



UNICAMP

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**

PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS

**ÁREA DE ADMINISTRAÇÃO E POLÍTICA DE
RECURSOS MINERAIS**

MARCO ANTONIO ALVES GARCIA

O MANGANÊS E SEUS USOS INDUSTRIAIS

Dissertação apresentada ao Instituto de Geociências como parte dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Geociências.

Orientador: Professor Doutor Celso Pinto Ferraz

Este exemplar corresponde à
redação final da dissertação defendida
por marco Antonio Alves Garcia
em 24/06/99
Celso Pinto Ferraz
ORIENTADOR

CAMPINAS – SÃO PAULO

JUNHO – 1999





UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS

ÁREA DE ADMINISTRAÇÃO E POLÍTICA DE
RECURSOS MINERAIS

AUTOR: MARCO ANTONIO ALVES GARCIA

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: O MANGANÊS E SEUS USOS INDUSTRIAIS

ORIENTADOR: PROF. DR. CELSO PINTO FERRAZ

Aprovada em: ____/____/____

PRESIDENTE: Prof. Dr. Celso Pinto Ferraz – IG/UNICAMP

EXAMINADORES:

Prof. Dr. Prof. Dr. Celso Pinto Ferraz – IG/UNICAMP - Celso Pinto Ferraz

Prof. Dr. Asit Choudhuri – IG/UNICAMP - Asit Choudhuri

Prof. Dr. Wilson Trigueiro de Souza – DEMIN/UFOP - Wilson Trigueiro de Souza

Campinas, de de 1999.

7716011

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA
PELA BIBLIOTECA I.G. UNICAMP

Garcia, Marco Antonio Alves

G165m O Manganês e seus usos industriais / Marco Antonio Alves Garcia. -
Campinas, SP.: [s.n.], 1999

Orientador: Celso Pinto Ferraz

Dissertação (mestrado) Universidade Estadual de Campinas, Instituto de
Geociências.

1. Manganês – Indústria – Brasil 2. Economia Mineral. 3. Manganês –
Comércio. I. Ferraz, Celso Pinto. II. Universidade Estadual de Campinas,
Instituto de Geociências. III. Título.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pela concessão da bolsa, fazendo com que esta pesquisa pudesse se tornar realidade.

Ao Prof. Dr. Celso Pinto Ferraz, pela orientação e sugestões à pesquisa.

As empresas CVRD, Ferro – Ligas Maringá, SBEL, Microlite S.A, Produquímica Indústria e Comércio Ltda. e Nutron Alimentos Ltda., pelo fornecimento de dados, presteza e profissionalismo aos retornos das informações, quando solicitadas.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	i
SUMÁRIO.....	ii
LISTA DE FIGURAS, QUADROS E TABELAS.....	iii-iv
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS.....	v
RESUMO.....	vi
ABSTRACT.....	vii
INTRODUÇÃO.....	01
I. GENERALIDADES.....	03
II. A INDÚSTRIA DO MANGANÊS.....	06
II.1. Mineralogia e Geologia.....	06
II.2. Recursos e reservas.....	16
II.3. Produção.....	18
III. USOS DO MANGANÊS PARA A PRODUÇÃO DE LIGAS.....	23
III.1. Funções do manganês.....	23
III.2. Características do manganês.....	24
III.3. Comércio.....	40
IV. USOS DO MANGANÊS PARA A PRODUÇÃO DE PILHAS.....	48
IV.1. Funções do manganês.....	48
IV.2. Características do manganês.....	51
IV.3. Comércio.....	60
V. USOS DO MANGANÊS PARA A PRODUÇÃO DE FERTILIZANTES.....	62
V.1. Funções do manganês.....	62
V.2. Características do manganês.....	71
V.3. Comércio.....	72
VI. USOS DO MANGANÊS PARA A PRODUÇÃO DE RAÇÃO ANIMAL.....	73
VI.1. Funções do manganês.....	73
VI.2. Características do manganês.....	79
VI.3. Comércio.....	80
CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	82
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	84

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Distribuição dos depósitos de manganês no tempo geológico.....	09
Figura 2.2: Principais depósitos produtores de manganês do mundo.....	21
Figura 2.3: Fluxograma geral da indústria de manganês	22
Figura 3.1: Esquema do efeito de granulometria sobre a velocidade de calcinação na temperatura de 950°C.....	30
Figura 4.1: Fluxograma para produção de EMD a partir de $MnCO_3$	58
Figura 4.2: Fluxograma para produção de EMD a partir de MnO_2	59

LISTA DE QUADROS

Quadro 2.1: Classificação química dos mais importantes minerais de manganês	06
Quadro 2.2: Distribuição dos depósitos de manganês no tempo geológico	08
Quadro 2.3: Preço do manganês em minério metalúrgico	19
Quadro 2.4: Consumo médio de manganês na produção de aço bruto	20
Quadro 3.1: Ferro-manganês Standard	33
Quadro 3.2: Tipos de ferro-manganês de médio teor de carbono	33
Quadro 3.3: Tipos de ferro-manganês de baixo teor de carbono	34
Quadro 3.4: Tipos de Spiegeleisen.....	35
Quadro 3.5: Tipos de sílico-manganês	36
Quadro 4.1: Comparação em uma pilha seca a 70°F entre o dióxido de manganês eletrolítico e o dióxido de manganês químico.....	55
Quadro 4.2: Características químicas e físicas do dióxido de manganês eletrolítico e químico.....	56
Quadro 4.3: Especificações técnicas do dióxido de manganês eletrolítico para a fabricação de pilhas alcalinas e Leclanché.....	56
Quadro 5.1: Especificações técnicas do sulfato de manganês monohidratado	71

Quadro 6.1: Quantidades de manganês requeridas por várias espécies animais.....	78
Quadro 6.2: Especificações técnicas do sulfato de manganês.....	79
Quadro 6.3: Especificações técnicas do óxido manganoso.....	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Recursos e reservas mundiais de manganês.....	16
Tabela 2.2: Grupos de jazidas em função de sua reserva.....	17
Tabela 2.3: Produção de minério de manganês por país.....	18
Tabela 2.4: Produção mundial de minério de manganês.....	18
Tabela 3.1: Especificações do minério de manganês pelo estoque nacional americano.....	25
Tabela 3.2: Especificações do minério de manganês pela Bethlehem Steel.....	26
Tabela 3.3: Especificações do minério de manganês por uma siderúrgica estatal do Paquistão.....	26
Tabela 3.4: Classificação da liga ferro-manganês	34
Tabela 3.5: Composição química do ferro-manganês.....	35
Tabela 3.6: Composições típicas de minérios de manganês brasileiros correspondentes às maiores reservas existentes, em %.....	42
Tabela 3.7: Principais países importadores das ligas de ferro-manganês.....	46
Tabela 3.8: Principais países importadores das ligas de ferro-sílico-manganês.....	46
Tabela 4.1: Análise típica de minério natural.....	52
Tabela 4.2: Capacidade de produção mundial de dióxido de manganês eletrolítico.....	60
Tabela 5.1: Análise típica (<10mm) do minério.....	71
Tabela 6.1: Análise típica do sulfato de manganês para indústria de ração animal.....	79
Tabela 6.2: Análise típica do óxido manganoso para indústria de ração animal.....	80

LISTA DE SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	American Society for Testing Materials
CETEC	Centro Tecnológico de Minas Gerais
CVRD	Companhia Vale do Rio Doce
FERMAT	Companhia Matogrossense de Ferro – Ligas
NRC	National Requirement Council
SBEL	Sociedade Brasileira de Eletrólise
UFMG	Universidade Federal de Minas Gerais
USGS	United States Geological Survey

LISTA DE ABREVIATURAS

NB	Norma Brasileira
CMD	Chemical Manganese Dioxide
EMD	Electrolytic Manganese Dioxide
FeMn	Liga de ferro – manganês
FeSiMn	Liga de ferro – sílico – manganês
Ma	Milhões de anos
m.u.t	tonelagem de unidade métrica
tpa	tonelada por ano



UNICAMP

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**

PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS

**ÁREA DE ADMINISTRAÇÃO E POLÍTICA DE
RECURSOS MINERAIS**

O MANGANÊS E SEUS USOS INDUSTRIAIS

RESUMO

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

MARCO ANTONIO ALVES GARCIA

O manganês tem um uso essencial na produção industrial da sociedade moderna. Sua principal aplicação está associada a produção de ferro e aço, na qual não tem um substituto que se aproxime de seu desempenho técnico e de suas vantagens econômicas. Diversas outras aplicações utilizam o manganês e seus produtos, tanto como componente de produtos, como para insumo de processos. É de grande destaque sua participação na composição de fertilizantes, ração animal e fabricação de pilhas. Se por um lado, cada uso requer certas especificações físicas e químicas da matéria-prima, tanto em relação ao seu conteúdo útil, como ao seu conteúdo de impurezas e contaminantes, por outro lado, o manganês é obtido de depósitos que ocorrem naturalmente na crosta da Terra, cuja composição é resultado de uma complexa mineralogia representada pela presença possível de mais de 300 espécies minerais fazendo com que, mesmo dentro de um depósito ocorram minerais de composição muito variável.

O encontro entre as características mais ajustadas a cada aplicação industrial e as mais adequadas às possibilidades de produção de matérias-primas de cada depósito, pode, não só, ser um importante elemento de competitividade, como um fator de aumento do valor do produto melhorando viabilidade econômica da lavra. Isso só será possível se houver um maior conhecimento entre a assinatura geoquímica das diferentes porções de cada tipo de depósito de manganês, e as características químicas e físicas requeridas pelos seus diversos usos, conforme se busca realizar nesta dissertação.



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**

PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS

**ÁREA DE ADMINISTRAÇÃO E POLÍTICA DE
RECURSOS MINERAIS**

MANGANESE AND ITS INDUSTRIAL USES

ABSTRACT

M.Sc.DISSERTATION

MARCO ANTONIO ALVES GARCIA

Manganese has an essential use in modern industrial production. Its principal application is associated with iron and steel production in which its technical performance and economic advantages finds no substitute.

Manganese and its by products are used in many other areas, both as a component and a raw material. Its most predominant use is in fertilizer, animal food industries and manufacture of batteries. If on one hand, each application demands specific requirements of physical and chemical raw materials, whether in its content or impurities and contaminants, on the other hand, manganese is obtained from natural deposits in the earth's crust. Their composition is a result of a mineral complex of more than 300 species of which varied mineral composition can be found within a deposit.

Aligning the characteristics that conforms to each industrial use and the ones more adjusted for the production of raw materials, can not only be an important competitive element but also a value increasing factor of the product, making mining viable. This is only possible with a more extensive knowledge of the different geochemical types of manganese deposits and the chemical and physical characteristics required by its diverse uses, as sought out in this thesis.

INTRODUÇÃO

O manganês, por suas propriedades e aplicações é um metal de ampla e indispensável utilização na sociedade. A mineralogia variada apresentada por cada depósito de manganês, como também a variação mineralógica apresentada em um mesmo depósito, combinada com especificações diversas e rígidas para cada uso industrial podem fazer com que a otimização de seu aproveitamento se dê pelo direcionamento de cada depósito, ou parte dele, a um segmento específico do mercado.

Assim, é importante combinar o conhecimento geoquímico detalhado de cada porção do depósito com as características exigidas pelos vários usos industriais. A combinação desses conhecimentos será relevante tanto na prospecção e lavra de cada depósito, quanto na formulação dos processos industriais e dos produtos nos quais se deseja obter qualidades especiais com a presença do manganês. Apesar disso, não existe facilmente disponível informações relativas aos seus usos industriais que complementem o conhecimento do geólogo e do engenheiro de minas envolvidos com a indústria de manganês.

Além disso, o conhecimento detalhado da função desempenhada pelo manganês em seus diferentes usos e produtos, por parte daqueles que atuam na indústria mineral pode permitir que sua importância seja melhor explicada à comunidade próxima a atividade de extração do minério de manganês, à sociedade que se beneficia com seu uso e consumo, e aos órgãos governamentais e não-governamentais que regulam seu aproveitamento.

Por esta razão, escolheu-se como objetivo desta dissertação, a abordagem deste metal a partir do enfoque que buscasse estabelecer uma correlação de natureza econômica entre as características mineralógicas e geológicas dos depósitos de manganês, e as especificações industriais de seus principais usos.

No primeiro capítulo, é feita uma apresentação sintética da evolução do conhecimento e uso do manganês desde a antigüidade, e de sua natureza como insumo industrial.

No segundo capítulo é descrita a indústria do manganês, destacando a geologia dos seus depósitos, sua variada mineralogia e sua distribuição mundial em termos de recursos e reservas. É ainda apresentado um quadro da produção mundial para fornecer as principais dimensões de seu uso.

Nos capítulos seguintes são apresentados os principais usos do manganês nos quais esse elemento participa do produto final, e não aqueles nos quais sua participação se dá como um insumo do processo.

No capítulo III é apresentado o uso do manganês na produção de ferro-ligas que corresponde a sua principal aplicação industrial, como um produto intermediário à produção siderúrgica.

No capítulo IV é apresentada a utilização do manganês na forma de dióxido, natural e sintético na fabricação de pilhas.

Em seguida, no capítulo V apresenta-se a aplicação do manganês na indústria de fertilizantes, como um dos micronutrientes indispensáveis à agricultura.

No capítulo VI é descrito o papel do manganês na preparação de ração animal e suas funções na prevenção de diferentes doenças causadas pela sua ausência na dieta alimentar de diferentes criações.

Finalmente, são apresentadas algumas considerações sobre a importância do envolvimento da indústria produtora de matérias-primas com seu uso final, no sentido de atender melhor seu cliente e agregar valor ao seu produto.

I- GENERALIDADES

A palavra portuguesa manganês é derivada do francês manganèse. O francês manganèse era “magnésia negra” no século XVI e deu origem ao italiano manganese, espanhol manganeso e inglês manganese. É uma modificação do latim medieval mangnésia.

O manganês é usado desde a antiguidade. Sua presença no minério de ferro usado pelos espártacos é uma possível explicação ao fato de suas armas serem superiores a de seus oponentes. Entretanto, as mais antigas referências históricas do manganês está relacionada com a fabricação de vidro. Os egípcios e romanos usavam o minério de manganês tanto para descolorir o vidro como para torná-lo rosa, púrpura ou preto, uso que tem se mantido até o presente (Manganese Institute, 1998).

Em meados do século XVII o químico alemão Glauber obteve o permanganato, o primeiro sal de manganês utilizável. Cerca de um século depois, o óxido de manganês se tornou a base para a fabricação do cloro. Apesar disso, o manganês só foi reconhecido como elemento químico em 1771 pelo químico sueco Carl Wilhelm Scheele e isolado em 1774 pelo seu colaborador Johan Gottlieb Gahn. Seu uso na fabricação de ferro e aço data do início do século XVIII quando foram emitidas patentes (1799 e 1808) no Reino Unido sobre essa utilização. Em 1816 já se havia notado que o manganês auxiliava na fusão do minério de ferro, aumentava a dureza do ferro produzido sem reduzir sua maleabilidade. Em 1826, Priege na Alemanha produziu ferro-manganês com 80% de Mn e em 1840 J.M. Heat produziu manganês metálico. Em 1841, Pourcel iniciou a produção comercial de Spiegeleisen, um ferro gusa contendo alta porcentagem de Mn. O grande avanço no uso do manganês na siderurgia deu-se quando Sir Henry Bessemer desenvolveu o processo de produção de aço que leva o seu nome. Seu processo apresentava dificuldades devido ao excesso de oxigênio e enxofre. Esses problemas foram resolvidos graças aos benefícios ocasionados pela adição de manganês conforme patente de Robert Mushet, que adicionando spiegeleisen introduzia manganês e Carbono para remover o oxigênio. Isso tornou o processo Bessemer possível e deu início a moderna siderurgia.

O uso de dióxido de manganês como despolarizador na fabricação de bateria seca (pilhas) teve início com a patente de invenção de George Lionel Leclanché em 1868, determinando a segunda maior aplicação do metal (Manganese Institute, 1998).

Suas outras aplicações como agente corante para cerâmicas e vidros, micro-nutriente de fertilizantes e rações animais e um grande número de aplicações químicas foram e continuam sendo constantemente descobertas e aperfeiçoadas.

Os outros usos de manganês, não dirigidos à siderurgia, embora, requeiram apenas entre 5 e 10% da produção mundial anual representam funções indispensáveis quer participando do produto final (baterias, fertilizantes, rações, ferritas), quer participando do processo de produção como insumo desempenhando importantes funções (agentes de oxidação, dessulfurização), e participando subordinadamente do produto final (agentes corantes e descorantes).

Nesses outros usos o manganês apresenta as características de um mineral não metálico ou industrial, tanto no que se refere ao processo de produção, como ao de comercialização e de consumo. No caso do processo produtivo, semelhantemente a outros minerais industriais, a economia de escala que se pode obter é reduzida, uma vez que a ordem de grandeza das quantidades envolvidas é pequena (10-50.000 t/ano) para um número maior de pequenos consumidores. Isso introduz implicações no processo de produção e estoque, e na logística de distribuição. No que se refere a comercialização, pode se perceber as implicações que ocorrerão no processo de venda, nos contratos e no atendimento ao consumidor. Em relação ao consumo, fica nítida as implicações que representa a existência de várias outras matérias-primas competidoras para cada uso.

O manganês é um elemento químico de símbolo Mn, de peso atômico 25 e massa atômica 54,93. É um metal branco-prateado, duro (5 a 6 na escala de Mohs) e muito friável para ter um valor como material estrutural por si só, entretanto, é essencial para melhorar as propriedades estruturais do aço. Faz parte do grupo VII b da tabela periódica, ocupando posição próxima à

tríade ferro, cobalto e níquel. Sua densidade é $7,21 - 7,44 \text{ g/cm}^3$, seu ponto de fusão é 1.244°C e seu ponto de ebulição de 2.062°C . Todo manganês natural é composto de um isótopo estável (Mn 55) sendo um metal alotrópico, ou seja, sua estrutura cristalina muda com a temperatura. Diminuindo-se sua temperatura ao seu estado de fusão (1.244°C) para 1138°C ele se solidifica em uma estrutura cristalina cúbica de corpo centrado chamada de fase delta (δ). Desse ponto a 1.100°C ele passa para uma estrutura de face centrada chamada de fase gama (γ). Deste ponto à temperatura ambiente ele passa pelas fases beta (β) e alfa (α). Estas duas últimas fases são caracterizadas por estruturas cúbicas complexas extremamente duras e friáveis, enquanto a fase gama é mais simples e dúctil (Encyclopaedia Britannica Online, 1999).

O manganês é muito semelhante quimicamente ao ferro que como ele tem dois estados principais de valência Mn^{2+} e Mn^{4+} . No estado Mn^{2+} , o manganês forma compostos solúveis e pode ser transportado em solução. No estado Mn^{4+} , entretanto, o manganês forma compostos insolúveis, de tal modo que, qualquer solução que contenha Mn^{2+} ao encontrar um ambiente oxidante, irá rapidamente precipitar um composto +4 como a pirolusita (MnO_2) (Encyclopaedia Britannica Online, op.cit). Além dessas valências, o manganês apresenta as valências +3, +5, +6 e +7. Devido as suas diversas fases de cristalização, e aos seus diversos estados de oxidação, o manganês apresenta uma mineralogia complexa que em face a pobre cristalização, ao pequeno tamanho de seus grãos e o intercrescimento de seus minerais, é também de difícil caracterização analítica.

Para cada um desses usos o manganês e seus compostos devem apresentar especificações químicas e físicas precisas tanto em termos de elementos úteis, como em termos de impurezas contaminantes. Seu conhecimento pode ser de grande valia na avaliação de pequenos depósitos ou de frentes de lavra que podem ser destinadas a atender em maior grau segmentos de mercados específicos.

II – A INDÚSTRIA DO MANGANÊS

II.1 –Mineralogia e Geologia

a- Mineralogia

A mineralogia do manganês é muito variada e complexa. Os minérios de manganês, via de regra, são constituídos de óxidos, hidróxidos e às vezes, dependendo do tipo de jazimento, de carbonatos e silicatos. A literatura cita mais de 300 espécies minerais contendo manganês, porém, os mais comuns e que constituem minerais de minério, não ultrapassam 15.

Sendo o manganês elemento de transição, ocorre na natureza com diferentes valências (II, III, IV,). Desta forma, deve-se esperar uma grande variedade de minerais, principalmente nos ambientes onde se tenha condições de oxidação variável. Por outro lado, as variações de pH do meio controlam a formação de diferentes fases minerais. Os estudos de relações de estabilidade entre os minerais formados à pressão atmosférica e diferentes fugacidades de oxigênio e pH, adquirem assim, grande importância (diagramas Eh x pH), sendo o principal método para estabelecimento das paragêneses dos depósitos superficiais de manganês (sedimentares e de enriquecimento supérgeno). Pelo metamorfismo de formações sedimentares, a paragênese inicial é transformada e, a nova associação, tem que ser estudada levando em consideração a composição material inicial, o grau de metamorfismo, devendo ser levado em conta a fugacidade de oxigênio, CO₂ e de H₂O.

