

UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO ESCOLA DE MINAS DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MINAS



CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DE UM MINÉRIO DE MANGANÊS DA MINA DE TOTONHO - MG COM ÊNFASE PARA A PRODUÇÃO DE FERRO-LIGAS DE MANGANÊS

JOÃO PEDRO MARTINS MAU

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Érica Linhares Reis Coorientadora: Ma. Paôlla de Carvalho Barbosa

OURO PRETO 2021

JOÃO PEDRO MARTINS MAU

CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DE UM MINÉRIO DE MANGANÊS DA MINA DE TOTONHO - MG COM ÊNFASE PARA A PRODUÇÃO DE FERRO-LIGAS DE MANGANÊS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Engenharia de Minas da Universidade Ferderal de Ouro Preto como requisito parcial para obtenção do título de Engenheiro de Minas.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Érica Linhares Reis Coorientadora: Ma. Paôlla de Carvalho Barbosa

OURO PRETO 2021

SISBIN - SISTEMA DE BIBLIOTECAS E INFORMAÇÃO

Escola d 1. B	le Minas. Graduação em Engenharia de Minas .
mangan Universi	eneficiamento de minério. 2. Manganês. 3. Ligas de ferro- iês. I. Barbosa, Paölla de Carvalho. II. Reis, Érica Linhares. III. idade Federal de Ouro Preto. IV. Título.

Bibliotecário(a) Responsável: Sione Galvão Rodrigues - CRB6 / 2526



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO Universidade Federal de Ouro Preto Escola de Minas Departamento de Engenharia de Minas - DEMIN



ATA DE DEFESA DE TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

Aos 16 dias do mês de dezembro de 2021, às 13h30min, foi instalada a sessão pública remota para a defesa de Trabalho de Conclusão de Curso do discente João Pedro Martins Mau matrícula 17.1.1322, orientado pela Prof.ª Dr.ª Érica Linhares Reis e co-orientado pela M.Sc. Paôlla de Carvalho Barbosa, intitulado: "CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DE UM MINÉRIO DE MANGANÊS DA MINA DE TOTONHO - MG COM ÉNFASE PARA A PRODUÇÃO DE FERRO-LIGAS DE MANGANÊS", perante comissão avaliadora constituída pela orientadora do trabalho, Prof.ª Dr.ª Érica Linhares Reis, M.Sc. Letícia Maria de Melo Silva Cheloni e M.Sc. Mariana Caroline Andrade Silva. A sessão foi realizada com a participação de todos os membros por meio de videoconferência, com base no regulamento do curso e nas normas que regem as sessões de defesa de TCC. Incialmente, a presidente da comissão examinadora concedeu ao discente 20 (vinte) minutos para apresentação do seu trabalho. Terminada a exposição, a presidente concedeu, a cada membro, um tempo máximo de 20 (vinte) minutos para perguntas e respostas ao candidato sobre o conteúdo do trabalho, na seguinte ordem: primeiro a M.Sc. Letícia Maria de Melo Silva Cheloni, segundo a M.Sc. Mariana Caroline Andrade Silva e, em último, a Prof.ª Dr.ª Érica Linhares Reis. Dando continuidade, ainda de acordo com as normas que regem a sessão, a presidente solicitou ao discente e aos espectadores que se retirassem da sessão de videoconferência para que a comissão avaliadora procedesse à análise e decisão. Após a reconexão do discente e demais espectadores, anunciou-se, publicamente, que o discente foi aprovado por unanimidade, com a nota 8,5. O discente, por sua vez, encaminhará para o Repositório Institucional da UFOP, no prazo máximo de 15 (quinze) dias, uma versão final, contemplando todas as recomendações apresentadas pelos avaliadores. Para constar, foi lavrada a presente ata que, após aprovada, foi assinada pela presidente da comissão.

Ouro Preto, 16 de dezembro de 2021.

Presidente e Orientadora: Prof.ª Dr.ª Érica Linhares Reis Co-orientadora: M.Sc. Paôlla de Carvalho Barbosa Membro: M.Sc. Letícia Maria de Melo Silva Cheloni Membro: M.Sc. Mariana Caroline Andrade Silva Discente: João Pedro Martins Mau

Aos meus pais, Maria Lúcia e Cristiano, que sempre me apoiaram e me mostraram o caminho correto.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a DEUS por todas as dádivas concedidas nesse caminho.

À minha mãe Maria Lúcia, e ao meu pai Cristiano, que sempre me apoiaram e me ensinaram a ser quem sou. Ao meus tios Leocádio e Reginaldo, pelo suporte e conselhos.

Ao meu irmão Geraldo Henrique, à Joyce e à minha prima Suellen, que mesmo à distância me apoiaram e dividiram as dificuldades dessa trajetoria.

Aos meus amigos e amigas, pelo companheirismo durante o curso, Ânnalis, Camila, Lais, Isabela, Bruna, Thais, Lucas, Daniel e Mariana.

Aos amigos que Ouro Preto me deu, agradeço por me proporcion arem uma família e por me acolherem de forma tão gentil, em especial, Isadora, Amanda, Andreia e Gislaine.

À minha orientadora Érica Linhares Reis e cooerientadora Paôlla de Carvalho Barbosa, meus sinceros agradecimentos pela dedicação e todo conhecimento compartilhado.

Aos professores da UFOP, em especial ao Leonardo Martins Graça e Vladmir Kronemberg, pela ajuda e dedicação em minha formação profissional e pessoal.

À GE21 Consultoria Mineral pela oportunidade e confiança a mim concedida.

Aos meus colegas de trabalho e amigos dos estágios, por todo aprendizado, suporte e companheirismo. À lêssa, Daniela, Carol, Karl, Eduardo e Johann, pela parceria, ajuda e boas risadas.

Agradecimento especial à empresa Granhas Ligas, pela parceiria e comprometimento com o desenvolvimento da ciência.

À gloriosa Escola de Minas e à UFOP pelo ensino publico de qualidade e pela oportunidade de expandir os horizontes do meu conhecimento.

RESUMO

O manganês é um elemento de grande importância no cenário mundial de produção de aço, devido ao aumento nas propriedades mecânicas que a sua adição confere ao mesmo. Além de ser utilizado para esta finalidade, o manganês também é consumido na produção de fertilizantes, rações animais, pilhas e baterias. Entretanto, os depósitos encontrados atualmente, apresentam teores de manganês cada vez mais baixos, além de possuírem uma alta incidência de contaminantes. Fato este, que evidencia a necessiade de estudos minunciosos que possibilitem o maior aproveitamento dos depósitos e a melhor aplicação do minério. Sendo assim, a caracterização mineralógica é essencial para a definição de rotas de parâmetros a previsibilidade beneficiamento de que possibilitem е do comportamento metalúrgico dos minérios, ajudando na estabilidade dos resultados e na manutenção dos desempenhos produtivos. Neste contexto, se insere este trabalho, onde foram desenvolvidos estudos de caracterização mineralógica de um minério de manganês, proveniente de uma mineradora localizada no distrito manganesífero de São João Del Rei - MG. Para isto, foram realizadas análises mineralógicas por difratometria de raios X (DRX), por microscopia óptica e por microscopia eletrônica de varredura equipado com detectores de energia dispersiva de raios X (MEV-EDS), com apoio de análises químicas. A difratometria de raios X indicou a presença dos minerais espessartita, quartzo, pirolusita e todorokita como majoritários. A microscopia óptica, em conjunto com o MEV-EDS, indicaram a presenca de bixbyita e criptomelana, e confirmaram a presenca dos minerais encontrados pela DRX. A presença da bixbyita pode acarretar uma relação Mn/Fe baixa, devido a presença de Fe na composição química desse mineral. A existência do elemento potássio está relacionada às fases minerais criptomelana e todorokita, cujos teores elevados podem aumentar as reacões no forno elétrico, levando ao aumento do consumo de carbono e de energia na produção de ligas. A presença da pirolusita favorece as reações exotérmicas no forno elétrico. Uma alta porcentagem de espessartita pode ser um fator negativo, devido à presenca de alumínio e sílica em sua composição. Tais elementos aumentam o volume de escória, além de interferirem na fusão e no escoamento da liga.

Palavras-chave: Manganês; ferro-ligas; caracterização mineralógica.

