UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS

INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS

DEPARTAMENTO DE GEOCIÊNCIAS

PROGRAMA INSTITUCIONAL DE BOLSAS DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA

OS MINERAIS DE MANGANÊS DO SUL DO AMAZONAS

RODRIGO TOKUTA CASTRO

MANAUS – AMAZONAS

2010

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS

INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS

DEPARTAMENTO DE GEOCIÊNCIAS

PROGRAMA INSTITUCIONAL DE BOLSAS DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA

OS MINERAIS DE MANGANÊS DO SUL DO AMAZONAS

Orientadora:

ADRIANA MARIA COIMBRA HORBE

MANAUS – AMAZONAS

2010

Resumo

Este projeto estudou crostas lateríticas manganesíferas do SE do Amazonas por meio de difração de raios-x, infravermelho e termogravimetria. Apesar do baixo grau de cristalinidade e de mudanças que podem ocorrer durante as fases de preparação das amostras, foi possível identificar os seguintes minerais de manganês: pirolusita, criptomelano, romanechita, manjiroita, vernadita e hollandita. Associados a eles ocorrem caulinita, gibbsita, goethita e quartzo. Essa mineralogia é típicas de perfis lateríticos maturos.

SUMÁRIO

Lista de Figuras: *5*

1. INTRODUÇÃO *6*

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA *7*

3. MATERIAIS E MÉTODOS *8*

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES *9*

4.1. Difração de raios-X 9

4.2. Espectroscopia de infravermelho 11

4.3. Termogravimetria 11

5. CONCLUSÕES *12*

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS *13*

7. Cronograma *13*

Lista de Figuras:

Figura 1: Mapa de localização. 6

Figura 2: A) Crosta manganesífera de hábito vermiforme com venulações e material amarelado goethítico preenchendo poros e fissuras. B) Crosta manganesífera, hábito maciço e material amarealdo goethítico. C) Crosta manganesífera, hábito vermiforme com venulações e material amarelado gibbsítico. D) Crosta de hábito maciço compacta. 9

Figura 3: A) Difratogramas do grupo 1 = Mn-1, Mn-3, Mn-5, Mn-6, Mn-7 e Mn-12. B) Difratogramas do grupo 2 = Mn-8, Mn-10, Mn-13. C) Difratogramas do grupo 3 = Mn-2 e Mn-11. D) Difratogramas do grupo 4 = Mn-4 e Mn-9. Pi=Pirolusita. Cpt=Criptomelano. Ro=Romanechita. M=Manjiroita. V=Vernadita. Ho=Hollandita. K=Caulinita. Gb=Gibbsita. Go=Goethita. Q=Quartzo. 10

Figura 4: A) Espectrogramas do grupo 1 = Mn-1, Mn-3, Mn-5, Mn-6, Mn-7 e Mn-12. B) Espectrogramas do grupo 2 = Mn-8, Mn-10, Mn-13. C) Espectrogramas do grupo 3 = Mn-2 e Mn-11. D) Difratogramas do grupo 4 = Mn-4 e Mn- 9. 11

Figura 5: A) Termogramas do grupo 1 = Mn-4 e Mn-9. B) Termogramas do grupo 2 = Mn-8, Mn-10. C) Espectrogramas do grupo 3 = Mn-1, Mn-3, Mn-5, Mn-6, Mn-7. D) Difratogramas do grupo 4 = Mn-2. 12

1. INTRODUÇÃO

Mineralizações de manganês do Brasil são descritas em quase todo país. Com destaque para as minas de Azul (PA), Urucum (MS), Quadrilátero Ferrífero e Conselheiro Lafaiete (MG), Guaçui (ES) e Licínio de Almeida (BA). No SE do Estado do Amazonas há ocorrências de manganês descritas nos Municípios de Apuí e Manicoré em rochas da Bacia Alto Tapajós (Almeida e Nogueira Filho, 1959) (Figura 1). São formadas por oxi-hidróxidos de manganês em rochas sedimentares e crostas lateríticas (Liberatore *et al*., 1972, Araujo *et al.* 1978 e Silva, 2009). Este trabalho detalha as características dos minerais de manganês nas regiões de Apuí e Manicoré com base em analises por meio de difração de raios-x, infravermelho e termo-gravimétrico, aliadas as de petrografia e microscopia eletrônica.