Quadro 2.1

Classificação química dos mais importantes minerais de manganês

Óxidos	
Criptomelana	KMn ₈ O ₁₆
Pirolusita	MnO ₂
Nsutita	MnO ₂
Hollandita	BaMn ₈ O ₁₆
Ramsdellita	MnO ₂
Birnessita	MnO ₂

Bixbyita	Mn_2O_3
Jacobsita	$(\text{Mn,Fe})_3\text{O}_4$
Hausmannita	Mn_3O_4
Manganosita	MnO
Hidróxidos	
Manganita	MnO (OH)
Groutita	MnO (OH)
Pirocroíta	Mn (OH)_2
Litioforita	$(\text{Li,Al})\text{MnO}_2 (\text{OH})_2$
Psilomelana	$\text{Ba Mn}_5 \text{O}_{10} \text{H}_2\text{O}$
Silicatos Anidros	
Rodonita	Mn SiO_3
Piroxmangita	Mn SiO_3
Tefroíta	$\text{Mn}_2 \text{SiO}_4$
Espessartita	$\text{Mn}_3 \text{Al}_2 \text{Si}_3 \text{O}_{12}$
Braunita	$(\text{Mn,Si})_2\text{O}_3$
Silicatos Hidratados	
Bementita	$(\text{Mn,Mg,Fe})_6 \text{Si}_4 (\text{O,OH})_{18}$
Alabandita	$(\text{Mn,Fe}) \text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Carbonato e Sulfeto	
Rodocrosita	Mn CO_3
Alabandita	MnS

Fonte: Brasil, 1976.

b- Geologia

O manganês é o 16º elemento em abundância na crosta terrestre. Sendo o elemento de maior mobilidade da tríade Al – Fe – Mn, distingui-se por uma grande dispersão nas rochas sedimentares. Esta grande dispersão se traduz principalmente por pequenos afastamentos da média do teor “clarke” que é de 0,10%. As suas jazidas tem teores de 25 a 50% de Mn, ou seja, 250 a 500 vezes o seu “clarke”. Os depósitos de manganês são abundantes na natureza, mas distribuem-se irregularmente no espaço e no tempo geológico.

O manganês concentrou-se preferencialmente no Pré-Cambriano, onde as condições atmosféricas de H_2O e CO_2 acarretaram maior dissolução e oxidação na crosta, razão pela qual quase todos os depósitos estão no Pré-Cambriano, embora aproximadamente 40% das reservas estejam em períodos mais recentes, como nos depósitos terciários na região da Rússia e nações

vizinhas, que devem ter se originado do retrabalhamento de depósitos pretéritos ou fontes vulcânicas.

Laznicka (1992) analisando a distribuição de 305 depósitos de manganês no tempo geológico destaca que as maiores concentrações estão no Proterozóico Inferior (59,1% - Brasil, África do Sul, Gabão, Índia), no Oligoceno (Nikopol, Ucrânia) e no Jurássico (Molango, México), conforme é apresentado no quadro abaixo, e no histograma a seguir.

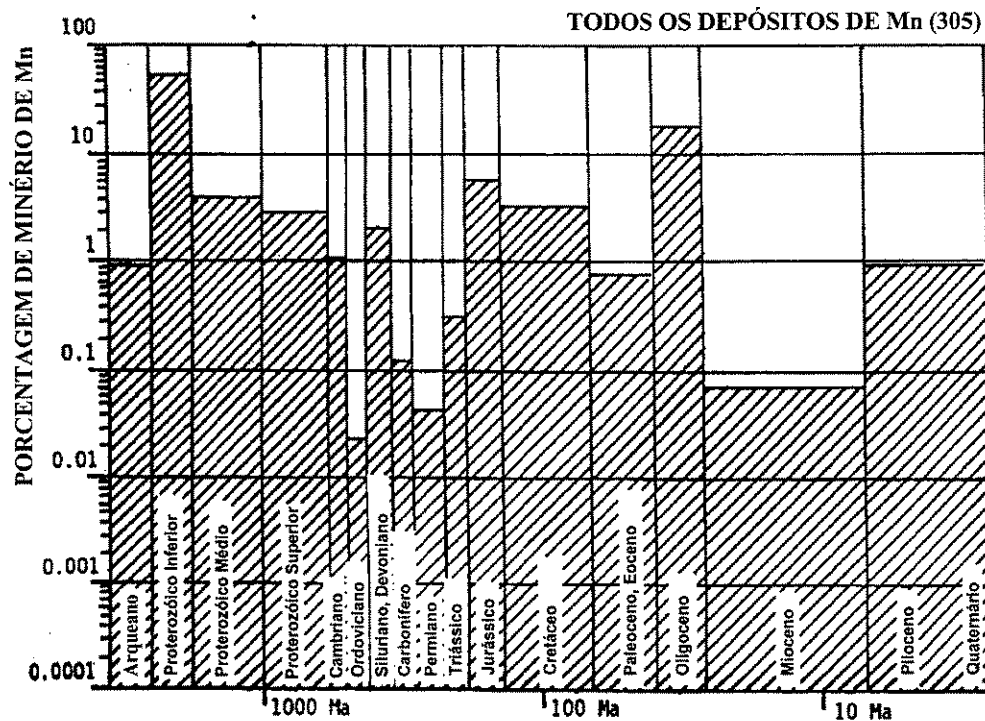
Quadro 2.2
Distribuição dos depósitos de manganês no tempo geológico

Idade da acumulação	Quantidade (1000 t)	%
Arqueano	72.994	0,96
Proterozóico Inferior	4.505.850	59,1
Proterozóico Médio	345.230	4,53
Proterozóico Superior	252.976	3,32
Cambriano	76.632	1,005
Ordoviciano	1.845	0,024
Siluriano, Devoniano	160.692	2,11
Carbonífero	9.962	0,131
Permiano	3.415	0,045
Triássico	24.625	0,323
Jurássico	473.781	6,214
Cretáceo	251.876	3,30
Paleoceno, Eoceno	55.629	0,73
Oligoceno	1.316.656	17,27
Mioceno	5.344	0,07
Plioceno, Quaternário	67.301	0,883

Fonte: Laznicka (1992)

Figura 2.1

Distribuição dos depósitos de manganês no tempo geológico



Fonte: Laznicka (1992)

Associações Paragenéticas

Um esquema simplificado das principais associações paragenéticas (in Brasil, 1976) é apresentado abaixo:

- *Veios Hidrotermais*: Manganita, criptomelana, psilomelana, hollandita, braunita, rodocrosita, alabandita, rodonita, bementita, piroxmangita, hausmanita e tefroíta.

- *Sedimentares:*

- Fontes termais: Psilomelana, criptomelana, pirolusita, birnessita.
- Associados a tufos vulcânicos: Psilomelana, pirolusita, manganita, groutita, braunita.
- Associados a elementos pelíticos marinhos: Pirolusita, psilomelana, manganita, rodocrosita.
- Associados a arenitos e conglomerados: Criptomelana, hollandita, manganita, pirolusita, psilomelana.
- Associados a calcários e dolomitos: Rodocrosita, manganita, criptomelana, pirolusita, psilomelana.
- Associados a jaspilitos: Manganita, criptomelana, pirolusita.
- Associados a calcários e folhelhos: Rodocrosita, braunita, pirolusita, psilomelana, ramsdellita, hollandita.
- Associados a arenitos arcóseos: Pirolusita, psilomelana, coronadita.

- *Metamórficos*

- Metamorfismo regional (vários graus): Tefroíta, rodonita, piroxmangita, espessartita, bementita, rodocrosita, braunita, hausmannita, jacobsita, bixbyita, manganita, hollandita.
- Metamorfismo de Contacto: Braunita, hollandita, bixbyita, hausmannita, rodonita, espessartita.

- *Supérgenos*: Pirolusita, criptomelana, nsutita, birnessita, manganita, groutita, ramsdellita, litioforita, rodocrosita.

Essas associações são de muita utilidade quando se consegue discriminar, por elas, um tipo de depósito de outro tipo, e assim inferir expeditamente perspectivas de dimensão e estrutura do mesmo. Trata-se pois de uma ferramenta auxiliar da exploração mineral em suas fases iniciais. Essa associação, entretanto, pode ser também de utilidade na estimativa de futuros usos para o produto comercial a ser obtido do depósito, e a natureza do processo produtivo. No uso do manganês como não metálico, o aproveitamento destas informações seriam de maior valor caso fossem informados também os elementos menores (traços) associados a essa paragênese.

Classificação dos depósitos de manganês no mundo

Os depósitos de manganês têm sido classificados em função do processo de deposição primária (sua origem) e em função de sua forma de ocorrência. A classificação em função do processo de deposição primária se dá em dois amplos grupos: sedimentar e hidrotermal. Estes dois processos conforme Roy (1992) ocorrem em variados ambientes tectônicos e geoquímicos, sendo que os depósitos sedimentares podem atingir grandes dimensões, enquanto os depósitos hidrotermais são geralmente pequenos. Esta classificação se completa incluindo-se um terceiro grupo englobando os depósitos resultantes da ação metamórfica sobre qualquer dos dois grupos anteriores, e um quarto grupo denominado supergênico resultante de processos secundários de enriquecimento de depósitos existentes. A classificação baseada em sua forma de ocorrência divide-se em: a) corpos estratiformes; b) preenchimentos de veios e brechas; c) corpos irregulares e d) outros tipos.

As associações paragenéticas apresentadas anteriormente são relacionadas à primeira classificação, e como pode se observar tem uma utilidade limitada na distinção entre diferentes tipos genéticos de depósitos. Por essa razão, tem se buscado detalhar as associações mineralógicas e geoquímicas existentes, com a finalidade de permitir uma melhor distinção.

No caso do manganês, conforme Nicholson (1992), devido forte capacidade de seu óxido de reter, sob várias formas físicas e químicas, cátions do fluido deposicional (água doce, água salgada, soluções hidrotermais), essas associações denominadas “assinaturas geoquímicas”, além de abundantes, podem ser útil como guia na definição da gênese de depósitos.

Da mesma forma, do ponto de vista dos usos do manganês, essas assinaturas e os tipos genéticos a elas associadas podem também ser útil numa avaliação preliminar da utilização da matéria-prima mineral produzida pelo depósito, uma vez que a utilização econômica do minério será fortemente influenciada pela composição mineralógica e associação geoquímica, inclusive os elementos menores e traços que podem funcionar como contaminantes. Dessa maneira, a partir dos estudos para caracterização do tipo genético é possível obter indicações sobre possíveis aplicações e mercado potencial.

Entretanto, para se verificar a existência de assinaturas geoquímicas discriminantes de tipos de depósitos é necessário existir um acervo de análises químicas, mineralógicas e geológicas sobre um grande número de depósitos mundiais de forma a permitir um tratamento quantitativo sobre essas associações. O quê, nem sempre está disponível para outros elementos químicos, ocorre, no caso do manganês, de forma mais que satisfatória, entre outras razões, pelo fato da complexa e variada mineralogia apresentada pelos seus depósitos, que têm levado inúmeras investigações por parte de instituições científicas e empresas de mineração.

Assim Nicholson (1992) usando uma classificação em que destaca o processo de formação do mineral, o ambiente deposicional, e uma vasta bibliografia busca associar alguns tipos de depósitos às características mineralógicas e geológicas tentando identificar uma assinatura geoquímica. Seus resultados para quatro tipos de depósitos: supergênico hidrotermal; supergênico marinho/terrestre; supergênico dubhite (canga manganésífera) e supergênico marinho-hidrotermal com ambiente sedimentar exalativo apresentam uma boa discriminação e informações que podem ser de grande utilidade na consideração inicial de possíveis utilizações para a matéria-prima do depósito.

As características discriminantes que podem diferenciar depósitos de óxido de manganês com diferente metalogênese (assinatura mineralógica-geoquímica) de maneira simplificada são:

- a) depósito supergênico-hidrotermal: apresenta uma assembléia de espécies minerais nítida tanto para ação supergênica, como para ação hidrotermal. Apresenta um enriquecimento geoquímico supergênico em Co-Ni e hidrotermal em As-Ba-Cu-Li-Mo-Pb-Sb-Sr-V-Zn. Apresenta uma associação geoquímica para o processo supergênico (Mn-Co-Cu-Ni-Zn) e para o processo hidrotermal (Mn-As). Consegue-se uma boa discriminação desse tipo de depósito em um gráfico que combine: (Co+Ni) vs. (As+Cu+Mo+Pb+V+Zn) em % de peso.

As características deste tipo de depósito que se destacam do ponto de vista dos usos do manganês são o enriquecimento em arsênico, tendo em vista seu uso como ração e fertilizante, e em cobre e em zinco, tendo em vista seu uso em baterias.

- b) Depósito supergênico marinho e terrestre: este tipo não apresenta uma assembléia de espécies minerais utilizáveis como elemento de diagnóstico. Apresenta enriquecimento geoquímico marinho em Na-K-Ca-Mg-Sr; Co-Cu-Ni e terrestre em Ba. Não apresenta uma associação geoquímica do processo marinho relevante para efeito de diagnóstico nem associação Mn-Ba para o processo terrestre. Consegue-se uma boa discriminação deste tipo de depósito em gráfico que combine as porcentagens em peso de Na vs. Mg.

- c) depósito supergênico-dubhito: este tipo de depósito apresenta uma assembléia de espécies minerais nítida para a canga manganesífera formado pela intemperização. Apresenta um enriquecimento geoquímico de Pb-Zn e uma associação geoquímica Mn-Pb. Consegue-se uma boa discriminação desse tipo de depósito em um gráfico que combine as porcentagens em peso de Pb vs. Zn.

A presença do chumbo como elemento que sofre um enriquecimento geoquímico e uma associação geoquímica com o manganês é um aspecto característico deste tipo de depósito a ser considerado na futura utilização do manganês.

d) depósito supergênico marinho-hidrotermal com ambiente sedimentar exalativo: este tipo de depósito apresenta uma assembléia mineralógica semelhante ao primeiro tipo de depósito apresentado. O enriquecimento geoquímico no processo supergênico em Na-K-Ca-Mg-Sr; Co-Cu-Ni e na relação Fe/Mn que torna-se próxima de 1. O enriquecimento hidrotermal se dá em As-Ba-Cu-Li-Mo-Pb-Sb-Sr-V-Zn e a relação Fe/Mn se situa entre 0,1 e 10. A associação geoquímica se dá no processo supergênico e Mn-Co-Cu-Ni-Zn e no processo hidrotermal Mn-As. Consegue-se uma boa distinção deste tipo de depósito em um gráfico que combine as porcentagens em peso de Si vs. Al; Fe/Ti vs. Al/(Al+Mn+Fe).

O uso de informações geoquímicas das diferentes porções do depósito de manganês (frentes de lavra) não só relacionadas ao conteúdo de manganês, da relação Mn/Fe e de alguns óxidos, mas também de elementos menores pode gerar a produção dessa matéria-prima não mais como uma “commodity” e sim como uma especialidade.

Classificação dos Depósitos no Brasil

Os depósitos de manganês conhecidos no Brasil estão associados às rochas pré-cambrianas da plataforma brasileira e das coberturas de plataforma. Não existe citação de um único depósito importante no Paleozóico ou sedimentos mais modernos. Todos os depósitos são de origem exógena, formados por processos sedimentares, submetidos ou não a diferentes graus de metamorfismo.

A classificação dos tipos de depósitos brasileiros, já que não ocorrem jazidas hidrotermais ou metamorfismo de contato, é bastante simples e enquadra-se nos tipos clássicos encontrados na Índia e África, principalmente.

Há 3 tipos de depósitos no Brasil:

- 1- Sedimentar: este tipo de depósito é representado pela mina de Urucum, associado à formação ferrífera jaspilítica, onde o manganês ocorre em camadas de óxidos sem carbonatos. Na região Amazônica também há depósitos

sedimentares associados a arenitos e folhelhos com possível associação de carbonatos (Igarapé Azul, Serra dos Carajás e possivelmente os depósitos do Rio Sucunduri).

- 2- Metamórficos – originados a partir do primeiro tipo, não eram conhecidos no Brasil, mas estudos recentes definiram este tipo de depósito na região de Urandi, Bahia (Ribeiro Filho, 1974) e possivelmente nos depósitos da região costeira da Bahia – Santo Antônio de Jesus e Marau – (Gonçalves, 1972). Neste tipo de depósito enquadra-se também a jazida do Morro da Mina – MG, onde após a exaustão dos óxidos de enriquecimento, está sendo lavrado o “protominério” metamórfico (queluzito).
- 3- Enriquecimento Supérgeo ou Residual – originados principalmente a partir dos depósitos de protominério, por processos de intemperismo: são os mais frequentes no Brasil, sendo o depósito da Serra do Navio, Amapá, o melhor exemplo.

Desta maneira, a melhor classificação para os depósitos brasileiros é a seguinte:

- a) Sedimentos associados à formação ferrífera – Urucum – MS
- b) Sedimentos associados às rochas detríticas – Igarapé Azul, Serra dos Carajás – Pará.
- c) Metamórfico com fácies óxido primário (singenético) – Pedra Preta e Barnabé (Distrito de Urandi – Bahia) e possivelmente Marau.
- d) Metamórfico com fácies carbonáticas (sílico-carbonático-queluzito), no Morro da Mina – Minas Gerais.

- e) Enriquecimento supérgeno – Serra do Navio, Amapá, Lucas e outros (MG), a partir do protominério, sílico carbonático.

Serra de Jacobina – BA, São João d'Aliança – GO, Serra do Cipó - MG (a partir do protominério clástico).

II.2- Recursos e reservas

Os recursos (reserva base) continentais de manganês do mundo estimados pelo Jones (1999), totalizam cerca de 5 bilhões de toneladas em manganês contido, entretanto, distribuídos de forma irregular em um grande número de pequenos depósitos com baixo teor e alto custo de extração. As reservas mundiais (estimandas pela mesma fonte) somam 680 milhões de toneladas distribuídas conforme indicado abaixo.

Tabela 2.1
Recursos e reservas mundiais de manganês
(1000t – Mn contido)

País	Reservas	%	Recursos
África do Sul	370.000	54,41	4.000.000
Ucrânia	135.000	19,85	520.000
Gabão	45.000	6,61	150.000
China	40.000	5,88	100.000
Austrália	28.000	4,41	75.000
Índia	24.000	3,52	36.000
Brasil	21.000	3,08	56.000
México	4.000	0,58	9.000
Outros	pequena quantidade	-	pequena quantidade
	680.000	100	5.000.000

Fonte: Jones, 1999

Laznicka (1992) apresentando um levantamento de 330 localidades que representa cerca de 95% das acumulações de manganês continentais registradas estima os recursos em 17,9

bilhões t de Mn contido, sendo 8,7 bilhões t em depósitos lavráveis segundo os critérios atuais e 9,2 bilhões t em acumulações potencialmente lavráveis.

Desse levantamento se forem considerados depósitos com mais de 100.000 t e 20% de manganês contido tem-se, 158 depósitos representando 47,9% do número de acumulações levantadas (330) e 94% (8,2 bilhões t de Mn Contido) do total de manganês contido computado (8,7 bilhões t de Mn contido). Esses 158 depósitos agrupados em quatro em função do teor de Mn contido apresenta a seguinte distribuição:

Grupo I- com mais de 50% de Mn contido

8 jazidas (2,4%) 24,6 Mt (0,3%)

Grupo II- entre 40% e 50% de Mn contido

54 jazidas (16,4%) 763,2 Mt (8,7%)

Grupo III- entre 30 e 40% de Mn contido

40 jazidas (12,1%) 4.568,6 Mt (52,3%)

Grupo IV- entre 20 e 30% de Mn contido

56 jazidas (17,0%) 2.841,7 Mt (32,6%)

Separando estes quatro grupos de jazidas em função de sua reserva temos:

Tabela 2.2

Grupos de jazidas em função de sua reserva

	Grupo I	Grupo II	Grupo III	Grupo IV	Total
0.1 – 0.5 Mt	3	25	15	17	60
0.5 – 1.0 Mt	0	6	6	7	19
1.0 – 2.0 Mt	1	6	5	8	20
2.0 – 3.0 Mt	0	2	4	9	15
3.0 – 5.0 Mt	2	3	2	1	8
5.0 – 10.0 Mt	2	2	4	4	12
> 10 Mt	0	10	4	10	24
Total	8	54	40	56	158

Fonte: Laznicka, 1992

Como pode-se observar apenas quatro das oito jazidas de maior teor (>50% Mn contido) apresentam reservas acima de 2 Mt. Das jazidas com teor entre 40% e 50% de Mn contido, 17 apresentam reservas acima de 2 Mt e com teor entre 30% e 40% de Mn contido, 16.

II.3- Produção

A produção mundial de minério de manganês e de manganês contido nos últimos anos pode ser vista na tabela 2.3 e 2.4.

