



**AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO**

**DESENVOLVIMENTO DE PROCESSO QUÍMICO PARA A
OBTENÇÃO DA NSUTITA (γ -MnO₂) DE ALTA DENSIDADE
EMPREGADA NA FABRICAÇÃO DE PILHAS**

ALBERTO DE ANDRADE FERNANDES

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear-Materiais.**

**Orientador:
Prof. Dr. Afonso Rodrigues de Aquino**

**São Paulo
2002**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**DESENVOLVIMENTO DE PROCESSO QUÍMICO PARA A
OBTENÇÃO DA NSUTITA (γ -MnO₂) DE ALTA DENSIDADE
EMPREGADA NA FABRICAÇÃO DE PILHAS.**

ALBERTO DE ANDRADE FERNANDES



**Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do grau
de mestre em Ciências na Área de
Tecnologia de Materias Nucleares.**

**Orientador:
Dr. Afonso Rodrigues de Aquino**

SÃO PAULO

2002

AGRADECIMENTOS

- Aos meus pais.
- Ao IPEN por propiciar a realização deste trabalho.
- A FAPESP pelo apoio financeiro do projeto (processo n:98/08193-0).
- A orientação do Dr. Afonso Rodrigues de Aquino.
- Ao Prof. Dr. José Vicente Vallarelli (*in Memoriam*) pela viabilização do projeto.
- Ao técnico Edvaldo Dal Vecchio (MCR) pela ajuda técnica imprescindível.
- Ao Dr. Silvio Alvarinho pela ajuda teórica e prática.
- A Elita Urano Frandlich pelo total apoio no uso das instalações do MCR (Ipen).
- Aos Doutores Farouk Tedjar e Elisabete Jorge Pessine nas contribuições técnica e material para os ensaios de descarga.
- A FERMAVI Eletroquímica na pessoa de seu presidente Fernando César Fernandes por acreditar desde o começo.

**DESENVOLVIMENTO DE PROCESSO QUÍMICO PARA A OBTENÇÃO DA
NSUTITA (γ -MNO₂) DE ALTA DENSIDADE EMPREGADA NA FABRICAÇÃO
DE PILHAS.**

Alberto de Andrade Fernandes

RESUMO

A atividade do dióxido de manganês é um assunto complexo e difícil de ser definido. Este tema tem atraído numerosos trabalhos de pesquisa no campo tecnológico de pilhas secas. A atividade do MnO₂ é influenciada por sua estrutura cristalina, composição química, área superficial, volume dos poros, distribuição do tamanho dos poros, características morfológicas da partícula, densidade, presença de impurezas superficiais e internas, defeitos estruturais e fases. O γ -MnO₂ natural e sintético usado nas pilhas pode conter defeitos da rede cristalina, como por exemplo, defeitos de empilhamento, deslocamentos, defeitos lineares, túneis multi-dimensionais e outros vazios irregulares. A água estrutural, assim como, as impurezas iônicas, podem ser acomodadas nestes defeitos estruturais. Estes defeitos podem dar conta do alto conteúdo de água e alta atividade eletroquímica do γ -MnO₂. O conteúdo de água influencia a estrutura de banda eletroquímica por deformação da estrutura tipo rutilo do β -MnO₂ (pirolusita) e, portanto, as distâncias Mn-Mn dentro do retículo cristalino. A principal desvantagem do dióxido de manganês, preparado quimicamente (CMD) do depositado eletroquimicamente (EMD), é a baixa densidade batida. Este é um parâmetro fundamental para a fabricação de baterias porque com o aumento da massa de dióxido ativo aumenta-se também a vida útil da bateria. Neste trabalho foi medido o desempenho do CMD obtido por calcinação e lixiviação do carbonato de manganês em vários níveis de densidade batida, obtido por técnicas de precipitação do nitrato de manganês, moagem e oxidação com clorato de sódio. Posteriormente, os ensaios de descarga de pilha deste material foram comparados com o NMD, CMD e EMD atualmente comercializados.

**CHEMICAL PROCESS DEVELOPMENT TO OBTAIN HIGH DENSITY
NSUTITE (γ -MnO₂) FOR BATTERY MANUFACTURING.**

Alberto de Andrade Fernandes

ABSTRACT

The activity of manganese dioxide is too complex to define. This subject has attracted numerous investigations in the field of dry cell technology. The activity of MnO₂ is affected by its crystal structure, chemical composition, surface area, pore volume, pore-size distribution, morphological characteristics of the particle, density, presence of surface and bulk impurities, defect structure and content. Naturally occurring and synthetic γ -MnO₂ phases used in batteries might contain lattice defects such as stacking faults, dislocations, chain defects, multi-dimensional tunnels and other irregular voids. Structural water, as well as impurities ions, may be accommodated in such lattice defects. This defects might account for the high water content and high electrochemical activity of γ -MnO₂. The water content affects the electronic band structure by deforming the rutile lattice of β -MnO₂ (pirolusite) and hence the Mn-Mn distances within the lattice. The principal disadvantage of manganese dioxide chemically prepared (CMD) compared to the electrochemical deposited (EMD) is the low tapped density. It is a fundamental parameter for battery manufacture an increase in the active dioxide mass will increase the usable life. In this work it was measured the CMD performance obtained by calcination and leaching from manganese carbonate in several tapped density levels gained by nitrate manganese precipitation, crushing and sodium chlorate oxidation techniques. The discharge tests of this material were compared to NMD (natural), CMD and EMD commercially available.

SUMÁRIO

	Página
1 – INTRODUÇÃO	
1.1 – Aspectos gerais.....	1
1.2 – Baterias.....	3
1.3 – Obtenção do CMD.....	4
1.4 – Objetivo.....	8
2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.	
2.1 – Células primárias.....	11
2.1.1 – Células Zinco-Carbono.....	11
2.1.2 – Células alcalinas.....	17
2.2 – Caracterização estrutural do MnO ₂	25
2.2.1 – As formas estruturais do MnO ₂	25
2.2.1.1 – Formas bem caracterizadas.....	26
2.2.1.2 – Túneis e estruturas de camadas.....	29
2.2.1.3 – A família nsutita.....	29
2.2.2 – A desordem “De wolff”. Modelo de camadas.....	31
2.2.3 – O “microtwinning” no retículo da ramsdelita.....	35
2.2.3.1 – Cristalografia do “microtwinning” na Ramsdelita.....	37
2.2.4 – O modelo cátion-vacância de Ruetschi e a origem do “microtwinning”.....	39
3 – MATERIAL E MÉTODOS.	
3.1 – Material.....	46
3.1.1 – Obtenção da fase gama.....	46
3.1.2 – Adensamento.....	48
3.2 – Métodos.....	49
3.2.1 – Análise Térmica.....	50
3.2.2 – Ensaio de descarga.....	51

4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES.

4.1 – Calcinação.....	55
4.2 – Lixiviação e adensamento.....	55
4.3 – Curvas de descarga.....	57
4.4 – Moagem.....	60
4.5 – Termogravimetria/Termogravimetria Derivada.....	63
4.6 – Adensamento com Clorato de Sódio.....	66

5 – CONCLUSÕES.....	69
----------------------------	-----------

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	71
--	-----------

LISTA DE TABELAS

	Página
<u>Tabela 1</u> Energia específica e densidade de energia para as células zinco-carbono.	17
<u>Tabela 2</u> Características das baterias primárias aquosas.....	22
<u>Tabela 3</u> Parâmetros de Ruetschi e microtwinning em alguns γ -MnO ₂	44
<u>Tabela 4</u> Calcinação do carbonato de manganês.....	55
<u>Tabela 5</u> Adensamento das amostras e análises do CMD e EMD.	56
<u>Tabela 6</u> Capacidade específica de corrente de cada amostra.	59
<u>Tabela 7</u> Aumento da densidade batida em função do tempo de moagem.	61
<u>Tabela 8</u> Capacidade específica de corrente das amostras da Figura 28.	68

LISTA DE FIGURAS

<u>Figura 1</u>	Fluxograma dos processos Fermavi I,II e III.....	10
<u>Figura 2</u>	Vista em corte de (a) célula Leclanché tamanho “D” e (b) célula zinco-carbono tamanho “D”	12
<u>Figura 3</u>	Teste de rádio. Horas de serviço a 40 Ω para 4 h/d.	15
<u>Figura 4</u>	Teste em lanterna. Horas de serviço a 4 Ω , 15 min/h, 8 h/d.	16
<u>Figura 5</u>	Vista em corte de uma típica bateria alcalina tamanho R20 ou “D”	18
<u>Figura 6</u>	Voltagem de operação de uma bateria alcalina em função da capacidade remanescente.....	21
<u>Figura 7</u>	(a) - Comparação das performances das baterias (tamanho “D”).....	23
<u>Figura 7</u>	(b) - Comparação das performances das baterias (tamanho “D”).....	24
<u>Figura 8</u>	Representação esquemática da estrutura de alguns MnO ₂ polimorfos.....	28
<u>Figura 9</u>	Representação da falha do rutilo dentro do retículo da ramsdelita.....	33
<u>Figura 10</u>	Representação da falha da ramsdelita dentro do retículo do rutilo.....	34
<u>Figura 11</u>	Padrão de difração calculado (CuK α) da estrutura desordenada sugerida para o ϵ -MnO ₂	37
<u>Figura 12</u>	Representação do espaço recíproco do microtwinning em {021}.....	38
<u>Figura 13</u>	Representação da camada usada para gerar a ramsdelita com microtwinning ...	41
<u>Figura 14</u>	Ilustração esquemática de possíveis relações entre os defeitos químicos e estruturais.	43
<u>Figura 15</u>	Diagrama esquemático da célula usada no experimento de descarga.	53
<u>Figura 16</u>	Curva teórica de descarga.	54
<u>Figura 17</u>	Desenho esquemático do forno rotativo de calcinação e partes correlatas.	54
<u>Figura 18</u>	Curvas de descarga do lote 4A0.....	58
<u>Figura 19</u>	Curvas de descarga da série 4L1.	58
<u>Figura 20</u>	Curvas de descarga da série H1.....	59
<u>Figura 21</u>	Distribuição granulométrica após moagem.	61
<u>Figura 22</u>	Melhora das propriedades eletroquímicas do material moído em função do aumento da densidade batida.	62
<u>Figura 23</u>	Comparação entre o material adensado até 1,55 g/cm ³ e o CMD e EMD atualmente comercializados.	63
<u>Figura 24</u>	Curva TG/DTG do carbonato de manganês.....	64

<u>Figura 25</u>	Curva TG/DTG do CMD Faradiser-M.	65
<u>Figura 26</u>	Curva TG/DTG do material calcinado e lixiviado.	65
<u>Figura 27</u>	Comparação das curvas de descarga do CMD belga com o material adensado com clorato de densidade final de 1,75 g/ml.....	67
<u>Figura 28</u>	Descarga total entre o NMD, material adensado com clorato (Contínuo), EMD da SBEL e o CMD belga (Faradiser-M).....	68

LISTA DE ABREVIATURAS

CMD –	Dióxido de manganês via processo químico.
DCD –	Densidade de corrente de deposição.
DRX_ –	Difração de Raios X.
DTG –	Termogravimetria derivada.
ECS –	Eletrodo saturado de calomelano.
EMD –	Dióxido de manganês via processo eletroquímico.
EXAFS –	Espectroscopia de estrutura fina por absorção de Raios X.
Hcp –	Hexagonal compacto.
HRTEM –	Microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução.
MD –	Dióxido de manganês.
NMD –	Dióxido de manganês natural.
OCV –	Voltagem de circuito aberto.
TEM –	Microscópio eletrônico de transmissão.
TG –	Termogravimetria.

1 – INTRODUÇÃO

1.1 – ASPECTOS GERAIS

Uma quantidade considerável de trabalhos sobre dióxido de manganês tem sido produzida desde sua introdução como agente despolarizante na bateria Zinco/Cloreto de Amônio/Carbônio por Leclanché, em 1866. Ele usou o MnO_2 natural de várias fontes. O uso do dióxido de manganês sintético, preparado quimicamente (CMD) por *Glemser* em 1939, na chamada bateria Leclanché, melhorou substancialmente seu desempenho. Um avanço significativo foi conseguida com o uso do dióxido preparado eletroquimicamente (EMD), feito por *Van Arsdale e Maier* em 1918, seguido do uso do eletrólito alcalino (solução concentrada de KOH) em baterias comerciais feito por *Herbert* em 1952.

Com o sucesso da tecnologia baseada nos semicondutores, a necessidade de suprimento portátil de energia aumentou consideravelmente motivando a pesquisa, buscando o entendimento e as melhorias das propriedades dos dióxidos de manganês (MDs) para aplicação em bateria.

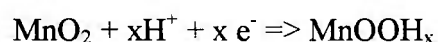
Pelos dados do mercado americano, em 1999, os EUA importaram 33.100 toneladas métricas de dióxido de manganês (CMD e EMD) para uso em baterias, com um valor médio de US\$ 1.440,00 por tonelada. Os principais exportadores são a Austrália, Bélgica, China, Irlanda e África do Sul. O mercado americano representa 20% do mundial.

A principal razão para a coleção de referências sobre o MD foi que entre inúmeras variedades de MnO_2 , as formas eletroquimicamente mais ativas, conhecidas como γ - e ϵ - MnO_2 , são difíceis de serem caracterizadas (*Kirk-Otmer, 1981 Vol.3*). Um rápido exame na literatura científica e tecnológica sobre o assunto dá a impressão que existem quase tantas formas de MDs quanto existem métodos de preparo (*Kirk-Otmer, 1981 Vol.14*). Suas estruturas cristalográficas são conhecidas por incorporarem defeitos: γ - MnO_2 foi descrito como uma formação de elementos da pirolusita espalhados em uma matriz de ramsdellita (*De Wolff, 1959*), considerando que tem sido proposto que ϵ - MnO_2 corresponde a uma distribuição totalmente aleatória dos cátions Mn^{4+} no meio dos octaedros em um arranjo quase regular de empacotamento denso dos átomos de oxigênio (*De Wolff et al., 1978*).

Estas peculiaridades estruturais, cujos detalhes continuam desconhecidos, assim como, a pouca representatividade dos modelos obtidos por difração de raios X para a maior parte das amostras, explicam porque os MDs são em geral materiais pobremente caracterizados.

Além de sua complexidade estrutural, estes compostos são conhecidos por serem não estequiométricos e conterem quantidades substanciais de prótons (H^+), sua fórmula é ligeiramente diferente da fórmula teórica MnO_2 e particularmente os EMDs que são preparados por eletrólise da espécie Mn^{2+} em solução ácida. Isto foi elucidado somente em 1984, quando Ruetschi conjecturou que a não estequiometria é originária essencialmente das vacâncias Mn^{4+} que são compensadas no retículo cristalino por 4 OH^- . Este modelo explica várias propriedades dos γ -MDs mas, até agora, não tem havido nenhuma descrição compreensiva do arranjo estrutural dos γ -MDs que explique tanto a sua função dispersa como seu comportamento físico-químico.

