

2ª Edição revisada e ampliada

EDITORES: ADÃO BENVINDO DA LUZ & FERNANDO A. FREITAS LINS

ROCHAS & MINERAIS INDUSTRIAIS

usos e especificações



SUMÁRIO

PARTE I: INTRODUÇÃO GERAL

01. PANORAMA DAS ROCHAS E MINERAIS INDUSTRIAIS NO BRASIL <i>Fernando A. Freitas Lins</i>	3
---	---

02. DESEMPENHO FUNCIONAL DOS MINERAIS INDUSTRIAIS: DESAFIOS TECNOLÓGICOS, FERRAMENTA DE MARKETING E ESTRATÉGIA DE VALORIZAÇÃO <i>Renato R. Ciminelli</i>	25
--	----

PARTE II: ROCHAS E MINERAIS INDUSTRIAIS: USOS E ESPECIFICAÇÕES

03. AGALMATOLITO <i>Adão Benvindo da Luz, Paulo Tomedi e Rodrigo Martins</i>	69
---	----

04. AMIANTO <i>Normando Claudino Moreira de Queiroga, William Bretas Linares, Joselito Dasio da Silva e Adão Benvindo da Luz</i>	79
---	----

05. AREIA INDUSTRIAL <i>Adão Benvindo da Luz e Fernando A. Freitas Lins</i>	103
--	-----

06. AGROMINERAIS - ENXOFRE <i>Gildo de Araújo Sá C. de Albuquerque (in memoriam), Ronaldo Simões L. Azambuja (in memoriam) e Fernando A. Freitas Lins</i>	125
--	-----

07. AGROMINERAIS - FOSFATO <i>Francisco E. Lápido Loureiro, Marisa Bezerra de Mello Monte e Marisa Nascimento</i>	141
--	-----

08. AGROMINERAIS - POTÁSSIO <i>Marisa Nascimento, Marisa Bezerra de Mello Monte e Francisco E. Lápido Loureiro</i>	175
---	-----

09. AGROMINERAIS - ROCHAS SILICÁTICAS COMO FONTES MINERAIS ALTERNATIVAS DE POTÁSSIO PARA A AGRICULTURA <i>Éder de Souza Martins, Claudinei Gouveia de Oliveira, Álvaro Vilela de Resende e Marcello Silvino Ferreira de Matos</i>	205
---	-----

10. ARGILA - ATAPULGITA E SEPIOLITA <i>Adão Benvindo da Luz e Salvador Luiz M. de Almeida</i>	223
--	-----

11. ARGILA - BENTONITA <i>Adão Benvindo da Luz e Cristiano Honório de Oliveira</i>	239
---	-----

12. ARGILA - CAULIM	255
<i>Adão Benvindo da Luz, Antônio Rodrigues de Campos, Eduardo Augusto de Carvalho, Luis Carlos Bertolino e Rosa Bernstein Scorzelli</i>	
13. BARITA	295
<i>Adão Benvindo da Luz e Carlos Adolpho Magalhães Baltar</i>	
14. BAUXITA	311
<i>João Alves Sampaio, Mônica Calixto de Andrade e Achilles Junqueira Bourdot Dutra</i>	
15. BERILO	339
<i>Marcelo Soares Bezerra e Júlio de Rezende Nesi</i>	
16. CALCÁRIO E DOLOMITO	363
<i>João Alves Sampaio e Salvador Luiz Matos de Almeida</i>	
17. CIANITA REFRAATÁRIA	389
<i>Caroline Meira Lopes de Castro Joffily e Claudinei Gouveia de Oliveira</i>	
18. CROMITA	403
<i>João Alves Sampaio, Mônica Calixto de Andrade e Paulo Renato Perdigão Paiva</i>	
19. DIAMANTE	427
<i>Mario Jorge Costa e Adão Benvindo da Luz</i>	
20. DIATOMITA	451
<i>Silvia Cristina Alves França, Adão Benvindo da Luz e Paulo Francisco Inforçati</i>	
21. FELDSPATO	467
<i>Adão Benvindo da Luz, Fernando A. Freitas Lins e José Mario Coelho</i>	
22. FLUORITA	487
<i>João Alves Sampaio, Carlos Adolpho Magalhães Baltar e Mônica Calixto de Andrade</i>	
23. GIPSITA	505
<i>Carlos Adolpho Magalhães Baltar, Flavia de Freitas Bastos e Adão Benvindo da Luz</i>	
24. GRAFITA	527
<i>João Alves Sampaio, Paulo Fernando Almeida Braga e Achilles Junqueira Bourdot Dutra</i>	
25. HALITA	551
<i>Paulo Roberto Cabral de Melo, Renato Senna de Carvalho e Dorival de Carvalho Pinto</i>	