ABSTRACT

Manganese is an element of great importance in the world scenario of steel production. The addition of this element added to steel performance increases mechanical properties, such as malleability and mechanical strength, in addition to helping to eliminate harmful elements. In addition to being used in ferroalloys for steel production, manganese is also used in the production of fertilizers, animal feed and batteries, depending on its purity and contaminants. The deposits found today have increasingly lower levels of manganese and a high presence of contaminants, highlighting the need for detailed studies for better use of the deposits and the application of ore. The mineralogical characterization can support parameters definitions, which enable the metallurgical behavior predictability, assisting on results stability and maintenance of production performance. In this paper, was developed mineralogical characterization research about a manganese ore from of mining located in São João Del Rey-MG iron-manganese district. For this, were realized mineralogical analysis by X-Ray Diffraction, optical microscopy and scanning electron microscope attached with Energy-dispersive X-ray spectroscopy, supported by chemical analysis. The XRD analysis indicate the presence of minerals Spessartine, quartz, pyrolusite and todorokite, as majority minerals. The optical microscopy analysis jointly with the SEM-EDS analysis indicate the presence of Bixbyite and cryptomelane, besides confirm the presence of majority minerals founding in XDR analyze. The occurrence of mineral bixbyite may cause a low Mn/Fe relation, due to presence of Iron in its chemical structure. The existence of element potassium is relating to minerals cryptomelane and todorokite, high grade of this element may increase the Kiln reactions, result in an energy and Carbon consumption enhance. The presence of pyrolusite favors exothermic reactions on the electric furnace. The high grade of spessartine may be adverse, due to existence of AI and Si elements in its structure, these elements increase the slag volume, as well interfere in the meltdown and flow slag.

Keywords: Manganese; iron-alloy; mineralogical characterization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Mapa de Minas Gerais, com as principais ocorrências de minério de
manganês e ferro-manganês do estado17
Figura 2: Produção global de minério de manganês no ano de 2020
Figura 3: Representação da Lei de Bragg23
Figura 4: Exemplo de difratograma23
Figura 5: Desenho esquemático das interações do feixe de elétrons em uma
amostra25
Figura 6: Fluxograma dos ensaios realizadas na pesquisa
Figura 7: Espectro gerado a partir da análise de DRX pelo método de difratometria
de raios X
Figura 8: Imagem gerada a partir do MEV-EDS com magnificação de 100X29
Figura 9: Imagem gerada a partir do MEV-EDS com magnificação de 150X29
Figura 10: Cristal de criptomelana visto ao M.O com magnificação de 100X 30
Figura 11: Cristal de criptomelana vista ao M.O. com nicols cruzados, com
magnificação de 100X
Figura 12: Grão de Todorokita vista ao M.O., com magnificação de 100X 32
Figura 13: Grão de Bixbyita vista ao M.O. com magnificação de 100X
Figura 15: Grão mineral composto pelas fases pirolusita e criptomelana visto ao
M.O., com magnificação de 100X35
Figura 16: Grão mineral composto pelas fases pirolusita e criptomelana visto ao
M.O. utilizando luz polarizada, com magnificação de 100X
Figura 17: Grão de espessartita visto ao M.O. em luz refletida, com magnificação de
100X
Figura 14: Grão de quartzo visto ao M.O. em luz refletida com magnificação de
100X

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Principais minerais de manganês e suas classificações	. 14
.Tabela 2: Dados de produção de manganês nos principais estados produtores	no
ano de 2019	. 19
Tabela 3: Classificação e uso dos minérios de manganês	. 19
Tabela 4: Classificação granulométrica	. 20
Tabela 5: Especificações químicas e granulométricas do minério de manganês	da
Mina de Totonho	. 20
Tabela 6: Teores dos principais elementos em ferro-ligas CMn	. 21
Tabela 7: Teores dos principais elementos em ferro-ligas SiMn	. 21
Tabela 8: Composição química do minério da mina de Totonho	. 27
Tabela 9: Resumo do resultado do ensaio de DRX	. 28
Tabela 10: Elementos químicos e suas respectivas porcentagens dos espectros	47,
53, 77 e 88 adquiridos a partir da análise ao MEV-EDS	. 31
Tabela 11: Elementos químicos e suas respectivas porcentagens dos espectros	61
e 82, obtidos a partir da análise ao MEV-EDS	. 32
Tabela 12: Elementos químicos e suas respectivas porcentagens do espectro	62,
adquiridos a partir da análise ao MEV-EDS	. 32
Tabela 13: Elementos químicos e suas respectivas porcentagens dos espectros	48,
64, 65 e 69, obtidos a partir da análise ao MEV-EDS	. 34
Tabela 14: Elementos químicos e suas respectivas porcentagens do espectro	68,
obtidos a partir da análise ao MEV-EDS	. 34
Tabela 15: Elementos químicos e suas respectivas porcentagens do espectro	56,
obtidos a partir da análise ao MEV-EDS	. 34
Tabela 17: Elementos químicos e suas respectivas porcentagens dos espectros	50,
57, 58, 76 e 86, obtidos a partir da análise ao MEV-EDS	. 36
Tabela 18: Elementos químicos e suas respectivas porcentagens, obtidos a parti	[.] da
análise ao MEV-EDS	. 37
Tabela 16: Elementos químicos e suas respectivas porcentagens dos espectros	78
e 84, obtidos a partir da análise ao MEV-EDS	. 38
Tabela 19: Elementos químicos e suas respectivas porcentagens do espectro	72,
obtidos a partir da análise ao MEV-EDS	. 38

SUMÁRIO

1.	INT	RO	DUÇÃO	. 10
2.	OB	JET	IVOS	. 11
	2.1.	OB	JETIVO GERAL	. 11
	2.2.	OB	JETIVOS ESPECÍFICOS	. 11
3.	RE	VIS	ÃO BIBLIOGRÁFICA	. 12
	3.1.	AS	PECTOS GERAIS DO MANGANÊS	. 12
	3.2.	MIN	NERALOGIA DO MANGANÊS	. 12
	3.3.	DE	PÓSITO DE MANGANÊS	. 14
	3.4.	PR	ODUÇÃO DE MANGANÊS	. 17
	3.5.	CL	ASSIFICAÇÃO E USOS DO MINÉRIO MANGANÊS	. 19
	3.6.	СА	RACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA	. 22
	3.6.1	DIF	RATOMETRIA DE RAIOS X	. 22
	3.6.2.	MIC	CROSCOPIA ÓPTICA	. 24
	3.6.3	MIC	CROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	24
4.	MA	TEF	RIAIS E MÉTODOS	26
	4.1.	AN	ÁLISE POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS X	. 27
	4.2.	AN	ÁLISE POR MICROSCOPIA ÓPTICA	. 27
	4.3.	AN	ÁLISE POR MEV-EDS	. 27
5.	RE	SUL	TADOS E DISCUSSÃO	28
	5.1.	DIF	RATOMETRIA DE RAIOS X	28
	5.2.	СА	RACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA A PARTIR DE MO E MEV-EDS	29
	5.2	.1.	Criptomelana	. 30
	5.2	.2.	Todorokita	. 31
	5.2	.3.	Bixbyita	. 32
	5.2	.4.	Pirolusita	. 34
	5.2	.5.	Espessartita	36

	5.2.	.6. Quartzo	\$7
5	5.3.	CORRELAÇÕES DE QUALIDADE DAS FERRO-LIGAS	8
6.	CO	NCLUSÕES4	10
7.	RE	FERÊNCIAS4	1

1. INTRODUÇÃO

O manganês (Mn) ocupa um ponto estratégico na indústria siderúrgica, pois ele pode ser empregado na produção de aços especiais. De forma majoritária, o manganês explotado mundialmente é destinado para a indústria de fabricação de ferro-ligas, sendo aplicado na produção do aço. (RISS & KHODOROVSKY, 1967, OLSEN *et al.,* 2007, BARÃO *et al.,* 2007). A adição de Mn confere ao aço maior ductibilidade e resistência, alterando a microestrutura e as propriedades mecânicas do mesmo (LIMA, 2016).

Segundo o International Manganese Institute (IMnI), a oferta de minério de Mn no início de 2021 teve um aumento de 23% se comparada ao mesmo período em 2020, indicando uma propensão ao crescimento da *commodity*, que tende a apresentar a mesma tendência de mercado do minério de ferro. Em consonância com a produção de aço, a demanda de ligas especiais vem crescendo de forma exponencial e gerando um mercado com grande potencial de rendimentos (IMnI, 2021; BARBOSA, 2021).

