

## 4 Panorama Geral do Manganês

O Manganês é o 12º elemento mais abundante na crosta terrestre (0,09%) sendo um importante produto industrial <sup>(5,34)</sup>. Coloca-se como um metal de transição, na tabela periódica <sup>(5)</sup>.

Segundo Riss <sup>(34)</sup>, o manganês puro é um metal frágil, cinza prateado, com as seguintes propriedades físicas:

- Peso atômico:	54,93
- Gravidade específica:	7,2
- Ponto de Fusão (°C):	1245
- Ponto de ebulição (°C)	2150
- Valência:	de 2 – 6

Além disso, podem-se citar outras características principais do manganês, é um metal duro, refratário e facilmente oxidável. O manganês metálico pode ser ferromagnético, porém somente depois de sofrer um tratamento especial.

Seus estados de oxidação mais comuns são: +2, +3, +4, +6 e +7. Os compostos que apresentam manganês com estado de oxidação +7 são *agentes oxidantes* muito enérgicos.

### 4.1. Historia do Manganês

A primeira utilização do manganês foi na forma de dióxido de manganês, usando-se como pigmento para pintar as cavernas durante o período paleolítico, 17000 anos atrás.

Os egípcios e os romanos usaram minério de manganês para descolorir o vidro.

Em meados do século 17, o químico alemão Glauber obteve o permanganato, o primeiro passo para o uso do manganês. Um século depois, o óxido de manganês se converteu na base para a fabricação de cloro.

O manganês foi somente reconhecido como elemento em 1771, pelo químico sueco Scheele. Foi isolado em 1774 por um de seus colaboradores, J.G. Gahn.

No começo do século XIX, cientistas britânicos e franceses começaram a considerar o uso de manganês na fabricação do aço, com patentes concedidas no U.K. em 1799 e 1808. Em 1816, um investigador alemão observou que o manganês aumentava a dureza do ferro sem reduzir a sua maleabilidade e tenacidade.

Em 1826, Prieger na Alemanha produziu ferro-manganês contendo 80 % de manganês, num cadinho, enquanto J. M. Heath obteve manganês metálico na Inglaterra por volta de 1840. No ano seguinte, Pourcel começou a produção em escala industrial de “spiegel”, um ferro fundido contendo alto conteúdo de manganês e, em 1875, ele começou a produção comercial de ferro-manganês com um teor de 65 % de manganês.

A principal descoberta no uso do manganês ocorreu em 1860. Naqueles anos, Henry Bessemer estava tentando desenvolver o processo de fabricação de aço, o qual iria posteriormente levar seu nome. Mas ele experimentou dificuldades com o excesso de oxigênio e nitrogênio residuais, e com o enxofre no aço. No caso do oxigênio o *problema foi superado graças ao efeito benéfico do manganês*, divulgado numa patente concedida para Robert Mushet em 1856.

Mushet sugeriu adicionar “spiegel” em seguida ao sopro para introduzir manganês e carbono e, assim, remover o oxigênio. Este procedimento fez o Processo Bessemer possível, e pavimentou o caminho para a indústria moderna do

aço. Dez anos após, em 1866, William Siemens também patenteou o uso de ferro-manganês na fabricação de aço, mas como controlador dos níveis de enxôfre.

## 4.2. Minério de Manganês

### 4.2.1. Ocorrências e tipos

Na natureza o manganês não é encontrado em estado elementar, ocorrendo somente na forma de compostos com outros elementos, principalmente como óxidos, carbonatos e silicatos <sup>(34)</sup>.

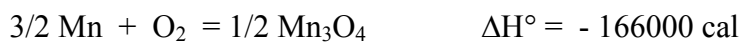
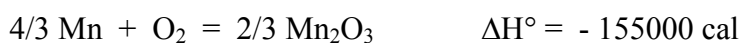
Segundo Riss <sup>(34)</sup>, o manganês possui uma forte afinidade pelo oxigênio e pelo enxôfre. Em estado sólido ou em estado líquido, o ferro e o manganês são solúveis entre si em todas as proporções, mas não formando mutuamente qualquer composto químico.

O manganês se combina com o carbono para dar um carbureto ou carbeto estável, o  $Mn_3C$ . O carbeto de manganês e o Mn líquido são solúveis em todas as proporções.

Riss <sup>(34)</sup>, indica que o manganês forma quatro compostos com o oxigênio:

- PIROLUSITA :  $MnO_2$
- BIXBYITA :  $Mn_2O_3$
- HAUSMANITA :  $Mn_3O_4$
- monóxido de manganês:  $MnO$

A formação desses óxidos é acompanhada pela geração de grandes quantidades de calor:





Na **tabela 1** se apresenta os minerais de manganês mais comuns assim como o teor de manganês em cada composto.

Tabela 1- Minerais de manganês mais comuns <sup>(30)</sup>.

Mineral	Composição Química Principal	Teor de Mn ( % típica )
Hausmanita	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	72,0
Pirolusita	MnO <sub>2</sub>	60,0 – 63,0
Criptomelano	KMn <sub>8</sub> O <sub>16</sub>	Varia com o teor de K
Psilomelano	BaMn <sub>8</sub> O <sub>16</sub> (OH) <sub>4</sub>	45,0 – 60,0
Bixbyita	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30,0 – 40,0
Jacobsita	MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	23,8
Manganita	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . H <sub>2</sub> O	62,0
Litioforita	(Li.Al)MnO <sub>2</sub> (OH)	Varia com água de hidratação
Tefroíta	2 MnOSiO <sub>2</sub>	54,3
Espessartita	3 MnOAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SiO <sub>2</sub>	33,3
Rodocrosita	MnCO <sub>3</sub>	47,0
Rodonita	MnSiO <sub>3</sub>	42,0
Braunita	3Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> MnSiO <sub>3</sub> // (Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .MnO.SiO <sub>2</sub>	62,0
Pirocroíta	Mn(OH) <sub>2</sub>	Varia com água de hidratação
Bementita	(Mn,Mg,Fe) <sub>6</sub> SiO <sub>4</sub> (O,OH) <sub>16</sub>	Varia com água de hidratação

O  $MnO_2$  (pirolusita) é um óxido anfótero de cor negra, o  $Mn_2O_3$  é marrom escuro, o  $Mn_3O_4$  é vermelho escuro e o  $MnO$  é verde intenso sendo o óxido mais estável <sup>(34)</sup>.