26. LÍTIÓ	585
<i>Paulo Fernando Almeida Braga e João Alves Sampaio</i>	
27. MAGNESITA	605
<i>Luís Rodrigues Armôa Garcia, Paulo Roberto Gomes Brandão e Rosa Malena Fernandes Lima</i>	
28. MANGANÊS	633
<i>João Alves Sampaio, Mônica Calixto de Andrade, Achilles Junqueira Bourdot Dutra e Márcio Torres Moreira Penna</i>	
29. MICA	649
<i>Carlos Adolpho Magalhães Baltar, João Alves Sampaio e Patrícia Maria Tenório Cavalcante</i>	
30. NEFELINA SIENITO	663
<i>João Alves Sampaio, Sílvia Cristina Alves França e Paulo Fernando Almeida Braga</i>	
31. QUARTZO	681
<i>Pedro Luiz Guzzo</i>	
32. RMIS: ROCHAS E MINERAIS PARA CERÂMICA DE REVESTIMENTO	723
<i>Mônica Calixto de Andrade, João Alves Sampaio, Adão Benvindo da Luz e Alberto Buoso</i>	
33. RMIS: ARGILA PARA CERÂMICA VERMELHA	747
<i>Marsis Cabral Junior, José Francisco Marciano Motta, Amilton dos Santos Almeida e Luiz Carlos Tanno</i>	
34. RMIS: ARGILA PLÁSTICA PARA CERÂMICA BRANCA	771
<i>José Francisco Mariano Motta, Adão Benvindo da Luz, Carlos Adolpho Magalhães Baltar, Marcelo Soares Bezerra, Marsis Cabral Júnior e José Mario Coelho</i>	
35. TALCO	793
<i>Ivan Falcão Pontes e Salvador Luiz Matos de Almeida</i>	
36. TERRAS-RARAS	817
<i>Simon Rosental</i>	
37. TITÂNIO: MINERAIS DE TITÂNIO	841
<i>Carlos Adolpho Magalhães Baltar, João Alves Sampaio, Mônica Calixto de Andrade e Dorival de Carvalho Pinto</i>	
38. VERMICULITA	865
<i>José Fernandes de Oliveira Ugarte, João Alves Sampaio e Sílvia Cristina Alves França</i>	
39. ZEOLITAS NATURAIS	889
<i>Nélio das Graças de Andrade da Mata Resende, Marisa Bezerra de Mello Monte e Paulo Renato Perdigão Paiva</i>	
40. ZIRCONITA	917
<i>Luiz Carlos Bertolino, Nely Palermo, João Alves Sampaio e Sílvia Cristina Alves França</i>	

PARTE III: OS MINERAIS E O MEIO AMBIENTE

41. MINERAIS APLICADOS À TECNOLOGIA AMBIENTAL: MINERAIS VERDES 933
Silvia Cristina Alves França, José Fernandes de Oliveira Ugarte e Adriana de A. Soeiro da Silva
42. EXPOSIÇÃO OCUPACIONAL E AMBIENTAL A POEIRAS DE ROCHAS E MINERAIS INDUSTRIAIS 961
Zuleica Carmen Castilhos, Reiner Neumann e Olívia Bezerra

GLOSSÁRIO

CAPÍTULO 28

Manganês

João Alves Sampaio¹
Mônica Calixto de Andrade²
Achilles Junqueira Bourdot Dutra³
Marcio Torres Moreira Penna⁴

1. INTRODUÇÃO

O manganês encontra-se na natureza combinada com outros elementos, formando minerais, na sua maioria, óxidos. Embora esteja amplamente disperso nas rochas, não há conhecimento de sua ocorrência na forma metálica. São conhecidos mais de cem minerais de manganês; entretanto, pouco mais de uma dezena, constituem minerais de minério. De um modo geral, eles ocorrem na natureza nas formas de óxidos, hidróxidos, silicatos e carbonatos (Harold e Taylor, 1994).

O dióxido de manganês foi considerado um composto de ferro até 1774, quando C. W. Schule o reconheceu pela primeira vez como elemento químico. No mesmo ano, o engenheiro de minas sueco, J. G. Gahn, tornou-se o primeiro pesquisador a isolar o elemento químico Mn. No início da segunda metade do século XIX, o metal ganhou importância econômica para a indústria metalúrgica, entretanto, apenas no final do mesmo século surgiram as chamadas ligas de alto manganês.

Vale notar que a quase totalidade dos depósitos mais importantes de manganês podem ser classificados em dois tipos: depósitos de sedimentação marinha e depósitos secundários de enriquecimento residual.

Os habitantes do Egito antigo já usavam compostos desse elemento químico na produção de vidro. Atualmente, muitas aplicações são reservadas ao manganês nos setores metálico e não-metálico. Dentre uma variedade de usos, o manganês é um componente-chave nas ligas com outros metais, especialmente, com o ferro na produção de aço. Ainda neste mesmo setor, o manganês é usado

¹Engº de Minas/UFPE, D.Sc. em Engenharia. Metalúrgica/COPPE-UFRJ, Tecnologista Sênior do CETEM/MCT.

²Eng^a Química/UFRJ, D.Sc. em Engenharia Metalúrgica/COPPE-UFRJ, Professora do IPRJ/UERJ.

