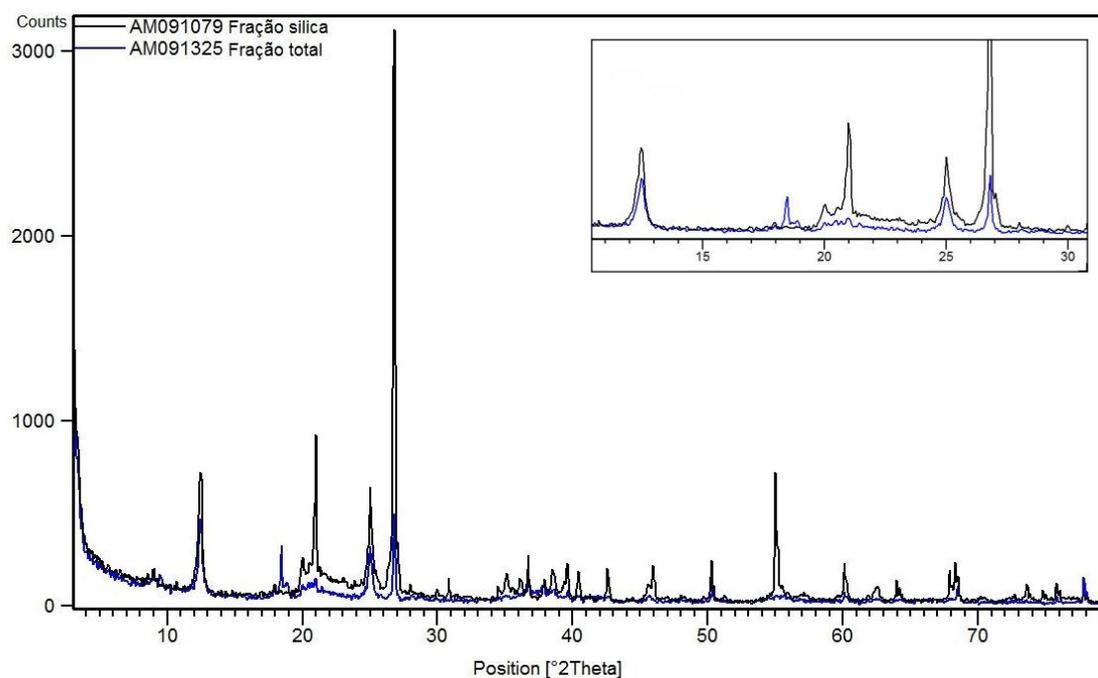


Figura 5-31 – Difratograma comparativo da amostra 01.

Observa-se na Figura 5-31 que após o tratamento com ácido (descrito em 4.1.4) ocorre uma melhor definição dos picos associados aos minerais de base silicato. O mesmo pode ser observado nas figuras 5-22, 5-23 e 5-24, onde o mesmo comportamento pode ser notado.

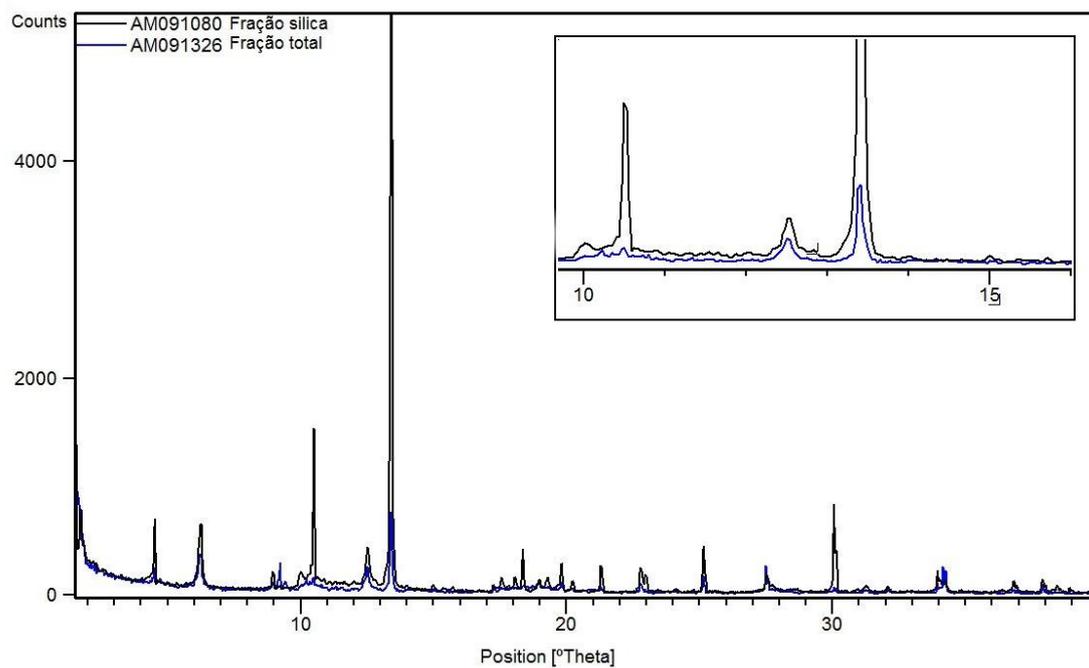


Figura 5-32 – Difratoograma comparativo da amostra 02.

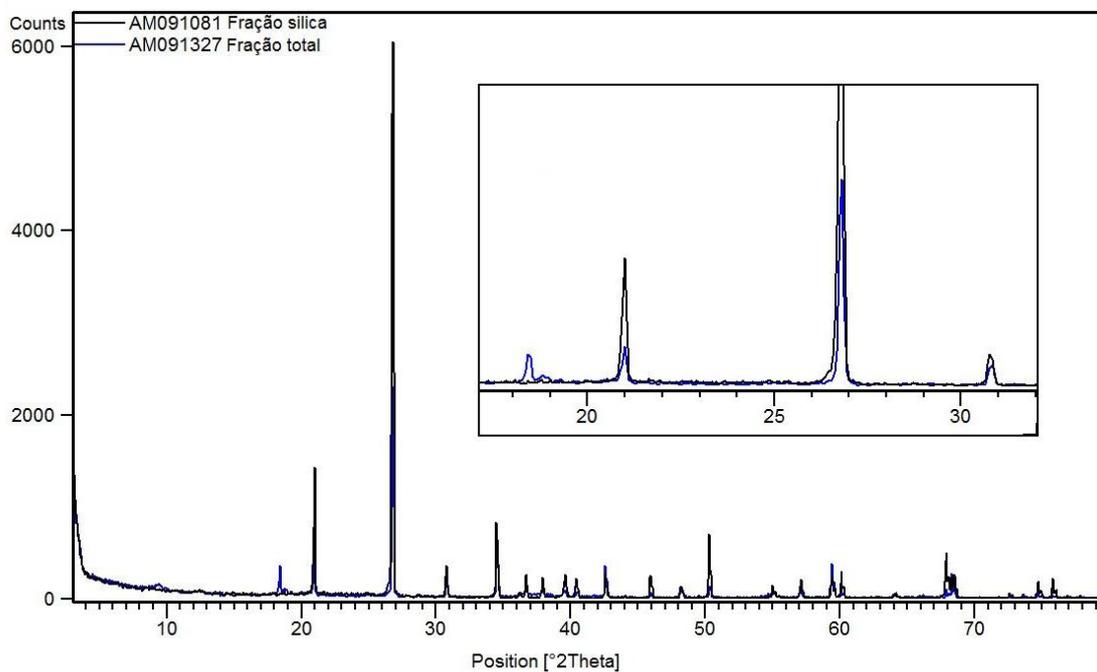


Figura 5-33 – Difratoograma comparativo da amostra 03.

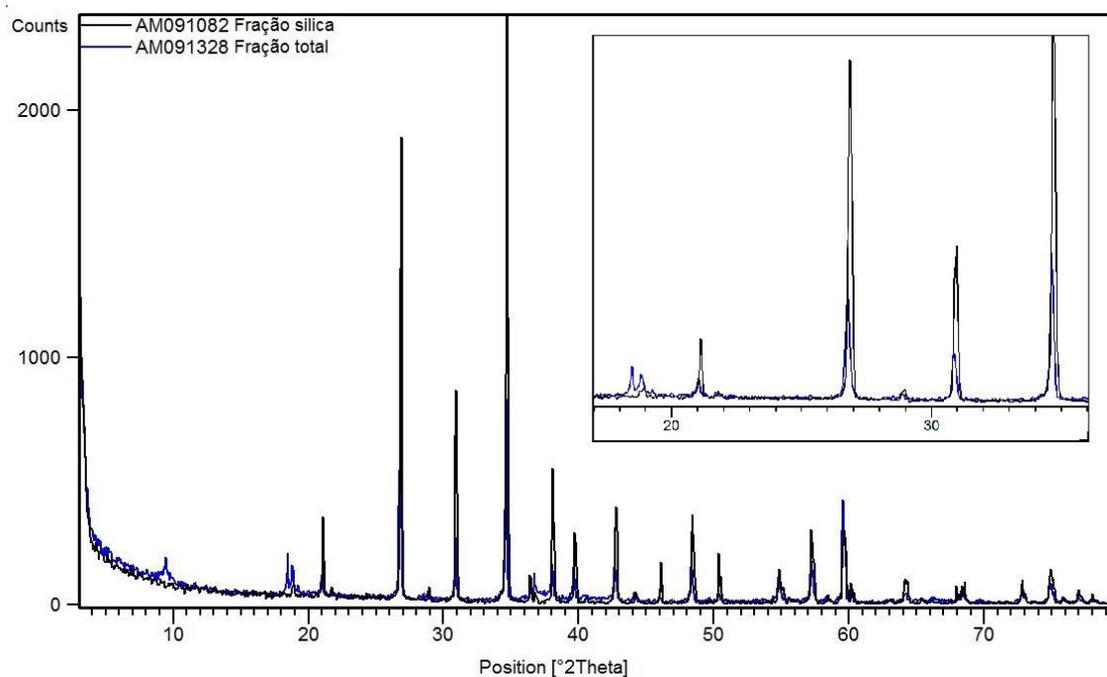


Figura 5-34 – Difratoograma comparativo da amostra 04.

#### 5.4.1 Amostras residuais

Durante o ataque exaustivo das amostras ([50]) observou-se a formação de um resíduo no fundo do béquer onde se processava o ataque. Este resíduo foi filtrado e foi realizada uma análise por difração de raios x para identificação da fase mineral que estava resistindo ao ataque.

A Figura 5-35, Figura 5-36 e Figura 5-37 mostram os difratogramas obtidos para estes resíduos com a fase mineral presente identificada. A amostra 04 não apresentou resíduo no primeiro ataque.

