



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO OESTE DO PARÁ – UFOPA
INSTITUTO DE ENGENHARIA E GEOCIÊNCIAS – IEG
BACHARELADO INTERDISCIPLINAR EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA**

KAUANY FIGUEIRA BASTOS

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOMATERIAL ESTRUTURADO EM
CAMADA TIPO K-OL-1 A PARTIR DE REJEITOS DA BACIA DO KALUNGA
(PROVÍNCIA MINERAL DE CARAJÁS, PARÁ)**

SANTARÉM

2020

KAUANY FIGUEIRA BASTOS

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOMATERIAL ESTRUTURADO EM
CAMADA TIPO K-OL-1 A PARTIR DE REJEITOS DA BACIA DO KALUNGA
(PROVÍNCIA MINERAL DE CARAJÁS, PARÁ)**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Bacharelado Interdisciplinar em Ciência e Tecnologia para obtenção do grau de Bacharel em Ciência e Tecnologia na Universidade Federal do Oeste do Pará, Instituto de Engenharia e Geociências.

Orientador: Bruno Apolo Miranda Figueira

SANTARÉM

2020



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DO OESTE DO PARÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, PÓS-GRADUAÇÃO E INOVAÇÃO TECNOLÓGICA -
PROPPIT
DIRETORIA DE PESQUISA
PROGRAMA INSTITUCIONAL DE BOLSAS DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA

RELATÓRIO TÉCNICO-CIENTÍFICO PIBIC/PIBITI

1. IDENTIFICAÇÃO

Bolsista: Kauany Figueira Bastos

E-mail: kauany_bastos@outlook.com

Telefone: (93) 981140430

Título do Plano de Trabalho: Síntese e caracterização de nanomaterial estruturado em camada tipo K-OL-1 a partir de rejeitos da Bacia do Kalunga (Província Mineral de Carajás, Pará).

Título do Projeto ao qual está vinculado o plano de trabalho: Síntese hidrotermal de peneiras moleculares de óxido de Mn a partir de rejeitos da antiga barragem do Kalunga (província mineral de Carajás, Pará) e sua aplicação na remoção de poluentes orgânicos.

Orientador: Bruno Apolo Miranda Figueira

E-mail do orientador: brunoufopa@hotmail.com

Telefone: (91) 98038-8113

Instituto: Instituto de Engenharia e Geociências.

Bolsa: () PIBIC/UFOPA () PIBIC/FAPESPA () PIBIC/CNPq
() PIBITI/UFOPA () PIBITI/CNPq () PIBIC-AF/CNPq () PIBIC-AF/UFOPA
() PIBIC-AF/UFOPA – Indígena () PIBIC-AF/UFOPA - Quilombola

Vigência de atuação do bolsista: 01 de julho 2018 a 30 de agosto 2019

2. INTRODUÇÃO

O manganês é o décimo elementos mais abundante na terra [1]. Próximo da superfície da Terra, este metal é facilmente oxidado, dando origem a mais de 30 óxidos de Mn conhecidos. Estes óxidos são compostos de diferentes estruturas em solos. Essas estruturas dos óxidos de manganês possuem como “bloco básico de construção” octaedros de MnO₆. Estes octaedros possuem vértices e arestas, formando uma variedade de arranjos estruturais diferentes, que se enquadram em dois grupos basais: estrutura em cadeias (ou túneis) e estrutura em camadas [2].

A birnessita é o óxido de manganês que mais se destaca, uma vez que a sua estrutura em camadas exhibe entre outras características [2], capacidades adsorptiva e catalítica maior do que outros compostos de manganês. A birnessita, δ -MnO₂ é um dos óxidos de Mn mais comuns e ativos no solo, é um mineral de baixa cristalinidade, conhecido por sua estrutura em camada bidimensional, cuja fórmula estrutural pode ser escrita como $A_xMnO_{2\pm y}\cdot z(H_2O)$, onde “A” indica o cátion interlamelar [2] [3].

Como naturalmente a birnessita ocorre em conjunto com silicatos e outros óxidos de Mn secundários e óxidos de Fe, a quantidade deste óxido no ambiente, normalmente é baixa sendo difícil seu isolamento sem alterações. Desta forma, métodos confiáveis para a síntese da birnessita são necessários para estudar o comportamento deste óxido no ambiente, bem como sugerir novas aplicações. Tanto a síntese de nanomateriais de óxidos de manganês com diferentes morfologias como a utilização destes para a proteção ambiental vêm sendo investigados[3].