No que diz respeito as propriedades eletroquímicas, hoje é reconhecido que os eletrodos γ -MDs em eletrólitos de solução alcalina agem principalmente como eletrodos intercalados. A descarga da célula eletroquímica ocorre através da inserção de prótons e elétrons na estrutura do MD e pode ser formalmente escrita como:

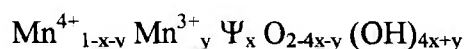


Apesar da estrutura cristalina não ser, estritamente falando, uma fase homogênea, uma vez que a presença de defeitos estruturais implica na existência de várias posições Mn não equivalentes no retículo, ainda é aceito que este processo de inserção ocorre homogeneamente e que uma fase simples é obtida como produto final depois da inserção de um elétron por Mn. Esta explicação pode ser atribuída a falta de uma caracterização estrutural acurada da pristine e materiais reduzidos; por enquanto é surpresa que a ocorrência de uma certa quantidade de pirolusita espalhada no meio da estrutura γ - MnO_2 (defeitos DeWolff) nunca é incluída nos diversos modelos desenvolvidos nas últimas décadas para descrever as formas das curvas de descarga, i.e.; a evolução do potencial frente ao grau de redução.

Em 1985 Tye investigou os detalhes da redução do γ - MnO_2 e tentou modelar o processo de inserção próton-elétron no nível atômico. De 1981 a 1983, Maskell e colaboradores, baseado em estudos de difração de raios X e medidas OCV na redução do

γ -MnO₂, propôs uma interpretação estrutural que consiste em dois passos: primeiro uma redução do γ -MnO₂ para Mn₂O₃OH (ou MnO_{1,75}) e então para MnOOH (ou MnO_{1,5}). Os dois processos envolvem prótons ocupando diferentes localizações dentro dos túneis [1x2] da ramsdelita inserida na estrutura γ -MnO₂ e no início das distorções Jahn-Teller dos octaedros [Mn³⁺O₆] relativas a semi-redução.

Um maior passo foi dado por *Ruetschi* em 1984 na compreensão química da estrutura γ -MnO₂ quando este demonstrou que a composição química e densidade dos MDs podem ser explicadas se assumir que a não estequiometricidade é achada somente no retículo catiônico que resulta na fórmula:



Onde Ψ é a vacância catiônica.

Ferramentas para modelos de DRX referentes aos desordenados MDs foram desenvolvidas por *Pannetier* em 1995. Eles possibilitaram uma descrição compreensiva da estrutura do γ -MnO₂ em termos do intercrescimento da ramsdelita e rutilo e sobre a discordância *microtwinning* (*Riper et al., 1991; Pannetier, 1992*).

1.2 – BATERIAS

As baterias são divididas, basicamente, em três tipos: primária, secundária e reserva. A bateria primária é descarregada uma vez e descartada. A secundária ou recarregável pode ser descarregada, recarregada, e usada novamente. Baterias reserva são normalmente construções especiais de baterias primárias que armazenam o eletrólito separado dos eletrodos, até posto em uso. Assim, garantem um longo tempo de armazenamento.

Baterias primárias são células galvânicas desenhadas para serem descarregadas somente uma vez e a tentativa de recarga pode apresentar riscos. As células são projetadas para terem o máximo possível de energia no menor tamanho, devido ao fato de serem descarregadas somente uma vez e serem portáteis. Então, comparações entre tipos de baterias são usualmente feitas, baseadas na densidade de energia em Wh/cm³. A energia específica, Wh/kg, é geralmente usada como um segundo critério para as células primárias

especialmente quando a aplicação é sensível ao peso. A principal categoria de células primárias é a carbono-zinco.

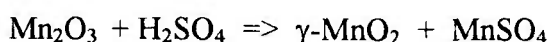
1.3 – OBTENÇÃO DO CMD

O dióxido de manganês pode ser classificado como minério natural (NMD), minério ativado, minério quimicamente tratado, dióxido de manganês químico (CMD) e dióxido de manganês eletrolítico (EMD).

O minério natural consiste do material selecionado em função de baixa impureza e alto desempenho eletroquímico, sendo este a nsutita natural. São concentrados por meio dos processos normais de tratamentos de minérios, isto é, processos gravimétricos, magnéticos ou mesmo flotação. Possui uma densidade batida de 1,14 g/cm³ e área específica de 14 m²/g. Os depósitos mais conhecidos são de Gana, Gabão, México, Grécia e EUA (Montana).

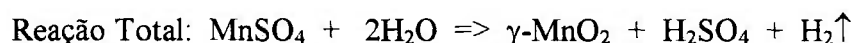
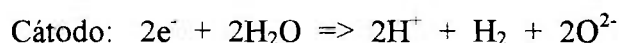
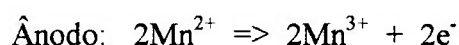
O minério ativado é obtido através de um processo de lixiviação do minério natural com um ácido para dissolver impurezas indesejáveis e melhorar as características eletroquímicas. As características deste produto são superiores ao do dióxido de manganês natural e o preço é comparável ao mesmo. Possui uma densidade batida de 1,16 g/cm³ e área específica de 35 m²/g. Exemplo deste processo comercial é o produzido pela *Hanshim Yosetsu Kizai Co.*, Japão.

O minério obtido a partir do minério natural foi quimicamente tratado e, com o objetivo de remover a camada superficial das partículas e criar alta porosidade apresentando, assim, novos sítios ativos. Este tipo de processo se inicia normalmente com uma redução do MnO₂ para Mn₂O₃, realizada pelo aquecimento no intervalo de temperatura de 600-800°C ao ar, ou a cerca de 300°C na presença de agentes redutores (carvão, gás natural, CO, H₂ etc.). O material reduzido é a seguir tratado com H₂SO₄ à quente. Nestas condições ocorre o desproporcionamento do Mn₂O₃ para γ -MnO₂ altamente ativo:



O γ - MnO_2 formado reveste as partículas da fase sólida e o MnSO_4 dissolve-se na fase líquida. A maioria das impurezas indesejáveis são também dissolvidas pela ação do ataque com ácido sulfúrico. Exemplo de produção comercial temos a *Les Piles Wonder*, França. Resultados típicos desses processos foram dados por *Tamura* e colaboradores em 1989.

O dióxido de manganês eletrolítico (EMD) é obtido à partir de uma solução aquosa de sulfato de manganês que forma dióxido de manganês no ânodo e hidrogênio no cátodo, como a seguir:



As células são revestidas de chumbo, os cátodos são de grafite e os ânodos de liga de chumbo, grafite ou titânio. O espaçamento entre o ânodo e o cátodo é de uma polegada. O dióxido de manganês se deposita como uma camada densa ($2,4 \text{ g/cm}^3$) e coerente com 6 mm ou mais de espessura sobre o ânodo. O banho é mantido a 90°C e as células são cobertas para conservar o calor. A densidade de corrente é de 6,5 a $10,8 \text{ mA/cm}^2$ e uma eficiência de corrente de 80 a 90% é normal. O EMD retirado é quebrado e neutralizado com amônia ou carbonato de sódio. Após a secagem, evitando super aquecimento para não tirar a água combinada (70°C) e diminuir as propriedades eletroquímicas, é pulverizado até a granulometria adequada.

A vantagem deste processo é a obtenção de um produto de alta densidade e boas propriedades eletroquímicas (densidade de energia, energia específica etc.), tendo como desvantagem o custo operacional.

Os dióxidos de manganês químico (CMD) são classificados em dois tipos:

Tipo 1 – Elaborados por redução química dos permanganatos.

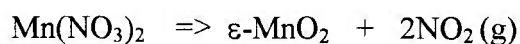
Quando o permanganato de potássio é usado em oxidações orgânicas, como na conversão do tolueno sulfamida para sacarina, o dióxido de manganês é um dos produtos gerados.

Para a obtenção de um óxido de manganês hidratado com propriedades adequadas, remove-se a excessiva quantidade de álcalis fazendo um tratamento com ácido sulfúrico seguido de outro com MnSO_4 . O subsequente tratamento com uma solução de KMnO_4 converte os íons bivalentes de manganês em MnO_2 . O produto é lavado e seco a baixa temperatura para evitar a perda da água de hidratação. O $\gamma\text{-MnO}_2$ do tipo 1 obtido é o mais ativo óxido sintético que se conhece sendo usualmente utilizado em misturas com óxidos naturais (10% de hidratado e 90% de natural). A falta de uniformidade e baixa densidade tem contribuído para sua gradual substituição por outros produtos. Ele é comercializado com o nome de *Permanox* e é fabricado pela *General Metallic Oxides Co.*

Tipo 2 – Elaborados pela decomposição térmica de sais em condições oxidantes

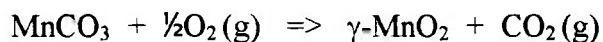
Estes tipos de processos são iniciados colocando-se o manganês como Mn^{2+} , seguindo-se da purificação da solução e cristalização ou precipitação de um sal de manganês, para então, realizar sua decomposição térmica.

Num procedimento típico, o pH da solução de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ é ajustado entre 4 e 5,5 favorecendo a precipitação dos contaminantes, a seguir, a polpa é aquecida entre 90 e 100°C e filtrada. O licor purificado é concentrado até um teor mínimo de nitrato de 55%. A polpa é aquecida a 140°C com vigorosa agitação. A decomposição do $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ é controlada de acordo com a equação:



O dióxido de manganês gerado na etapa de decomposição térmica é filtrado e seco, apresentando um teor de 99,5% de dióxido eletroquimicamente ativo e de baixa densidade.

Outro processo usado é o da calcinação do carbonato de manganês (MnCO_3) com ar e vapor conforme a equação:



O ar é alimentado juntamente com vapor superaquecido obtendo-se desta forma o índice de hidroxilas desejado para a fase ativa. O dióxido assim produzido tem excelente porosidade interna e boas características eletroquímicas, e quando adicionado a minérios naturais tem efeito sinérgico. Porém, sua densidade final é baixa. O produto comercial deste tipo é vendido pela *SEDEMA*, na Bélgica, com o nome de *Faradiser Im*.

Entre os processos comerciais atuais para a obtenção do CMD existem:

Processo SEDEMA

Este processo, também conhecido como FARADISER M, empregado pela SEDEMA (Bélgica), consiste em: moagem, redução de minério a MnO, usando a mistura de gases $\text{H}_2\text{-CO+N}_2$; lixiviação, tratamento da solução para eliminação dos minerais de ganga e impurezas; filtração; tratamento da solução com carbamato de amônio, precipitação do carbonato de manganês (rodocrosita) em meio da solução de sulfato de amônio; nova filtração; secagem e oxidação da rodocrosita com ar quente produzindo $\gamma\text{-MnO}_2$. Este produto intermediário, que ainda contém 20% de rodocrosita, é vendido pela SEDEMA como *FARADISER-Im* que é classificado como produto CMD-2.

Essa mistura é tratada com ácido sulfúrico, obtendo-se uma fase sólida de $\gamma\text{-MnO}_2$ contida em uma solução de MnSO_4 . O tratamento da mesma com clorato de sódio, produz: $\gamma\text{-MnO}_2$, cloro, sulfato de sódio e ácido sulfúrico. Após a separação por filtração o sólido é lavado e seco, resultando na $\gamma\text{-MnO}_2$ (nsutita), conhecido comercialmente como *FARADISER-M*.

.Processo CMD-1

Quando o permanganato de potássio é usado como agente oxidante, em certos processos químicos, é gerado um hidróxido de manganês do tipo pirocroita, Mn(OH)_2 .

O processo CMD-1 consiste na remoção do potássio adsorvido por tratamento com ácido sulfúrico ou clorídrico. O produto é então seco a temperatura baixa, gerando $\gamma\text{-MnO}_2$ sintético extremamente ativo, porém de baixa densidade, em geral, empregado como aditivo nas massas manganíferas de pilhas. O produto é conhecido no mercado como *PERMANOX*, produzido pela *General Metallic Co* (EUA).

Processo Mn₂O₃

Consiste na redução de minérios o Mn₂O₃, seguida de ataque com ácido sulfúrico a quente, produzindo γ -MnO₂ e sulfato de manganês em solução. Seguem-se filtragem, secagem, lavagem, e nova secagem. Empregado pelas companhias *Les Pile Wonder*, *Typew e Chemical Co.*, e comercializados com o nome de *PHILODYME e ERGOGEME*.

Adensamento

Uma das grandes desvantagens do CMD obtido da calcinação do MnCO₃ para uso como material para cátodo de baterias é sua baixa densidade aparente, o que resulta em um baixo poder de empacotamento na mistura do cátodo e conseqüentemente em uma grande área superficial, que favorece muito a absorção de água.

Uma técnica desenvolvida, com relativo sucesso, para contornar estes problemas foi feita por *Tanabe* e colaboradores em 1982, e consiste no mistura do CMD, obtido do carbonato, com sulfato de manganês e perclorato de sódio. Deste modo os sais se depositam nos poros do material particulado, CMD, e com uma posterior calcinação formam ϵ -MnO₂. Isto contribui para a densificação do material.

1.4 – OBJETIVO

O objetivo deste estudo é propor a valorização e o melhor aproveitamento de minérios de manganês no Brasil através de processos que convirjam para a obtenção de nsutita de alto desempenho utilizada na fabricação de pilhas Leclanché e alcalinas partindo da rodocrosita (MnCO₃) e hausmanita (Mn₃O₄) de alta pureza.

Para sua consecução foi feito uso de uma técnica inovadora de adensamento que consiste na mistura, do CMD ativo obtido da calcinação da rodocrosita e hausmanita, com solução concentrada de nitrato de manganês, seguida de nova calcinação, visando a obtenção de MD eletroquimicamente ativo, de alta densidade e grande desempenho em baterias. O processo resulta em um custo menor quando comparado com a obtenção do EMD. Outras duas técnicas de adensamento, para a obtenção de uma nsutita com qualidade para a fabricação de pilhas, também foram investigadas neste trabalho: a moagem controlada e a adição de clorato de sódio (NaClO₃), respectivamente.

.Processo Fermavi I.

Viabilização do processo de obtenção de γ -MnO₂ (nsutita sintética) pela descarbonatação controlada da rodocrosita pura obtida por processo de “Carbamato” que está sendo desenvolvido na *FERMAVI Eletroquímica*.

O processo consiste no tratamento do MnCO₃ com uma mistura de ar e vapor d'água em um forno rotativo em temperaturas entre 300 e 400°C. O produto assim obtido apresenta baixa densidade. Para corrigir esta deficiência são feitos algumas *pellets* do CMD com solução concentrada de Mn(NO₃)₂, seguida de calcinação à 150°C para liberação do NO₂ e formação de ϵ -MnO₂ nos espaços vazios.

A mesma via é adotada partindo da hausmanita (Mn₃O₄) de alta pureza, que é calcinada para a obtenção da nsutita e submetida posteriormente ao adensamento.