³Engº Metalúrgico/PUC-Rio, D.Sc. em Engenharia Metalúrgica/COPPE-UFRJ, Professor da COPPE/UFRJ.

⁴Engº de Minas/UFMG, Engenheiro da MINERCONSULT.

em combinação com outros metais na produção de ligas de: cobre, zinco, alumínio, estanho e chumbo. As reservas (medida e indicada) mundiais de manganês para o ano de 2006 foram de 5,7 bilhões de toneladas. As maiores reservas localizam-se: Na África do Sul - 4,0 Bt; Ucrânia - 520 Mt; Gabão - 160 Mt; Índia - 160 Mt; Austrália - 160 Mt; China - 100 Mt. O Brasil detém 566 Mt de manganês contido no concentrado (Mártires e Santana, 2007).

O manganês chega ao mercado em duas formas: no estado natural e tratado. Este último é beneficiado com o objetivo de ser empregado em diversos produtos, tais como: baterias, agricultura (fertilizantes, fungicidas, rações), agente de secagem de pintura, agentes oxidantes para corantes, aromatizantes e agentes de vedação, aplicações no meio ambiente (tratamento de água, controle da poluição do ar, aditivos de combustão), inclusive na hidrometalurgia (urânio e zinco), entre outros.

O uso não-metalúrgico do manganês compreende uma variedade de aplicações. Assim, o metal é usado como agente corante em vidros, produtos da cerâmica vermelha, e, no caso dos óxidos de manganês, são utilizados como: oxidantes na manufatura de cloro, cromo e oxigênio; desinfetante, como em algumas aplicações do permanganato de potássio; agente de secagem de tintas; corante ou descorante (agente de branqueamento) do vidro, devido às propriedades oxidantes do metal; componentes de pilhas e baterias.

2. MINERALOGIA E GEOLOGIA

Mineralogia

O manganês é o elemento químico do grupo dos elementos de transição. Também é encontrado em mais de uma centena de minerais, desde aqueles em cujas composições é predominante, àqueles em que o metal participa em pequenas quantidades. O metal está distribuído em diversos ambientes geológicos e disperso em uma variedade de rochas sob a forma de óxidos, dentre os quais destacam-se: dióxidos, hidróxidos, silicatos e carbonatos. Os dióxidos constituem as mais importantes fontes comerciais do metal, destacando-se a pirolusita (MnO_2), a psilomelana e a manganita ($Mn_2O_3 \cdot H_2O$). Na Tabela 1, estão relacionados os principais minerais de manganês. Em seguida, algumas informações sobre os mesmos.

Tabela 1 – Principais minerais de manganês, suas fórmulas e composições químicas (Sampaio e Penna, 2002; Harben, 1996).

Minerais	Fórmula química	Composição Química (%)				
		Mn	MnO	MnO ₂	CO ₂	H ₂ O
Braunita	2Mn ₂ O ₃ .MnSiO ₃	66,6	44,8	55,2	-	-
Criptomelana	KMn ₈ O ₁₆	59,8	-	-	-	-
Hausmannita	Mn ₃ O ₄	72	62,0	32	-	-
Jacobsita	MnFe ₂ O ₄	24	-	-	-	-
Manganita	Mn ₂ O ₃ .H ₂ O	62,5	40,4	49,4	-	10,2
Nsutita	MnO ₂ -γ	-	-	-	-	-
Psilomelana	mMnO.MnO ₂ .nH ₂ O	45-60	-	-	-	-
Pirolusita	MnO ₂ -β	62-63	-	-	-	-
Rodocrosita	MnCO ₃	47,8	61,7	-	38,3	-
Rodonita	(Mn,Ca,Fe,Zn)SiO ₃	47,8	-	-	-	-
Todorokita	(Na,Ca,KMn ²⁺)(Mn ⁴⁺ , Mn ²⁺ , Mg).3H ₂ O	-	-	-	-	-

Pirolusita - usualmente formado pela oxidação de outros minerais também de manganês. É o de maior importância comercial.

Psilomelana - o segundo mais importante sob o aspecto comercial. É um óxido hidratado contendo de 45 a 60% de Mn, porém com quantidades variáveis de bário e potássio. É muito comum sua presença em depósitos secundários, apresentando-se como uma forma coloidal de MnO₂ que supostamente absorveu impurezas, incluindo água, sódio, potássio e bário.

Rodocrosita - é um carbonato (CaCO₃) de manganês com quantidades variáveis de ferro, cálcio e carbonatos de manganês. É muito encontrado como uma substituição metasomática de calcário nos veios, em filões de prata.

Rodonita - é um silicato de manganês, em cuja estrutura cristalina ocorrem cálcio, na forma de CaSiO₃ no máximo 20% em peso; Fe²⁺, substituindo o Mn em até 14% em peso; zinco, em substituição à formação de um tipo de rodonita, também chamada de fowlerita, Ca(Zn,Mn)₄(Si₅O₁₅). A rodonita ocorre em depósitos de

manganês, como resultado de atividades metamórficas. O mineral, ausente de impurezas, pode ser formado com base em rodocrosita que, ao reagir com a sílica, produz rodonita e dióxido de carbono, segundo a reação:



Manganita - formado pela redução de pirolusita, o mineral ocorre em veios e está, invariavelmente, associado a outros minerais de manganês.