#### 4.2.2. Mineração

A produção e reserva de manganês contido no minério nos anos de 2002 e 2003 são apresentados na **tabela 2**, podendo se observar que a África do Sul e o Brasil tiveram a maior produção.

Tabela 2 - Produção e reserva de manganês em metal contido no minério <sup>(30)</sup>.

<b>Pais</b>	<b>Produção 2002 t * 10<sup>3</sup></b>	<b>Produção 2003 t * 10<sup>3</sup></b>	<b>Reserva t * 10<sup>3</sup></b>	<b>Reserva IND. + MED. t * 10<sup>3</sup></b>
Austrália	890	990	32 000	82 000
Brasil	1 095	1 286	25 000	126 000
China	500	900	40 000	100 000
Gabão	860	1 000	20 000	160 000
Índia	630	630	15 000	33 000
México	100	85	4 000	9 000
África do Sul	1 300	1 630	18 000	4 000 000
Ucrânia	960	830	140 000	520 000
Outros	860	649	-----	-----
<b>Total Aprox</b>	<b>7 600</b>	<b>7 600</b>	<b>300 000</b>	<b>5 000 000</b>

Visualiza-se também que a África do Sul, Austrália, Brasil e Gabão são os países com grandes reservas de minérios de alto teor, enquanto que a Ucrânia, Índia e a China possuem grandes reservas de minérios com baixo teor de manganês. As reservas mundiais de manganês são 5 bilhões de toneladas.

Segundo o International Manganese Institute - IMnI <sup>(27)</sup>, a queda da produção das ligas de manganês, impactou diretamente na demanda por minério de manganês. Como consequência a produção caiu 2% no segundo período do ano 2005.

Sem embargo, ao longo do ano inteiro a produção global de minério de manganês incrementou-se por 11%, atingindo 34.7 milhões de toneladas métricas em 2005 (11.8 milhões de toneladas métricas de manganês contido no minério). A China foi o maior produtor com 12.0 milhões de toneladas métricas (2.4 milhões ton métricas de manganês contido no minério), seguido pela África do Sul com 4.6 milhões de ton métricas (2.05 milhões de ton métricas de manganês contido no minério), Austrália e Brasil, produziram 3.9 e 3.5 milhões de ton métricas, respectivamente (1.8 e 1.5 milhões de ton métricas de manganês contido no minério) <sup>(27)</sup>.

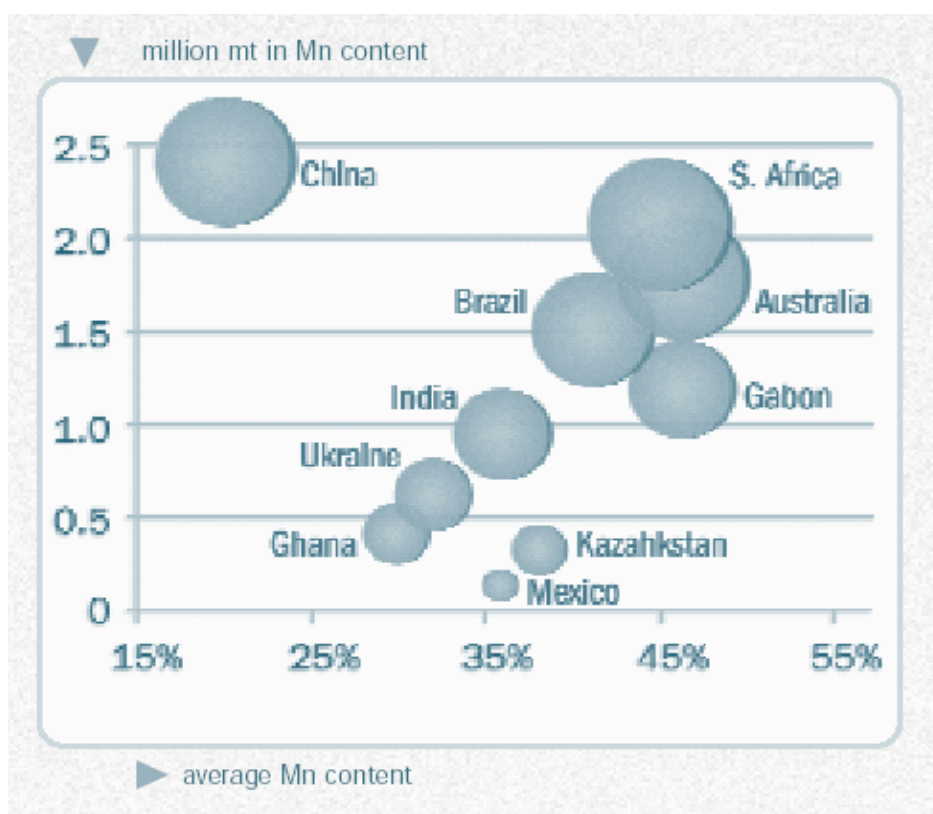


Figura 1 – Produção por países de minério de manganês (em milhões de toneladas métricas de manganês contido no minério), segundo o International Manganese Institute – IMnI 2005 <sup>(27)</sup>.

Na **figura 1** pode se observar graficamente a produção de minério de manganês, em manganês contido no minério, nos países onde se tem maior produção deste minério. Nela pode se ver claramente a predominância da China, enquanto o Brasil posiciona-se num lugar razoável na produção.

Considerando especificamente as reservas de manganês no Brasil, podemos ver na **tabela 3** que nos estados de Amapá, Mato Grosso do Sul, Minas Gerais e Pará, se tem a maiores reservas deste minério.