Uma melhor compreensão dos processos desenvolvidos neste trabalho pode ser obtida fazendo uso da Figura 1.

A caracterização dos diferentes sólidos obtidos de dióxido de manganês é feita com a determinação das seguintes propriedades: análise química, fase cristalográfica, densidade real e batida, área superficial, granulometria e forma das partículas. Confirmadas as melhores condições dos processos, são obtidas massas significativas dos produtos, os testes de confecções de pilhas, que se constituirão em corpos de provas submetidos a ensaios de voltagem e de constância da mesma com o tempo, em função das descargas elétricas contínuas, validaram o sucesso desse projeto de pesquisa.

.Processo Fermavi II.

Este processo difere do acima somente na via utilizada para obter a alta densidade batida. É sabido que na moagem mecânica consegue-se uma maior esferoidização das partículas e maior distribuição granulométrica com aspecto trimodal, e que estes parâmetros exercem um papel fundamental na densidade batida dos materiais particulados.

Nesta via um moinho de disco vibratório é usado para o adensamento.

.Processo Fermavi III.

Neste processo utiliza-se também o CMD leve obtido pela calcinação do carbonato. O adensamento é obtido quimicamente pela oxidação do sulfato de manganês usando clorato de sódio. O dióxido de manganês ativo é precipitado nos poros das partículas. Por esta via, a massa precipitada tem que ser suficiente apenas para preencher os poros, evitando criar um depósito externo à partícula, o que dificulta a despolarização.

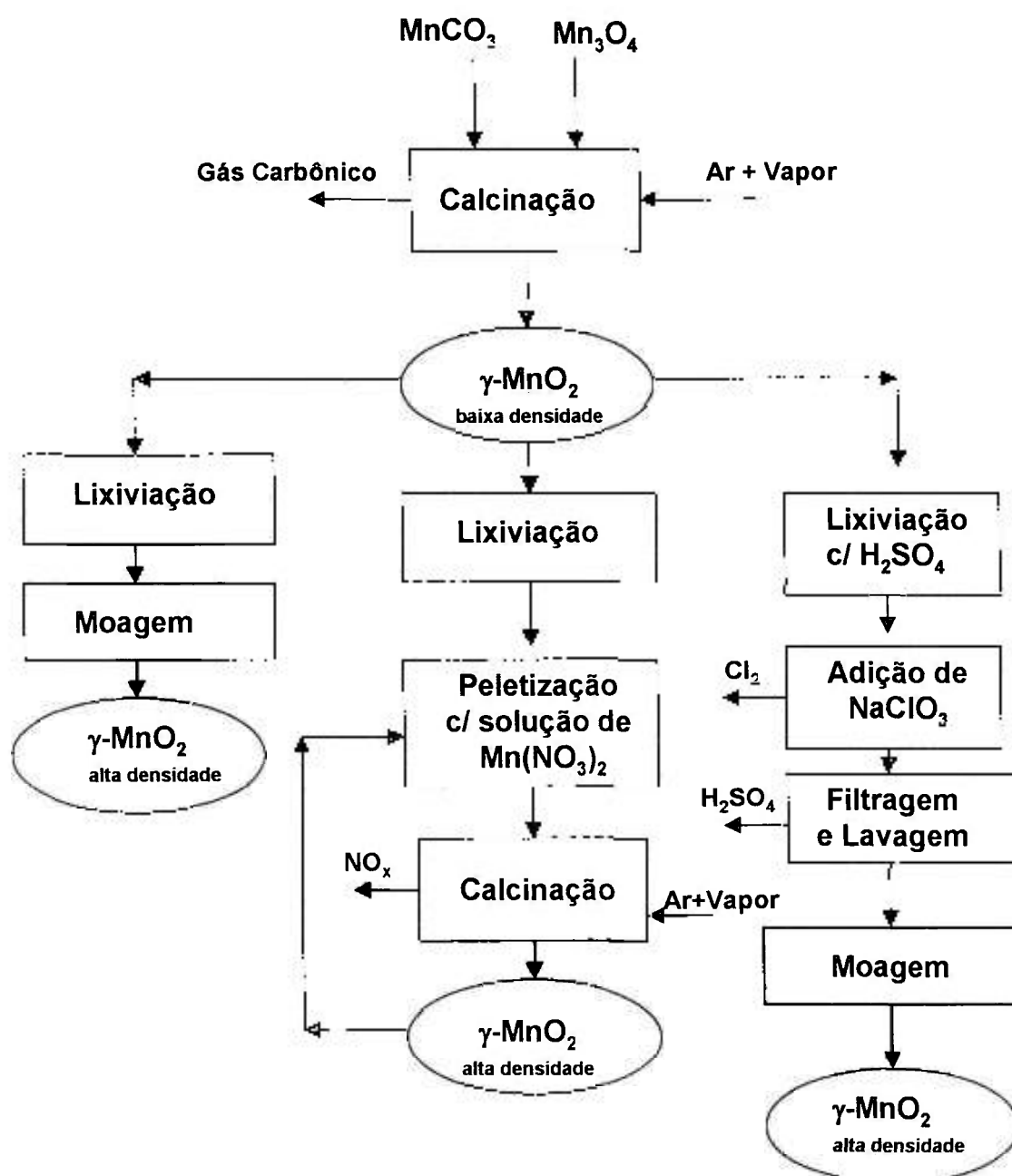


Figura 1 – Fluxograma dos processos Fermavi I, II e III.

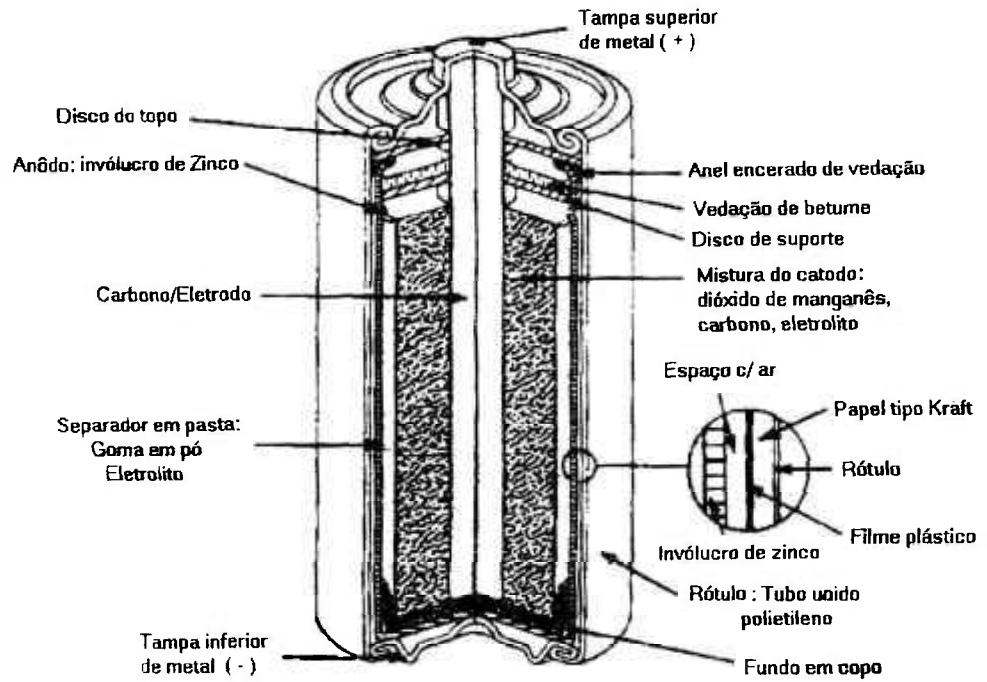
2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – CÉLULAS PRIMÁRIAS

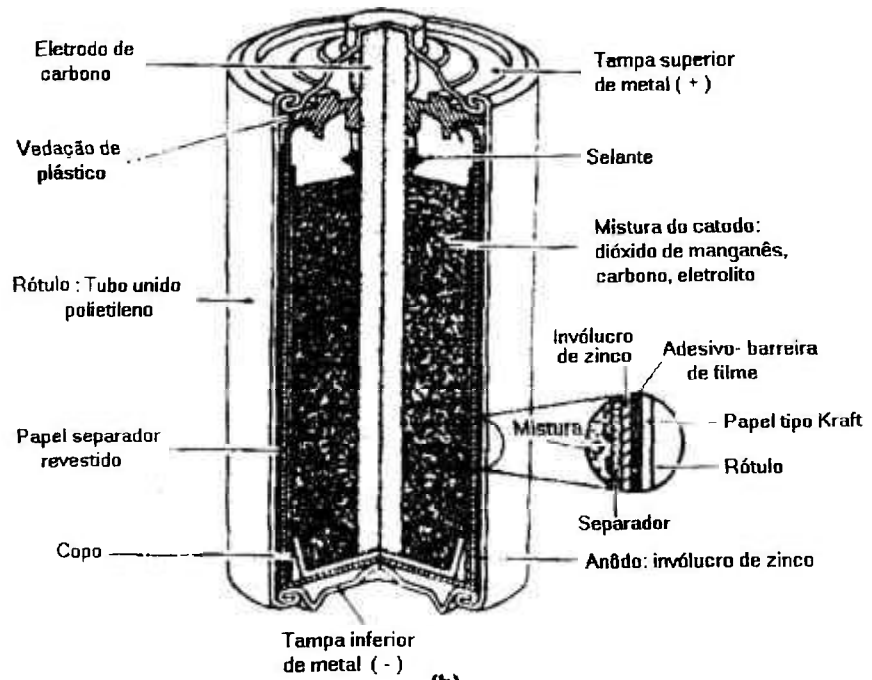
2.1.1 – CÉLULAS ZINCO-CARBONO

As baterias zinco-carbono são as células primárias mais usadas no mundo e, por isso, produzidas em muitos países. Tradicionalmente existe uma barra de carbono, nas células cilíndricas, ou placa coberta com carbono, nas células planas para coletar a corrente no cátodo e no ânodo de zinco. Existem duas versões básicas para as células zinco-carbono: célula Leclanché, a mais tradicional, e a cloreto de zinco ($ZnCl_2$) também conhecida como “vida longa” (*heavy-duty*). As duas possuem ânodo de zinco, cátodo de dióxido de manganês e incluem cloreto de zinco no eletrólito. As células Leclanché também possuem um eletrólito saturado com cloreto de amônio, NH_4Cl . Este é adicionado no cátodo. Ambos os tipos são células secas na medida que não existe excesso de eletrólito líquido no sistema. Para o material ativo do cátodo a célula de cloreto de zinco usa muitas vezes dióxido de manganês sintético, o que lhe assegura maior capacidade que a célula Leclanché, que usa o dióxido de manganês natural. O MnO_2 é apenas um condutor modesto. Então, os cátodos em ambos os tipos de célula contêm de 10 a 30% de carbono para distribuir a corrente. Devido a facilidade de fabricação este sistema de bateria pode ser achado em muitos tamanhos e formas.

As células Leclanché são usualmente feitas usando separadores em pasta na qual a solução eletrolítica e vários tipos de grãos são cozinhados até adensar. A pasta é introduzida na célula e depois faz-se a inserção do corpo do cátodo o que obriga a pasta ficar na posição de uma camada separadora. A Figura 2a mostra uma visão em corte de uma típica célula cilíndrica com pasta. Existem células que usam papel com a função separadora. Este é coberto com cola de amido, o que possibilita ser mais fino e condutor que o separador em pasta coberto com a cola. Nestas células o separador é inserido no recipiente de zinco e a mistura do cátodo é extrudada neste, seguido da inserção da barra de carbono. A Figura 2b mostra um corte de uma típica célula com papel separador.



(a)

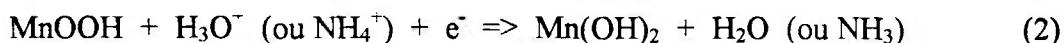


(b)

Figura 2a,b- Vista em corte de (a) célula Leclanché tamanho "D" e (b) célula zinco-carbono tamanho "D".

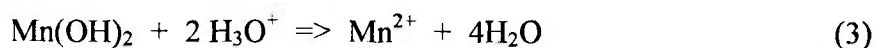
A célula Leclanché foi patenteada em 1866. Ela consiste em um ânodo feito com uma barra de zinco amalgamada, um pote de argila preenchido com uma mistura de dióxido de manganês e carbono, e uma barra de carbono introduzida na mistura como coletor de corrente. O eletrólito é uma solução aquosa de cloreto de amônio que preenche o recipiente de todo o conjunto. O MnO_2 foi considerado simplesmente como um despolarizador, isto é, atuando para reduzir a polarização da reação no cátodo que foi conceituado para ser a produção de hidrogênio. O termo despolarização é muitas vezes usado no campo das baterias de uma forma incorreta. Ultimamente a lata de zinco é usada como recipiente para todo o conteúdo da célula. Esta é a primeira versão da célula seca.

O mecanismo para a reação catódica para os três tipos de MnO_2 (NMD, CMD e EMD) pode ser descrito por duas equações eletroquímicas:

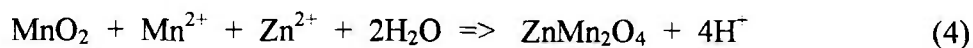


onde NH_4^+ e NH_3 são apropriados para a célula Leclanché e H_3O^+ e H_2O para a célula cloreto de zinco. A equação 1 acredita-se que ocorra em uma fase simples total com a gradual incorporação das cargas.

Assim que a redução no cátodo se processa através da equação 1 e o potencial decresce, a equação de redução 2 começa a ser favorecida. Primeiro o Mn(OH)_2 divalente é solubilizado no meio do eletrólito ácido.



O íon manganoso (Mn^{2+}), em solução, reage com o dióxido de manganês e os íons de zinco para formar uma nova fase chamada hetaerolita, ZnMn_2O_4 .



A hetaerolita é a forma mais estável do manganês trivalente no cátodo com baixo potencial, e esta sequência de reações contribui para uma recuperação do potencial em um circuito aberto, que propicia um aumento da capacidade em células de descarga intermitente quando comparada com as de descarga contínua. Um segundo modo de

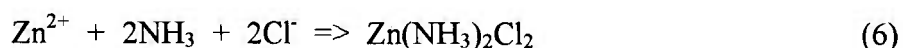
recuperação do potencial é o equilíbrio do pH, resultando da lenta formação do complexo de zinco em solução e da dependência do potencial do eletrodo de MnO_2 com relação ao pH.

Na maior parte das células cilíndricas de zinco-carbono, o ânodo de zinco também serve como recipiente para a célula. A cilindro de zinco é feita por extrusão. O mercúrio é incorporado na célula para melhorar a resistência do ânodo a corrosão, mas a indústria estuda a substituição deste material devido a problemas ambientais. A prevenção da corrosão é importante em células cilíndricas devido a tendência de formar corrosão por pontos e perfurar o cilindro de zinco possibilitando o vazamento do eletrólito.

