

## TRATAMENTO DO MINÉRIO DE MANGANÊS DE URUCUM, MS, BRASIL

José Vicente Valarelli\*\*  
Raphael Hypólio\*  
Rudolf Giovanoli\*\*\*  
Lupércio T. de Oliveira\*\*\*\*  
Rainer Neumann\*\*\*\*\*

\*DMP-IG-USP  
\*\*DMP-IG-USP/IPT  
\*\*\*Universidade de Berna  
\*\*\*\*CETEC-MG  
\*\*\*\*\*Bolsista Fapesp I.C.

### ABSTRACT

The sedimentary manganese ores from Urucum are made up mainly of cryptomelane, hematite and kaolinite. The ores (around 100 millions of tonnes) have 40 - 45% Mn but the relation Mn/Fe is too small and the alkali content is too high (3,5 - 5% Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O).

Reducing heating promotes the formation of hausmannite and jacobsite with the liberation of alkalis recoverable by leaching. Magnetic separation procedures allow the obtention of a quite pure low magnetic hausmannite fraction. By further acid treatment nsutite battery grade material may be obtained from hausmannite.

### RESUMO

Os minérios de manganês de Urucum, de origem sedimentar, são constituídos essencialmente por criptomelana, hematita e caulinita. As reservas perfazem mais de 100 milhões de toneladas com teor entre 40 e 45% de Mn. A relação Mn/Fe varia entre 3 e 3,5 e possui teores de álcalis (K<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>O) entre 3,5 e 5%.

O processo de redução do minério propicia a formação de hausmannita e jacobsita juntamente com a liberação dos álcalis, possíveis de serem eliminados por lixiviação.

Uma separação magnética permite obter uma fração útil constituída de hausmannita, de alto teor em Mn, e um rejeito magnético de jacobsita+magnetita, na qual se concentra o ferro.

A fração hausmannita representa material nobre para siderurgia e para a indústria química. Este material, submetido a refluxo nítrico, transforma-se em nsutita, γ-MnO<sub>2</sub>, de emprego na fabricação de pilhas secas do tipo Le Clanché.

### INTRODUÇÃO

O distrito de ferro e manganês de Urucum localiza-se no centro da América do Sul, nas imediações da fronteira entre a Bolívia e o Brasil, próximo da cidade de Corumbá, no Estado de Mato Grosso do Sul.

Vasta área da região possui altitude média de 100 m, constituída pelas planícies do Pantanal do Mato Grosso, cortada pelo Rio Paraguai, cuja foz se encontra a 2.500 km. As zonas mineralizadas formam montanhas de até 1.065 m de altitude.

As reservas em minério de ferro da região são da ordem de 57 bilhões de toneladas com teores variando entre 40 e 44% de Fe, confor-

me os diferentes tipos de jaspilitos ferríferos e seus enriquecimentos naturais devidos à lixiviação da sílica. As reservas em minério de manganes são maiores que 150 milhões de toneladas com teor de 40% ou em torno de 100 milhões contendo teor de até 45% em Mn.

A geologia da região foi objeto de vários trabalhos, entre os quais merecem citação: Dorr II (1945), Almeida (1945, 1946), Haralyi e Barbour (1974), Barbosa (1976), Barbosa e Oliveira (1978), Evans (1894) e Walde (1984).

As jazidas mais conhecidas e importantes localizam-se nos montes Urucum no Brasil e "El Mutum" na Bolívia. Outras minas menos relevantes ocorrem nos montes Santa Cruz, Tromba dos Macacos e Rabicho.

Os aspectos geológicos e suas consequências no modelamento dos relevos mineralizados foram objetos de vários trabalhos: Almeida (1945) e Dorr (1945) consideraram como preponderantes os fenômenos de erosão; Haralyi (1972) deu mais ênfase ao papel de falhamentos normais; Barbosa e Oliveira (1978) consideraram o conjunto como resultante de uma primeira fase, caracterizada por falhas normais seguidas de erosão e sedimentação, e uma segunda fase, de falhas invertidas como novo soerguimento dos sedimentos e nova fase erosiva; Walde (1984) interpretou as feições da região como consequentes de variações faciológicas sedimentares e falhamentos.

