

RESÍDUO DE MINÉRIO DE MANGANÊS DA REGIÃO AMAZÔNICA E O SEU POTENCIAL USO COMO MATERIAL SUPLEMENTAR AO CIMENTO PORTLAND¹

**GOMES-PIMENTEL, Maurilio (1); GOMES, Cassia F. F. (1); SILVA, Micael R. C. (2);
VIVEIROS, Danielle S. (1), PICANÇO, Marcelo S. (1)**

(1) Universidade Federal do Pará, mauriliogpimentel@gmail.com;
(2) Universidade Federal do Rio Grande do Sul, micalrubens@gmail.com.

RESUMO

O manganês está entre os vinte elementos mais abundantes na crosta terrestre, é considerado essencial na fabricação do ferro e do aço, desoxidantes e na fabricação de ligas metálicas. Entretanto, durante a obtenção do manganês é gerado uma grande parcela de resíduo que vem sendo depositada em barragens. Aqui, esse resíduo foi avaliado como material filler no cimento Portland. Os resultados mostraram que a substituição do cimento pelo resíduo aumenta a resistência à compressão e reduz os vazios e a absorção de água das amostras. Essas descobertas têm implicações importantes para substancial aplicação do resíduo como material suplementar ao cimento.

Palavras-chave: *Rejeitos de minas. Matérias-primas alternativas. Cimento alternativo.*

ABSTRACT

Manganese is among the twenty most abundant elements in the earth's crust, it is considered essential in the manufacture of iron and steel, deoxidizers and in the manufacture of metal alloys. However, during the production of manganese, a large portion of waste is generated and deposited in dams. Here, this residue was evaluated as a filler material in Portland cement. The results showed that replacing cement with the residue increases the compressive strength and reduces the voids and water absorption of the samples. These findings have important implications for the substantial application of the residue as a supplementary material to cement.

Keywords: *Mine tailings. Alternative raw materials. Alternative cement.*

1 INTRODUÇÃO

O Brasil é um dos países com as maiores reservas de Manganês do mundo, entre Austrália, China, Índia e África do Sul (REICHL; SCHATZ; MOSAPUST, 2020). A principal aplicação da exploração do manganês é para produção de ferro ligas a base de manganês, além de produtos semimanufaturados como ferrosilício manganês, e compostos químicos com ênfase para óxidos, hidróxido e peróxidos de manganês (AFONSO, 2019). O manganês possui mineralogia variada e é encontrado na sua

¹ GOMES-PIMENTEL, M.; GOMES, C. F. F.; SILVA, M. R. C.; Viveiros, D. S.; PICANÇO, M. S. Resíduo de minério de manganês da região Amazônica e o seu potencial uso como material suplementar ao cimento Portland. In: ENCONTRO NACIONAL DE TECNOLOGIA DO AMBIENTE CONSTRUÍDO, 18., 2020, Porto Alegre. **Anais...** Porto Alegre: ANTAC, 2020.

forma elementar na natureza, disposto em vários tipos de rochas nos cenários geológicos.

Os depósitos de manganês no Brasil se distribuem de forma heterogênea, destacando o Pará, Mato grosso do Sul e Rondônia como os maiores exploradores do minério (FERREIRA FILHO, 2019). A extração do mineral é feita por simples técnica de lavagem e ou técnicas gravíticas, já seu beneficiamento é feito com base na sua finalidade. As principais mineradoras utilizam o processo de classificação úmida, no qual o minério passa por processo de lavagem e separação granulométrica, durante essa etapa é gerado um resíduo sólido, denominado aqui resíduo de mineração do manganês (MnW). Esse resíduo geralmente é depositado em barragens próprias para material descartável (MME, 2009) por não apresentar qualquer valor agregado.

