



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO TECNOLÓGICO  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E  
ENGENHARIA DE ALIMENTOS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA  
QUÍMICA**

**CAROLINI MACHADO REBELO**

**PROCESSO DE OBTENÇÃO DO SULFATO DE MANGANÊS A  
PARTIR DO MINÉRIO**

**FLORIANÓPOLIS  
2013**



**CAROLINI MACHADO REBELO**

**PROCESSO DE OBTENÇÃO DO SULFATO DE MANGANÊS A  
PARTIR DO MINÉRIO DE MANGANÊS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Nivaldo Cabral Kuhnen, PhD.

**Florianópolis  
2013**



# **PROCESSO DE OBTENÇÃO DO SULFATO DE MANGANÊS A PARTIR DO MINÉRIO DE MANGANÊS**

Por

**Carolini Machado Rebelo**

Dissertação julgada para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**, área de Concentração de **Desenvolvimento de Processos Químicos**, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

---

Prof. Dr. Nivaldo Cabral Kuhnen  
Orientador

---

Prof. Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado  
Coordenador

## **Banca Examinadora:**

---

Prof. Dr. Prof. Dr. Humberto Gracher Riella

---

Prof. Dr. Adriano Michael Bernardin

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Elita Fontenele Urano de Carvalho

**Florianópolis**



Dedico este trabalho à minha família,  
em especial aos meus pais, Eva e Élio,  
minha irmã Catherini e esposo,  
Paulo Cesar.  
... e porque não, a mim mesma.



## AGRADECIMENTOS

Agradeço imensamente a Deus por me ajudar nos momentos mais difíceis da minha vida e por me dar a oportunidade de viver.

Ao professor Dr. Humberto GracherRiella e pelo professor Dr. Nivaldo Cabral Kuhnen pela orientação e apoio no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Edevilson por sempre me ajudar na secretaria da Pós-Graduação em Engenharia Química.

Ao professor Dr. Edelberto e pela professora Dra. Griseldes pela indicação ao programa de pós-graduação em Engenharia Química.

À amiga Me. Laura Abreu e Rozineide pela sua imensa e indispensável ajuda.

À minha mãe Eva, meu pai Élio, minha irmã Catherini pelo apoio incondicional não apenas na realização deste sonho, mas em toda a minha trajetória de vida. Que mesmo não entendendo nada do que eu estava falando sempre me escutaram com paciência e sempre me motivando.

Ao meu esposo Paulo Cesar pelo carinho, amor, compreensão, satisfação, dedicação, paciência e sempre acreditando que um dia eu iria conquistar este sonho.

Aos amigos que conheci e que me ajudaram nas disciplinas do curso.

A todos do Laboratório de Materiais e Corrosão – LABMAC que contribuíram de alguma forma para que este trabalho se realizasse.

À Patricia do LCM/UFSC pelos ensaios de DRX realizados.

À Valdete do LCP/UFSC pelos ensaios de TG realizados.

À Universidade Federal de Santa Catarina pela oportunidade de realização do curso.

Enfim, a todos que me ajudaram e apoiaram direta ou indiretamente na realização deste trabalho.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.



*“ A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar o que ninguém ainda pensou sobre aquilo que todo mundo vê.”*  
*(Arthur Schopenhauer)*



## RESUMO

O manganês foi descoberto em 1774 pelo sueco Johan Gottlieb Gahn, através da redução com dióxido de carbono. Sua principal aplicação é na fabricação de ligas metálicas, na qual é um agente removedor de enxofre e oxigênio e outros usos de seus principais compostos incluem o dióxido de manganês na confecção de pilhas secas e o permanganato de potássio em laboratório como agente oxidante em várias reações químicas. É o 12º elemento mais abundante da crosta terrestre e seus principais minérios são a pirolusita e a rodocrosita. As maiores jazidas estão localizadas na África do Sul, Brasil, Austrália, Índia, China e Gabão. No território brasileiro os estados do Pará, Minas Gerais e Mato Grosso do Sul são as principais regiões de mineração. O sulfato de manganês é o composto inorgânico com fórmula  $MnSO_4$ . Este sólido incolor e deliquescente é um sal de manganês comercialmente significativo. Aproximadamente 260 milhões de kg/ano foram produzidos mundialmente em 2005. Ele é precursor para o metal manganês e muitos compostos químicos. Solos deficientes de Mn são remediados com este sal. Desta forma, esta pesquisa objetivou a obtenção do sulfato de manganês a partir do minério de manganês. O trabalho experimental constituiu primeiramente na caracterização do minério pelo método de difração de raios X (DRX). Na análise de caracterização foi verificado que o minério continha 32% de Óxido de Manganês (MnO). Para obtenção do sulfato de manganês foi desenvolvida uma rota utilizando ácido sulfúrico para a formação do sal a  $90^{\circ}C \pm 5^{\circ}C$ . A variável de processo foi o tempo (60, 90 e 120 minutos). A solução obtida foi filtrada com uma bomba a vácuo. Após a filtração foi adicionado álcool etílico à solução para que ocorresse uma maior precipitação dos cristais de sulfato de manganês. Uma segunda filtração foi realizada obtendo assim o sulfato de manganês purificado.

**Palavras – chave:** manganês, pirolusita, sulfato de manganês, mineração.



## ABSTRACT

Manganese was discovered in 1774 by Swedish Johan Gottlieb Gahn , by reducing its oxide carbonate . Its main application is in the manufacture of alloys , which is an agent remover sulfur and oxygen and other uses of their main compounds include manganese dioxide in the manufacture of dry cell batteries and potassium permanganate in the laboratory as an oxidizing agent in various chemical reactions . It is the 12th most abundant element in the earth's crust and its main ores are pyrolusite and rhodochrosite . The largest deposits are located in South Africa , Brazil , Australia, India , China and Gabon in the territory Brazilian states of Pará , Minas Gerais and MatoGrosso do Sul are the main mining regions . The manganese sulfate is the inorganic compound with the formula  $MnSO_4$  . This colorless, deliquescent solid manganese salt is a commercially significant. Approximately 260 million kg / year were produced worldwide in 2005 . It is a precursor to manganese metal and many chemical compounds. Mn deficient soils are remediated with this salt. Thus , this study aimed to obtain the manganese sulfate from manganese ore . The experimental work consisted primarily in the characterization of the residue by the method of X-ray diffraction ( XRD ) . In characterization analysis it was found that the residue contained 32% of manganese oxide (  $MnO$  ) . To obtain manganese sulphate route was developed using sulfuric acid to form the salt at  $90 \text{ }^\circ\text{C} \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$  . The process variable was the time (60, 90, and 120 minutes). The obtained solution was filtered with a vacuum pump. After filtering ethyl alcohol was added to the solution for precipitation to occur more of manganese sulfate crystals . A second filtration was performed thus obtaining purified manganese sulfate .

**Keywords:** manganese pyrolusite, manganese sulphate, manganese mining.



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Processo de produção de sulfato de manganês a partir da reação química da pirolusita.....	39
<b>Figura 2</b> – Fluxograma do processo de produção do sulfato de manganês a partir do minério de manganês.....	39
<b>Figura 3</b> – Processo de obtenção do sulfato de manganês a partir de minérios de manganês com subproduto (matéria-prima para fertilizante).....	40
<b>Figura 4</b> – Fluxograma do planejamento experimental.....	44
<b>Figura 5</b> – DRX do minério.....	46
<b>Figura 6</b> – Amostra do minério.....	48
<b>Figura 7</b> – Processo de obtenção de sulfato de manganês.....	50
<b>Figura 8</b> – Filtragem a vácuo.....	51
<b>Figura 9</b> – Cristais de sulfato de manganês retidos no papel filtro.....	51
<b>Figura 10</b> – Sulfato de manganês obtido.....	52
<b>Figura 11</b> – DRX das amostras 1, 2 e 3.....	58
<b>Figura 12</b> – Gráficos de perda de massa (TG) das amostras de sulfato de manganês.....	59
<b>Figura 13</b> – Gráfico TG com todas as amostras.....	60



## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Composição química do minério.....	46
<b>Tabela 2</b> – Composição química do minério após calcinação.....	47
<b>Tabela 3</b> – Reagentes utilizados.....	48
<b>Tabela 4</b> – Quantidade de reagentes.....	49
<b>Tabela 5</b> – Quantidade de $MnSO_4$ obtida em cada reação.....	52
<b>Tabela 6</b> – Rendimento teórico.....	53
<b>Tabela 7</b> – Composição química do minério após calcinação.....	57
<b>Tabela 8</b> – Amostras analisadas.....	57
<b>Tabela 9</b> – Resultado de análise química quantitativa.....	59
<b>Tabela 10</b> – Percentual de perda de massa.....	60