Tabela 2.3
Produção de minério de manganês por país
1993 – 1997 (em 1000t)

País	% Mn	1993	1994	1995	1996	1997
China	20-30	5.860	3.570	6.900	7.600	7.000
África do Sul	30-48	2.507	2.851	3.199	3.240	3.112
Ucrânia	30-35	3.800	2.979	3.200	3.070	3.040
Austrália	37-53	2.092	1.920	2.177	2.109	2.136
Brasil	30-50	1.837	2.199	2.398	2.506	2.000
Gabão	45-53	1.290	1.436	1.930	1.980	1.900
Índia	10-54	1.655	1.632	1.764	1.797	1.800
México	27-50	363	307	472	485	534
Cazaquistão	20-30	400	400	428	430	400
Gana	30-50	295	270	217	266	300
Outros	-	409	453	621	593	517
Total	-	20.500	18.000	23.300	24.100	22.700

Fonte: Jones (1997)

Tabela 2.4
Produção mundial de minério de manganês
1993-1998 (em 1.000t de Mn contido)

País	% Mn	1993	1994	1995	1996	1997	1998*
China	20-30	1.170	714	1.380	1.520	1.400	1.400
África do Sul	30-48	1.080	1.210	1.350	1.380	1.320	1.350
Ucrânia	30-35	1.350	1.050	1.100	1.040	1.030	920
Austrália	37-53	1.043	944	1.066	1.023	1.024	770

Brasil	30-50	716	858	935	977	780	740
Gabão	45-53	595	663	891	915	878	890
Índia	10-54	628	620	670	680	680	680
México	27-50	135	112	174	173	193	195
Cazaquistão	20-30	98	98	105	106	98	-
Gana	30-50	115	108	85	101	108	-
Outros	-	145	149	215	203	171	410
Total	-	7.070	6.520	7.980	8.120	7.680	7.400

Fontes: Jones (1997); Jones (1998*)

Como pode-se observar das tabelas 2.3 e 2.4 e da figura 2.1, a produção mundial de manganês está concentrada em poucos países e poucos depósitos do que decorre também um pequeno número de empresas. Recentemente têm havido mudanças no quadro empresarial do manganês de integração vertical entre as empresas e a nova onda de busca por maiores fatias do mercado. O baixo preço que tem prevalecido há vários anos para o minério e seus produtos (quadro 2.3), aliado a uma estável e a uma constante redução do consumo utilitário por tonelada de aço (quadro 2.4) não tem tornado a mineração do manganês e a fabricação de seus produtos tão atraentes.

Quadro 2.3

Preço do manganês em minério metalúrgico

US\$/unidade de t

1990 – 3.78
1991 – 3.72
1992 – 3.25
1993 – 2.60
1994 – 2.40
1995 – 2.40
1996 – 2.55
1997 – 2.44
1998 – 2.40

Fonte: Jones (1992), (1998)

Quadro 2.4
Consumo médio de manganês na produção de aço bruto
Kg Mn/t de aço

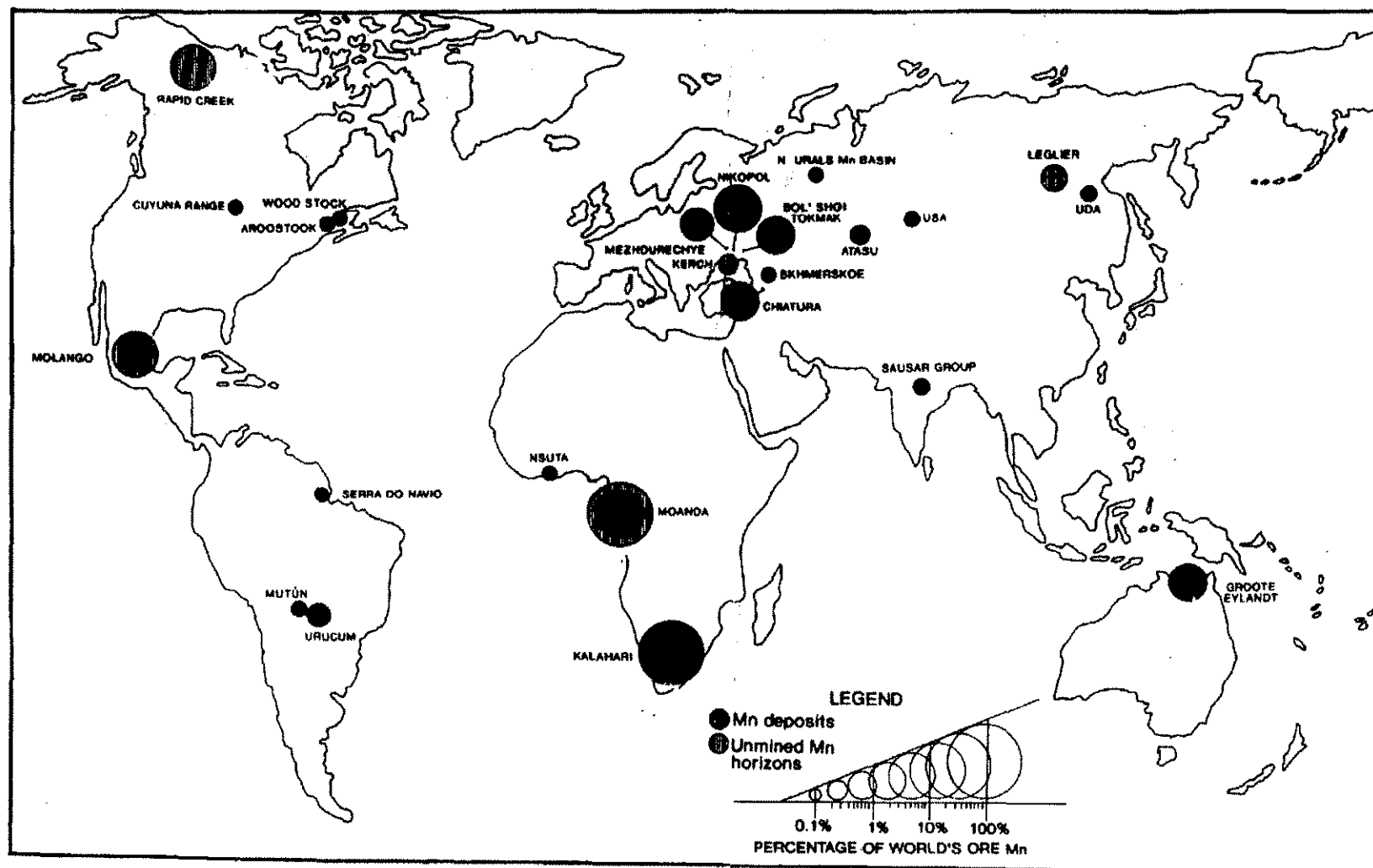
1974 – 6.3
1980 – 6.0
1982 – 5.8
1983 – 5.5
1990 – 4.14
1991 – 4.11
1992 – 3.85
1993 – 3.74
1994 – 3.71
1995 – 3.64
1996 – 3.54
1997 – 3.47

Fonte: 1974 a 1983 Dancoisne (1985)
1990 a 1997 Jones (1992), (1994), (1997)

Dentro deste contexto, e com as vendas dos negócios da BHP para a Billiton/Anglo America, e a saída da Elkem da indústria de ferro-manganês vendida para a Eramet, é provável que em breve se tenha ofertando no mercado internacional, um grupo controlando a produção de ferro-ligas e compostos de manganês a partir do minério da África do Sul e Austrália. Um segundo grupo produzindo toda a linha de produtos a partir do minério do Gabão, controlado pela Eramet. Um terceiro grupo controlado atualmente pela CVRD, e que pode ser incorporado a um dos dois primeiros, a Cia. Mineira Autlan que opera com o minério de Molango ou um grupo de consumidores japoneses que buscam participação minoritária. Além disso, existe o manganês da Ucrânia, China e Índia que atendem o crescente mercado doméstico e regional.

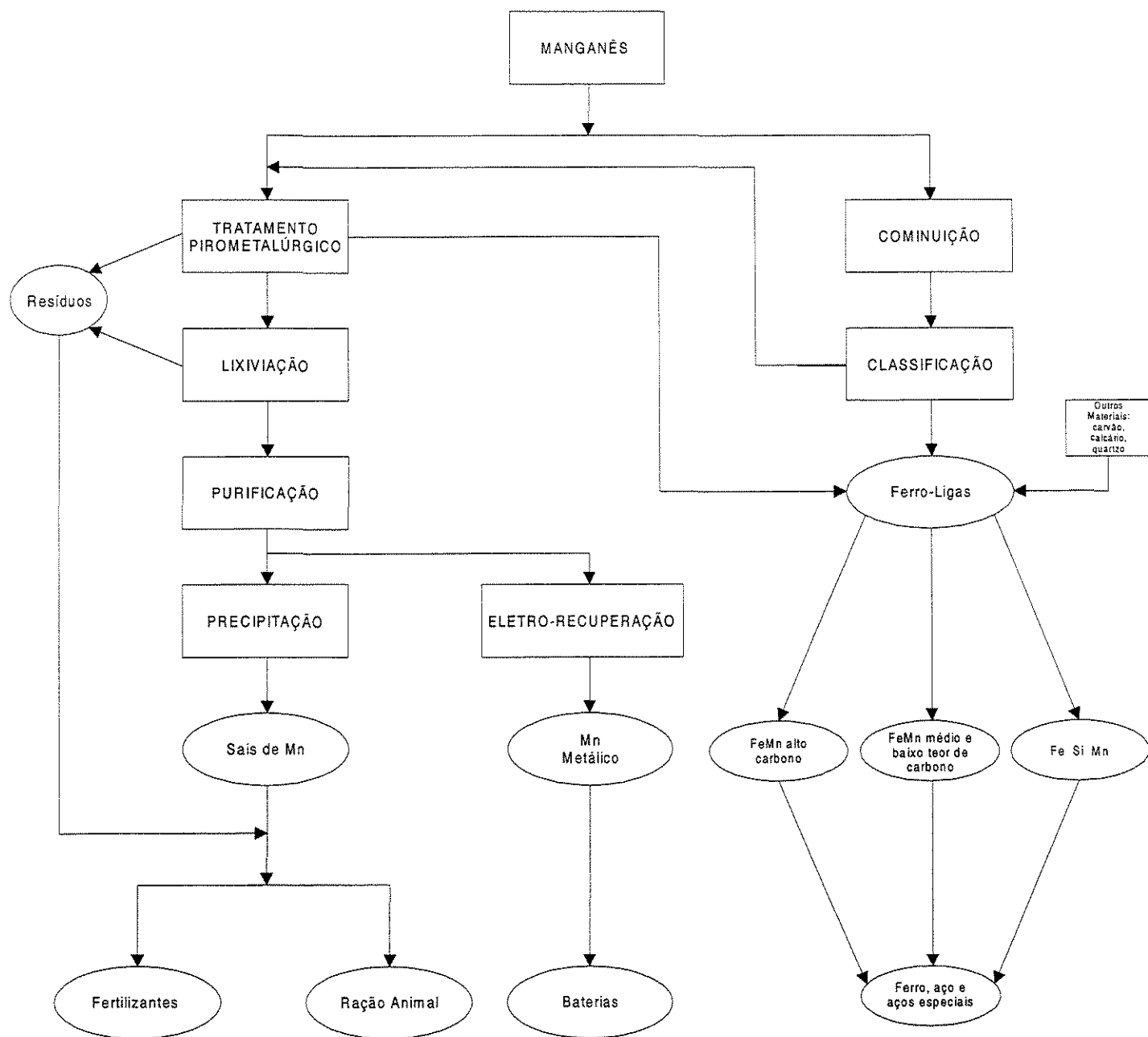
Assim, é muito provável que a indústria do manganês se concentre ainda mais e se integre verticalmente, passando a produzir ferro-ligas de alta qualidade e compostos químicos para um leque de aplicações.

Figura 2.2
Principais depósitos produtores de manganês do mundo



Fonte: Laznicka (1992)

Figura 2.3
Fluxograma geral da indústria de manganês



III- USOS DO MANGANÊS PARA A PRODUÇÃO DE LIGAS

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.

III.1- Funções do manganês

O manganês é usado na obtenção de gusa, ferro-ligas, aços e aços especiais devido às suas características físico-químicas, podendo atuar como dessulfurante, oxidante, desoxidante ou elemento de liga (Brasil, 1976).

a- Agente dessulfurante

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.

b- Agente oxidante

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.

c- Agente desoxidante

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 conseqüente escorificação de MnO. Esta prática, também vem sendo reduzida pela disponibilidade de agentes desoxidantes mais eficientes como as ligas de silício.

d- Elemento de liga

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 ferro-ligas contendo manganês vêm sendo crescentemente utilizados na purificação e refino do aço bem como na fabricação de aços especiais.

III.2- Características do manganês

O manganês é usado na forma de minério, sinter, ferro-ligas, escória ou sucata. Na forma de minério, em geral, é usado na produção de ferro-ligas, produto intermediário na sua utilização na siderurgia. Suas características dependem do processo produtivo utilizado, do porte das operações, do produto desejado e da combinação adequada das várias matérias-primas utilizadas.

a) Uso na forma de minério

Os minérios de manganês são classificados comercialmente segundo critérios empíricos baseados no conteúdo metálico de manganês, na relação Mn/Fe, componentes acessórios, granulometria e aplicação.

A nomenclatura adotada para uso na exportação (Resolução 70 de 1/07/71 do antigo Conselho Nacional de Comércio Exterior) previa para minérios de manganês para fins metalúrgicos 5 tipos calculados em base seca:

- minérios de manganês de teor especial ($Mn \geq 52\%$)
- minérios de manganês de alto teor (Mn entre 48 – 52%)
- minérios de manganês de teor médio (Mn entre 46 – 48%)
- minérios de manganês de baixo teor ($Mn < 46\%$)
- minério de ferro-manganês $Fe + Mn > 55\%$

$$Mn / Fe < 4$$

Na mesma época, as especificações do minério de manganês para serem adquiridos pelo estoque nacional americano previam quatro tipos de composições calculadas em base seca:

Tabela 3.1

Especificações do minério de manganês pelo estoque nacional americano (% em peso - base seca)

		Grau A	Grau B	Grau C	Grau D
Manganês (Mn)	Mínimo	48,00	48,00	46,00	44,00
Ferro (Fe)	Máximo	4,00	5,00	7,00	9,00
Alumina (Al_2O_3)	Máximo	6,00	7,00	7,00	8,00
Alumina+Sílica ($Al_2O_3+SiO_2$)	Máximo	9,00	11,00	12,00	15,00
Fósforo (P)	Máximo	0,05	0,10	0,15	0,20
Arsênio (As)	Máximo	0,05	0,08	0,20	0,35
Cobre+Chumbo+Estanho (Cu+Pb+Sn)	Máximo	0,20	0,30	0,30	0,30
Cromo (Cr)	Máxima	0,30	0,30	0,30	0,30

Fonte: US Department of Commerce (1971)

Da mesma maneira, vários consumidores (siderúrgicas e fabricantes de ferro-ligas) adotam especificações próprias em suas compras.

A Bethlehem Steel Co., por exemplo, utiliza os seguintes tipos de minérios em suas aquisições:

Tabela 3.2

Especificações do minério de manganês pela Bethlehem Steel Co. (% em peso - base seca)

		Alto teor	Médio teor
Manganês (Mn)	Mínimo	46-48	40
Ferro (Fe)	Máximo	8	6
Alumina+Sílica ($\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$)	Máximo	12	15
Fósforo (P)	Máximo	0,18	0,3
Cobre+Chumbo+Zinco (Cu+Pb+Zn)	Máximo	0,1	0,25
Cobre (Cu)		-	0,50
Relação Mn / Fe		6 a 7	6 a 7

Fonte: Brasil (1976)

A siderúrgica estatal do Paquistão em 1993 em uma licitação internacional para contrato de fornecimento por cinco anos exigia a seguinte especificação química:

Tabela 3.3

Especificações do minério de manganês por uma siderúrgica estatal do Paquistão (% em peso - base natural)

Manganês total (Mn)	Mínimo	30,00
Sílica (SiO_2)	Máximo	15,00
Alumina (Al_2O_3)	Máximo	10,00
Fósforo (P)	Máximo	0,18
Enxofre (S)	Máximo	0,06
Óxido de Titânio (TiO_2)	Máximo	0,50
Óxido de Sódio (Na_2O)	Máximo	0,50
Óxido de Potássio (K_2O)	Máximo	2,00
Umidade	Máximo	10,00
Perda ao fogo	Máximo	15,00
Outros (Zn, Pb, Cr, Cu, Sn, As)	Máximo	0,15

Fonte: Mining Journal (1993)

Preparação das matérias-primas

Minérios

O pré-aquecimento e a pré-redução podem ser aplicados a certos minérios de manganês para melhorar o rendimento da fusão e o balanço térmico, paralelamente contribuindo para aumentar a taxa de produção de capacidade instalada de fornos.

O pré-aquecimento e a pré-redução das matérias conduz a uma menor exigência de energia no forno e como consequência, a taxa de produção de liga é aumentada correspondentemente. O pré-aquecimento pode ser aplicado a muitos minérios de manganês, porém os minérios mais adequados para a pré-redução no processo, em forno rotativo, por exemplo, são aqueles mais compactos, tendo uma perda relativamente alta na ignição dos óxidos mais altos e permanecendo estável sem precipitação quando aquecido.

As matérias-primas para serem carregadas no forno devem estar dentro de uma faixa granulométrica pré-estabelecida e isenta de finos. O extremo superior da faixa granulométrica do minério de manganês dependerá principalmente do seu tempo de residência no forno e do seu grau de redução em função do tamanho do grão (Silveira, 1980).

O uso do manganês na forma de minério depende em grande parte da composição e das características da carga do forno. Nesse caso as especificações referentes à impurezas e elementos menores ficam em segundo plano em relação as características físicas do minério, relação Mn/Fe e granulometria. Essas características podem ser até certo ponto, compensadas pela composição da carga.

Coque, carvão vegetal

O limite superior do tamanho do grão de coque na carga deve ser aproximadamente 20mm, porque coque com maior tamanho conduz a uma baixa resistividade elétrica de carga, causando

uma penetração pouco profunda do eletrodo, ocasionando uma: marcha irregular do forno, insatisfatória transferência de calor do gás para a carga, alta temperatura do gás do topo e perdas elevadas de manganês no gás.

Coque com maior tamanho de grão ou de baixa reatividade não é consumido completamente quando passa através da zona de fusão, e acumulando-se sob os eletrodos provoca também uma penetração pouco profunda do eletrodo, com os efeitos adversos anteriormente citados.

A remoção dos finos de coque é necessária para melhorar seu rendimento e a porosidade da carga, e deve evitar que material algum abaixo de 6mm seja carregado no forno. Peneiramento em 10mm poderia ser utilizado, desde que o problema maior das condições de carga fosse a permeabilidade e não a resistividade elétrica, pois a remoção das partículas de 6 – 10mm, embora melhore em uma certa medida as condições do fluxo de gás, ela causa um grande decréscimo na resistividade elétrica da carga. Sugere-se portanto que na produção de ferro-manganês ou sílico-manganês se utilize coque na faixa granulométrica de 6 – 20mm.

Para carvão vegetal ou carvão de babaçu, pelas mesmas razões, sugere-se uma faixa granulométrica de 6 – 30mm. Aqui o limite superior é aumentado, para que não ocorra uma geração excessiva de finos durante a preparação dos carvões. O aumento do limite superior da faixa granulométrica é possível, devido ao fato de que tanto o carvão vegetal como o de babaçu possuem resistividades elétricas e reatividades mais elevadas que aquelas do coque, em termos de mesma faixa granulométrica (Silveira, 1980).

Fundentes

Com relação aos fundentes, quando adicionados sob a forma de carbonatos, seria desejável que eles estivessem em uma faixa estreita e de menor tamanho médio, uma vez que o tempo necessário para calcinar completamente uma partícula de carbonato é diretamente proporcional à sua granulometria. Como por exemplo, a figura 3.1 mostra o tempo requerido para calcinação

completa de uma partícula de carbonato, em dependência com a granulometria, para uma temperatura de 950°C, conforme original de Falconi (1974). Observa-se que uma partícula de 20mm levaria 2 horas, à 950°C, para ser calcinada completamente. Como nos fornos elétricos de redução, a reação fortemente endotérmica de regeneração de CO a partir de CO₂ dos carbonatos, somente ocorre em temperaturas superiores àquela da zona isotérmica, com consumo de carbono e energia o tamanho máximo das partículas, por exemplo, de dolomito deveria ser escolhido de tal forma que a calcinação completa do MgCO₃ pudesse ocorrer preferivelmente antes ou no máximo ainda dentro da zona isotérmica, portanto sem consumo extra de carbono ou energia. Tendo em vista os tempos de residência crítico para o caso de utilização de carvão vegetal, hipótese mais desfavorável, sugere-se uma faixa granulométrica de 12 – 19mm.

A correta granulometria dos materiais da carga é essencial para que ela apresente uma boa permeabilidade, a qual promove uma distribuição uniforme do gás por toda a seção transversal do forno, melhorando as condições de transferência do calor dos gases quentes para a carga, pré-aquecendo-a e pré reduzindo-a paralelamente. A melhor transferência ou troca de calor resulta em alto rendimento térmico do processo e baixo consumo específico de energia como consequência. A uniforme distribuição dos gases promove redução gasosa pelo monóxido de carbono dos óxidos mais altos para os mais baixos, a maioria delas sendo exotérmica, e podem ser detectadas pelo aumento de relação CO₂ /CO na composição do gás do topo. Por outro lado, ela também assegura a secagem da carga e a remoção da água combinada em uma região mais alta do forno, minimizando a formação do gás de água, o qual consome ambos, energia e carbono (Silveira, 1980).