A produção mundial do minério de manganês no ano de 2018 atingiu aproximadamente 20 milhões de toneladas (REICHL; SCHATZ; MOSAPUST, 2020), e não existem dados sobre a taxa de resíduo gerada por produção de manganês, mas para noções dimensionais, a barragem do Bandeira, cujo o resíduo da presente pesquisa foi coletado, acumula um volume de 1.724.296,94 m³ (ANM, 2019). Apesar do grande volume de resíduo, pouca atenção tem sido dada para uma possível aplicação, o único esforço até então relatado foi do uso do resíduo para síntese hidrotérmica de óxido de lítio manganês (α -LiMnO₂) (MENDES *et al.*, 2019). A maioria dos relatados na literatura são sobre aplicações do resíduo do manganês eletrolítico, um resíduo sólido produzido em filtros após a lixiviação com ácido sulfúrico do minério de carbonato de manganês (HAGELSTEIN, 2009), para produção de tijolos (ZHOU *et al.* 2014), na síntese de zeólitas (LI *et al.* 2015) e como filler na produção de concreto, melhorando a resistência e a durabilidade (YANG *et al.*, 2014), por conta disso, o presente estudo tem como objetivo avaliar o uso do MnW como material suplementar ao cimento Portland (filer).

2 MATERIAIS E MÉTODOS

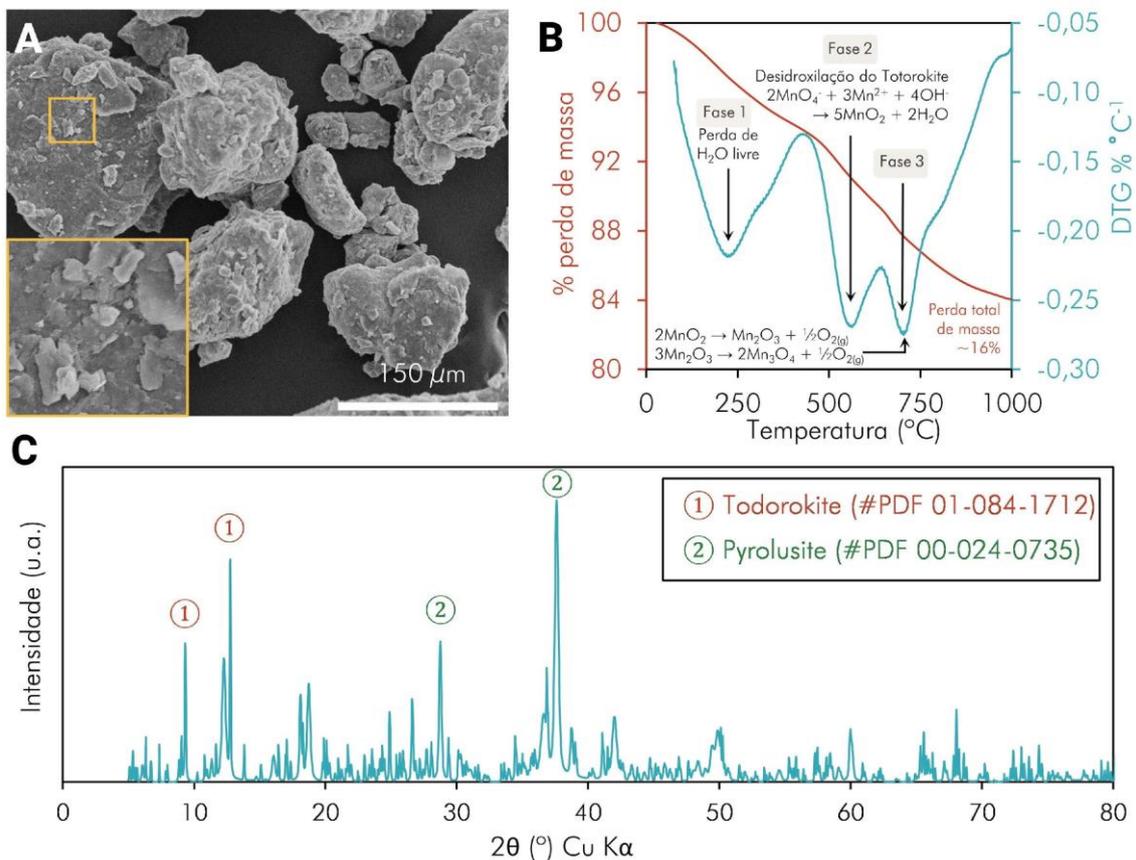
A amostra do resíduo de minério de manganês (MnW) foi retirada da barragem de resíduo, localizada na Serra de Buritirama, onde é extraído o minério. As minas de extração estão situadas na bacia do Rio Itacaiúnas que deságua na região entre as latitudes 5°29'16"S - 5°51'39"S e longitudes 49°28'13"W - 50°17'30"W. Após coleta, o material foi levado para o laboratório e seco em estufa a 100°C por 24 horas para posterior caracterização.