## LISTA DE ABREVIATURAS

$\text{MnSO}_4$  – sulfato de manganês

$\text{MnO}_2$  – dióxido de manganês

$\text{SO}_2$  – dióxido de enxofre

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  – glicose

$\text{H}_2\text{SO}_4$  – ácido sulfúrico

$\text{FeSO}_4$  – sulfato ferroso

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  – sulfato de amônio

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  – óxido férrico

$\text{H}_2\text{O}_2$  – peróxido de hidrogênio

$\text{Fe}(\text{OH})_3$  – hidróxido de ferro

Fe (II) – ferro 2 e Fe (III) – ferro 3

$\text{MnO}$  – Óxido de manganês

$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$  – Álcool etílico

$\theta$  - ângulo de Bragg

$\lambda$  - comprimento de onda

d – separação entre os planos do cristal

TG – Análise termogravimétrica

EAA – Espectrometria de absorção atômica



## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>25</b>
<b>2. OBJETIVOS.....</b>	<b>27</b>
2.1 OBJETIVO GERAL.....	27
2.2 OBJETIVO ESPECÍFICO.....	27
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>29</b>
3.1 MANGANÊS.....	29
3.1.1 História do manganês.....	31
3.1.2 Lavra e processamento.....	32
3.2 APLICAÇÃO DE MANGANÊS NA FABRICAÇÃO DO AÇO...34	
3.3 PROCESSOS DE PRODUÇÃO DO SULFATO DE MANGANÊS.....	36
3.3.1 Processo de produção do sulfato de manganês a partir da reação química da pirolusita.....	36
3.4 PRODUÇÃO DE SULFATO DE MANGANÊS A PARTIR DO MINÉRIO DE MANGANÊS.....	39
3.5 APLICAÇÃO DO SULFATO DE MANGANÊS.....	41
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>43</b>
4.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS.....	44
4.2 CARACTERIZAÇÃO DO MINÉRIO.....	45
4.3 REAGENTES UTILIZADOS.....	47
4.4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	48
4.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	53
4.5.1 Difração de raios X (DRX).....	53
4.5.2 Espectometria de absorção atômica (EAA).....	55
4.5.3 Análise termogravimétrica (TG).....	56
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>57</b>
5.1 RESULTADO ANÁLISE DE DRX.....	57
5.2 ANÁLISE QUÍMICA (EAA).....	58
5.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA.....	59
<b>6. CONCLUSÃO.....</b>	<b>61</b>
<b>REFERÊNCIA.....</b>	<b>63</b>



## 1. INTRODUÇÃO

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 predominantemente, àqueles onde 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.

Sulfato de manganês é o composto inorgânico com a fórmula  $\text{MnSO}_4$ . Este sólido incolor e deliquescente é um sal de manganês comercialmente significativo. Aproximadamente 260 milhões de kg/ano foram produzidos mundialmente em 2005. Ele é o precursor para o metal manganês de muitos compostos químicos. Solos deficientes em Mn são remediados com este sal.

Neste estudo, pretende-se estudar os processos de obtenção do sulfato de manganês a partir do minério de manganês, pois o mesmo é utilizado em vários segmentos industriais. Este minério foi caracterizado utilizando o método de difração de raios X (DRX) e percebeu-se que a partir dele há a possibilidade de obtenção do sulfato de manganês.

Para tanto, será proposto uma rota utilizando ácido sulfúrico para a formação do sal. Os resultados serão então analisados e discutidos com o intuito de verificar se a rota proposta pode ser considerada como uma forma de obter o sulfato de manganês.



## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

O objetivo principal deste estudo foi desenvolver um método de obtenção de sulfato de manganês partindo do minério de manganês.

### **2.2 OBJETIVO ESPECÍFICO**

- Estudar as características do minério;
- Conhecer os processos de obtenção de sulfato de manganês;
- Definir uma rota de obtenção do sulfato de manganês.



### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 MANGANÊS

O manganês é o 12º elemento mais abundante na crosta terrestre (0,09%) sendo um importante produto industrial. Coloca-se como um metal de transição, na tabela periódica. (Benique, 2007)

O manganês puro é um metal frágil, cinza prateado, com as seguintes propriedades físicas: (Benique, 2007)

- peso atômico: 54,93
- ponto de fusão (°C): 1245
- ponto de ebulição (°C): 2150
- valência: de 2 - 6

Além disso, podem-se citar outras características principais do manganês, é um metal duro, refratário e facilmente oxidável. O manganês metálico pode ser ferromagnético, porém somente depois de sofrer um tratamento especial. (Benique, 2007)

Seus estados de oxidação mais comuns são: +2, +3, +4, +6 e +7. Os compostos que apresentam manganês com estado de oxidação +7 são agentes oxidantes muito energéticos. (Benique, 2007)

O manganês encontra-se na forma de óxidos, hidróxidos, silicatos e carbonatos. É um elemento dotado de qualidades importantes para utilização na indústria siderúrgica, devido à sua composição físico-química, atuando como agente dessulfurante (diminuidor da quantidade de enxofre) e desoxidante (propício à corrosão e ferrugem, por possuir maior afinidade com o oxigênio do que com o ferro). São as formas em óxidos que representam a maior parte da utilização industrial e comercial do elemento, como por exemplo a pirolusita ( $MnO_2$ ), a hausmannita ( $Mn_3O_4$ ) bem como a manganita ( $Mn_2O_3 \cdot H_2O$ ). (Santiago, 2013)

O principal emprego do manganês (95%) se dá na indústria siderúrgica, onde se consomem aproximadamente 30 kg de minério para produzir 1 t de aço. O restante (5%) é utilizado nas indústrias química, cerâmica, elétrica e de fertilizantes. (Abreu, 1973)

Os depósitos de manganês são abundantes na natureza, mas distribuem-se irregularmente no espaço e no tempo geológico. (Abreu, 1973)

Embora as reservas desse metal sejam grandes, o manganês é considerado mineral estratégico, em função de seu largo emprego e de sua má distribuição geográfica. Os maiores consumidores não possuem grandes depósitos (Estados Unidos da América, França, Alemanha, Inglaterra e Japão). (Abreu, 1973)

O manganês concentrou-se preferencialmente, no Pré-cambriano, quando as condições atmosféricas propiciaram uma dissolução maior ( $H_2O$ ) e oxidação ( $O_2$ ) na crosta. Por essa razão, quase todos os depósitos ocorrem em terrenos pré-cambrianos embora, aproximadamente metade das reservas estejam no Cenozoico; possivelmente, porém, derivaram de depósitos pretéritos. (Abreu, 1973)

Os depósitos de manganês classificam-se, originalmente, em hidrotermais e sedimentares. Sem dúvida, os últimos são os mais importantes, podendo apresentar-se sem metamorfismo ou metamorfoseados; em ambos os casos ocorre, geralmente, enriquecimento por intemperismo. (Abreu, 1973)

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. (Sampaio et al., 2008)

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. (Sampaio et al., 2008)

### 3.1.1 História do manganês

A primeira utilização do manganês foi na forma de dióxido de manganês, usando-se como pigmento para pintar as cavernas durante o período paleolítico, 17000 anos atrás. (Benique, 2007)

Os egípcios e os romanos usaram minério de manganês para descolorir o vidro. (Benique, 2007)

Em meados do século 17, o químico alemão Glauber obteve o permanganato, o primeiro passo para o uso do manganês. Um século depois, o óxido de manganês se converteu na base para a fabricação de cloro. (Benique, 2007)

O manganês foi somente reconhecido como elemento em 1771, pelo químico sueco Scheele. Foi isolado em 1774 por um de seus colaboradores, J.G. Gahn. (Benique, 2007)

No começo do século XIX, cientistas britânicos e franceses começaram a considerar o uso de manganês na fabricação do aço, com patentes concedidas no U.K. em 1799 e 1808. Em 1816, um investigador alemão observou que o manganês aumentava a dureza do ferro sem reduzir a sua maleabilidade e tenacidade. (Benique, 2007)

Em 1826, Prierger na Alemanha produziu ferro-manganês contendo 80% de manganês, num cadinho, enquanto J. M. Heath obteve manganês metálico na Inglaterra por volta de 1840. No ano seguinte, Pourcel começou a produção em escala industrial de “spiegel”, um ferro fundido contendo alto conteúdo de manganês e, em 1875, ele começou a produção comercial de ferro-manganês com um teor de 65% de manganês. (Benique, 2007)