A caracterização mineralógica dos minérios proporciona o desenvolvimento de fluxos consistentes de beneficiamento, pois permite compreender o comportamento dos minerais diante de um processo determinado de concentração. Além disso, a partir dessa caracterização pode-se estipular a qualidade dos produtos em diferentes etapas de tratamento e sua seletividade, além de complementar o banco de informações de jazidas durante o avanço da frente de lavra (PORPHIRIO *et al.*, 2010).

A existência das diversas alterações nas propriedades de um mesmo tipo de minério explotado em uma jazida ou mina causam variações de rendimentos, que podem ser prejudiciais para o funcionamento de uma planta de beneficiamento ou um processo metalúrgico. Diante desse contexto, é cada vez mais essencial a caracterização tecnológica na indústria mineral (PORPHIRIO *et al.*, 2010).

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Caracterizar um minério de manganês proveniente da Mina de Totonho, localizada no distrito manganesífero de São João Del Rei – MG, correlacionando com a qualidade produtiva na fabricação de ferroligas de manganês nos fornos elétricos de redução, através de sua composição mineralogica e química.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Identificar os minerais presentes na amostra por meio da técnica de difratometria de raios X.
- Analisar a mesma amostra de minério de manganês ao microscópio óptico e ao microscópio eletrônico de varredura equipado com detectores de energia dispersiva de raios X (MEV-EDS), com a finalidade de confirmar a presença das fases minerais encontrados na difratometria de raios X, a partir das suas características ópticas e químicas.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. ASPECTOS GERAIS DO MANGANÊS

O elemento químico manganês (Mn) pertence à classe dos metais de transição e possui número atômico 25. Apresenta como características físico-químicas: peso atômico de 54,983 g; densidade de 7,21 a 7,44 g/cm³; ponto de fusão de aproximadamente 1244°C. O manganês apresenta similaridade com o elemento ferro (Fe), e assim como ele, apresenta dois estados principais de valência: Mn²⁺ e Mn⁴⁺. O Mn²⁺ é solúvel e facilmente transportado em solução, e em ambientes redutores, se precipita por meio do Mn⁴⁺, formando o óxido de manganês denominado pirolusita (GARCIA, 1999; TANGSTAD, 2013).

O manganês está presente na crosta terrestre em sua forma sólida e compõe cerca de 0,1% da mesma, sendo o décimo segundo em maior abundância no meio ambiente. Por apresentar a maior mobilidade entre os elementos AI, Fe e Mn, apresenta grande remobilização na crosta, impactando de forma significativa na formação dos depósitos (TAVARES *et al.*, 2013).

De acordo com Garcia (1999), o manganês é usado desde os primórdios da história do homem, porém, ele só foi classificado como elemento no ano de 1771. Com o advento da produção do aço, limitações das técnicas utilizadas na época de 1800, foram resolvidas com o acréscimo do Mn, dando a ele maior dureza e maleabilidade.

3.2. MINERALOGIA DO MANGANÊS

O manganês pode ser encontrado na forma de óxidos, hidróxidos, carbonatos, silicatos e sulfetos, sendo os óxidos, os minerais de maior importância econômica devido à alta proporção do elemento Mn em sua estrutura. A pirolusita é o principal exemplo desse grupo, contendo cerca de 63,2% de Mn em sua estrutura química, desempenhando também grande importância quando alimentada em fornos elétricos (GARCIA, 1999; TANGSTAD, 2013).

A classe de minerais sílico-carbonatados apresenta menor proporção do elemento Mn quando comparada à classe dos óxidos. No entanto, possui grande relevância na produção de alguns tipos de ligas no cenário mundial. Os silicatos espessartita e rodonita, e o carbonato rodocrosita, são as principais fases minerais representantes desse grupo (TAVARES *et al.,* 2013).

Os hidróxidos apresentam proporções medianas do elemento Mn, e podem conter em sua estrutura elementos traços de grande importância, tal como o lítio, que é um elemento essencial na produção de pilhas e pode ser encontrado na fase mineral litioforita. Outro exemplo dessa classe é a manganita, que exibe propriedades estruturais importantes, como alta adsorção e troca catiônica, possibilitando sua aplicação em ações ambientais (FIGUEIRA *et al.,* 2008).

A mineralogia do Mn é bem complexa e apresenta mais de 100 minerais (TANGSTAD, 2013). A Tabela 1 expõe os principais minerais de manganês e suas respectivas classificações.

Hidróxidos				
Pirocroíta	Mn (OH)2			
Litioforita	(Li, Al) MnO2(OH)2			
Manganita	MnO (OH)			
Groutita	MnO (OH)			
Psilomelana	BaMn5O10H2O			
	Óxidos			
Hollandita	BaMn8O16			
Criptomelana	KMn8O16			
Pirolusita	MnO ₂			
Nsutita	MnO ₂			
Bixbyita	Mn ₂ O ₃			
Jacobsita	Jacobsita (Mn,Fe) ₃ O ₄			
Birnessita	MnO ₂			
Hausmannita	Mn 3O4			
Manganosita	MnO			
Silicatos Anidros				
Rodonita	Mn SiO ₃			
Tefroíta	Mn ₂ SiO ₄			
Espessartita Mn ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂				
Braunita (MN, Si) ₂ O ₃				
Silicatos Hidratados				
Bementita (Mn, Mg, Fe) ₆ Si ₄ (O, OH) ₁₈				
Alabandita	(Mn, Fe) SiO _{3, n} H20			
	Carbonato e Sulfeto			
Rodocrosita	MnCO3			
Alabandita MnS				
FUNIE: Adaptado de (Barbosa, 2021).				

 Tabela 1: Principais minerais de manganês e suas classificações.

3.3. DEPÓSITO DE MANGANÊS

Os depósitos de manganês podem ser classificados como: sedimentares, hidrotermais e de enriquecimento supergênico, e serão descritos a seguir:

• Depósitos sedimentares ocorrem através da deposição de um material que sofreu intemperismo e erosão e foi transportado para uma bacia de

sedimentação. Após a sedimentação, ocorre o processo de diagênese, que pode ocasionar em mudanças químicas, físicas e biológicas do material. Depóstios de manganês do tipo sedimentar apresetam a maior área e distribuição temporal, e nesse processo, podem-se gerar óxidos, hidróxidos, carbonatos, silicatos e sulfetos, dependendo das caracteristicas do ambiente de deposição. A espessartitia (Mn₃Al₂Si₃O₁₂) é um exemplo de mineral característico desse tipo de depósito (DIAS & CAXITO, 2019);

- Depósitos hidrotermais se apresentam em menor proporção quando comparados a outros tipos de depósitos, e dificilmente apresentam viabilidade econômica, devido às suas caracteristicas geométricas, químicas e estruturais. Nesse caso, a mineralização do manganês está associada a outros minerais metálicos de maior valor agreagado, como ouro e prata nativos (DIAS & CAXITO, 2019);
- Os depósitos supergênicos são formados através da concentração mineral natural de protominérios, sendo esse tipo de depósito o de maior valor econômico devido ao seu alto grau de pureza. Os depósitos de Azul e Serra do Navio, localizados nos municípios de Parauapebas - PA e Serra do Navio – AP respectivamente, são exemplos desse tipo de depósito (DIAS & CAXITO, 2019).

Os depósitos encontrados no estado de MG são majoritariamente do tipo sedimentar com enriquecimento supergênico, sendo o depósito de maior expressão, o de Morro da Mina, localizado em Conselheiro Lafaiete – MG. Outros depósitos de menor escala são encontrados na borda oeste da Serra do Espinhaço Meridional e no distrito manganesífero de São João Del Rei (SJDR) (COSTA, 2020).

A lavra do minério de manganês no estado de Minas Gerais concentra-se nos distritos manganesíferos de São João Del Rei, Quadrilátero Ferrífero e Conselheiro Lafaiete, que apresentam depósitos classificados como metassedimentares com enriquecimento supergênico. Os depósitos localizados distrito de São João Del Rei, que é a origem do minério estudado neste trabalho, apresentam majoritariamente em sua composição os minerais pirolusita e psilomelana, além de teores de Mn que variam entre 35% e 50% e Fe, Si e Al como os principais elementos contaminantes.