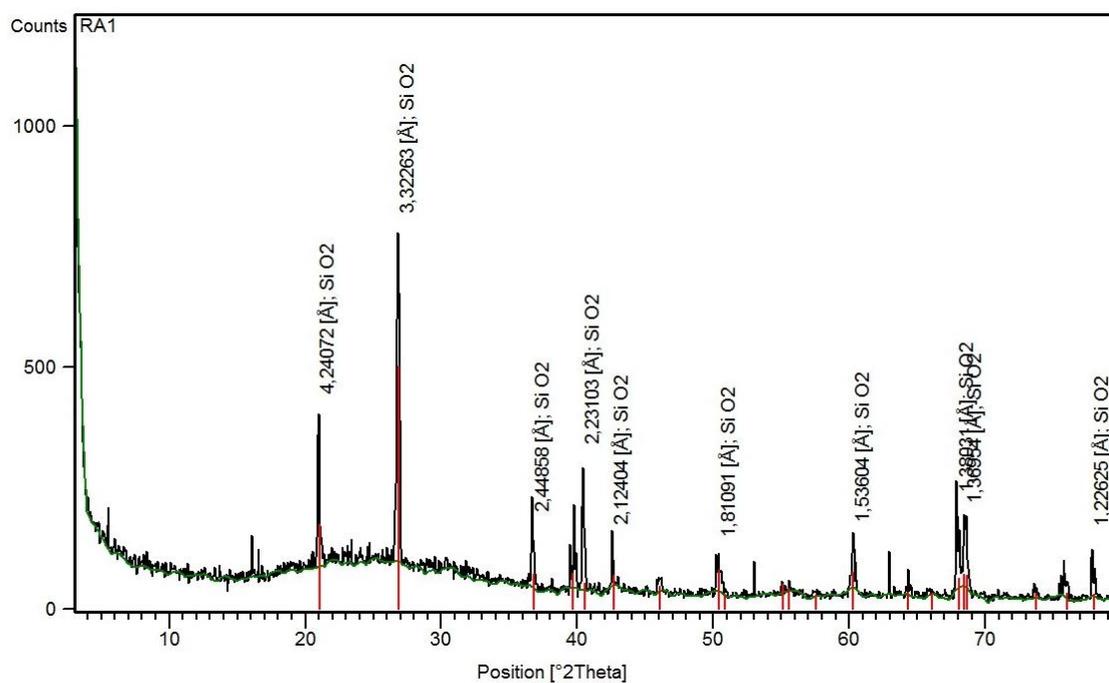


Figura 5-35 – Difratoograma do resíduo de ataque ácido da amostra 01.

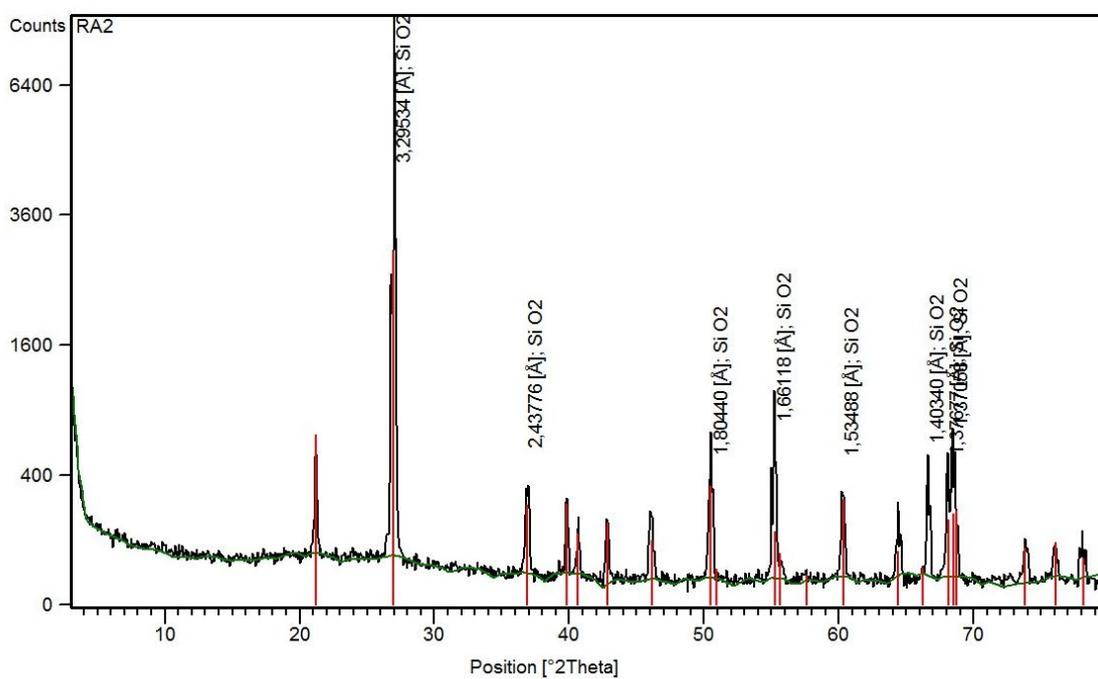


Figura 5-36 – Difratoograma do resíduo de ataque ácido da amostra 02.

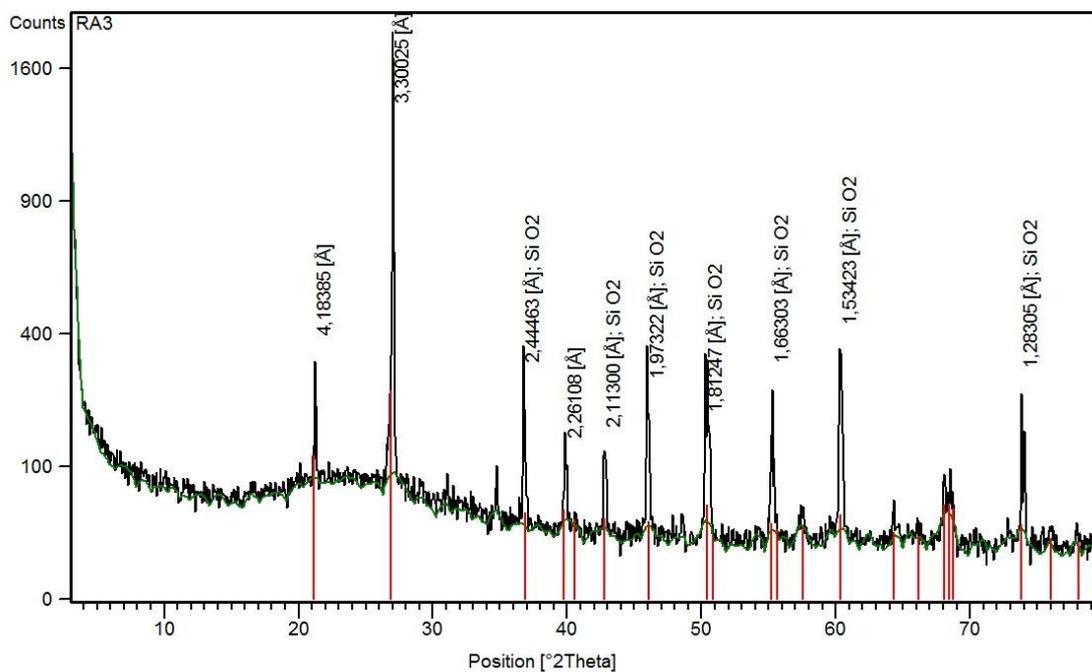


Figura 5-37 – Difratoograma do resíduo de ataque ácido da amostra 03.

A interpretação destes três difratogramas mostra a presença do mineral quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) nas 3 amostras, corroborando a interpretação inicial realizada nas amostras (apresentado em 4.1.4).

## 5.5 Área superficial específica

Esta análise foi realizada com o objetivo de se conhecer parte da microestrutura do material, identificando a presença significativa de poros e/ou fases minerais de tamanho muito pequeno e estimando-se sua abundância relativa. Os resultados são apresentados na Tabela 5.5.

Tabela 5.5 – Área superficial específica e densidade

<b>Amostra</b>	<b>Densidade (g.cm<sup>-3</sup>)</b>	<b>Área superficial específica (m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>)</b>
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

Observa-se 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.

## 5.6 Microscopia eletrônica de varredura

São apresentadas 07 imagens geradas no MEV (elétrons retroespalhados) com as áreas assinaladas onde o aparelho foi focado para a realização da microanálise por EDS.

Não foram analisadas as amostras da fração silicato, uma vez que o tratamento químico pode alterar o formato das partículas de modo que as imagens fornecidas não trariam informações relevantes a este respeito mais do que as amostras sem tratamento.

As amostras 03 e 04, devido ao estado em que foram fornecidas para este trabalho, demandariam um tratamento de redução granulométrica para esta análise, o que alteraria a forma que as partículas encontram-se na amostra, de modo a se perder um pouco da informação que elas trazem. Por este motivo não foram analisadas no MEV.

As amostras 01 e 02 foram analisadas *in natura*, sendo realizado apenas o recobrimento das mesmas com carbono para a geração das imagens e da microanálise.

As figuras obtidas são apresentadas com a escala de tamanho na parte de baixo da imagem e a análise química (por EDS) é apresentada à direita da imagem.

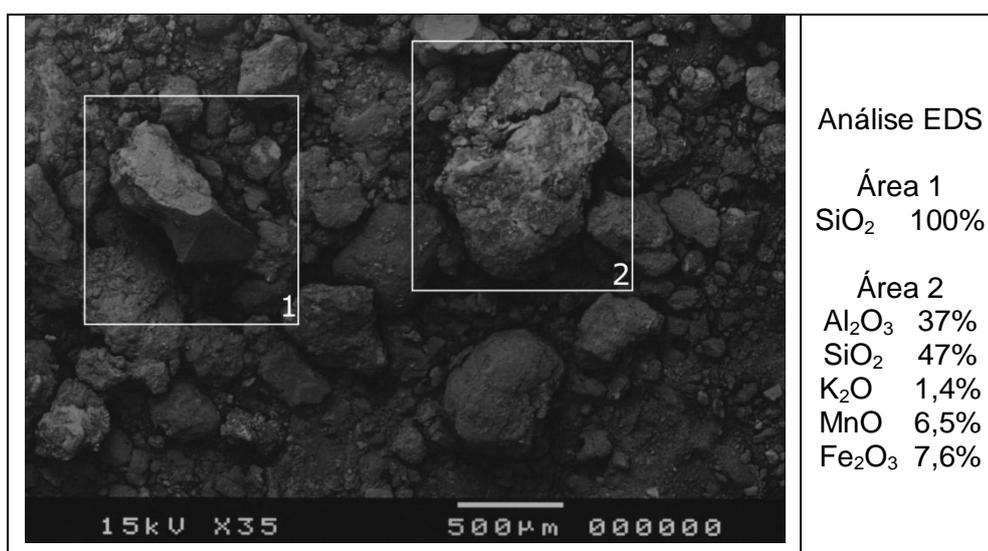


Figura 5-38 – Imagem gerada por MEV da amostra FT01.