A principal descoberta no uso do manganês ocorreu em 1860. Naqueles anos, Henry Bessemer estava tentando desenvolver o processo de fabricação de aço, o qual iria posteriormente levar seu nome. Mas ele experimentou dificuldades com o excesso de oxigênio e nitrogênio residuais, e com o enxofre no aço. No caso do oxigênio o problema foi superado graças ao efeito benéfico do manganês, divulgado numa patente concedida para Robert Mushet em 1856. (Benique, 2007)

Mushet sugeriu adicionar “spiegel” em seguida ao sopro para introduzir manganês e carbono e, assim, remover o oxigênio. Este procedimento fez o processo Bessemer possível, e pavimentou o

caminho para a indústria moderna no aço. Dez anos após, em 1886, William Siemens também patenteou o uso de ferro-manganês na fabricação de aço, mas como controlador dos níveis de enxofre. (Benique, 2007)

### 3.1.2 Lavra e processamento

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 cascalho 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. (Sampaio et al., 2008)

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 mineração 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: (Sampaio et al., 2008)

- metálicas: ferro, chumbo, zinco, níquel, cobre, cobalto, arsênio e minerais de prata;

- não metálicas: enxofre, fósforo, álcalis e minerais alcalinos terrosos;

- gangas: sílica e alumina;

- 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 gravimétricos. 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 de 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 com os minérios de cobre, processos por flotação. (Sampaio et al., 2008)

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, 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, preferido para fins metalúrgicos. Em geral, com faixa granulométrica entre 18 e 6 mm, contém silicatos ou bauxita. (Sampaio et al., 2008)

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 gravimétrica e a flotação são utilizadas para recuperar o manganês presente nessa fração abaixo de 1,0 mm. Dentre os equipamentos gravimétricos usados para concentrar o minério destacam-se: jigues, mesas vibratórias, espirais de *Humpbreys*, *Dyna-Whirpool*, entre outros. (Sampaio et al., 2008)

### 3.2 APLICAÇÃO DE MANGANÊS NA FABRICAÇÃO DO AÇO

O manganês é necessário na produção de praticamente todo tipo de ferro e aço. Suas características físicas e químicas dependem das funções para as quais está sendo utilizado, do processo de produção utilizado e do produto que se deseja obter. (Garcia, 1999)

O manganês sob qualquer forma é empregado tanto no alto forno, como na aciaria, para diminuir a quantidade de enxofre (sulfetos) contido na gusa ou no aço. O enxofre é uma impureza constante no forno, podendo provir do próprio minério de ferro ou mais comumente do coque. No Brasil as reservas de carvão são piritosas, resultando em coque rico em enxofre, e em consequência, uma maior necessidade de agente dessulfurante. A presença de enxofre nos aços acarreta a formação de FeS, de baixo ponto de fusão (950°C), dificultando a forjaria e laminação dos produtos. Havendo teores suficientes de Mn no banho, devido sua maior afinidade, este forma o MnS, de ponto de fusão semelhante ao do aço. Esta aplicação pode ocorrer em qualquer etapa da siderurgia, pois qualquer manganês presente no banho, proveniente de minério, ferro-liga, escória ou sucata, será um agente dessulfurante. (Garcia, 1999)

Quando na forma de minério, devido ao seu elevado potencial de oxidação, pode ser usado para facilitar a eliminação de P, C, Bi, dissolvidos no aço, que dessa maneira vão-se incorporar à escória. Este uso é de pouca importância atualmente devido a processos mais eficientes de oxigenação, com custo menor do que o custo da utilização do manganês. (Garcia, 1999)

O manganês quando na forma metálica (ferro-liga), devido a maior afinidade pelo oxigênio que o Fe, reduz o FeO presente no banho de refino, havendo a consequente escorificação de MnO. Esta prática, também vem sendo reduzida pela disponibilidade de agentes desoxidantes mais eficientes como as ligas de silício. (Garcia, 1999)

Quantidades variáveis de manganês são introduzidas nas várias etapas metalúrgicas, especificamente adicionadas para a

composição do produto final desejado, dando características especiais ao aço. Nos processos modernos de aciaria, os ferros-liga contendo manganês vêm sendo crescentemente utilizados na purificação e refino do aço bem como na fabricação de aços especiais. (Garcia, 1999)

Mesmo sendo a base de toda a indústria, a imagem do aço não mudou muito ao longo das últimas décadas. (Inovação tecnológica, 2012)

Ele continua sendo forte e durável, mas também é pesado e difícil de conformar, gerando produtos – carros, por exemplo – que poderiam ser mais leves e mais ambientalmente amigáveis. (Inovação tecnológica, 2012)

A solução pode estar a caminho, segundo resultados anunciados por pesquisadores de várias universidades europeias, reunidos no projeto PROMS. (Inovação tecnológica, 2012)

O grupo afirma ter produzido um novo tipo de aço que é mais leve, mais dúctil e ultra forte, em comparação com os aços tradicionais. (Inovação tecnológica, 2012)

A chave da inovação está em um processo que permite a fabricação de aços com alto teor de manganês. (Inovação tecnológica, 2012)

A maioria dos aços contém até 1,2% de manganês, enquanto as chamadas ligas de aço-manganês, ou ferro-manganês, têm 13% de manganês. (Inovação tecnológica, 2012)

O novo aço tem um teor de até 25% de manganês – essencialmente uma liga de ferro-manganês. (Inovação tecnológica, 2012)

O aço, tanto o novo quanto os atuais, tem frações percentuais de outros elementos, como silício, níquel, cromo, alumínio, molibdênio e cobre – o percentual de cada um varia conforme a aplicação. (Inovação tecnológica, 2012)

O problema de fabricar aços com alto teor de manganês é que o percentual desses outros elementos precisa ser ajustado com muita precisão para que o metal final não perca suas qualidades. (Inovação tecnológica, 2012)

Os pesquisadores logo viram que a indústria ainda não faz isso porque o processo atual de fabricação do aço não permite. (Inovação tecnológica, 2012)

Aços mais resistentes são particularmente interessantes para a indústria automobilística, permitindo reduzir o peso dos carros e, em decorrência, seu consumo de combustível. (Inovação tecnológica, 2012)

Outras áreas onde esses aços superfortes podem ser usados incluem as termoelétricas, onde eles resistem mais à oxidação e à corrosão, sem perder a ductilidade. (Inovação tecnológica, 2012)

### 3.3 PROCESSOS DE PRODUÇÃO DO SULFATO DE MANGANÊS

#### 3.3.1 Processo de produção de sulfato de manganês a partir da reação química da pirolusita

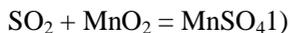
Este processo descreve a produção de sulfato de manganês ( $\text{MnSO}_4$ ) a partir da reação química do minério de dióxido de manganês ( $\text{MnO}_2$ ) com gases contendo dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ). A produção do sulfato de manganês ocorre de forma direta pela reação do dióxido de enxofre gasoso com o dióxido de manganês sólido moído, utilizado na forma de polpa. Em seguida segue-se para purificação, filtração e cristalização, obtendo-se um sal de grau comercial. A produção do sulfato de manganês, no entanto, não é direta, necessitando primeiramente transformar os sulfetos metálicos nos respectivos óxidos e o enxofre em dióxido de enxofre. (SANTOS, 2010)

Para que a reação de absorção do dióxido de enxofre tenha rendimento superior a 98%, é necessário que o dióxido de manganês seja moído a uma granulometria nas quais 95% das partículas sejam passantes numa peneira de malha 325 *mesh*. Este parâmetro operacional é imprescindível para que a área de contato seja a maior possível e sua dispersão na água seja adequada à concentração de sólidos durante o bombeamento da polpa pelo circuito. Também é necessário que o tempo de contato ou tempo de reação entre os gases de exaustão e a suspensão de  $\text{MnO}_2$  seja entre seis e nove segundos, no mínimo, e o pH da suspensão seja inferior a 1,80. A reação é ligeiramente exotérmica, porém os gases contendo dióxido de enxofre devem estar aquecidos para

manter a temperatura da primeira e da segunda torre entre 65° C e 85° C, condição ideal para que a reação seja eficiente. (SANTOS, 2010)

O dióxido de enxofre é um gás com grande poder de redução e a sua absorção é bastante favorecida quando o reagente de absorção é um oxidante também energético. O dióxido de manganês tem essa propriedade química e é capaz de reagir eficazmente com o dióxido de enxofre. Ele é um oxidante natural, ocorrendo em abundância no Brasil sob a forma do mineral pirolusita. (SANTOS, 2010)