Tabela 3 - Reservas de manganês do Brasil em 1996 <sup>(30)</sup>.

<b>Estado</b>	<b>Reserva Medida ( t )</b>	<b>Reserva Indicada ( t )</b>	<b>Reserva Inferida ( t )</b>
<b>Amapá</b>	<b>5 983 123</b>	<b>1 789 330</b>	<b>46 500</b>
<b>Mato Grosso do Sul</b>	<b>22 297 833</b>	<b>85 262 224</b>	<b>77 597 877</b>
<b>Minas Gerais</b>	<b>17 725 321</b>	<b>5 429 777</b>	<b>10 639 816</b>
<b>Pará</b>	<b>32 910 737</b>	<b>13 926 096</b>	<b>42 836 169</b>
Goiás	814 238	339 448	230 692
Bahia	2 660 833	1 029 254	1 114 934
São Paulo	350 455	540 000	317 323
Total	82 426 128	108 316 399	132 783 311

### **4.3. Produção de ferro-liga de manganês**

O manganês é um metal cuja importância cresce a cada dia em todo o mundo. É o quarto metal mais usado em termos de tonelagem; no ranking, está abaixo do ferro, alumínio e cobre, numa ordem de grandeza de 29 milhões de toneladas de minério lavrado anualmente <sup>(1)</sup>.

A demanda global do aço continua crescendo fortemente após 2002, essencialmente na China. A indústria do manganês é diretamente incrementada principalmente pelo crescimento continuado da indústria global do aço, que no ano de 2005 teve uma expansão média de 5,9%, atingindo cerca de 1,13 bilhões de toneladas métricas. Segundo dados do International Manganese Institute IMnI<sup>(27)</sup>, o maior crescimento aconteceu na China, onde a produção anual de aço alcançou 349 milhões de toneladas métricas, com um crescimento de aproximadamente 30,9% ao ano.

Para dar uma idéia geral das principais aplicações do manganês, não se poderia deixar de destacar a importância que ele representa para a fabricação dos aços. No final da produção do aço a partir do gusa líquido, este material contém, além do ferro e carbono, normalmente uma quantidade indesejável de oxigênio e, por vezes, de enxôfre. O manganês desempenha um papel chave neste caso por causa de duas propriedades importantes: sua habilidade de “se combinar” ou reagir com o enxôfre e sua capacidade poderosa de desoxidação<sup>(1,50)</sup>.

O manganês reage com o enxôfre presente formando o sulfeto de manganês MnS, evitando que o enxôfre reaja com o ferro e, assim, forme um sulfeto de baixo ponto de fusão, que possa se fundir nas temperaturas de laminação a quente, causando trincas na superfície, aumentando a fragilidade do aço, tornando-o mais difícil de forjar. Também o excesso de manganês, reagindo com o carbono, origina carbeto de manganês, melhorando as propriedades do aço. Os processos atuais de dessulfuração reduzem a necessidade de manganês para este fim<sup>(50)</sup>.

Já a capacidade desoxidante do manganês, evita a formação de bolhas e conseqüentemente a presença de descontinuidades no aço<sup>(1)</sup>.

Cerca de 30% do manganês usado hoje na siderurgia é como formador de sulfetos e como agente desoxidante. Os outros 70% são usados como elemento de liga. Esses usos na liga dependem das propriedades desejadas do aço<sup>(50)</sup>.



A maior parte do manganês é empregado para a obtenção de ferro-manganês, contendo cerca de 80 % de manganês. Esta liga metálica de ferro e manganês se obtém por redução do óxido de ferro,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , e do dióxido de manganês,  $\text{MnO}_2$ .

Também se produz o ferro-silício-manganês, uma liga com 60-70% de manganês e 15-30% de silício. O manganês está também presente em outras ligas metálicas, como por exemplo, com o alumínio e o cobre.

Sobre as *ligas de alumínio* (segundo metal mais importante), o manganês desempenha um papel transcendental como elemento de liga. Segundo Berenguela<sup>(50)</sup>, quantidades pequenas de manganês são encontradas em muitas destas ligas, realçando as resistências mecânicas e à corrosão.

O manganês é provavelmente o elemento mais versátil que pode ser adicionado às *ligas de cobre*. Pequenas adições de manganês (0,1-0,3%) são usadas para desoxidar as ligas e melhorar sua fundição e resistência mecânica. O manganês tem uma alta solubilidade no cobre e em sistemas binários com cobre e alumínio, zinco ou níquel. Muitas ligas de cobre comerciais contêm ao redor de 1-2 % de manganês para melhorar sua resistência e trabalhabilidade. A fim de reduzir custos, o manganês pode substituir parte do níquel em ligas níquel-prata. Níveis maiores de conteúdo de manganês são encontrados em ligas para aplicações específicas<sup>(50)</sup>.

Como se pode perceber, a maior parte do manganês usado no mundo é consumido como ferro-liga na indústria de fabricação do aço<sup>(1,5,27)</sup>.

#### **4.3.1. Ferro-manganês**

O manganês é um dos mais importantes elementos de liga para melhorar as propriedades mecânicas durante a produção de diversos tipos de aço<sup>(11)</sup>. Os elementos de liga são introduzidos no aço em diferentes proporções,

especialmente para modificar a sua estrutura e as propriedades. Todos os elementos de liga diminuem a susceptibilidade do grão de austenita de crescer, excetuando o manganês e o boro que contribuem para o crescimento do grão<sup>(46)</sup>. O manganês também é usado para a produção de aços inoxidáveis de graus austeníticos menos caros, os quais estão apropriados para trabalhar sob pressões e serviços em altas temperaturas, substituindo o uso de elementos de liga caros tais como o níquel. Já que são requeridos altos níveis de manganês na fabricação de aço, o manganês é adicionado ao aço na panela, usualmente na forma de ferro-manganês (FeMn), como esta liga é relativamente cara desde que usualmente é produzida em processos de fusão usando energia elétrica ou em alto forno de ferro-manganês usando coque. Conseqüentemente, a adição direta de minério de manganês, que é menos cara, é desejável no conversor ao oxigênio de fabricação de aço para incrementar o conteúdo de manganês no neste produto<sup>(11)</sup>.