Braunita e manganita - ocorrem, em menores quantidades, em muitos depósitos de manganês. A braunita contém até 10% de SiO_2 , que a transforma em um oxissilicato, o único com alguma importância comercial.

Litiofilita - (LiMnPO_4) é um óxido de manganês com quantidades variáveis de outros metais, como cobalto, níquel e cobre.

Nsutita - ($\text{MnO}_{2\cdot\gamma}$) é um composto não estequiométrico e poroso, comumente empregado na fabricação de baterias, conferindo-lhes melhor rendimento. O nome provém da região de Nsuta, no Gana.

Todorokita - nome com origem em Todoroki, mina de manganês no Japão, onde o mineral foi encontrado em nódulos de manganês.

Vários outros minerais de manganês são encontrados em quantidades relativamente pequenas em muitos depósitos. Em particular, hausmannita, que é um mineral primário de manganês contido em veios associados às rochas ígneas.

Geologia

Os depósitos sedimentares são os mais importantes em termos de minérios de manganês e são os mais encontrados em todo o mundo.

Os chamados depósitos residuais foram formados de diferentes maneiras. Assim, têm-se os depósitos de manganês resultantes de alterações de outros pré-existentes ou da concentração de minerais de manganês, quando outros minerais foram removidos por algum tipo de intemperismo e/ou processo químico. Exemplos desses depósitos são: Nsuta, em Gana; 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. Em profundidade, encontra-se o minério carbonatado, provavelmente de origem marinha.

Os depósitos sedimentares, usualmente estratiformes ou lenticulares, são encontrados em todo mundo e foram formados em vários ambientes geológicos. Entretanto, em um número limitado deles, existem minérios com teores elevados de manganês em quantidades suficientes para serem aproveitados, economicamente, em escala industrial. Nestes depósitos, encontrados na Rússia, África do Sul e Austrália, os minerais de manganês, em geral na forma de óxidos, foram formados por meio de processos de dissolução das rochas pré-existentes. Os chamados depósitos residuais foram formados por alteração de depósitos existentes ou pela concentração de minerais de manganês, quando outros minerais foram removidos da rocha por meio de algum processo.

Alguns depósitos sedimentares e residuais sofreram metamorfismo, resultando em corpos mineralizados de elevado teor, os quais são encontrados, com mais frequência, em mármore, quartzitos, xistos e gnaisses.

Devido à complexidade no processo de formação dos depósitos de manganês, especialmente às condições químicas, uma variedade de impurezas está sempre associada aos minérios desses depósitos. Isso resultou no desenvolvimento de processos especiais de concentração que promovem a obtenção de concentrados de minerais de manganês com elevado teor e baixo conteúdo de impurezas, atendendo às especificações do mercado.

No Brasil, as reservas de manganês, incluindo as medidas, indicadas e inferidas, concentram-se nos estados do Mato Grosso (33%) e Pará (15%). As reservas remanescentes encontram-se distribuídas nos estados de Minas Gerais, Espírito Santo, Bahia, Goiás, Amapá, São Paulo (Costa e Figueredo, 2001).

3. LAVRA E PROCESSAMENTO

Lavra

A maioria dos minérios de manganês lavrados é de origem sedimentar. Como esses minérios são intemperizados, especialmente em zonas lateríticas, as frações resistentes dos minérios ocorrem, com frequência, em nódulos e cascalhos de superfície intercalados com argila. Virtualmente, todos os depósitos de minério de manganês são constituídos de pequenos leitos ou lentes, e a zona mineralizada se estende por áreas relativamente grandes. Os depósitos podem ser lavrados a céu aberto, com auxílio de escavadeira mecânica, *rippers*, *draglines* ou outros equipamentos, frequentemente sem a utilização de explosivos.

Caminhões fora de estrada são os mais utilizados no transporte do minério, desde a mina até a usina de beneficiamento.

Processamento

Há uma série de fatores que devem ser considerados para viabilizar o aproveitamento econômico de um depósito de manganês. Dentre eles, sobressaem-se: a dimensão do depósito, teor de manganês, impurezas associadas à mineralização do manganês, e receptividade do minério aos processos de concentração. Devido à diversidade e complexidade inerentes à formação dos minérios de manganês as impurezas associadas ao minério podem ser classificadas em:

- (i) metálicas – ferro, chumbo, zinco, níquel, cobre, cobalto, arsênio e minerais de prata;
- (ii) não-metálicas – enxofre, fósforo, álcalis e minerais alcalinoterrosos;
- (iii) gangas – sílica e alumina;
- (iv) voláteis – água, dióxido de carbono e material orgânico.