A natureza da reação entre o dióxido de enxofre e o dióxido de manganês é do tipo oxirredução. As reações deste tipo são aquelas em que há variação do número de oxidação ou, em termos eletroquímicos, perda e ganho de elétrons. O fenômeno de oxirredução é simultâneo, isto é, sempre que há oxidação (perda de elétrons) há também redução (ganho de elétrons). No caso específico da formação do sulfato de manganês, tem-se a seguinte reação de oxirredução: (SANTOS, 2010)



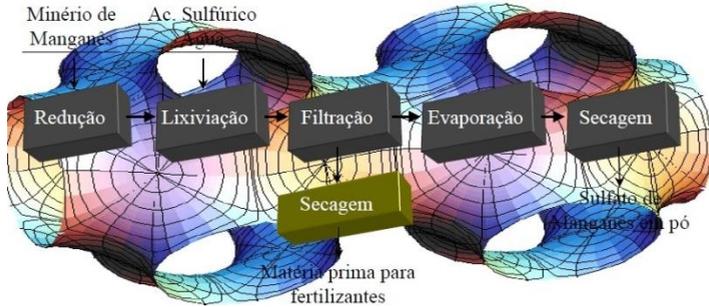
O processo geral, destinado a promover a reação acima, consiste na geração de dióxido de enxofre gasoso por meio de calcinação oxidante de minerais sulfetados ou enxofre elementar, utilizando, por exemplo, um forno rotativo de chama indireta. Para a etapa posterior de absorção do dióxido de enxofre, um sistema de exaustão retira os gases do interior do forno e as forças a fluírem no sentido ascendente através de três torres de absorção sequenciais, recheadas com esferas, preferencialmente de material plástico resistente a temperaturas elevadas. Estas esferas propiciam um contato gás/sólido adequado aos propósitos da reação. Em termos de área específica, as esferas ficam muito atrás dos recheios especiais para torres de absorção, mas, neste caso específico, proporcionam um fluxo perfeito da polpa de dióxido de manganês, impedindo que se formem depósitos de sedimentos no interior da torre com o conseqüente entupimento e paralisação do processo. (SANTOS, 2010)

No sentido descendente é circulada, através das duas primeiras torres, operadas em série, uma suspensão de dióxido de manganês para a

absorção de mais de 98% da massa de dióxido de enxofre. Nesta operação, é fundamental que o bombeamento da suspensão de dióxido de manganês seja mantido sempre na relação de 1:20 a 1:30, ou seja, para cada quilograma de dióxido de enxofre que passa pela torre, de 20 a 30 litros de suspensão devem ser injetados na respectiva torre para manter a reação. Na terceira torre é circulada uma solução alcalina, de hidróxido de potássio ou de hidróxido de sódio, a 20%. Esta solução deve ser mantida sempre nesta concentração, com correções permanentes do álcali utilizado, para que sejam eliminados quaisquer traços de dióxido de enxofre que eventualmente passem pelo sistema de absorção com manganês, evitando a dispersão de contaminantes para a atmosfera. (SANTOS, 2010)

A figura 1 ilustra um fluxograma simplificado para servir de exemplo do processo de produção de sulfato de manganês a partir da pirolusita, no qual a pirita ( $\text{FeS}_2$ ) (1) é inicialmente ustulada em um forno de ustulação (2), gerando o dióxido de enxofre (3) que é percolado em série em colunas de absorção (8 e 9), em contracorrente com a pirolusita (4), também percolada em série nas colunas de absorção (8 e 9), formando o sulfato de manganês (7) recuperado nas colunas (8 e 9), enquanto o dióxido de enxofre efluente (5) é lavado em contracorrente com uma solução alcalina (6) na última coluna de absorção (10). O sulfato de manganês (7) formado é encaminhado para os tanques de  $\text{MnSO}_2$  (11), onde são temporariamente armazenados e recirculados em circuito fechado nas colunas (8 e 9). Quando atinge uma determinada concentração, o sulfato de manganês líquido (12) armazenado nos tanques de polpa (11) é então bombeado para um tanque de purificação (13). O sulfato de manganês purificado (14) é finalmente conduzido a um tanque de armazenagem de sulfato de manganês comercial (15). (SANTOS, 2010)





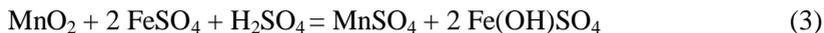
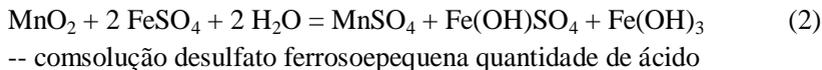
**Figura 3** – Processo de obtenção do sulfato de manganês a partir de minérios de manganês com subproduto (matéria-prima para fertilizantes). (FERREIRA, 2004)

Um processo de lixiviação que pode ser utilizado neste caso é a lixiviação redutora com solução de ferro ferroso. O tratamento de minério de manganês foi relatado em vários estudos. (ZHANG, CHENG – 2007)

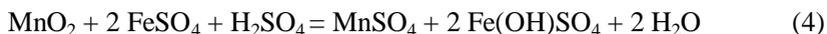
Um processo bastante novo para a recuperação de manganês com licor de picles (solução fraca de  $\text{FeSO}_4$  -  $\text{H}_2\text{SO}_4$  -  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ) de minérios de manganês de baixo grau foram desenvolvidos nos EUA pelo Bureau of Mine. Este processo caracteriza-se pela alta temperatura da hidrólise de  $\text{Fe(III)}$  simultânea com a precipitação de manganês como sal duplo de manganês  $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$  que então é separado do coprecipitado de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  por dissolução do sal na água. Uma solução de manganês puro para a eletrólise deverá ser obtida conforme descrito anteriormente. A preocupação econômica deste processo é o envolvimento de oxidantes caros como  $\text{H}_2\text{O}_2$  e um processo de autoclave de alta temperatura. No entanto, desenvolvimentos recentes na pressão de oxidação e tecnologias das autoclaves podem tornar esta abordagem mais atraente. (ZHANG e CHENG, 2007)

Um estudo realizado por Dantaset al. (1982) mostrou que a reação de  $\text{MnO}_2$  no minério de manganês com sulfato ferroso pode ocorrer de três formas: (ZHANG e CHENG, 2007)

-- com solução de sulfato ferroso neutro:



-- com solução desulfato ferroso e uma quantidade adicional de ácido



Mais de 90% de manganês pode ser extraído por lixiviação em meio aquoso com uma quantidade estequiométrica de sulfato ferroso a 90°C por 1h com proporção sólido-líquido de 1:10. A pasta obtida na lixiviação no âmbito das condições acima é gelatinosa e de difícil filtração. Uma adição de ácido sulfúrico tornou a filtração mais fácil com maior extração de Mn, mas resultou de 3 a 4 vezes mais extração de ferro. (ZHANG e CHENG, 2007)

Dundua e Agniashvili (1999) utilizaram  $\text{FeSO}_4$  como agente de lixiviação para a recuperação da lama de manganês residual na produção eletroquímica de dióxido de manganês. O licor resultante foi purificado pela remoção de  $\text{Fe}(\text{II})$  com carbonato de manganês de baixo grau de minérios. A lixiviação proposta foi otimizada para a recuperação de minérios de lodo de manganês na produção em ciclo fechado eletroquímico de  $\text{MnO}_2$ . (ZHANG e CHENG, 2007)

### 3.5 APLICAÇÃO DO SULFATO DE MANGANÊS

O sulfato de manganês é usado na produção de fertilizantes, na alimentação animal e ainda em suplementos vitamínico-minerais. (AFONSO e ROCHA, 2012).

Pode ser utilizado também na indústria alimentícia como nutriente para fermentações, na indústria farmacêutica e cosmética, laxante e para tratamento de água.