O minério de manganês em geral está entre os vinte mais abundantes na crosta terrestre, sendo o Brasil um dos maiores produtores deste minério. A indústria de extração de minério de manganês no Brasil é a responsável pelo segundo maior fornecimento deste minério em termos mundiais. Em 2010, o Brasil produziu mais de 2,6 Milhões de toneladas deste minério. O Pará responde pela maior parte da produção nacional, com quase 84% da produção [4].

A principal mina de manganês em atividade, atualmente, é a do Azul (Carajás, Pará), pertencente à Companhia Vale. Um aspecto interessante na cadeia produtiva deste bem mineral é a necessidade de minérios com alto teor de MnO contidos, em geral acima de 50 a 60%, para serem explorados economicamente. Quando o produto apresenta teor abaixo deste valor, ou mesmo granulometria fina, ele é classificado como material estéril e despejado em extensas bacias de rejeitos [5].

Assim como ocorre com os rejeitos de caulim e de alumínio (lama vermelha) localizados na Região Amazônica, que são interessantes fontes para a síntese de nanomateriais tais como zeólitas e hidrotalcitas, os rejeitos de Mn da atual bacia da Mina do Azul em Carajás (Pará), também podem servir como materiais de partida de baixo custo para a obtenção de nanoestruturas baseadas em óxidos de Mn [6] [7] [8] [9].

Dentro desse contexto, apresenta-se nesse trabalho um estudo de uma caracterização química e mineralógica do rejeito do minério de Manganês das minas da Vale de Carajás para sua transformação em nanoestruturas lamelares análogas ao mineral birnessita.

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

O principal objetivo deste trabalho é avaliar o uso de rejeitos de manganês (Carajás, Pará) para a produção de nanomaterial, após estudos preliminares de caracterização e subsequente modificação.

3.2 OBJETIVO ESPECÍFICOS

- a) Caracterização química (ICP-MS) e mineralógica (Difração de raios-X e espectroscopia de Infravermelho) dos rejeitos de Mn localizados na região norte da Bacia do Kalunga (Província Mineral de Carajás).
- b) Transformação destes rejeitos em compostos lamelares com estrutura birnessita com cátions K^+ , a partir de modificações dos processos de síntese (pH, tempo, temperatura).

4. METODOLOGIA

4.1 LOCALIZAÇÃO E COLETA DA AMOSTRA

A Mina do Azul está localizada na Província Mineral de Carajás, situada na parte sudeste do estado do Pará, distante 30 Km da cidade de Parauapebas e 500 Km da capital Belém [1]. Em relação aos rejeitos, os mesmos se encontram em duas barragens, Kalunga e Azul (Figura 1 e 2), próximas a mina de Mn.

Foram estudados os rejeitos da bacia do Kalunga, desativada desde o segundo semestre de 1997, e que na atualidade tem a função de fornecer água para a planta de beneficiamento. As amostras foram coletadas manualmente em trabalhos de campo no início de 2009 sob supervisão do Prof. Dr. Marcondes Lima da Costa (UFPA), como mostra na figura 1 e 2:

Figura 1: Barragem de Kalunga



Fonte: Bruno Figueira

Figura 2: Barragem do Azul



Fonte: Marcondes L. da Costa

4.2 TRANSFORMAÇÃO DOS REJEITOS EM NANOMATERIAIS

Os estudos de síntese de óxido de manganês foram realizados de acordo com a metodologia descrita por Cornell e Giovanolli (1988) [10]. Empregou-se o método da co-precipitação para a síntese deste mineral.

Primeiramente, os rejeitos coletados foram tratados termalmente, onde realizou-se a calcinação (transformação físico-químicas para a eliminação de substâncias voláteis neles contidas) transformando os minerais em uma única fase, obtendo a nomenclatura Br-RAZ3-900 (900-6h) como mostrado na figura 5. Após esse tratamento termal, foi realizado um processo químico de precipitação. Esse procedimento foi utilizado para a conversão em um lamelar com estrutura Na-birnessita.

Posteriormente, a fase Na-birnessita foi imersa em solução contendo íons K^+ (troca iônica) para obtenção da fase lamelar.