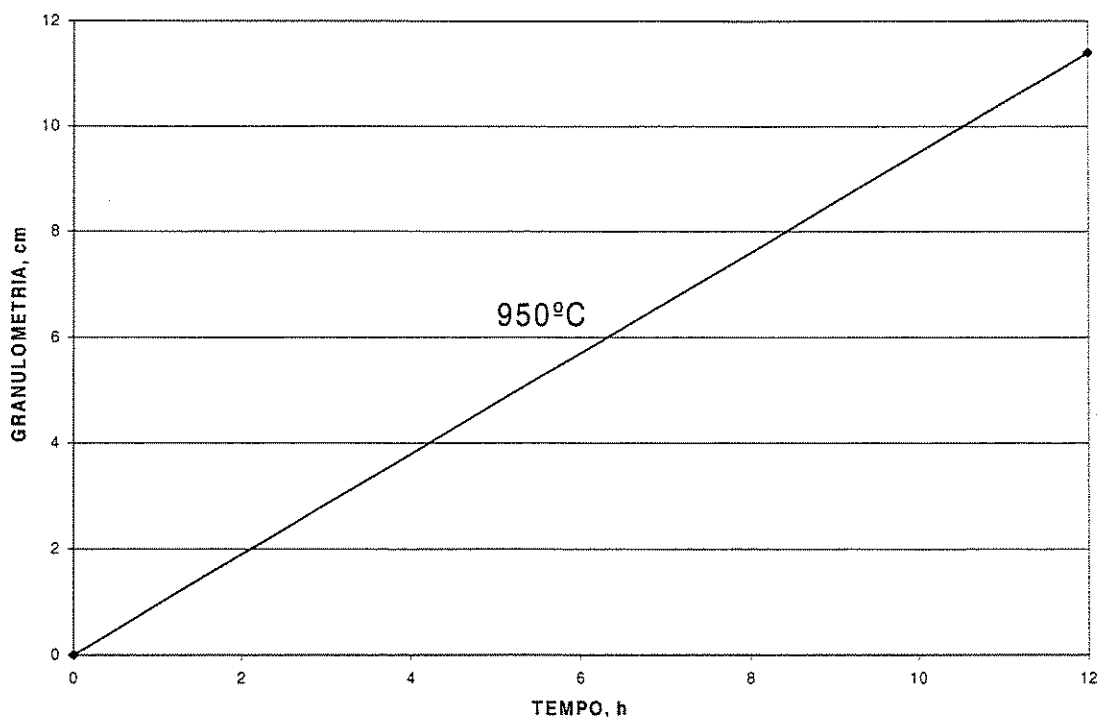


Figura 3.1 – Esquema do efeito de granulometria sobre a velocidade de calcinação na temperatura de 950°C, conforme original de Falconi (1974).

A eliminação dos finos da carga, abaixo dos limites inferiores das faixas indicadas, deve ser tão próxima quanto possível do forno, antes da dosagem de carga e logo após os silos de matérias-primas.

Conforme dito anteriormente, quanto menor for o tamanho das partículas dos finos, maior será seu efeito negativo sobre a porosidade da carga. Testes de permeabilidade provam que tamanhos de partículas de 1mm a pó tem efeito extremamente adverso, e tais finos são gerados pelas operações de embarque e manuseio. Finos de 1 a 3mm também afetam marcadamente a porosidade porém em uma extensão menor que os anteriores, enquanto partículas de 3 a 6mm tem pequeno efeito, desde que o limite superior da faixa seja adequadamente escolhido. Na prática, porém, partículas menores que 6mm não devem ser carregadas no forno em hipótese alguma, e este material de pó a 6mm devem ser considerados como finos verdadeiros e encaminhados a uma instalação de aglomeração, para que sejam adequadamente preparados antes de seu carregamento no forno.

b) Uso na forma de sinter

Os finos de minério de manganês devem ser sinterizados em painéis, ou em máquinas do tipo Dwight-Lloyd, para se tornarem matérias-primas que tenham boas propriedades físicas como constituintes de uma carga que se destine à fusão redutora em forno elétrico.

Nos últimos anos, quase todas as usinas que produzem ligas de manganês, por exemplo, no Japão, têm instalado uma pequena máquina para sinterizar de 8 a 18m² de áreas de grelha, ou uma capacidade de 200 a 500t por dia, para sinterização dos finos peneirados dos minérios lump.

A sinterização em uma usina desempenha os importantíssimos papéis de permitir uma preparação completa das matérias-primas pela britagem e peneiramento dos minérios, fundentes e redutores, além de aproveitar todos estes finos na fabricação de um produto de reconhecida qualidade para a carga do forno elétrico.

Na prática, uma produção de sinter de boa qualidade, isento de finos, especialmente em conjunção com outras matérias-primas peneiradas na carga, resulta em um baixo consumo específico de energia. Isto pode ser atribuído ao aumento da porosidade da carga e seus efeitos sobre a distribuição de gás, o que permite a obtenção de um rendimento térmico mais elevado, compensando com vantagens a perda de parte das reações exotérmicas que na sinterização tiveram lugar, quando da transformação de óxidos mais altos para óxidos mais baixos de manganês.

Embora as matérias-primas possam ter sido peneiradas no fornecedor, a formação de finos no embarque e transporte é inevitável. Portanto, é desejável remover tais finos pelo peneiramento na usina tão perto quanto possível do forno, antes da dosagem da carga.

Quando a instalação de sinterização não é disponível, alguns finos de minério podem ser utilizados na produção de sílico-manganês, onde a porosidade da carga é de menor importância devido à mais baixa taxa de geração de gás e à maior estabilidade do forno. Contudo, a sinterização é o meio mais recomendável para conseguir-se, simultaneamente, marcha regular do forno, ótimos resultados de operação e utilização total dos finos (Silveira, 1980).

Quanto menores forem as dimensões das partículas nos finos, maior será o seu efeito negativo na operação do forno. Por exemplo, finos com menos de 1 mm são mais prejudiciais que os de 2 mm, e um apreciável melhoramento na operação do forno resultaria da remoção de tais finos menores se isto pudesse ser feito sem obstrução das peneiras.

Por esta razão, não é praticável peneirar materiais estocados para menos que 6 mm, e segundo Hopper (1975), testes realizados em fornos elétricos têm mostrado que ocorre somente um pequeno melhoramento adicional, quando se remove da carga material menor que 12 mm. Concorde-se geralmente que os materiais menores que 6 mm são os verdadeiros finos, e o peneiramento devem então ser conduzido, para que não seja carregada nos fornos fração alguma menor que 6 mm.

c) Uso na forma de ferro-ligas

Os principais tipos de ferro-ligas de manganês, são os três seguintes:

c.1- Ferro-manganês

As ligas de ferro-manganês são classificadas segundo o seu teor de carbono, que varia de 0,75 a 7,5% em: ferro-manganês de alto teor de carbono (ferro-manganês standard), ferro-manganês de médio teor de carbono e ferro-manganês de baixo teor de carbono.

Ferro-manganês de alto teor de carbono age como desoxidante, dessulfurante e como introdutor de manganês nos aços e ferro fundidos de baixo teor de manganês.

O quadro 3.1 apresenta as especificações A 99-57 T de ferro-manganês standard, da ASTM (American Society for Testing Materials).

Quadro 3.1
Ferro-manganês standard (A 99-57 T – ASTM).

CONSTITUINTE	(%)
Mn	80 – 82
C	7,5 (max)
P	0,35 (max)
S	0,05 (max)
Si	1,20 (max)

Fonte: Brasil (1976)

Ferro-manganês de médio teor de carbono, é utilizado primordialmente como elemento de liga em aços de médio teor de manganês. Quanto menor for o teor de carbono especificado, maior é o custo de refino adicional de ferro-liga, obtido por redução.

O quadro 3.2 reproduz os três tipos de ferro-manganês de médio teor de carbono (ASTM – A 99-57 T).

Quadro 3.2
Tipos de ferro-manganês de médio teor de carbono
(ASTM A 99-57 T)

CONSTITUINTE	TIPO A (%)	TIPO B (%)	TIPO C (%)
Mn	80 – 85	80 – 85	80 – 85
C (max)	*	*	*
P (max)	0,35	0,35	0,35
S (max)	0,05	0,05	0,05
Si (max)	1,20	1,50	2,50

* Existem quatro sub-classes para os teores máximos de Carbono: 1) 3,0%, 2) 2,0%, 3) 1,5%, 4) 1,0%

Fonte: Brasil (1976)

Ferro-manganês de baixo teor de carbono, usados como agente de adição para aço de muito baixo teor de carbono e em todas as ligas que exijam baixo teor deste elemento, inclusive as não ferrosas que toleram certo teor de Fe (quadro 3.3).

Quadro 3.3
Tipos de ferro-manganês de baixo teor de carbono
(ASTM A 99-57 T)

CONSTITUINTE	TIPO A (%)	TIPO B (%)
Mn	80 – 85	80 – 85
C	*	0,75 (max)
P	0,35 (max)	0,35 (max)
S	0,05 (max)	0,05 (max)
Si	1,20 (max)	7,60 (max)

* Para alguns autores, o tipo A, de acordo com as suas especificações, pode ser obtido com os seguintes teores máximos de Carbono: 0,75%, 0,50%, 0,30%, 0,15% e 0,10%.

Fonte: Brasil (1976)

No Brasil a EB/259/78 da ABNT fixa as condições exigíveis de três tipos e sete classes de ferro-manganês:

Tabela 3.4
Classificação da liga ferro-manganês

Tipos de ferro-manganês	Classes de ferro-manganês
Alto Carbono	FeMn-A1
	FeMn- A2
	FeMn- A3
Médio Carbono	FeMn- M1
	FeMn- M2
Baixo Carbono	FeMn- B1
	FeMn- B2

Nota: A designação FeMn indica o símbolo químico de ferro e manganês, as letras A, M e B indicam respectivamente alto, médio e baixo teor de carbono e os números indicam as classes.

Fonte: Associação Brasileira de Normas Técnicas (EB-259/1978)

Tabela 3.5**Composição química do ferro-manganês**

Elementos	FeMn-A1	FeMn-A2	FeMn-A3	FeMn-M1	FeMn-M2	FeMn-B1	FeMn-B2
Manganês %	78,1-82,0	74,1-78,0	70,0-74,0	80,1-85,0	75,0-80,0	80,0-85,0	80,0-85,0
Carbono Máx %	7,5	7,5	7,5	1,5	2,0	1,0	0,10
Silício Máx %	1,5	2,0	3,0	1,5	2,0	2,0	4,0
Fósforo Máx %	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,30
Enxofre Máx %	0,04	0,04	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03

Fonte: Associação Brasileira de Normas Técnicas (EB-259/1978)

c.2- Spiegeleisen:

É um produto de alto forno rico em manganês (16 a 28%) e alto teor de carbono. Seu nome é devido ao fato de o carboneto de manganês e ferro contido em grande quantidade, formar grandes e delgadas placas, freqüentemente, com mais de 3/8 de polegada de diâmetro que brilham como espelho nas faces fraturadas do lingote. É utilizado como dessulfurante e desoxidante.

O quadro abaixo reproduz as composições do Spiegeleisen conforme ficou estabelecido pela ASTM A 98 – 50 T.

Quadro 3.4**Tipos de Spiegeleisen****(ASTM A 98-50 T)**

CONSTITUINTE	TIPO A (%)	TIPO B (%)	TIPO C (%)
Mn	16 – 19	19 – 21	25 – 26
C Max.	6,50	6,50	6,50
P Max.	0,25	0,25	0,25
S	0,05	0,05	0,05
Si	*	*	*

* O conteúdo de silício pode ser obtido em qualquer um dos tipos dentro das seguintes faixas: 1,0% max, 1,0 a 2,0%, 2,0 a 3,0% e 3,5 a 4,5%.

Fonte: Brasil (1976)

c.3- Sílico-manganês

É empregado quando se deseja tanto o silício como o manganês na composição de aço, ou caso não exista realmente nenhuma restrição quanto ao seu emprego no refino, usualmente recorre-se ao sílico-manganês (quadro 3.5).

Quadro 3.5

Tipos de ferro- sílico – manganês

CONSTITUINTE	TIPO A (%)	TIPO B (%)	TIPO C (%)	TIPO D (%)
Mn	65 – 70	65 – 70	65 – 70	65 – 70
Si	20 – 25	16 – 20	14 – 18	12 – 14
C/max	1,0	2,0	2,5	3,0

Fonte: Brasil (1976)

A composição química do minério de manganês ou da mistura de minérios irá em larga medida determinar a qualidade do ferro-manganês, o volume da escória, composição da escória e a subsequente utilização da escória, e conseqüentemente, a eficiência da produção dos fornos.

A natureza física dos materiais da carga com relação a granulometria e conteúdo de finos, tem um significativo efeito sobre as condições de operação de rendimento do forno elétrico, especialmente na fabricação de ferro-manganês standard. Os finos baixam marcadamente a porosidade ou permeabilidade da carga, causando uma inadequada distribuição dos gases, perda elevada nos gases e poeiras, bem como formação de crostas ou pontes de carga, as quais podem resultar em sérias erupções e explosões durante a produção de ferro-manganês standard. Este aspecto torna-se cada vez mais importante com a tendência de aumento de capacidade dos fornos, os quais são muito mais sensíveis aos finos na carga que as unidades menores (Silveira, 1980).

d) Uso na forma de escória ou sucata (refundidos)

Refundidos são materiais contendo manganês ou matérias de carga que podem ser recuperados pela recirculação ou inclusão na carga do forno. Exemplos de refundidos são os

finos da liga gerados na britagem, peneiramento e manuseio dos produtos, misturas de metal e escória das colheres e canais de vazamento, mistura de matérias-primas entornadas e de limpeza de usina e materiais obtidos do esvaziamento de um forno para substituição ou reparo de revestimento.

Finos de ligas devem ser recirculados, ou retornados na carga para o forno, ou fornos usados para o mesmo produto, e devem ser incluídos como uma porção constante de peso de carga. Tal porção, relativamente pequena quando continuamente carregada, não afeta a operação do forno adversamente, especialmente se os demais materiais da carga estão isentos de finos.

Outros materiais refundidos de composição heterogênea e granulação fina, podem tender a afetar negativamente a operação do forno de ferro-manganês e, neste caso, na hipótese em que não haja interesse maior em descartá-los, deve-se dirigí-los para o forno de sílico-manganês, menos sensível a variações pouco importantes do estado químico ou físico da carga. O carregamento deveria então ser procedido na base de pequenas porções de peso constante por carga.

No processo de duplo estágio para a produção de ferro-manganês alto carbono, destinados a minérios de baixa relação manganês para ferro ou alto em fósforo, em um primeiro forno são carregados minérios de manganês, fundentes e agente redutor para eliminação do ferro e do fósforo sob a forma metálica e obtenção simultânea de uma escória com elevado teor de manganês e baixo teor de ferro. Esta escória, após tratamento adequado, pode ser carregada em mistura com o minério original em um segundo forno, para a produção de ligas de manganês de alto teor de manganês.

No processo de simples estágio para a produção de ferro-manganês alto carbono, destinado a minérios ou mistura de minérios com adequada relação manganês/ferro, duas possibilidades ocorrem:

- i. o processo de escória pobre ou de escória descartada, onde o teor de manganês da escória é baixo, o qual somente é utilizado em circunstâncias especiais;
- ii. o processo de escória rica, onde o teor de manganês da escória é elevado e pode variar em uma faixa de 25 a 35%. Esta escória após ser convenientemente preparada, é utilizada como principal material na carga de fabricação de ferro-sílico-manganês. Este processo conjugando a produção de ferro-manganês e escória rica em manganês, com a produção de sílico-manganês é mais amplamente adotado nos diversos países produtores, por razões econômicas (Silveira, 1980).

Para a produção de ferro-manganês médio e baixo carbono, a qual é realizada pelo processo sílico térmico, o minério deve ter alto teor em manganês, com alta relação manganês para ferro e baixo conteúdo de sílica, que evita a excessiva formação de escória e alto consumo de fundentes. A formação de menor quantidade de escória resulta em baixo consumo específico de energia, altas taxas de recuperação de manganês e maior produtividade. Contudo, um alto conteúdo de alumina no minério é benéfico na posterior utilização da escória para produção de sílico-manganês, uma vez que a escória de ferro-manganês baixo carbono tem relativamente baixo conteúdo de alumina. Isto é particularmente importante, quando a carga para a produção de sílico-manganês inclui uma grande proporção de escória de ligas de baixo carbono, ou uma escória de ligas de alto carbono contendo insuficiente alumina. A alumina aumenta a temperatura de fusão da escória e a temperatura da fusão redutora do forno, o que é necessário para a produção de ferro-manganês baixo carbono.

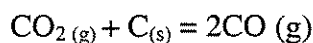
Com a crescente demanda de sílico-manganês para produção de aço nos últimos anos, geralmente não há dificuldades em utilizar a produção total de escória de ferro-manganês na fabricação de sílico-manganês.

Para a produção de sílico-manganês pela prática normal de fusão redutora, com uma carga de escória misturada com minério, o minério de manganês pode ter relativamente alto ferro, que é compensado pelo fato da escória da produção de ferro-manganês, a ser utilizada, ter uma relação manganês para ferro muito alta. Minérios de manganês silicosos podem ser usados, porque um alto conteúdo de sílica reduz o consumo de quartzo necessário à introdução de sílica na liga. Entretanto, a sílica deve estar presente na forma de sílica livre e não combinada com o manganês, porque silicatos no minério, como na escória são difíceis de reduzir.

Minérios de manganês em menores tamanhos médios na faixa de 3-9mm são disponíveis em alguns fornecedores de minérios de manganês, e podem ser usados satisfatoriamente na fabricação de ferro-sílico-manganês. Tais minérios intermediários resultam do tratamento e beneficiamento de minérios lump na mineração. A inclusão de escória de ferro-manganês na carga também aumenta a sua porosidade e sua resistividade elétrica.

Para conseguir-se uma composição adequada para a escória na produção de ferro-manganês e sílico-manganês, adiciona-se à carga calcário ou dolomito. Estas matérias-primas devem possuir alto conteúdo de cal e magnésio e baixo conteúdo, evidentemente em sílica. Dolomito quando disponível a custo baixo, é geralmente preferível ao calcário pelas razões seguintes:

- o carbonato de magnésio calcina-se em zonas de temperaturas mais baixas no forno, cerca de 500°C, e não consome, por este motivo, energia para a reação de decomposição;
- a reação de decomposição do carbonato de magnésia não provoca consumo extra de energia ou Carbono por efeito de reação de regeneração do CO;



a qual somente tem lugar em torno de 800°C para o carvão vegetal e em temperaturas maiores para outros tipos de redutores;

- a magnésia dentro de certos limites tende a aumentar a fluidez da escória.

As escórias com alto teor de manganês para subsequente utilização devem ser fundidas maciças, ou preferivelmente fundidas em camadas com aproximadamente 75mm de espessura. Isto resulta em um mínimo de britagem e geração de finos, quando a escória está sendo preparada para a carga. Sugere-se que estas escórias devam ser carregadas nas faixas de 15 – 45mm para ferro-manganês alto carbono e 6 – 30mm para sílico-manganês, sendo os finos dirigidos para a sinterização (Silveira, 1980).

III.3- Comércio

Como o minério de manganês é a matéria-prima fundamental nos processos de produção das ligas de manganês, a escolha do minério ou da mistura de minérios deve ser cuidadosamente conduzida. Minérios de manganês são disponíveis de várias fontes e com diversos conteúdos de manganês, ferro, sílica, alumina, cal, magnésia, fósforo e outras impurezas, seus preços variando de acordo com o seu teor e qualidade.

Como exemplo, as equações abaixo estabelecidas, dão uma indicação do preço de minério de manganês como função de sua qualidade de produção de sílico-manganês e ferro-manganês standard, entregue em New Orleans:

i. Sílico-manganês

P=Preço do minério, US\$/t

$$P = 0,05064 + [1,67093(\%Mn) + 0,41927(\%SiO_2) + 2,15799(\%MgO) + 2,37697(\%CaO)] - [0,01950(\%H_2O) + 1,66494(\%Fe) + 0,35254(\%Al_2O_3) + 1,12317(\%BaO)]$$

Exemplo: Minério A

Mn- 46,50%	SiO ₂ - 2,00%	MgO- 0,10%	CaO- 0,20%
H ₂ O- 3,80%	Fe- 11,50%	Al ₂ O ₃ - 1,80%	BaO- 1,50%

$$P = 0,05064 + [1,67093 \times 46,50 + 0,41927 \times 2 + 2,15799 \times 0,10 + 2,37697 \times 0,20] - [0,01950 \times 3,8 + 1,66494 \times 11,5 + 0,35254 \times 1,80 + 1,12317 \times 1,50]$$

$$P = 57,77 \text{ US\$/t}$$

ii. Ferro-manganês

P=Preço do minério, US\$/t

$$P = 0,06441 + [2,48577(\%Mn) + 4,45139(\%CaO)] - [0,03218(\%H_2O) + 1,76000(\%Fe) + 3,67479(\%SiO_2) + 4,69935(\%Al_2O_3) + 1,82072(\%MgO) + 1,0676(\%BaO)]$$

Exemplo: Minério B

Mn- 48,00%	CaO- 0,20%	H ₂ O- 1,80%	Fe - 4,00%
SiO ₂ - 6,20%	Al ₂ O ₃ - 4,40%	MgO- 0,15%	BaO- 2,00%

$$P = 0,06441 + [2,48577 \times 48,0 + 4,45139 \times 0,2] - [0,03218 \times 1,8 + 1,76000 \times 4,0 + 3,67479 \times 6,20 + 4,69935 \times 4,4 + 1,82072 \times 0,15 + 1,0676 \times 2,0]$$

$$P = 68,20 \text{ US\$/t}$$

Nota: Fórmula aplicada para minérios com relação Mn/Fe > 6 e teor de Mn > 40%.