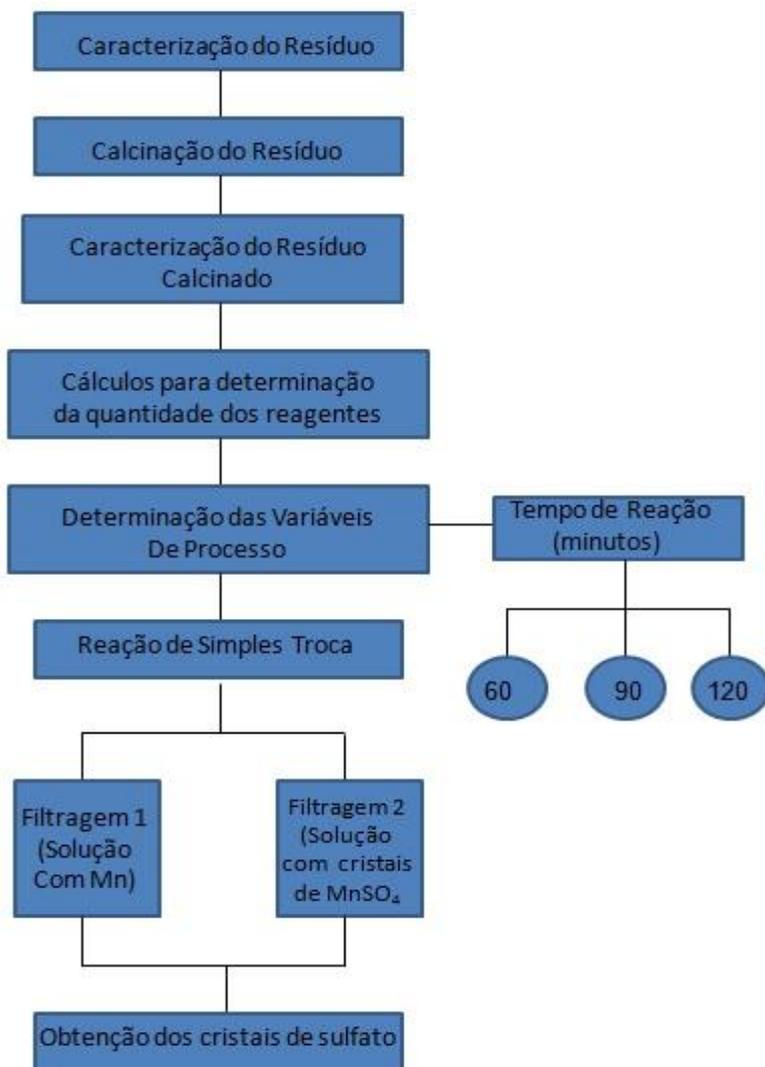


#### 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais e os métodos utilizados para o desenvolvimento experimental desta pesquisa.

A metodologia utilizada neste trabalho foi dividida em 8 etapas: (a) caracterização do minério; (b) calcinação do minério; (c) caracterização do minério calcinado; (d) cálculos para determinação da quantidade de reagentes; (e) determinação das variáveis do processo; (f)

reação; (g) filtração das soluções obtidas; (h) obtenção dos cristais de sulfato. A figura 4 ilustra de forma esquemática o planejamento experimental.



**Figura 4** – Fluxograma do planejamento experimental.

#### 4.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

A parte experimental deste trabalho foi realizada no Laboratório de Materiais e Corrosão (LABMAC) localizado no campus da

Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Foram utilizados os seguintes equipamentos:

- Vidrarias gerais de laboratório;
- Estufa de laboratório;
- Balança analítica (resolução de 0,001g);
- Termômetro;
- Bomba a vácuo (filtragem);
- Kitasato (filtragem);
- Funil de Buchner;
- Papel de filtro;
- Chapa de aquecimento (Max. 100°C);
- Vidros de relógio.

#### 4.2 CARACTERIZAÇÃO DO MINÉRIO

É fundamental o conhecimento da composição química das matérias-primas para que seja feita uma caracterização criteriosa, de modo que venha a contribuir com informações importantes para a interpretação dos resultados obtidos. A análise química do minério foi feita através da técnica de caracterização chamada de difração de raios X (DRX). As análises de DRX foram realizadas no Laboratório de Caracterização Microestrutural LCM/UFSC, em um Difrátômetro de Raios X Philips X'Pert, com radiação Cu K $\alpha$   $\lambda=1,5418\text{\AA}$  a 40 kV e 30 mA.

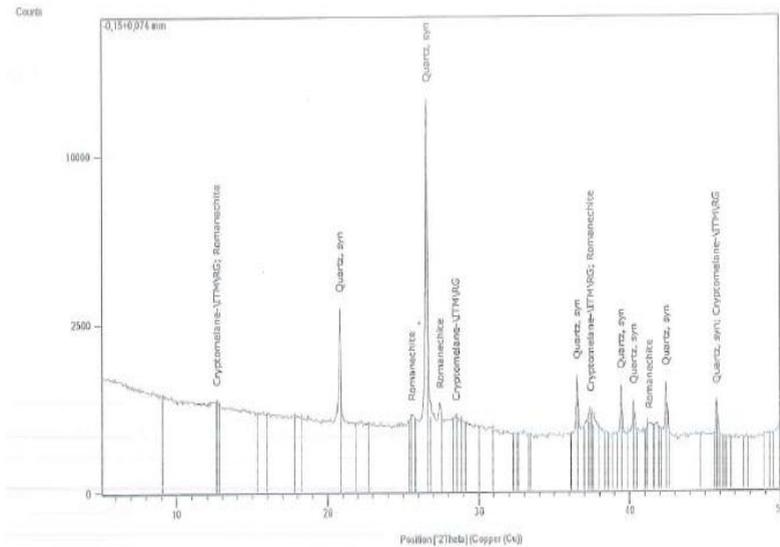
A tabela 1 apresenta a composição química do minério. Estes resultados foram realizados como análise sem quantitativa, portanto os resultados podem apresentar uma variação de até  $\pm 10\%$ .

O subproduto do minério de manganês é basicamente formado por óxido de manganês (MnO) e quartzo.

**Tabela 1** – Composição química do minério

Compostos	Porcentagem em massa (%)
Óxido de manganês	42
Quartzo	55
K – feldspato	1,4
Caulinita	1,0
Outros	0,2

A identificação dos componentes mineralógicos foi feita através da difração de raios X (DRX) mostrada na figura 5 (ver técnicas de caracterização de amostras no item 4.5).

**Figura 5** – DRX do minério

Após a caracterização do minério, o mesmo passou por uma calcinação em forno rotativo a 600°C em atmosfera de hidrogênio no período de 2 horas, para liberação do elemento manganês. Por esta razão tem-se uma nova caracterização do minério.

A tabela 2 apresenta a nova composição química do minério

**Tabela 2** – Composição química do minério após calcinação.

<b>Elemento</b>	<b>Teor (%)</b>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,93
CaO	0,13
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,61
K <sub>2</sub> O	0,98
MgO	0,11
MnO	31,94
Na <sub>2</sub> O	0,13
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,09
SiO <sub>2</sub>	54,45
BaO	5,09
Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,21

### 4.3 REAGENTES UTILIZADOS

Os reagentes utilizados na síntese do sulfato de manganês estão listados na tabela 3.

**Tabela 3** – Reagentes utilizados.

Reagentes	Fórmula	Pureza (%)
Ácido Sulfúrico 98	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98
Álcool Etílico 99,5	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	99,5

A figura 6 mostra o minério utilizado na reação para obtenção do sulfato de manganês.

**Figura 6** – Amostra do minério

#### 4.4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O procedimento experimental para a obtenção do sulfato de manganês foi relativamente simples. Foram estabelecidas as quantidades necessárias de cada reagente partindo da reação química principal mostrada na equação 6:



Como há 32% de MnO na composição química do minério os cálculos foram feitos para uma quantidade de 50 gramas de MnO na reação química. Então para se ter 50 gramas de MnO são necessárias 156 gramas do minério. Na tabela 4 são apresentadas as quantidades de reagentes usadas para realizar a reação.

**Tabela 4** – Quantidade de reagentes.

Reagente	Quantidade (g)
Minério	156
Ácido sulfúrico	77

Como mostrado na reação química (5) é necessária uma solução 1 molar de ácido sulfúrico. Para a preparação da solução ácida são necessários 77 gramas de ácido sulfúrico como mostrado na tabela 4. Para definir o volume necessário foi utilizada a equação (6) abaixo:

$$D = m / V \quad (6)$$

Onde:

D = densidade;

m = massa;

V = volume.

A densidade do ácido sulfúrico é  $D_{H_2SO_4} = 1,8356 \text{ g/cm}^3$  e a massa  $m = 77$  gramas, então:

$$V = \frac{77 \text{ g}}{1,8356 \text{ g/cm}^3} \Rightarrow V = 42 \text{ cm}^3 H_2SO_4 \quad (7)$$

Para uma solução 1 molar tem-se de calcular a quantidade de água a ser usada pela equação (8) abaixo:

$$\eta = \frac{m}{MM \cdot V} \quad (8)$$

Onde:

$\eta$  = concentração molar (mols/litro ou molar);

m = massa do soluto;

MM = massa molar do soluto;

V = volume.

$$V = \frac{77 \text{ g}}{\frac{98 \text{ g}}{\text{mol}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{L}} \Rightarrow V = 0,78 \text{ mL } H_2O$$

O volume obtido através da equação (8) é o volume total da solução, ou seja, o volume de ácido sulfúrico mais o volume de água destilada necessários para uma solução de 1 molar. Especificamente são 42 ml g de  $H_2SO_4$  diluídos em 738 ml de água destilada.