A análise morfologia das partículas realizada por microestrutura eletrônica de varredura (elétrons secundários, corrente do feixe de elétrons de 80 μ A e voltagem de aceleração constante de 20 kv) demonstra que o MnW in natura apresenta variação na distribuição das partículas, as partículas maiores são angulares com a superfície áspera e compostas de partículas menores (Figura 1A). A análise térmica do resíduo realizada por termogravimetria revela três fases de decomposição substancial relacionadas especialmente a transformações de fases da água, todorokite e pyrolusite (Figura 1B). A primeira está entre 100°C e 300°C relacionada à perda de água da superfície das partículas, a segunda fase ocorre entre 500°C e 600°C e está relacionada à desidroxilação do todorokite e formação do MnO₂ (SHEN *et al.*, 1993), e a terceira fase entre 650°C e 750°C está relacionada a transformação do MnO₂ (proveniente do todokite e do pyrolusite) em Mn₂O₃ (BISN; POSR, 1989). A identificação das fases mineralógicas realizada por difração de Raios X indica a presença dos minerais todorokite e pyrolusite (Figura 1C), que geralmente são encontrados no minério (DARMANE *et al.*, 2008) e no resíduo do beneficiamento do

minério sugerindo que essas fases não são geradas durante o seu processo de beneficiamento.

O material in natura apresentava partículas de dimensões entre 0,15 mm e 2,36 mm (veja distribuição das partículas do MnW in natura em Figura 2A). Por isso, foi necessário realizar um estudo de moagem para que o resíduo ficasse com o tamanho das partículas similares ou inferior ao cimento Portland. O material foi beneficiado no intervalo de tempo de 1 hora, 2 horas e 3 horas de moagem. Devido a não significância nos tempos de moagem o resíduo utilizado como substituto ao cimento foi o moído por 1 hora, no qual apresentou superfície específica superior ao cimento Portland (MnW 15,06 m²/g e cimento 9,19 m²/g) determinado por BET. A massa específica do MnW também é superior à do cimento (MnW 3,84 g/cm³ e cimento 3,15 g/cm³). A caracterização química do resíduo revela um material rico em óxidos de manganês (Quadro 1). O que justifica sua elevada massa específica.

Figura 1 – Caracterização do resíduo do manganês. (A) aspectos morfológicos do resíduo in natura, (B) análise termogravimétrica do resíduo (C) difração de raios X.



Fonte: Os autores (2020)

Quadro 1 – Caracterização química e física dos materiais. A composição química é em (%). Mn é o resíduo do manganês moído por 1 hora, PF é perda ao fogo

Material	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	BaO	K ₂ O	CaO	MnO	NiO	ZnO	Na ₂ O	SO ₃	PF
MnW	6,38	7,25	4,68	0,34	0,35	1,46	2,29	0,21	60,46	0,20	0,37	-	-	15,94
CP V	31,00	9,70	3,51	-	4,02	-	0,90	44,83	-	-	-	0,18	1,12	4,65

Fonte: Os autores (2020)

Para avaliar os efeitos da substituição do cimento Portland pelo resíduo de minério

de manganês foi produzido amostras controle de traço 1:3 (cimento:areia, em massa) com relação água/cimento de 0,48 (a/c), e outras amostras com 6%, 8% e 10% de substituição do cimento por resíduo de minério de manganês. Esses valores foram limitados a 10% de fíler em consideração a NBR 11578 (ABNT, 1991) para cimentos compostos, Norma substituída pela NBR 16697 (ABNT, 2018). O preparo, mistura e cura de todas as amostras foram realizados de acordo com a NBR 7215 (ABNT, 2019). As variáveis respostas estão representadas no Quadro 2.

