

CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-MINERALÓGICA DE MINÉRIOS DE MANGÂNES

A.C. Carioca¹, E.M. Andrade¹, P.R.G. Brandão¹

¹Departamento de Engenharia de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais.
Av. Antônio Carlos, 6627, Campus Pampulha, Belo Horizonte, MG, 31270901.
email:aclaudiacarioca@yahoo.com.br

RESUMO

O contexto atual, sobre o meio ambiente e a competitividade global de mercado, faz com que a indústria de mineração busque otimizar seus processos de beneficiamento de minérios, além de aproveitar o máximo dos recursos disponíveis. Dentro deste contexto, a caracterização de minérios é uma etapa fundamental do tratamento de minérios, pois visa obter informações indispensáveis sobre o minério a ser beneficiado. Dessa forma, este trabalho relata a caracterização de amostras de minérios de manganês de origens distintas, sendo elas, amostras do protominério gondítico de Cristiano Otoni, Estado de Minas Gerais (MG1) e do minério da mina de manganês do Azul (Vale S.A), minério intempérico de alto teor da região de Carajás, Estado do Pará (PA2). Esta pesquisa foi desenvolvida utilizando-se métodos analíticos como: granulometria em peneiras, difração de raios-X (DRX), fluorescência de raios-X (FRX), área superficial específica por adsorção gasosa (ASE-BET) e microscopia eletrônica de varredura/microanálise (MEV-EDS). A área superficial específica das amostras MG1 e PA2 mostrou valores de 23,7 e 20,2m²/g, respectivamente. Os resultados dos difratogramas mostraram alto índice de orientação preferencial e baixa cristalinidade das amostras, o que dificultou significativamente a interpretação dos resultados. A presença de grãos submicrométricos, possivelmente, explica essas características apresentadas pela difração de raios-X que também foi confirmada pelas elevadas áreas superficiais específicas das amostras.

PALAVRAS-CHAVE: minério de manganês; área superficial específica; difração de raios-X.

1. INTRODUÇÃO

O manganês é um metal de grande importância devido seu largo emprego nas indústrias siderúrgicas, de tintas, de cerâmicas, na fabricação de pilhas, na produção de fertilizantes, dentre outras aplicações (Sampaio et al., 2008).

Desde 1821, quando ocorreram os primeiros relatos da descoberta do minério de manganês no Brasil, este minério tem sido explorado e comercializado (Borges, 1985; Abreu, 1973; Suszczyński, 1975).

No Brasil, podem-se encontrar depósitos minerais dos tipos: sedimentares, metamórficos e intempéricos (ou de enriquecimento supergênico).

A origem dos minérios intempéricos, com jazidas de tamanho médio e pequeno, é bem típica de muitos depósitos brasileiros. O protominério é um gondito, que é uma rocha metassedimentar, composta essencialmente por quartzo e pela granada espessartita – $Mn_3Al_2(SiO_4)_3$. Pelo processo intempérico, a espessartita é decomposta em óxido de manganês e sílica mais alumina. O óxido de manganês forma pirolusita e outros óxidos, hidróxidos e hidratos de manganês. Parte da sílica cristaliza-se como quartzo, enquanto o restante reage com a alumina para formar o argilomineral caulinita. Assim, as tipologias menos alteradas têm composição próxima à do protominério (basicamente espessartita e quartzo), enquanto as mais intemperizadas compõem-se de óxidos/hidróxidos de manganês, mais quantidades variáveis de quartzo e caulinita minoritária. As tipologias intermediárias contêm misturas destes minerais, isto é, minerais de alteração, mais espessartita e quartzo. Normalmente, os teores de manganês aumentam com o grau de intemperização (Almeida, 2010).

Na tabela I está apresentada a classificação, em relação à origem, de algumas minas de manganês brasileiras.