4.3 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MINERAL

4.3.1 Difração de Raio X (DRX)

A técnica de difração de raios X (DRX) foi utilizada para identificação das fases do rejeito da Na-birnessita e da birnessita potássica e sua estrutura. Dessa maneira, foi empregado um difratômetro de bancada D2Phaser (Bruker) disponível no Laboratório de Síntese e Caracterização de Novos Materiais (LSCNM) do Instituto de Engenharia e Geociências (UFOPA). Este equipamento possui um goniômetro de varredura vertical e um tubo de cobre (CuK α = 1.5406 Å) de 400 W de potência, com uma geometria de Bragg-Brentano no modo contínuo, velocidade de varredura de 0,25° /min, tendo como sistema de detecção um detector rápido modelo LynxEye. A tensão foi de 30 kV e 10mA, respectivamente. A identificação das fases foi feita através do programa HighScore X'pert (Panalytical).

4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A caracterização morfológica foi feita através de microscopia eletrônica de varredura. O instrumento utilizado foi um microscópio da marca LEO-Zeiss, 430 Vp, em condições de análise utilizando imagens secundárias obtidas a 20 KV, com distância de trabalho de 11 mm.

4.3.3 Espectrometria de massa por plasma (ICP-MS)

Os rejeitos de Mn foram analisados em laboratório comercial da ACME. As análises (elementos maiores e traços) foram realizadas através de 4 procedimentos/metodologias distintas. Os elementos maiores e alguns traços foram analisados através de espectrometria de emissão por ICP, após abertura por fusão com metaborato/tetraborato de lítio e digestão em ácido nítrico diluído. Porém, para alguns elementos traços como os ETR e outros que apresentam refratariedade, utilizou-se ICP-MS, com o mesmo procedimento de decomposição da amostra descrito anteriormente. Para os elementos metálicos e preciosos, a amostra foi diluída em água régia, antes de ser analisada por ICP-MS. A perda ao fogo foi determinada por diferença de massas após calcinação da amostra a 1000 °C.

4.3.4 Análise Térmica

As curvas de TG e DTA foram obtidas num termoanalisador Stanton Redcroft que tem um forno cilíndrico vertical, com conversor digital acoplado a um microcomputador. As análises

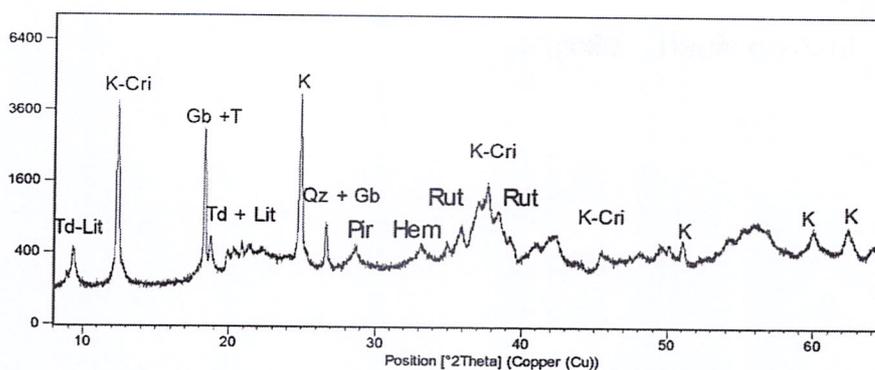
foram feitas em um cadinho de platina, com aquecimento de 20°C/min, temperatura inicial e final variando de 20°C a 1100°C, respectivamente.

5. RESULTADOS OBTIDOS

5.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) E ESPECTROMETRIA DE MASSA POR PLASMA (ICP-MS)

Para descrever a mineralogia dos rejeitos de Mn, a técnica de difração de raios-X foi inicialmente empregada, com o padrão difratométrico ilustrado na figura 3. Através desta técnica foram identificados minerais de manganês (birnessita - 7,14 Å; todorokita e criptomelana -9,51 Å), alumínio (gibbsita-4,84 Å), ferro (goethita-3,36 Å) e titânio (anatásio-3,5 Å). Minerais de silicatos também foram observados (quartzo-3,34 Å e caulinita 7,14 Å).

Figura 3: análise dos metais do rejeito da Bacia do Azul por DRX



Fonte: Autora

Sua composição química (Tabela 1) apresentou um teor médio de 56,6% de MnO, o que pôde ser relacionado as fases minerais de todorokita, birnessita e criptomelana. Teores de alumínio também foram elevados (10,19 %), assim como de ferro (7,35 %) e silício (7,78 %).