Quadro 2 – Procedimentos realizados para avaliar o efeito físico do manganês como material suplementar ao cimento.

Variável resposta	Procedimento	Número de amostras e dimensões	Idade
Resistência à compressão	NBR 7215 (ABNT, 2019)	4 amostras por grupo cilíndrico (50 mm x 100 mm)	7 e 28 dias
Absorção de água, índice de vazios e densidade aparente	NBR 9778 (ABNT, 2005)	3 amostras por grupo cilíndrico (50 mm x 100 mm)	28 dias

Fonte: Os autores (2020)

2.1 Análise dos dados

Os dados foram analisados quando a normalidade e homocedasticidade pelo teste de Shapiro-Wilk e Levene, respectivamente. Estes apresentam distribuição normal e homogeneidade nas variâncias. Por isso utilizou-se o teste T de student para amostras independentes quando haviam duas condições experimentais e análise de variância de Tukey para mais de duas condições experimentais. Foram consideradas diferenças significativas quando $P < 0,05$. Os valores são apresentados como média e as barras de erros representam \pm o desvio padrão.

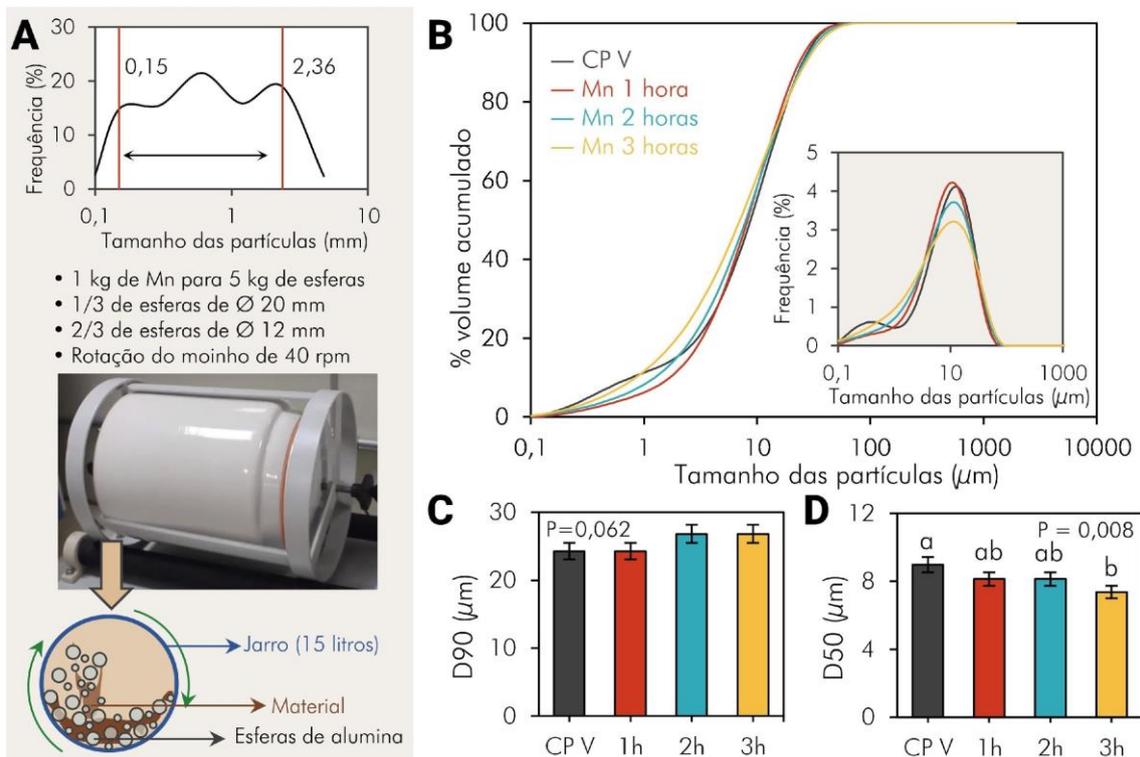
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O tratamento físico de moagem no MnW (Figura 2A) permitiu que as partículas do resíduo apresentassem uma distribuição semelhante à distribuição do cimento (Figura 2B). Não houve alteração significativa para o d90 das partículas quando comparadas entre si e com o cimento Portland (Figura 2C). O d50 das partículas foi menor somente para o tempo de moagem de 3 horas, e somente quando comparado com o cimento (Figura 3D), que por sua vez, não diferiu dos demais tempos de moagem.