No Morro Urucum, a Formação Santa Cruz (que contém Fe e Mn) tem espessura mínima de 300 m. Esta formação contém, na base, arcóssios bem estratificados que podem corresponder ao fim da sedimentação clástica, que caracteriza a Formação Urucum subjacente. Vem, em seguida, uma sequência onde predominam sedimentos de precipitação química jaspilíticos ferríferos e as camadas manganesíferas (Fig. 1) com pequenas intercalações clásticas. São visíveis três camadas de minérios de manganes: a primeira, na base da formação, apresenta espessura de 4 m (Mn I); a seguinte, que se encontra 36 m acima, separada da primeira por jaspilíticos, tem espessura que varia de 0,5 a 2 m (Mn II); e finalmente, a última, com apenas 0,3 m de espessura, se situa 40 m acima da segunda (Fig. 1).

Analizando as camadas manganesíferas basais dos diferentes afloramentos, nota-se, macroscopicamente, grande variação estrutural dos sedimentos. Nos morros de Urucum, Santa Cruz e Tromba dos Macacos, a camada é formada por lâminas de espessura centimétrica (1-2 cm) e de grande extensão lateral (> 10 m), denunciando uma sedimentação química, em águas calmas, com raros nódulos e alguns "seixos pingados" (drop-stones). O minério é formado por estratos mais manganesíferos centimétricos, de cor cinza-prateado e de aspecto metálico em alternância com os estratos mais ferruginosos, milimétricos (1-2 mm), de cor preta-acastanhada. A alteração desse minério em antigos cortes de exploração faz ressaltar essa interestratificação pelo aparecimento de cor mais vermelha nas bordas das microbandas ferruginosas.

No horizonte manganesífero de El Mutum, Rabicho e Morro Grande as camadas são constituídas por nódulos manganesíferos achatados, com 4-10 cm de comprimento e 3-4 cm de espessura, inclusos em matriz arcoseana alterada para argilo-minerais.

Essa variação reflete, como já havia sido notada por Haraly e Barbour (1974), zonas de sedimentação mais próximas das bordas de uma bacia continental periglacial em Rabicho e El Mutum, sendo que Urucum e Tromba dos Macacos representariam a parte central dessa bacia. Esta, aliás, já apresentava anteriormente essa configuração, pois, os clásticos da Formação Urucum no Morro do Rabicho são muito mais grosseiros (boulders de até 2 m de diâmetro) que os correspondentes do morro Urucum.

#### MINERAIS DE MINÉRIO

Conforme foi visto anteriormente, o minério dos jazimentos do Rabicho e do El Mutum é nodular e é facilmente separável das argilas, produtos de alteração dos arcóssios, fornecendo, após lavagem, minério com as seguintes características químicas: Mn > 45%; Fe ≈ 3,6% e Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O < 3%.

O minério de camada "Mn I" de Urucum, com aproximadamente 100 milhões de toneladas, apresenta composição química dentro das seguintes variações de teores: 40-45% Mn; 11-13% Fe; 1,5-2,0% SiO<sub>2</sub>;

1,8-2,2%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 3,5-5,0%  $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ ; e, 0,1-0,4% de  $\text{CaO} + \text{MgO}$ .

Um esquema de Formação Santa Cruz, mostrando em detalhe a camada MnI do morro de Urucum, pode ser visto na Fig. 1.

Estudo por difração de raios X mostra que o minério é constituído por: criptomelana,  $\text{KMn}_8\text{O}_{16}$ , mineral mais abundante e de maior importância (~70%); hematita,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (20-25%); caulinita; e por raros minerais do tipo litioforita e filomanganatos. Em fraturas e em níveis mais ferruginosos, podem existir finas películas de goethita,  $\text{FeO(OH)}$ .

Opticamente, o minério de Urucum se caracteriza por partes mais ou menos maciças de criptomelana, dentro das quais a hematita, intimamente associada à caulinita, se encontra sob forma de "pigmentos", nódulos ou manchas que se distribuem em diferentes posições, formas e frequência (Fotos 1 a 4).

As dimensões e as disposições dos pigmentos de hematita + caulinita + filomanganatos, dentro da criptomelana, condicionam o comportamento do minério em relação a britagem, moagem e tratamento térmico, de importância decisiva neste processo.

#### TRATAMENTO DO MINÉRIO

O minério de manganês de Urucum, para fins siderúrgicos apresenta dois problemas principais: teor relativamente elevado em álcalis (3,5-5% de  $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ ) e a relação  $\text{Mn}/\text{Fe} = 3,5$  a 4, afastada dos valores considerados ideais em siderurgia (>7).

