

# MINERALOGIA AUTOMATIZADA APLICADA A CARACTERIZAÇÃO DE AMOSTRAS DE MINÉRIO MANGANESÍFERO OXIDADO: GONDITO DO CINTURÃO MINEIRO

## AUTOMATED MINERALOGY APPLIED ON CHARACTERIZATION OF MANGANESIFEROUS OXIDED ORE: GONDITES FROM THE MINEIRO BELT

**Ruan Pereira de Moraes Figueiredo**

Aluno de Graduação do curso de Geologia 7º período, UFRJ

Período PIBIC: setembro de 2024 a agosto de 2025

ruanpereira.m.f@gmail.com

**Reiner Neumann**

Orientador, geólogo, D.Sc.

rneumann@cetem.gov.br

**Matheus Lamas Machado**

Coorientador, geólogo, M.Sc.

mattlamachado@gmail.com

**Ciro Alexandre Ávila**

Coorientador, geólogo, D.Sc.

avila@mn.ufrj.br

### RESUMO

Os depósitos supergênicos de Mn, caracterizados pelo seu alto teor, geram minério de grande valia para as indústrias química e metalúrgica, além de representarem um importante produto de exportação nacional. Este estudo visa realizar uma análise detalhada da mineralogia de lateritas de gonditos do Cinturão Mineiro. A metodologia incluiu: análise química por FRX, quantificação por DRX, análise petrográfica por MEV-EDS e classificação por mineralogia automatizada. O material é composto, principalmente, por óxidos e hidróxidos de Mn com estrutura octaédrica e elevada pureza com uma assembléia mineralógica composta, principalmente, de todorokita, criptomelana, pirolusita, litioforita e traços. A classificação por DRX e mineralogia automatizada apresentou resultados complementares. Entretanto, devido à divergência entre a composição mineralógica teórica e a real, a conciliação entre a análise química e os resultados de DRX e mineralogia automatizada mostrou variações sutis. O minério foi classificado como sendo de alto teor possuindo elevada razão Mn/Fe e teores baixos de contaminantes como Fe, Si, Al e P.

**Palavras chave:** Tectomanganatos, mineralogia automatizada, minério de manganês.

### ABSTRACT

Supergene manganese (Mn) deposits, known for their high-grade ore, are highly valuable for the chemical and metallurgical industries, as well as being a significant export commodity for Brazil. This study aims to conduct a detailed mineralogical analysis of laterites derived from gondites in the *Cinturão Mineiro*. The methodology included: chemical analysis by X-ray fluorescence (XRF), quantitative mineralogy by X-ray diffraction (XRD), petrographic analysis using scanning electron microscopy with energy-dispersive spectroscopy (SEM-EDS), and automated mineralogy. The material consists primarily of octahedral-structured Mn oxides and hydroxides with high purity, exhibiting a mineral assemblage dominated by todorokite, cryptomelane, pyrolusite, lithiophorite, and trace minerals. The classification by XRD and automated mineralogy showed consistent and complementary results. However, due to discrepancies between theoretical and actual mineralogical composition, subtle variations were observed when reconciling chemical analysis (XRF) with XRD and automated mineralogy results. The ore was classified as high-grade, displaying a high Mn/Fe ratio and low levels of contaminants such as Fe, Si, Al, and P.

**Keywords:** Tectomanganates, automated mineralogy; manganese ore.

## 1. INTRODUÇÃO

O manganês sempre foi um importante *commodity* da produção mineral e economia brasileira, tanto pela sua exportação quanto pela produção de ferro-ligas. Contudo, os depósitos de enriquecimento supergênico, compostos principalmente por óxidos e que possuem alto teor de manganês (Mn), estão se tornando escassos, com menor teor e aumento da complexidade mineral (SINGH; CHAKRABORTY; TRIPATHY, 2019). Diante desse cenário, a caracterização tecnológica das rochas desses depósitos é fundamental para fornecer informações mineralógicas, que podem ser utilizadas para otimização de processos, oferecendo uma melhora significativa no teor e na qualidade do produto gerado. A rocha que será objeto desse estudo é a laterita de um gondito, uma rocha sedimentar química metamorfizada de manganês com uma textura bandada de spessartina e quartzo.