A Índia é um dos dez maiores produtores de aço no mundo e tem uma significativa indústria de ferro-ligas com uma capacidade de produção acima de 1.4 Mt em 1999. Um desses produtores é a Thermit Alloys no estado de Karnataka, na Índia<sup>(5)</sup>.

Geralmente o conteúdo de manganês em aço é bem controlado pela adição de ferro-manganês na panela, após os processos no BOF (forno básico a oxigênio) ou no EAF (forno elétrico a arco). O ferro-manganês é relativamente caro e sua adição causa queda de temperatura no aço líquido<sup>(14,26)</sup>.

Foi tentado recentemente a adição direta de minério de manganês dentro do aço líquido isento de escória durante o processo de sopragem no forno básico ao oxigênio (BOF). Este processo pode resultar em relativo menor custo na adição de manganês. Sem embargo, no estágio inicial do processo de sopragem, é formado uma escória contendo alto grau de oxidação de manganês, em conseqüência, a redução de minério de manganês é retardado e manganês em aço líquido é também oxidado de modo que este processo causa baixo rendimento de manganês<sup>(26)</sup>.

Hideaki e Ryo <sup>(7)</sup>, no seu trabalho sobre a Distribuição de Manganês em Metal Quente e Aço, indica que para produzir aços com alto conteúdo de manganês, “aço ao manganês”, se adiciona minério de manganês no forno básico ao oxigênio (BOF) durante o período de descarburização de metal quente desfosforado e, as escórias resultantes da descarburização são recicladas como um agente desfosforizante no tratamento de metal quente, onde minério de manganês é também adicionado <sup>(7,11)</sup>.

#### 4.3.1.1. Cadeia Produtiva

A cadeia produtiva dos principais produtos a base de manganês é apresentado na **figura 2**.

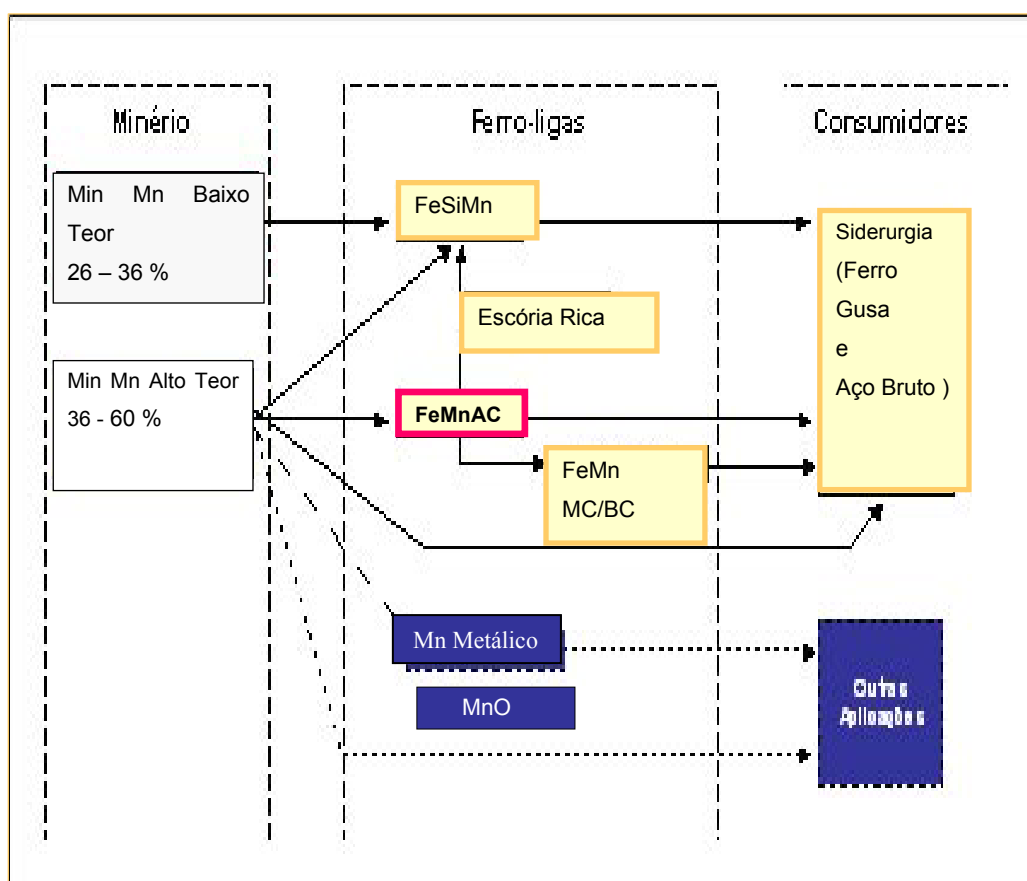


Figura 2 – Cadeia produtiva dos principais produtos a base de manganês. Fonte Companhia Vale do Rio Doce - CVRD.

Pode-se notar que as ferro-ligas são usadas exclusivamente em processos siderúrgicos e para produzir o FeMnAC deve ser empregado minério de manganês com alto teor, na faixa de 36 a 60%.

Para ter uma melhor idéia da seqüência de fabricação atual das ferro-ligas a base de manganês é apresentado na **figura 3** um esquema indicando o processo.