Vale lembrar que, antes da Segunda Guerra Mundial, em poucas instalações de beneficiamento de minérios de manganês, constavam operações, além de lavagem, classificação e concentração por processos gravíticos. Muito raro encontrava-se o processamento do minério por flotação e separação magnética.

Hoje, as aplicações dos produtos de manganês exigem um teor mais elevado do metal e uma quantidade cada vez menor de impurezas. Tais exigências, resultaram na prática de beneficiamento dos minérios, com circuitos de concentração mais complexos. Além disso, os depósitos de manganês são distintos em vários aspectos, demandando processo especial de beneficiamento. Não há, para os minérios de manganês, um processo singular de concentração aplicável, pelo menos para a maioria deles, como acontece como os minérios de cobre, processados por flotação.

Em geral, o fluxograma das unidades de concentração para minérios de manganês consiste em uma grelha, para remoção de material orgânico (pedaços de madeira) e outros materiais de mesma dimensão. Logo depois, o minério segue para uma estação de britagem, em britador de mandíbulas ou de rolos, para uma redução granulométrica até 80 mm. O minério britado segue para o estágio de atrição em troméis cegos ou em lavadores de cascalho (*log washer*),

para desagregar a fração argilosa do minério. A fração constituída de nódulos de manganês, resistente ao processo de lavagem, é removida por separação granulométrica realizada em peneiras rotativas ou vibratórias. A fração grossa, acima de 6 mm, constitui o concentrado granulado (*lump*), preferido para fins metalúrgicos. Em geral, com faixa granulométrica entre 18 e 6 mm, o manganês contém silicatos ou bauxita.

O material abaixo de 6 mm é geralmente descartado ou, alternativamente, classificadores de arraste, ou tipo Akins, são usados para aproveitar a fração entre 6 e 1 mm como concentrado. A fração abaixo de 1 mm é confinada em bacias de rejeito. Em alguns casos, a separação gravítica e a flotação são utilizadas para recuperar o manganês contido na fração abaixo de 1,0 mm. Dentre os equipamentos gravíticos usados para concentrar o minério destacam-se: jiges, mesas vibratórias, espirais de *Humphreys*, *Dyna-Whirpool*, entre outros.

Obtenção do Dióxido de Manganês Eletrolítico (EMD)

O dióxido de manganês eletrolítico é um componente essencial na fabricação de pilhas secas ou de Leclanché. Em decorrência do avanço no desenvolvimento de equipamentos eletrônicos, em que o peso e o volume das pilhas secas são fixados e as suas capacidades expandidas, ocorre uma substituição do dióxido de manganês, na forma natural, pelo correspondente sintético, em particular, o dióxido de manganês eletrolítico (EMD). Essa substituição pode ser parcial ou total, dependendo do tipo e uso do produto de manganês.

A preparação do EMD, com base em pirolusita, compreende quatro estágios: ustulação redutora, lixiviação, eletrólise e pós-eletrólise, como descritos a seguir.

De início, procede-se à redução parcial do dióxido natural de manganês, segundo a reação:



Na etapa de lixiviação, o minério em pó é misturado com ácido sulfúrico para dissolução do manganês.



Vale do Rio Doce. A composição mineralógica qualitativa está ilustrada na Tabela 2. O processo segue a regra geral de beneficiamento de minério de manganês, isto é, britagem e classificação, conforme consta no fluxograma da Figura 2.

Tabela 2 – Composição mineralógica qualitativa e composição química do minério do manganês da mina do Azul em Carajás, PA (Paixão *et al.*, 1995).

Composição Mineralógica Quantitativa			
Minerais	F. Química	Minerais	F. Química
Litioforita	$(Li,Al)Mn_2(OH)_2$	Caulinita	$Al_2(Si_4O_{10})(OH)_8$
Todorokita	$(Mn,Ca)Mn_5O_{11}.4H_2O$	Hematita	Fe_2O_3
Criptomelana	KMn_8O_{16}	Quartzo	SiO_2
Nautita	$MnO_2-\gamma; Mn(O.OH)_2$	Anatásio	TiO_2
Gibbsita	$Al(OH)_3$		
Composição Química do Minério			
Compostos	(%)	Compostos	(%)
Mn (T)	52,0-53,0	ZnO	0,08-0,10
MnO ₂	78,8-80,0	NiO	0,08-0,10
F ₂ O ₃	2,5-4,2	Na ₂ O	0,05-0,6
SiO ₂	1,4-2,0	V ₂ O ₅	0,05-0,06
Al ₂ O ₃	4,3-5,0	BaO	0,04-0,06
K ₂ O	0,8-1,2	CuO	0,04-0,06
P ₂ O ₅	0,20-0,22	CoO	0,03-0,04
CaO	0,20-0,30	PbO	0,02-0,03
MgO	0,15-0,20	As	0,003-0,004