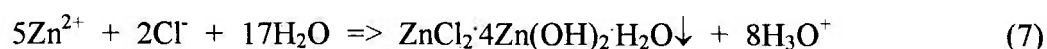
A reação no ânodo depende do eletrólito usado, mas a reação de transferência de carga é:



na célula Leclanché, a alta concentração de cloreto de amônio leva a uma formação de uma diamina de cloro e zinco, insolúvel, explicado pela seguinte reação no eletrólito:



onde a amônia provém das reações catódicas mostradas nas equações 1 e 2. A forma inicial dos íons de zinco é predominantemente ZnCl_4^{2-} devido a alta concentração de cloreto de amônio. Com a evolução da reação o NH_4Cl é consumido, entretanto complexos de cloro são formados como ZnCl^{3-} , ZnCl_2 e ZnCl^+ . O estágio final da reação no ânodo é a precipitação do cloreto de zinco.



Na célula de cloreto de zinco, o precipitado de cloreto de zinco é o produto primário do ânodo devido a baixa concentração de cloreto de amônio na célula. Água e cloreto de zinco são consumidos nas equações 1 e 7 e, para uma descarga eficiente da célula, devem ser providos em quantidades adequadas. Usualmente, é usado mais carbono nas células de cloreto de zinco do que nas células Leclanché, com o objetivo de aumentar a absorção do eletrólito no cátodo e deste modo permitir o seu uso em maior quantidade. Além disso, o uso do papel separador diminui a resistência interna e permite menos espaço

para armazenar água do que na construção densa com separador de pasta, tradicionalmente usada nas células Leclanché.

Desempenho

O desempenho das células zinco-carbono é melhor sob uso intermitente e muitos testes foram padronizados para aplicações apropriadas como lanternas, rádios, toca-fitas e motores (brinquedos). O testes normalmente adotados são os do Instituto Nacional Americano de Padrões (ANSI). Os ensaios são feitos com resistência constante e os resultados expressados em minutos ou horas de serviço. A Figura 3 mostra resultados típicos para pequenas cargas de corrente e diferentes tamanhos de células, enquanto a Figura 4 mostra resultados para diferentes tamanhos de baterias para grandes cargas intermitentes de corrente.

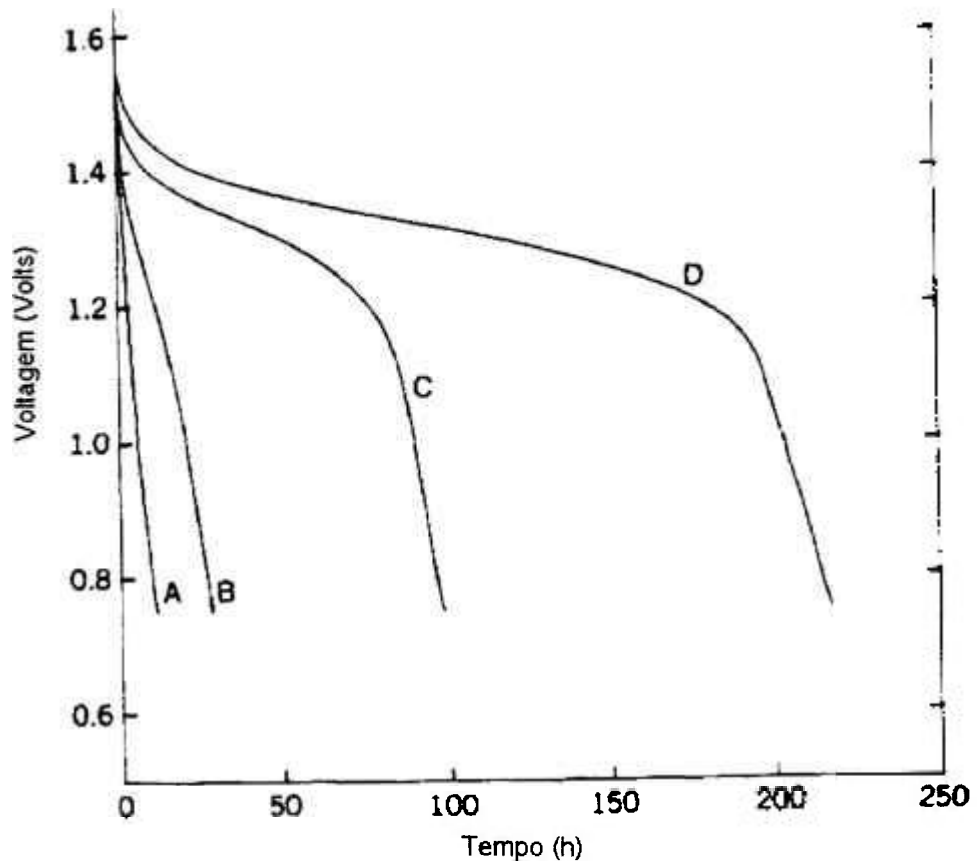


Figura 3 – Teste de rádio. Horas de serviço a 40Ω para 4 h/d.

Obs: A (RO3-AAA), B (R6-AA), C (R14-C), D (R20-D). Célula cloreto de zinco "heavy-duty".

Para comparar uma bateria com outra, é necessário observar a densidade de energia para cada caso, porque a tensão decai com a capacidade. A tensão média durante a descarga, é usada para calcular a corrente média, que é multiplicada pelo suprimento em

horas para calcular a capacidade em ampères-horas. A energia em watt-horas pode ser obtida multiplicando de novo pela voltagem média.

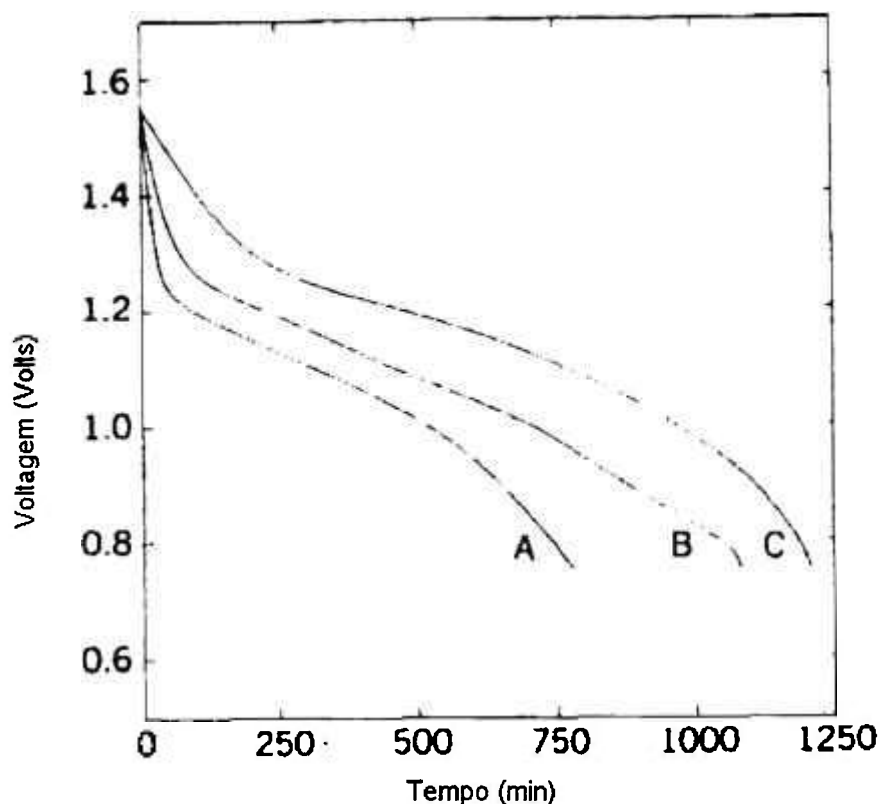


Figura 4 – Teste em lanterna Industrial. Horas de serviço a 4Ω , 15 min/h, 8 h/d.

Obs: A (Leclanché colada “pilha comum” tamanho D), B (Premium Leclanché) e C (Célula $ZnCl_2$ “heavy-duty”).

Além da voltagem no final da descarga também é importante definir a inclinação da curva de descarga. Valores típicos, calculados para baterias Leclanché e cloreto de zinco nas células R20”D” e R6”AA” são dados na Tabela 1. Para células de alta amperagem (*heavy duty*), as energias específicas (Wh/kg) são maiores para as células R20(de maior tamanho) do que para as R6, enquanto que as densidades de energia (Wh/mL) são maiores para as células R6. Isto acontece devido ao peso do recipiente ter uma maior contribuição para o peso total nas células menores. Então o cátodo menor da célula R6 permite um formato mais eficiente para célula.

O efeito da taxa de descarga é especialmente pronunciado nas células de uso geral (*general purpose*). Em testes intermitentes, as células “*heavy-duty*” operam com alta eficiência mesmo com altas taxas de descarga. Em testes contínuos com altas taxas, as

células “*heavy-duty*” descarregam cerca de 60-70% em operação intermitente, enquanto que as células “*general purpose*” fornecem somente 30-50% em operação intermitente.

TABELA 1 – ENERGIA ESPECÍFICA E DENSIDADE DE ENERGIA PARA AS CÉLULAS ZINCO-CARBONO.

Tipo de bateria	Teste ^{a,b}	Wh/mL	Wh/kg
Bateria R20 “D”			
Leclanché-“general purpose”	40 Ω radio	0,12	73
	LIF	0,07	41
Cloreto de zinco “heavy-duty”	40 Ω radio	0,16	100
	LIF	0,15	90
Bateria R6 “AA”			
Leclanché-“general purpose”	75 Ω radio	0,13	72
	LIF	0,10	51
Cloreto de zinco “heavy-duty”	75 Ω radio	0,17	81
	LIF	0,15	68

a- O teste de rádio e sob descarga contínua de 4 horas

b- LIF- descarga feita à 2.25 ohms em uma lanterna-descarga de 4min., 1 hora de intervalo.

2.1.2 – CÉLULAS ALCALINAS

As células alcalinas primárias usam hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio como eletrólito. Elas podem ser feitas usando uma variedade de construções físicas e químicas. As primeiras células alcalinas foram do tipo célula molhada, mas as células alcalinas dos anos 90 são na maior parte de eletrólito limitado, células secas. A maioria das células alcalinas primárias são feitas usando o zinco como ânodo; enquanto uma variedade de materiais são usadas como cátodo.

As baterias cilíndricas alcalinas são células de zinco-dióxido de manganês tendo um eletrólito alcalino, e são construídas em tamanhos cilíndricos padrões, R20”D”, R14”C”, R6”AA”, R03”AAA”. Elas podem ter as mesmas aplicações que as baterias Leclanché e cloreto de zinco, porém com um melhor desempenho.

A Figura 5 mostra em corte uma bateria alcalina típica cilíndrica R20. A bateria está contida em um recipiente de aço o qual também serve como um coletor de corrente para o cátodo. Dentro do recipiente está a massa do cátodo compactada, contendo dióxido de manganês, carbono e, as vezes, um ligante. O cátodo tem o centro oco coberto com um separador para o isolar do ânodo. Dentro da cavidade coberta com o separador é colocada a mistura do ânodo. Esta consiste em pó de zinco e eletrólito alcalino. A homogeneidade da

mistura é garantida com a adição de um gel que imobiliza o eletrólito e mantém o pó de zinco disperso. O contato do ânodo é conseguido com um pino feito de uma chapa fina de metal inserida na mistura do ânodo. A bateria tem um lacre plástico montado, para evitar o vazamento do eletrólito e impedir a entrada de ar. O contato do coletor do ânodo é feito através deste lacre. O lacre contém um dispositivo de segurança para quando a pressão interna da bateria exceder um certo nível.

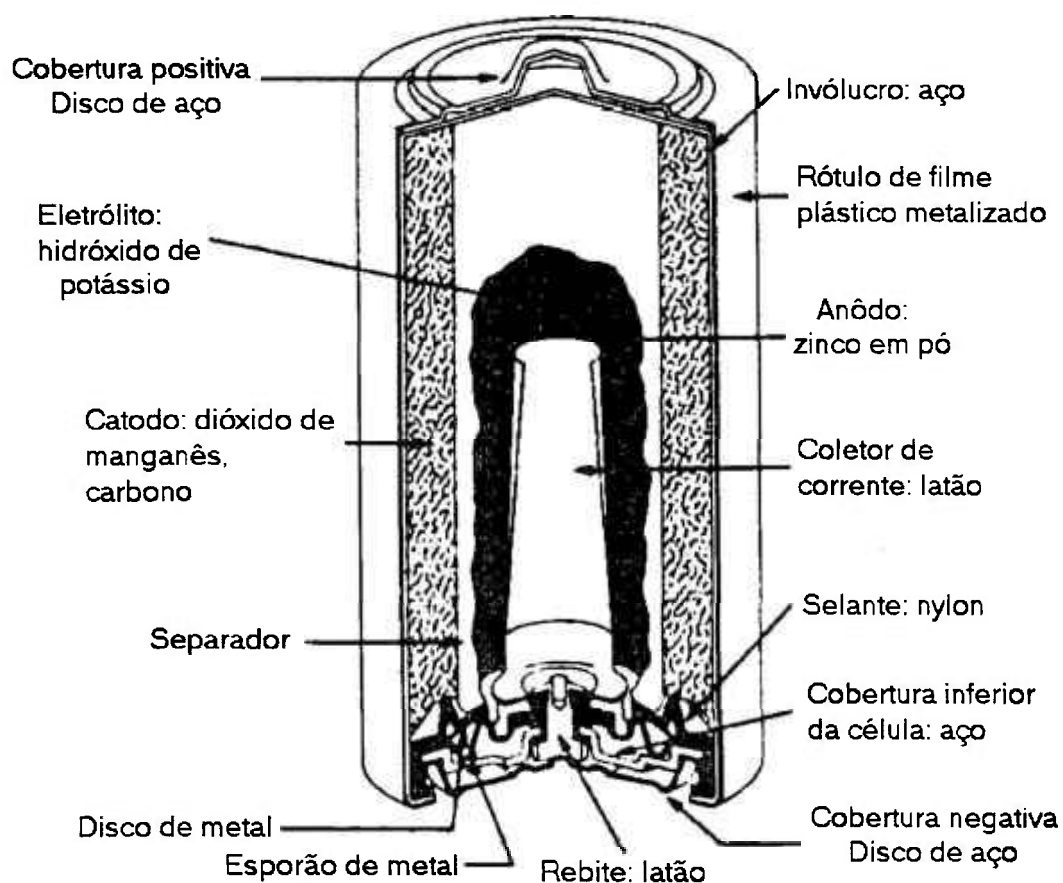
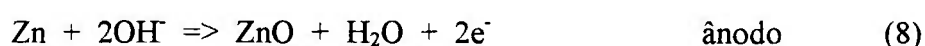


Figura 5 – Vista em corte de uma típica bateria alcalina R20 ou “D”.