Um dos possíveis produtos do intemperismo de depósitos de gonditos são rochas com elevado teor de Mn compostos por óxidos e hidróxidos caracterizados como filomanganatos (como litioforita, birnessita e calcofanita) que possuem estrutura em folha e tectomanganatos (principalmente criptomelana, hollandita, todorokita e pirolusita) que possuem composição amplamente variável, devido aos múltiplos estados de oxidação do Mn e a existência de vacâncias centrais na estrutura conhecidas como *tunnels* formadas por Mn em coordenação octaédrica. Ambos os tipos de estruturas, constituídas, principalmente, de  $MnO_6$ . O processamento desse tipo de minério visa explorar as diferentes propriedades do material recém extraído da lavra, a fim de concentrar o produto de interesse econômico. Os minérios oxidados são mais utilizados comercialmente devido ao seu alto teor e podem ser utilizados diretamente na indústria química e metalúrgica sendo a razão Mn/Fe e a razão P/Mn os parâmetros mais importantes para avaliar esse tipo de minério.

Para caracterização detalhada, foi realizada uma metodologia de interpretação de dados gerados por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura (MEV), fluorescência de raios-X (FRX) e mineralogia automatizada. Esta última é um método capaz de mapear os minerais carreadores de elementos de interesse ao processamento a partir da aquisição de grandes volumes de dados mineralógicos em MEV, que aumentam a representatividade da informação gerada, e permite mapear fases minerais menores e variação composicional. Essa aquisição e classificação dos dados gerados é realizada de maneira automatizada por meio de uma rotina de análises proposta pelo operador, que conta com ferramentas de processamento de imagens e análise EDS.

## 2. OBJETIVO

Avaliar a eficácia das técnicas de mineralogia automatizada, DRX e FRX na caracterização de rochas manganesíferas, visando a identificação mineralógica, quantificação das fases presentes, compreensão das limitações e potencialidades dessas técnicas com foco na aplicabilidade econômica do minério.

## 3. METODOLOGIA

Aproximadamente 15 kg de amostra foram coletados de uma bancada da mina da mineradora Monte Azul, localizada no município Conceição da Barra de Minas nas coordenadas UTM 23K 0551175/7669277 e nomeada C13O. A amostra foi moída em um britador de mandíbula e quarteada em pilha longitudinal onde ~2 kg de amostra foi coletada para continuar a preparação. Posteriormente, a granulometria do material foi reduzida em um moinho planetário a 100% passante a 500  $\mu m$ , e ~200 g foram coletadas como amostra cabeça (HS) e o restante passou por uma classificação granulométrica a úmido em 10 peneiras entre 500 e 20  $\mu m$ . Em quarteador rotativo de bancada foram separados aproximadamente 10 g de cada fração para análise química, 3 g para DRX e 5 g para confecção de seções polidas.

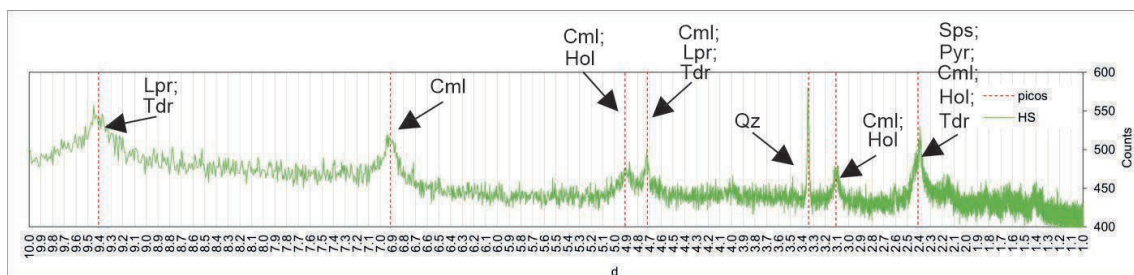
Todas as alíquotas para DRX das amostras passaram por moinho micronizador a úmido (McCrone) para quantificação por DRX. O DRX foi realizado em um difratômetro Bruker D8 Advance Eco com tubo selado de  $\text{CuK}\alpha$ , medições entre  $4$  e  $105^\circ 2\theta$  em passos de  $0,01^\circ$ . A quantificação mineral baseada no método de Rietveld foi realizada utilizando o software Diffrac Topas 5.0.