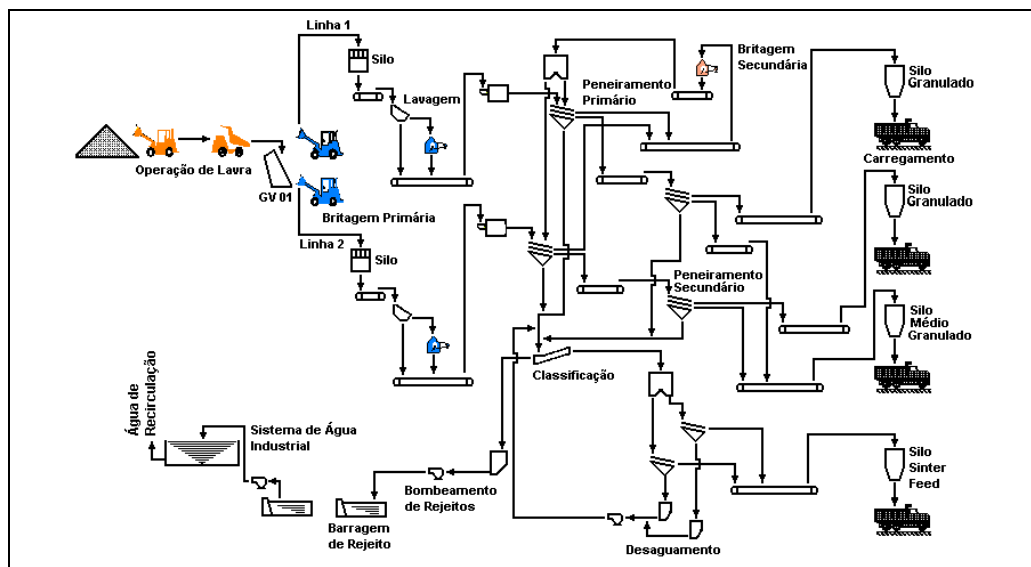


Figura 2 – Fluxograma de beneficiamento de minério de manganês na mina do Azul em Carajás, PA, (Sampaio e Penna, 2001).

4. USOS, FUNÇÕES E ESPECIFICAÇÕES

Os produtos de manganês são classificados de acordo com as suas utilizações comerciais. Assim, são conhecidos três tipos principais de produtos: grau metalúrgico, grau bateria e grau químico, cujo uso depende, em geral, do teor de manganês no produto.

Produto Tipo Metalúrgico

Esse produto contém entre 38 e 55% de Mn. Aqueles com 48% de Mn são considerados como padrão pela indústria, e, em relação a eles, são baseados os preços dos demais. Outros aspectos importantes relativos à qualidade dos produtos incluem: a razão Mn/Fe, preferencialmente em torno de 7,5/1, conduzindo a um metal padrão ferro-manganês, com teor de 78% de Mn. Outro aspecto é o teor de impurezas, tais como: alumina, sílica e óxido de cálcio. A Tabela 3 ilustra as especificações para o tipo metalúrgico.

Tabela 3 – Especificações para um típico minério de manganês grau metalúrgico.

Elemento/Composto	Teor (%)	Elemento/Composto	Teor (%)
Mn	48 (mín.)	As	0,18 (máx.)
Fe	6 (máx.)	P	0,19 (máx.)
Al ₂ O ₃	7 (máx.)	Cu = Pb + Zn	0,30 (máx.)
Al ₂ O ₃ + SiO ₂	11 (máx.)		

Grau Bateria

As especificações de concentrados de manganês para uso químico e na confecção de baterias são similares às aquelas aplicadas ao tipo metalúrgico. Todavia, reportam-se, com maior frequência, ao teor de MnO₂ correspondente a 63% de Mn. Um concentrado típico contém entre 70 e 85% de MnO₂, isto é, entre 44 e 55% de Mn, conforme especificado na Tabela 4.

O manganês, combinado com a grafita, é utilizado na confecção de catodos usados nas baterias alcalinas. O motivo pelo qual os concentrados de manganês são usados para esse fim, até hoje, não é um assunto completamente entendido. Para confirmar se um determinado minério ou concentrado de manganês pode ser usado *in natura*, isto é, sem tratamento químico, como insumo básico na fabricação de baterias, é necessário realizar longos testes de validade desses dispositivos. Desta forma, torna-se possível avaliar o desempenho das baterias, bem como a aplicabilidade do produto para esse fim. No final das análises, não há explicação convincente sobre o motivo pelo qual apenas alguns tipos de minérios de manganês podem ser usados na fabricação de baterias e outros não.

Minérios de manganês, contendo pirolusita, com teores de MnO₂ entre 70 e 80%, são usados na forma natural para fabricação de baterias. O zinco é usado como anodo de metal nas baterias alcalinas e o minério de manganês como catodo. Nessa aplicação o produto de manganês não deve conter impurezas como cobre, níquel, cobalto e arsênio, além de possuir no máximo 4% de óxido de ferro. Diferentes padrões de minérios são considerados ótimos, e suas composições variam conforme ilustrado na Tabela 4.