Fonte: Silveira (1980)

Conforme se pode verificar, aqueles compostos que são prejudiciais aos processos vêm sempre precedidos do sinal menos e obviamente, aqueles que trazem benefícios, com o sinal mais.

A mistura de minérios é desejável e necessária, se a relação de manganês para ferro requerida para a produção de uma qualidade específica de liga não pode ser obtida com um só

tipo de minério, bem como adequadas composições e volumes de escória. Nesta linha, minérios de alto teor e de elevado custo seriam misturados com minérios de baixo teor e de custo menor, com vantagens econômicas.

Para a produção de ferro-manganês alto carbono, os minérios ou misturas de minérios devem conter, em adição à relação de manganês para ferro requerida, suficiente sílica para formar escória com óxido de manganês e outras bases, e suficiente alumina para assegurar uma produção eficiente de escória para ser utilizada na produção de sílico-manganês. Fósforo, arsênio, e outras impurezas que entram no metal devem ser baixas o suficiente para que os limites especificados da liga não sejam excedidos. Para Hopper (1975) a forma no qual o manganês ocorre no minério é de alguma importância, ou seja, é desejável que o manganês deva estar presente principalmente como dióxido, sendo apontada como vantagem neste caso a redução exotérmica para os estados de oxidação mais baixos, até atingir o monóxido de manganês. Esta redução é exotérmica com ambos, carbono e monóxido de carbono, particularmente o último, e o calor formado pelas reações é conservado no forno e transferido para a carga, para ajudar a promover a fusão redutora, reduzindo portanto, a quantidade de energia elétrica requerida por tonelada de liga.

A tabela 3.6 mostra exemplos da composição química típica dos minérios de manganês correspondentes as maiores reservas atualmente existentes no Brasil.

Tabela 3.6
Composições típicas de minérios de manganês brasileiros correspondentes às
maiores reservas existentes, em %.

TIPO	Mn	Fe	Relação Mn/Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	P	H ₂ O	Na ₂ O
1. Urucum MS	46,50	11,50	4,04	2,00	1,80	0,20	0,10	0,18	3,80	0,35
2. Morro da Mina (MG)										
i. Carbonático calcinado	40,00	3,00	13,30	21,00	7,00	5,00	4,00	n.d.	n.d.	n.d.
ii. Carbonático não calcinado	30,00	2,50	12,00	18,00	6,00	4,00	3,00	n.d.	n.d.	n.d.
3. Maraú (BA)	37,00	6,00	6,16	7,50	11,00	n.d.	n.d.	0,07	n.d.	n.d.
4. Azul (PA)	43,00	6,00	7,16	5,00	12,80	0,20	0,12	0,07	1,60	n.d.
5. S.J. Aliança (GO)	48,00	4,00	12,00	6,20	4,40	n.d.	n.d.	0,15	n.d.	n.d.

Fonte: Silveira (1980)

Verifica-se por esta tabela, que no Brasil existe apenas uma reserva localizada próxima de centros consumidores, a de minério tipo carbonático do Morro da Mina em Conselheiro Lafaiete, que presta-se unicamente para a produção de ferro-sílico-manganês, tendo em vista seu alto teor de sílica, 0,5 a 0,6 por unidade de manganês, quando se pensa em utilizá-lo sem mistura na carga metálica dos fornos. O seu emprego econômico na produção de ferro-manganês standard estaria limitado a pequenas proporções em mistura com minérios de manganês de alto teor e baixo conteúdo em sílica, todos eles disponíveis em depósitos geograficamente distantes.

Os minérios de Maráu e Azul possuem teores bastantes elevados de alumina e cuidados especiais devem ser adotados no cálculo de carga para que sua escória relativamente fusível e fluída seja obtida, sem perdas maiores de manganês nesta escória, pois caso contrário, ter-se-ia dificuldades em obter-se um conteúdo de manganês dentro das especificações requeridas, para ligas de alto teor em manganês. A recirculação das escórias de ferro-manganês produzidas com estes minérios, na produção de sílico-manganês, conduziria à teores de alumina bastante elevados nestas últimas. A relação sílica para unidade de manganês no minério de Maráu, cerca de 0,20, torna-o mais apropriado para a produção de sílico-manganês.

O minério de Goiás, com alta relação manganês para ferro, possui as vantagens de maior teor de manganês e menor teor de alumina, podendo ser empregado para produção de ferro-manganês standard.

Finalmente, o minério de Urucum, com baixíssimos teores de sílica e alumina, possui para a produção das ligas de manganês o inconveniente de possuir uma baixa relação de manganês para ferro, necessitando por isto, ser blendado com pequena proporção de minérios de mais alta relação manganês para ferro ou com escórias de alto teor de manganês e baixo ferro, produzidas a partir do próprio minério, conforme a tecnologia para ele desenvolvida pelo CETEC – Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais e Fermat – Cia Matogrossense de Ferro-Ligas. Devido ao seu baixo conteúdo de canga e portanto, dos baixos volumes de escórias que ele gera, o emprego do minério de Urucum na produção de ferro-manganês alto carbono, possibilita a

obtenção de taxas altíssimas de recuperação de manganês e baixos consumos específicos de energia, com alta taxa de produtividade dos fornos.

A presença de álcalis na operação de forno elétrico de redução durante a produção das ligas de manganês, devido a inexistência de nitrogênio em maior extensão, não apresenta problemas e são eliminados sob a forma de carbonatos via gás ou silicatos via escória, dependendo das condições operacionais adotadas. Quando eliminado via gás, o papel desempenhado pelos álcalis durante o processo é praticamente nenhum, porém ocorre nesta hipótese, a possibilidade de sua recuperação das poeiras ou água de lavagem do gás como um sub-produto de valioso valor industrial. Quando eliminado via escória, os óxidos alcalinos desempenham um papel de base forte na escória, podendo inclusive contribuir para torná-la mais fluida (Haralyi, 1972).

Em adição ao minério, o agente redutor deve preencher as seguintes exigências: alta porcentagem de carbono fixo, baixo conteúdo em cinzas e possuir alta reatividade.

No Brasil, preenchem principalmente estas condições o carvão vegetal, o carvão de babaçu e em menor extensão o coque de gás ou metalúrgico, estes dois últimos em faixas granulométricas estreitas e de menor tamanho médio. O baixo conteúdo de cinza é desejável com a finalidade de evitar-se uma formação excessiva de escória, a qual baixa a taxa de recuperação do manganês e aumenta o consumo específico de energia, afetando negativamente a produtividade.

Para a marcha regular do forno, as propriedades físicas das matérias-primas são importantes ou provavelmente mais importantes que suas propriedades químicas. Por exemplo, o uso de matérias-primas de alto teor com elevado conteúdo de finos resultará em insatisfatórias condições de operação do forno. As matérias-primas devem portanto serem adquiridas em baixo conteúdo de fino, e em granulação tão próxima quanto possível daquela requerida pela carga, para minimizar a geração de finos, quando tratamentos ulteriores são necessários.

Os minérios devem ter suficiente resistência para evitar a formação excessiva de finos durante as operações de embarque e manuseio.

Outra fonte de finos é a crepitação de alguns minérios pelo aquecimento e choque térmico após sua entrada no forno. Os minérios devem possuir a propriedade de estabilidade térmica, a qual pode ser testada em ensaios de laboratório. A crepitação geralmente resulta de um alto conteúdo de água combinada no minério. Para a produção de ferro-manganês é prática comum utilizar mistura de dois ou mais minérios cujas propriedades se completam, permitindo a obtenção da liga e escória nas composições desejadas, com baixo volume de escória por tonelada de liga (Silveira, 1980).

A adequada estocagem das matérias-primas resulta em melhores condições de operação do forno, uniformidade de composição da liga e da escória e mais baixos custos de produção. Como as matérias-primas têm uma participação importante nos custos de produção de liga, elas devem ser estocadas sobre pisos pavimentados para assegurar seu consumo sem perdas e sem contaminação. Os materiais devem também ser estocados separadamente, em pilhas de homogeneização, conforme as técnicas conhecidas de empilhamento Chevron, associação de Chevrons ou pilhas paralelas.

O agente redutor, particularmente o carvão vegetal ou carvão de babaçu, altamente higroscópicos, devem ser estocados em áreas cobertas, ensacadas ou em pilhas.

As ligas de ferro – manganês e ferro – sílico - manganês, são as principais negociadas no mercado. Não existe uma padronização de faixas granulométricas no mercado e cada empresa tem sua faixa específica. Geralmente os maiores volumes de liga são negociadas nas seguintes faixas:

- 10 – 50 mm
- 10 – 60 mm

- 25 – 75 mm
- 40 – 125 mm

Tabela 3.7

Principais países importadores das ligas de ferro-mangânês (t)

	1991	1992	1993	1994	1995
Reino Unido	31.717	35.160	93.758	119.141	138.783
Bélgica-Luxemburgo	64.373	53.594	57.239	54.021	-
França	78.707	44.033	40.192	38.803	-
Alemanha	130.868	130.186	112.232	163.597	198.260
Espanha	19.462	24.840	23.277	29.244	-
Itália	77.901	91.461	66.293	68.252	-
Turquia	30.099	40.187	24.988	37.455	-
Canadá	46.087	49.920	61.322	67.500	52.877
Estados Unidos	314.764	306.163	345.366	335.801	314.553
Coreia	9046	26.630	32.595	23.747	-
Japão	32.563	25.525	55.377	85.703	-
Taiwan	19.348	29.411	47.169	37.306	39.274

Fonte: World Mineral Statistics (1996)

Tabela 3.8

Principais países importadores das ligas de ferro-sílico-mangânês (t)

	1991	1992	1993	1994	1995
Reino Unido	31.156	32.297	35.046	32.051	41.555
Bélgica-Luxemburgo	46.312	45.400	49.027	47.909	-
França	60.285	48.550	31.380	33.717	-
Alemanha	129.579	140.259	112.302	133.487	134.868
Espanha	31.231	33.601	35.353	36.414	-
Itália	73.414	85.781	76.591	89.874	-
Turquia	49.750	61.041	72.943	89.472	103.832
Canadá	15.525	24.137	38.905	34.005	41.494
Estados Unidos	260.317	257.577	316.091	279.661	302.486
Coreia	9.424	16.657	39.099	60.511	-
Japão	241.271	193.746	210.900	204.342	-
Taiwan	31.272	42.222	42.802	43.564	64.962

Fonte: World Mineral Statistics (1996)

A relação entre os preços do minério, ferro-manganês alto carbono, ferro-sílico-manganês, ferro-manganês médio carbono e manganês metálico é a seguinte fazendo o preço da unidade de t igual a 1:

1991 - 1 : 2,0 : 1,8 : 3,2 : 6,2
 1992 - 1 : 2,0 : 1,8 : 3,5 : 7,1
 1994 - 1 : 2,5 : 2,5 : 4,3 : 9,6
 1996 - 1 : 2,6 : 2,3 : 4,6 : 9,9
 1997 - 1 : 2,5 : 2,6 : 3,9 : 10

Fonte: Jones (vários anos)

Os preços correntes nos últimos meses foram os seguintes para ferro-manganês com 75%-76% de Mn em US\$/t, segundo cotação de Londres:

09 Jul 97 ____ 550,00 - 550,00
 30 Out 97 ____ 550,00 - 570,00
 05 Jan 98 ____ 460,00 - 490,00
 01 Abr 98 ____ 460,00 - 490,00
 25 Jun 98 ____ 450,00 - 480,00
 01 Out 98 ____ 430,00 - 460,00
 22 Dez 98 ____ 420,00 - 430,00
 25 Mar 99 ____ 420,00 - 430,00

Fonte: Gazeta Mercantil (vários números)

Para o manganês metálico com 99,7% de pureza a mesma fonte indicava as seguintes cotações em £t:

09 Jul 97 ____ 1.275,00 - 1.300,00
 30 Out 97 ____ 1.230,00 - 1.300,00
 05 Jan 98 ____ 1.100,00 - 1.200,00
 01 Abr 98 ____ 1.200,00 - 1.300,00
 25 Jun 98 ____ 1.150,00 - 1.225,00
 01 Out 98 ____ 1.090,00 - 1.150,00
 22 Dez 98 ____ 1.070,00 - 1.130,00
 25 Mar 99 ____ 1.080,00 - 1.140,00

Fonte: Gazeta Mercantil (vários números)

No Brasil, o preço informado pela Ferro-Ligas Maringá em 1998 foi em US\$/t:

Ferro-manganês alto carbono _ 450,00
 Ferro-sílico-manganês _ 650,00

IV – USOS DO MANGANÊS PARA A PRODUÇÃO DE PILHAS

Uma pilha ou bateria é basicamente um produto que armazena energia, liberando-a quando uma corrente elétrica é requerida. Alessandro Volta fez a primeira pilha em 1798. Serviu como o primeiro exemplo de princípio eletroquímico (eletricidade desenvolvida pela ação química), ainda válido, e o tornou famoso. O Volt como unidade de pressão elétrica, foi assim chamado, para homenageá-lo. A pilha galvânica úmida desenvolvida pelo engenheiro francês, Georges Lionel Leclanché em 1860, forma a base técnica da indústria moderna de pilha seca. É creditado ao Dr. Carl Gassner a invenção da primeira pilha seca em 1888 (chamada pilha seca porque os líquidos usados eram substituídos por uma pasta eletrolítica) (Weiss, 1977).

IV.1- Funções do manganês

O manganês é usado na produção de pilhas na forma de dióxido (MnO_2). A principal função do dióxido de manganês em pilha seca é atuar como despolarizador. Funciona como um limpador, para remover aqueles produtos associados com a geração de energia elétrica de uma solução eletrolítica, cuja permanência impediria novo fluxo elétrico. O desempenho da pilha seca comercial é, assim, governado em grande medida pelas características despolarizantes do dióxido de manganês usado (Weiss, 1977).

A geração de eletricidade por um sistema de pilhas requer que os seus eletrodos – anodo e catodo – sejam umedecidos com uma solução aquosa. Durante a descarga, o gás hidrogênio é gerado por um daqueles eletrodos e, a menos que removido, um filme de gás, revestirá o eletrodo, prevenindo qualquer umedecimento pela solução aquosa, e desse modo, impedindo geração elétrica adicional. A função do dióxido de manganês é reagir com o gás hidrogênio, oxidando-o para formar água, e desse modo, manter a superfície do eletrodo umedecida. A porcentagem de gás removido, é determinado pela reatividade do dióxido de manganês, e conseqüentemente pelo tipo de manganês usado (Weiss, 1977).

O princípio fundamental de operação da bateria é que o metal zinco no anodo, é consumido por oxidação, usando uma parte do oxigênio no catodo de dióxido de manganês, para fornecer eletricidade. Quando o zinco queima, somente calor e chama são produzidos, mas quando o zinco é oxidado na bateria, a energia é produzida como eletricidade (Weiss, 1977).

Existem 3 tipos principais de pilhas:

a – Pilhas Leclanché

A moderna e convencional pilha Leclanché (frequentemente chamada de bateria zinco-carbono, por causa da haste de carbono coletor no centro da bobina de MnO_2) sofreu uma grande evolução, desde a sua invenção em 1860. A haste de zinco tem sido substituída por uma lata de zinco, a qual serve como um recipiente em adição as suas funções eletroquímicas como anodo; coque pulverizado tem sido substituído por acetileno preto na mistura do catodo; substâncias inorgânicas têm sido substituídas por carboidratos ou seus derivados, como farinha de trigo e amido de milho, como agentes colóides para imobilização da solução eletrolítica; a solução aquosa do cloreto de amônio (sal amoníaco) tem sido substituída por uma pasta, consistindo de amônio e cloreto de zinco e os agentes colóides. O dióxido de manganês agindo como um despolarizador, não tem sido substituído, somente aperfeiçoado.

O decisivo avanço para a fonte de energia portátil moderna, foi indubitavelmente, o resultado da combinação de anodo e o recipiente de pilha (lata de zinco), e a gelatinização do eletrólito.

O termo pilha seca é um termo impróprio, desde que a geração de eletricidade por um sistema de pilhas, requer que os eletrodos da pilha sejam umedecidos com uma solução de eletrólito.

Hoje, muitos produtores de baterias Leclanché, salientam um mais alto conteúdo de cloreto de zinco com baixa quantidade de cloreto de amônio. Isto parece dar uma vida mais longa para a pilha. É usualmente referida como uma pilha de cloreto de zinco (melhor que zinco – carbono) (Weiss, 1977).

b- Pilha alcalina Zn - MnO₂

A primeira descrição de pilha alcalina MnO₂ foi patente do alemão G. Leuchs, em 1882, e a primeira pilha seca do tipo MnO₂ alcalina foi patenteada em 1912 por E. Achenbach. Em 1952 a primeira pilha comercial alcalina Zinco-MnO₂ foi resultado do trabalho pioneiro de W.S. Herbert da Ray – O – Vac. Este sistema é chamado de pilha coroa.

Os elétrons são fisicamente invertidos quando comparados com a pilha seca convencional. O catodo MnO₂/C é pressionado contra a parede interna de um recipiente de aço, e o anodo é feito do pó de zinco. Hidróxido de potássio serve como eletrólito. Este sistema desenvolvido consideravelmente há mais de 40 anos, usando um eletrólito altamente condutivo, aglutinantes adicionais, materiais condutivos na mistura de MnO₂, e anodos de pó de zinco de alta porosidade pode fornecer correntes mais altas, e ainda, providenciar mais capacidade ampère-hora do que o sistema Leclanché.

O período de 1960 – 1970, chamado a idade moderna da pilha alcalina MnO₂, trouxe um grande número de inovações e melhorias.

A pilha alcalina Zinco – MnO₂ começou como um pilha primária, não podiam ser recarregadas e tinham uma vida útil restrita. Em anos recentes a recarregabilidade da pilha alcalina Zinco – MnO₂ tem sido desenvolvida para uma duração tal que, como bateria secundária tem sido comercializada economicamente. Basicamente, a pilha alcalina Zinco – MnO₂ difere das baterias Leclanché, no eletrólito altamente alcalino que é usado. Os princípios básicos são um catodo de MnO₂ de alta densidade em conjunção com o aço, que pode servir como um coletor de corrente de catodo, com um anodo de zinco, com uma grande área de superfície em

contato com o eletrólito. Estas características, unidas com o uso de uma alta condutividade e eletrólito de hidróxido de potássio, dão as pilhas alcalinas de baixa resistência e impedância, e sob certas condições, mais de dez vezes o serviço de pilhas padrões. As pilhas alcalinas Zinco – MnO_2 , são usadas nas indústrias de comunicação, aplicações nos elementos de aquecedores, transistores de rádios e aparelhos de barbear elétricos (Weiss, 1977).

O dióxido de manganês usado em pilhas alcalinas Zinco- MnO_2 é quase que exclusivamente dióxido de manganês eletrolítico (EMD – Electrolytic Manganese Dioxide). O quimicamente produzido dióxido de manganês (CMD – Chemical Manganese Dioxide) não tem sido usado ainda.

c - Pilha de Cloreto de Magnésio

Este sistema foi desenvolvido por Rudolf Porsche em Hamburgo, na Alemanha em 1916, mas tornou-se importante somente quarenta anos mais tarde, por suas aplicações militares. A vantagem especial da pilha de cloreto de magnésio encontra-se nas suas excelentes propriedades de armazenagem de energia, não somente quando nova, mas também, depois de uma descarga parcial.

O sistema cloreto de magnésio, requer o uso do dióxido de manganês sintético (CMD), altamente ativo. Este tipo de manganês foi desenvolvido pela Manganese Chemicals Corp., em Riverton, Minnesota, em torno de 1960, e é produzido por SEDEMA, na Bélgica, sob a marca Faradiser M. A pilha do cloreto de magnésio é usada exclusivamente em aplicações militares (Weiss, 1977).

IV.2- Características do manganês

No simpósio de dióxido de manganês em Cleveland, em 1975, a Sociedade Eletroquímica afirmou que: “o comportamento eletroquímico do dióxido de manganês em bateria é

influenciado pela estrutura do cristal, área de superfície, tamanho do poro, forma e tamanho de partícula, condutividade elétrica, condições de superfície, composição química, várias impurezas (água e elementos estranhos) e defeitos na estrutura” (Weiss, 1977).