As amostras foram embutidas em resina epoxi produzindo seções polidas que foram recobertas por carbono e analisadas em um microscópio eletrônico de varredura ZEISS Sigma 300 acoplado a dois detectores de EDS Bruker XFlash 6160, com janela de  $60\ \mu\text{m}$ . O sistema foi operado a  $20\ \text{kV}$ , com distância de trabalho de  $8\ \text{mm}$  e  $0.015\ \text{s}$  de tempo de acumulação de EDS com concentração normalizada. A análise de mineralogia automatizada foi realizada no software Mineralogic Mining a partir de uma varredura de EDS utilizando o método Spot Centroid (GRAHAM; BROUGH; CROPP, 2015). O processamento das imagens BSE passou por segmentação, incluindo o seguinte processamento de imagem: Filtro median; segmentação em quatro thresholds; Erode+Reconstruction; Filtro subtract.

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após a aquisição os resultados passaram por uma análise exploratória dos dados buscando conciliar os níveis de cinza observados na imagem BSE, a composição obtida no EDS, a assembleia mineralógica observada no DRX e a composição teórica dos minerais.

Os difratogramas gerados pela difração apresentam baixa razão sinal/ruído devido à fluorescência produzida pela interação do Mn com a energia do raio X gerado pelo tubo de Cu e pela baixa cristalinidade dos minerais de Mn. A quantificação de todas as fases manganíferas é impactada, pois parte da energia que deveria ser difratada está sendo transformada em fluorescência, diminuindo a contagem dos picos de Mn. Além disso, a identificação de picos menores fica comprometida devido a similaridade com o ruído (Figura 1). Contudo, o reconhecimento das fases majoritárias não foi impactado e a assembleia mineralógica identificada e quantificada por DRX foi, para todas as frações, principalmente,  $\sim 65.3\%$  de todorokita,  $\sim 19.8\%$  de criptomelana,  $\sim 7.6\%$  de quartzo,  $\sim 3.7\%$  de spessartina,  $\sim 2\%$  de hollandita e  $\sim 1.5\%$  de litioforita.

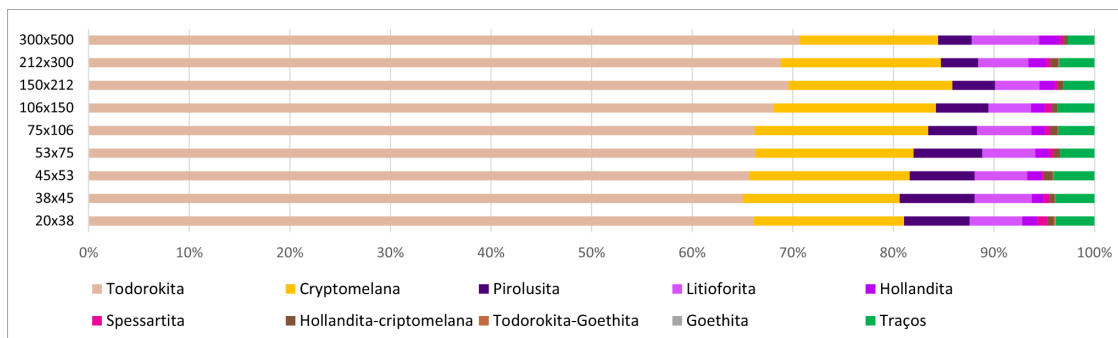


**Figura 1:** Difratograma de raios-X da amostra cabeça (HS) da amostra C130. Eixo X representa o espaçamento interplanar (d) em Ångströms e o eixo Y representa a intensidade de contagens (cont.). Os minerais identificados são: litioforita (Lpr), criptomelana (Cml), todorokita (Tdr), quartzo (Qz), hollandita (Hol), zircão (Zrn), spessartina (Sps) e pirolusita (Pyr).