Porém, devido à lavra predatória realizada nos séculos passados, estes depósitos não apresentam alta qualidade, e necessitam de alto investimento para as operações de lavra e beneficiamento do minério (ABREU, 1973; COSTA, 2020).

A mina de Totonho é uma das reservas minerais presentes no distrito manganesífero de SJDR, está localizada na cidade de São Tiago – MG e é a origem do minério estudado neste trabalho. Ela pertence à Mineração EFMX, que tem a produção voltada para suprir a necessidade de minério de manganês das unidades fabris de Conselheiro Lafaiete e São João Del Rei da Metalúrgica Granha Ligas, cujos produtos são: ligas de FeSiMn (ferro sílico-manganês) e FeMnAC (ferro manganês de alto carbono). A mina de Totonho apresenta teor médio de Mn entre de 26% a 30%, teor de sílica de aproximadamente 24% e de alumina em torno de 11% (COSTA, 2020; BARBOSA, 2021).

A Figura 1 apresenta o mapa do território de Minas Gerais (MG) dividido por micro regiões, com os principais distritos manganesíferos e as ocorrências de minério de manganês do estado. Os dados foram obtidos através do Serviço Geológico do Brasil – CPRM (CPRM, 2021).



Figura 1: Mapa de Minas Gerais, com as principais ocorrências de minério de manganês e ferromanganês do estado.



3.4. PRODUÇÃO DE MANGANÊS

Segundo o International Manganese Institute (IMnI, 2020), no ano de 2020, a produção mundial de minério de manganês apresentou uma redução de cerca de 7% quando comparada ao ano de 2019, chegando a 20,3 milhões de toneladas. Essa redução pode ser explicada pela queda de aproximadamente 3% na produção mundial de aço bruto. Como a China é produtora de cerca de 56% de todo o aço mundial, ela pode ser apontada como a principal influenciadora nesta queda. Vale

ressaltar, que a produção de aço em 2020 totalizou 1,81 bilhão de toneladas (IMnI, 2020).

Os principais países produtores de manganês são África do Sul, Austrália, Gabão, Brasil, China e Índia, somando juntos, cerca de 76% de todo o manganês produzido mundialmente. No entanto, a importação do minério de manganês é liderada pela China, Índia, Rússia, Coreia do Sul e Malásia. A Figura 2 apresenta a proporção de cada país na produção mundial de manganês em 2020 conforme o IMnI.



FONTE: IMnI 2020.

Segundo o Anuário Mineral Brasileiro de 2020, a produção interna de minério de Mn no país está concentrada majoritariamente nos estados do Pará (PA) e do Mato Grosso do Sul (MS), e em menor proporção, nos estados de Minas Gerias (MG) e Rondônia (RO). As principais minas produtoras de Mn no Brasil são: Morro da Mina (MG), Mina de Urucum (MS) e Mina do Azul (PA) (DIAS & CAXITO, 2019). A Tabela 2 apresenta os dados da produção anual de manganês nos principais estados produtores do Brasil.

Estado	Produção Bruta ROM (Mt)	Teor (%)	Valor total (R\$)
Pará	4,32	31,52	1.702.716.571
Mato Grosso do Sul	0,49	42,69	162.864.129
Minas Gerais	0,55	24,87	63.026.111
Rondônia	0,30	26,52	47.698.695

.Tabela 2: Dados de produção de manganês nos principais estados produtores no ano de 2019.

FONTE: Anuario Mineral Brasileiro, 2020.

CLASSIFICAÇÃO E USOS DO MINÉRIO MANGANÊS 3.5.

Os minérios de manganês apresentam diversas classificações, podendo ser por meio do teor de Mn, tamanho das partículas, relação Mn/Fe, entre outros. Esses aspectos influenciam diretamente nas aplicações dadas aos mesmos. A Tabela 3 apresenta as principais características e utilizações, de acordo com o teor de manganês no minério.

Tabela 3: Classificação e uso dos minérios de manganês.					
Classificação	Teor de Mn (%)	Características/Uso			
Minério de manganês	Mn>35	Ligas metálicas			
Alto teor	Mn>46	Uso direto em alto-forno			
Médio teor	34 <mn<46< td=""><td>Necessário beneficiamento</td></mn<46<>	Necessário beneficiamento			
Minério ferruginosos	15 <mn<35< td=""><td>Ligas para produção de aço</td></mn<35<>	Ligas para produção de aço			
Ferro-manganês	29 <mn<36< td=""><td>Ligas para produção de aço</td></mn<36<>	Ligas para produção de aço			
Minério de ferro manganesífero	5 <mn<10< td=""><td>Teor de ferro próximo a 30% e o teor de sílica + alumínio não ultrapassa 20%</td></mn<10<>	Teor de ferro próximo a 30% e o teor de sílica + alumínio não ultrapassa 20%			
Ferro com manganês	Sem especificação	Teor de ferro superior ao de manganês			
Protominério	Teores muito baixos	Viabilidade por método de concentração			
FONTE: Barbosa 2021					

Barbosa, 20

Conforme Gonçalves e Sefarty (1976), os depósitos de manganês também podem ser classificados de acordo com a relação entre os elementos Mn e Fe presentes em sua composição. Um depósito pode ser classificado como depósito de minério de manganês, quando a sua relação Mn/Fe apresenta valor maior ou igual a 4, e como depósito de ferro-manganês, quando essa relação é inferior a 4. Os íons Mn⁺² e Fe⁺²

apresentam características moleculares similares, podendo ser encontrados conjuntamente em vários tipos de depósitos (NOVAK e GIBBS, 1971).

Segundo OLSEN *et al.,* (2007), o minério de manganês ainda pode ser classificado quanto a suas características granulométricas. A Tabela 4 apresenta essa classificação.

Tabela 4: Classificação granulométrica				
Material	Fino			
Produto de minério	< 75,0 mm e > 6,0 mm	< 6,0 mm		
Material	Granulado	Sinter Feed		
		material contendo		
	material contendo 97% < 75,0 mm	97% faltou um sinal		
Uso metalúrgico	e 6% < 6,35 mm	6,35 e 0,150 mm		

No entanto, essa classificação pode variar de acordo com a empresa e os processos de fabricação de ferro-ligas (BARBOSA, 2021).

A Tabela 5 5 apresenta as especificações químicas e granulométricas do minério de manganês proveniente da mina de Totonho.

	, <u>,</u>			<u> </u>		
Produto	Faixa		Especificação Química			
	Granulométrica	%Mn	%Fe	%P	%SiO2	%Al2O3
Granulado	75,0 a 12,0 mm		5,0 a		24 - 26	4.4
Intermediário	12,0 a 2,0 mm	29 - 30	6,0	-	24 a 20 (máx)	ll (máx)
Fino	6,0 a 2,0 mm	-	(máx)		(max)	(max)

Tabela 5: Especificações químicas e granulométricas do minério de manganês da Mina de Totonho

FONTE: Adaptado de (Barbosa, 2021).

O manganês apresenta aplicação na produção de fertilizantes, pilhas e tintas, no entanto, a principal utilidade se refere à produção de ferro-ligas e aços especiais. A adição do Mn confere ao aço propriedades interessantes, como o aumento de resistência mecânica, tenacidade e maleabilidade (GONÇALVES & SERFATY, 1976).

O Mn também atua na redução dos teores de enxofre no sistema de produção de aço, exercendo o papel de agente dessulfurante. A presença do sulfeto de ferro (FeS) é prejudicial, uma vez que seu ponto de fusão (950°) é inferior ao do aço (1500°C). O manganês atua como agente receptor do enxofre por apresentar maior

afinidade com o elemento, formando MnS, que apresenta ponto de fusão próximo ao do aço. Além disso, ele também pode atuar como agente oxidante, contribuindo com a redução de elementos deletérios, tais como P, C e Si. Essa função ocorre devido ao manganês apresentar afinidade elevada com esses elementos, direcionando-os para a escória (GONÇALVES & SERFATY, 1976; REIS, 2010; BARBOSA, 2021).