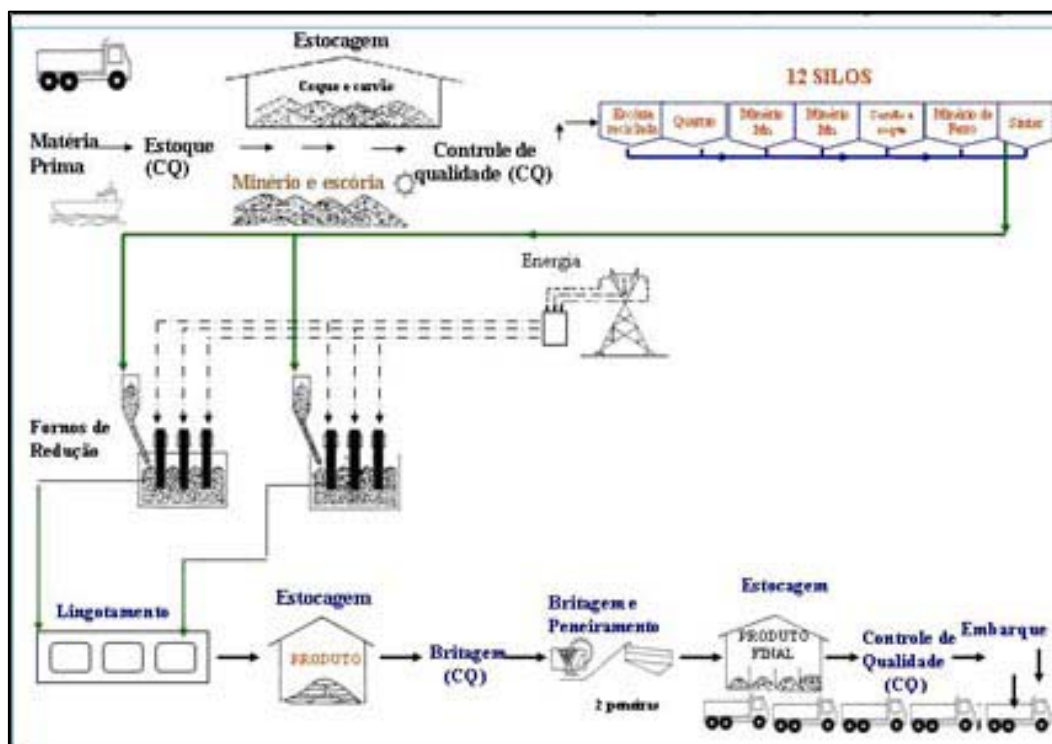


Figura 3 - Processo produtivo das ligas de manganês. Fonte Companhia Vale do Rio Doce - CVRD.

Segundo o International Manganese Institute - IMnI<sup>(27)</sup>, a produção mundial de ligas de manganês no 2005 alcançou 10.7 milhões de toneladas métricas, 1% abaixo da produção de 2004. A produção de ligas de manganês é dominado pela China, produzindo aproximadamente 43% (4.6 milhões de toneladas métricas). Todas as demais regiões mostraram um decréscimo de produção, enquanto a produção chinesa cresceu em 8%.

A produção global de ferro-ligas a base de manganês é apresentada na **figura 4**. Cabe também mencionar que a produção de Silico-manganês (SiMn) alcançou 6.0 milhões de toneladas métricas, o qual foi maior que a produção

combinada de ferro-manganês alto carbono (FeMn AC) e ferro-manganês refinado (Ref FeMn), eles fizeram respectivamente um total de 3.5 e 1.2 milhões de toneladas métricas. O SiMn é geralmente usado na produção de produtos longos de aço, componente crítico na indústria da construção. Um exemplo vivido de isso é a China, onde a produção doméstica de SiMn alcançou 2.7 milhões de toneladas métricas (acima de 9% de 2004) devido principalmente aos rápidos investimentos em infra-estrutura <sup>(27)</sup>.

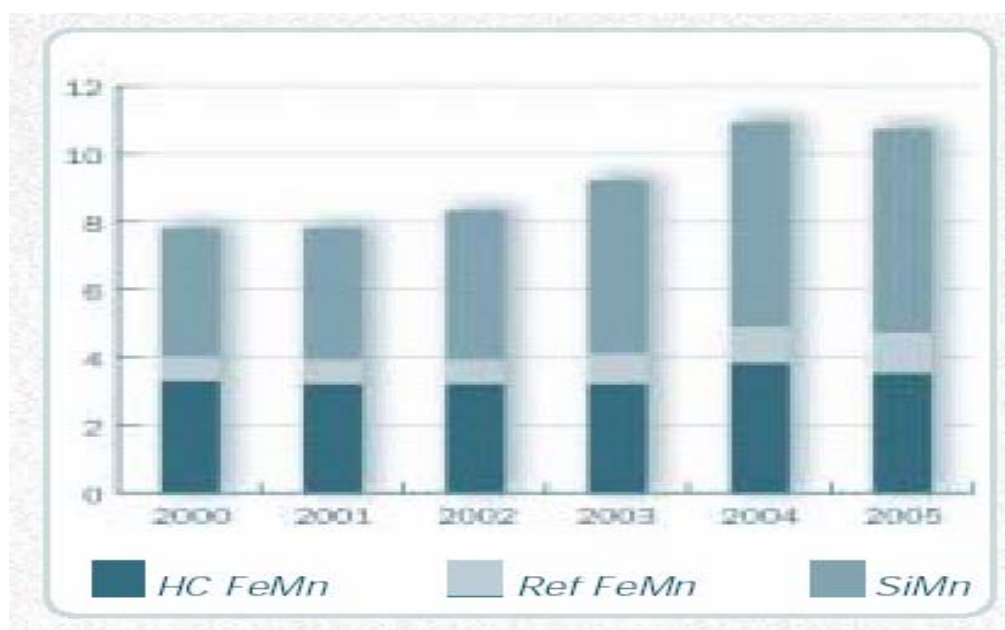


Figura 4 - Produção global por Produto de ferro-liga de manganês ( milhões de toneladas métricas), segundo o International Manganese Institute - IMnI, 2005 <sup>(27)</sup>.

Na **figura 5** se apresenta a produção de ferro-ligas de manganês por regiões no ano de 2005. Nota-se claramente a predominância na produção da China.