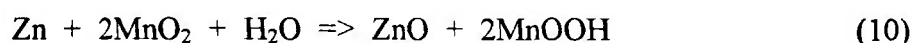
Células usando eletrólito alcalino são conhecidas desde a fabricação das primeiras baterias. As primeiras células alcalinas foram feitas de zinco-óxido de cobre em 1880. Uma bateria comercial de zinco-óxido de mercúrio foi desenvolvida em 1940. O trabalho no uso do ânodo de zinco nas células alcalinas foi muito importante para o desenvolvimento subsequente da bateria cilíndrica alcalina “*general purpose*” no final dos anos 50, quando foi pesquisado o uso do dióxido de manganês como material do cátodo em

pequenas células alcalinas. Hoje em dia baterias de alta voltagem e alta amperagem são construídas por vários fabricantes em diferentes países.

A célula alcalina gera sua energia da redução do dióxido de manganês no cátodo e da oxidação do zinco no ânodo. A seguir são apresentadas as reações eletroquímicas que ocorrem em uma célula alcalina:



a reação total pode ser resumida assim:



Tanto a reação do ânodo como do cátodo são mais complexas do que as equações mostradas.

Reação de corrosão do ânodo. O zinco pode, em uma primeira instância, ser uma escolha não usual para material do ânodo de uma bateria, por ser quimicamente instável em contato com a água.



Entretanto a reação com a água pode ser extremamente lenta. Devido ao eletrólito alcalino ser corrosivo, tanto para o tecido humano como para os principais materiais dos aparelhos eletrônicos, é muito importante ter um bom invólucro para prevenir o vazamento do eletrólito. O uso de um bom invólucro é, entretanto, incompatível com a formação de um gás não condensável como hidrogênio, que impedido de difundir, pode gerar uma pressão interna.

A reação do zinco e água não é homogênea. Preferivelmente é uma reação eletroquímica heterogênea, envolvendo um mecanismo similar ao da bateria. Existem dois passos para a reação: o zinco é oxidado conforme mostrado na equação 8 enquanto que o hidrogênio é gerado em outros locais.



Estas duas equações contribuem para a reação global de corrosão do zinco (equação 11).

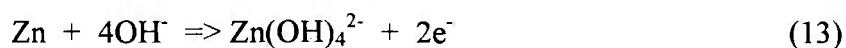
Em uma bateria, as reações do ânodo e cátodo ocorrem em compartimentos diferentes isolados por um separador que permite somente difusão iônica, e não condução eletrônica. O único caminho para a reação na célula ocorrer é os elétrons migrarem por um circuito externo, passando do ânodo para o cátodo. Mas na reação de corrosão as reações no ânodo e cátodo, equações 8 e 12 respectivamente, ocorrem em diferentes localizações dentro do ânodo. Devido ao ânodo ser uma massa eletricamente condutora, os elétrons produzidos na reação do ânodo caminham facilmente para o lugar da reação do cátodo e o zinco age como uma bateria onde os terminais positivo e negativo estão bastante próximos.

A velocidade na qual se procede a corrosão do zinco depende da velocidade das duas reações (equações 8 e 12). A equação 8, a parte desejada da bateria, representa a reação que se passa rapidamente, enquanto que reação representada pela equação 12 é lenta. Isto é, a geração de hidrogênio no zinco puro é a reação lenta e deste modo limita a velocidade da reação global de corrosão.

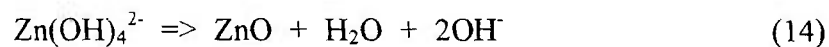
Certas impurezas no invólucro de zinco agem como catalisadores para a geração de hidrogênio, aumentando deste modo as taxas de corrosão. Por esta razão, o zinco em células alcalinas deve ser de alta pureza e, além disso, deve ser exercido um cuidadoso controle sobre o teor de impurezas. Os outros componentes da célula não devem conter impurezas que possam migrar para o ânodo de zinco.

Por outro lado, existem inibidores que decrescem a taxa de geração de hidrogênio nas células, diminuindo deste modo a corrosão. O mercúrio, conhecido inibidor da corrosão do zinco foi, por muito tempo, usado como aditivo dos ânodos de zinco. Entretanto, devido a crescente preocupação com problemas ambientais, o uso de mercúrio em células alcalinas tem diminuído sensivelmente.

Oxidação do zinco. A reação de oxidação para o ânodo de zinco (equação 8) envolve várias etapas (16,17), que resultam nos íons zincato, Zn(OH)_4^{2-} , que se dissolvem no eletrólito.



Quando a bateria descarrega a concentração de zincato no eletrólito aumenta. Eventualmente a concentração excede a solubilidade do óxido de zinco, ZnO, que pode precipitar.



A precipitação pode ser lenta. Em alguns casos, a concentração de zincato pode até ser três ou quatro vezes o valor de equilíbrio da solubilidade, antes que a precipitação do óxido de zinco possa ocorrer.



A desidratação do hidróxido de zinco pode então conduzir a formação de um óxido de zinco termodinamicamente mais estável.



Numa célula cilíndrica alcalina, a quantidade de eletrólito é limitada e o eletrólito se torna saturado com zincato logo no começo da descarga. Deste modo a célula produz o óxido de zinco na maior parte de sua descarga.

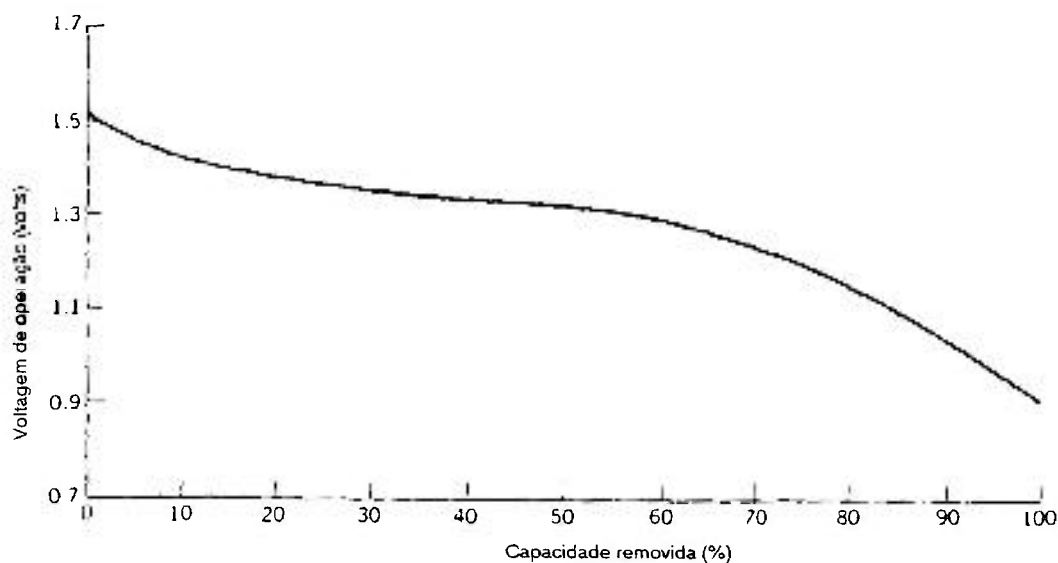
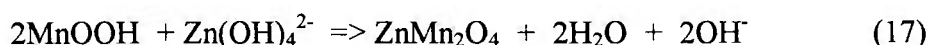


Figura 6 – Tensão de operação de uma bateria alcalina em função da capacidade remanescente.

Reação do cátodo. Existem muitos tipos de dióxido de manganês e cada um apresenta uma atividade diferente na bateria. O único tipo favorável para a bateria alcalina é a fase γ -MnO₂. Sendo a produção deste material o objetivo deste trabalho, a estrutura cristalina, reação na pilha e outras propriedades serão mais discutidas neste trabalho.

A redução da fase homogênea do γ -MnO₂ resulta em uma curva de descarga que difere dos outros sistemas de baterias. Qualquer bateria pode ter uma queda de voltagem do circuito aberto como resultado dos efeitos de polarização, mas para as reações heterogêneas (duas fases) típicas, a recuperação da voltagem no circuito aberto é constante através da descarga. Na redução da fase homogênea γ -MnO₂, entretanto, a voltagem do circuito aberto muda conforme o cátodo é reduzido segundo a Figura 6. Deste modo, a voltagem de operação da bateria alcalina zinco-óxido de manganês começa com cerca de 1,5 volt, e cai para abaixo de 1 volt. Neste ponto, quando o material do cátodo se aproxima de 100% do manganês (III), a solubilidade do manganês aumenta e este manganês solúvel combina-se então com o zinco presente no eletrólito para formar a hataerolita (ZnMn₂O₄) insolúvel. Neste processo é liberada água.

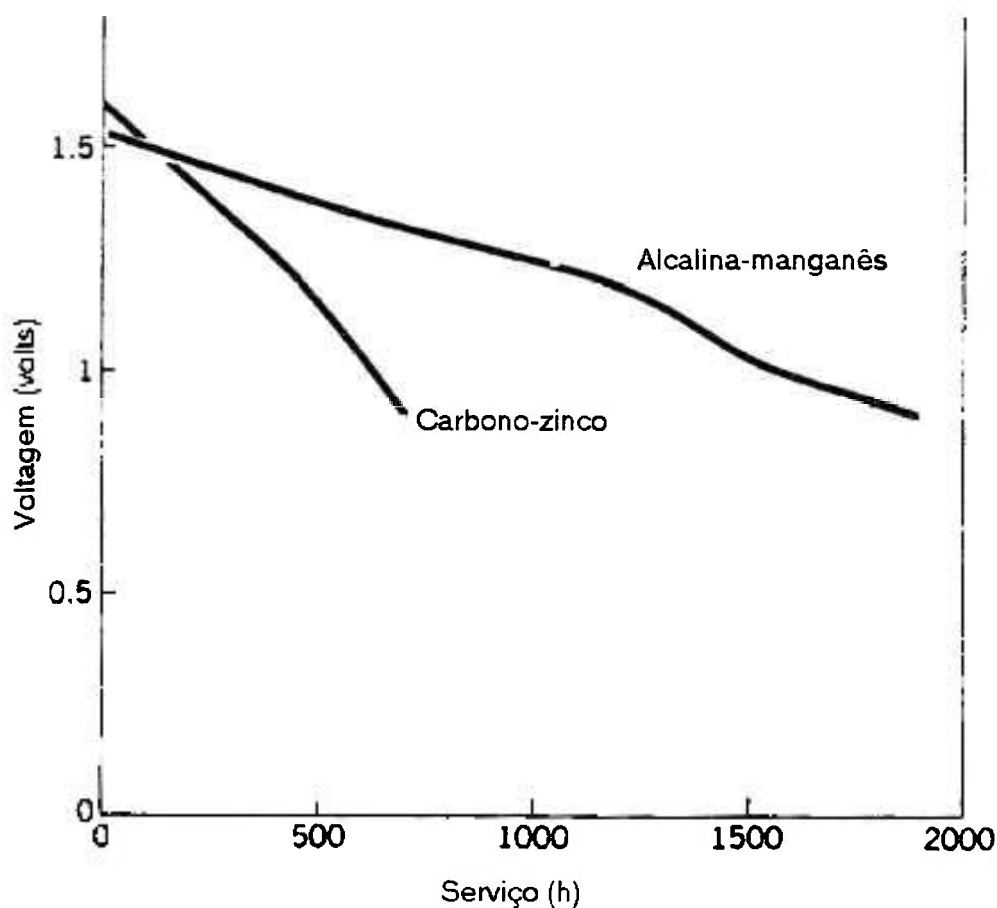


Desempenho. As baterias alcalinas tem uma alta densidade de energia, como pode ser vista na Tabela 2. Isto resulta, em parte, do uso de materiais de alta pureza, que possibilitam produzir eletrodos de alta densidade. Além disso, as baterias são capazes de funcionar bem com uma pequena quantidade de eletrólito. O resultado é uma bateria com grande capacidade e com um custo razoavelmente baixo.

TABELA 2 – CARACTERÍSTICAS DAS BATERIAS PRIMÁRIAS AQUOSAS.

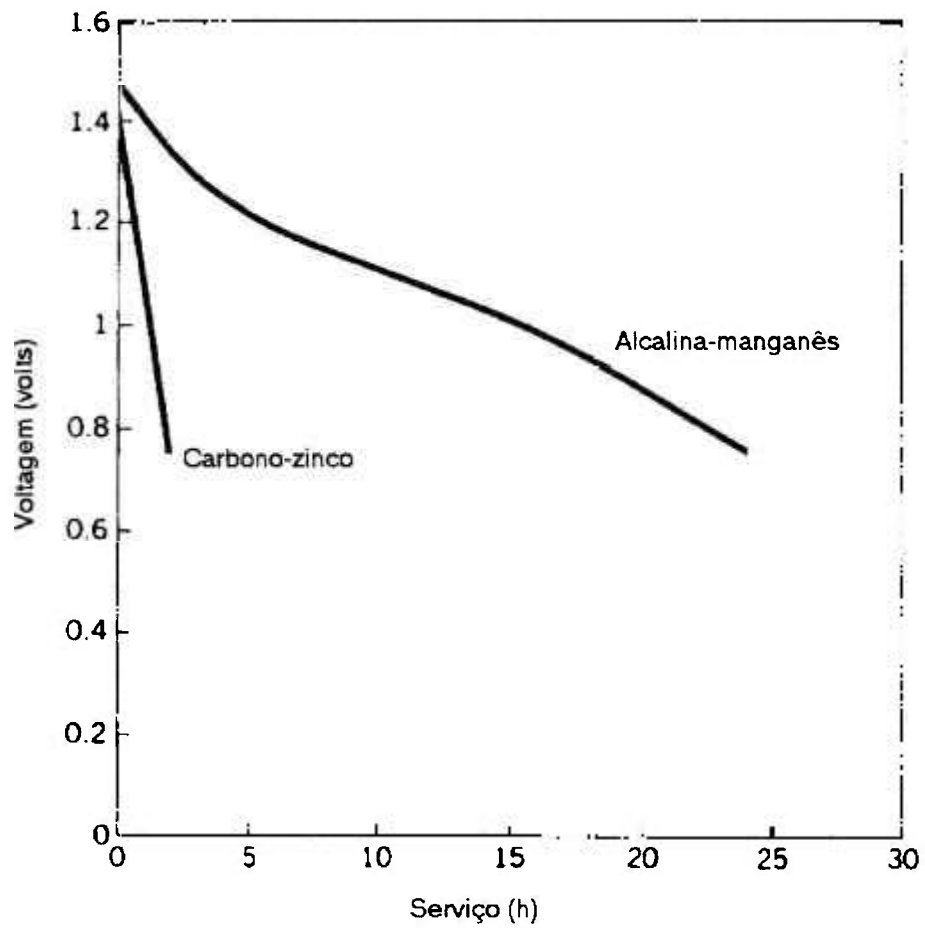
Parâmetro	Zinco-carbono (Zn/MnO ₂)	Alcalina (Zn/MnO ₂)	Mercúrio (Zn/HgO)	Prata (Zn/Ag ₂ O)	Zinco-ar (Zn/O ₂)
Voltagem nominal (volt)	1,5	1,5	1,35	1,5	1,25
Voltagem de trabalho (volt)	1,2	1,2	1,3	1,55	1,25
Energia específica (Wh/kg)	40-100	80-95	100	130	230-400
Densidade de energia (Wh/mL)	0,07-0,17	0,15-0,25	0,40-0,60	0,49-0,52	0,70-0,80

O bom desempenho da bateria é previsto pela alta capacidade teórica, e na prática proporciona boa eficiência em diferentes correntes sob grande variedade de condições. A alta condutividade e baixa polarização do eletrólito alcalino, combinado com uma boa condutividade eletrônica e iônica nos eletrodos fornece um alto desempenho mesmo sob condições de esgotamento. Baterias alcalinas, mostram pouca variação na capacidade de saída com a variação da taxa de descarga quando comparadas com a bateria Leclanché ou cloreto de zinco. Deste modo, as baterias alcalinas tem uma moderada vantagem sobre a Leclanché na sua capacidade para carregamentos leves (Figura 7a) e tem uma grande vantagem para carregamentos pesados (Figura 7b).