Pode-se observar na Figura 5-38, 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. 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.



Figura 5-39 – Imagem gerada por MEV da amostra FT01.

Na Figura 5-39 pode-se observar partículas anédricas, com superfícies de fratura relativamente planas, como a que foi selecionada para análise; na parte de baixo, à esquerda da área selecionada, há uma partícula de formato lamelar. A partícula analisada compõe-se de óxido/hidróxido de manganês, com criptomelana minoritária, e algumas impurezas.

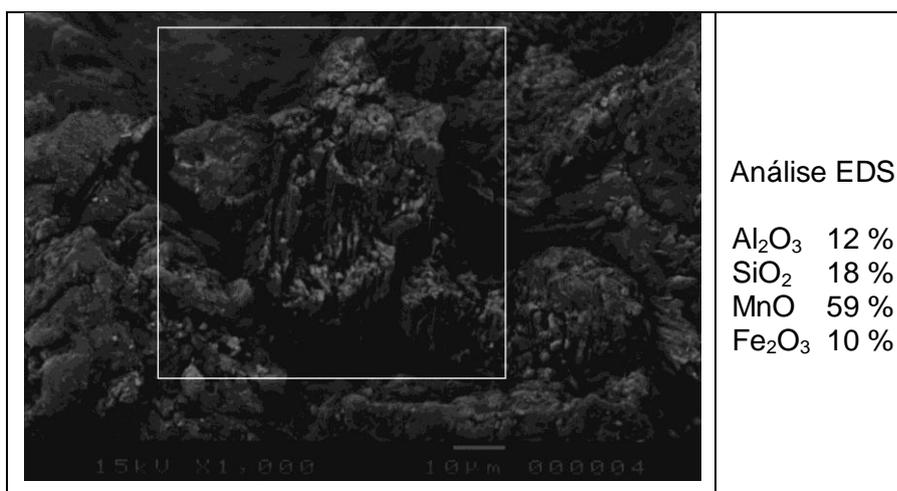


Figura 5-40 – Imagem gerada por MEV da amostra FT01.

Pode-se observar na Figura 5-40 partículas com trama botrioidal, típica de minerais secundários (intempéricos) de manganês. A microanálise permite concluir que se trata de um óxido/hidróxido impuro de manganês.

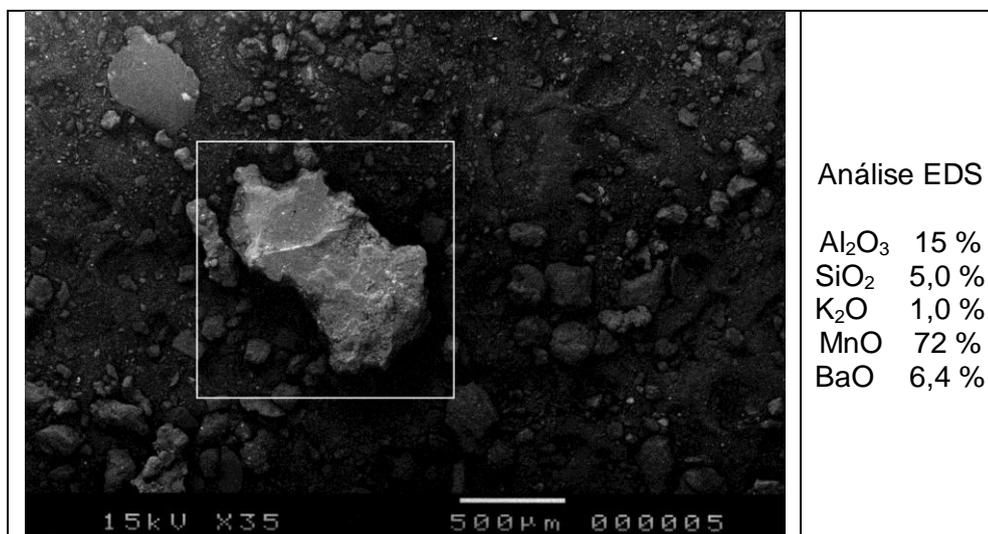


Figura 5-41 – Imagem gerada por MEV da amostra FT02.

Na Figura 5-41 pode-se observar a presença de partículas pequenas e anédricas. A partícula analisada é composta provavelmente de romanechita e/ou holandita, contendo inclusões de caulinita e gibbsita.

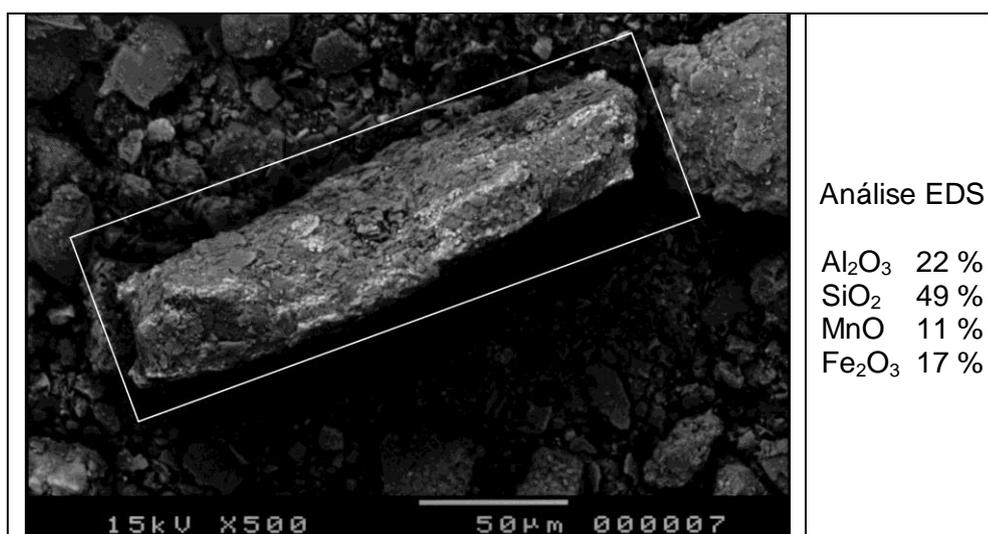


Figura 5-42 – Imagem gerada por MEV da amostra FT02.

Na Figura 5-42 observam-se várias partículas anédricas, algumas com superfícies aproximadamente planas (subédricas). A partícula assinalada tem forma alongada e

composição complexa, provavelmente constituindo-se de quartzo, caulinita e óxidos/hidróxidos de ferro e manganês; ela também mostra alguns poros muito pequenos.

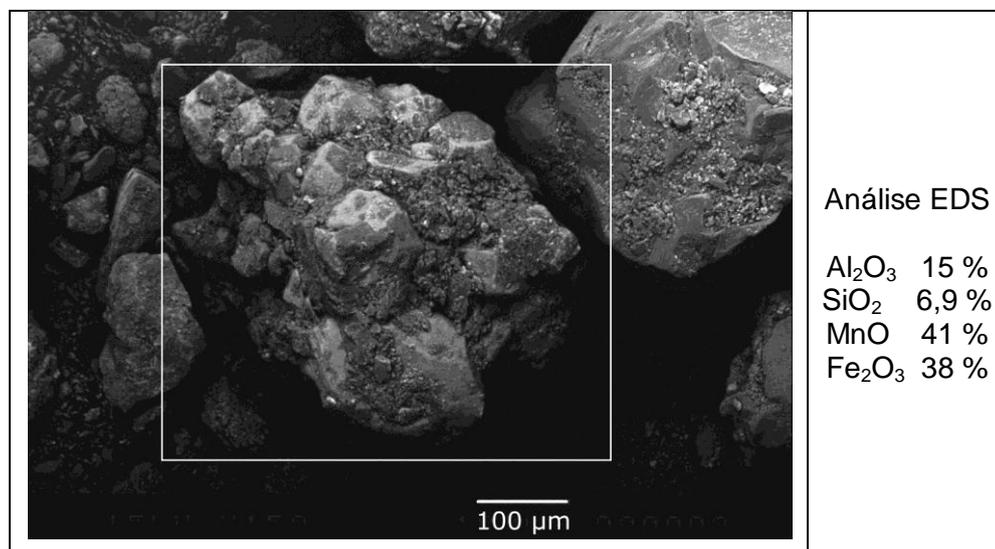


Figura 5-43 – Imagem gerada por MEV da amostra FT02.

Na Figura 5-43 pode-se observar um aglomerado de pequenos grãos subbétricos formando uma partícula. Provavelmente, os cristais subbétricos são espessartita e hematita e o material terroso é formado por gibbsita e óxidos/hidróxidos de manganês.

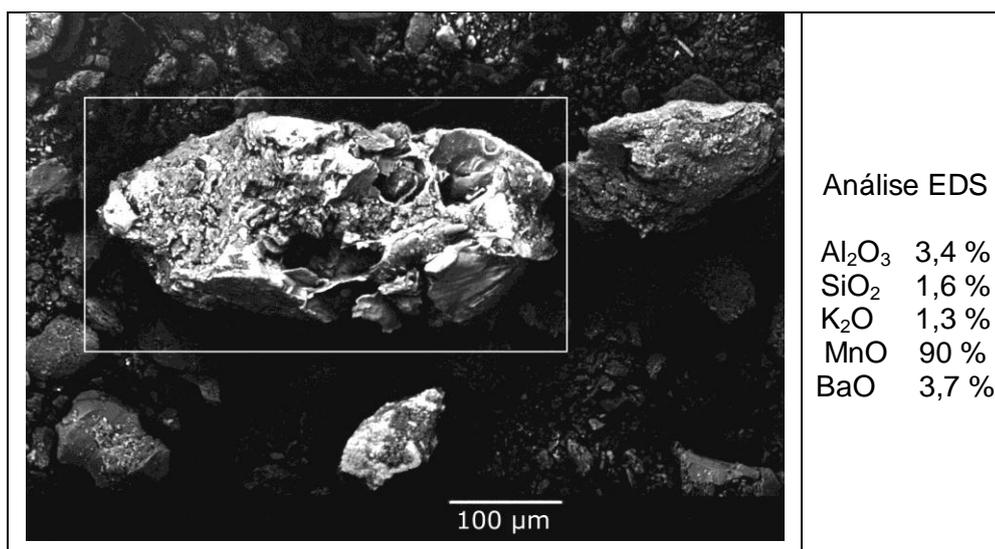


Figura 5-44 – Imagem gerada por MEV da amostra FT02.

Na Figura 5-44 observa-se partícula anédrica, com alguns poros e composição complexa. Provavelmente, os componentes são óxidos/hidróxidos de manganês, inclusive alguma criptomelana; as partes mais claras, devidas ao bário, indicam ocorrência de romanechita e/ou holandita.