Atualmente, cerca de 90% de todo minério de manganês produzido é destinado à fabricação de ferro-ligas, para a produção de aço (IMnI, 2020). As ferro-ligas de manganês podem apresentar variações nos teores de carbono (C) e silício (Si). A presença de carbono dá origem as ferro ligas denominadas Ferro-manganês alto carbono, ferro-manganês médio carbono e ferro-manganês baixo carbono. Aços de baixo e médio carbono são utilizados em equipamentos que necessitam de alta resistência mecânica, ao desgaste e à tenacidade, tendo como exemplos equipamentos ferroviários e engrenagens. Já o aço de alto carbono, é utilizado em equipamentos de menor necessidade de esforços, tais como talheres, talhadeiras e folhas de serrote. A Tabela 6 apresenta os teores padrões dos elementos encontrados em cada liga citada (GONÇALVES & SERFATY, 1976; REIS, 2010; BARBOSA, 2021).

Tabela 6: Teores dos principais elementos em ferro-ligas CIVIn.						
	Ferro-	Ferro-	Ferro-			
Elemento	manganês alto	manganês	manganês			
	carbono	médio carbono	baixo carbono			
Mn (%)	80 a 82	80 a 85	80 a 85			
C (%)	7,5	1 a 3	0,1 a 0,75			
P (%)	0,35	0,35	0,35			
S (%)	0,05	0,05	0,05			
Si (%)	1,2	1,2 a 2,5	1,2 a 7,6			

FONTE: Adaptado de Garcia, 1999.

As ferro-ligas ricas em Si são utilizadas para a produção de aços especiais, sendo uma opção com menor custo de produção. A Tabela 7 apresenta os teores dos elementos químicos para cada tipo de ferro-liga (RISS & KHODOROVSKY, 1967; OLSEN *et al.,* 2007; BARÃO *et al.,* 2007).

Elemento	Tipo A	Tipo B	Tipo C	Tipo D		
Mn (%)	65 a 70	65 a 70	66 a 70	67 a 70		
Si (%)	20 a 25	16 a 20	14 a 18	12 a 14		
C (% máx)	1	2	2,5	3		

FONTE: Adaptado de Garcia, 1999.

3.6. CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA

A caracterização mineralógica é uma das primeiras etapas de um estudo de caracterização tecnológica dos minérios. Nesta fase são realizados estudos quantitativos e qualitativos dos minerais presentes nas amostras através de métodos de análises químicas e físicas. Os principais métodos de caracterização mineralógica são difratometria de raios X, microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura (LUZ, 2010; SILVA, 2013).

3.6.1. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

Essa análise é fundamental para a identificação dos minerais devido à sua acurácia e facilidade de confecção de amostras. A diferenciação dos minerais nesse método se dá a partir de seu sistema cristalino, portanto, pode-se identificar diferentes minerais com mesma composição química (polimorfos) (SILVA, 2013).

A proporção da fase mineral presente na amostra deve ser superior à 5% para que seja efetiva sua identicação, pois a técnica apresenta limitações na detecção. Devido a essa limitação, torna-se necessário o uso de outras técnicas de forma paralela, para a confirmação dos minerais majoritários e a presença de minerais acessórios (SILVA, 2013).

Para o ensaio de difratometria de raios-X (DRX), utiliza-se uma corrente elétrica incidente em um catodo, gerando elétrons. Os elétrons são atraídos pelo ânodo e após o choque, transferem energia para os elétrons gerando ondas eletromagnéticas denominadas raios X. O espectro característico do mineral é construído utilizando os princípios da lei de Bragg ($n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta$), ilustrado na Figura 3. O parâmetro "d" corresponde à distância interplanar, o "n" ao número da ordem de difração e " λ " ao comprimento de onda dos raios difratados (SILVA, 2013).

Figura 3: Representação da Lei de Bragg



FONTE: ThermoFisher Scientific, 2021.

Essa análise gera um gráfico de intensidade versus ângulo de incidência, denominado difratograma. Cada mineral apresenta um determinado padrão de rede cristalina e de parâmetros de rede, caracterizados por intensidade e ângulo de incidência específicos. O difratograma tem no eixo y, a intensidade de cada reflexão, e no eixo x, a posição, em graus, de cada reflexão (SILVA, 2013). A Figura 4 apresenta um exemplo de um difratograma resultante de um ensaio em uma amostra de minério de Mn.





FONTE: Barbosa, 2021.

3.6.2. MICROSCOPIA ÓPTICA

A análise por microscopia óptica (MO) se baseia nas propriedades físicas da luz ao interagir com o material. A observação pode ser realizada por meio de luz transmitida ou refletida, e pode-se ainda polarizar a luz para identificar propriedades específicas dos minerais. Para a realização da análise, uma amostra é preparada e embutida a fim de se investigar os minerais presentes (ANTHONY *et al.*, 2003).

O método pode gerar resultados quantitativos e/ou qualitativos. A análise quantitativa refere-se a contagem dos grãos de cada variedade mineral, a fim de avaliar as proporções presentes na matriz mineralógica da amostra. A análise qualitativa se baseia nas propriedades investigadas ao MO, tais como birrefletância, anisotropia, cor, clivagem, forma dos grãos, reflecções internas, etc. Cada mineral apresenta uma combinação de propriedades ópticas que estão listadas na literatura e auxiliam na identificação do mesmo (ANTHONY *et al.*, 2003).

A microscopia óptica é uma técnica versátil, que possibilita a identificação de minerais com proporções inferiores às proporções de detecção da DRX, uma vez que, para a identificação das fases é necessária apenas a varredura da seção polida, analisando características ópticas distintas (ANTHONY *et al.*, 2003).

3.6.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) consiste no bombardeamento de feixes polarizados de elétrons em uma amostra, onde as interações dos elétrons com a amostra permitem diferentes análises, podendo ser qualitativa, semiquantitativa ou quantitativa. As análises são resultadas da interpretação dos dados gerados pela interação dos elétrons com a amostra, as principais intereçãos são elétrons retroespalhados, elétrons secundários ou elétrons primários. A Figura 5 ilustra e identifica cada um deles (CARIOCA, 2014).



Figura 5: Desenho esquemático das interações do feixe de elétrons em uma amostra.

FONTE: Apostila MEV-USP,2021

O método de detecção a partir do espectrômetro de raios X por dispersão de energia (EDS), consiste na identificação dos espectros característicos de raios X, e como consequência, os elementos químicos. O método de EDS compara os espectros gerados pelo bombardeamento de elétrons, com espectros previamente conhecidos (CARIOCA, 2014).

A análise por MEV é a análise de alto custo de realização, porém se torna necessária para a identificação de minerais quando há dubiedade nos resultados obtidos a partir de outras técnicas de caracterização mineralógica. O MEV-EDS apresenta limitações quanto a identificação de elementos com número atômico inferior a 12u (CARIOCA, 2014).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

O desenvolvimento deste estudo foi realizado a partir de quatro etapas. A primeira etapa refere-se a estudos sobre os métodos aplicados para análises a partir da microscopia óptica (MO), da metodologia aplicada para análises de difratometria de raios X (DRX), bem como dos métodos utilizados para análise de composição química pontual a partir da microssonda eletrônica acoplada ao microscópio eletrônico de varredura (MEV/EDS).

A segunda etapa consistiu na preparação das amostras de um minério de manganês proveniente da mina de Totonho, localizada no distrito manganesífero de São João Del Rei - MG. A amostra investigada foi homogeneizada e quarteada para a obtenção de alíquotas representativas para serem analisadas. A terceira etapa do trabalho constituiu de análises laboratoriais, no que se refere a obtenção dos difratogramas a partir de DRX, imagens das fases mineralógicas presentes obtidas por MO, e análise de composição química pontual utilizando MEV/EDS. A quarta e última etapa foi dedicada à interpretação dos resultados e elaboração desse documento. A Figura 6 apresenta o fluxograma resumido dos ensaios realizados no trabalho.





A análise química dos compostos majoritários deste minério foi previamente realizada por Costa (2020), por via úmida (titulometria). Foram determinados os teores de Mn, Fe, SiO₂, Al₂O₃, P, Ba, Ti, K, CaO e MgO, conforme apresentado na Tabela 8.

Tabela	8:	Compo	sicão	guímica d	to minério	da mina	de Totonho.
labola	Ο.	Compo	liguo .	quinnou c		aumina	

Elemento	Mn	Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Р	Ba	Ti	K	CaO	MgO
Teor (%)	30,8	5,2	25,4	12,1	0,1	0,3	0,3	0,3	1,1	1,5
FONTE: Costa (2020).										