(a)

Figura 7a – Comparação dos desempenhos das baterias (tamanho “D”).
Obs: alcalinas vs zinco-carbono em descarga leve, 150 Ω , teste contínuo.



(b)

Figura 7b - Comparação dos desempenhos das baterias (tamanho "D").

Obs: alcalinas vs zinco-carbono em descarga pesada, $2,2 \Omega$, teste contínuo.

2.2 – CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DO MnO₂.

O polimorfismo é comum para óxidos metálicos binários, do tipo MO₂, mas o MnO₂ é provavelmente o dióxido que exibe a maior complexidade estrutural. Realmente, não menos que quatorze modificações foram mencionadas na literatura (*Giovanoli, 1969*), isto inclui umas poucas estruturas polimorfas bem caracterizadas. Uma parte destas séries está relacionada ao mineral nsutita. A última família dos MDs, usualmente chamada γ -MnO₂ quando são sintéticos, é de considerável importância tecnológica e suas propriedades e aplicações estão descritas na literatura. Não existe entretanto um método correntemente aceito para caracterizar adequadamente os aspectos estruturais do γ -MnO₂ comercial. Uma descrição do arranjo atômico desordenado do γ -MnO₂ foi feito primeiramente em 1959 por *DeWolff*, que também propôs um método para quantificar os defeitos usando dados obtidos com difração de raios x. Surpreendentemente, o método mencionado no trabalho de *DeWolff* quase não foi usado e a classificação dos MDs continua baseado na comparação visual dos seus parâmetros de difração com as amostras referências chamadas IBA (*Malpas e Tye, 1989*). De fato, o parâmetro de célula do γ -MnO₂ raramente é medido ou cotado em publicações.

2.2.1 – AS FORMAS ESTRUTURAIS DO MnO₂.

O MnO₂ exibe uma complexa série de estruturas. Isto pode ser atribuído ao pequeno raio iônico do Mn⁴⁺ ($r = 0,53 \text{ \AA}$) o qual leva o MnO₂ ao mais baixo limite de estabilidade da estrutura do rutilo. Entretanto, apesar do seu pequeno raio atômico que poderia em princípio favorecer a coordenação tetraédrica, a configuração eletrônica 3d³ do Mn⁴⁺ estabiliza a coordenação octaédrica por cerca de 2,79 eV (*Sherman, 1984*) na qual conta para a ausência da coordenação tetraédrica nos óxidos. Toda estrutura MnO₂ pode ser descrita como uma distribuição dos cátions Mn⁴⁺ nos interstícios de uma cadeia de átomos de oxigênio com um empacotamento com maior ou menor densidade. Sua complexidade resulta do fato que vários esquemas de ordenação dos cátions são possíveis. Uma outra causa da complexidade estrutural é a química de oxi-redução dos óxidos de manganês que fornece uma variedade de composições com quantidades variáveis de Mn⁴⁺,

Mn^{3+} e mesmo Mn^{2+} . Relações de estabilidade entre óxidos de manganês e oxi-hidróxidos tem sido revistas por *Bricker* em 1965.

2.2.1.1 – FORMAS BEM CARACTERIZADAS.

Pirolusita β -MnO₂ – É o mais estável e denso dos MDs (5,19 g/cm³) e tem a estrutura do rutilo (*Baur, 1976 e Bailar, 1973*). Os átomos de oxigênio formam um arranjo de empacotamento hexagonal denso (hcp) fracamente distorcido (uma descrição alternativa e o arranjo num empacotamento tetragonal (*West e Bruce, 1982*) mas esta idealização não modifica a topologia da estrutura. Metade das colunas dos interstícios dos octaedros são ocupados por Mn^{4+} . O motivo básico desta estrutura tetragonal na Figura 8a é uma corrente infinita de octaedros [MnO₆] dividindo as beiras opostas; cada corrente é unida pelas extremidades com quatro correntes similares. Todo os octaedros são equivalentes e a distância média Mn-O é 1,88 Å.

Ramsdellita MnO₂ – Com densidade 4,79 g/cm³ e estrutura quase igual ao rutilo, exceto que as correntes simples dos octaedros dividindo as beiras é agora mudada por correntes duplas (Figura 8b), cada octaedro divide duas quinas com aqueles das correntes vizinhas. Esta estrutura, que é do tipo diáspora, também consiste em um reticulado hcp aniônico mas a disposição dos cátions é diferente do arranjo do rutilo e produz dois diferentes tipos de átomos de oxigênio (*Byström, 1949 e Moore et al, 1950*):

- O_{planar} esta no centro do triângulo quase equilátero dos cátions Mn^{4+} ; esta geometria a hibridização sp^2 do átomo de oxigênio e é similar ao achado no rutilo. Estas distâncias de ligações ao Mn são 1,86 (duas vezes) e 1,91 Å.

- O_{pyr} esta no ápice da pirâmide triangular de cátions indicando uma hibridização sp^3 . É este oxigênio que se torna hidroxilado por redução da ramsdellita na groutita α -MnOOH. Estas distâncias de ligação para o Mn são 1,92 (duas vezes) e 1,89 Å.

Estes dois arranjos estão presentes na Figura 8b. Deve ser enfatizado que a ramsdellita ocorre somente como mineral e é freqüentemente misturada com pirolusita;

todas as tentativas para sintetizar a ramsdellita pura sem defeitos foram infrutíferas (Klingsberg e Roy, 1959).

λ -MnO₂ espinélio – É obtido extraíndo o Li⁺ do espinélio LiMn₂O₄ por uma reação “chimie douce” (Hunter, 1981). Ele retém a estrutura em espinélio do precursor e consiste em um arranjo cúbico de empacotamento denso do oxigênio no qual os Mn⁴⁺ ocupam os sítios octaédricos (Mosbah et al., 1983). Ele pode reversivelmente intercalar Li⁺ e tem aplicações em baterias de lítio (Thackeray et al., 1993).

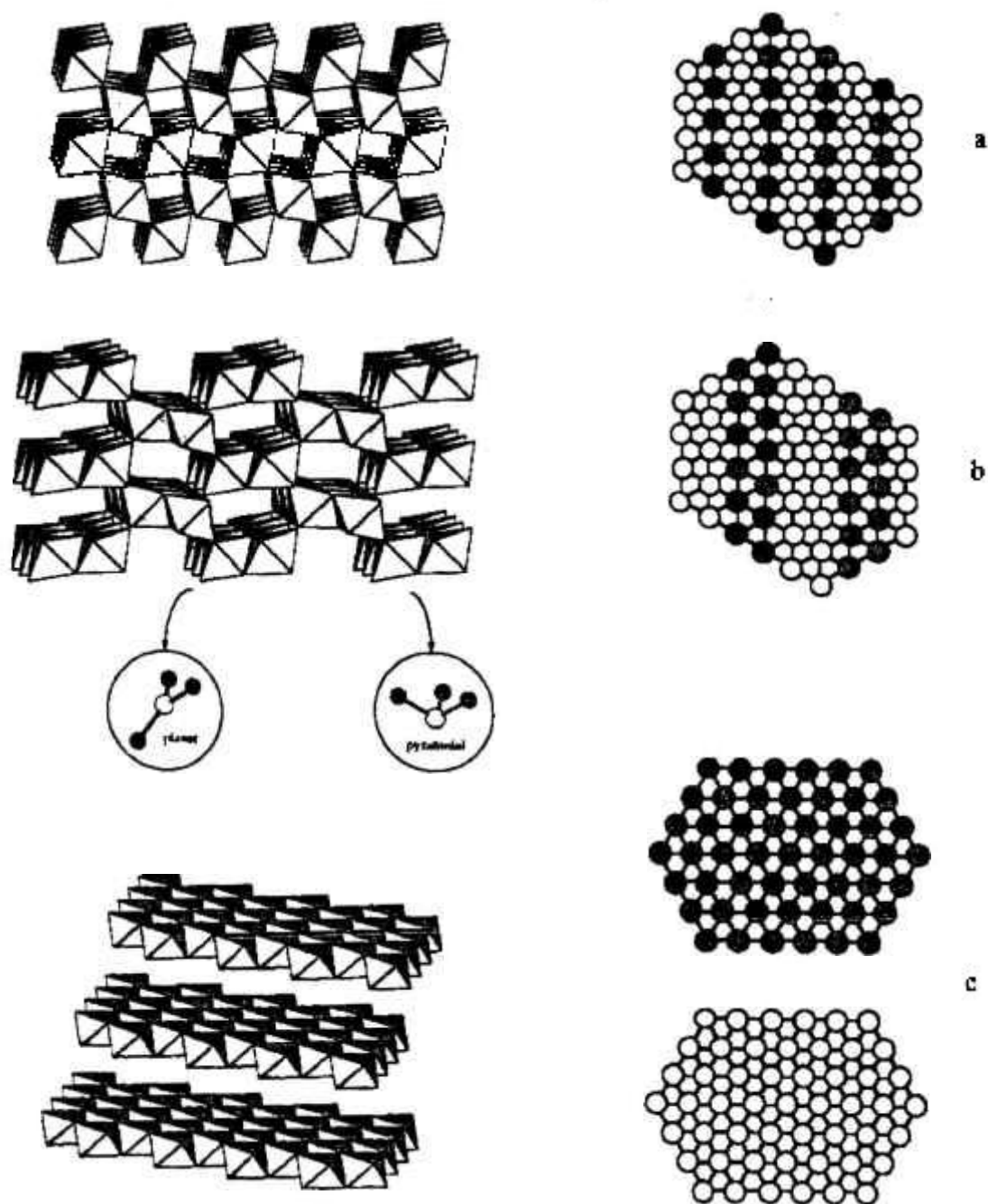


Figura 8 – Representação esquemática da estrutura de alguns MnO_2 polimorfos.

Obs: A esquerda a representação poliédrica usual e a direita a representação do retículo catiônico preenchido. Na última descrição os átomos de oxigênio são omitidos para enfatizar a distribuição dos Mn^{2+} .

(a) Pirolusita. $\beta\text{-MnO}_2$ (tipo rutilo). Note as correntes simples dos octaedros dividindo as beiras.

(b) Ramsdelita (tipo diaspora). Os octaedros formam infinitas camadas duplas. A coordenação dos dois diferentes oxigênios O_{pyr} e O_{pl} estão indicadas.

(c) Família dos MDs em camadas (birnesita, burserita). Nesta representação idealizada existem camadas alternadas de sítios octaédricos cheios e vazios. Nos filomanganatos reais o espaço entre as camadas é parcialmente preenchido por moléculas de água ou cátions como K^+ .

2.2.1.2 – TÚNEIS E ESTRUTURAS DE CAMADAS.

Nas espécies minerais com uma composição perto do MnO_2 , que não são dióxidos de manganês quimicamente puro, mas sempre contendo quantidades variáveis de espécies intercaladas assim como cátions Mn^+ e Mn^{2+} e moléculas de água. A maioria destes compostos tem sido estruturalmente caracterizados, e eles são usualmente registrados como $T(n,m)$ onde n e m são as dimensões do túneis nas duas direções perpendiculares as medidas lineares do octaedro de cantos divididos (nesta notação, o rutilo e ramsdelita seriam $T(1,1)$ e $T(1,2)$ respectivamente). O conteúdo de água da estrutura do túnel MnO_2 está relacionado com o tamanho do túnel e a natureza do cátion intersticial; as moléculas de água afetam a estrutura de uma maneira secundária mas persistem em temperaturas entre 400 e 500°C. O comportamento térmico das estruturas dos túneis é particularmente similar e caracterizado pela redução do Mn^{4+} acima de cerca de 400°C e a transformação estrutural para o Mn_2O_3 e Mn_3O_4 (*Bish e Post, 1989 e Mackenzie 1985*).

2.2.1.3 – A FAMÍLIA NSUTITA.

Baseado nos dados de difração de raios x, um impressionante número, de diferentes estruturas de dióxidos de manganês tem sido proposto na literatura, isto levou a um extensivo uso de letras gregas, não menos que 14 letras diferentes (*Ruetschi e Giovanoli, 1975*) e obviamente a muita confusão. Estas modificações são agora membros da família nsutita (*Giovanoli, 1980*) e são usualmente classificadas como γ - ou ϵ - MnO_2 dependendo da qualidade de seu padrão de difração de raios x (*Welsh e Picquet, 1979*).

Nsutita γ - MnO_2 – Este é o nome coletivo que designa tanto o mineral quanto a série de fases sintéticas de importância industrial para aplicações em baterias. Eles são usualmente identificados como NMD (natural), EMD (eletroquímico) ou CMD (químico) de acordo com sua origem. Seus modelos de DRX são sempre de pouca qualidade e consistem, na melhor das hipóteses, em um pequeno numero de picos largos em cima de um fundo (*background*) difuso. Poucos modelos se adaptam mais ou menos ao da pirolusita enquanto muitos exibem uma evidente semelhança com os modelos de difração da ramsdelita. Esta observação levou *DeWolff* a propor um modelo estrutural do γ - MnO_2 que estima várias características dos modelos de difração (*DeWolff, 1959*). Este modelo é baseado na observação que as estruturas do rutilo e ramsdelita tem disposições similares nos seus eixos a e c e diferem somente pela largura das fileiras infinitas dos octaedros

[MnO₆] ao longo do eixo **b**; correntes simples e duplas no rutilo e ramsdelita respectivamente (Figuras 8a e 8b). Isto sugere que o γ -MnO₂ pode ser descrito como um intercrescimento irregular dos elementos da ramsdelita e pirolusita, um ponto que foi mais tarde confirmado pelo microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução (HRTEM) em amostras naturais (Turner e Buseck, 1983 e Brown 1992).