A substituição do cimento Portland por MnW aumentou a resistência à compressão tanto na idade de 7 dias quanto para 28 dias, comparadas com a amostra controle (Figura 3A, Anova de Tukey). Quando a análise foi feita para detectar a diferença de resistência entre as idades, os resultados mostraram que a resistência aumentou com o aumento da idade (Figura 3A, Test t de student), sugerindo que este fenômeno seja consequência do avanço das reações de hidratação do cimento. Nesses resultados, as substituições de cimento por MnW, nos teores de 6% e 8%, promoveram os maiores ganhos de resistência para ambas as idades, o que sugere a ocorrência do efeito fíler. Adições minerais inativas interagem por efeitos físicos (efeito fíler e nucleação heterogênea), quando adicionadas ao cimento Portland (ZUNINO; BOEHM-COURJAULT; SCRIVENER, 2020). A presença de uma adição inativa, como o caso do MnW, é capaz de acelerar a hidratação dos componentes do cimento e estimular a

formação de C-S-H, justificando o ganho de resistência das amostras analisadas (BERODIER; SCRIVENER, 2014). Tal fenômeno, surge em sistemas de substituição de cimento por pequenas adições minerais, onde a ocorrência de uma nucleação heterogênea aumenta a reação do material cimentício podendo compensar as perdas por diluição (MENÉNDEZ; BONAVETTI; IRASSAR, 2003), o que contribui para o ganho de resistência.