O manganês para fabricação de baterias tem duas formas: a) minério ativo do tipo bateria; b) dióxido de manganês sintético (EMD ou CMD), assim denominados, devido ao processo de sua produção.

a- Minério ativo do tipo bateria

O minério ativo do tipo bateria é encontrado em certas minas como a mina de Moanda, no Gabão (82% MnO_2), e a mina do Azul, em Carajás, no Brasil (83% MnO_2). Essas fontes não são suficientes para atender ao consumo das empresas produtoras de baterias. Uma análise típica do minério natural é apresentada a seguir:

Tabela 4.1
Análise típica de minério natural

<i>Análise típica (%)</i>	
MnO_2	75 - 85
Mn	48 - 58
H_2O absorvida	3 - 5
Fe	0.2 - 0.3
SiO_2	0.5 - 5
Impurezas metálicas	0.1 - 0.2

Fonte: McMichael (1989)

A capacidade energética do manganês utilizado é proporcional ao conteúdo em MnO_2 . Uma vez que os produtos “sintéticos” em geral contêm entre 90 – 95% de MnO_2 e o natural entre 75 – 85%, o uso dos primeiros permitem obter baterias com mais alta capacidade de energia.

Vários fatores controlam a conveniência do minério de manganês para a manufatura de pilha seca.

Quimicamente, o minério deve ter alta disponibilidade de oxigênio, o mínimo possível de ferro e deve ser livre de cobre, níquel, cobalto, arsênio e outros metais eletronegativos para o zinco. Fisicamente, o minério deve ser um tanto duro, mas poroso (Weiss, 1977).

Desde quando, é acreditado que a ação despolarizante em pilhas é uma reação de superfície (começa na superfície, mas difunde em todas as partes da partícula), o minério poroso é capaz de reagir em todas as partes da sua massa, não somente na superfície externa (Weiss, 1977).

O MnO_2 com alto conteúdo de água, é mais conveniente para uso como despolarizador. É imaginado que a água de alguma forma, desempenha uma importante função durante a descarga de MnO_2 , o que ajuda a migração de prótons, onde a reação pode proceder mais facilmente através da água incorporada.

b-Dióxido de Manganês Sintético

O primeiro dióxido de manganês sintético foi um produto (CMD) obtido de manganês natural, simplesmente lixiviado com ácido sulfúrico, para dissolver impurezas indesejáveis e ativar seu funcionamento em pilhas secas.

Em 1918, o dióxido de manganês eletrolítico (EMD) foi preparado nos Estados Unidos, eletrolisando uma solução de sulfato de manganês. Em 1929, uma patente japonesa foi obtida para uso de EMD como um despolarizador de pilha seca.

Durante muito tempo, pequenas quantidades de dióxido químico e ativado, produzido do permanganato de potássio, dominaram o pequeno mercado de produção de baterias, suplementado por uma limitada quantidade de EMD.

Durante a 2ª Guerra Mundial, a necessidade de baterias militares com alta performance, trouxeram a necessidade de aumentar a produção de MnO_2 sintético. Nos Estados Unidos, Burgess Battery e Union Carbide, produziram em torno de 100 t por mês de EMD durante o

período da guerra. Em 1944, o Japão iniciou sua primeira produção industrial na planta de Washizu.

Durante a Guerra da Coreia, o exército dos Estados Unidos requisitou produtores de pilhas secas japonesas, para produzir baterias de alta qualidade para uso militar. Isto desencadeou a melhora e a expansão da indústria japonesa de EMD, o qual tem dominado este campo, desde então. O rápido crescimento da produção e do consumo de dióxido de manganês, foi também possível por causa da disponibilidade de minério de manganês carbonatado (rodocrosita).

Ernest S. Nossen produziu MnO_2 sintético pelo processo de ácido nítrico. Uma planta foi financiada pelo governo americano, localizada em New Jersey. Parte da produção foi usada pelo US Army Signal Corps, mas a operação não foi comercialmente praticável. E. J. Lavino, nos Estados Unidos, começou a produção de EMD em Carrollton, Ohio, e então, mudou para Covington, Tennessee. Tekkosha (agora Toyo Soda), começou sua produção em larga escala de EMD em Yamagata em 1953. Os produtores franceses de pilhas secas, como a Les Piles Wonder, continuaram ativando minérios naturais; um dióxido ativado, Erogene e Philosyne, continuaram a ser produzidos por muitos anos. Outros dióxidos sintéticos foram feitos por oxidação da solução de sulfato de manganês e pela decomposição térmica do nitrato de manganês. Em 1953, Manganese Chemical Co., construiu uma planta semi-comercial em Riverton, Minnesota, para produzir uma qualidade de bateria de dióxido de manganês, pela extração de carbonato dos minérios de manganês de baixo teor.

Nos anos 60, um dióxido de manganês químico foi desenvolvido, como um despolarizador especial para pilhas secas de magnésio para fins militares. Em 1964, a companhia belga SEDEMA, em Testre, começou a produção deste dióxido de manganês químico (CMD), chamado Faradiser M, usando processo patenteado da Manganese Chemicals Corp. Pela primeira vez, a produção em larga escala do MnO_2 sintético, foi efetuado por um processo químico, para competir com o MnO_2 produzido eletroliticamente. Entretanto, a pilha alcalina cloreto de zinco com descarga pesada, que responde por 20% do mercado continua usando exclusivamente MnO_2 eletrolítico (Weiss, 1977).

A proporção de crescimento do dióxido de manganês sintético (EMD e CMD), é muito maior que o dióxido de manganês natural, apesar do custo ser muito mais alto. Isto é devido à tendência da redução de tamanho das pilhas e da necessidade de maior desempenho.

O dióxido de manganês eletrolítico apresenta como vantagens os fatos de serem usados tanto na maioria das formulações de pilhas secas (zinco-carbono, cloreto de Zinco-MnO₂, assim como nas pilhas alcalinas Zinco-MnO₂). Além disso, sua produção permite controlar mecanicamente (facilmente) o tamanho das partículas ou grãos, característica importante para o fabricante de baterias.

Ao contrário, como desvantagem, apresenta a necessidade de maior capital de investimento, maior consumo de energia, maior custo operacional que a CMD e não pode ser usado na fabricação de baterias secas de cloreto de magnésio para usos militares (Weiss, 1977).

O dióxido de manganês químico (CMD) ou Faradiser M tem como vantagem o fato de poder ser usado nas baterias Zinco-Carbono (baterias de maior uso) e nas de cloreto de magnésio. Requer menor capital de investimento, consumo de energia e custo operacional, não podendo, no entanto, ser usado em baterias de carga pesada como as de cloreto de Zinco-Leclanché ou baterias de Zinco-MnO₂. Apresenta ainda dificuldade em controlar o tamanho do grão no processo de produção (Weiss, 1977).

Quadro 4.1
Comparação em uma pilha seca a 70° F entre o dióxido de manganês eletrolítico e o dióxido de manganês químico.

Dióxido de Manganês	Programa de descarga	Horas de serviço	
		1,25V	1,00V
Químico	16,67Ω contínuo	11,7	13,8
Eletrolítico	16,67Ω contínuo	9,5	10,6
Químico	12,5Ω - 2min	66,8	74,8
Eletrolítico	12,5Ω - 2min	53,2	55,8

Fonte: Weiss, Stanley A. (1977)

Para a produção de 1t de manganês sintético, a proporção de minério de manganês é aproximadamente de:

- 1,7 t com 45 – 50% de manganês (dióxido de manganês)
- 3,2 t com 30% de manganês (carbonato de manganês)

Quadro 4.2

Características químicas e físicas do dióxido de manganês eletrolítico e químico

	Dióxido de Manganês Eletrolítico	Dióxido de Manganês Químico
Manganês (% em peso)	61,0	60,7
Disponibilidade de Oxigênio como MnO ₂ (% em peso)	91,3	90,6
Água a 110°C	1,5	1,7
pH	5,1	5,0
Densidade aparente (g/in ³)	22,0	24,9

Fonte: : Weiss, Stanley A. (1977)

Quadro 4.3

Especificações técnicas do dióxido de manganês eletrolítico para a fabricação de pilhas alcalinas e Leclanché

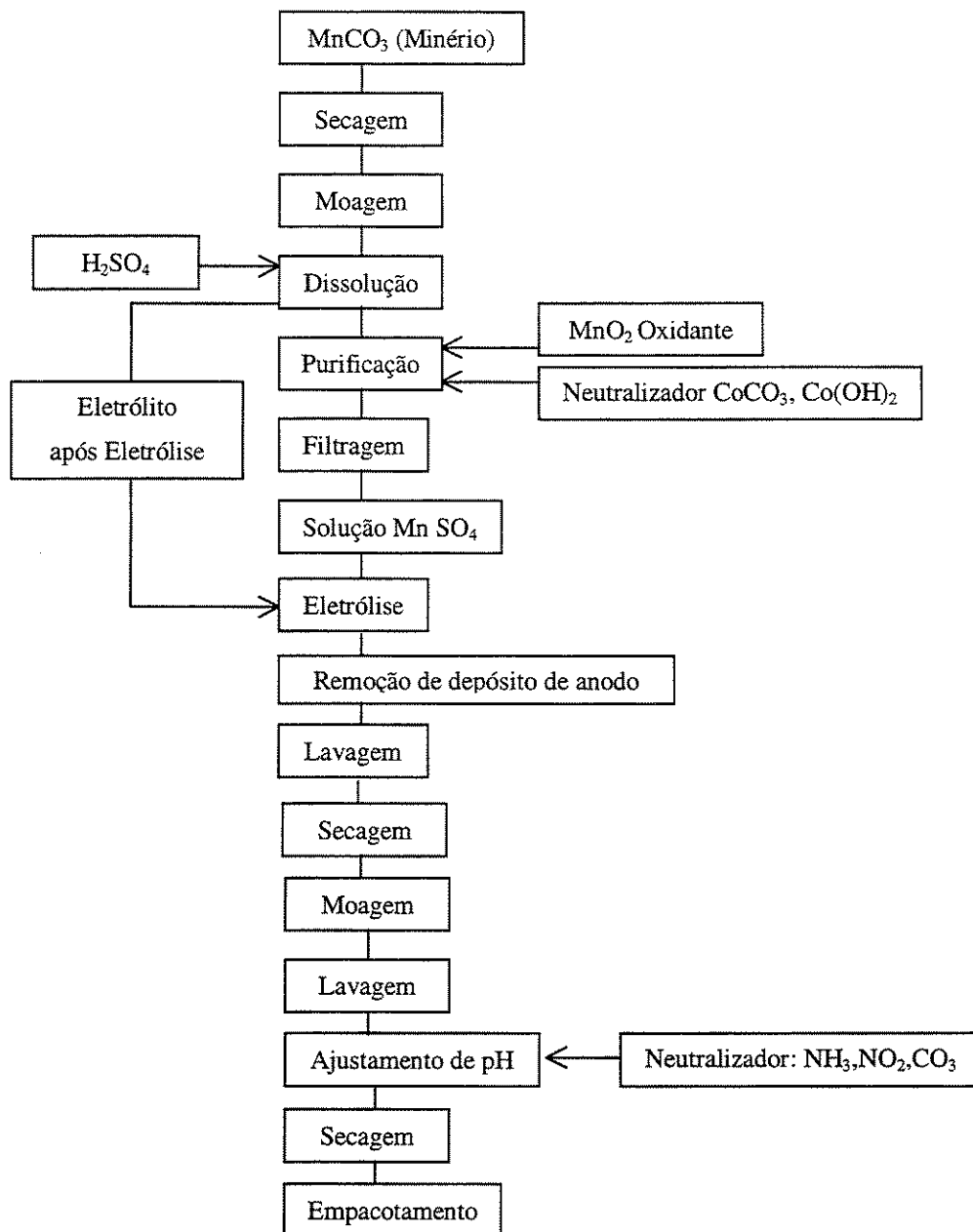
Dióxido de manganês	91% mín.
Manganês	59,5% mín.
Perda de peso (H ₂ O).105°C/3h	3% máx.
Insolúveis em HCl	0,1% máx.
Ferro	0,0200% máx.
Cobre	0,0005% máx.
Níquel	0,0010% máx.
Cobalto	0,0010% máx.
Cromo	0,0010% máx.
Antimônio	0,0002% máx.
Arsênio	0,0005% máx.
Molibidênio	0,0005% máx.
Chumbo	0,0010% máx.
Cálcio	0,0200% máx.
Potássio	0,0700% máx.
Alumínio	0,0050% máx.
Sulfato	1,2% máx.
Tamanho da partícula passa 500μ	100%

passa 74 μ	> 80%
passa 44 μ	> 40%
pH (método Microlite)	6,0 $\pm$ 1,0
Condutância específica	300 μ S/cm máx.
Densidade Scott	1,5 g/cm ³ min.
Potencial x Zinco	1,59Volts aprox.

Fonte: Sociedade Brasileira de Eletrólise - SBEL

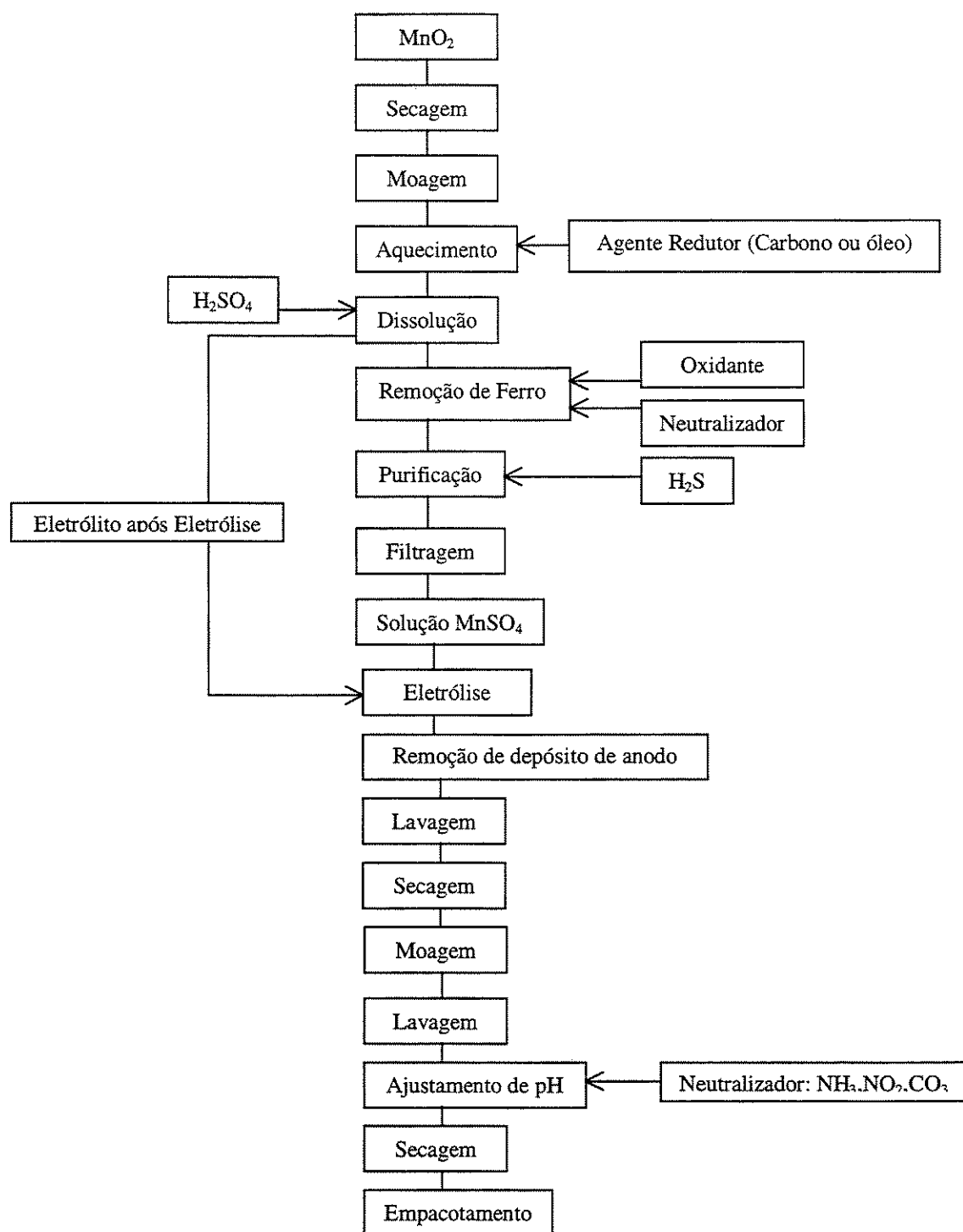
Como se pode observar, as especificações para produção de baterias requer composições rígidas e com baixo teores de certas impurezas. Também, neste caso, o controle da amostragem e da análise química de amostras desde o início das prospecções poderá fornecer indicações comerciais relevantes para sua viabilidade econômica.

Figura 4.1
Fluxograma para produção de EMD a partir de MnCO_3



Fonte: Weiss, Stanley A. (1977)

Figura 4.2
Fluxograma para produção de EMD a partir de MnO_2



Fonte : Weiss, Stanley A. (1977)

IV.3- Comércio

A produção de EMD é muito maior que a de CMD que atualmente tem apenas um produtor mundial – a SEDEMA, uma subsidiária da COMILOG (Cie Minière de l'Ogoove S.A.) produtora de manganês em Moanda no Gabão. Em 1996, a ERAMET, um produtor francês de níquel e aços rápidos aumentou sua participação na COMILOG de 17 a 46% tornando-se o maior acionista da empresa e responsável por sua operação. A SEDEMA produz o Faradiser M (CMD) que apresenta um conteúdo de 60,5% de Mn e 90% de MnO₂.

A capacidade de produção mundial do dióxido de manganês eletrolítico (EMD), 1992 e 1994 é apresentada na tabela seguinte:

Tabela 4.2
Capacidade de produção mundial de dióxido de manganês eletrolítico

<i>Ano 1992 e 1994 (000 tpa)</i>			
		<i>Capacidade de produção</i>	
<i>País</i>	<i>Companhia</i>	<i>1992</i>	<i>1994</i>
Japão	Mitsui Mining and Smelting, Takehara plant, Hiroshima pref.	25	22
	Tosoh Corp., Hyuga plant, Miyazaki pref.	24	27
	Japan Metals and Chemicals, Takaoka plant, Toyama pref.	18	18
Sub-total		67	67
USA	Eveready	9	12
	Kerr McGee	13.5	16.3
	Chemetal	12	16.3
Sub-total		34.5	44.6
Europa			
Grécia	Tosoh Cop.	12	15
Irlanda	Mitsui Mining and Smelting	12	17
Espanha	Segasa	5	5
Sub-total		29	37
Austrália	BHP	18	22
Brasil & Índia	Eveready	8	8
África do Sul	Delta	9	13.5

China		20	27.5
CIS		24	24
Total Mundial		209.5	243.6
Demanda Mundial		180	200

Fonte: Roskill's Letter from Japan (1995)

O preço do EMD em 1998 estava em cerca de US\$ 1.150 / t para o produto nacional e US\$ 1.700 / t para o produto importado no mercado nacional. O EMD produzido pela China com as seguintes especificações: MnO₂ min. - 90%; H₂O max. - 3%; Fe max. - 0,08%; Pb max. 0,03%; pH: 5-7; descarga contínua – 400 minutos; descarga não contínua 730 minutos é de US\$ 1.007 / t FOB Hong Kong.

V – USOS DO MANGANÊS PARA A PRODUÇÃO DE FERTILIZANTES

O manganês é um dos micronutrientes¹ mais abundantes na litosfera, tendo sido encontradas amplas evidências de que a sua absorção é controlada metabolicamente, aparentemente de uma forma similar àquela que ocorre para outros íons, como Mg^{2+} e Ca^{2+} . Entretanto, a absorção passiva deste elemento também pode ocorrer, principalmente quando o metal encontra-se em níveis tóxicos na solução.

É preciso enfatizar, entretanto, que o teor de manganês nas plantas não é um efeito apenas das características das plantas, mas também da sua quantidade disponível, que é controlada pelas propriedades do solo. O manganês parece ser facilmente absorvido pelas plantas quando ocorre na forma solúvel no solo, existindo uma relação direta entre o teor solúvel do elemento no solo e a concentração na planta. Por outro lado, existe uma correlação negativa entre a concentração de manganês nas plantas e o aumento do pH, e uma correlação com a matéria orgânica (Ferreira & Cruz, 1988).

V.1 – Funções do manganês

O manganês é essencial às plantas, por atuar principalmente nos processos bioquímicos de oxi-redução nos vegetais. O manganês ocorre nos solos em quatro formas principais: a- na forma de minerais; b- em compostos orgânicos complexos; c- na forma trocável; d- na forma solúvel no solo (Ferreira & Cruz, 1988).

a- Na forma de minerais

Os óxidos de manganês são a forma mais comum de ocorrência deste elemento no solo, tais como a pirolusita (MnO_2) e a hausmannita (Mn_3O_4). A pirolusita é o mineral de manganês mais estável sob condições bem oxidadas. Além do potencial de redox, também o pH e a pressão

¹ Os macronutrientes são: N, P, K, Ca, Mg, S
Os micronutrientes são: B, Cl, Cu, Fe, Mn, Mo, Zn

de CO_2 comandam o equilíbrio entre as formas de manganês no solo. Os minerais Mn_2O_3 (bixbyíta), Mn_3O_4 (hausmannita) e $\text{Mn}(\text{OH})_2$ (pirocroíta) não são estáveis na maioria dos solos agrícolas, porque a pressão de gás carbônico (CO_2 gás) dificilmente cai abaixo daquela normal do ar ($10^{-3,52}$ atm).

b- Em compostos orgânicos complexos

O manganês divalente forma complexos com os compostos orgânicos do solo, os quais podem ser solúveis ou insolúveis. Além da absorção de cátions na forma facilmente trocável, a matéria orgânica pode absorver cátions que possuem mais de uma valência, formando os complexos de coordenação. Esses complexos não são rapidamente trocáveis com cátions monovalentes e não dissociam facilmente para a solução do solo. Os cátions Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} podem ser absorvidos por estes complexos. O manganês que fica absorvido aos complexos pode ser quantificado com o deslocamento por um outro íon que é absorvido mais fortemente, como por exemplo, o zinco ou o cobre.

c- Na forma trocável

O manganês trocável encontra-se principalmente como íon divalente (Mn^{2+}) e está ligado às cargas eletronegativas nos colóides minerais e orgânicos do solo (sítios de troca de cátions).