Embora os detalhes dos arranjos estruturais do γ -MnO₂ possam ser de particular interesse na análise do desempenho da bateria, o intercrescimento aleatório das correntes ramsdelita-pirolusita implica na falta de ordenamento através de uma direção (eixo **b**) e significa que a estrutura não é diretamente maleável por técnicas de difração convencional. Como consequência a caracterização estrutural do γ -MnO₂ continua um desafio. A espectroscopia por infravermelho, especialmente de pequeno comprimento de onda (abaixo de 800 cm⁻¹) é sensível a polimerização octaédrica (Potter e Rossman, 1979), que fornece a princípio uma maneira de medir a concentração dos microdomínios da pirolusita na ramsdelita. Investigações recentes (Manceau e Combes, 1988 e Godart e Levy-Clement 1992) tem mostrado que a espectroscopia de estrutura fina por absorção de raios x estendido (EXAFS), no qual investiga o ambiente local dos átomos de manganês, pode diferenciar quantitativamente extremidades (c) e margem (e) dividindo as vizinhanças do Mn e então medir a quantidade das correntes do rutilo (8c+2e) e ramsdelita (4c+4e) dentro do retículo da nsutita.

ϵ -MnO₂ – Esta notação tem sido usada por diferentes autores para designar várias, e na maioria das vezes pobremente caracterizadas, formas do dióxido de manganês e de certa forma ambíguas. O nome do ϵ -MnO₂ foi primeiramente cunhado para a forma hexagonal do MD preparado quimicamente por Kondrashev e Zaslavskiy em 1951 e mais tarde por Glemser e Meisiek em 1958. Usando um diferente método de preparação, Pons e Brenet em 1965 obtiveram um óxido no qual eles também registraram ϵ -MnO₂ e temporariamente desenvolveram seus padrões de DRX com a célula monoclinica **a** = 7.2, **b** = 3.1, **c** = 4.5 Å e β = 92°. O comprimento deste eixo **c** obviamente corresponde ao eixo perpendicular as camadas aniônicas hcp, **a**, e a largura das três margens divididas das correntes octaédricas. O mesmo espaçamento **d** tem sido observado para uma nova fase descoberta em um estudo HRTEM da transformação da manganita para a pirolusita (Rask e Buseck, 1986); entretanto os outros dois parâmetros não sustentam nenhuma relação obvia

com a célula hexagonal proposta por trabalhos anteriores. Hoje em dia a célula hexagonal não tem referência na literatura do MD.

Na literatura mais recente, o nome ϵ -MnO₂ é normalmente usado para designar amostras do dióxido de manganês preparado eletroquimicamente e frequentemente obtido em uma forma altamente fibrosa (*Freund et al., 1975*). Sua estrutura foi descrita (*De Wolff et al., 1978*) como empacotamento hexagonal denso dos ânions com o Mn⁴⁺ estatisticamente distribuído sobre metade dos interstícios octaédricos disponíveis (i.e., é uma estrutura NiAs defeituosa). A larga linha de difusão observada a $d = 4.2 \text{ \AA}$ no padrão de DRX tem sido interpretado como consequência de uma arrumação parcial entre o Mn⁴⁺ e as vacâncias dentro dos sítios octaédricos do retículo aniônico (evita-se a ocupação simultânea por cátions Mn⁴⁺ do centro dos octaedros).

2.2.2 – A DESORDEM “*DeWolff*”. MODELO DE CAMADAS.

DeWolff foi o primeiro a sugerir que os padrões de DRX para a γ -MnO₂ poderiam ser explicados como um intercrescimento aleatório das camadas de pirolusita (a, c) na matriz da ramsdelita. Usando um tratamento aproximado do problema, ele achou que esta hipótese explica as linhas deslocadas e alargadas observadas na DRX.

Para se tornar cômodo em um tratamento analítico simples, o modelo estatístico de *McEwan* descrito em 1956 e 1958 e, posteriormente, *Reynolds* em 1980 deve ser simplificado. Isto foi alcançado por *DeWolff* em 1959 pela introdução do obstáculo em que duas camadas de pirolusita não podem ser vizinhas; é mostrado no modelo estatístico que esta suposição é válida somente para pequenas concentrações de pirolusita. Entretanto isto fornece uma visão útil sobre as modificações experimentadas pela função espalhamento do γ -MnO₂ sob a influência dos defeitos *DeWolff*. Deste modo para ter a integridade como objetivo, os resultados obtidos por *DeWolff* são resumidos abaixo, e então estendidos no caso da falha da ramsdelita no retículo do rutilo.

Limite da Ramsdelita: O modelo aleatório proposto por *DeWolff* é descrito por um parâmetro simples P_r , que é a probabilidade de uma unidade arbitrária ser uma corrente simples, isto é, $P_r = 1$ para a pirolusita e 0 para a ramsdelita. Os eixos a e c da célula da ramsdelita permanecem como translações exatas no retículo mas a inserção de uma

corrente simples dentro do retículo da ramsdelita causa um encurtamento do eixo **b** (Figura 9) que se torna:

$$\mathbf{b} \Rightarrow \mathbf{b}' = 3\mathbf{b}/4 + \mathbf{c}/2$$

Este modelo produz a seguinte relação entre os índices de Miller (hkl) e ($h'k'l'$) das estruturas limitantes:

$$h' = h \quad k' = 3k/4 + 1/2 \quad l' = l$$

A introdução das correntes de rutilo no retículo da ramsdelita deste modo fornece três classes de reflexões dependendo da paridade dos índices k, l :

i) k par, $k/2+l$ par: neste caso (hkl) coincide com o valor ($h'k'l'$) e não terá deslocamento nem alargamento da linha correspondente.

ii) k par, $k/2+l$ ímpar: estas linha não tem equivalência na segunda estrutura ($\mathbf{a}, \mathbf{b}', \mathbf{c}$) e são enfraquecidas pela presença de defeitos do rutilo. É importante reparar, embora reflexões desta categoria tenham sido observadas (*Bystöm, 1949*) para cristais simples naturais da ramsdelita (por exemplo, linha 020, 120, 202...), elas aparecem de pequenos restos da estrutura real de um retículo hcp ideal e são particularmente fracas. A falta de reflexões deste tipo no modelo de amostras artificiais de $\gamma\text{-MnO}_2$ mostra uma maior evidência da presença da desordem de *DeWolff* em todas estas amostras.

iii) k ímpar: Estas linha são deslocadas por um valor constante $\delta\mathbf{b}$ cujo sinal pode ser deduzido da construção geométrica da Figura 9.

A concentração de rutilo P_r é relacionada ao deslocamento $\delta\mathbf{b}$ das reflexões com k ímpar pela condição que a expressão:

$$1 - (1 - 2P_r)\exp[2\pi i(1 + \delta)] - 2P_r\exp[3\pi i(1 + \delta)/2]$$

é mínima em relação a δ . Esta condição produz a relação entre a pirolusita concentração P_r e as linha deslocadas, dentro dos limites do modelo de *DeWolff* ($P_r < 0,5$). Isto pode ser aproximado pelas expressões numéricas:

$$P_r = 3 \delta - 10,7 \delta^2 + 18,5 \delta^2$$

$$\delta = 0,10 P_r + 2,42 P_r^2 - 2,5 P_r^2$$

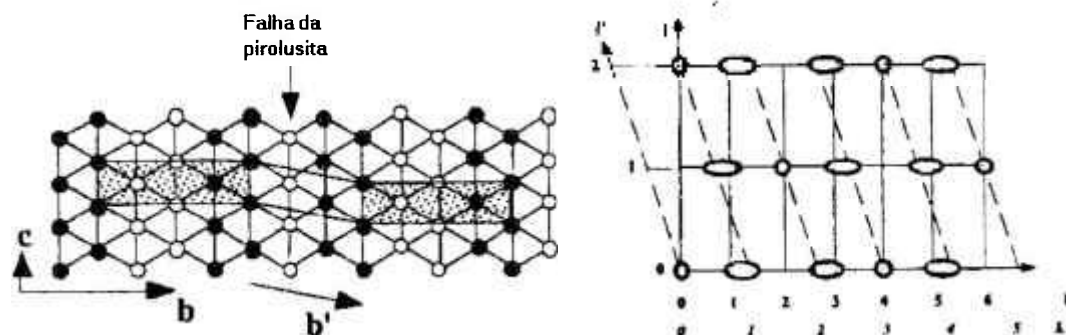


Figura 9 – Representação da falha do rutilo dentro do retículo da ramsdelita.

Obs: Nos espaços real (esquerda) e recíproco (direita). O retículo do oxigênio foi omitido para claridade. Os círculos cheios e vazios referem-se aos átomos de Mn com diferentes coordenações x , ex: $x=0$ e $1/2$. Os elipsóides no espaço recíproco ilustram a dilatação da intensidade com o aumento da probabilidade de falha.

Limite da pirolusita: O modelo, desenvolvido para estruturas perto do limite da ramsdelita, podem ser extendidas de uma forma direta para descrever os modelos de γ - MnO_2 perto do limite da pirolusita por consideração do modelo alternativo para $P_r \gg 0,5$, isto é, defeitos ramsdelita empilhados e separados em um retículo do rutilo (Figura 10). Este desenvolvimento foi mencionado mas não explorado por inteiro primeiramente por *DeWolff*, e depois, por *Yamada e Ohmasa* em 1987. Novamente os eixos a e c do rutilo continham translações exatas mas a falha de ramsdelita inserida no retículo do rutilo causa um alongamento de b que se torna $b' = 3b/2 + c/2$. Este modelo produz a seguinte relação entre os índices de Miller (h,k,l) e (h',k',l') do retículo perfeito e defeituoso:

$$h' = h \quad k' = 3k/2 + l/2 \quad l' = l$$

Reflexões (hkl) para o qual $h+l$ e $k+l$ são até mesmo coincidentes com os valores (h',k',l') e não são alargadas nem deslocadas; reflexões com $h+l$ e $k+l$ ímpar são alargadas mas, em contraste com os resultados obtidos no lado da ramsdelita ($P_r \approx 0$), elas não são deslocadas; reflexões para o qual $h+l$ é ímpar e $k+l$ par (ou vice-versa) não são também deslocadas mas divididas em dois componentes: um que não é afetado enquanto que o outro é alargado.

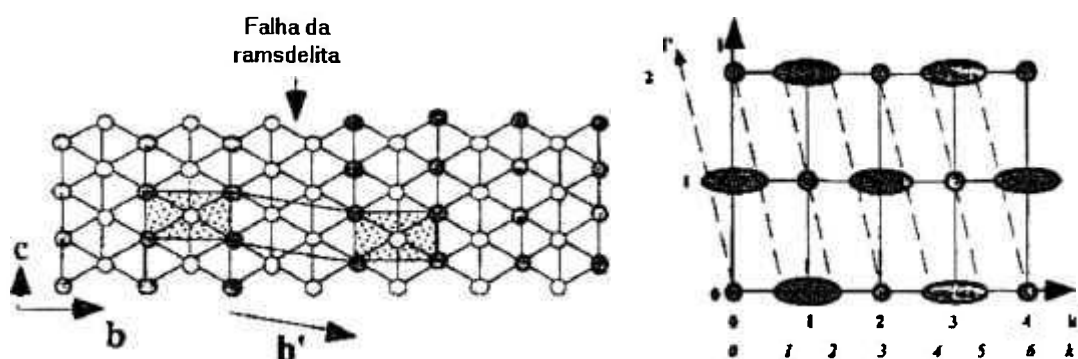


Figura 10 – Representação da falha da ramsdelita dentro do retículo do rutilo.

Obs: Nos espaços real (esquerda) e recíproco (direita). O retículo do oxigênio foi omitido para clareza. Os círculos cheios e vazios referem-se aos átomos de Mn com diferentes coordenações x , ex: $x=0$ e $1/2$. Os elipsóides no espaço recíproco ilustram a dilatação da intensidade com o aumento da probabilidade de falha.

Este modelo de um parâmetro descreve muito bem a maioria das características dos modelos de DRX do γ - MnO_2 no qual prediz tanto as linhas deslocadas e alargadas, em razoável concordância com os dados experimentais (*DeWolff, 1959*). Isto também é em princípio um método de estimar a quantidade de falhas de rutilo no retículo da ramsdelita, nas reflexões da ramsdelita com deslocamentos ou alargamentos, com k ímpar, e a quantidade de defeitos de ramsdelita no retículo do rutilo, do alargamento de reflexões do rutilo, com $h+l$ e $k+l$ ímpar. Em adição algumas evidências diretas da descrição do γ - MnO_2 como um intercrescimento dos domínios do rutilo e ramsdelita ao longo de b foi fornecido pelas imagens do HRTEM (*Turner e Buseck, 1983*) que revelou sequências parcialmente ordenadas de correntes simples e duplas, e pelo TEM que dá os modelos de difração dos cristais simples (*Chareton e Strobel, 1988*) e em ótimo acordo com o retículo recíproco previsto pelo modelo de *DeWolff*. No lado do rutilo, as imagens HRTEM da pirolusita natural (*Yamada et al., 1986*) tem mostrado a presença de lamelas de ramsdelita distribuídas aleatoriamente dentro do retículo do rutilo, e linhas alargadas observadas na DRX do γ - MnO_2 tratado termicamente estão em acordo com o modelo acima.

Deste modo é particularmente espantoso que esta elegante descrição da estrutura do γ - MnO_2 , ainda que amplamente citado na literatura dos MDs, nunca tenha sido empregada para caracterizar amostras usadas em baterias. Como consequência a relação da concentração de pirolusita em amostras comerciais com seu desempenho eletroquímico continua uma questão aberta.

Uma óbvia limitação do modelo de *DeWolff*, ao menos na formulação analítica, vem da definição da nova translação \mathbf{b}' , no qual só é válida se as correntes simples são isoladas; isto obviamente não é verdade quando $P_r \geq 0,50$ mas, mesmo para valores abaixo deste limite, esta suposição, no qual implica numa seqüência ordenada (não aleatória) de camadas, é questionável. A mesma restrição se aplica claramente ao outro final do diagrama de fase estrutural (defeito ramsdelita no retículo do rutilo) que quer dizer que, em sua forma analítica, o modelo de camadas aleatórias é válido somente para valores de P_r perto dos extremos 0 ou 1.

2.2.3 – O “MICROTWINNING” NO RETÍCULO DA RAMSDELITA.