Os álcalis acham-se contidos nos túneis da estrutura da criptomelana (Fig. 2) e, são portanto, ligados ao manganês (Giovanoli, 1978). O ferro, sobretudo sob a forma de hematita poderia, teoricamente, ser separado do manganês da criptomelana, mas, para isso, seriam necessárias moagens muito finas (Foto 1 a 4) o que encareceria, sobremaneira, o processo de tratamento.

Experimentos preliminares de tratamento por cloretação e fluoritação do minério de Mn de Urucum foram realizados no Instituto de Pesquisas Tecnológicas (1973). Oliveira (1974) conseguiu, após aquecimento redutor, extrair 80% dos alcalinos desse minério. O minério fino ("pellet feed") de Serra do Navio, Amapá, tem sido submetido a aquecimento redutor, seguido de separação magnética, com altas recuperações de Mn (Maruo, 1978). O material de partida é essencialmente constituído por criptomelana + goethita + caulinita/espessartita.

Esse tratamentos tiveram como finalidade a utilização do produto em siderurgia. E foi, com o objetivo de encontrar finalidades mais nobres aos minérios de manganês, que se concentraram esforços a fim de se estabelecer um processo de tratamento mais elaborado na eliminação dos alcalis, do ferro e na transformação do produto intermediário em dióxido de manganês para emprego na indústria de pilhas.

O processo consiste, em linhas gerais, num aquecimento redutor seguido de lixiviação aquosa, separação magnética e tratamento ácido (Fig. 3).

O aquecimento redutor provoca a transformação de criptomelana ( $\text{KMn}_8\text{O}_{16}$ ) em bixbyita ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ) e finalmente em hausmannita ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ) (Peters et al., 1973). Nessas transformações os alcalinos são liberados, e portanto, sujeitos à eliminação por lixiviação. O aquecimento deve ser controlado, pois se atingir valores drásticos os alcalinos podem se fixar na forma de kalifilita - kalsilita ( $\text{KAlSiO}_4$ ) por reação com a caulinita.

A hematita, se isolada, tenderia a se reduzir a magnetita,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , mas a presença de manganês promove a formação prévia de jacobita ( $\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{O}_4$ .

São obtidas, em laboratório, as condições ideais de redução entre 500 e 550°C, utilizando-se monóxido de carbono como redutor. Ainda em escala laboratorial, observa-se que adição de 12 a 18% em peso de carvão (vegetal ou mineral) ao minério permite boa redução a temperaturas entre 550 e 800°C, durante 30 a 60 minutos.

A eliminação dos alcalinos do produto é obtida de maneira eficaz por uma lixiviação aquosa que pode ser efetuada simultaneamente à moagem (Oliveira, 1974). A solução de lixiviação pode ser utilizada como fertilizante potássico, uma vez que esse elemento, dentre os alcalinios representa mais de 90%.

Uma separação magnética, eletrostática ou eletromagnética ade-

quada, permite a obtenção de uma fração constituída de hausmannita e de outra de jacobsita<sup>+</sup> magnética considerável.

A fração hausmannita ( $Mn_3O_4$ ), submetida a refluxo nítrico entre 10 e 55 horas, a temperatura entre 60 e 95°C (Hypólito et al., 1982) transforma-se em mistura de óxidos, onde a nsutita ( $\gamma\text{-MnO}_2$ ) é predominante (Foto 5). Esse produto é utilizável na fabricação de pilhas secas do tipo Le Clanché.