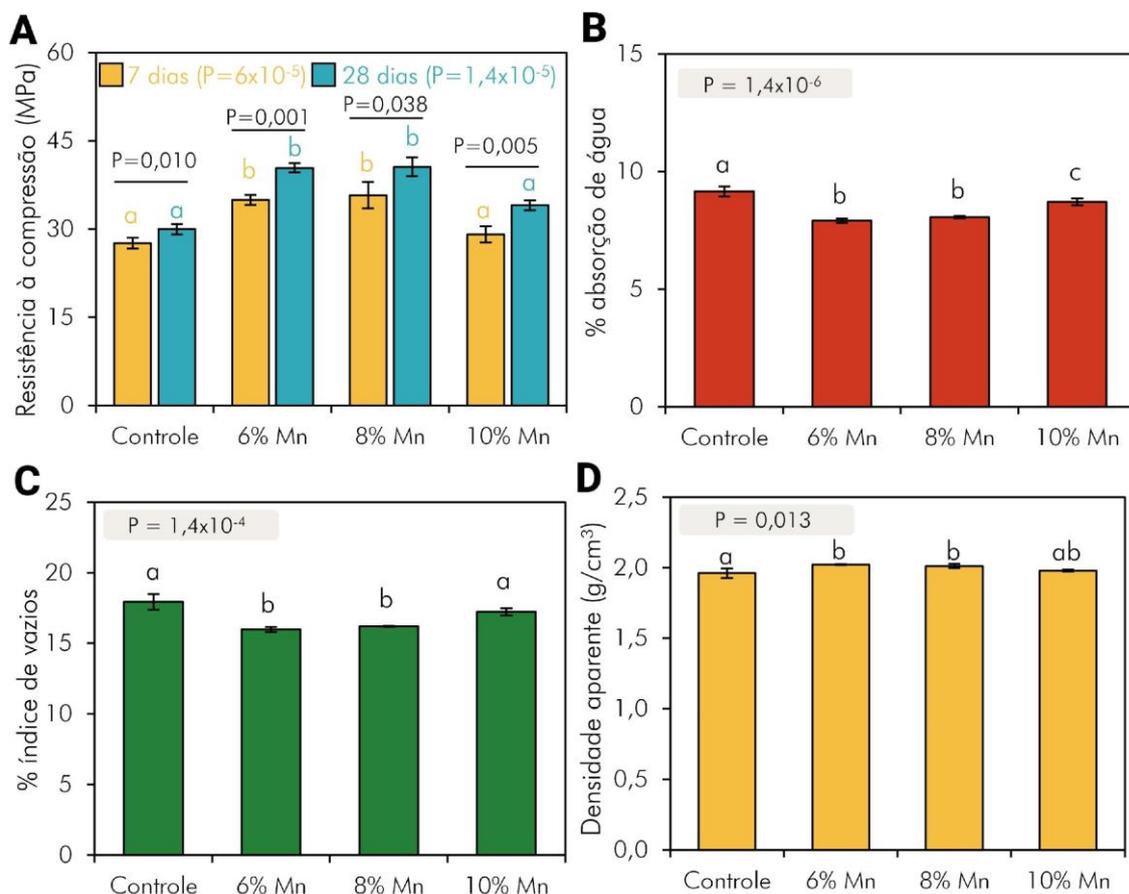
Figura 2 – Respostas físicas do MnW relacionadas ao tempo de moagem. (A), especificação do processo de moagem. (B), curva granulométrica do resíduo beneficiado em diferentes tempos e comparação com a granulometria do cimento. (C), d90 das partículas e (D), d50 das partículas. Letras minúsculas distintas indicam diferença significativa quando comparado entre os tempos de moagem e o cimento para a mesma variável. Valores expressos em média \pm desvio padrão.



Fonte: Os autores (2020)

A absorção de água total foi menor para todas as amostras contendo MnW (Figura 3B, Anova de Tukey). As partículas finas do MnW, por efeito filer, podem ter provocado um empacotamento granular na matriz, que reduz a porosidade inicial da pasta (CYR; LAWRENCE; RINGOT, 2006), deste modo, pôde-se reduzir os vazios das amostras. O fenômeno pode explicar os resultados de absorção de água e índice de vazios e densidade aparente. De fato, o índice de vazios foi estatisticamente menor somente para as amostras com 6% e 8% de MnW (Figura 3C, Anova de Tukey) e o uso de até 8% de MnW em substituição ao cimento causou aumento da densidade aparente quando comparada com o controle e a amostra com 10% de MnW, que por sua vez não diferiu significativamente da amostra controle (Figura 3D, Anova de Tukey). Além disso, os teores de substituição de 6% e 8% nessas argamassas puderam propiciar um preenchimento dos vazios com conseqüente refinamento do sistema de poros, o que sugere a diminuição da interligação entre eles, ou seja, uma descontinuidade, produzindo uma diminuição do movimento ascendente da água em relação às argamassas de referência.

Figura 3 – Propriedade mecânica e desempenho. (A), resistência à compressão. (B), absorção de água total. (C), índice de vazios e (D), densidade aparente. Letras minúsculas distintas indicam diferença significativa quando comparado entre os grupos de argamassas para a mesma variável. Valores expressados em média \pm desvio padrão.