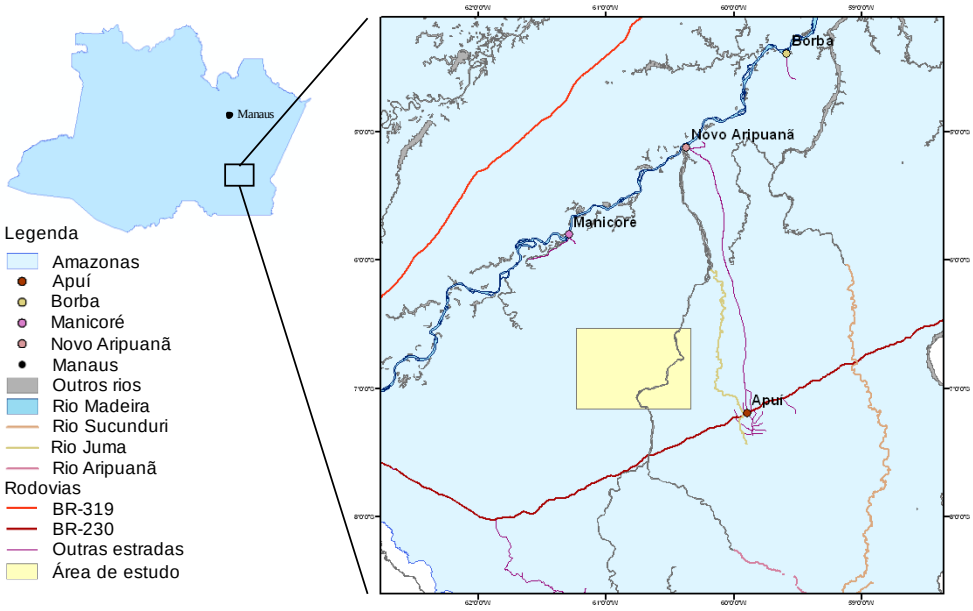

Figura 1: Mapa de localização.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O manganês cujo símbolo é Mn, tem número atômico (Z) 25 é o décimo primeiro em abundância na crosta terrestre 0, 095%. Sua descoberta ocorreu em 1774 por Carl Wilhelm Scheele, mas foi o pesquisador sueco Johan Gottlieb Gahn, que isolou o elemento por redução. Esse elemento possui valência +2,+3,+4,+6,+7 e por se combinar com vários elementos como Fe, Al, Na, Ba, Ca, K, Li, Cu, Mg o que permite a formação de uma grande variedade de minerais de manganês (Maynard, 2007). Ocorre associado a rochas sedimentares e em crosta lateríticas compactas, maciças a bandadas, produto do intemperismo. Forma pisólitos e oólitos, na maior parte das vezes, tem cor preta e textura friável a muito dura e botroidal.

A mineralogia do manganês (Tabela 1) é de difícil identificação em conseqüência do grande número de fases comumente encontradas, da baixa cristalinidade, da granulação fina, do intercrescimento com outros minerais de Mn e da propensão à alteração durante preparação das amostras (Maynard 1983). A estrutura básica dos minerais de manganês é um octaedro (MnO_6) que é ligado a outra estrutura igual pelos vértices ou arestas o que produz cristais aciculares ou placosos. Os aciculares são compostos por cadeias de MnO_6 ligados pelas arestas e vértices e entre duas cadeias pode ser formar uma estrutura em túnel. Desordem nessa estrutura causa a formação de minerais com baixa cristalinidade. A estrutura em placas forma os filomanganatos com o manganês tetravalente (4+) de modo que a razão Mn:O é 1:2. Essas estruturas são estáveis em ambiente alcalino e Eh oxidante (Ostwald, 1992). A mineralogia do Mn^{4+} depende da presença de outros elementos Al, Na, Ba, Ca, K, Li,Cu no ambiente de cristalização, por exemplo a nsutita e pirolusita (MnO_2) podem não se formar se outros elementos estiverem presentes no ambiente de cristalização. Por outro lado Fe e Mn podem substituir o Mg na dolomita por diadoquia o que aumenta a diversidade mineralógica.