A classificação da Mineralogia Automatizada, foi obtida selecionando intervalos de elementos em porcentagem de massa com base na química teórica dos minerais identificados por DRX com margem mais ampla para classificar, também, variações composicionais resultantes de soluções sólidas e substituições na estrutura, identificadas pela análise de dados. A assembleia mineralógica identificada foi em média para todas as frações  $\sim 67.3\%$  de todorokita,  $\sim 16.0\%$  de criptomelana,  $\sim 5.4\%$  de pirolusita,  $5.2\%$  de litioforita e  $5\%$  de traços e soluções sólida (Figura 2). Definir o intervalo composicional da todorokita é um desafio, pois por se tratar de um tectomanganato de estrutura complexa e composição amplamente variável com os túneis de sua estrutura comportando íons como  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}$  em quantidades variáveis.

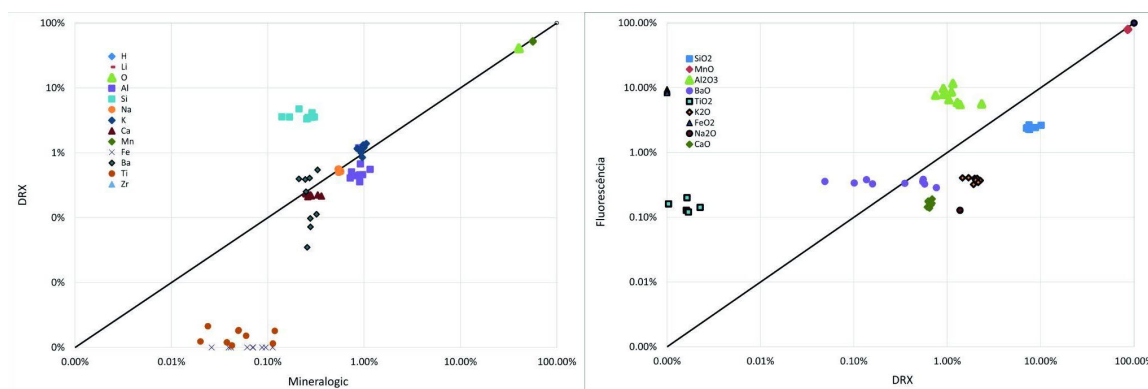
Não foi possível determinar um limite composicional claro entre todorokita e os outros óxidos/hidróxidos de Mn, sendo necessário repetidas avaliações para definir sua composição com certa precisão e conciliação com a quantificação por difração.

Além da todorokita, a criptomelana e a hollandita também são tectomanganatos que apresentam entre si a capacidade de carrear variações significativas de água o que torna os níveis de cinza um parâmetro pouco confiável para esse tipo de rocha, visto que minerais mais hidratados possuem tons de cinza escuro e minerais menos hidratados possuem tons de cinza mais claro em imagem BSE.



**Figura 2:** Mineralogia modal quantificada por mineralogia automatizada no software *ZEISS mineralogic*.

A comparação dos resultados entre ambas quantificações demonstrou serem similares, exceto para o Mn que apresentou teor maior por mineralogia automatizada (coeficiente de variação de 6.4%) e o Si que foi encontrado em teores maiores no DRX (coeficiente de variação de 94%) (Figura 3). Essa diferença pode ser explicada pelo favorecimento de fases mais cristalinas (quartzo) na difração e minerais maiores, e a subquantificação do Mn e minerais menores que ficaram abaixo do elevado limite de detecção pela difração ruidosa.



**Figura 3:** Gráficos em escala logarítmica comparando os resultados. À esquerda, a comparação entre a elementos por DRX e a mineralogia automatizada; à direita, a conciliação entre óxidos por DRX e a fluorescência.

A conciliação entre os resultados de DRX e FRX, apesar de apresentar pouca diferença, não foi boa para muitos dos óxidos medidos. Além da difração reduzida pela fluorescência, a composição variável e sua diferença em relação à composição teórica dos minerais presentes, usada para calcular a composição química, produzem essa diferença entre as técnicas de análise.