Tabela I: Classificação, em relação à origem, de algumas minas de manganês brasileiras

Mina	Localização	Características
Urucum	Corumbá - MS	Sedimentar
Quadrilátero Ferrífero	Belo Horizonte/ Itabira/ Nova Lima/ Ouro Preto - MG	Metamórfico
Azul	Paraopebas – PA	Sedimentar
Serra do Navio	Serra do Navio – AP	Enriquecimento Supergênico
Morro da Mina	Conselheiro Lafaiete – MG	Metassedimentar com Enriquecimento Supergênico

Fonte: Almeida, 2010.

A extração e o beneficiamento do minério de manganês, assim como de outros tipos de minérios, geram grande quantidade de resíduos, constituídos de finos que são descartados ou depositados em bacias de rejeitos gerando problemas ambientais, daí a necessidade de estudos de caracterização dos quais se obtêm informações necessárias para determinar as melhores rotas de beneficiamento do minério estudado, visando um melhor aproveitamento deste minério (Andrade, 2010).

Os minerais apresentam uma complexidade de características tanto sob o ponto de vista dos aspectos físicos, quanto do aspecto químico. Assim, vem-se exigindo mais estudos de caracterização das propriedades dos seus minerais, precedendo os processos de beneficiamento mineral. Tal procedimento é imprescindível, pela necessidade de se aperfeiçoar o processo de obtenção do melhor produto ao menor custo, bem como pelas questões intrínsecas aos minérios (Carioca, 2010).

Almeida (2010) realizou testes de caracterização de amostras do protominério de manganês (gondito), classificado como rocha metassedimentar, composta essencialmente por quartzo e pela granada espessartita – $Mn_3Al_2(SiO_4)_3$, da região de Congonhal, Minas Gerais (Complexo São

João Del Rei). Nas análises de difração de raios-X foram identificados os minerais caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), todorokita ($\text{Mn}_6\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_{4.16}$), moscovita ($\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$), espessartita ($\text{Mn}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$), almandita ($(\text{Fe}^{+2},\text{Mn})_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$) e quartzo (SiO_2), sendo que, segundo o autor, nos difratogramas que apresentaram o mineral todorokita, a identificação das outras fases foi dificultada pela sobreposição dos picos e pela irregularidade do formato da linha base no difratograma, devido ao baixo grau de cristalinidade deste mineral. Analisando a área superficial específica, o pesquisador encontrou valores variando de 20 a 35,5 m^2/g . Esses dados confirmam a presença de fases e/ou poros muito pequenos nas amostras.

2. MATERIAIS E METODOLOGIA

As amostras estudadas foram oriundas de Cristiano Otoni, Minas Gerais (MG1), que é um protominério gondítico, e da mina de manganês do Azul (Vale S.A) da região de Carajás, Estado do Pará (PA2).

A metodologia escolhida para a realização neste trabalho de preparação e caracterização (identificação e quantificação) das amostras é descrita a seguir:

Análise granulométrica: A amostra MG1 foi britada em britador de mandíbulas com abertura de 4,8 mm para obtenção de partículas de tamanhos próximos a 40 mm. Em seguida, esta amostra foi moída com o auxílio de um grau de ferro. A amostra PA2 também foi moída com o auxílio do grau de ferro. Após a homogeneização, as amostras MG1 e PA2 foram submetidas ao peneiramento combinado, constituído de peneiramento a úmido seguido de peneiramento a seco. No peneiramento a úmido, foi feito um corte granulométrico em 0,038 mm durante 10 minutos e a fração passante de cada amostra foi secada por duas horas a 50°C. A fração retida de cada amostra foi submetida a classificação granulométrica através do peneiramento a seco por dez minutos. Foram utilizadas as séries Tyler e Richard de peneiras: 9,5; 6,8; 4,77; 3,36; 2,38; 2,00; 1,41; 0,841; 0,595; 0,420; 0,298; 0,211; 0,145; 0,105; 0,074; 0,053; 0,045; 0,038 mm.