4.1. ANÁLISE POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

Na análise por DRX utilizou-se um difratômetro X' Pert3 Powder da marca PANalytical equipado com tubo de cobre e detector Pixel1D, pertencente ao Laboratório de Microscopia Ótica e Difratometria de Raios X do Departamento de Engenharia de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto (DEMIN/ UFOP), através do Método do pó. Os efeitos de fluorescência gerados pelo manganês e ferro foram corrigidos utilizando o filtros aclopados ao equipamento. O tempo total da análise foi de 14 minutos, com um intervalo 20 de 5º a 90º. O equipamento operou com uma voltagem de 45KW e uma corrente de 40 mA. A interpretação dos dados gerados foi realizada utilizando o *software HighScore Plus* com auxílio do *Crystallography Open Database* (COD).

4.2. ANÁLISE POR MICROSCOPIA ÓPTICA

Para descrição mineralógica, identificação e semi-quantificação dos minerais, foi utilizado o microscópio óptico metalográfico polarizante da marca Laica, também pertencente ao Laboratório de Microscopia Ótica e Difratometria de Raios X (DEMIN/ UFOP). A magnificação usada foi de 100X para todas as análises. As observações foram realizadas à luz refletida, devido às características de opacidade dos minerais que compõem a matriz estudada. As fases cristalinas de manganês observadas ao microscópio óptico foram diferenciadas a partir de suas características principais.

4.3. ANÁLISE POR MEV-EDS

Para certificar a identificação de fases minerais, foi realizado o exame da composição química pontual das amostras. O estudo foi realizado em um microscópio eletrônico de varredura da marca Hitachi, modelo JEOL JSM 5510, equipado com detectores de energia dispersiva de raios X (*Energy Dispersive X-Ray Spectrometer* – EDS), pertencente ao Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise de Imagem do Departamento de Engenharia de Materiais REDEMAT/UFOP.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A ordem de apresentação dos resultados converge com a sequência de métodos utilizados. Esse sequenciamento foi aplicado a fim de otimizar os resultados obtidos em cada análise, além de conduzir as etapas seguintes de forma eficaz. A identificação final das fases será um conjunto da interpretação dos três métodos.

5.1. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

A Figura 7 apresenta o difratograma gerado pela DRX, após os tratamentos e verificações. A análise indica a presença majoritária das fases minerais: espessartita, quartzo, pirolusita e todorokita. A

Tabela **9** apresenta os minerais e suas composições químicas, além de sua classificação entre mineral de manganês e mineral de ganga.



Tabela 9: Resumo do resultado do ensaio de DRX.

Mineral	Fórmula química	Classificação
Espessartita	Mn3Al2Si3O12	Mineral de Manganês
Pirolusita	MnO ₂	Mineral de Manganês
Quartzo	SiO ₂	Mineral de ganga
Todorokita	(Na,Ca,K,Ba,Sr)1-x(Mn,Mg,Al)6O12·3-4H2O	Mineral de Manganês

5.2. CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA A PARTIR DE MO E MEV-EDS

A Figura 8 foi gerada a partir da análise ao MEV-EDS, com magnificação aplicada de 100X. Os pontos estudados estão elencados do número 47 ao 65 e representam a química dos grãos estudados. A Figura 9 corresponde a uma área menor da Figura 8, e o aumento adotado para essa análise foi de 150X. Os pontos estão enumerados do 66 ao 90, e os elementos químicos dos respectivos espectros estão expostos nas Tabelas 5 a 13, e foram divididos em grupos com composição química próxima. As composições químicas encontradas foram comparadas com a literatura, para a confirmação das fases.



Figura 8: Imagem gerada a partir do MEV-EDS com magnificação de 100X.

Figura 9: Imagem gerada a partir do MEV-EDS com magnificação de 150X.



250µm

5.2.1. Criptomelana

A criptomelana K (Mn⁴⁺, Mn²n) ₈O₁₆ é um óxido de potássio e manganês, associado a processos de sedimentação e intemperismo. As propriedades que auxiliam na identificação dessa fase são a textura criptocristalina e a presença de fraturas. É importante a identificação química de cristais que apresentem essas propriedades, pois podem ser facilmente confundidos com o mineral psilomelano (ANTHONY *et al.*, 2003).

A Figura 10 representa a morfologia do grão em luz normal, que exibe cor brancocreme com textura coloforme. A Figura 11 expõe o mesmo grão observado com nicols cruzados. O grão exposto à luz polarizada exibe textura criptocristalina, como mostra a Figura 10.



Figura 10: Cristal de criptomelana visto ao M.O com magnificação de 100X

Figura 11: Cristal de criptomelana vista ao M.O. com nicols cruzados, com magnificação de 100X.



A Tabela 10 apresenta os resultados obtidos a partir dos pontos 47, 53, 77 e 88. Os elementos Mn e K presentes na amostra e suas respectivas porcentagens sugerem a presença da fase mineral criptomelana.

ESPECTRO	ELEMENTO	%	ESPECTRO	ELEMENTO	%		
47	Mn	97,5	77	Mn	98,2		
47	K	2,5	11	K	1,8		
53	Mn	98,8	00	Mn	95,6		
	K	1,2	00	K	4,4		

Tabela 10: Elementos químicos e suas respectivas porcentagens dos espectros 47, 53, 77 e 88adquiridos a partir da análise ao MEV-EDS.

5.2.2. Todorokita

A todorokita ((Na, Ca, K, Ba, Sr) _{1-x} (Mn, Mg, Al) ₆O₁₂ · 3-4H₂O) é um hidróxido raro de manganês que apresenta cor cinza médio a escuro, pleocroísmo e birreflectância nítidas. Os cristais apresentam estrutura fibrosa em agregados porosos. A gênese desse mineral está relacionada a alterações de minerais primários de Mn, tendo expressiva relação com a presença de criptomelana primária (CRAIG e VAUGHAN, 1994).

A Figura 12 retrata um grão com textura fibrosa, cor cinza e refletância média, características que descrevem a fase cristalina todorokita. A mesma apresenta em sua composição uma gama de elementos químicos, sendo o Mn seu elemento

majoritário. Além disso, essa fase cristalina pode conter em sua estrutura elementos traços como AI, K, Ba e Si (CRAIG e VAUGHAN, 1994). A Tabela 11 expõe os compostos químicos contidos nos espectros 61 e 82. A Tabela 12 mostra o arranjo químico encontrado na análise do ponto 62. Os três espectros confirmam a presença da fase mineral todorokita.



Figura 12: Grão de Todorokita vista ao M.O., com magnificação de 100X

Tabela 11: Elementos químicos e suas respectivas porcentagens dos espectros 61 e 82, obtidos apartir da análise ao MEV-EDS.

ESPECTRO	ELEMENTO	%	ESPECTRO	ELEMENTO	%
61	Mn	90		Mn	92,1
	AI	4,1	00	AI	0
	K	3,6	02	K	4,2
	Ва	2,3		Ba	3,7

Tabela 12: Elementos químicos e suas respe	ectivas porcentagens do	espectro 62,	adquiridos a parti
da aná	lise ao MEV-EDS.		

ESPECTRO	ELEMENTO	%
	Mn	83,7
	AI	6,3
62	Ba	5,5
	К	2,8
	Si	1,8

5.2.3. Bixbyita

A bixbyita (Mn, Fe) $_2O_3$. é um mineral que quando visto ao MO, apresenta cor cinza com tons amarelados ou creme. Além disso, o grão é isotrópico e não apresenta

reflexões internas (CRAIG e VAUGHAN, 1994). O grão exposto na Figura 13 apresenta cor cinza e está com alto grau de alteração. A identificação foi possível a partir da combinação dos dados obtidos pelo MEV-EDS e as características morfológicas expostas em manuais de mineralogia.

Os resultados dos espectros 48, 64,65 e 69 expostos na Tabela 13 indicam a presença da fase cristalina bixbiyta. Esta fase apresenta em sua composição Mn e Fe de forma majoritária, além disso, pode conter os elementos AI e Si em sua estrutura. O espectro 68 indicado na Tabela 14 composto apenas por Fe e Mn aponta a presença da fase bixbyita sem elementos contaminantes (ANTHONY *et al.*, 2003).

A Tabela 15 mostra a química contida no ponto 56. Os elementos químicos majoritários são Mn e Fe e se apresentam como elementos traços AI, Si e o Ti, evidenciando assim, a origem do elemento Ti indicado pela análise química. Essa composição também pode indicar a presença do óxido de manganês e ferro, bixbyita.