#### BIBLIOGRAFIA

- ALMEIDA, F.F.M. - 1945 - Geologia do Sudoeste Matogrossense. Bol.DNPM, Div.Geol.Min., Rio de Janeiro, (116).
- ALMEIDA, F.F.M. - 1946 - Origem dos minérios de ferro e manganês de Urucum. Bol. DNPM,Div.Geol.Min., Rio de Janeiro, (119).
- BARBOSA, A.L.M. & OLIVEIRA, M.M. - 1978 - Ambientes de sedimentação do Grupo Jacadigo em Mato Grosso do Sul, Brasil e no leste da Bolívia. Anais XXX Congr.Bras.Geol., Recife, 2: 729-742.
- BARBOSA, O. - 1956 - Manganese at Urucum State of Mato Grosso, Brazil. 20th Int. Geol.Congress, México, tomo 3.
- DORR, II, J.V.N. - 1945 - Manganese and iron deposits of Morro do Urucum Mato Grosso, Brazil. US. Geol. Survey, Bull. 946-A.
- EVANS, J.W. - 1894 - The geology of Mato Grosso (particularly the region drained by the Upper Paraguay). Quart. Jour. Geol. Soc. London, 50.
- GIOVANOLI, R. - 1978 - Cristaloquímica dos minerais de manganês supér-genos. Apostila de curso de pós-graduação, IG-USP, 102 p.
- HARALYI, N.L.E. - 1972 - Novos dados sobre a geologia da região de Corumbá. 26º Congr. Bras. de Geologia. Resumos p. 101.
- HARALYI, N.L.E. e BARBOUR, A.P. - 1974 - Bandamento do minério de ferro e de manganês de Urucum e suas implicações tectônicas. Anais do 27º Congr.Bras. de Geologia, Porto Alegre, 6: 211-219.
- HYPÓLITO, R.; GIOVANOLI, R. e VALARELLI, J.V - 1982 - Obtenção de criptomelana a partir de  $Mn^{2+}$  e de outros minerais sintéticos de manganês. Anais Acad.brasil. Ciências, 54(4): 713-720.
- IPT-Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo - 1973- Processo de tratamento de minério de manganês com a finalidade de baixar o teor de alcalis. Patente (Brevet) nº P-73-04109, Brésil.
- LISBOA, M.A.R. - 1918 - Relatório preliminar sobre as jazidas de minério de manganês e ferro de Urucum, MT. Bol. DNPM, Div.Fom.Prod.Min., Rio de Janeiro, (62).
- MARUO, G. - 1978 - Comunicação pessoal.
- OLIVEIRA, L.T. - 1974 - Extração de alcalis do minério de manganês de Urucum para emprego em ligas de alto teor em Mn. Thèse MSc Metalurgie Univ. Minas Gerais, Brésil, 120 p.
- PETERS, Tj.; VALARELLI, J.V. e CANDIA, M.A.F. - 1973 - Petrogenetic grids on the system Mn-Si-C-O-H. Rev.Bras.Geociências, 4(1): 15-26.
- PUTZER, H. - 1959 - As jazidas de criptomelana e jaspilito de Corumbá, Mato Grosso, Brasil. Eng. Min. Met. 30: (379), 267-270.
- WALDE, D.H.G. - 1984 - O grupo Corumbá comparado a outros pertencentes ao Vendiano. XXXIII Congr. Bras. Geol., Bol. Resumos, p. 56.

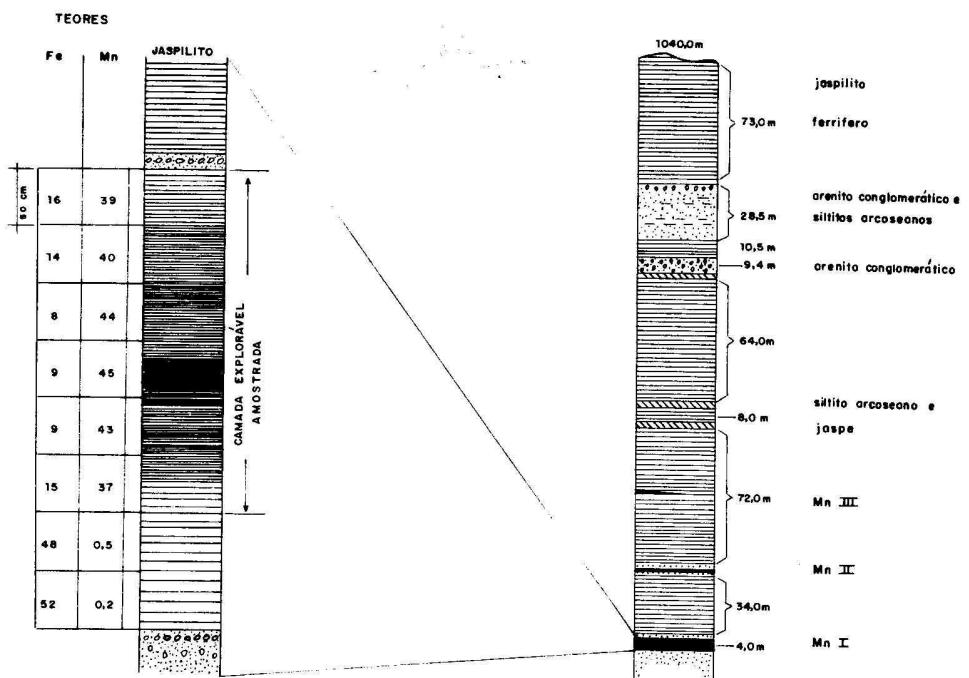


Figura 1 - A Formação Santa Cruz (Putzer, 1959) e a camada MnI do Morro de Urucum.