Fonte: Os autores (2020)

3.1 Perspectivas

O resíduo gerado durante o beneficiamento do minério do manganês está sendo depositado em barragens de rejeitos mais rapidamente do que pode ser consumido pela indústria, devido à carência de aplicação. O caso da mina de Manganês da Serra do Navio (Amapá), uma das maiores minas desse minério no mundo entre o período de 1957 a 1998, marcou a história da exploração mineral na Amazônia, e até hoje, detém de passivos ambientais deixados pela mineração (DRUMMOND, 2000). Além disso, a urbanização e o crescimento populacional global estão ocasionando uma explosão na demanda por cimento (UNITED NATIONS, 2014) no qual é responsável hoje por 8% das emissões globais de gases de efeito estufa (ENVIRONMENT *et al.* 2018). As descobertas do presente estudo sugerem que o cimento Portland pode ser substituído parcialmente por manganês sem comprometer as propriedades mecânicas e de desempenho do material, trazendo implicações importantes para as mineradoras devido ao seu potencial de aplicação e uma possível redução das emissões de CO₂ relacionadas a produção do cimento Portland, para as indústrias cimenteiras. Apesar de uma compreensão mais profunda sobre a interação das partículas do resíduo com o cimento serem de substancial importância, os resultados encontrados aqui têm consequências importantes para a

elaboração de materiais mais eficientes como blocos de concretos e elementos pré-moldados.

4 CONCLUSÕES

No presente estudo, o resíduo do minério de manganês como material suplementar ao cimento Portland foi avaliado, as respostas foram:

- As partículas in natura apresentaram morfologia angular, com superfície áspera formada por partículas de menor granulometria. O estudo de moagem proporcionou o d90 das partículas próximo ao cimento empregado. Este d90 não apresentou diferenças significativas para os todos os tempos de moagem. O d50 apresentou diferença significativa apenas para o tempo de 3h;
- A substituição do cimento Portland por MnW aumentou a resistência à compressão tanto nas idades de 7 e 28 dias. A comparação realizada entre as idades demonstra o ganho da resistência com o aumento das idades, como consequência do avanço das reações de hidratação. Os teores de 6% e 8% tiveram as maiores ganhos de resistência, seguidos da amostra de 10% de MnW, quando comparadas com o controle. Devido o efeito fíler, acredita-se que presença do MnW foi capaz acelerar a hidratação dos componentes do cimento e estimular a formação de C-S-H, justificando o ganho de resistência das amostras analisadas.
- Absorção de água total foi menor para todas as amostras contendo MnW em comparação ao controle. Os menores resultados foram para amostras de 6 e 8% de MnW, seguidos de 10% de substituição. O índice de vazios foi estatisticamente semelhante entre o controle e a substituição de 10% de MnW, e menor somente para as amostras com 6% e 8% de MnW. A densidade aparente foi maior para todas as amostras com presença de MnW. Sendo maior para 6% e 8%, seguidos 10% de MnW, quando comparadas com o controle. Por efeito físico, a presença do MnW foi capaz de reduzir a porosidade inicial das amostras e reduzir os vazios. O que justifica as respostas dessas características analisadas.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao Laboratório de Raios X, Análise Termica e Dielétrica do PPGF-UFGA pela ajuda nos ensaios de caracterização do resíduo. Ao laboratório de Resistência dos materiais do PPGEU-UFGA pela ajuda nos ensaios mecânicos. E aos integrantes do grupo de pesquisa Avanços na Ciência do Geopolímero (ACGEO) e aos revisores anônimos pelas importantes contribuições para construção do presente trabalho.

REFERÊNCIAS

ABNT ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7215**: Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos. Rio de Janeiro, 2002.

_____. **NBR 9778**: Argamassa e concreto endurecidos - Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica. Rio de Janeiro, 2005.

_____. **NBR 11578**: Cimento Portland Composto. Rio de Janeiro, 199.

AFONSO, J. C. Manganês no Brasil: descoberta, extração, consumo e comercialização numa perspectiva histórica. **Química Nova**, vol. 42, no. 10, p. 1172–1183, 2019.

ANM Agência Nacional De Mineração. **Classificação das barragens de mineração**

brasileiras - data base fevereiro de 2019. Brasília, 2019.

BERODIER, E.; SCRIVENER, K. Understanding the filler effect on the nucleation and growth of C-S-H. **Journal of the American Ceramic Society**, vol. 97, no. 12, p. 3764–3773, 2014.