## 5.7 Termogravimetria

A análise termogravimétrica foi realizada com o intuito de observar o comportamento do material durante o aquecimento para verificar se o mesmo era compatível com as fases minerais (hidratadas ou não) identificadas por DRX.

Os gráficos obtidos são apresentados para cada amostra com sobreposição dos dados obtidos para a fração total (FT) e para a fração silicato (FS), de modo a se poder comparar mais facilmente o comportamento do material durante a análise.

Na Figura 5-45 são apresentados os dados obtidos para a amostra 01. Pode-se observar para a fração total a ocorrência de dois eventos onde ocorre perda significativa de massa. Uma em cerca de 254 °C e outra em 498 °C. A mesma perda de massa a 498 °C pode ser observada para a fração silicato desta amostra. Este fato é um forte indicativo que o fenômeno observado a 498 °C seja devido aos silicatos presente na amostra e o fenômeno a 254 °C seja causado pelos minerais da fase óxido, uma vez que não é observada perda de massa a esta temperatura para a fase silicato.

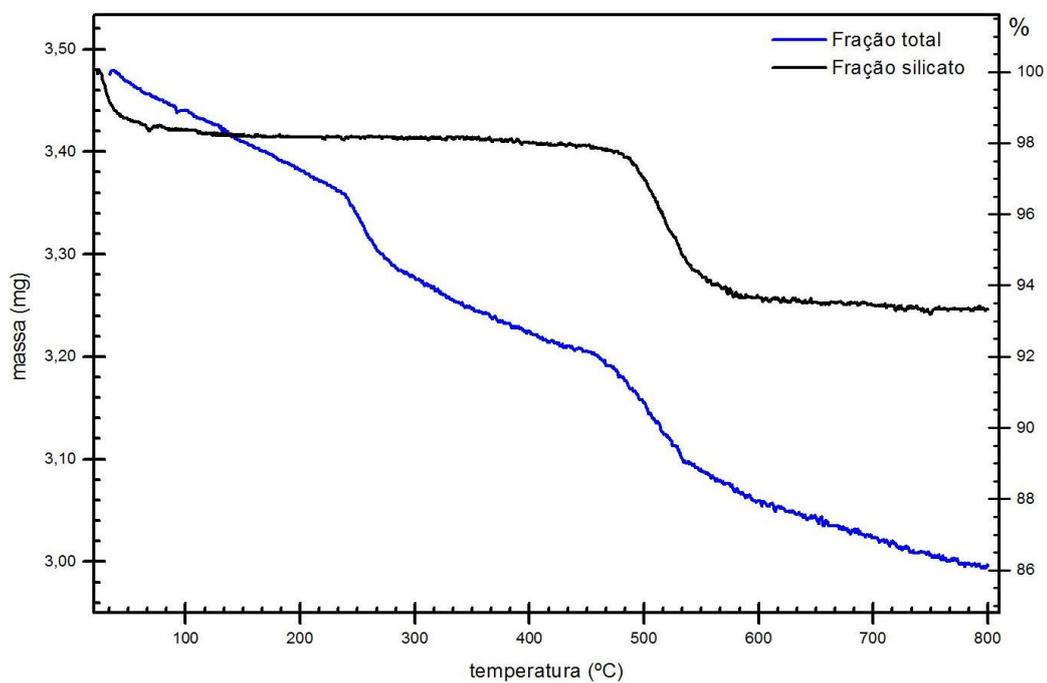


Figura 5-45 – Curvas termogravimétricas para amostra 01.

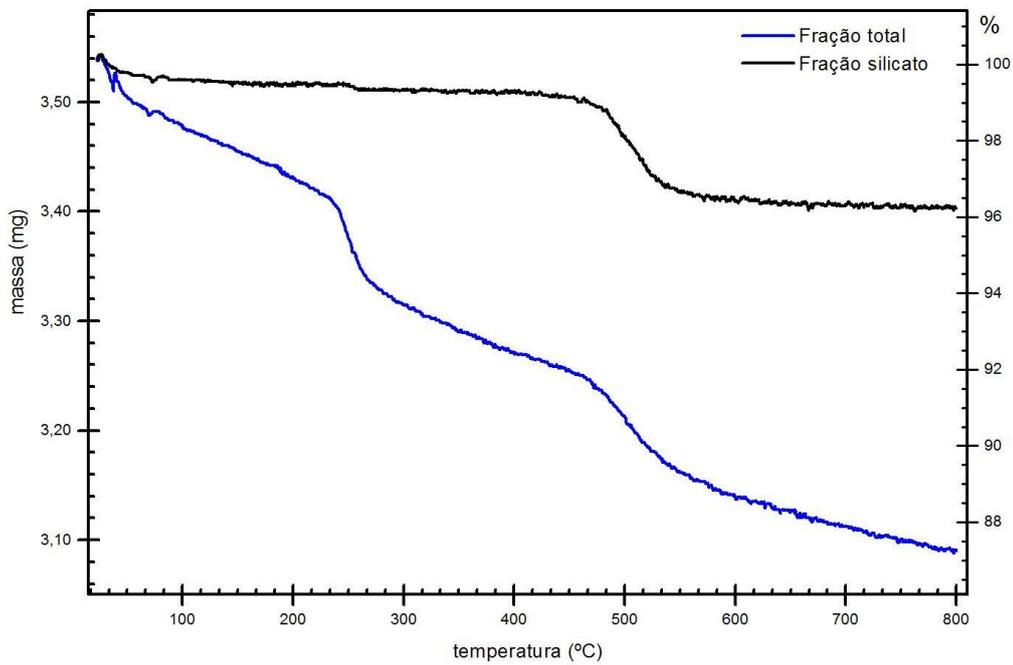
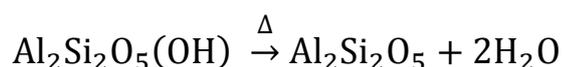


Figura 5-46 – Curvas termogravimétricas para amostra 02.

A amostra 02 apresenta um comportamento semelhante à amostra 01 conforme pode ser observado na Figura 5-46.

A perda de massa observada a cerca de 498 °C nas amostras 01 e 02 é compatível com a presença da caulinita, uma vez que este mineral pode apresentar, conforme literatura ([15][30]), uma perda de água estrutural na faixa de temperatura de 450 a 500 °C, conforme exemplificado na Equação 5.



Equação 5 – Transformação térmica da caulinita em metacaulinita.

O fenômeno observado a cerca de 250 °C nas duas amostras não é observado na fração silicato, indicando que este fenômeno de perda de massa não está relacionado com as fases de minerais de silício e alumínio. Uma observação do Quadro 5-1 mostra que este fenômeno não deva ser associado aos hidróxidos com maior possibilidade de ocorrer nas amostras estudadas (hidróxidos de ferro, alumínio e manganês) uma vez que a temperatura em que a perda de água ocorre nestes minerais é mais elevada do que observado nas amostras.

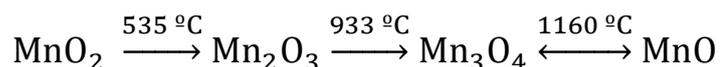
Quadro 5-1 – Temperatura de perda de água para alguns hidróxidos selecionados [16]		
Mineral	Fórmula	Temperatura (°C)
Goethita	$\gamma\text{-FeOOH}$	411
Gibbsita	$\gamma\text{-Al(OH)}_3$	340
Boehmita	$\gamma\text{-AlOOH}$	545
Diásporo	$\alpha\text{-FeOOH}$	572
Bayerita	$\alpha\text{-Al(OH)}_3$	325
Manganita	$\gamma\text{-MnOOH}$	370
Limonita	$(\text{Fe}_2\text{O}_3 \times \text{H}_2\text{O})$	340

A melhor proposição para o fenômeno observado a cerca de 250 °C seria o da perda de água de hidratação da todorokita ( $\text{Mn}_6\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_{4.16}$ ), identificada nestas duas amostras.

As amostras 03 e 04 apresentam um comportamento diferente do observado para as amostras 01 e 02, conforme observa-se na Figura 5-47 e na Figura 5-48. Estas duas amostras não apresentam nenhum salto brusco de temperatura, indicando,

quando comparado com as amostras 02 e 03 a ausência de pelo menos silicatos hidratados em quantidade apreciável em sua composição.

Porém, é comum nas 4 amostras a perda constante de massa quando analisa-se apenas a fração total das amostras. Na literatura [32] é descrita a transformação de  $\text{MnO}_2$  a  $\text{MnO}$ , segundo a seguinte equação:



Equação 6 – Transformação térmica do  $\text{MnO}_2$  a  $\text{MnO}$ .

Esta transformação é descrita como gradual, sem grandes saltos observáveis. Nos testes descritos, esta reação se desenvolveu em atmosfera oxidante.

Apesar do mineral de manganês, de base óxido, identificado seja a todorokita ( $\text{Mn}_6\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_{4.16}$ ), a semelhança na constituição entre os dois minerais leva a considerar que durante o aquecimento a todorokita se comporte de maneira análoga à pirolusita (ou nsutita a depender do estado de agregação/cristalização).

Além dessa possibilidade, a perda gradual de água na rede cristalina dos óxidos hidratados/hidróxidos mal cristalizados presentes na amostra poderia também ser a responsável por esta perda de massa. Uma rede cristalina mal formada não permitiria a liberação desta água em um único evento, mas sim ao longo do tempo de aquecimento. Pode-se observar na Figura 5-47 que ocorre uma pequena inflexão no intervalo de aquecimento entre 250 e 280 °C, semelhante ao observado na Figura 5-45 e na Figura 5-46 para a fração total da amostra 03. Este comportamento pode ser interpretado como uma semelhança entre as fases minerais de óxidos/hidróxidos destas 3 amostras.

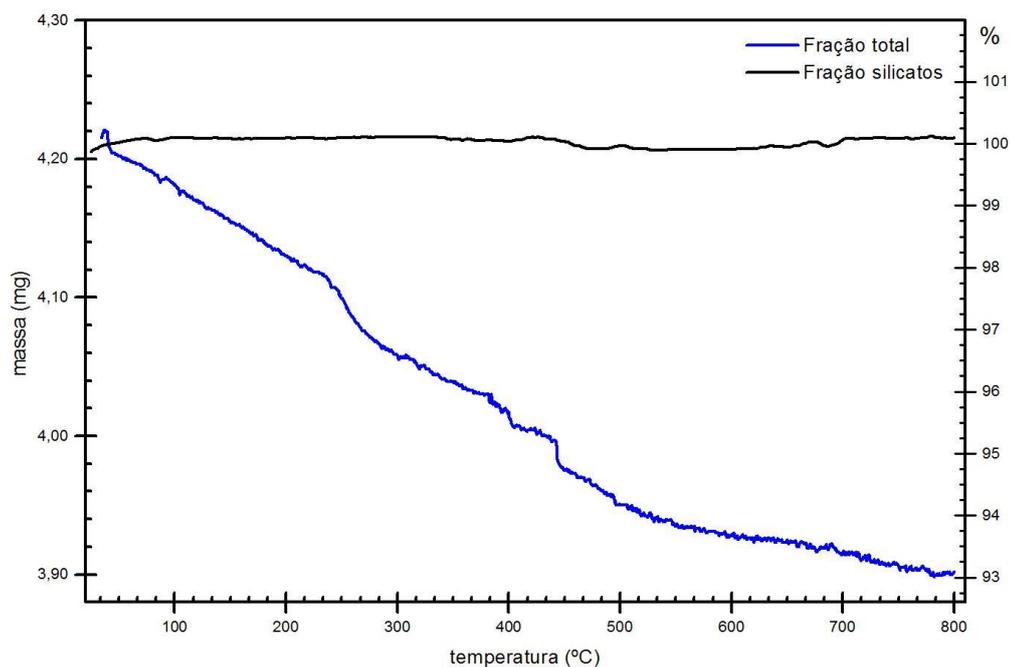


Figura 5-47 – Curvas termogravimétricas para amostra 03.