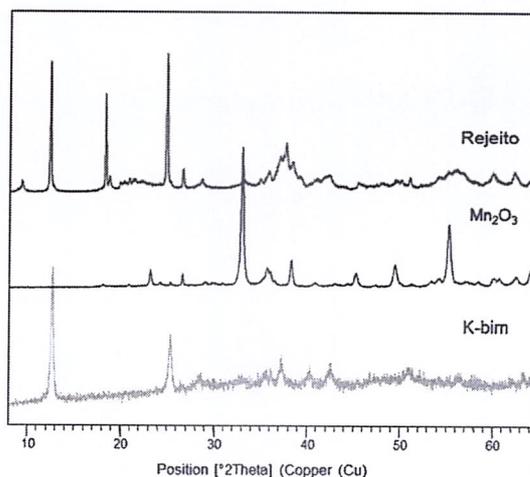
Tabela 1: Análise química do rejeito da Bacia do Azul por ICP-MS

Elementos Principais	Rejeito Bacia do Azul
Na ₂ O	0.01
K ₂ O	1.06
CaO	0.14
MgO	0.28
MnO	56.19
Fe ₂ O ₃	7.35
Al ₂ O ₃	10.19
SiO ₂	7.78
TiO ₂	0.48
P ₂ O ₅	0.19
LOI	15.6
Total	99.27

Fonte: Autora

A figura 4 apresenta os difratogramas de raios-X obtidos no processo de síntese. Os picos característicos da estrutura birnessita ficam próximos a 7 e 3.5 Å foram identificados para o produto final (K-birnessita) e foram relacionados aos planos 00l, comuns em compostos de óxidos de Mn, sistema monoclinico e grupo espacial C2/m. Esta baixa cristalinidade, segundo Post e Veblen [11], pode estar relacionada às posições dos cátions K⁺ e moléculas de água presentes no espaço interlamelar.

Figura 4: Padrões DRX das amostras de rejeitos in natura, rejeito calcinado e produto sintético K-birn.

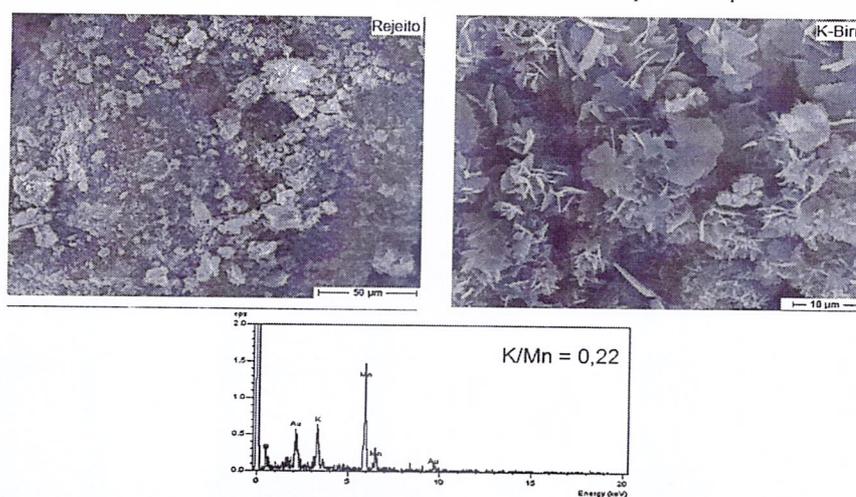


Fonte: Autora

5.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A morfologia da fase lamelar é apresentada na Figura 5. Para o rejeito, não se identificou uma morfologia bem definida, com partículas dispersas de forma aleatória. Por outro lado, ficou evidente que o produto final K-birnessita se apresentou como um aglomerado de placas bem definidas de 10 µm em média, típicas de materiais lamelares.