Um amplo limite de valores de manganês trocável pode ser encontrado no solo. Os solos muito ácidos apresentam teores superiores a 1.000mg/kg, enquanto os solos orgânicos, com reação próxima da neutralidade, apresentam teores inferiores a 0,1 mg/kg. As quantidades de manganês trocável também podem variar em função da solução usada na extração do elemento do solo. Extração com acetato de amônio 1 N a pH 7,0 ou com um extrator ácido, como o ácido fosfórico (H_3PO_4) 0,1 M, tem sido usada para determinar o teor trocável no solo, o qual, presume-se, esteja disponível para as plantas.

d- Na forma solúvel no solo

O manganês na solução do solo pode se apresentar de duas formas: em estado iônico (Mn^{2+}) ou combinado com compostos orgânicos solúveis. O manganês pode formar íons simples e complexos na solução do solo e também diversos óxidos de composição variável. Estes óxidos, na sua maioria, são amorfos, podendo também ocorrer algumas formas cristalinas já identificadas em diversos solos. Os óxidos são os principais compostos a manter as reações de equilíbrio entre as fases sólida e líquida e, em função das condições do pH e do potencial redox, mantêm e controlam a atividade das formas iônicas na solução do solo.

De todas as formas de manganês existentes no solo é a da solução do solo que melhor supre as necessidade das plantas. Nesta, os teores do elemento determinados incluem Mn^{2+} na forma iônica e manganês organicamente complexado.

As plantas absorvem o manganês na forma iônica Mn^{2+} e o suprimento às raízes é efetuada por fluxo de massa e por difusão. Estes processos são muito efetuados pela concentração do elemento na solução do solo, a qual por sua vez é influenciada por pH, potencial redox, atividade microbiana e teor de matéria orgânica, e qualquer outro fator que afete sensivelmente um destes quatro, inevitavelmente, influirá na disponibilidade do nutriente em questão.

A disponibilidade do manganês tende a diminuir com o aumento do pH, o que é um reflexo do mesmo na solubilidade dos óxidos, na diminuição da quantidade do cátion absorvido às superfícies, no aumento das formas precipitadas e da alta estabilidade dos complexos com a matéria orgânica em valores de pH mais elevados (reação neutra e alcalina). Em solos arejados, a concentração de Mn^{2+} na solução do solo deverá, teoricamente, decrescer em 100 vezes para cada unidade de aumento de pH. Se esta situação fosse verdadeira para todos os solos, os que tivessem elevado pH seriam deficientes em manganês. Como não é este o caso, ou esta relação de solubilidade não controla completamente a concentração de Mn^{2+} , ou algum outro fator aumenta a disponibilidade deste nutriente nos solos. Um destes fatores que aumenta a concentração deve ser a solubilização dos complexos orgânicos.

A quantidade de manganês que deve ser mantida na solução do solo para que o fluxo de massa possa suprir as necessidades da planta neste elemento pode ser estimada pela análise da planta e pelo consumo de água. Assumindo que uma planta tenha 30 miligramas de manganês por quilograma de matéria seca produzida, a solução do solo deverá conter 0,075mg/l (1,4 μ M) de manganês; somente os solos com pH em água acima de 6,5 apresentam concentração de manganês na solução do solo tão baixa. Barber (1984) cita que em soja cultivada em um subsolo com concentração de manganês de 0,36 μ M na solução, menos de 15% do elemento absorvido pelas plantas foi suprido por fluxo de massa.

A deficiência de manganês em plantas ocorre em alguns solos quando o pH em água é superior a 6,2. Porém, em outros solos, o suprimento de manganês é adequado mesmo com pH 7,5 ou maior.

O potencial de oxi-redução é outro fator que afeta de maneira sensível a disponibilidade de manganês. Quando este decresce, por exemplo em solos inundados de lavoura de arroz, a disponibilidade de manganês e de ferro inicialmente aumenta por causa da redução e da dissolução de óxidos desses elementos no solo. Se o potencial de oxi-redução decresce para valores muito baixos, possivelmente sulfetos de manganês possam ser formados, o que irá tornar este elemento indisponível para as culturas. Quando estes solos submersos são drenados, o potencial de oxi-redução, aumenta rapidamente e a solução do solo pode tornar-se supersaturada com óxidos de ferro e de manganês, e a co-precipitação de outros minerais com estes dois elementos pode ser importante. A oxidação de sulfetos metálicos pode também diminuir o pH, aumentando portanto a solubilidade dos íons metálicos na solução.

Muitas das reações de redução e oxidação que ocorrem no solo acontecem por ação dos microorganismos. A decomposição da matéria orgânica pela biomassa heterotrófica pode resultar em liberação de compostos orgânicos complexados que podem formar outros complexos solúveis com metais como cobre, ferro, manganês e zinco. Os complexos orgânicos solúveis

devem aumentar significativamente a solubilidade destes elementos, e a formação de complexos estáveis com a matéria orgânica do solo deverá diminuir a disponibilidade dos mesmos.

As raízes das plantas também podem afetar a absorção de manganês. Existem evidências suportando a hipótese de que exsudatos de raízes podem reduzir Mn^{4+} para Mn^{3+} , complexá-lo e torná-lo mais disponível para a planta. Este efeito é mais evidente em pH menor do que 5,5. Portanto, segundo Barber (1984), a disponibilidade de manganês para as plantas depende do efeito das raízes da planta no solo, bem como do suprimento, calculado através da concentração inicial da solução, do poder tampão e do coeficiente de difusão.

Avaliação do manganês disponível

Muitos dos métodos de análise de solo em uso hoje em dia foram desenvolvidos para a região temperada. Em muitos casos tais métodos ainda não foram avaliados para serem usados em solos tropicais. Devido à idade do material de origem, à temperatura e ao excesso de chuvas, a reserva de nutrientes nestes últimos solos deve ser mais variável do que nas regiões temperadas. Por outro lado, como as reservas de micronutrientes já estão próximas do esgotamento, a grande porcentagem delas deve estar ligada a biomassa (Lindsay & Cox, 1985).

O propósito de uma análise de solo é determinar quais os nutrientes que estão deficientes em determinado solo e, se possível, estimar quanto de fertilizantes é necessário aplicar. Métodos de análise de solo para micronutrientes são particularmente difíceis, por causa da necessidade da planta nestes elementos ser muito pequena, e mesmo a ligeira contaminação de uma amostra ou modificação no procedimento de análise poder afetar seriamente o resultado.

É muito difícil desenvolver um método de análise de solo que irá avaliar, através de uns poucos minutos de extração no laboratório, a quantidade de nutriente que se tornará disponível para a planta durante todo o ciclo da cultura no campo. Um método de análise de solo ideal deve extrair os nutrientes do mesmo reservatório lábil que as plantas extraem. Embora não seja necessário que o método de análise de solo extraia exatamente a mesma quantidade de nutriente

que a planta, esta deve ter alta correlação com a quantidade absorvida pela mesma. Um método de análise de solo deve identificar, tão próximo quanto possível, o nível crítico de um nutriente extraído, abaixo do qual as plantas estarão deficientes e acima do qual elas estarão bem supridas. As análises de solo deverão servir para estimar as quantidades necessárias para corrigir determinada deficiência. Além disso, as análises de solo devem auxiliar na identificação de toxicidade ou de nível tóxico potencial que poderá ocorrer devido a alguns micronutrientes (Lindsay & Cox, 1985).

No Brasil, até hoje muito pouco foi feito com relação a testes de métodos de extração de micronutrientes nos solos e de calibração destes com a resposta da planta. Com exceção de alguns micronutrientes que já tiveram, de alguma forma, métodos testados em determinadas regiões do País, na grande maioria dos casos o que ocorre é a utilização sem adaptação e calibração, de métodos de análise e de níveis de interpretação extrapolados de outros países.

No caso específico do manganês, alguns poucos trabalhos já foram desenvolvidos em determinadas regiões do país, testando os métodos de extração e correlacionando a quantidade extraída com o teor na planta. Este é o primeiro passo para a seleção do método, para depois levar a campo trabalhos para a calibração, ou seja, o estabelecimento de níveis críticos.

De uma maneira geral tem sido observado que as soluções ácidas extraem mais manganês do que as outras (alcalinas, sais, complexos orgânicos); isto porque, talvez, estas soluções ácidas extraiam formas facilmente reduzíveis no solo, além do manganês trocável.

Além de todos os problemas encontrados na seleção de métodos para avaliação da disponibilidade de manganês para as plantas, outras dificuldades existem na interpretação das análises de solo para fins de fertilidade. Estes problemas foram estudados por Pavan & Miyazawa (1984) e estão relacionados a mudanças no teor de manganês que as amostras de solo sofrem antes de serem retiradas do campo, durante o preparo da amostra, e durante o tempo de armazenamento desta. O primeiro refere-se aos efeitos da umidade e da temperatura sobre os teores de manganês no solo em condições de campo. Principalmente próximo a superfície,

durante os períodos de maior evapotranspiração, os teores de manganês aumentam sensivelmente. O segundo está relacionado aos efeitos do preparo da amostra e do tempo de armazenamento desta. O processo de secagem da amostra de solo (terra fina seca ao ar – TFSA ou seca em estufa) aumenta significativamente os teores de manganês, independentemente do extrator utilizado. Os maiores aumentos foram observados nos solos ácidos. Da mesma forma, a quantidade de manganês extraída aumentou com o período de tempo de armazenamento, sendo maior em solos contendo alto teor de matéria orgânica. Este processo parece estar ligado à oxidação-redução (redox) que ocorre no solo ao receber o tratamento de preparo, com a matéria orgânica sofrendo processo de oxidação; neste caso, algum outro composto necessita ser reduzido. Estes compostos podem ser as formas oxidadas de manganês que são reduzidas e, portanto, liberam Mn^{2+} solúvel.

Em seu trabalho Pavan & Miyazawa (1984) concluem que um solo seco ao ar (TFSA) ou seco em estufa, os resultados referentes ao manganês trocável são imprevisíveis, dependendo, principalmente, do tempo entre a secagem e a extração, do pH, da matéria orgânica e da textura do solo, fatores estes que podem causar erros de interpretação dos resultados de análise deste elemento para fins de fertilidade.

No Brasil, até recentemente havia grande preocupação com a toxicidade de manganês, e a maior parte das pesquisas nas duas últimas décadas tiveram como objetivo estudar os efeitos da toxicidade deste elemento (Borkert et Alii, 1975). Isto porque a maior parte da área cultivada na região tradicional no Sul e no Leste do País está sobre solos derivados de rochas eruptivas básicas, ricas em manganês. Nos solos formados a partir de arenitos, nem sempre este elemento é disponível em teores elevados.

Nos solos derivados de arenito, no Sul do Paraná, após a calagem foram constatados sintomas associados a deficiência de manganês em soja. No ano agrícola 1986/87 foram feitas amostragens em folhas de soja na floração, nas lavouras que apresentavam sintomas de deficiência de manganês, naquela região. As análises de folhas de todas as amostras coletadas apresentaram teores entre 11 e 18 mg/kg de manganês nas plantas com sintomas de deficiência.

Estes sintomas tendem a desaparecer após o período juvenil da planta, ou seja, no início da floração. Isto pode ser atribuído à exploração de camadas mais profundas do solo que suprem as plantas com pequenas quantidades de elemento, suficientes para que os sintomas desapareçam.

Também no trabalho de Muraoka et alii (1983), no Estado de São Paulo, foi constatado que os solos derivados de arenito possuem teores de manganês mais baixos do que os derivados de basalto. No levantamento efetuado por Lopes (1983), em solos do Brasil Central (Goiás e Triângulo Mineiro), foi constatado que cerca de 40% dos mesmos seriam deficientes em manganês, considerando o nível crítico de 5,0 mg/kg. Novais et alii (1987) constataram deficiência de manganês em soja em solo do Cerrado, com testes de manganês total na parte aérea das plantas menores do que 20 mg/kg. A baixa disponibilidade de manganês foi relacionada ao pH original do solo (6,7). Com a aplicação de ácido sulfúrico ou de gesso, o pH foi reduzido para 5,9 e os sintomas de deficiência desapareceram.

Na avaliação de disponibilidade de manganês no trópico úmido, Singh (1984) classificou como solos pobres em manganês o Latossolo Amarelo, o Podzólico Vermelho-Amarelo e o solo Aluvial. E como ricos em manganês o Latossolo Vermelho-Amarelo, a Terra Roxa estruturada e o solo Glei pouco úmido. Portanto, dificilmente poderá fazer inferências sobre a provável ocorrência de toxicidade ou de deficiência em determinada região do país sem antes fazer uma análise do solo, ter informação sobre o material de origem deste e, se possível, fazer a constatação através da análise da planta. Estas amostras devem ser coletadas na parte da planta mais apropriada e na época certa para cada espécie, como indicado pela pesquisa.

Em vista do que foi discutido sobre a falta de dados de calibração de métodos de análise de manganês no solo e também em função dos problemas que ocorrem com as amostras, a interpretação de qualquer análise e a respectiva recomendação de adubação com o manganês deve ser encarada com muita cautela.

Para aumentar a disponibilidade de manganês pelas plantas pode ser aplicado ao solo qualquer composto altamente solúvel. Entretanto, não é possível, para todos os solos, aumentar

de modo significativo o teor de manganês trocável pela aplicação de compostos de manganês. Isto porque o Mn^{2+} aplicado é rapidamente oxidado para Mn^{4+} e precipitado como óxido. Em solos onde haja a suspeita de provável deficiência de manganês, ou que esta venha a ocorrer, pode ser aplicado de modo preventivo um óxido, um sulfato ou um óxido silicatado de manganês, pouco solúvel e que lentamente será solubilizado com o passar do tempo, suprimindo a necessidade da planta.

Para evitar a oxidação e a precipitação imediata do manganês, o mesmo pode ser aplicado na forma de quelato, que é solúvel, mas de uma forma tal que o elemento fique protegido da ação oxidante do solo. Todavia, devido ao elevado preço dos fertilizantes na forma de quelatos, nas grandes áreas do Brasil Central o custo de tal prática torná-la proibitiva. Nesta circunstância, deve ser tentado o manejo de determinados fatores e práticas que afetam a disponibilidade de manganês nos solos. Estes fatores incluem o controle do pH pela calagem, do potencial redox pela irrigação ou drenagem, e do incremento da matéria orgânica e da atividade biológica pelo uso de esterco, adubação verde, rotação de culturas, cobertura morta, etc., para que o manganês e outros micronutrientes fiquem sendo reciclados pela biomassa heterotrófica, ou perdido para as plantas. Para determinadas culturas, também é possível corrigir deficiências de manganês através de pulverizações foliares com sais solúveis de manganês.

Portanto, um bom conhecimento da química e das interações com os microorganismos nos solos e o entendimento dos fatores que determinam a disponibilidade do manganês e de outros micronutrientes, são da maior importância para que se obtenha um bom manejo da adubação e dos nutrientes disponíveis para as plantas (Ferreira & Cruz, 1988).

A quantidade de manganês de um fertilizante é cerca de 1,5 a 2% dependendo, como foi visto, da deficiência do solo e das condições que determinam sua absorção. Ele pode ser suprido na forma granular que é aplicado no solo antes do plantio, ou na forma líquida que é aspergido no solo 3 a 4 vezes durante o período de crescimento. A forma líquida é utilizada quando uma deficiência é constatada, requerendo uma rápida correção.

V.2 - Características do manganês

As especificações do manganês usado na indústria de fertilizantes não são tão exigentes quanto as requeridas na indústria de ração. Podem ser usados sulfatos com cerca de 28 a 40% de Mn, sucratos com 40% de Mn e quelatos com 10% de Mn. Os sulfatos e sucratos são mais usados uma vez que são facilmente absorvidos pelas plantas e também, por serem mais baratos que os quelatos. Seu desempenho são equivalentes nos solos ácidos e os sucratos são melhores em solos alcalinos.

O óxido manganoso é a matéria-prima para produção do sulfato (MnSO_4) e sua composição típica é apresentada na tabela 5.1.

Tabela 5.1

Análise típica (< 10 mm) do minério

Mn	50,5%
Fe	2,5%
SiO ₂	2,5%
Al ₂ O ₃	6,0%
P	0,010%
Na+K	1,0%
As	40 ppm
Pb+Cd	< 400 ppm

Fonte: Produquímica Indústria e Comércio Ltda.

Quadro 5.1

Especificações técnicas do sulfato de manganês monohidratado

Fórmula	$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Aspécto físico	pó rosado
Densidade aparente	1,1678g/cm ³
Teor de Mn solúvel em água	31% (mínimo)
Solubilidade em água	60,0g em 100cc de água à 20°C
Insolúveis em água	0,3%
Pureza	89% (mínimo)
pH solução 10%	3,0 – 5,0%

Fonte: Produquímica Indústria e Comércio Ltda.

V.3 – Comércio

O manganês é aplicado no solo, principalmente na forma de granulados e na forma líquida. A forma líquida deve ser preferida para corrigir deficiências detectadas como uma providência que visa uma rápida correção, enquanto que, a forma granulada deve ser usada durante o plantio para prevenir a deficiência

Como se pode observar existe ainda um grande campo de pesquisa sobre o papel dos micronutrientes como manganês na preparação de solos para agricultura. Da mesma forma, pouco se conhece sobre a toxicidade do mesmo e de eventuais elementos menores que possam estar presentes na matéria-prima (minério de manganês) usado na preparação de produtos adequados à aplicação no solo. É provável que alguns dos elementos menores presentes no minério tenham grau de toxicidade tal que, surjam a conveniência do uso de outros tipos de minérios de outras minas ou frentes de lavra . O crescimento da produtividade na agricultura deverá atingir um ponto a partir do qual novos incrementos só serão obtidos com o controle dessas questões. A mineração de manganês não poderá estar indiferente ao desempenho do mesmo em todas as suas aplicações, pois só assim, com uma parceria produtor/consumidor mineral, poderá adequar e valorizar o seu produto.

O preço informado pela Produquímica Indústria e Comércio Ltda (1998) para o sulfato de manganês monohidratado é de US\$ 1,95 por unidade de tonelada, fazendo com que o produto com 50% de Mn tenha um preço de US\$ 97,5/t.

VI – USOS DO MANGANÊS PARA INDÚSTRIA DE RAÇÃO ANIMAL

O manganês é essencial para animais. Bertrand e associados foram os primeiros a mostrar que o manganês ocorre em quantidades relativamente constante em órgãos e tecidos de plantas e animais, e estão especialmente concentrados em órgãos reprodutores. Em 1931, foi reconhecido, em testes de laboratório com ratos e macacos, como elemento essencial ao crescimento e reprodução (McDowell, 1992).

O interesse em nutrição de manganês foi estimulado poucos anos mais tarde pela descoberta de que a deficiência deste elemento, é responsável pela doença em frangos, conhecida como perose.

Estas constatações deram um grande estímulo ao estudo das funções básicas e metabólicas do manganês, embora tenham decorridos anos sem que os efeitos de sua deficiência em ruminantes fossem demonstrada (McDowell, 1992). Desde então, o manganês tem sido reconhecido como essencial à dieta de muitas espécies de animais.

VI.1- Funções do manganês

a- Funções básicas

Os estudos atuais indicam que o manganês exerce um papel indispensável na estrutura e função celular, na função imunológica, na função cerebral e nas funções fisiológicas.

Na estrutura e função celular a deficiência de manganês é associada a normalidade da mitocôndria e causam alterações na integridade da membrana, nas células do fígado, pâncreas, rins e coração.

Os pesquisadores associam a importância do manganês no desempenho da função imunológica, sendo que, já haviam demonstrado a interação do manganês com neutrófilos e macrófagos no plasma das células empregadas na reação imune.

Na função cerebral sua deficiência ou excesso podem torná-las mais susceptíveis a convulsões. Foi relatado que seres humanos com problemas convulsivos, incluindo a epilepsia, apresentava uma concentração de manganês no sangue significativamente abaixo do normal (McDowell 1992).