Área superficial específica: A fração global das duas amostras foi analisada no equipamento QuantaChrome Instruments, usando a técnica multipontos para determinação da área superficial específica por adsorção gasosa (ASE-BET) e N_2 como adsorvato.

Difração de raios-X: As amostras em pó foram analisadas em um difratômetro de raios-X marca Philips (controlador PW 3710/31, gerador PW 1830/40, goniômetro PW 3020/00). Foi utilizado tubo de cobre, a varredura 2θ variou de 5 a 100° com espaçamento de 0,05°. As análises de difração de raios-X foram feitas por faixas granulométricas para as amostras MG1 e PA2 (-4,77+3,36 mm e -0,038 mm).

Fluorescência de raios-X: Para as análises qualitativas de fluorescência de raios-X das amostras MG1 e PA2 foi utilizado o espectrômetro de fluorescência de raios-x, modelo (FRX) PHILIPS PW-2400. As amostras foram prensadas em uma pastilha com ácido bórico. As análises de fluorescência de raios-X foram feitas por faixas granulométricas para as amostras MG1 e PA2 (-4,77+3,36 mm e -0,038 mm).

Microscopia eletrônica de varredura (MEV): A aquisição das imagens foi feita em um MEV JEOL JSM-5410; as microanálises foram efetuadas com um microanalisador de raios-X dispersivo em energia Noran TN-M3055 (EDS). Foi estudada a fração granulométrica -0,053+0,045 mm de ambas as amostras que foram recobertas por uma película de carbono no equipamento Sputter SPI-MODULE.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Análise granulométrica

A massa das amostras direcionadas ao peneiramento misto (úmido e seco) foi de cerca de 338g para MG1 e 363g para PA2. O tempo de peneiramento foi de 10 minutos, tanto para o peneiramento úmido como para o peneiramento a seco. A Figura 1 apresenta as curvas das distribuições granulométricas das respectivas amostras, cujos valores de d_{50} foram de cerca de 3,5 mm para MG1 e para a amostra PA2 cerca de 1,5 mm.

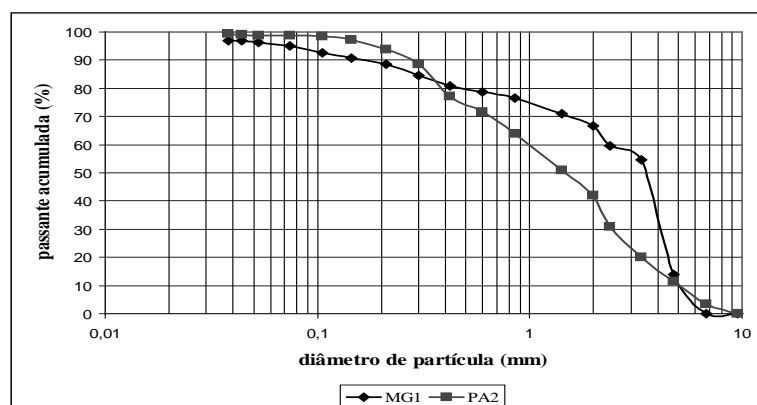


Figura 1: Curvas de distribuição granulometria das amostras MG1 e PA2

3.2. Área superficial específica (ASE)

Foi usado o método de multipontos, onde as retas construídas obedeceram à isoterma de BET. Os valores de ASE encontrados foram altos: 23,7 m²/g para MG1 e 20,2 m²/g para PA2.

3.3. Difração de raios-X

As principais fases mineralógicas identificadas por difração de raios-X da amostra MG1 e PA2, faixas granulométricas de -4,77+3,36 mm está apresentada na Figura 2.

Observa-se na amostra de protominério gondítico de Cristiano Otoni (MG1) que a fase mineralógica majoritária presente nas duas frações granulométricas analisadas foi a espessartita. Os minerais pirolusita e caulinita foram identificados na fração mais grosseira e na fração mais fina, respectivamente.