O EMD, embora mais caro que o minério natural, devido ao seu processamento adicional, é um dióxido com elevada pureza e, portanto, contém maior quantidade de oxigênio por unidade de volume. Tal característica provoca um aumento na reatividade do produto, motivo pelo qual há uma expansão na capacidade energética da pilha alcalina. Esta é a razão maior do intenso uso do EMD na fabricação de baterias. Na Tabela 4 estão ilustradas as especificações para um caso típico do EMD.

Tabela 4 – Especificações para os produtos de manganês usados na fabricação de baterias e para um caso típico de dióxido eletrolítico de manganês.

Produtos de manganês usados na fabricação de baterias.			
Elemento/Composto	Teor (%)	Elemento/Composto	Teor (%)
MnO ₂	75-85	Fe	0,2-0,3
Mn	48-58	SiO ₂	0,5-5,0
H ₂ O	3-5	Impurezas metálicas	0,1-0,2
Dióxido de manganês eletrolítico – EMD			
MnO ₂	85 (mín.)	SiO ₂	0,5 (máx.)
Mn	58	Metais Pesados	0,3 (máx.)
H ₂ O	2 (máx.)	Pb	0,2 (máx.)
Fé	0,3 (máx.)	PH	6-7
Granulometria: 65% < 74 µm e 90% < 150 µm			

Numa pilha alcalina de manganês, a solução eletrolítica de hidróxido de potássio lhe confere o nome de alcalina. O dióxido de manganês eletrolítico atua como um despolarizador ou purificador (*scavenger*) para remover da solução eletrolítica produtos que podem inibir ou parar a corrente elétrica.

Embora o segmento de mercado para uso não-metalúrgico seja pequeno em comparação ao de uso metalúrgico, ele é constituído de uma grande variedade de produtos e aplicações que empregam minérios de manganês de teores elevados (48 a 52% de Mn). O segmento não-metalúrgico, basicamente, pode ser dividido em três grupos gerais de mercado.

O primeiro grupo leva em consideração o preço final do produto, considerado o fator mais importante, em detrimento da qualidade, geralmente de importância secundária. Os produtos passam por uma mínima transformação, que pode incluir secagem e moagem, quando o minério natural de manganês

exige. Trata-se da fabricação de corantes e nas oxidações químicas de Mn^{4+} a Mn^{2+} para uso, em geral, na alimentação de animais e na indústria de fertilizantes ou como insumo para produzir pó e sulfato/oxi-sulfato de manganês granulado, que também é empregado nas indústrias de alimentação e fertilizantes.

No segundo grupo, encontram-se os produtos de manganês reservados à produção de permanganato de manganês, manganês eletrolítico ou metálico, produtos de baterias, incluindo óxidos naturais e sintéticos de manganês, ou mais comumente, a eletrólise do sulfato de manganês para gerar MnO_2 . Os preços dos produtos devem ser competitivos, todavia a qualidade e a performance devem ser de primordial interesse.

Finalmente, o terceiro grupo, o de produtos químicos especiais, é caracterizado por um volume que varia de moderado a pequeno e com valor agregado ao produto.

Os produtores de concentrados de minerais de manganês para uso em baterias não têm suprido a demanda do mercado, e o EMD provê a compensação na demanda. Sabe-se que a capacidade energética da célula é proporcional ao teor de MnO_2 , sempre mais elevado nos EMDs do que nos minérios de manganês. Essa é a razão pela qual o óxido sintético de manganês, com teores de MnO_2 na faixa de 90 a 95%, possibilita maior capacidade energética à célula de manganês.

Uma análise típica de uma bateria fabricada com EMD revelou MnO (92%), Mn (60%), H_2O (1,52); com vários contaminantes, tais como ferro, cobalto e cromo.

Com essa composição, são produzidas pilhas primárias não recarregáveis, dos tipos: zinco/dióxido de manganês (alcalina); zinco/dióxido de manganês (Leclanché), lítio/dióxido de manganês, entre outras.

Grau Químico

Os concentrados de manganês do tipo químico possuem o menor teor (35%) de Mn. Mesmo assim, há uma variedade de produtos químicos obtidos com base em minérios com esse teor. Esses produtos estão distribuídos em mercados pequenos, tais como: aditivos para combustível, inibidores de fumaça, tratamento de solda e metal, entre outros.

Os mais importantes produtos obtidos com base no minério grau químico incluem o permanganato de potássio e o sulfato de manganês. O permanganato de potássio, KMnO_4 , devido às suas propriedades oxidantes, é utilizado nos processos químicos de purificação. Assim, o produto é utilizado no controle da poluição e tratamento de água, com a finalidade de eliminar gosto, odor, ferro, entre outros. No controle de odores, destaca-se o emprego do produto nas estações de tratamento de esgotos. Na mineração e na metalurgia, o MnO_2 (pirolusita) é utilizado como auxiliar na separação de molibdênio/cobre e para remover impurezas no processo hidrometalúrgico, para obtenção de zinco e cádmio pela oxidação do íon ferroso.

Os produtos alternativos associados a essas aplicações são os ácidos crômicos, sulfúricos e a tecnologia de plasma. No entanto, o permanganato é mais eficiente que o plasma. Além disso, oferece a vantagem de proporcionar um manuseio mais simplificado que os ácidos crômico e sulfúrico.