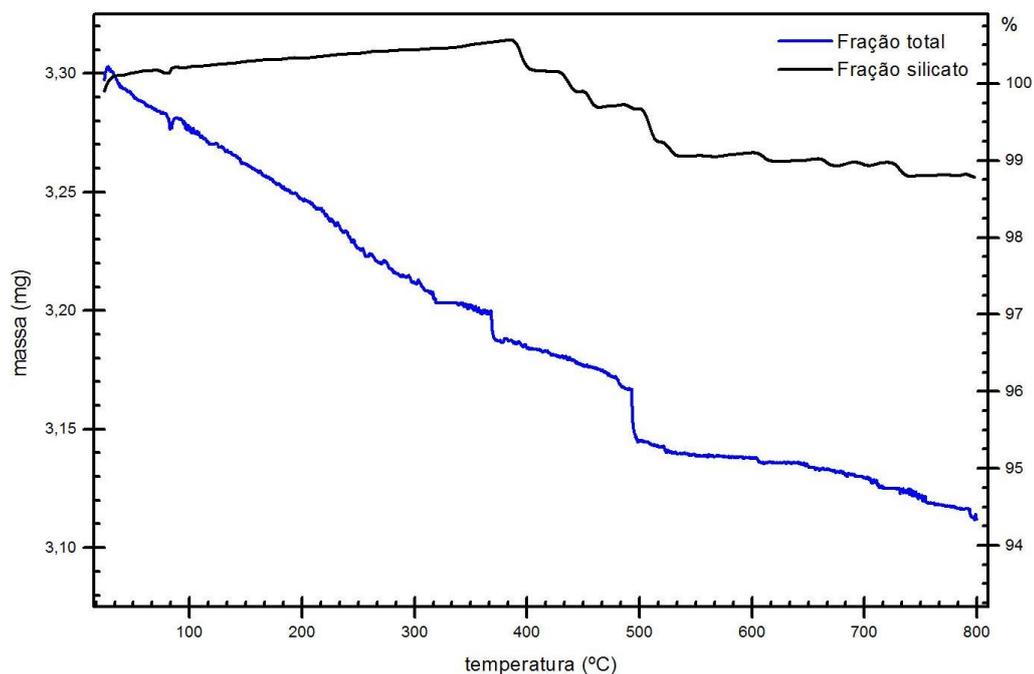


Figura 5-48 – Curvas termogravimétricas para amostra 04.

A amostra 04 apresenta um comportamento anômalo na curva de aquecimento da fração silicatos. Até cerca de 400 °C a amostra ganha massa (em pequena quantidade, aproximadamente 0,6 %) para depois perder cerca de 1% de massa em relação a massa empregada no teste. Próximo a 500 °C ocorre um fenômeno de perda de

massa discreto, mas perceptível tanto no gráfico da fração silicato quanto no gráfico da fração total. Pode-se especular que este fenômeno esteja ligado a uma fase mineral (de base silicato) pouco hidratada (inferido pela extensão do fenômeno observado) que não foi claramente identificada na difração de raios -X.

Os valores para a perda de massa na análise termogravimétrica de cada amostra podem ser conferidos na Tabela 5.6.

Tabela 5.6 – Variação de massa das amostras durante análise termogravimétrica

<b>Amostra</b>	<b>Variação de massa (%)</b>
FT01	13,81
FT02	12,66
FT03	7,43
FT04	5,62
FS01	6,62
FS02	3,45
FS03	0,10
FS04	0,83

Quando se compara os valores experimentais para a perda de massa durante a realização da análise térmica com aqueles obtidos para a perda ao fogo, das amostras *in natura* (fração total) pode-se perceber que as variações encontram-se na mesma ordem de grandeza.

Tabela 5.7 – Comparativo análise térmica x perda ao fogo fração total

<b>Amostra</b>	<b>Variação de massa (%)</b>	
	<b>Análise térmica</b>	<b>Perda ao fogo</b>
FT01	13,81	14,77
FT02	12,66	13,76
FT03	7,43	7,88
FT04	5,62	6,60

Devido às condições diferenciadas dos dois testes, e à tendência de maior perda de massa no teste de perda ao fogo em relação à análise térmica, pode-se inferir a ausência de fases oxidáveis em grande extensão nas amostras. Caso fases oxidáveis estivessem presentes (como a magnetita,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , ou jacobsita,  $(\text{Mn,Fe})_3\text{O}_4$ ) em quantidade apreciável, seria de se esperar a tendência de aumento de massa no momento da realização da perda ao fogo, ou uma perda de massa menor neste teste em relação à análise térmica, que foi realizado em atmosfera inerte. O mesmo pode

ser observado quando se compara os resultados obtidos (Tabela 5.8) para a fração silicato das mesmas amostras.

Tabela 5.8 – Comparativo análise térmica x perda ao fogo fração silicato

Amostra	Variação de massa (%)	
	Análise térmica	Perda ao fogo
FS01	6,62	6,91
FS02	3,45	4,47
FS03	0,10	0,84
FS04	0,83	1,12

## 5.8 Espectrometria de Infravermelho

Na Figura 5-49, Figura 5-50, Figura 5-51 e Figura 5-52 podem-se observar os espectros de transmitância de infravermelho das amostras 01 a 04. Os espectros foram agrupados pela identificação da amostra (Tabela 4.1), de forma a poder se efetuar uma melhor comparação entre aquele obtido para a fração total e aquele obtido para a fração silicato.

Para melhor a visualização dos espectros, junto ao espectro completo foi realizada uma separação em suas partes no comprimento de onda  $2.000\text{ cm}^{-1}$ .

Pode-se observar nos espectros, tanto nos espectros de fração total quanto nos de fração silicato das 4 amostras, uma banda proeminente a cerca de  $1090\text{ cm}^{-1}$  ( $900$  a  $1150\text{ cm}^{-1}$ ), que corresponde ao mineral quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), outras raias do quartzo ocorrem entre  $450$  e  $800\text{ cm}^{-1}$ .

As amostras 01 e 02 mostram também raias nítidas atribuídas à caulinita, principalmente aquela a  $915\text{ cm}^{-1}$ ; as outras bandas deste argilomineral aparecem entre  $425$  e  $1120\text{ cm}^{-1}$  e também o grupo de raias agudas entre  $3620$  e  $3700\text{ cm}^{-1}$ , atribuídas às vibrações axiais das hidroxilas de sua rede cristalina. Estes picos não são observados nas mostras 03 e 04 (Figura 5-51 e Figura 5-52), indicando que os silicatos presentes nestas amostras são de natureza diferente (no caso não hidratado) do das amostras 01 e 02.

As amostras 03 e 04 apresentam também evidências da presença da granada espessartita; contudo, as bandas desta e de outras granadas pouco se distinguem das do quartzo, que é o silicato dominante.

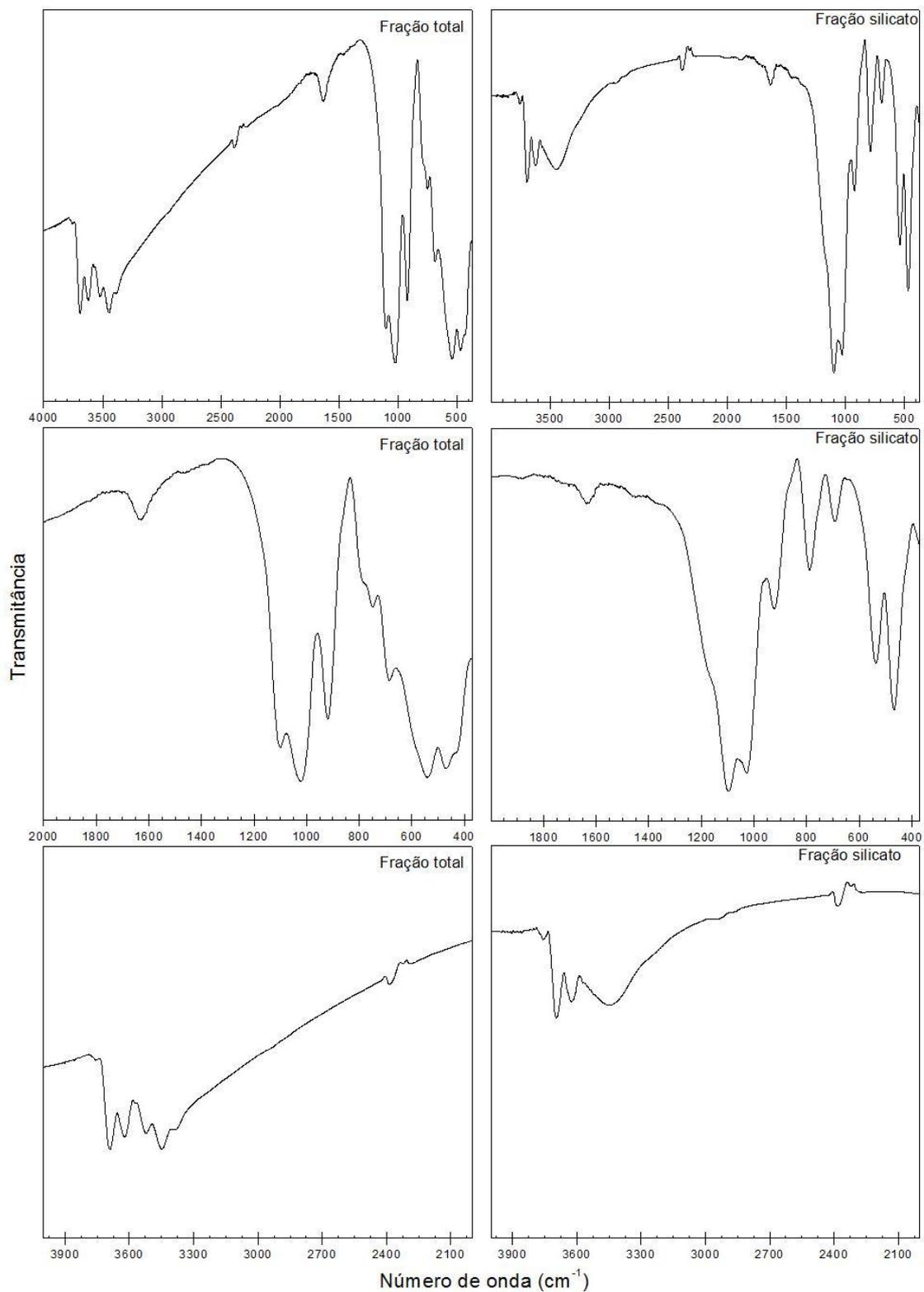


Figura 5-49 – Espectro na região do infravermelho para a amostra 01.