Figura 13: Grão de Bixbyita vista ao M.O. com magnificação de 100X.

ESPECTRO	ELEMENTO	%	ESPECTRO	ELEMENTO	%
	Mn	86		Mn	52,9
48	Fe	11, 8	65	Fe	31
	AI	2,2		AI	16
	Si	0		Si	0
	Mn	74, 7		Mn	78
64	Fe	15, 7	69	Fe	15,3
	AI	6,1		AI	6,7
	Si	3,5		Si	0

Tabela	13: Elementos químicos e suas respectivas porcentagens dos espectros 48,	64,	65 e 69,
	obtidos a partir da análise ao MEV-EDS.		

Tabela 14: Elementos químicos e suas respectivas porcentagens do espectro 68, obtidos a partir da
análise ao MEV-EDS.

ESPECTRO	ELEMENTO	%	
69	Mn	80	
	Fe	20	

Tabela	15: Elementos	químicos e suas	respectivas	porcentagens of	do espectro 56,	obtidos a partir da
		:	análise ao N	IEV-EDS.		

ESPECTRO	ELEMENTO	%
	Fe	54,4
	Mn	22,5
56	AI	13
	Ti	7
	Si	3,1

5.2.4. Pirolusita

A fase cristalina pirolusita (MnO₂) é um óxido de manganês que apresenta cor amarelado – creme, com birreflectância nítida. A pirolusita por vezes é facilmente identificada pela sua textura porosa, anisotropia forte, além da borda de alteração em forma de fissuras (ou gretas de contração). Sua presença está associada ao mineral criptomelana (NAVARRO e ZANARDO, 2018).

A Figura 14 exibe um grão visto em luz normal. O policristal apresenta porosidade e cor branco-creme na parte superior. Na borda inferior, nota-se presença de fratura e a ausência de irregularidades. Ao se cruzar o nicol (Figura 15), o cristal superior apresenta anisotropia forte, sendo a mesma, ausente na porção inferior. As características morfológicas descritas na borda superior são particularidades

encontradas em cristais de pirolusita. A borda inferior apresenta características presentes em cristais de criptomelana.

A presença de um óxido de Mn puro está indicada nos espectros 50; 57, 58, 76 e 86, apresentados na

Tabela *16*. Apenas a análise ao MEV-EDS não permite a identificação dessas fases minerais. As análises ao MO indicam a presença da pirolusita como mostram as Figuras 14 e 15, assim como a análise dos minerais majoritários indicados pelo método de DRX expostos no item 5.1.





Figura 15: Grão mineral composto pelas fases pirolusita e criptomelana visto ao M.O. utilizando luz polarizada, com magnificação de 100X



	•	
 ESPECTRO	ELEMENTO	%
 50	Mn	100
57	Mn	100
58	Mn	100
76	Mn	100
86	Mn	100

Tabela 16: Elementos químicos e suas respectivas porcentagens dos espectros 50, 57, 58, 76 e 86,
obtidos a partir da análise ao MEV-EDS.

5.2.5. Espessartita

A espessartita (Mn₃Al₂ (SiO₄) ₃) é um aluminossilicato de manganês do grupo das granadas. Ao MO com luz refletida, apresenta cor cinza e baixa refletância, que são propriedades características de minerais translúcidos. A identificação dessa fase no presente trabalho, limita-se à análises químicas por MEV-EDS. Sendo que ao MO, ela pode ser classificada apenas como um mineral translúcido (CRAIG e VAUGHAN, 1994). A Figura 11 apresenta um grão de espessartita visto em luz refletida a partir do MO. O grão apresenta baixa refletância e cor cinza, além de apresentar uma textura granular.

A composição química dos pontos expostos nas Tabela 17 eTabela *19* confirmam a presença da espessartita. Os elementos químicos majoritários são Si, Mn e Al. A fórmula química desse aluminossilicato de manganês pode conter em sua estrutura Fe, Ca como elemento traço, e em alguns casos Mg, como mostrado na Tabela 19 (CRAIG e VAUGHAN, 1994). Indicando dessa forma, a origem destes elementos encontrados na análise química.

Figura 16: Grão de espessartita visto ao M.O. em luz refletida, com magnificação de 100X.



 Tabela 17: Elementos químicos e suas respectivas porcentagens, obtidos a partir da análise ao MEV-EDS.

SPECTRUM	ELEMENTO	%	SPECTRUM	ELEMENTO	%
	Si	36,9		Mn	37,5
	Mn	29,3		Si	35,9
49	AI	21,7	51	AI	21,7
	Fe	7,9		Fe	3,2
	Ca	4,2		Ca	1,7
	Si	37		Mn	37,4
	Mn	32,5		Si	36,1
54	AI	19,8	55	AI	20,7
	Fe	5,9		Fe	4,3
	Ca	4,9		Ca	1,5
	Si	38,6		Si	37,8
	Mn	29,7		Mn	23,4
59	AI	21,3	60	AI	21,5
	Fe	6,5		Ca	10,9
	Ca	3,8		Fe	6,5

5.2.6. Quartzo

O mineral quartzo é composto por Si e O, e apresenta SiO₂ como fórmula química. Por ser um mineral translúcido, quando visto ao MO em luz refletida, exibe cor cinza escuro e refletância baixa. A forma dos grãos, no geral é anédrica, e o mineral não apresenta pleocroísmo (CRAIG e VAUGHAN, 1994). A Tabela 17 ilustra a estrutura morfológica do quartzo. O grão subédrico exibe refletância baixa e cor cinza escuro. O arranjo químico indicado na Tabela 18 expõem os elementos encontrados nos espectros 78 e 84. A química desse mineral é composta apenas por Si e O,sendo assim, pode-se confirmar a presença do quartzo.



Figura 17: Grão de quartzo visto ao M.O. em luz refletida com magnificação de 100X

Tabela 18: Elementos químicos e suas respectivas porcentagens dos espectros 78 e 84, obtidos a
partir da análise ao MEV-EDS.

ESPECTRO	ELEMENTO	%
78	Si	100
84	Si	100

 Tabela 19: Elementos químicos e suas respectivas porcentagens do espectro 72, obtidos a partir da análise ao MEV-EDS.

	Si	35,7
70	Mn	32,3
	AI	20,9
12	Fe	7,1
	Ca	2,6
	Mg	1,4

5.3. CORRELAÇÕES DE QUALIDADE DAS FERRO-LIGAS

O consumo energético aplicado na fabricação de ferro ligas está intimamente

relacionada com a composição mineralógica, morfológica e química do minério. (GRISHCHENKO *et al.,* 2015), ZHUCHKOV *et al.,* 2016). A partir das fases minerais encontradas na análise mineralógica, podemos inferir algumas interferências nas reações que ocorrem no forno elétrico, devido à presença dos elementos químicos contidos em suas estruturas.

O elemento Fe impacta diretamente na relação Fe/Mn, fator importante na classificação do tipo de minério de manganês. Entretanto, além da classificação do minério, essa relação indica a basicidade da escória, possibilitando a adequação dos minérios a ser alimentado no forno elétrico. Elementos traços como o Ti, são importantes para a qualidade do aço e também para a fabricação de ligas do tipo FeSiMn, se em quantidades significativas. (REIS, 2010; RAO e BHARGAVA, 2016; COSTA 2020).

A pirolusita é o mineral que apresenta maior proporção do elemento Mn em sua composição. Ele desempenha reações exotérmicas no forno, impactando de forma positiva nesse processo. Esse fenômeno pode ser explicado pelo fato de os minerais de manganês do tipo oxidados e com grau elevado de oxidação e hidróxidação, apresentarem elevada taxa de reatividade em temperaturas elevadas, gerando fases mais estáveis e que liberam grande quantidade de energia durante o processo de redução (REIS, 2010; RAO e BHARGAVA, 2016; COSTA 2020).

A presença do quartzo se torna favorável, pois não será necessaria a adição de sílica na composição da ferro-liga, do Tipo FeSiMn. (REIS, 2010; RAO e BHARGAVA, 2016; COSTA 2020).

A espessartita se apresenta como um mineral de manganês majoritário na amostra, e impacta significativamente na relação Fe/Mn, interferindo na classificação do depósito. (REIS, 2010; RAO e BHARGAVA, 2016; COSTA 2020).