Para realizar a reação para obtenção do sulfato de manganês foram utilizados 156 gramas de minério diluídos em 780 ml de solução de ácido sulfúrico a 1 molar.

A reação foi realizada a uma temperatura média de  $90^{\circ}C \pm 5^{\circ}C$  utilizando uma chapa de aquecimento segundo a figura 7. A variável do processo foi o tempo (60, 90 e 120 minutos).



**Figura 7** – Processo de obtenção de sulfato de Manganês.

A solução obtida é filtrada ainda aquecida com uma bomba a vácuo, de acordo com a figura 8:



**Figura 8** – Filtragem à vácuo.

Após a filtragem da solução 1 contendo o minério é necessário adicionar álcool etílico à solução 2 para que ocorra a precipitação dos cristais de sulfato de manganês. Durante a primeira filtragem já ocorre a precipitação de alguns cristais, porém a adição de álcool etílico promove uma maior precipitação aumentando o rendimento. O álcool também é utilizado para lavar o sulfato de manganês durante o processo de filtragem e também protege contra a oxidação.

A quantidade de álcool utilizada foi 500 ml. É necessário deixar a solução com álcool em repouso por alguns minutos, geralmente 5 minutos são suficientes. Após o repouso promover uma leve agitação para que os cristais decantem.

Uma segunda filtragem tem que ser realizada, onde os cristais de sulfato de manganês irão ficar retidos no papel filtro conforme a figura 9.



**Figura 9** – Cristais de sulfato de manganês retidos no papel filtro.

Os cristais devem ser raspados cuidadosamente do papel filtro quando já estiverem aparentemente secos. Na figura 10 são mostrados os cristais de sulfato de manganês retirados do papel filtro.



**Figura 10** – Sulfato de manganês obtido.

Nas variações de tempo realizadas para a síntese do sulfato de manganês, obtiveram-se quantidades diferentes do produto segundo a tabela 5:

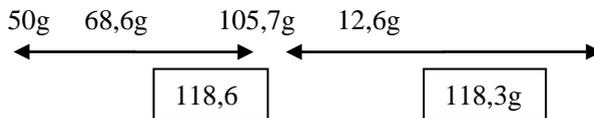
**Tabela 5** – Quantidade de  $MnSO_4$  obtida em cada reação.

<b>Tempo de reação (minutos)</b>	<b>Quantidade de <math>MnSO_4</math> (g)</b>
<b>60</b>	33,93
<b>90</b>	30,89
<b>120</b>	18,48
<b>Média</b>	27,77

De acordo com a tabela 6 pode-se verificar que o tempo de reação de 90 minutos proporcionou um melhor rendimento de sulfato de manganês. Com 60 minutos de reação obtém-se um rendimento intermediário e com 120 minutos há uma diminuição na formação dos cristais de sulfato de manganês.

Abaixo segue o cálculo do rendimento teórico, pois o rendimento real não pode ser determinado devido a grande perda do produto formado durante o processo de obtenção.

#### **Balanco de massa estequiométrico (reação realizada)**



**Tabela 6** – Rendimento teórico.

Composto	PM (g/mol)	Rendimento Teórico (g)	Média Rendimento obtido (g)	Rendimento (%)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	151	105,7	27,77	18,40

O baixo rendimento pode ser explicado devido ao fato de haver uma grande perda durante o processo de filtração das duas soluções. Como a filtragem é muito lenta ocorre uma grande perda do produto não sendo possível definir o rendimento real. Se o processo for otimizado, realizado em um reator e a filtragem das duas soluções for mais eficiente, será possível obter um rendimento muito maior, pois não haverá perda de produto durante o processo de obtenção. Porém o foco deste trabalho não é o rendimento e sim o desenvolvimento de uma rota viável de obtenção de sulfato de manganês a partir do minério de manganês.

#### 4.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Neste tópico serão comentadas as técnicas de caracterização utilizadas para analisar as amostras obtidas no procedimento experimental. A estrutura cristalina, bem como o grau de hidratação do sulfato de manganês obtido é determinada pela técnica de caracterização conhecida como difração de raios X (DRX). Para a detecção de elementos químicos indesejáveis é utilizada a técnica de espectrometria de absorção atômica (EAA) e a fluorescência de raios X (FRX).

##### 4.5.1 Difração de raios X (DRX)

A difração de raios X é uma excelente técnica para extrair dados de materiais cristalinos, além de ser muito útil no estudo de materiais amorfos. Características como rapidez e a não destruição das amostras tornam a difração de raios X uma técnica versátil na caracterização de

materiais. Esta é uma técnica de caracterização que fornece informações sobre a estrutura cristalina dos sólidos, tais como parâmetros de rede, tamanho e orientação dos cristais. (PADILHA e FILHO, 2004)

A identificação dos componentes mineralógicos através da difração de raios X onde cada espécie mineral cristalina tem um modelo de difração específico proporciona uma informação precisa, mesmo quando se tem misturas com outras espécies minerais (CHAVES, 2009)

A difração de raios X é um fenômeno de interação entre a radiação eletromagnética e a matéria ordenada. No material cristalino, a sequência ordenada e periódica de átomos pode ser observada como um conjunto de planos denominados planos cristalográficos.

Para que a difração de raios X aconteça, o comprimento de onda do feixe incidente deve ser da mesma ordem de grandeza do espaçamento interatômico do material a ser analisado. Quando os raios X incidem no material eles são desviados em todas as direções pela estrutura cristalina. Em algumas direções, as ondas espalhadas sofrem interferências destrutivas, resultando em mínimos de intensidade e em outras as ondas espalhadas sofrem interferências construtivas, resultado em máximos de intensidade. (CULLITY, 1978; PADILHA e FILHO, 2004)

A interferência construtiva da radiação emergente se dá quando a diferença de caminhos entre os feixes resulta em um número inteiro ( $n$ ) do comprimento de onda ( $\lambda$ ). Essa explicação se deve a W. L. Bragg, que apresentou em 1913 a equação conhecida como lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (10)$$

Na lei de Bragg,  $\theta$  (ângulo de incidência e reflexão) é denominado ângulo de Bragg,  $\lambda$  é o comprimento de onda,  $n$  é um número inteiro ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ) e  $d$  é a separação entre os planos do cristal. (GONÇALVES, 2007)

As análises de DRX foram realizadas no Laboratório de Caracterização Microestrutural LCM/UFSC, em um Difractômetro de Raios X Philips X'Pert, com radiação Cu K $\alpha$   $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$  a 40 kV e 30 mA.

#### 4.5.2 Espectrometria de absorção atômica (EAA)

Existem várias técnicas e/ou métodos analíticos aplicados na análise de materiais, dentre eles um dos métodos mais usados é a espectrometria de absorção atômica, isto se justifica pela alta rapidez, alta precisão e confiabilidade desta técnica de caracterização.

É uma técnica analítica elementar, com elevada seletividade. Durante a execução da análise a amostra solubilizada é aspirada na forma de pequenas gotas para uma chama. Na chama ocorre uma sequência de reações iniciando com a evaporação do solvente, o material da amostra que estava dissolvido passa para a forma de átomos, os quais absorvem energia fornecida por uma lâmpada de cátodo oco do analito. A quantidade de energia absorvida é diretamente proporcional à concentração do analito. Esta técnica baseia-se na absorção de energia radiante característica, nas regiões do ultravioleta e do visível, por átomos neutros e não excitados em estado gasoso. (PICCOLI, 2006)

É o método de análise usado para determinar quantitativamente a presença de metais em amostras diversas. O método consiste em determinar a presença e quantidade de um determinado metal em uma solução qualquer, usando como princípio a absorção de luz pelos átomos em análise. O desenvolvimento de EAA, embora monoelementar, revolucionou o campo da química analítica na década de 1950, com o primeiro protótipo de absorção atômica proposto por Alan Walsh em 1953.

Atualmente a EAA é uma técnica bem estabelecida e suficientemente robusta para ser implantada em laboratórios envolvidos com análises químicas em larga escala.