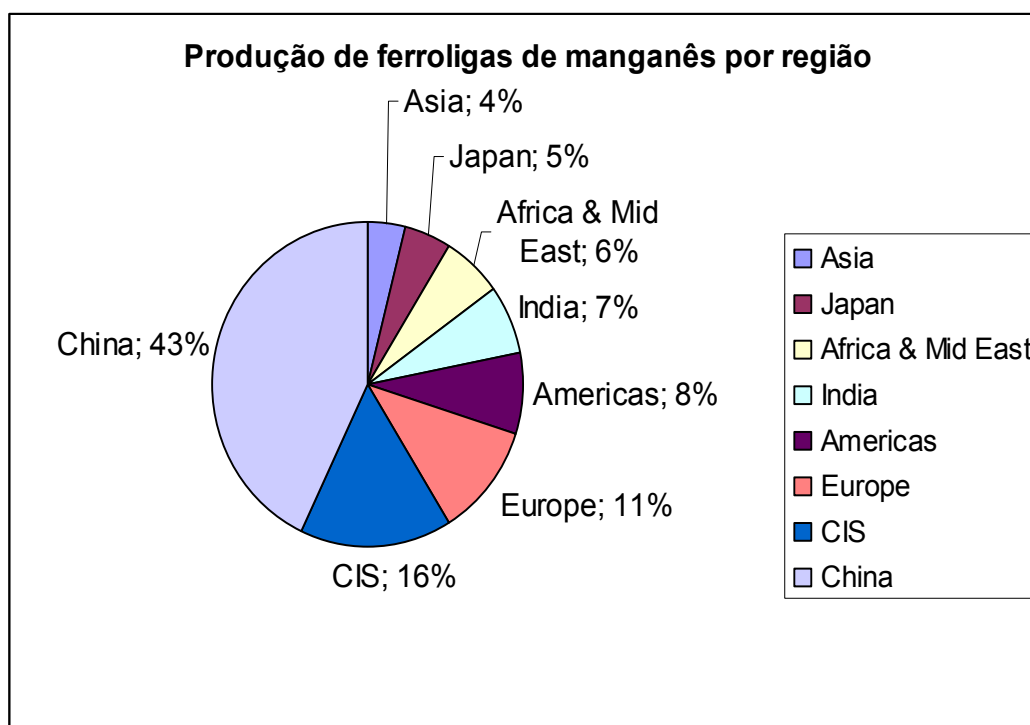


Figura 5 - Produção de ferro-ligas de manganês por região em 2005 ( em porcentagens de produção total global: 10.7 milhões de toneladas métricas), segundo o International Manganese Institute - IMnI <sup>(27)</sup>.

Já no Brasil, a **figura 6** mostra os indicadores de produção de ligas a base manganês ditada pela Associação Brasileira de Produtores de Ferro-ligas e de Silício Metálico – ABRAFE, no ano de 2004, indica uma produção de FeMnAC similar ao ano de 2002, de 125,000 ton.

Por outro lado, os indicadores de produção da ABRAFE mostram que a produção de FeSiMn vem crescendo desde o ano 2002, alcançando um nível de produção de 280,000 ton no ano de 2004.

O caso do ferro-manganês médio carbono FeMnMC e, do ferro-manganês baixo carbono FeMnBC, sempre tiveram níveis de produção relativamente baixos, alcançando no 2004 a sua máxima produção em volta de 50,000 ton.

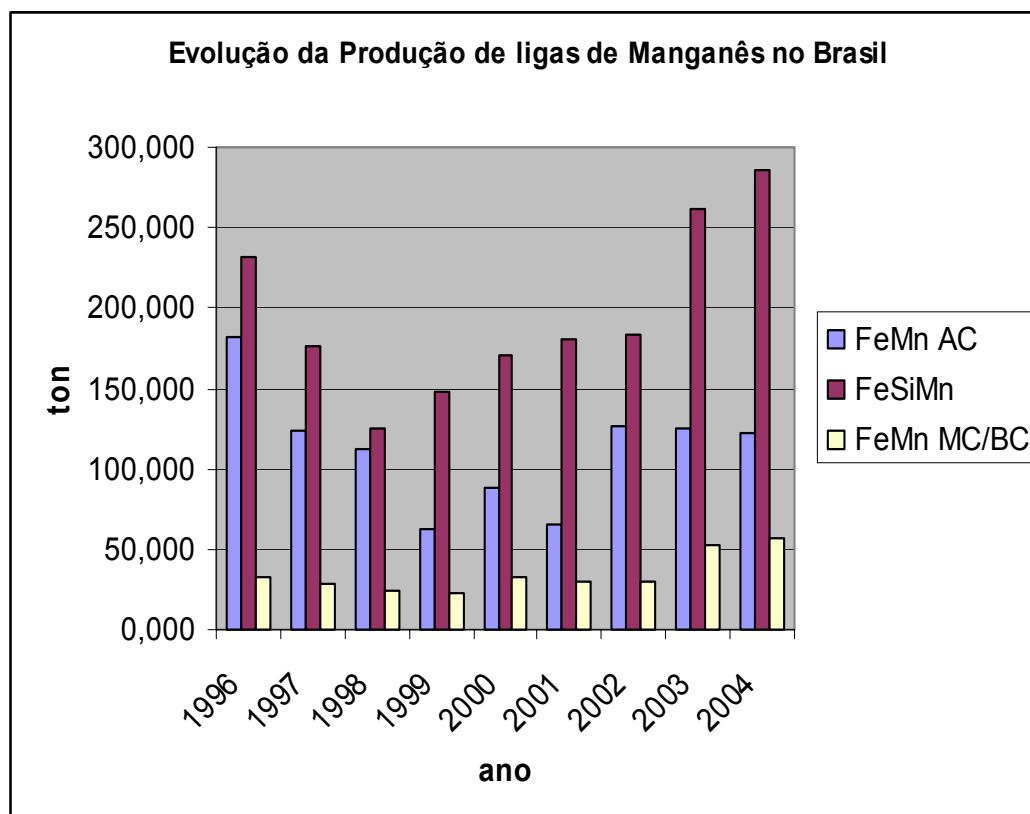


Figura 6 - Evolução da produção de ligas a base de manganês no Brasil. Segundo a Associação Brasileira de Produtores de Ferro-ligas e de Silício Metálico - ABRAFE 2004 (48).