Os grandes depósitos de manganês são poucos e formam as jazidas localizadas no Gabão (Franceville), Ucrânia (Nikopol), Austrália (Groote Eilandt), México (Molango) e Brasil (Mina do Azul - PA). No Brasil, além da Mina do Azul, destacam-se os depósitos de Urucum (MS), Quadrilátero Ferrífero e Conselheiro Lafaiete (MG), Guaçui (ES) e Licínio de Almeida (BA).

Formatado: Fonte: 12 pt, Subscrito

Formatado: Fonte: 12 pt, Subscrito

Formatado: Fonte: 12 pt, Sobrescrito

Tabela 1: Minerais de manganês: fórmula química e características cristalográficas

Nome	Fórmula	Sist. Cristalino
Óxi-Hidróxidos Tetravalentes		
Pirolusita	β-MnO_2	Tetragonal
Ramsdelita	MnO_2	Ortorrômbico
Nsutita	δ-MnO_2	Hexagonal
Holandita	$(Ba,K)_{1-2}Mn_8O_{16}.xH_2O$	Monoclínico
Criptomelana	$K_{1-2}Mn_8O_{16}.xH_2O$	Monoclínico
Romanechita	$(Ba,K,Mn,Co)_3(O,OH)_6Mn_8O_{16}$	Monoclínico
Vernadita	$(Ba,K)MnO_2.nH_2O$	Tetragonal
Manjiroita	$Na_{1-2}Mn_8O_{16}.nH_2O$	Tetragonal
Todorokita	$(Na,Ca,K,Ba,Mn)Mn_3O_7.xH_2O$	Monoclínico
Birnessita	$(Ca,Na)(Mn^{2+},Mn^{4+})_7O_{14}.xH_2O$	Monoclínico
Litioforita	$(Al,Li)(OH)_2MnO_2$	Trigonal
Óxido Trivalente		
Bixbyita	α-$(Mn^{+3},Fe^{+3})_2O_3$	Isométrico
Silicato		
Braunita	Mn_7SiO_{12}	Tetragonal
Carbonatos		
Kutnahorita	$CaMn(CO_3)_2$	Trigonal
Rodocrosita	$MnCO_3$	Trigonal

No Estado do Amazonas, poucas ocorrências foram descritas e dentro das mesmas, estão em destaque as da região sul e sudeste do Estado, entre os Municípios de Apuí e Manicoré. Na localidade de Beneficiente, na década de 50, houve a exploração desse minério. De acordo com Almeida e Nogueira Filho (1959) e Liberatores et al. (1972), o minério de manganês na região ocorre na forma de pirolusita e psilomelano em rochas sedimentares preenchendo falhas geológicas. Mas há carência de trabalhos realizados na região.

Segundo Silva (2009), o manganês na rocha sedimentar é formado por lâminas, camadas delgadas e em lentes sigmoidais em siltitos e argilitos e em crostas manganesíferas resultantes de alteração surpergênica. A mineralogia é representada por romanechita, holandita, manjiroita, vernadita, criptomelano, litioforita, asbolano e todokorita.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Foram selecionados fragmentos de treze amostras de crostas manganesíferas das regiões entre os Municípios de Apuí e Manicoré, ao sul do Amazonas. As amostras após coletadas foram lavadas e secas em temperatura ambiente no Laboratório de Laminação, Departamento de Geociências, Universidade Federal do Amazonas (UFAM). Após secagem,

foi utilizada uma broca (PROXXON) para retirada de material para de três métodos de analíticos.

Para a análise difração de raios-X as amostras foram pulverizadas no gral de ágata e prensadas no porta amostra e em seguida analisadas no Laboratório de Difração de raios-X (aparelho do tipo Shimadzu XRD - 6000). Para espectroscopia de infravermelho (aparelho Perkin Elmer Spectrum 2000) as amostras foram pesadas, colocada em gral de ágata, adicionou-se 1 mg de KBr, em seguida a amostra foi prensada e analisadas na central analítica localizada no Departamento de Biotecnologia da UFAM. As amostras para análise termogravimétricas foram pesadas 10mg de amostra em seguidas prensadas e realizada a análise térmica (ATD e ATG) até 1000 ºC, aparelho modelo PL Thermal Sciences. Realizada no Instituto de Geociências da UFPA.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

As amostras de crostas manganesíferas são de hábito vermiforme com muitas venulações e outras de hábito maciço, algumas bem compactas, cor cinza claro a cinza escuro, porosas e com fissuras preenchidas por material gibbsítico e goethítico (Figura 2).