As principais vantagens desta técnica são: alta especificidade, alta sensibilidade, robustez, baixos limites de detecção para vários elementos em diferentes amostras e baixo custo relativo. A EAA é empregada exclusivamente para análise de elementos metálicos, preferencialmente em baixa concentração (< 1%). É largamente utilizada nas indústrias química, farmacêutica, alimentícia, metalúrgica, cerâmica, de derivados de petróleo, em centros de pesquisa, em análises ambientais entre outras. (PICCOLI, 2006)

A determinação do teor de manganês nas amostras de sulfato de manganês foram realizadas na Central de Análises do Departamento de Química/UFSC no equipamento de Absorção Atômica Perkin Elmer PINAACLE 920T.

### 4.5.3 Análise termogravimétrica (TGA)

Termogravimetria é a técnica na qual a mudança da massa de uma substância é medida em função da temperatura enquanto esta é submetida a uma programação controlada.

O termo análise termogravimétrica (TGA) é comumente empregado, particularmente em polímeros, no lugar de TG por ser seu precedente histórico e para minimizar a confusão verbal com  $T_g$ , a abreviação da temperatura de transição vítrea. Problemas adicionais podem ocorrer em pesquisas computadorizadas, já que ambas as abreviaturas são aceitas pela IUPAC.

O equipamento utilizado na análise termogravimétrica é basicamente constituído por uma micro balança, um forno, termopares e um sistema de fluxo de gás.

As análises foram realizadas no Laboratório de Controle de Processos da Engenharia Química/UFSC, em um equipamento de análises térmicas Netzsch modelo STA 449 F3 Jupiter. As análises foram realizadas em atmosfera de nitrogênio com vazão de 20 ml/min e com taxa de aquecimento de 10°C/min. As massas das amostras utilizada por análise foram entre 5 e 10 mg.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, os resultados da caracterização por DRX, espectrometria de absorção atômica (EAA) e a análise térmica (TGA) das amostras preparadas pelo método de síntese proposto neste trabalho serão apresentados.

A tabela 7 apresenta a nova composição química do minério após a calcinação em forno rotativo.

**Tabela 7** – Composição química do minério após calcinação.

<b>Elemento</b>	<b>Teor (%)</b>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,93
CaO	0,13
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,61
K <sub>2</sub> O	0,98
MgO	0,11
MnO	31,94
Na <sub>2</sub> O	0,13
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,09
SiO <sub>2</sub>	54,45
TiO <sub>2</sub>	< 0,05
BaO	5,09
Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,21

As amostras foram numeradas segundo a tabela 8 com o intuito de facilitar a identificação das amostras analisadas.

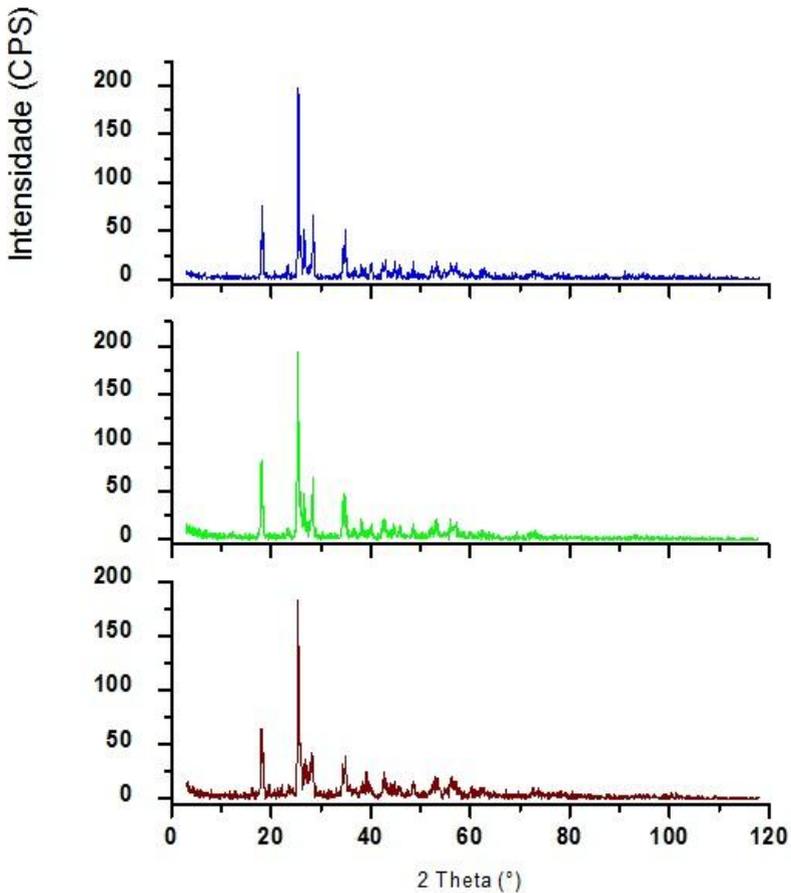
**Tabela 8** – Amostras analisadas.

<b>Amostra</b>	<b>Tempo de Reação</b>
<b>1</b>	60 minutos
<b>2</b>	90 minutos
<b>3</b>	120 minutos

### 5.1 RESULTADO ANÁLISE DE DRX

Os ensaios de DRX tiveram como objetivo a identificação do sulfato de manganês formado após a etapa de filtração e cristalização.

Os gráficos de DRX indicaram a presença de sulfato pentahidratado.



**Figura 11** – DRX das amostras 1 (a), 2 (b) e 3 (c).

## 5.2 ANÁLISE QUÍMICA (EAA)

Segundo a Central de Análises (Departamento de Química da UFSC) responsável pela análise, segue abaixo o resultado da determinação do teor de manganês das amostras 1, 2 e 3.

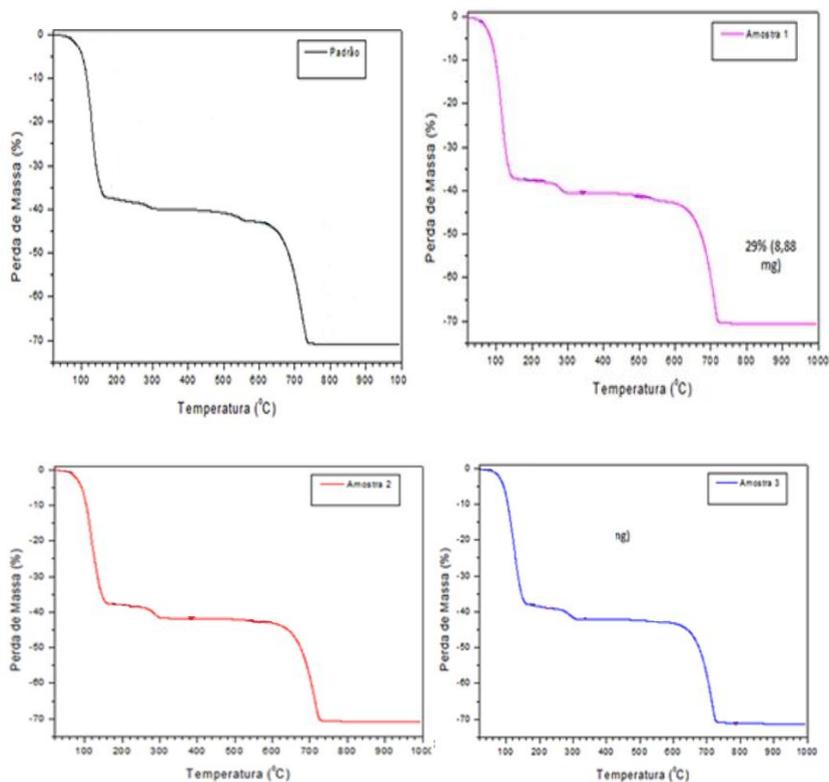
**Tabela 9** – Resultado de análise química quantitativa.

Amostra	Quantidade manganês (%)
1	28,03
2	30,43
3	30,12

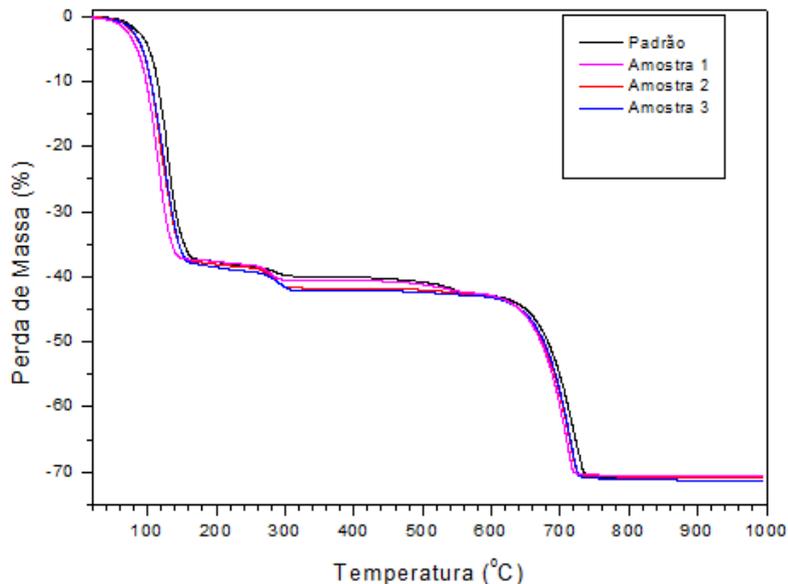
É possível observar que na amostra 2 com tempo de reação de 1 hora e 30 minutos tem-se mais manganês que nas amostras 1 e 3.