As ferro-ligas a base de manganês produzidas no Brasil tem as seguintes composições químicas apresentadas na **tabela 4**.

Tabela 4 - Composições químicas típicas das principais ferro-ligas de manganês produzidas no Brasil (30).

	<b>FeMnAC</b> <b>(%)</b>	<b>FeMnMC</b> <b>(%)</b>	<b>FeSiMn</b> <b>(12-16% Si)</b>	<b>FeSiMn</b> <b>(16-20% Si)</b>
<b>Mn</b>	75,0	79,0	66,0	66,0
<b>Fe</b>	16,7	18,3	16,5	13,5
<b>Si</b>	0,5	0,10	14,0	18,0
<b>C</b>	7,5	2,25	3,25	2,25
<b>S</b>	0,05	0,05	0,05	0,05
<b>P</b>	0,25	0,30	0,20	0,20
<b>Mn/Fe</b>	4,41	4,31	4,0	4,88

#### 4.3.1.2. Consumo de ferro-liga de manganês

Segundo o International Manganese Institute - IMnI.<sup>(27)</sup>, o consumo unitário global de ferro-ligas de manganês no 2004 foi aproximadamente 10 kg de liga por tonelada métrica de aço produzido. Este consumo varia significativamente de região para região com as diferenças relacionadas aos processos de produção de aço, à qualidade de matérias primas usadas, como classes de minério de ferro, e tipos de produtos de aço produzidos.

Os índices médios de consumo de ferro-ligas a base de manganês no Brasil são apresentadas na **tabela 5**.

Tabela 5 - Índices médios de consumo de ligas a base de manganês no Brasil, segundo ABRAFE, 2004 <sup>(48)</sup>.

Ferro-ligas	Siderurgia	Fundição
	Kg/ton aço	Kg/ton peça
<i>FeMn AC</i>	3,5	8,6
FeSiMn	4,5	2,3
FeMn MC/BC	0,6	0,4
FeSi 75%	2,4	9,4
FeSi 45%	0,01	3,1
FeCaSi	0,08	0,5
FeCr AC	2,9	5
FeSiCr	0,02	0,04
FeCr BC	0,5	1,1
FeNi	1,7	0,2
FeSiZr	0	0,06
FeP	0,03	0,5
FeNb	0,05	0,08
FeTi	0,01	0,05
FeSiMg	0,03	5,7



### 4.3.2. Produtos químicos

O uso não-metalúrgico mais importante do manganês está na forma de dióxido de manganês,  $\text{MnO}_2$  que é usado como catodo e despolarizador em **baterias da pilha seca** <sup>(50)</sup>, também chamadas de pilhas tipo Leclanché ou de zinco/carbono (Zn/C). Também é usado em pilhas alcalinas ou de zinco/dióxido de manganês ( $\text{Zn/MnO}_2$ ) <sup>(1)</sup>.

O consumo de pilhas secas no mundo está entre 12 e 15 bilhões de unidades por ano. O trabalho do manganês em baterias é simples. Na pilha da bateria, o anodo e o catodo são molhados com uma solução de água. Durante a descarga o hidrogênio gerado em um dos eletrodos reveste com uma película de gás, impedindo toda a molhadela adicional, daqui o corte da geração elétrica. O papel do dióxido de manganês é oxidar o hidrogênio e formar água. A taxa em que isso ocorre, depende da reatividade do dióxido <sup>(50)</sup>.

Segundo Laurindo et al.<sup>(49)</sup>, nos últimos anos, ocorreu um acentuado aumento no uso de equipamentos eletrônicos portáteis. Isso fez que houvesse também uma crescente miniaturização desses equipamentos, levando a uma demanda por baterias de tamanho e massa reduzidos, longa durabilidade, alta segurança e baixo potencial de agressão ao meio ambiente, quando descartadas. As baterias recarregáveis de lítio têm sido uma boa opção para atender a essa demanda. O material do catodo utilizado nessas baterias é, comumente, um óxido lamelar do tipo  $\text{LiMO}_2$  ( $M = \text{Co}$  ou  $\text{Ni}$ ), sendo o óxido de cobalto o mais extensivamente usado. Como os íons de cobalto e níquel são ambientalmente tóxicos, há grande interesse em substituir estes óxidos por outros de menor toxicidade, mas com semelhante desempenho eletroquímico (capacidade de carga específica). Um dos óxidos com grande potencial para tal efeito, é o espinélio que contém íons manganês,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . Esse espinélio é comumente obtido a partir do dióxido de manganês e de um sal (ou hidróxido) de lítio, por diferentes técnicas. Além disso, o autor também indica que o *dióxido de manganês eletrolítico* (DME), que pode se apresentar tanto na forma  $\gamma$  como na  $\epsilon$ , vem sendo utilizado

há bastante tempo na construção de baterias primárias e é um material promissor na obtenção do espinélio  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  usado como catodo de baterias recarregáveis de lítio.

O  $\text{MnO}_2$  também se emprega na obtenção de **pinturas** como pigmentante. Incluem a coloração dos tijolos e as telhas <sup>(50)</sup>. Além disso, o  $\text{MnO}_2$  também emprega-se na descoloração de vidro que apresentam coloração verde devido a presença de traços de ferro. Também é usado para dar coloração ametista ao vidro. Ele é o responsável pela coloração da ametista que é uma variedade de quartzo. O  $\text{MnO}_2$  é utilizado também na produção de cloro e oxigênio

**O permanganato de potássio,  $\text{KMnO}_4$** , é corrosivo e é um reativo de laboratório muito comum devido a suas propriedades oxidantes. Segundo Berenguela <sup>(50)</sup>, o  $\text{KMnO}_4$  é um agente de oxidação poderoso com propriedades bactericidas e algicidas, usada na purificação dos bebederos de água e tratamento de águas residuais. É usado também para o controle do odor, incluindo a deodorização das descargas das fábricas de pintura, das plantas processadoras de peixes, etc.

