

ESTUDO DE MINERAIS, MINÉRIOS E MATERIAIS DE MANGANÊS

R.Hypolito¹

J.V.Valarelli¹

S.M.Netto²

M.C.Salvador²

S.A.Andrade¹

M.Balbino¹

R.S.Cardene¹

M.L.da Silva¹

Têm sido realizadas sínteses de óxidos e óxidos hidratados de manganês, análogos aos minerais constituintes dos minérios supérgenos, que permitem: determinação dos parâmetros termodinâmicos e estruturais; estudo de transformações mineralógicas que ocorrem no meio natural; estabelecimento de mecanismos de formação (gênese) e de associações em equilíbrio (paragênese).

Paralelamente alguns minérios naturais e outros materiais manganésíferos têm sido objeto de tratamento hidrometalúrgico para sua melhoria e valorização.

SÍNTESE DE MINERAIS

1. Criptomelana, $\text{KMn}_8\text{O}_{16}$ - Foram preparados compostos análogos à criptomelana, ora pela oxidação de sais de manganês (II) com o O_2 (HYPOLITO et al., 1982) ora pela redução de MnO_4^- com HCl ou $\text{Zn}^{+2}/\text{H}^+$ (HYPOLITO et al., 1982).

¹Departamento de Mineralogia e Petrologia, Instituto de Geociências/USP, São Paulo.

²Pós-graduação, Instituto de Geociências/USP, São Paulo.

Estas sínteses permitiriam não só que se desenvolvessem novos métodos de obtenção, como também que se estudasse a influência da incorporação de íons estranhos na estrutura, de pH de síntese, tempo de digestão no grau de cristalinidade e temperatura de síntese.

Foi a partir desses métodos de síntese que se estabeleceu um dos mecanismos de formação de criptomelana no meio natural e que se constatou notável correlação entre Mn^{+4} , Mn^{+3} e K^{+} na composição química desse mineral (HYPOLITO, 1980).

Um dos métodos propostos possibilitou ainda a determinação de importantes parâmetros termodinâmicos, sendo um deles a Energia Livre de Gibbs de Formação desse mineral (HYPOLITO et al., 1989). Provou-se que essa energia livre é função linear do teor de MnO_2 segundo a expressão:

$$\Delta G_{f,298} = 70,34 n_{MnO_2} - 5118,60 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

Estes dados possibilitaram a construção de diagrama de equilíbrio de pH = f (Eh) que elucidaram a gênese e paragênese dos principais óxidos supérgenos de manganês (HYPOLITO et al., 1980 e HYPOLITO et al., 1989).

2. Nsutita, γ - MnO_2 - A nsutita, da mesma forma que a criptomelana, é um óxido não estequiométrico e, até o presente, não tem suas propriedades termodinâmicas determinadas com exatidão.

Em pH entre 0,50 e 3,00 tem-se conseguido síntese de produtos análogos a nsutita pela oxidação de $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ com O_2 e adição de solução alcalina.

Durante a síntese tem sido possível determinarem-se as variações de pH e Eh que, somados aos dados analíticos e mineralógicos, permitem a determinação de Energia livre de Gibbs desses produtos.

Trata-se de dados inéditos que permitirão que se estude com segurança a gênese e paragênese desse mineral.

3. Cobre, prata e oxônio criptomelana - Como muitos elementos metálicos são enriquecidos nos perfis lateríticos e acham-se associados a minerais manganíferos, procurou-se sintetizar, por diferentes processos, criptomelana contendo cobre, prata e oxônio.

Os elementos metálicos funcionaram, seja como catalizadores das reações,

sorvidos pela criptomelana, ou como participantes da estrutura do MnO_2 segundo a concentração, pH e Eh.

Foram sintetizados, por diferentes métodos, os seguintes compostos com estrutura de criptomelana: $AgMn_8O_{16}$, $H_3OMn_8O_{16}$ e $CuMn_8O_{16}$.

TRATAMENTO DE MINÉRIOS

1. O minério de manganês de Urucum, constituído essencialmente por criptomelana, hematita e argilominerais, com relação $Mn/Fe = 3,5$ e $K_2O + Na_2O$ entre 4 e 5%, foi submetido a tratamento para eliminação de álcalis e ferro.

Uma fração hausmanita, Mn_3O_4 , foi obtida por tratamento térmico do minério com carvão seguido da moagem aquosa e separação magnética.

Os álcalis são recuperados na solução de moagem e o ferro na fração magnética sob a forma de magnetita (Fe_3O_4) ou jacobsita $(Mn, Fe)_3O_4$.

A hausmannita submetida a refluxo nítrico transforma-se em nsutita, α - MnO_2 , material nobre que graças às suas propriedades despolarizantes é empregado na fabricação de pilhas secas (VALARELLI et al., 1985).

2. Minério pirolusítico da região de Sete Lagoas, MG, submetido a redução transforma-se em bixbyíta. Este, por refluxo nítrico em condições controladas transforma-se também em nsutita de qualidade eletrolítica.

TRATAMENTO DE MATERIAIS MANGANESÍFEROS

Material manganésífero subproduto de redução de permanganato de potássio, empregado na indústria farmacêutica e caracterizado como constituído por groutita de baixa cristalinidade e óxido-hidróxidos amorfos foram tratados com êxito.

Por filtração separa-se a sílica (diatomito) empregada no filtro prensa. Refluxo nítrico elimina o potássio presente, sendo recuperado como nitrato de alto valor como fertilizante.

No processo obtém-se nsutita também de qualidade eletrolítica (VALARELLI et al., 1986).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- HYPOLITO, R. (1980) **Criptomelana-síntese e estabilidade**. São Paulo, 160p. (Tese de Livre-Docência - Instituto de Geociências/USP).
- HYPOLITO, R.; GIOVANOLI, R.; VALARELLI, J.V.; SONOKI, N.T. (1982) Síntese de criptomelana. **Boletim IG**, 13:1-13.
- HYPOLITO, R.; GIOVANOLI, R.; VALARELLI, J.V. (1982) Obtenção de criptomelana a partir de Mn^{+2} e outros minerais sintéticos de manganês. **Anais da Academia brasileira de Ciências**, 54(4):713-720.
- HYPOLITO, R.; GIOVANOLI, R.; VALARELLI, J.V.; NETTO S.M.; ANDRADE, S. (1989) Cálculo da Energia Livre de Gibbs de Formação de criptomelana através de potenciais de óxido-redução. **Anais da Academia brasileira de Ciências**, 61(3):269-273.
- HYPOLITO, R.; GIOVANOLI, R.; VALARELLI, J.V.; NETTO, S.M. (1989) Nouvelles données d'enthalpie libre de formation (Gf,298) des cryptomélanes synthétiques: conséquences paragenétiques. **Sciences Géologiques Bulletin**, 41(1):55-62.
- VALARELLI, J.V.; HYPOLITO, R.; OLIVEIRA, L.T. (1985) Processo de tratamento de minério de manganês à base de criptomelana e hematita. INPI, Patente nº 85002128.
- VALARELLI, J.V.; HYPOLITO, R.; NETTO, S.M. (1986) Processo de tratamento de resíduo industrial, produto da redução de permanganato de potássio. INPI, Patente nº 3801578.