Na amostra de manganês da Mina do Azul da Vale S.A (PA2) foi identificado o mineral birnessita como fase majoritária presente em todas as frações granulométricas analisadas. A nsutita e a pirolusita foram identificadas como minerais minoritários na fração mais grosseira, já a todorokita foi identificada em todas as frações granulométricas.

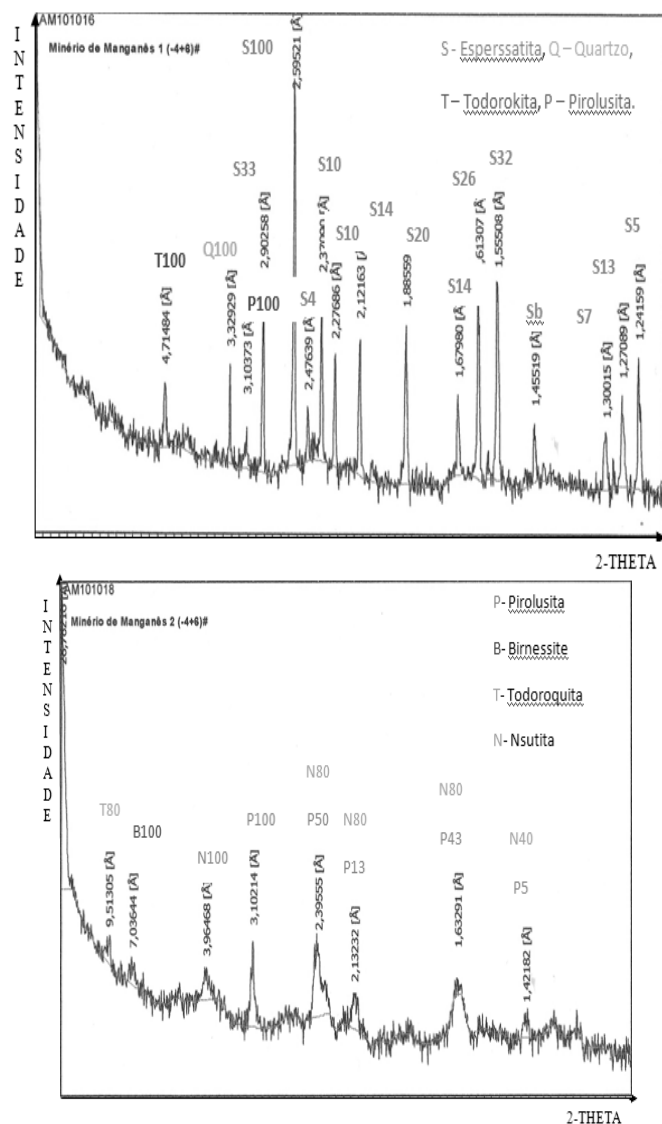


Figura 2. Difratomogramas de raios-X – faixas granulométricas: -4,77+3,36 mm para as amostras MG1 (esquerda) e PA2 (direita).

3.4. Fluorescência de raios-X (FRX)

Na análise qualitativa de fluorescência de raios-X, para a amostra MG1, identificou-se uma gama de elementos, dos quais foram considerados principais Mn (manganês), O (oxigênio) e Fe (ferro), devido às intensidades dos picos obtidos no espectrograma. Os elementos que se apresentaram em proporção média foram o Si (silício) e o Al (alumínio), em proporções baixas foram o Co (cobalto), o Ti (titânio) e o Ca (cálcio) e os elementos químicos que foram considerados traços são o Mo (molibdênio), o As (arsênio), o Pb (chumbo), o Sr (estrôncio), o Zn (zinco), o Ni (níquel), o Cr (cromo), o Ba (bário), o Cl (cloro), o S (enxofre), o Na (sódio) e o Mg (magnésio). Os valores de intensidade e a classificação dos elementos como majoritários ou minoritários foram observados para todas as faixas granulométricas estudadas.