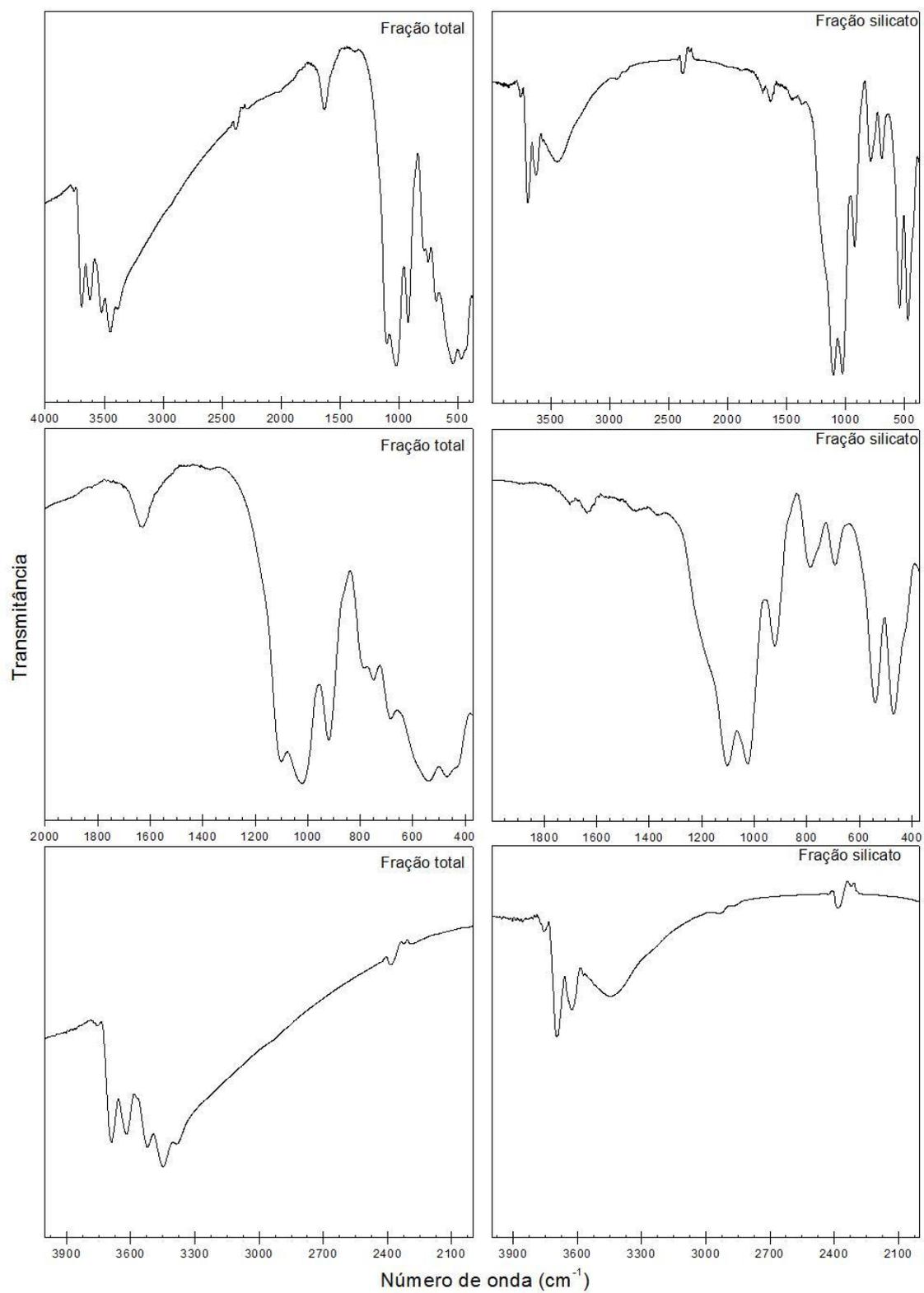


Figura 5-50 – Espectro na região do infravermelho para a amostra O2.

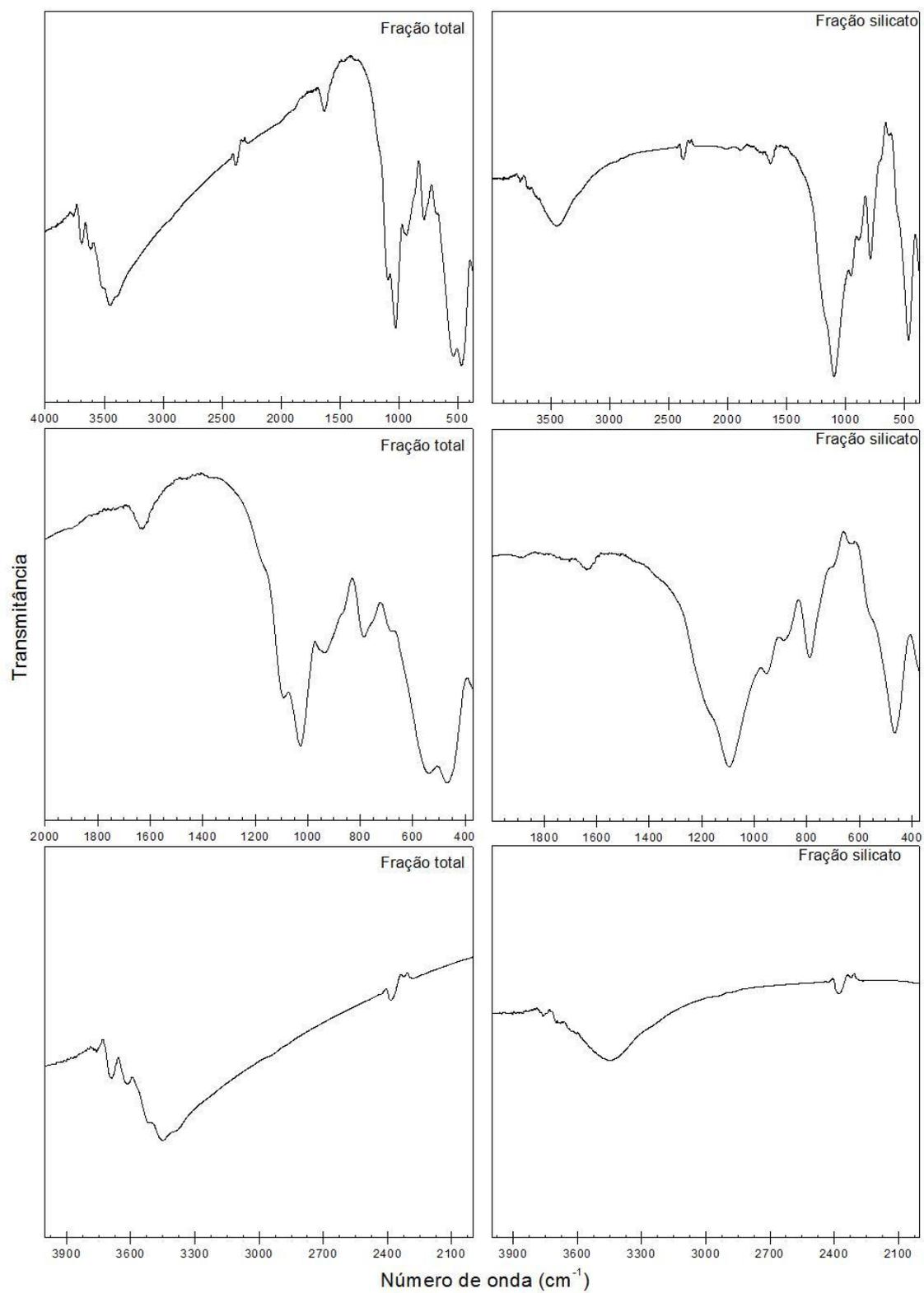


Figura 5-51 – Espectro na região do infravermelho para a amostra 03.