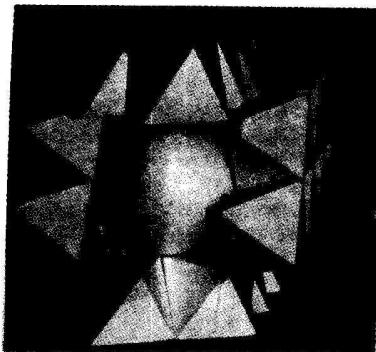


Figura 2 - Estrutura da criptomelana, modelo do Dr. R. Giovanoli, univ. de Berna: 4 cadeias duplas de octaedros de  $(\text{MnO}_6)$  ligados pelas arestas. O  $\text{K}^+$  se localiza dentro dos túneis.

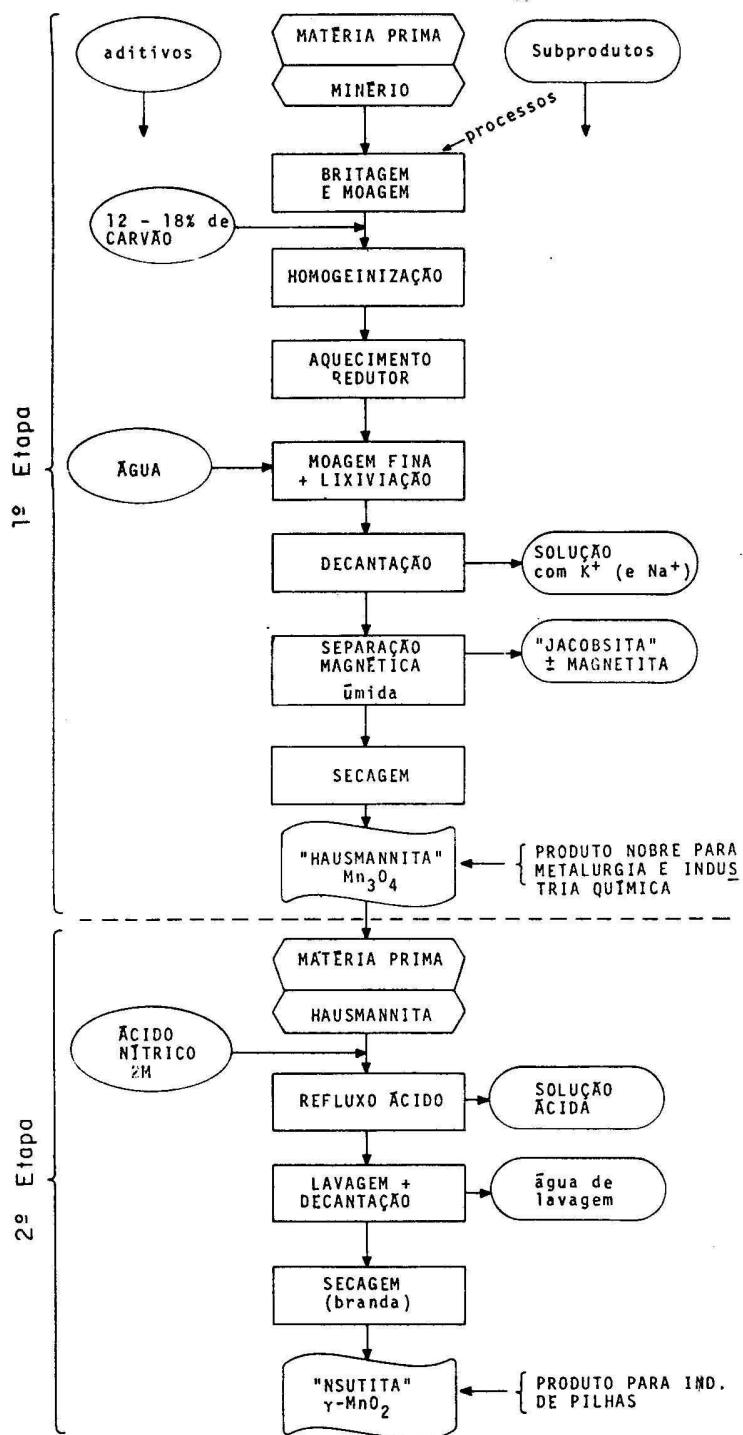
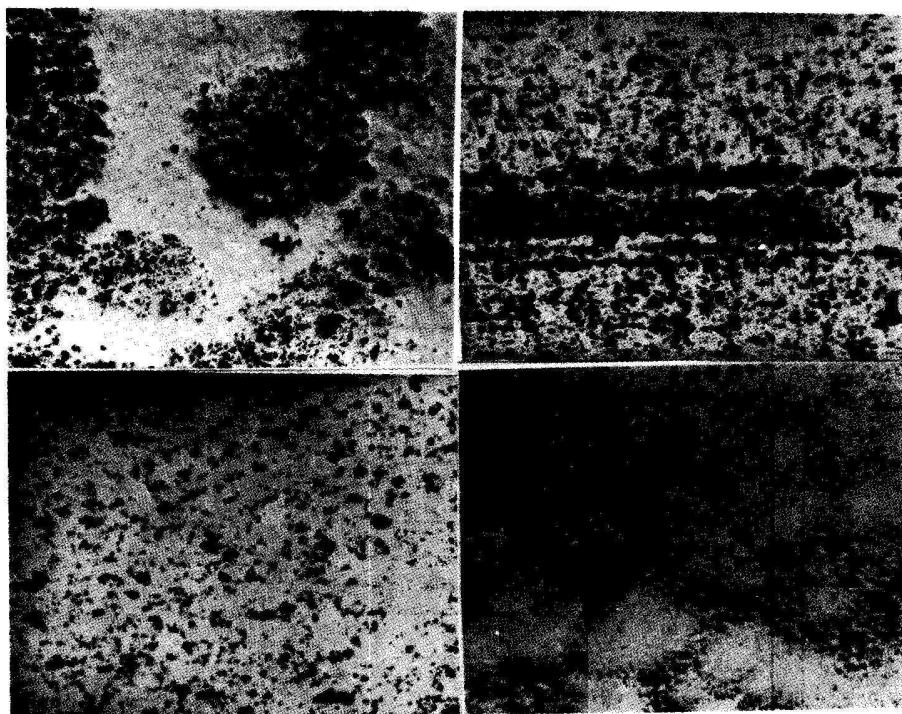