A quantidade de minerais de ganga presente no minério, Quartzo majoritariamente, impacta diretamente na porosidade do minério para a produção de ferro-ligas. Além disso, a presença de água preenchendo os intertícios interfere na dinâmica do forno, uma vez que, alta proporção de água aumenta a geração de finos, devido a degradação por crepitação (REIS, 2010; RAO e BHARGAVA, 2016; COSTA 2020).

A viscosidade, condutividade elétrica e o grau de penetração dos eletrodos são outros fatores influenciados pela proporção de ganga presente no minério, impactanto diretamente na produtividade do forno elétrico (REIS, 2010; RAO e BHARGAVA, 2016; COSTA 2020).

A presença do elemento K pode afetar negativamente as reações do forno, aumentando o consumo de carbono. Os minerais todorokita e criptomelana apresentam proporções significativa desse elemento (REIS, 2010; RAO e BHARGAVA, 2016; COSTA 2020).

6. CONCLUSÕES

- A partir da análise de DRX notou-se a presença majoritária das fases cristalinas espessartita, quartzo, pirolusita e todorokita.
- Os resultados do MO em paralelo com os resultados obtidos pelo MEV-EDS indicaram a presença dos minerais bixbyita e criptomelana em menor proporção.
- A relação Mn/Fe está intimamente relacionada à presença dos minerais espessartita e bixbyita, que apresentam o Fe em sua composição.
- A presença do aluminossilicato de manganês espessartita, eleva os teores de AI e Si, elementos que em concentrações elevadas, podem influenciar de forma negativa no processo de fusão e escoamento da liga, além de aumentar a proporção da escória e consumo de energia.
- A presença do elemento K está relacionada ao mineral criptomelana, e em menor proporção, à fase cristalina Todorokita. Tal elemento em grandes quantidades, pode acarretar o aumento da reação de Boudouard, gerando um aumento do consumo de energia e carbono.
- A existência do mineral quartzo pode ser considerada um fator positivo, uma vez que não será necessária a adição do mesmo na fabricação da liga FeSiMn.
- A ocorrência das fases minerais pirolusita e criptomelana é favorável, devido às reações exotérmicas geradas no forno elétrico de redução.

7. REFERÊNCIAS

ABREU, S.F. Recursos minerais do Brasil. São Paulo, SP: Editora Edgard Blucher LTDA,vol.2, Cap.14, p. 492-550, 1973.

ANTHONY, J. W., BIDEAUX, R. A.; BLADH, K. W. e NICHOLS, M. C. Handbook of **Mineralogia. Mineralogical Society of America**, Chantilly, VA 20151-1110, EUA. http://www.handbookofmineralogy.org/. 2003.

BARÃO, C.D.; SILVA, C.A. da; DUARTE, J.C. Avaliação do manganês em aciaria a oxigênio. Tecnologia em Metalurgia e Materiais, São Paulo, v.4, n.2, p. 45-49, 2007.

BARBOSA P. De C. Aproveitamento de finos de minério de manganês para aglomeração por briquetagem 2021 101 páginas Departamento de Engenharia de Minas Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral Ouro Preto

CARIOCA, A. C. Caracterização microestrutural e mineralógica de minérios de ferro itabiríticos com graus diferentes de complexidade. 2014, 184 páginas. Belo Horizonte - MG

COSTA, A. B. Caracterização de minérios do distrito manganesífero de São João Del Rei (MG) com ênfase no rendimento da produção de ferro-ligas, Ouro preto, 2020.

COSTA M. D. Anuário Mineral Brasileiro: principais substâncias metálicas / Agência Nacional de Mineração. – Brasília: ANM, 2020. 37 p. ;

CPRM 2021- GeoSGB https://geoportal.cprm.gov.br/geosgb/ acesso em 20/07/2021

CRAIG, J. R. e VAUGHAN, D. J. Ore Microscopy e Ore Petrography. 434p. 1994.

DIAS, T. G., CAXITO, F. Recursos minerais de minas gerais – Manganês. 2019

International Manganese Institute (IMnI), 2021. **Monthly Report April 2021**. Disponível em https://www.manganese.org/wp-content/uploads/2021/04/2021-04-IMnI-Executive-Summary.pdf. Acesso em 24/05/2021.

International Manganese Institute (IMnI), 2021. **Monthly Report April 2020**. Disponível em https://www.manganese.org/wp-content/uploads/2021/04/2020-04-IMnI-Executive-Summary.pdf. Acesso em 22/05/2021.

FIGUEIRA B. A. M., ANGÉLICA R. S., SCHELLER T.. Síntese e caracterização de óxido hidróxido de manganês do tipo manganita (γ -MnOOH) Cerâmica, 2008

GARCIA, M. A. A., **O manganês e seus usos.** 1999 97 páginas. Pós-graduação em geociências Campinas – São Paulo

GONÇALVES, E.; SERFATY, A. Perfil Analítico do Manganês. Boletim nº 37. Ministério das minas e energias. Departamento Nacional da Economia Mineral, DNPM, Brasília, 149p, 1976.

GRISHCHENKO, S.G.; KRIVENKO, V.V.; OVCHARUK, A.N.; OLSHANSKY, V.I.; FILIPPOV, I. Yu. The Comprehensive Analysis of Physical and Chemical Properties and Metallurgical Value of Foreign Manganese Raw Materials Used During Ferroalloy Production. The Fourteenth International Ferroalloys Congress, Kiev, Ukraine, p. 446-453, 2015.

LIMA, M. N. da S. Caracterização e propriedades mecânicas dos aços com alto teor de manganês (18-28%p) e carbono (1,1-1,7%p) produzidos em um forno de indução no laboratório de fundição da universidade federal do Ceará, Fortaleza 2016.

LUZ, A. B. da, SAMPAIO J. A., FRANÇA S. C. **Tratamento de minérios. 5º edição**. Rio de Janeiro: CETEM 2010

MALISKA A. M. Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise Universidade federal de santa catarina – ufsc Departamento de engenharia mecânica – emcLaboratorio de materiais – labmat Laboratório de caracterização microestrutural e análise de imagens – lcmai Edição Unica.98 Páginas

NAVARRO, G. R. B. e ZANARDO, **A. Tabela de Determinação de Minerais**. Rio Claro, São Paulo, Brasil, 2018. 222p.

NOVAK, G.A.; GIBBS, G.V. The crystal chemistry of the silicate garnets. The American Mineralogist, vol. 56, p. 791-825, 1971.

OLSEN, S. E; TANGSTAD, M; and LINDSTAD, Tor. **Production of Ferromanganese Alloys in the Submerged Arc Furnace**. Trondheim, Norway, 2007, 247p.

PORPHÍRIO, N. H.; BARBOSA, M. I.M.; BERTOLINO, L.C. Caracterização Mineralógica de Minérios (Parte I). In: LUZ, A.B. Tratamento de Minérios, 5. ed, Rio de Janeiro: CETEM/MCT, p.57-84, 2010.

REIS E. L. Caracterização e tratamento de alguns minérios de manganês utilizados para a produção de ferro-ligas, com ênfase no comportamento do As, Pb, Cd, Hg e Zn, 2010, 185 páginas. Engenharia de Materiais- REDEMAT - Ouro Preto 2010

RISS, M. & KHODOROVSKY. **Production of Ferroalloys**. Moscow: Mir Publishers, 1967.

SILVA, A. L. da; Caracterização mineralógica por difração de raios x e determinação de terras raras por icp-ms de rochas da região sul da bahia. 2013 114 páginas Belo Horizonte.

TANGSTAD, M. **Manganese Ferroalloys Technology**. In: Handbook of Ferroalloys: Theory and Technology. Oxford: Elsevier Ltd., 2013. 536p.

TAVARES, J.H.R., REIS, É.L., LIMA, R.M.F., LIMA, M.M.F. **Decomposição térmica do silicato de manganês espessartita.** XXV Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa & VIII Meeting of the Southern Hemisphere on Mineral Technology, Goiânia 2013

THERMO FISHER 2021 https://www.thermofisher.com/br/en/home/applicationstechniques.html Acesso em 07/11/2021

ZHUCHKOV, V.I.; ZHDANOV, A.V.; LEONT'EV, L.I.; DASHEVSKII, V. YA. Calculations of Manganese Ferroalloys Production Efficiency from Different Ores. STEEL IN TRANSLATION, v.46, n.11, 2016.