Na indústria de vidro, o dióxido de manganês tem a função de modificar a cor do vidro. Ele atua como descorante conferindo a cor rósea ao vidro complementar à cor verde atribuída ao ferro bivalente. Quando se adiciona o dióxido de manganês em maior quantidade, a cor do vidro varia de roxo a negro. Neste caso, diz-se que o dióxido de manganês tem a função de corante. Entretanto, a cor específica do vidro depende do estado de oxidação e da quantidade do dióxido de manganês adicionado à mistura. Para cada caso específico de coloração desejada, há uma quantidade otimizada de dióxido de manganês.

Constam, na Tabela 5, as especificações químicas de produtos de manganês de vários fornecedores para as diversas aplicações.

5. MINERAIS E MATERIAIS ALTERNATIVOS

Não há notícias de produtos alternativos, especialmente, para as aplicações principais. Quanto à reciclagem do metal, esta pode ocorrer na recuperação do mesmo por meio do reprocessamento de sucatas ferrosas e não-ferrosas, bem como de escórias de aciaria.

Tabela 5 – Composição química (%) dos concentrados comerciais de manganês em diversos países produtores (Harben, 1995).

Composto ou elemento	Brasil (Químico)	Gabão (Baterias)	Marrocos (Químico)	África do Sul (Metalúrgico)	Gana (Carbonato)	Austrália (Lump Metal)	Austrália (Silicosos)	Austrália (Químico)
Mn	51	54,85	55,42	48	30,8	49	43	52
MnO ₂	76,5	83,64	85,85	12,13	N	-	-	-
MnO	-	3,04	1,51	-	39,77	-	-	-
Fe	3,2	-	0,53	-	1,04	3,3	7	3
FeO	-	-	-	1,34	-	-	-	-
Fe ₂ O ₃	-	2,64	0,76	-	-	-	-	-
SiO ₂	2,6	1,06	4,28	4,6	12,68	6	13	3,5
Al ₂ O ₃	5,7	4,67	0,86	-	2,15	4	7	3,5
CaO	0,23	Traços	-	2,3	4,75	-	-	-
MgO	0,32	0,05	-	0,4	3,5	-	-	-
BaO	-	0,37	2,37	-	Traços	0,7	0,7	1,5
TiO ₂	-	Traços	-	-	0,1	-	-	-
S	-	-	0,012	0,03	-	-	-	-
SO ₃	-	0,025	-	-	0,15	-	-	-
P ₂ O ₅	-	0,19	-	-	0,15	-	-	-
P	0,15	0,08	0,039	0,05	0,06	0,09	0,075	0,08
As ₂ O ₃	-	Ausente	-	-	-	0,025	-	-
Cu	-	0,03	0,21	-	Traços	-	-	-
Pb	-	Ausente	0,98	-	Traços	-	-	-
Zn	-	0,01	-	-	-	-	-	-
K ₂ O	2,05	0,56	-	-	0,17	1,7	1,4	0,8
Na ₂ O	0,07	0,05	-	-	0,05	-	-	-
CO ₂	-	0,41	-	2,5	33,68	-	-	-
H ₂ O + Mo	-	2	-	-	-	-	-	-
H ₂ O Combinada	-	-	-	0,75	-	-	-	-
H ₂ O Cristalizada	-	-	-	-	-	-	-	3
Insolúveis	-	0,12	-	-	-	-	-	-
LOI	15,5	-	-	-	-	-	-	-

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- COSTA, M. R. M. (2004). Manganês. Sumário Mineral, DNPM.
- COSTA, M. R. M e FIGUEREDO, R. C. (2001). Manganês. Balanço Mineral Brasileiro, DNPM.
- HARBEN, P. W. e KUZVART, M. (1996). Industrial Minerals – A Global Geology, 462p., p. 247-257.
- HARBEN, P. W. (1995). The industrial minerals handybook II. A guide to markets, specifications and prices. Second Edition, 252p., p. 105-108.
- HAROLD A. e TAYLOR JR. (1994). Manganese minerals. In: Industrial Minerals and Rocks, 6th Edition, D. D. Carr (Senior Editor), Society of Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc. Littleton, Colorado, 1196p., p. 655-660.
- MÁRTIRES, R. A. C. e SANTANA, A. L. (2007). Sumário Mineral, DNPM.
- PAIXÃO, J. M. M.; AMARAL; J. C. MEMÓRIA; L. e. FREITAS. L. R. (1995). Sulphation of Carajás manganese ore. Hydrometallurgy, (39) p. 215-222.
- SAMPAIO, J. A. e PENNA, M. T. M. (2001). Manganês – CVRD/Mina do Azul. In: Usinas de Beneficiamento de Minérios do Brasil. Sampaio, J. A.; Luz, A. B. da e Lins, F. F.(Editores). Centro de Tecnologia Mineral – CETEM/MCT, p. 49-60.