A amostra PA2 também apresentou uma grande variedade de elementos químicos, sendo o seu resultado semelhante ao da amostra MG1, encontrado para todas as faixas estudadas, destacando-se os elementos majoritários Mn, Fe e O.

Os resultados obtidos na FRX foram utilizados para auxiliar a confirmação da identificação dos minerais na difração de raios-X. O elemento Fe considerado majoritário nas duas amostras indicaria a presença de um mineral de ferro (óxidos e/ou hidróxidos de ferro), entretanto não ocorreu a identificação de minerais ferrosos, nem mesmo minerais que contenham o Fe em sua composição química, portanto, pode-se inferir que o ferro está presente em solução sólida nos minerais de manganês ou de ganga, ou em minerais de baixa cristalinidade.

3.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Na Figura 3 pode-se observar imagens de elétrons retroespalhados (IER) obtidas por MEV da amostra MG1 para a faixa granulométrica de -0,053 +0,045 mm.

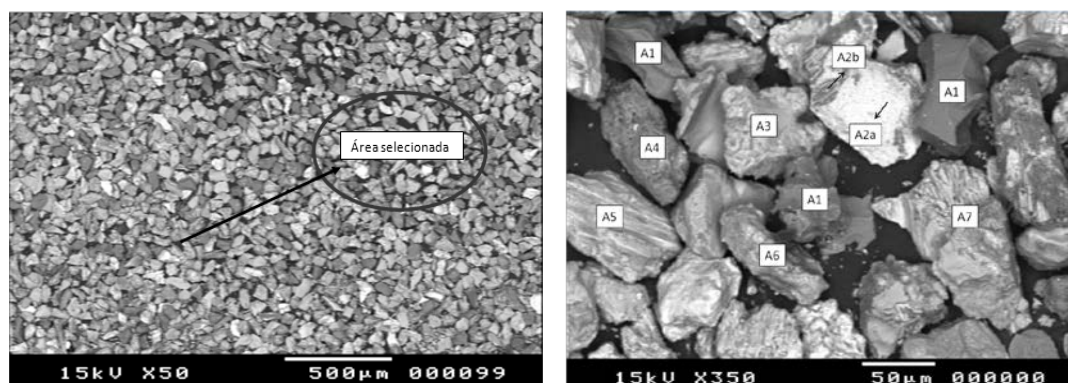


Figura 3. Partículas da amostra MG1: MEV-IER – aspecto geral.

Pode-se observar na Figura 3 tons claros e escuros de cinza das partículas que foram selecionados para fazer a microanálise EDS. Nestas áreas com diversidades de cores foram identificadas partículas com características distintas, como por exemplo, porosidade. Na Tabela II estão apresentadas as composições químicas das partículas da amostra MG1 observadas no MEV geradas pela microanálise EDS.

A partícula A1 apresentou uma superfície maciça (compacta). Na análise química, observa-se a presença predominante de Si e O e uma porcentagem pequena de Mn e Al; logo, a partícula é composta pelo mineral quartzo. A partícula A2 apresentou duas faixas distintas de coloração, onde, na área com tons de cinza claro (A2a), foi detectada a presença significativa de Mn, O e Ba. Esta composição indica o mineral romanechita $((Ba, H_2O)_2(Mn^{+4}, Mn^{+3})_5O_{10})$, que é comum em muitos minérios de manganês, mas raro neste. Na área da partícula com tonalidade cinza escuro (A2b) foi detectada a presença significativa de Mn e em menor quantidade de Al, Si e O (oxigênio), caracterizando o mineral espessartita. Resultado similar foi obtido na partícula A3, por apresentar quantidade significativa de óxidos de manganês, alumínio e silício.

A partícula A4 apresentou porosidade e a presença significativa de O, Al e Si, confirmando a presença do mineral caulinita. A partícula A5 mostrou uma coloração cinza intermediária com traços brancos e a composição química detectou a presença significativa de óxido de manganês e óxido de ferro. Analisando as partículas A6 e A7 observou-se a sua semelhança em relação à composição química com a partícula A5, entretanto na partícula A7 foram observadas fraturas na superfície.