BISN, D. L.; POSR, J. E. Thermal behavior of complex, tunnel-structure manganese oxides. **American Mineralogist**, vol. 74, no. 1, p. 177–186, 1989.

CYR, M.; LAWRENCE, P.; RINGOT, E. Efficiency of mineral admixtures in mortars: Quantification of the physical and chemical effects of fine admixtures in relation with compressive strength. **Cement and Concrete Research**, vol. 36, p. 264–277, 2006.

DARMANE, Y.; CHERKAOUI, M.; KITANE, S.; ALAOUI, A.; SEBBAN, A.; EBN TOUHAMI, M. Preparation of chemical manganese dioxide from Moroccan pyrolusite mine waste. **Hydrometallurgy**, vol. 92, p. 73–78, 2008.

DRUMMOND, J. A. Investimentos privados, impactos ambientais e qualidade de vida num empreendimento mineral amazônico o caso da mina de manganês de Serra do Navio (Amapá). **História, Ciências, Saúde Manguinhos**, vol. 6, p. 753–792, 2000.

ENVIRONMENT, U. N.; SCRIVENER, K. L.; JOHN, V. M.; GARTNER, E. M. Cement and Concrete Research Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO₂ cement-based materials industry. **Cement and Concrete Research**, vol. 114, p. 2–26, 2018.

FERREIRA FILHO, O. B. **Anuário Mineral Brasileiro: Principais Substâncias Metálicas**. 1st ed. Brasília: Agência Nacional de Mineração, 2019.

HAGELSTEIN, K. Globally sustainable manganese metal production and use. **Journal of Environmental Management**, vol. 90, no. 12, p. 3736–3740, 2009.

LI, C.; ZHONG, H.; WANG, S.; XUE, J.; ZHANG, Z. A novel conversion process for waste residue: synthesis of zeolite from electrolytic manganese residue and its application to the removal of heavy metals. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, vol. 470, p. 258–267, 2015.

MENÉNDEZ, G.; BONAVETTI, V.; IRASSAR, E. F. Strength development of ternary blended cement with limestone filler and blast-furnace slag. **Cement and Concrete Composites**, vol. 25, p. 61–67, 2003.

MENDES, K. C.; FIGUEIRA, B. A. M.; LAVRA, T. C. C.; FERNANDEZ, O. J. C.; CALLEJAS, P.; MERCURY, J. M. R. Hydrothermal synthesis of o-LiMnO₂ employing Mn mining residues from Amazon (Brazil) as starting material. **Materials Letters: X**, vol. 2, p. 100012, 2019.

MME MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Perfil da mineração de manganês**, 2009.

REICHL, C.; SCHATZ, M.; MOSAPUST, A. **World Mining Data 2020: Iron and Ferro-Alloy Metals, Non-Ferrous Metals, Precious Metals, Industrial Minerals, Mineral Fuels**. 35th ed. Vienna: Federal Ministry of Agriculture, 2020.

SHEN, Y. F.; ZERGER, R. P.; DEGUZMAN, R. N.; SUIB, S. L.; MCCURDY, L.; POTTER, D. I.; O'YOUNG, C. L. Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieves: Preparation, Characterization, and Applications. **Science**, vol. 260, no. April, p. 511–516, 1993.

UNITED NATIONS. **Population Division, World Urbanization Prospects: The 2014 Revision**. Department of Economic and Social Affairs, 2014.

YANG, C.; LV, X.; TIAN, X.; WANG, Y.; KOMARNENI, S. An investigation on the use of electrolytic manganese residue as filler in sulfur concrete. **Construction and Building Materials**, vol. 73, p. 305–310, 2014.

ZHOU, C.; DU, B.; WANG, N.; CHEN, Z. Preparation and strength property of autoclaved bricks from electrolytic manganese residue. **Journal of Cleaner Production**, vol. 84, p. 707–714, 2014.

ZUNINO, F.; BOEHM-COURJAULT, E.; SCRIVENER, K. The impact of calcite impurities in clays containing kaolinite on their reactivity in cement after calcination. **Materials and Structures**, vol. 9, 2020.