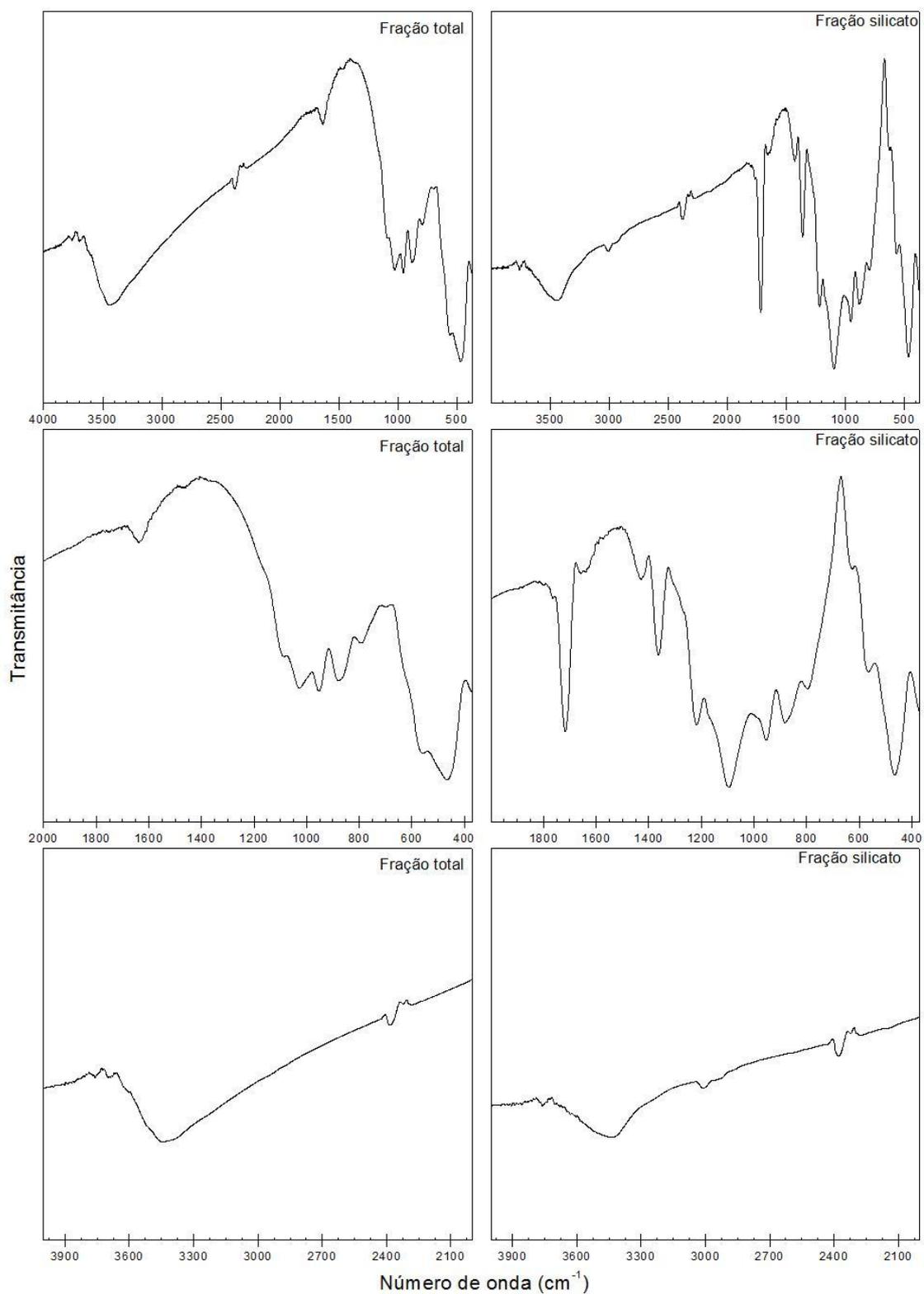


Figura 5-52 – Espectro na região do infravermelho para a amostra 04.

O mineral intempérico de manganês majoritário foi identificado por DRX como todorokita. Os espectros de infravermelho não permitem confirmar totalmente este mineral, mas são consistentes em evidenciar um mineral, pelo menos, similar, como um óxido de manganês hidratado. Há raias provavelmente devidas a este mineral na região entre 400 e 800  $\text{cm}^{-1}$ , (vibrações de estiramento da ligação Mn-O) mas são pouco diagnósticas e sofrem intensa interferência das bandas dos silicatos. Contudo, as raias devidas à água e/ou à hidroxila estão nítidas entre 3.300 e 3.550  $\text{cm}^{-1}$ , (Figuras 5-49 e 5-50) e não se confundem com aquelas da caulinita, situadas em números de onda maiores.

Da interpretação dos espectros de infravermelho pode-se inferir a presença dos minerais listados Tabela 5.9.

Tabela 5.9 – Fases minerais evidenciadas por espectrometria de infravermelho

<b>Amostra</b>	<b>Fase mineral identificada</b>
FT01	Quartzo Caulinita Óxido de manganês hidratado
FS01	Quartzo Caulinita
FT02	Quartzo Caulinita Óxido de manganês hidratado
FS02	Quartzo Caulinita
FT03	Quartzo Espessartita Óxido de manganês hidratado
FS03	Quartzo Espessartita
FT04	Quartzo Espessartita Óxido de manganês pouco hidratado ou anidro
FS04	Quartzo Espessartita Almandita

## 6 Conclusão

As amostras estudadas são bons exemplos da diversidade de mineralizações de manganês que podem ser encontradas no território brasileiro.

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 não são observadas fases hidratadas em grande escala nestas amostras.

A ausência de minerais carbonatados, como a rodocrosita ( $\text{MnCO}_3$ ) não auxilia a determinar a origem marinha da rocha original, porém, a geologia local, de formação sedimentar, com forte indícios de deposição de minerais em ambiente lacustre de baixa profundidade, como ocorrência esparsa de vulcanismo, encaminha a conclusão no sentido de que as amostras estudadas são resultados de alterações da rocha original (metamorfismo), reforçado pela presença dos minerais espessartita e quartzo.

A análise química fornece bons indícios dos minerais presentes nas amostras, uma vez que a observação atenta dos resultados dispostos na Tabela 5.2 mostra, no caso das amostras 01 e 02, a predominância exclusiva do manganês na fase óxido e nas amostras 03 e 04 a sua distribuição entre os minerais de base óxido e os minerais de base silicato, sendo na forma principal de espessartita no caso dos silicatos.

Os teores de bário (baixo) e lítio (muito baixo) permitem inferir que a presença dos minerais litioforita  $[(\text{Li},\text{Al})\text{MnO}_2(\text{OH})]$  e holandita  $[\text{Ba}(\text{Mn}^{4+},\text{Mn}^{2+})_8\text{O}_{16}]$  e/ou romanechita  $(\text{Ba}, \text{Mn}^{2+})_3(\text{O},\text{OH})_6\text{Mn}_{18}\text{O}_{16}$ , é de pouca expressão nestas amostras.

A variação dos teores de Na, K, Mg e Ca e Al 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.

Os minerais hidratados identificados pela difração de raios-X são confirmados pelo cruzamento dos resultados da perda ao fogo e espectrometria de infravermelho com a análise termogravimétrica. Nesta última, em relação às amostras 01 e 02, é

facilmente identificada a presença da caulinita pela inflexão na curva gravimétrica a cerca de 498 °C. Já nas amostras 03 e 04 a perda ao fogo e a análise térmica corroboram a identificação de fases não hidratadas, ou hidratada em baixa extensão, nestas amostras.

A espectrometria de infravermelho corrobora as identificações efetuadas para as fases minerais hidratadas e não hidratadas nas amostras de 01 a 04. Apesar da sobreposição de bandas nos espectros, o comportamento geral das amostras quando submetidas a esta técnica permitiu a identificação segura da presença de fases hidratadas e hidroxiladas (como exemplo a caulinita nas amostras 01 e 02). Também foi evidenciada a presença de um óxido de manganês hidratado, nas amostras 01 e 02, consistente com a todorokita identificada por difração de raios-X.

Os valores encontrados para a área superficial específica auxiliam na interpretação da origem das amostras, pois os valores relativamente elevados e distribuídos na mesma ordem de grandeza entre as fases das amostras 01 e 02 podem ser entendidos como sendo resultado do estado de alteração avançado apresentado pelas amostras. A rocha original ao ser dissolvida e ter solubilizado seus componentes, pode apresentar poros e causar a gênese dos minerais secundários, que em geral têm tamanhos muito pequenos, com baixo nível de cristalinidade, de forma semelhante às argilas.

Na amostra 03 e 04 os valores diferenciados entre as fases podem ser interpretados como um caso de alteração inicial da rocha. O silicato ainda se apresenta como unidades compactas, de tamanho de grãos relativamente grande e/ou pouca presença de poros, e a fase óxido teria estruturas menores, em função da remoção das estruturas originais da rocha-mãe.

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-ia 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.

Nas amostras estudadas, pode-se concluir com alto grau de confiança que os constituintes minerais majoritários são aqueles apresentados na Tabela 6.1.

Tabela 6.1 – Fases minerais presentes nas amostras estudadas

Amostra	Fase mineral identificada	Fórmula química
01	Quartzo Caulinita Todorokita	$\text{SiO}_2$ $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_2(\text{OH})_4$ $\text{Mn}_6\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_{4,16}$
02	Quartzo Caulinita Todorokita Moscovita	$\text{SiO}_2$ $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_2(\text{OH})_4$ $\text{Mn}_6\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_{4,16}$ $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$
03	Quartzo Espessartita Todorokita	$\text{SiO}_2$ $\text{Mn}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ $\text{Mn}_6\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_{4,16}$
04	Quartzo Espessartita Todorokita Almandita	$\text{SiO}_2$ $\text{Mn}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ $\text{Mn}_6\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_{4,16}$ $(\text{Fe}^{+2},\text{Mn})_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$

Com base nos dados obtidos neste trabalho em conjunto com os conhecimentos adquiridos durante a sua execução, pode-se afirmar que além dos minerais citados na Tabela 6.1 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  $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ , por exemplo, pode estar presente em função da degradação da caulinita.

## **7 Destinação dos resíduos gerados**

Todos os papéis gerados durante a realização deste trabalho foram encaminhados para o reuso ou reciclagem nas instalações da Escola de Engenharia da UFMG.

Os restos de amostra foram acondicionados e identificados aguardando todo o término deste trabalho para serem encaminhados ao local original de coleta, visando a diminuição do impacto causado por seu descarte.

As soluções geradas tiveram o pH acertado para o valor entre 8,0 e 9,0 e foram descartado na rede de esgoto após diluição com água residual proveniente da destilação efetuada no laboratório onde foram trabalhados.

Os resíduos de difração de raios-X, fluorescência, espectroscopia de infravermelho, perda ao fogo e análise térmica foram incorporados às amostras originais para o descarte final.

## 8 Sugestões para trabalhos futuros

Nas análises termogravimétricas (TG) efetuar uma análise comparativa com fases minerais únicas identificadas nas amostras por difração de raios-X ou por outro método pertinente, para se ter uma referência mais clara do comportamento do material quando aquecido, uma vez que já se emprega o uso direto do minério em alto-forno na produção de aços especiais.

Realizar análises termomecânicas (TMA) nas amostras para verificar o grau de expansão das mesmas quando aquecidas para auxiliar na orientação do tipo de tratamento térmico a ser realizado no minério para obter o melhor aproveitamento do mesmo, pois o uso direto do mineral demanda o conhecimento de ocorrência de crepitação do mesmo, fato que gera finos e traz problemas na operação de um alto forno.

Na identificação de amostras com teores maiores de óxidos de manganês, acima de 40% por exemplo, efetuar um estudo metrológico da dosagem do elemento manganês por método titulométrico em comparação à dosagem por espectrofotometria de absorção atômica.

Realizar um estudo da interferência do elemento manganês na dosagem dos demais elementos metálicos que se queira quantificar, especialmente quando do uso da técnica de espectrofotometria de absorção atômica. O avanço do uso de técnicas de emissão (ICP/ICP-MS) na dosagem de elementos traço também pode se beneficiar de um estudo desta natureza.

Procurar uma metodologia adequada para efetuar a remoção dos silicatos da amostra, concentrando a fase óxido para melhor identificação da mesma.

Aprofundar estudos de microscopia eletrônica neste tipo de material, empregando-se o uso de seções polidas e lâminas delgadas. Sugere-se também o emprego do MEV de alta resolução, uma vez que esta técnica pode auxiliar na elucidação da estrutura em escala nanométrica dos minerais presentes, uma vez que minerais de manganês têm sido estudados como possíveis agentes catalisadores em reações bioquímicas.