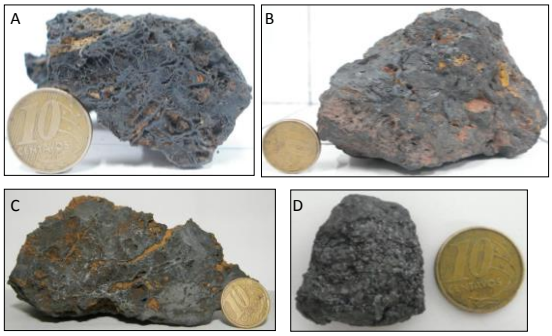

Figura 2: A) Crosta manganesífera de hábito vermiforme com venulações e material amarelado goethítico preenchendo poros e fissuras. B) Crosta manganesífera, hábito maciço e material amarealdo goethítico. C) Crosta manganesífera, hábito vermiforme com venulações e material amarelado gibbsítico. D) Crosta de hábito maciço compacta.

4.1. Difração de raios-X

Através da difração de raios-X foram identificados 6 minerais de manganês além quartzo, caulinita, gibbsita e goethita. Baseado nas associações mineralógicas obtidas por meio dos difratogramas, as crostas foram agrupadas em 4 grupos.

O primeiro grupo é composto por seis crostas de hábito maciço e vermiforme com venulações, porosas e com fissuras, exceto a crosta Mn-6 que não apresenta venulações. As crostas apresentam como associação mineralógica os minerais de manganês, pirolusita e criptomelano que ocorrem em todas as amostras, já romanechita ocorre em Mn-03 e Mn-12, e manjiroita em Mn-6 e Mn-7, ocorrem ainda caulinita em Mn-12, gibbsita em Mn-5 e Mn-7e goethita em Mn-5 e Mn-6 (Figura 3A).

O segundo grupo é composto por crostas de hábito maciço a vermiforme e porosas. Foram identificados pirolusita, criptomelano e romanechita em todas as amostras, além de caulinita em Mn-8 e goethita em Mn-13 (Figura 3.B).

As duas crostas do terceiro grupo são formadas pela associação de pirolusita, criptomelano e vernadita. Hollandita ocorre apenas em Mn-2 e manjiroita em Mn-11. Quartzo e caulinita ocorrem nas duas crostas, goethita ocorre em Mn-11(Figura 3.C).

O quarto grupo é composto por duas crostas onde ocorrem pirolusita, criptomelano, romanechita e manjiroita (Figura 3.D).

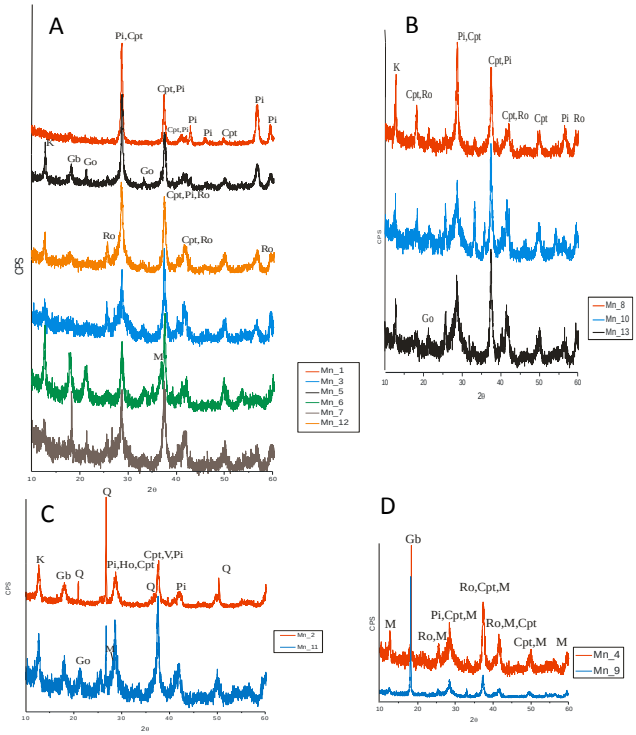

Figura 3: A) Difratogramas do grupo 1 = Mn-1, Mn-3, Mn-5, Mn-6, Mn-7 e Mn-12. B) Difratogramas do grupo 2 = Mn-8, Mn-10, Mn-13. C) Difratogramas do grupo 3 = Mn-2 e Mn-11. D) Difratogramas do grupo 4 = Mn-4 e Mn- 9. Pi=Pirolusita. Cpt=Criptomelano. Ro=Romanechita. M=Manjiroita. V=Vernadita. Ho=Hollandita. K=Caulinita. Gb=Gibbsita. Go=Goethita. Q=Quartzo.