Nas funções fisiológicas o manganês atua, tanto como, constituinte das metaloenzimas (arginase, piruvato e dismutase de superóxido de manganês), como ativador de um grande número de outras enzimas como as hidrolases, kinases, decarboxilases e tranferase. O manganês como componente ou como ativador atua frequentemente como cátion primário podendo ser substituído pelo magnésio com pouco ou nenhuma perda na função. Desta maneira a enzima dependente biotina, tal como o piruvato carboxilase, continua a fixar CO₂ durante a deficiência do manganês, pela substituição do magnésio (McDowell 1992).

b- Funções metabólicas

No metabolismo o papel do manganês foi estudado em seus diferentes aspectos: na absorção e transporte, armazenagem e excreção. McDowell (1992), relata as conclusões de diversas pesquisas sobre o assunto.

No caso de absorção do manganês, acredita-se que ela se dê em toda a extensão do intestino delgado em dois passos: a) entrada pelo lúmen do intestino e b) posterior transferência através da mucosa intestinal. Essa absorção é, no entanto, baixa uma vez que, do manganês administrado oralmente cerca de 3 – 4 % é absorvido por ratos, 1% é absorvido por gado e 0,1% por aves. Ficou evidenciado que a absorção é influenciada pelos níveis dos outros minerais na dieta animal. Em pássaros, os níveis altos de Ca e P agravam a deficiência de Mn, devido a

redução em Mn solúvel. Em frangos, altos níveis de Fe diminuem a absorção de Mn e podem acentuar a incidência de perose.

O manganês compete diretamente com o Co e Fe por proteínas transportadoras, desta maneira, Fe ou Co podem induzir a deficiência em Mn, e o excesso de Mn ou Co podem induzir a deficiência de Fe. Hormônios estrogênicos aumentam a absorção de Mn.

O manganês é armazenado por todas as partes do corpo, mas em baixas concentrações. É encontrado em mais altas concentrações nos ossos, fígados, rins e pâncreas do que nos músculos. A capacidade de armazenagem de manganês pelo fígado é pequena, comparada com sua capacidade de reter o cobre, o ferro e o selênio e, embora o esqueleto normalmente responda por 25% do total de manganês que contém o corpo, esta reserva não é prontamente utilizada quando ocorre deficiência.

Tem sido observado um aumento de manganês no fígado, quando a dieta de manganês é elevada. Supõe-se que o nível de manganês no fígado aumenta facilmente, em torno do dobro do normal, e então se estabiliza. Pesquisadores, entretanto, reportaram que o manganês no fígado aumentou 4,5 vezes acima do controle, quando a dieta do cordeiro continha níveis tóxicos de Manganês (4030 ppm). Da mesma forma, outras pesquisas encontraram uma troca significativa de manganês no fígado em bezerros recém-nascidos, dando manganês suplementar por 7 dias.

O manganês ingerido via oral é eliminado principalmente em fezes (95 – 98%), com somente 0,1% - 3%, usualmente excretado em urina. A biliar é a principal rota de excreção do manganês. O aumento de manganês na dieta de bezerros de 0,5 a 15ppm, por 5 dias causou aumento na concentração de manganês da bile de 30 vezes. Suco pancreático, entretanto, também contribui para a excreção do intestino de manganês, como faz a secreção da parede do intestino. Provavelmente, o manganês é reabsorvido como manganês da bile. Cada átomo pode recircular várias vezes antes do final da excreção.

No metabolismo lipídico, uma associação metabólica entre manganês e colina tem sido conhecido há algum tempo. Manganês está relacionado na biossíntese de colina. Além disso, as trocas estruturadas no fígado que surgem na deficiência de colina, são muito similares àquelas com deficiência de manganês. Fígado gorduroso em ratos induzido pela deficiência de manganês é aliviado por manganês ou colina. Também, a deficiência de manganês aumenta a deposição de gordura e a espessura do toucinho em porcos. Manganês e colina são necessários para a prevenção de perose em aves. Deficiências de manganês e colina afetam a integridade da membrana.

No metabolismo de carboidrato, a utilização de glicose é prejudicada pela deficiência de manganês. Necrópsias têm revelado anormalidades no pâncreas como aplasia, ou marcante hipoplasia de todos os componentes da célula, então, o manganês pode em alguns casos estar envolvido com a atividade ou formação de insulina. Ratos deficientes em manganês, tinham menos insulina receptoras por células comparados com controles. Biossíntese de glicoproteínas podem ser prejudicadas em animais pela deficiência de manganês.

As principais manifestações da deficiência de manganês prejudicaram o crescimento com anormalidade no esqueleto, interromperam ou deprimiram a função reprodutiva, ataxia do recém nascido, defeitos no lipídico e no metabolismo de carboidratos, foram manifestadas em todas as espécies estudadas.

Uma deficiência de manganês na dieta de **suínos** causa redução do crescimento e reprodução prejudicada. O crescimento foi normal quando porcos foram alimentados com uma dieta purificada contendo 1,5 ppm de manganês, e a reprodução foi satisfatória quando este elemento foi aumentado para 6 ppm.

A deficiência de manganês em **pássaros** foi estudada, procurando um tratamento para a perose e condrodistrofia. Pássaros são mais susceptíveis à essa deficiência que os mamíferos, porque eles necessitam mais manganês para superar ou prevenir essa doença. A doença é uma má formação dos ossos caracterizada pelo aumento e má formação das juntas tibiotarsais,

deformando e curvando a tíbia e tarsometatarsus, engrossando e encurtando os ossos compridos. Deficiências de outros nutrientes incluindo colina, biotina, e outras vitaminas B estão envolvidas na indução da perose. A doença é também agravada pela alta ingestão de Ca e P.

A deficiência de manganês na dieta de **galinhas** causa no embrião uma doença conhecida como condrodistrofia nutricional. A condrodistrofia é caracterizada pelo defeito no crescimento, edema, doença generalizada dos ossos e alta mortalidade. O abdômem projeta-se, a cabeça torna-se arredondada, a mandíbula subdesenvolvida diminui, fazendo com que estas galinhas pareçam papagaios. Em pintos novos, a deficiência de manganês causa sinais nervosos (ataxia).

A deficiência de manganês em galinhas poedeiras reduz a produção de ovos, diminui a capacidade de chocar, aumenta a incidência de esqueleto espesso reduz a espessura da casca do ovo e a resistência da estrutura da casca. Este efeito deletério na produção de ovo e na qualidade da casca, é acentuada pela manipulação da dieta nos níveis de Ca e P.

Embora a deficiência de manganês tenha sido produzida experimentalmente em **ruminantes**, com efeitos sobre o desenvolvimento do esqueleto e na performance reprodutiva, até recentemente existiam dúvidas sobre as condições em que essa deficiência poderia ocorrer, entretanto, já se tem relatos da mesma em pastagens nos Estados Unidos, Brasil, Costa Rica, Holanda, Reino Unido e Alemanha (McDowell 1992). A probabilidade das dietas de ruminantes estarem deficientes em manganês é menos provável que os elementos traço Co, Cu, I, Se e Zn. Geralmente muitas rações que consistem de cereais, gramas, legumes e silagens possuem quantidades adequadas de manganês .

Sinais clínicos e as condições observadas quando a dieta de ruminantes contém manganês insuficiente incluem: tecido subótimo leve e deficiente crescimento do esqueleto; diminui a resistência à ruptura dos ossos; forma anormal dos ossos; ataxia; fraqueza muscular; excesso de acúmulo de gordura no corpo; armazenagem reduzida de tecido de manganês no osso, fígado e ovário; produção de leite reduzida; estro atrasado, irregular ou ausente; reabsorção fetal; deformidades no feto; nascimento de crias com baixos pesos.

Os processos reprodutivos são particularmente suscetíveis à falta de manganês. Existe esterilidade em aproximadamente 10% do gado de certos rebanhos que são alimentados com baixa dieta em manganês (< 20 ppm). O efeito da suplementação de manganês sobre a infertilidade do gado, na Grã-Bretanha, foi reportada em um experimento com 350 vacas. Aquelas que receberam manganês, 63% conceberam depois do primeiro teste, comparadas com 51% daquelas em que não receberam manganês. No sul da Austrália, a suplementação aumentou essa porcentagem em rebanho de cordeiros, os quais a performance reprodutiva tinha sido reduzida.

Quadro 6.1

Quantidades de manganês (Mn) requeridas por várias espécies animais

ESPÉCIE	FASE	QUANTIDADES	REFERÊNCIAS
Aves	Leghorn 0-6 semanas	60 mg/kg	NRC (1984)
	Leghorn 6-20 semanas	30 mg/kg	NRC (1984)
	Leghorn- fase postura	30 mg/kg	NRC (1984)
	Leghorn – Matrizes	60 mg/kg	NRC (1984)
	Corte (0-8 semanas)	60 mg/kg	NRC (1984)
Patos	Todas as classes	25-40 mg/kg	NRC (1984)
Perus	Todas as classes	60 mg/kg	NRC (1984)
Bovinos – Corte	Todas as classes	40 mg/kg	NRC (1984)
Bovinos – Leite	Todas as classes	40 mg/kg	NRC (1989)
Caprinos	Todas as classes	20-40 mg/kg	NRC (1985)
Equinos	Todas as classes	40 mg/kg	NRC (1989)
Suíños	Todas as classes	20-10 mg/kg	NRC (1988)
Coelhos	Todas as classes	2,5-8,5 mg/kg	NRC (1977)
Gatos	Crescimento	5 mg/kg	NRC (1986)
Ratos	Todas as classes	50 mg/kg	NRC (1978)

Quantidades expressas em mg/kg de alimento ingerido (90% de matéria seca)

NRC – National Requirement Council

Fonte: Mc Dowell, 1992

O manganês usado para complemento alimentar na indústria de produção animal é preferencialmente na forma de sulfatos que são melhores absorvidos que os óxidos. Em geral

esse complemento é fornecido na forma de ração, embora possa ser injetado ou administrado como um comprimido que é ingerido pelo animal.

VI.2- Características do manganês

A análise típica da matéria-prima para a preparação de ração animal é a seguinte:

Tabela 6.1

Análise típica do sulfato de manganês para a indústria de ração animal

Sulfato de manganês	75 – 78%
Manganês	27 – 28,4%
Sulfato de Amônia	11 – 14%
Enxofre	17 – 18%
Sulfato de Magnésio	1 – 2%
Sulfato de Cálcio	0,1 – 0,5%
Água	7 – 9%
Arsênio	Menos que 3 ppm
Cloro	Menos que 3 ppm
Selênio	Menos que 15 ppm
Metal Pesado (como Pb)	Menos que 60 ppm
Chumbo	12 – 38 ppm
Flúor	18 – 112 ppm

Fonte: Mc Dowell, 1992

Quadro 6.2

Especificações técnicas do sulfato de manganês

Densidade	53-55 lbs/pé ³
Insolubilidade em água (% em peso)	0,20
Aparência	pó branco a creme (esferas porosas quase do tamanho uniforme)
Análise granulométrica	> 100 mesh 3% < 325 mesh 25%

Fonte: Mc Dowell, 1992

Tabela 6.2

Análise típica do óxido manganoso para indústria de ração animal

MnO	70 – 83%
Mn	55 – 65%
As	70 ppm
Cd	170 ppm
Sb	300 ppm

Fonte: Mc Dowell, 1992

Quadro 6.3

Especificações técnicas do óxido manganoso

Densidade	100lbs/pé ³
Aparência	Pó marrom – esverdeado
Análise granulométrica	Aproximadamente 200 mesh

Fonte: Mc Dowell, 1992

VI.3- Comércio

O manganês usado para indústria de ração como pode ser verificado deve conter quantidades baixas de contaminantes como o arsênio (menos de 3 ppm), cloro (menos de 3 ppm), selênio (menos de 15 ppm) chumbo (menos de 38 ppm) e flúor (menos de 112 ppm), no caso de sulfatos. Além do uso na forma de sulfatos, o manganês pode ser introduzido na dieta animal na forma de óxido manganoso e sucrato. Embora o óxido seja mais barato, o sulfato é mais utilizado.

Diante das rígidas restrições impostas por esses contaminantes, sua presença ou ausência em certos depósitos ou frentes de lavra pode abrir ou não possibilidades de atendimentos para essa indústria com um material que alcança preços superiores aos de outros setores.

No Brasil, a empresa Produquímica Indústria e Comércio Ltda informou em 1998 o preço de R\$ 780,00 / t para o Sulfato de Manganês (31%Mn), e de R\$ 700,00 / t para o Óxido Manganoso com 60% de Mn.

Na Europa, a empresa Sedema é a maior fornecedora de óxido manganoso com 62% de Mn. Nos Estados Unidos, Prince Manufacturing fornece óxido manganoso grau ração (feed grade) a preços ao redor de US\$ 450,00/t FOB usina. Outros fornecedores do mercado americano são a Chemetals e a American Minerals Inc.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O uso do manganês, seguindo uma tendência geral para as matérias-primas, vem requerendo especificações cada vez mais rígidas que visam obter no processo à juzante uma maior produtividade e um menor desperdício de materiais e energia. Isso requer do processo à montante uma nova postura para que não ocorra apenas uma transferência de ineficiências de uma etapa para outra.

Os depósitos de manganês apresentam uma mineralogia complexa e quase única em cada caso, e muitas vezes uma variação sensível dentro do mesmo depósito. Isso tem levado à inúmeras investigações buscando associar a sua assinatura mineralógica e geoquímica com o processo de sua formação.

Essas assinaturas levam em consideração não apenas a paragênese mineralógica, como principalmente a presença de elementos menores e elementos traços que podem apresentar um poder de diagnóstico elevado.

Na outra ponta, na etapa do uso e do consumo do manganês, também a presença de impurezas e contaminantes pode vir a dificultar ou impedir uma determinada utilização. De maneira geral, o preço final do minério é previamente estipulado em contrato, em função da ausência ou presença desses elementos menores e traços, não havendo prêmio para minérios de melhor qualidade, mas havendo multa para minérios de qualidade inferior ao estipulado.

Essa dupla necessidade de se conhecer o depósito mineral em detalhe e em toda sua geometria, só poderá ser mutuamente benéfica se houver um conhecimento detalhado da cadeia de aproveitamento do recurso mineral por todos que atuam em quaisquer das etapas. Saber em detalhe qual é o papel desempenhado pelo manganês em cada utilização, e que elementos podem impedir ou comprometer essa aplicação, é tão importante quanto saber que os depósitos de

determinado tipo vão apresentar valores altos de certos elementos químicos em suas partes laterais e menores em sua parte central.

O domínio destas questões poderá levar a um atendimento personalizado a cada cliente atendendo suas exigências de produtividade e redução de materiais e energia, e ao mesmo tempo propiciar a prospecção e lavra uma operação mais rentável. Assim, poder-se-ia dizer que o minério deixou de ser uma matéria-prima não especializada para uma especializada. A adição de outros ingredientes a esse produto seria uma decorrência que facilmente passa a ser visualizada.

Para tanto, é necessário não só integrar os conhecimentos especializados como foi tentado simplificarmente realizar nesta dissertação como visualizar uma indústria de mineração muito distinta da atualmente existente, tanto em termos de prospecção, como em termos de produção.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT. Norma EB – 259/1978. Ferro-Manganês. 3p
2. BARBER, S.A **Soil nutrient bioavailability; a mechanistic approach.** New York: John Wiley & Sons, 1984. 398p.
3. BORKERT, C.M., FREIRE, J.R.J., VIDOR, C., GRIMM, S.S. Efeito do calcário e do cloreto de potássio sobre as concentrações de manganês e alumínio nos oxissolos Santo Ângelo e Passo Fundo e absorção de manganês por duas cultivares de *Glycine max* (L.) Merrilli **Agronomia Sulriograndense**, Porto Alegre, 11:45-51, 1975
4. BRASIL. Ministério das Minas e Energia. Departamento Nacional da Produção Mineral. **Perfil analítico do manganês.** 1976, p.3 – 16 (Boletim 37).
5. CETEC – Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais. **Análise técnico-econômica dos processos de produção de Ferro-manganês no alto – forno, elétricos abertos e fornos elétricos fechados.** Belo Horizonte: CETEC 1976. Jul p. 1 – 182.
6. DANCOISNE, P. “Manganese”, In: **Metal & Minerals Annual Review** (1992 – 1994).
7. ENCYCLOPAEDIA BRITANNICA ONLINE <<http://www.members.eb.com> [Accessed February 23, 1999]
8. FALCONI, V. **Fatores cinéticos no Alto Forno.** 2ª ed. Capítulo III, Curso de Redução de minério de ferro no Alto Forno, Convênio COTESI – ABM, p.III.221 – 223, 1974.
9. FERREIRA, M. E, CRUZ, M.C.P. DA ed. Associação Brasileira para Pesquisa da Potassa e do Fosfato. **Micronutrientes na Agricultura.** Simpósio sobre Micronutrientes na Agricultura, Jaboticabal, 1988, p. 176-188

10. GAZETA MERCANTIL. Seção: Mercadorias, vários números. São Paulo - SP
11. GONÇALVES, Everaldo “Manganês de Maraú”. IN: **CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA**, 26.º, Belém, 1972-Boletim n.º 1 (Resumo das Comunicações) Belém, Sociedade Brasileira de Geologia, Núcleo Norte, 1972. p.50 – 51.
12. HARALYI, Nicolau L.E., “et al”. “Sobre o problema de álcalis dos minérios de manganês em alto forno”. IN: **CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA**, 26.º, Belém, 1972-Boletim n.º 1. (Resumo da Comunicações) Belém, Sociedade Brasileira de Geologia, Núcleo Norte, 1972. p.52.
13. HOOPER, R.T., **The optimum utilization of raw materials in manganese smelting.** Proceedings of Infacon, Published by South Africa Institute of Mining and Metallurgy, Johannesburg, South Africa, p. 101 – 105, 1975
14. JONES, T.S. – **Manganese – Annual Report** – US Bureau of Mines, 1992, 24p.
15. JONES, T.S. – **Manganese – Annual Report** – US Bureau of Mines, 1994 13p.
16. JONES, T. S. Manganese - **Mineral Commodity Summaries**, USGeological Survey, p. 104 – 105, 1997
17. JONES, T.S. **Mineral Informations 1997** – USGS.
<http://www.minerals.er.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/manganese/420.497.pdf>,
19jan99.
18. JONES, T.S. Manganese, **Mineral Commodity Summaries**. US Geological Survey p108-109, 1998

19. LAZNICKA, P. **Manganese deposits in the global lithogenetic system: Quantitative approach.** Ore Geol. Rev. Amsterdam: Elsevier Science Publisher B. V. 7:279-356, 1992.

20. LINDSAY, W.L. **Chemical equilibria in soils.** New York, John Wiley & Sons, 1979. 449 p.

21. LINDSAY, W.L., COX, F.R. Micronutrient soil testing for the tropics. **Fertilizer Research**, Dordrecht, 7:169-99, 1985.

22. LOPES, A.S. **Solos sobre cerrado; características, propriedades e manejo.** Piracicaba:, Instituto de Potassa e Fosfato/Instituto Internacional da Potassa, 1983. 162 p.

23. MANGANESE INSTITUTE <<http://www.manganeseinstitute.com/mn-book/p4-history.html> -4/11/98.

24. MINING JOURNAL. Anúncio público para pré-qualificação de fornecedores de manganês. Pakistan Steel. London March 26,1993.

25. McDOWELL, L.R. ed. **Minerals in animal and human nutrition.** New York: Academic Press, 1992. 323 p.

26. McMICHAEL, B. "Manganese – EMD –the power in the market", in: **Industrial Minerals**, Londres, maio, 1989, nº 260, p 42-59.

27. MURAOKA, T.; NEPTUNE, A.M.L.; NASCIMENTO FILHO, V.F. Avaliação da disponibilidade de zinco e de manganês do solo para o feijoeiro. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, 7:177-82, 1983.

28. NICHOLSON, K. Manganese mineralization: mineralogical – geochemical signatures. **Economic Geology**. Vol 87, p.1253 – 1264,1992
29. PAVAN, M.A., MIYAZAWA, M. Disponibilidade de manganês no solo; dificuldades e problemas na interpretação da análise para fins de fertilidade. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, 8:285-9, 1984.
30. RIBEIRO FILHO, E. **Geologia da mina de manganês Pedra Preta, Urandi, Bahia**. Boletim do IG. Instituto de Geociências da USP, V.5: 47-55,1974
31. ROSKILL'S LETTERS FROM JAPAN. **Batteries: Domestic production of manganese dry batteries continues to fall**. RLJ nº 23, Sept. 1995, p 11-15
32. ROY, S. Environments and Process of Manganese Deposition. **Economic Geology**. vol 87, p. 1218 – 1236, 1992
33. SILVEIRA, R. C. da. **Metalurgia dos ferro – ligas**. UFMG. Departamento de Metalurgia. 1980. p. 339 – 358 (Apostila), 2 V.
34. SINGH, R. **Disponibilidade de micronutrientes em classes dominantes de solos do trópico úmido brasileiro. Manganês**. Belém, EMBRAPA/CPATU, 1984. 42 p. (Boletim de pesquisa, 62).
35. US DEPARTMENT OF COMMERCE INDUSTRIAL RESOURCES DIVISION – **National Stockpile Purchase Specifications**. P-30-R2. August, 31, 1971 mimeografado. 2p.
36. WEISS, Stanley A. **Manganese – the other uses**. Letchworth: Garden City Press, 1977, p. 151 – 161; 221 – 236.
37. WORLD MINERAL STATISTICS YEARBOOK, **British Geological Survey**, December 1996, 294 p.