Figura 5: análise da morfologia do rejeito e da birnessita potássica por MEV

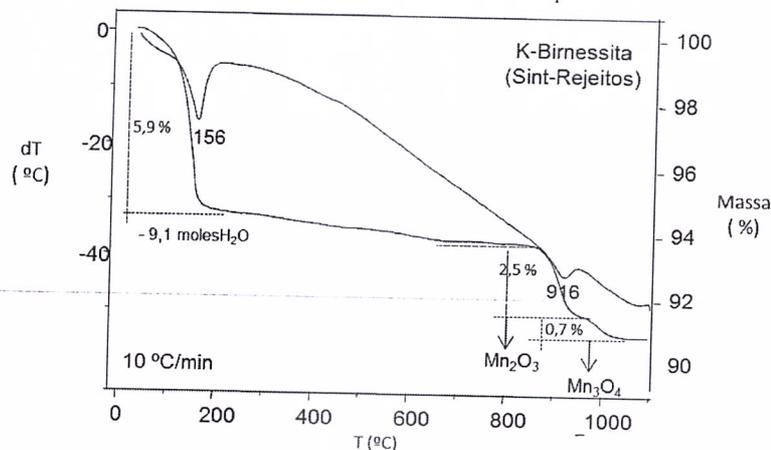


Fonte: Autora

5.3 ANÁLISE TÉRMICA

A Fig. 6 apresenta as curvas de análise termogravimétrica (TG) e térmica diferencial (ATD) da amostra referente à fase birnessita, foram identificadas três perdas. Na curva termogravimétrica verifica-se uma perda inicial de massa de 5,9% entre 100 e 200 °C. Neste mesmo intervalo, na curva de ATD aparece um pico endotérmico próximo a 156°C. Uma segunda perda de massa em torno de 2,5% é verificada próximo a faixa 800 °C com a presença de um pequeno pico endotérmico próximo a 916 °C, neste mesmo intervalo referente à transformação da fase δ -MnO₂ para Mn₂O₃. E finalmente uma terceira perda é observado na faixa 900-1000 °C, que corresponde à reação de transformação de Mn₂O₃ para Mn₃O₄.

Figura 6: Termogravimetria da birnessita potássica.



Fonte: Autora

6. PUBLICAÇÕES TÉCNICO-CIENTÍFICAS

Ainda não foram publicados.

7. PRINCIPAIS PROBLEMAS E DIFICULDADES PARA A REALIZAÇÃO DAS ATIVIDADES

O principal desafio para a execução do trabalho foi a falta de infraestrutura do laboratório de síntese.

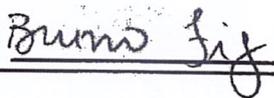
8. REFERÊNCIAS

- [1] Costa, M. L.; Fernandez, O. J. C.; Requelme, M. E. R.; O depósito de manganês do Azul, Carajás: estatigrafia, geoquímica e evolução geológica. In: MARINI, O. J.; QUEIROZ, E. T.; RAMOS, B.
- [2] FIGUEIRA, B.A. *Síntese e caracterização de óxidos de manganês: transformação de estruturas em camada para estruturas em túnel*. 2007. Dissertação (pós graduação em Geologia e Geoquímica) - Instituto de Geociências da Universidade Federal do Pará, Belém.
- [3] VICTOR, R.P.D. *Estudo da remoção de poluentes orgânicos da água por óxidos de manganês e alumínio de valência zero*. 2017. Tese (Pós-Graduação em Agroquímica) - Universidade Federal de Viçosa

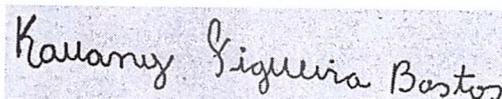
- [4] Departamento Nacional de Produção Mineral, Anuário Mineral Brasileiro, Brasília, DF, 2011, disponível em <<http://www.dnpm.gov.br>>, acesso em 02/01/2013
- [5] Figueira, B. A. M., Angelica, R. S., da Costa, M. L., Pöllmann, H. Hydrothermal synthesis of Na-birnessite-type material using ores from Carajás (Amazon Region, Brazil) as Mn source. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 179, p. 212-216, 2013b.
- [6] Maia, A. A B.; Neves, R. F.; Angélica, R. S. Utilização de rejeito de caulim da Amazônia na síntese da zeólita A. *Cerâmica*, v. 53, p. 319-324, 2007.
- [7] Maia, A. A B.; Neves, R. F.; Angélica, R. S. Use of industrial kaolin waste from the Brazilian Amazon region for synthesis of zeolite A. *Clay Minerals.*, v 46, p. 127-136, 2011.
- [8] Cunha, M. V. P. O; Corrêa, J. A. M. Synthesis and characterization of layered double hydroxides from red mud. *Cerâmica*, v. 57, p. 85-93, 2011
- [9] Rebelo, M. M. ; Cunha, M. V. P. O. ; Corrêa, J. A. M. Hidróxidos Duplos Lamelares à base de Escória de Alto Forno. *Quím. Nova*, v. 35, p. 883-888, 2012.
- [10] Cornell, R. M., Giovanoli, R. 1988. Transformation of hausmannite into birnessite in alkaline media. *Clays and Clay Minerals* 36, 249-257.
- [11] J.E. Post, D.R. Veblen, *Amer. Mineral.* 75 (1990) 477

10. PARECER DO ORIENTADOR

Santarém, 30 de agosto de 2019.



Assinatura do orientador



Assinatura do bolsista