### 5.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

As figuras 12 e 13 apresentam o ATD/TG do sulfato de manganês obtido.



**Figura 12** – Gráficos de perda de massa (TG) das amostras de sulfato de manganês.



**Figura 13** – Gráfico TG com todas as amostras.

Os resultados das amostras analisadas foram praticamente iguais como pode ser observado nas figuras 12 e 13. Ocorreram mínimas variações que podem ser consideradas desprezíveis, pois os eventos de maior importância ocorreram nas mesmas condições para todas as amostras, caracterizando assim a qualidade do sulfato de manganês obtido em laboratório. Na tabela abaixo estão os resultados do percentual de perda de massa total.

**Tabela 10** – Percentual de perda de massa.

Amostras	Massa Inicial (mg)	Massa final (mg)	Perda de massa (%)
Padrão	10,5	5,50	51,91
1	7,5	3,41	45,48
2	5,5	2,87	52,12
3	6,3	3,30	52,41
		Média	50,48

O percentual de perda de massa ficou em torno de 50% nas amostras analisadas, a partir de 850°C as amostras estabilizam e não ocorre mais perda de massa.

## 6. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos nesta pesquisa mostraram que é possível obter o sulfato de manganês partindo do minério de manganês em questão. As análises realizadas indicaram resultados satisfatórios quanto à qualidade do produto obtido em laboratório, visto que não foram encontradas grandes quantidades de elementos químicos contaminantes, pelas análises químicas realizadas.

A reação de simples troca ocorreu sem maiores problemas nas três variações de tempo 60, 90 e 120 minutos. Para as três amostras analisadas os resultados de caracterização foram muito similares, somente o aspecto visual foi diferenciado sendo que a amostra sintetizada com 90 minutos de reação apresentou-se com melhor aspecto quando comparada as outras duas.

O tempo e a temperatura foram escolhidos após várias tentativas de síntese. Foram realizadas sínteses com temperatura de 80°C, 100°C e 110°C e tempos de 30, 45, 50, 70, 80, 100 e 110 minutos não tendo um bom desempenho.

A pesquisa atingiu o objetivo principal que era a produção do sulfato de manganês partindo do minério, mostrando-se eficiente o método de obtenção aqui proposto.



## REFERÊNCIAS

ABREU, SILVIO FROIS. **Recursos minerais do Brasil**. 2 ed. São Paulo, Edgard Blucher. Rio de Janeiro, Instituto Nacional de Tecnologia, 1973.

AFONSO, JÚLIO CARLOS; ROCHA, RENAN AZEVEDO DA. **Manganês**. Química nova na escola. Vol. 34, nº 2, p. 103-105. Maio 2012.

BENIQUE, FERRY SABEL BILISARIO. **Contribuição à auto-redução carbotérmica de aglomerados contendo óxidos de manganês**. PUC – Rio. Rio de Janeiro, abril de 2007.

CHAVES, L.F.M. **Estudo da adição do minério proveniente da extração de minério de ferro em argilas do Rio Grande do Norte**. Tese de Doutorado. Natal, RN, 2009. 167p.

CULLITY, B.D. **Elements of X-Ray diffraction**. 2º edição, Ed. Reading: Addison – Wesley, p.555, 1978.

DAS, S.C., SAHOO, P.K., 1982. **Extraction of manganese from low-grade manganese ores by ferrous sulfate leaching**. Hydrometallurgy 8 (1), 35 – 47.

DOIZE, PAUL EMILE. **Sulfato de manganês (II)**. Disponível em: <http://pt.shvoong.com/exact-sciences/chemistry/2070255-sulfato-mangan%C3%AAs-ii/>. Acesso em 05/01/2011.

DUNDUA, R.; AGNIASHVILI, G., 1999. **Manganese recovery from residual slimes in the electrochemical manufacture of manganese dioxide**. Izvestiya Akademii Nauk Gruzii, Seriya Khimicheskaya 25 (1 - 2), 151 – 154.

FERREIRA, ROSANGELA. **Avanços tecnológicos na recuperação de materiais provenientes dos minérios sólidos industriais**. Disponível em: [http://www.fiesp.com.br/download/VI\\_Semana\\_M\\_Ambiente\\_FiespCie\\_sp/rosangela\\_revfinal.PDF](http://www.fiesp.com.br/download/VI_Semana_M_Ambiente_FiespCie_sp/rosangela_revfinal.PDF). Acesso em 03/02/2011.

GARCIA, MARCO ANTONIO ALVES. **O manganês e seus usos industriais**. Campinas – São Paulo. Junho/1999. UNICAMP.

GOLÇALVES, N.S. **Utilização da água de coco em pó na preparação de nanopartículas de ferrita**. Tese mestrado, Fortaleza (CE), Universidade Federal do Ceará. 46p, 2007.

INOVAÇÃO TECNOLÓGICA. **Manganês torna aço mais forte e mais leve**. Disponível em: <http://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=aco-manganes&id=010170121024>. Acesso em 07/01/2013.

PADILHA, F., FILHO, F.A, **Técnicas de análise microestrutural**. Ed. Hemus, Brasil, 2004.

PICCOLI, R. et AL. **Características das principais técnicas analíticas aplicadas à caracterização de materiais**. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos materiais, 17º CBECIMAT, 2006, Foz do Iguaçu, PR.

QUARESMA, LUIZ FELIPE. **Relatório técnico 19: perfil da mineração de manganês**. Ministério de Minas e Energia (MME). Disponível em: [http://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:SNIKp2cYPeoJ:www.mme.gov.br/sgm/galerias/arquivos/plano\\_duo\\_decenal/a\\_mineracao\\_brasileira/P11\\_RT19\\_Perfil\\_da\\_mineraxo\\_de\\_manganxs.pdf+sulfato+de+mangan%C3%AAs+%22produ%C3%A7%C3%A3o+no+brasil%22&cd=1&hl=pt-BR&ct=clnk&gl=br](http://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:SNIKp2cYPeoJ:www.mme.gov.br/sgm/galerias/arquivos/plano_duo_decenal/a_mineracao_brasileira/P11_RT19_Perfil_da_mineraxo_de_manganxs.pdf+sulfato+de+mangan%C3%AAs+%22produ%C3%A7%C3%A3o+no+brasil%22&cd=1&hl=pt-BR&ct=clnk&gl=br). Acesso em 20/02/2011.

QUIMESP, QUÍMICA. **Sulfato de manganês**. Disponível em: [http://www.quimesp.com/index.php?page=shop.product\\_details&category\\_id=6&flypage=flypage.tpl&product\\_id=226&option=com\\_virtuemart&Itemid=54](http://www.quimesp.com/index.php?page=shop.product_details&category_id=6&flypage=flypage.tpl&product_id=226&option=com_virtuemart&Itemid=54). Acesso em 06/01/2011.

SAMPAIO, JOÃO ALVES; ANDRADE, MÔNICA CALIXTO DE; DUTRA, ACHILLES JUNQUEIRA B.; PENNA, MÁRCIO TORRES M. **Manganês**. CETEM – Rio de Janeiro, dezembro/2008.

SANTIAGO, EMERSON. **Manganês**. Disponível em: <http://www.foiescola.com/elementos-quimicos/manganes/>. Acesso em 25/01/2013

SANTOS, JOSÉ ROBERTO DOS. **Processo de produção de sulfato de manganês a partir da reação química da pirolusita.** Disponível em: <http://www.patentesonline.com.br/processo-de-producao-de-sulfato-de-manganes-a-partir-da-reacao-quimica-da-pirolusita-241605a.html>. Acesso em 06/01/2011.

ZHANG, WENSHENG; CHENG, CHU YONG. **Manganese metallurgy review. Part I: Leaching of ores/secondary materials and recovery of electrolytic/chemical manganese dioxide.** Disponível em: [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com). Acesso em 10/01/20