Tabela II. Composição química das partículas da amostra MG1 por EDS

Elemento	% Elemento Wt							
	A1	A2a	A2b	A3	A4	A5	A6	A7
Al	0,85	1,37	9,23	16,39	18,06	7,61	3,10	2,23
Si	45,04	0,71	7,65	2,79	17,98	3,63	3,41	1,26
Ca	1,24	0,14	0,14	0,22	0,23	0,28	0,34	0,06
Mn	0,98	67,84	38,27	34,15	10,94	35,75	43,34	26,24
Fe	0,49	1,58	8,69	12,61	8,43	20,20	20,23	40,33
Ti	0,05	-	-	0,24	0,07	0,27	0,06	0,19
Co	-	0,31	0,91	-	0,28	0,46	0,61	0,90
Ba	-	4,32	2,23	0,05	0,20	1,12	0,25	-
K	-	0,52	0,44	0,16	0,17	0,11	0,29	-
O	52,60	23,21	32,45	33,40	43,96	30,56	28,38	28,79

As análises mostraram uma significativa presença de óxidos de manganês, alumina e sílica confirmando a presença do mineral espessartita como mineral majoritário e com hábitos distintos, e também do mineral caulinita (silicato de alumínio hidroxilado). Os dados obtidos através do MEV-EDS combinados com os resultados da difração de raios-X mostram que a amostra MG1 é constituída de óxidos de manganês, silicato de manganês (espessartita), com ganga silicatada. Nota-se também que o elemento Fe está presente de forma significativa nas partículas minerais apesar da análise DRX não ter constatado nenhum mineral que tenha na sua composição o elemento ferro. Neste caso, pode-se inferir que o ferro está presente em solução sólida nos minerais de manganês ou de ganga, ou em minerais de baixa cristalinidade.

A Figura 4 apresenta imagens de elétrons retroespalhados gerados por MEV mostrando uma visão geral da amostra PA2. Foi possível observar algumas características como colorações e hábito em algumas partículas presentes na faixa granulométrica de $-0,053 +0,045$ mm.

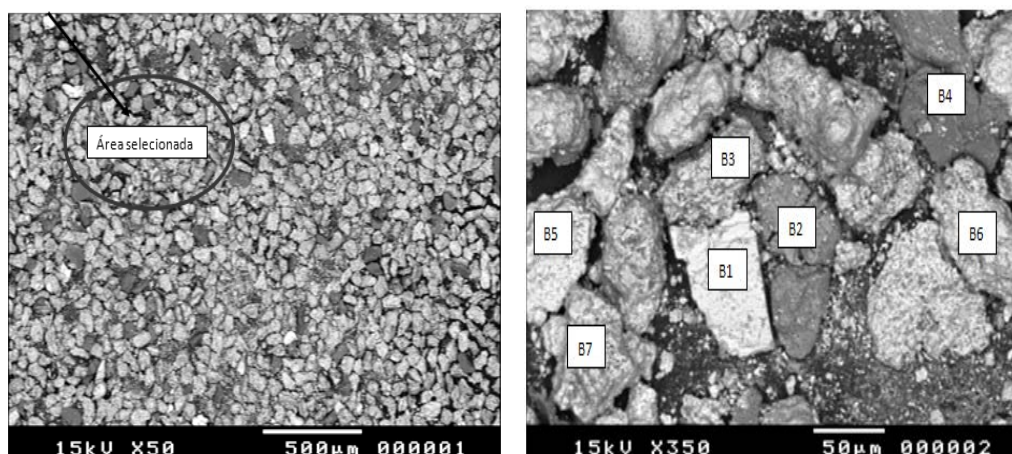


Figura 4. Partículas da amostra PA2: MEV-IER – aspecto geral.