**O fosfato de manganês** é usado para produzir filmes pesados, que quando seladas com óleo ou cera, são usados para proteger aços que estão sendo usados ao ar livre. Fosfato de manganês melhora a resistência ao desgaste, impede a soldagem dos metais sob a carga, aumenta a eficiência de lubrificação por uma rápida e segura absorção do óleo <sup>(50)</sup>.

No processo de fabricação do zinco eletrolítico, o manganês é usado na forma de  $\text{MnO}_2$  para purificar a solução lixiviada, oxidando o ferro. Como  $\text{MnSO}_4$  pode ser adicionado ao eletrólito para reduzir a corrosão do anodo de chumbo, dando forma a uma luz que reveste no catodo, facilita também descascar o depósito de zinco.

O sulfato de manganês é usado extensamente como produto final dos fertilizantes e na alimentação animal, e como um produto intermediário na indústria química <sup>(50)</sup>.

#### **4.3.2.1. Agronomia**

##### **4.3.2.1.1. Fungicidas**

O permanganato tem muitas outras aplicações como um oxidante. Uma aplicação importante para o manganês é o Maneb, um composto organoquímico na forma de pó amarelo, ele é vendido baixo diferentes nomes comerciais como um fungicida na agricultura, é usado extensamente para controlar as doenças da colheita e do cereal, em arvores de fruta, nas bananas e as doenças do amendoim, entre outras. Umas 200000 toneladas de mane b (bisdithiocarbamate do manganês-etileno) estão sendo usadas atualmente <sup>(50)</sup>.

##### **4.3.2.1.2. Nutrientes e micro-nutrientes animais**

A deficiência do manganês é um problema mais serio em animais domésticos, tais como aves domésticas. A razão principal para isso é que os suplementos protéicos de origem animal (leite, refeição de peixes e refeição media) são usualmente baixos em manganês. Para evitar os pés fracos nas aves domésticas e para continuar com a produção normal de ovos, é necessário suplementar a sua alimentação com aproximadamente 40 mg por quilograma de peso da ave. Para ruminantes, a exigência para o desenvolvimento ótimo do esqueleto é somente de 20-25mg / kg <sup>(50)</sup>.

#### **4.3.3. Papel biológico do manganês**

Nos sistemas biológicos, o cátion  $Mn^{+2}$  compete freqüentemente com o  $Mg^{+2}$ .

Segundo o International Manganese Institute (IMnI) <sup>(1)</sup>, o manganês é um oligo-elemento e têm um rol essencial na saúde humana. É um elemento químico essencial para todas as formas de vida, nas quais tem funções tanto estruturais como enzimáticas.

A química biológica do manganês está intimamente associada à química do oxigênio, em seus vários estados de oxidação. Nesse contexto, o manganês desempenha papel fundamental nos processos fotossintéticos de produção de O<sub>2</sub> (composto tetranuclear de Mn no fotossistema II), na degradação oxidativa da lignina (via as Mn-ligninases), em diversas reações de hidrólise e nos processos de oxidação contra stresse oxidativo. Entre essas enzimas de proteção, destacam-se a *superóxido dismutase* de manganês (Mn-SOD), que catalisa o disproporcionamento de superóxidos, O<sub>2</sub>, e a Mn-catalese, que catalisa o disproporcionamento do peróxido de hidrogênio, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Na *concaivalina A* (da família das lectinas), o manganês tem um papel estrutural.

Em humanos, o manganês é absorvido no intestino delgado, acabando na maior parte no fígado, de onde se dirige para as diferentes partes do organismo. É necessário um consumo entre 1 a 5 mg por dia, quantidade que se consegue através dos alimentos. O manganês em excesso é tóxico. Exposições prolongadas a compostos de manganês, de forma inalada ou oral, podem provocar efeitos adversos no sistema nervoso, respiratório e outros.

#### **4.3.4. Dióxido de manganês eletrolítico (EMD)**

Segundo Berenguela <sup>(50)</sup>, o *manganês eletrolítico (EMD)* é comercialmente o mais importante dos dióxidos sintéticos de manganês. O uso deste produto está na produção de baterias de pilha seca e de materiais eletrônicos tais como ferritas. Nos dez anos anteriores, o consumo de EMD tem crescido numa taxa de aproximadamente 6% ao ano, indicando uma demanda atual acima de 250.000 toneladas de EMD.

O EMD comanda um preço superior como o resultado da pureza do produto e de sua importância ao desempenho das gerações das mais novas baterias. O valor atual de EMD produzido nos EEUU é aproximadamente \$ 0.70 por libra (\$1.50 por quilograma). Isto é equivalente a aproximadamente \$1.20 por libra de manganês contido (\$2.60 por quilograma).

Segundo Berenguela <sup>(50)</sup>, as características que fazem do dióxido de manganês desejável para o uso em baterias são: estrutura cristalina, área superficial, distribuição e tamanho de poros, forma e tamanho de partícula, condutividade elétrica, condições superficiais e composição química.

O *dióxido de manganês eletrolítico (EMD)* é produzido como um pó preto com uma gravidade específica que varia de 4,0 a 4,3. A produção de EMD é dividida entre 11 nações, mais de 63% da produção total é assinada ao Japão, a China e aos Estados Unidos. Destes países, somente a China produz uma quantidade significativa de minério de manganês. Japão e os Estados Unidos precisam de minério importado de manganês para ser usado na produção de EMD <sup>(50)</sup>.