Figura 3 - Esquema do processo



Fotos 1 a 4 - Criptomelana, cinza clara, com bom polimento, contendo "pigmentos" ou manchas escuras de hematita + caulinita + filomanganatos. Seções polidas. 40 X.

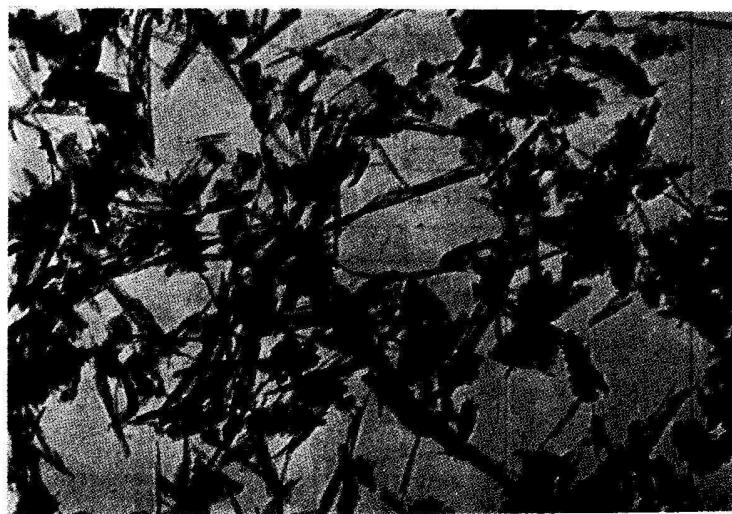


Foto 5 -  $\gamma\text{-MnO}_2$  (nsutita) formada a partir da hausmannita submetida a refluxo com  $\text{HNO}_3$ , 2M.  
Fotomicrografia eletrônica. Ampliação de 42.000 vezes.