A partícula B1 apresenta uma superfície relativamente fraturada. A análise química indicou a presença predominante de óxido de manganês e óxido de ferro e uma presença menor de óxido de alumínio. Este fato constata a presença dos minerais nsutita e pirolusita ($\gamma\text{-MnO}_2$) e (MnO_2) respectivamente.

A análise química da partícula B2 indicou a presença predominante de óxido de alumínio, óxido de silício, com pouca quantidade de óxido de manganês e óxido de ferro. Este fato constata a presença do mineral caulinita. Resultado semelhante pôde ser obtido para partícula B4. A partícula B3 apresentou uma superfície de cor heterogênea com tons diferentes de cinza. A análise química indicou a presença predominante de óxido de manganês, óxido de alumínio, óxido de silício, e óxido de ferro.

Nas partículas B5, B6 e B7 observou-se um hábito botrioidal, uma superfície heterogênea com tons de cinza variados e a análise química apresentou predominância de óxido de manganês.

Comparando esses dados composicionais semiquantitativos com os dados da difração de raios-X, confirmou-se que a PA2 é formada por minerais de óxido de manganês (birnessita, todorokita, pirolusita, nsutita) e de silicato de alumínio representado pelo mineral caulinita.

5. CONCLUSÃO

Conclui-se que as amostras estudadas são relativamente complexas, como é característica dos minérios de manganês, principalmente os intempéricos.

Devido a tal complexidade, as identificações por difração de raios-X foram um problema a ser superado ao longo do trabalho, quando se obtinham os resultados das demais técnicas.

Para a investigação das características de uma amostra é necessário associar os resultados obtidos de uma gama de técnicas instrumentais e manuais, visto que a maioria das técnicas é complementar, confirmando assim que a etapa de caracterização mineralógica se trata de uma análise multi-instrumental.

A técnica mais utilizada na caracterização mineralógica é a difração de raios-X, na qual é possível identificar os minerais presentes nas amostras, com exceção dos traços. Para a amostra MG1, os minerais de manganês encontrados foram a espessartita e a todorokita; o quartzo também foi observado em todas as faixas como mineral de ganga e a caulinita somente foi encontrada na fração mais fina (-0,038 mm). Para a amostra PA2 os minerais de manganês encontrados foram a birnessita e a todorokita, em praticamente todas as faixas, e a nsutita na fração mais grossa (-4,77 +3,36 mm). Esses resultados foram confirmados pela presença dos elementos químicos em suas respectivas proporções obtidos pela fluorescência de raios-X e microanálise EDS.

Ambas amostras MG1 e PA2 apresentaram valores de área superficial específica elevados (23,7m²/g e 20,2 m²/g); isto indica que as amostras são constituídas de grãos submicrométricos e possuem porosidade significativa.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abreu, S.F. Recursos minerais do Brasil. Ed. Edgard Blucher Ltda. Volume 2. cap.14 São Paulo-SP p. 492-550. 1973.

Andrade, E.M. Estudo de depressores na flotação de finos de minério de manganês com oleato de sódio. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Engenharia Mineral. Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto-MG. 125p. 2010.

Almeida, A.B. Caracterização químico-mineralógica de minérios de manganês. Dissertação. Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas. Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte. 90p. 2010.

Borges, J.A. Descoberta do manganês-reminiscência de uma epopéia. Belo Horizonte. p.10, 59-61. 1985.

Carioca, A.C. Caracterização de minério de ferro por espectroscopia de reflectância difusa. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Engenharia Mineral. Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto-MG. 101p. 2010.

Sampaio, J.A.; de Andrade, M.C.; Dutra, A.J.B. Penna, M.T.M. Rochas e minerais industriais. Usos e especificações. Cap. 28. Manganês. 2ª Edição. CETEM. Rio de Janeiro. p. 633-648. 2008.

Suszczyński, E.F. Os recursos minerais reais e potenciais do Brasil e sua metalogenia. Livraria Interciência Ltda. p. 47-75. Rio de Janeiro. 1975.