## 9 Bibliografia

- [01] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6023:2000 Informação e documentação – Referências – Elaboração**. Rio de Janeiro, 2000.
- [02] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6918, Minério de Manganês – método de ensaio**. Rio de Janeiro, 1982.
- [03] Barthelmy, David. **Mineralogy Database**. Disponível em: <<http://www.webmineral.com/>>. Último acesso em: 24 Janeiro 2010.
- [04] BRASIL. Departamento Nacional de Produção Mineral DNPM. **Anuário Mineral Brasileiro, Parte III – Estatística por Substâncias**. Brasília: DNPM, 2006.
- [05] 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.
- [06] Back, M.E.; Mandarino, J.A. **Fleisher's Glossary of Mineral Species 2008**, The Mineralogical Record, Tucson, 344p. 2009.
- [07] 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.
- [08] David R. Lide, ed., **CRC Handbook of Chemistry and Physics**, Internet Version 2007, (87th Edition), <<http://www.hbcnpnetbase.com>>, Taylor and Francis, Boca Raton, FL, 2007.
- [09] Drumond, J. A. **O manganês do Amapá - o seu papel no desenvolvimento regional e nacional (1957- 1998) ou Quando um recurso estratégico não é tão estratégico**. II Encontro Nacional da ANPPAS, maio de 2004.
- [10] Duval, Clement; **Inorganic Thermogravimetric Analysis, Second and revised edition**, Elsevier, 1963.
- [11] **Encyclopedia of Chemical Technology**, Fourth Edition, Volume 15, 1991-1998, John Wiley & Sons, p 486-532.
- [12] 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.

- [13] Fan, Delian; Yang, Peiji; **Introduction to and classification of manganese deposits of China**; Ore Geology Reviews 15 (1999). p. 1–13.
- [14] 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.
- [15] FRANÇA, Júnia Lessa. **Manual para normalização de publicações técnico-científicas**. 3º ed. Belo Horizonte: Editora UFMG, 1996. ISBN 85-7041-153-7.
- [16] Gallagher, P. K.; **Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry, Volume 2 – Applications to Inorganic and Miscellaneous Materials**. Elsevier, 2003. ISBN 0-444-82086-8.
- [17] Giovanoli, Rudolf. **A review of the todorokite-burserite problem: implications on the mineralogy of marine manganese nodules: discussion**. American Mineralogist, Vol. 70, P. 202-204, 1985.
- [18] 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.
- [19] Gregg, S. J.; Sing, K. S. W.; **Adsorption, surface area and porosity, second edition**. Academic Press Inc., London, 1982. ISBN 0-12-300956-1.
- [20] Gunzler, H.; Williams, A.; **Handbook of Analytical Techniques; 1<sup>st</sup> edition**. WILEY-VCH, 2001. ISBN 3-527-30165-8.
- [21] Hariprasad, D.; Dash, B.; Ghosh, M. K.; Anand, S. **Leaching of manganese ores using sawdust as a reductant**. Mineral Engineering, 20, p 1293-1295, 2007.
- [22] Instituto de Geociências Aplicadas – IGA/MG. Disponível em <[http://licht.io.inf.br/mg\\_mapas/mapa/cgi/iga\\_comeco1024.htm](http://licht.io.inf.br/mg_mapas/mapa/cgi/iga_comeco1024.htm)>. Último acesso em 04/02/2010.
- [23] INTERNATIONAL MANGANESE INSTITUTE (IMnI). **History of Manganese**. Disponível em: <[http://www.manganese.org/about\\_mn/introduction](http://www.manganese.org/about_mn/introduction)>. Último acesso em 10 fevereiro de 2010.
- [24] Ishida, Kiyotaka. Identification of infrared OH librational bands of talc-willemseite solid solutions and Al<sup>(IV)</sup>-free amphiboles through deuteration. Mineralogical Journal, Vol. 15, Nº 3, P. 93-104, 1990.

- [25] Jeffery, G. H.; Basset, T.; Mendhan, J., Denney, R. C.; **Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis, 5<sup>o</sup> Edição**. Longman Scientific & Technical, England, 1989. ISBN 0-582-44693-7.
- [26] Johnson, Christopher S. **Development and utility of manganese oxide as cathodes in lithium batteries**. Journal of Power Sources, 165. P. 559-565. 2007.
- [27] Kenkel, John; **Analytical Chemistry for Technicians, Third Edition**. CRC Press, LLC; USA, 2003 . ISBN 1-56670-519-3.
- [28] Klein, Cornelis; Hurlbut, Cornelius S.; **Manual of Mineralogy (after James D. Dana), 21th edition**. John Wiley & Sons, INC., 1993. ISBN 0-471-59955-7.
- [29] 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. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-404219990004\\_00019&lng=pt&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-404219990004_00019&lng=pt&nrm=iso)>. Acesso em: 31 Agosto 2008.
- [30] Lebedeva, R. V.; Tumanova, A. N.; Mashin, N. I.; **Influence of the matrix in atomic emission determination of impurities in manganese and its compounds**. Journal of Applied Spectroscopy, Vol. 70, No 6, 2003.
- [31] 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.
- [32] Machefaux, E.; Verbaere, A.; Guyomard, D. **Synthesis and characterisation of new nanostructured manganês oxides for lithium batteries**. Ionics, Vol. 11, p 24-28, 2005.
- [33] Maifala, Bontle; Nadiye-Tabbiruka, M. S. **Chemical and thermal characterization of a clay material found near Gaborone Dam**. J. Appl. Sci. Environ. Manage., Vol. 11(4) 77 – 80, 2007.
- [34] Neto, Emílio Osório; **Espectrofotometria de Absorção Atômica**, 1<sup>o</sup> Edição, Belo Horizonte, MG, 1996.
- [35] Osabor, V. N.; Okafor, P. C.; Ibe, K. A. and Ayi, A. A.; **Characterization of clays in Odukpani, south eastern Nigerai**. Afr. J. Pure Appl. Chem., Vol. 3 (5), pp. 079-085, 2009.
- [36] Pansu, M.; Gautheyrou, J.; **Handbook of Soil Analysis: Mineralogical, Organic and Inorganic Methods**. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006. ISBN 3-540-31210-2.

- [37] Pecharsky, V. K.; Zavalij, P. Y.; **Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials, 2<sup>nd</sup> Edition**. Springer Science, 2009. ISBN: 978-0-387-09578-3.
- [38] Patnaik, P.; **Dean's Analytical Chemistry Handbook, 2<sup>nd</sup> Edition**, McGraw-Hill, 2004. ISBN 0-07-141060-0.
- [39] Pavlov, A. V.; Peretyagin, V. A.; **Aspects of the high-temperature reduction of manganese ores by coal**. Metallurgist, Vol. 47, N° 9-10, p. 419-423, 2003.
- [40] Potter, R. M. and Rossman, G. R.; **The tetravalent manganese oxides: identification, hydration and structural relationships by infrared spectroscopy**. American Mineralogist, Vol. 64, p. 1199-1218, 1979.
- [41] Sampaio, J.A., Andrade, M.C, Dutra, A.J.B. e Penna, M.T.M.; **Rochas e Minerais Industriais – Capítulo 28 – Manganês**. CETEM, 2008.
- [42] Shafer, M. W. **Phase Equilibria in the Ferrite Region of the System Manganese-Iron-Oxygen**. IBM Journal, July 1958.
- [43] Skiter, N. A.; Pushkareva, G. I.; **Possibility of manganese ore use in water treatment**. Journal of Mining Science, vol 38, N° 6, 2002.
- [44] Sutryrin, Yu. E. **The importance of the phosphorus content of manganese ores in the choice of beneficiation technology**. Metallurgist, Vol. 47, N° 7-8, 2003.
- [45] 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.
- [46] The American Society for Testing and Materials. **E 247–01 : Standard Test Method for Determination of Silica in Manganese Ores, Iron Ores, and Related Materials by Gravimetry**. West Conshohocken, PA 19428-2959, United States, 2001.
- [47] The American Society for Testing and Materials. **E 248–02 : Standard Test Method for Determination of Manganese in Manganese Ores by Pyrophosphate Complexed Permanganate Potentiometric Titrimetry**. West Conshohocken, PA 19428-2959, United States, 2000.
- [48] The American Society for Testing and Materials. **E 1070–00 : Standard Test Method for Determination of Phosphorus in Iron Ores by Photometric Method**. West Conshohocken, PA 19428-2959, United States, 2000.

- [49] The American Society for Testing and Materials. **E 314–00 : Standard Test Methods for Manganese in Iron Ores**. West Conshohocken, PA 19428-2959, United States, 2000.
- [50] The American Society for Testing and Materials. **E 465 – 00 : Standard Test Methods for Determination of Manganese (IV) in Manganese Ores by Redox Titration**. West Conshohocken, PA 19428-2959, United States, 2000.
- [51] The American Society for Testing and Materials. **E 1024 – 97 : Standard Guide for Chemical Analysis of Metals and Metal Bearing Ores by Flame Atomic Absorption Spectrophotometry**. West Conshohocken, PA 19428-2959, United States, 1997.
- [52] 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.
- [53] Valadão, G. E. S e Araujo, A. C.; **Introdução ao tratamento de minérios**, 1<sup>o</sup> edição, Editora UFMG, 2007.
- [54] White, W. B.; Vito, C. and Scheetz, B. E.; **The mineralogy and trace element chemistry of black manganese oxide deposits from caves**. Journal of cave and Karst Studies, Vol. 71, n<sup>o</sup> 2, p. 136-143, 2009.
- [55] Wikipedia. Disponível em <[http://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:MinasGeraisMunicip\\_Congonhal.svg](http://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:MinasGeraisMunicip_Congonhal.svg)>. Último acesso em 04/02/2010.
- [56] Yang, Peiji; Fan, Delian. **Introduction to and classification of manganese deposits of China**. Ore Geology Review 15, p 1-13, 1999.
- [57] Zeng, Youyin; Liu, Tiebing; **Characteristics of the Devonian Xialei manganese deposit Guangxi Zhuang Autonomous Region, China**. Ore Geology Reviews 15 (1999).p. 153–163.

**Dados biográficos do autor:**

Alexandre Batista de Almeida nasceu em 5 de dezembro de 1970 na cidade do Rio de Janeiro/RJ, filho de Artur de Almeida Neves e Marlene Batista de Almeida. Formou-se técnico em química pelo CEFET-MG em 1990 e graduou-se em Licenciatura em Química pela UFMG em julho de 1997. Foi professor de 2º grau do Estado de Minas Gerais por 4 anos, professor no Curso Técnico de Química da Escola Técnica POLIMIG por 2 anos e professor substituto do CEFET-MG por 1 ano. Em 2004 ingressou no Departamento de Engenharia Química da Escola de Engenharia da UFMG como Técnico de Laboratório de Nível Médio e desde então vem desenvolvendo diversas atividades no dia a dia da Escola de Engenharia como integrante da Comissão de Meio Ambiente da EEUFMG, entre outras.