4.2. Espectroscopia de infravermelho

Os minerais de manganês são identificadas pelas bandas de vibrações entre ~1034 a 1097 e 466 a 475cm^{-1} são referentes aos estiramentos Mn-O, Mn^{3+}-O e Mn^{4+}-O. As bandas de vibrações entre 3449 e 3197 e 1100 cm^{-1} são referentes ao estiramento OH das moléculas de água e dos minerais como gibbsita e goethita (Figura 4).

4.3. Termogravimetria

Nas curvas de TG é notável no intervalo de temperatura de 255 a 310 ºC a perda de água. Uma segunda perda também é observada no intervalo de 600 a 630 ºC, referente à evolução de oxigênio na estrutura. Os últimos picos entre a 900 e 971 ºC na curva TG, representa a formação das fases MnO,, Mn_2O_3 e Mn_3O_4 (Figura 5).

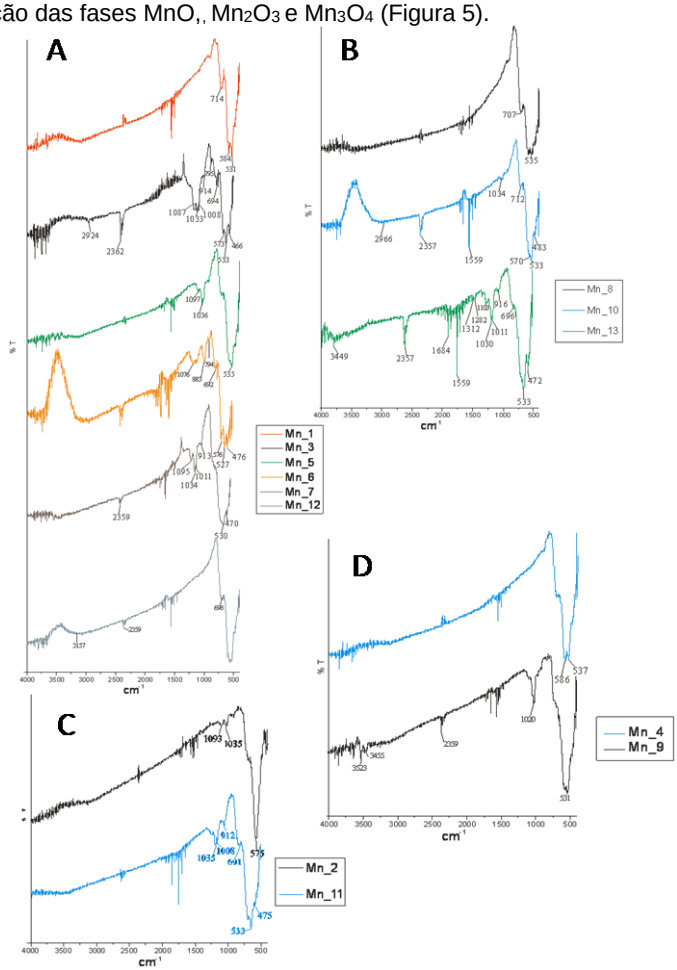

Figura 4: A) Espectrogramas do grupo 1 = Mn-1, Mn-3, Mn-5, Mn-6, Mn-7 e Mn-12. B) Espectrogramas do grupo 2 = Mn-8, Mn-10, Mn-13. C) Espectrogramas do grupo 3 = Mn-2 e Mn-11. D) Difratogramas do grupo 4 = Mn-4 e Mn- 9.