O minério apresenta um teor de Mn de 49,29%, sendo classificado como alto teor (MARANHÃO, 1985). Mineralogicamente é constituído em média por 74,69% de minerais do grupo dos hidróxidos, 24,06% de minerais do grupo dos óxidos e 1.25% de minerais do grupo dos silicatos (Tabela 1). Trata-se, portanto, de um minério oxidado, característico de ambientes

supergênicos, mas que passou por intenso processo de hidratação. Além disso, apresenta razão Mn/Fe igual a 7.18 e razão P/Mn igual a 0.0006 sendo um minério de alto valor para a indústria. A todorokita é o principal mineral carreador de Mn na amostra, concentrando ~55% do Mn total. Contudo, ela também carrega quantidades significativas das impurezas da amostra sendo 60% do Fe, 45% do Al, 31% do K, 8% do Si e 1% do Ba. Além dela, a criptomelana, a pirolusita e a litioforita carregam quantidades significativas de Mn (>5%).

**Tabela 1:** Tabela apresenta a composição elementar geral da amostra, com destaque para os principais elementos de interesse, a razão Mn/Fe e a proporção dos diferentes grupos químicos minerais identificados.

Elementos	Mn	Fe	Al	K	Si	Ba	Ca	Ni	As	S	P	Outros	Mn/Fe	Óxidos	Hidróxidos	Silicatos
% em massa	49,29	6,87	2,55	0,76	0,62	0,48	0,25	0,2	0,14	0,13	0,03	0,49	7,18	24,06%	74,69%	1,25%

Em geral, não há concentrações significativas de impurezas em faixas granulométricas específicas, isso ocorre pois a todorokita, que está amplamente distribuída em todas as frações, apesar de ser o principal mineral carreador de Mn, também carrega impurezas importantes ao processamento como Fe, K e Al.

## 5. CONCLUSÕES

A técnica de DRX, apesar de ser pouco eficiente para caracterizar rochas manganíferas quando utilizada só, fornece um conhecimento preliminar sobre o material, suficiente para auxiliar a aplicações de outras técnicas. No entanto, a utilização da química teórica dos minerais identificados por difração para definir os limites composicionais da classificação por mineralogia automatizada em rochas alteradas se mostrou, também, pouco aplicável devido à alta variação composicional dos tectomanganatos. A análise de dados foi essencial para o refinamento dos resultados de mineralogia automatizada.

O material é um agregado de oxi-hidróxidos de Mn, predominantemente composto por todorokita e criptomelana, com variações composicionais. Como minério, o material é classificado como sendo de alto teor e devido ao baixo teor de impurezas possui diversas aplicações para a indústria do aço e química.

A pureza com relação à mineralogia, tamanho dos cristais e textura complexa faz com que as principais fases minerais estejam distribuídas em todas as frações em teores similares. A variação da água estrutural presente na estrutura dos tectomanganatos faz com que o nível de cinza seja um parâmetro pouco confiável para segregação das fases nas imagens de BSE. A rotina de trabalho conciliando dados de FRX, mineralogia automatizada e DRX se mostrou eficiente para quantificar e descrever rochas manganíferas. Destacando a mineralogia automatizada em superar as limitações analíticas que rochas desta natureza oferecem a quantificação por difração, além da detecção de minerais em teores menores e descrever a variação composicional dos minerais de minério.

## 6. AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores, agradeço pelo apoio ao longo de toda a pesquisa. Sou grato também ao CNPq pela bolsa de iniciação científica e ao CETEM e seus colaboradores pelo suporte e infraestrutura analítica.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

GRAHAM, S. D; BROUGH, C; CROPP, A. An Introduction to ZEISS Mineralogic Mining and the correlation of light microscopy with automated mineralogy: a case study using BMS and PGM analysis of samples from a PGE-bearing. , jun. 2015, p. 11. Disponível em: <<https://www.researchgate.net/publication/277669986>>.

MARANHAO, R.J.L. Introdução à pesquisa mineral. Banco do Nordeste do Brasil SA Escritório Técnico de Estudos Econômicos do Nordeste-ETENE, 1985.

SINGH, V.; CHAKRABORTY, T.; TRIPATHY, S.K. A Review of Low Grade Manganese Ore Upgradation Processes. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, v. 41, n. 6, p. 417-438, 1 nov. 2019.