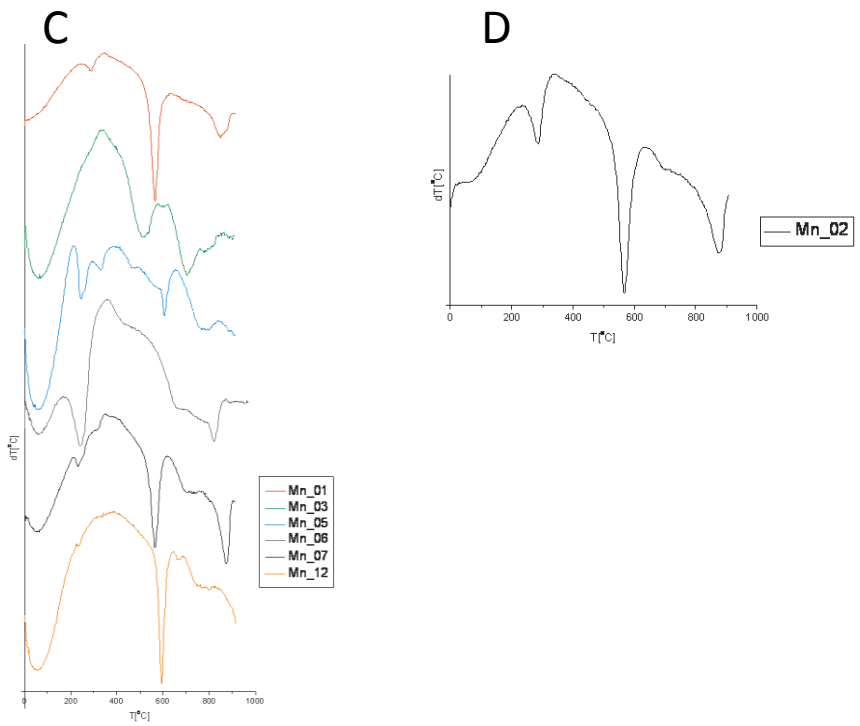

Figura 5: A) Termogramas do grupo 1 = Mn-4 e Mn-9. B) Termogramas do grupo 2 = Mn-8, Mn-10. C) Espectrogramas do grupo 3 = Mn-1, Mn-3, Mn-5, Mn-6, Mn-7. D) Difratogramas do grupo 4 = Mn-2.

5. CONCLUSÕES

O baixo grau de cristalinidade e mudanças que podem ocorrer durante as fases de preparação das amostras, como a pulverização dificultam a identificação dos minerais de manganês. No entanto, foi possível identificar nas crostas manganesíferas do sul do Amazonas pirolusita, criptomelano, romanechita, manjiroita, vernadita e hollandita como minenais de manganês, além de caolinita, gibbsita, goethita e quartzo, típicos de perfis lateríticos maturos.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Costa M.L., Fernandez, O.J.C. e Requelme, M.E.R. 2006. O depósito de manganês do Azul, Carajás: Estratigrafia, mineralogia, geoquímica e evolução geológica. In: O.J. Marini, E.T. Queiroz e B.W. Ramos (eds.). Caracterização de Depósitos Minerais em Distritos Mineiros da Amazônia. 227-334.

Liberatore G., Alecrim J.D., Medeiros J.B. de, Malouf R.F., Pinheiro S. da S., Achão S.M., Santos J.O.S. 1972. Projeto Aripuanã - Sucundurí. In: BRASIL, Ministério das Minas e Energia. Convênio DNPM/CPRM, Relatório Inédito (s. ident.), v. 8.

Maynard, J.B. 2007. Manganesiferous sediments, rocks and ores. Treatise on Geochemistry.

Silva, P.M. 2009. O manganês na região do Apuí. Dissertação de mestrado, DEGEO/UFAM.

7. Cronograma

Nº	Descrição	Ago 2009	Set	Out	Nov	Dez	Jan 2010	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul
	Amostragem de crostas e solos	x	x										
	Descrição das características óticas e do modo de ocorrência		x	x									
	Separação das fases minerais			x	x								
	Identificação das fases por difração de raios-x				x	x							
	Análise por infra-vermelho					x	x						
	Análise termo-gravimetria							x	x	x	x	x	x
	Interpretação dos resultados												
	- Elaboração do Resumo e Relatório Final (atividade obrigatória) - Preparação da Apresentação Final para o Congresso (atividade obrigatória)												x