A impropriedade do modelo de *DeWolff* para estimar o padrão de difração do EMD e CMD dão pistas para outro tipo de defeito estrutural ocorridos nestas amostras. Isto é confirmado, além das linhas unidas $h21/h40$, por várias observações:

i) A linha 110 com um espaçamento d de $4,072 \text{ \AA}$ na ramsdelita é deslocada, para ângulos de maior difração (espaçamento d menor), pela desordem de *DeWolff*. Entretanto várias amostras (muitas vezes referidas por $\epsilon\text{-MnO}_2$) exibem uma primeira reflexão forte e larga com um espaçamento $d \approx 4,2 \text{ \AA}$ (*Mondoloni et al, 1992*).

ii) Os parâmetros de célula como os obtidos das linhas com $k/2+l$ par partem de valores esperados. Realmente, de acordo com o modelo de camadas do $\gamma\text{-MnO}_2$, células unitárias dos EMDs e CMDs calculadas usando um apropriado conjunto de linhas pode exibir uma simetria ortorrômbica com uma relação $\mathbf{b}/2\mathbf{c}$ no intervalo 1,617 (ramsdelita pura) a 1,531 (pirolusita), no qual decresce quando a probabilidade de uma desordem *DeWolff* aumenta. Ainda que quase todos os resultados experimentais dão uma evidência de valores muito maiores (ex. $\mathbf{b}/2\mathbf{c} = 1,632$ (*DeWolff, 1959*) ou 1,66 (*Charenton e Strobel, 1988*)) no qual pode alcançar atualmente o valor limite $\mathbf{b}/2\mathbf{c} = \sqrt{3}$ correspondendo a célula hexagonal. Atualmente a maioria dos EMDs (ainda que muitas vezes descrito em termos de uma célula ortorrômbica) dão padrões de difração que poderiam ser classificados como célula hexagonal ($\mathbf{a}_h \approx 2,80$ e $\mathbf{c}_h \approx 4,45 \text{ \AA}$) se não fosse pela presença de uma linha forte e larga mas não indexada a $d \approx 4,2 \text{ \AA}$. Esta linha larga, com uma posição próxima a reflexão (110) do retículo da ramsdelita, não pode ser considerada por esta pequena célula

hexagonal e isto foi atribuído (*DeWolff et al., 1978*) a anulação das superfícies divididas entre os octaedros $[\text{MnO}_6]$ dando um aumento na disposição parcial na distribuição de vacâncias/Mn ao longo de c_h em um, de outra forma, retículo catiônico desordenado. Para checar a validade desta hipótese, *Chabre e Pannetier* em 1995 calcularam a DRX ($\text{CuK}\alpha$) desta estrutura usando o seguinte modelo:

- Ordenamento perfeito cátion/vacância junto a direção perpendicular aos planos hcp aniônicos (isto é, junto ao eixo c_h da célula hexagonal proposta).
- Distribuição aleatória dos cátions de Mn entre os vazios octaédricos no retículo do oxigênio no plano (a_h, b_h) .

O modelo de difração deste modelo desordenado 2D não poderia ser calculado com DRX, que só pode lidar com desordem 1D. Deste modo eles desenvolveram um procedimento específico de simulação numérica. Resumidamente o método começa com a geração de um largo retículo hcp aniônico em que seus vazios octaédricos são então preenchidos estocasticamente com uma ocupação média de $\frac{1}{2}$. O retículo é 2-octaédros abundantes junto a c_h (no qual preserva um perfeito ordenamento cátion-vacância ao longo desta direção) mas se estende sobre um grande numero de células unitárias nos planos (a_h, b_h) . O modelo de difração deste modelo espacial real é então calculado numericamente pela transformada de Fourier.

O resultado mostrado na Figura 11 mostra que a não correlação entre a ocupação dos octaedros vizinhos junto ao eixo c_h realmente fornece um aumento de algum espalhamento difuso a baixos ângulos ($2\theta \approx 20^\circ$), mas a variação em relação aos modelos experimentais este espalhamento toma a forma de um avanço no ruído de fundo e não de um pico simétrico. Isto foi esperado desde que este ordenamento 1D em uma estrutura desordenada geraria um plano difuso em um espaço recíproco. Então, o modelo estrutural do $\gamma\text{-MnO}_2$ consiste em uma distribuição catiônica estatística (metade preenchida do tipo NiAs) com uma não correlação junto ao eixo c_h (*DeWolff et al., 1978*) que não pode ser considerada para o modelo experimental de DRX.

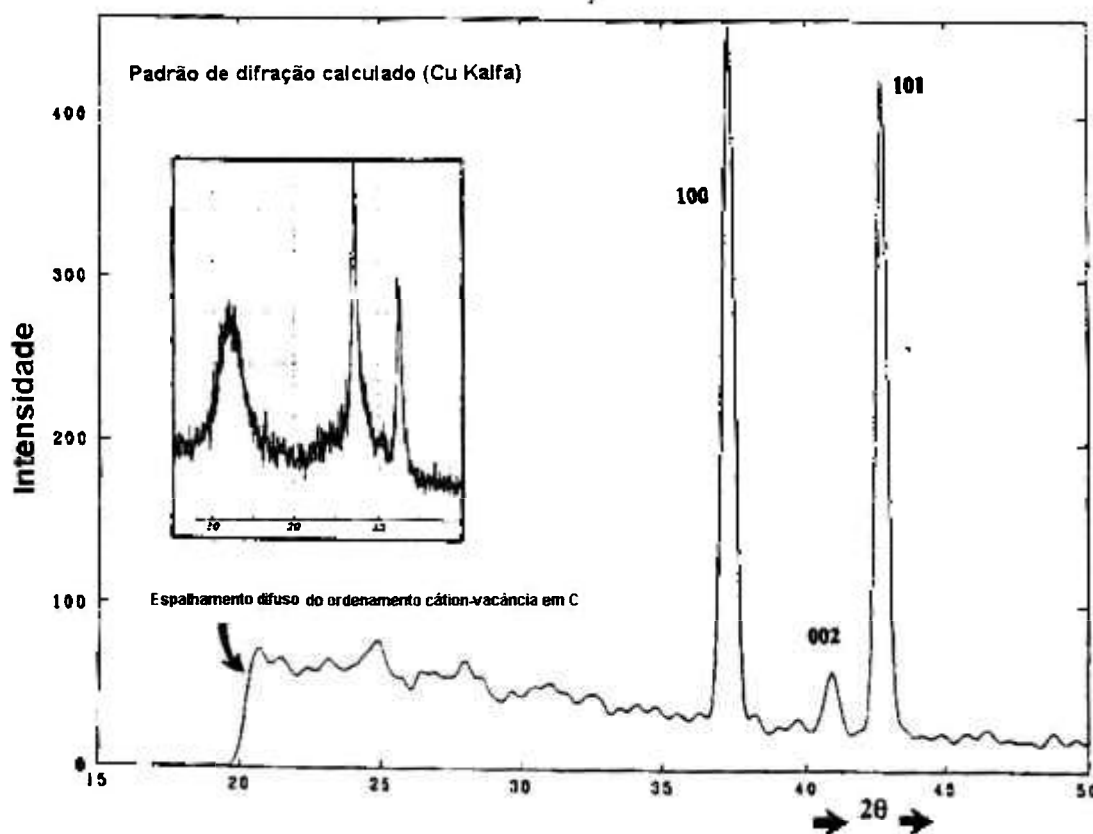


Figura 11 – Padrão de difração calculado (CuK α) da estrutura desordenada sugerida para o ϵ -MnO₂.

Obs: Flutuações de fundo (background) são originárias da extensão limitada nos planos (a_h, b_h) na amostra usada na simulação do computador.

2.2.3.1 – CRISTALOGRAFIA DO “MICROTWINNING” NA RAMSDELITA.

As conseqüências gerais das combinações na função espalhamento da ramsdelita pode ser derivada do emprego do mesmo procedimento que foi usado para a desordem de *DeWolff*; ele consiste em representar no mesmo desenho e na orientação apropriada os retículos recíproco de todos as possíveis combinações. Mais um vez, o plano recíproco de interesse é (b^*, c^*); e é representado na Figura 12 no caso de uma simples combinação (021).

A imposição de dois retículos conduz a considerar dois grupos de reflexões:

- i) Poucas reflexões como a $h00$ não são afetadas (combinações não modificam o empilhamento junto a a).
- ii) Reflexões correspondendo exatamente aos planos combinados (dois dos $h21$ na Figura 12) são coincidências e desta forma

não devem ser modificadas. Entretanto eles são afetados pela combinação simétrica e então tornam-se equivalente ao terceiro grupo de linhas.

iii) Várias reflexões quase coincidem, mas não exatamente, com a reflexão do outro retículo. O exemplo mais proeminente consiste no grupo de reflexões h_{21}/h_{40} e h_{61}/h_{02} .

Esta coincidência resulta em um leve afastamento da razão $b/2c$ ($= 1,617$) da ramsdelita em relação ao valor $\sqrt{3}$ no qual corresponde ao retículo hexagonal. O segundo conjunto de reflexões espera-se que se desloquem e eventualmente que se unam a medida que a probabilidade de combinações aumente.

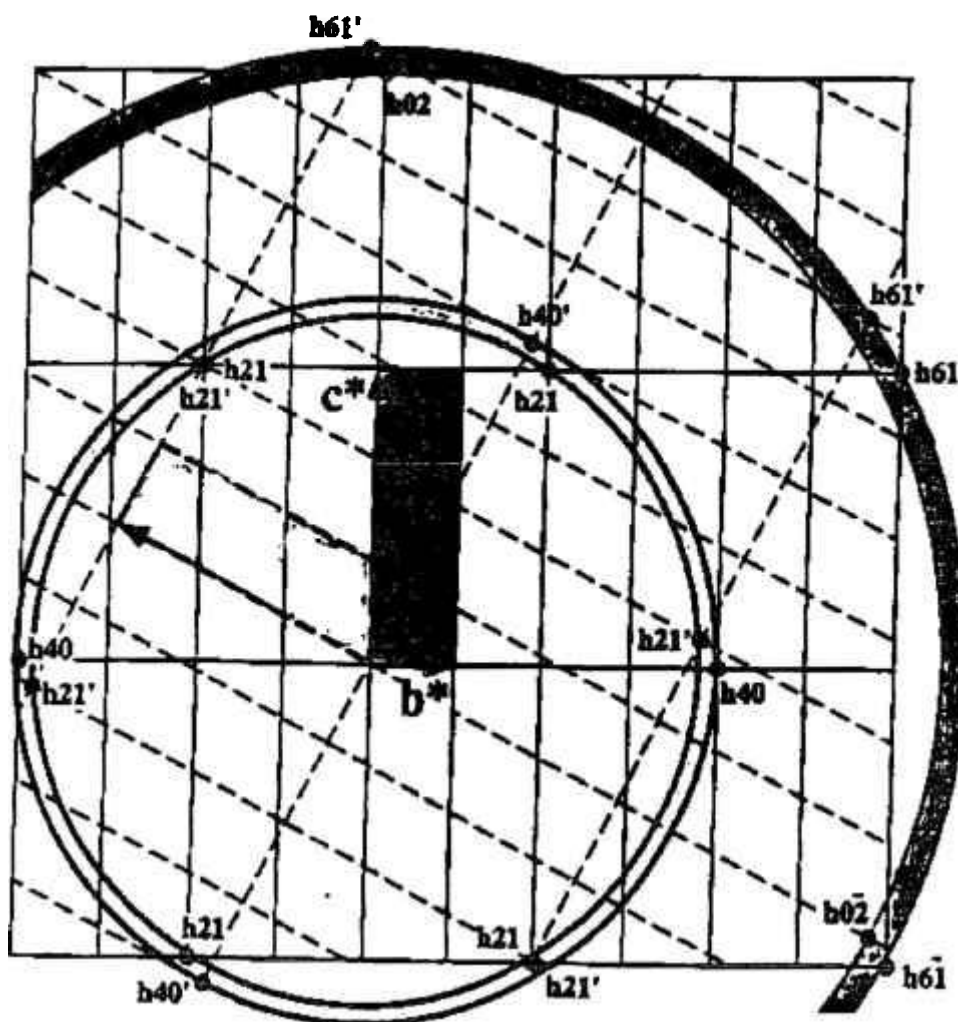


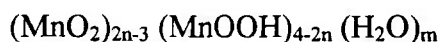
Figura 12- Representação do espaço recíproco do microtwinning em $\{021\}$.

Obs: Para clareza, somente está representado duas orientações do retículo. A orientação 1 está desenhada com linhas inteiras e orientação 2 com linhas quebradas. Note a coincidência das linhas h_{21}/h_{40} e h_{02}/h_{61} .

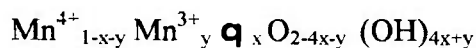
2.2.4 – O MODELO CÁTION-VACÂNCIA DE RUETSCHI E A ORIGEM DO “MICROTWINNING”.

As composições das amostras industriais variam aproximadamente de $\text{MnO}_{1,92}$ a $\text{MnO}_{1,98}$. Na maioria dos materiais relacionados ao rutilo a não estequiometria criada por deficiência de oxigênio é favorecida por defeitos planares conhecido como planos cristalográficos cortados (CS) no qual fornecem os meios de reduzir a razão ânion/cátion sem mudar a coordenação do cátion. De qualquer forma, este mecanismo aplica-se a fases de alta temperatura perto do equilíbrio enquanto que a maioria dos MnO_2 polimorfos (exceto a pirolusita) são preparados a baixa temperatura e de solução aquosa; então defeitos estruturais nos dióxidos de manganês espera-se serem diferentes e suas origens são para serem procuradas no mecanismo de crescimento dos cristais e de suas interações com o solvente.

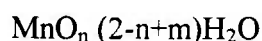
O mais popular modelo de defeito estrutural do MnO_2 foi proposto por *Ruetschi* em 1984. Em contraste as descrições anteriores que formularam $\gamma\text{-MnO}_2$ como:



Este modelo expressa que a estrutura cristalina do $\gamma\text{-MnO}_2$ é baseada em um quase arranjo empacotado de oxigênio e que as vacâncias ocorrem somente no retículo catiônico. Vacâncias catiônicas e a substituição $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ são compensadas pela substituição $\text{OH}^-/\text{O}^{2-}$ no retículo aniônico. A fórmula química do $\gamma\text{-MnO}_2$ é então escrita como:



ou formalmente:



Onde \mathbf{q} representa a vacância no retículo catiônico. Esta descrição é o primeiro modelo químico no qual descreve razoavelmente bem para várias características macroscópicas das amostras sintéticas do $\gamma\text{-MnO}_2$ incluindo análise química e densidade aparente. A densidade dos $\gamma\text{-MDs}$ esta sem dúvida no intervalo 4,0 a 4,6, isto é, abaixo do valor de 4,79 (ramsdelita ideal) ou 4,79 a 5,19 esperado para o intercrescimento da ramsdelita com a pirolusita. Tais valores indicam uma fração de vacâncias catiônicas na

ordem de 4 a 8%. Este modelo envolve somente dois parâmetros x e y no qual podem ser calculados da fórmula original do MD como:

$$x = m/(2+m) \quad \text{e} \quad y = 4(2-n)/(2+m)$$

O grau de oxidação $2n$ pode ser determinado por titulação química e a quantidade de “água estrutural” $(2-n+m)$ da perda de massa à 750°C corrigido para amostra úmida. Valores típicos de EMDs são $x \approx 0,06$ e $y \approx 0,07$. *Ruetschi* em 1984 e 1988, tem mostrado que estes dois parâmetros químicos podem ser relacionados a várias propriedades eletroquímicas de interesse tecnológico (condutividade eletrônica, capacidade eletroquímica e reatividade, potencial de eletrodo por exemplo).

Este modelo fornece uma descrição sensível da química dos γ -MDs, embora estas hipóteses do retículo aniônico sem vacância e sua distinção entre os chamados prótons móveis de Coleman ($y\text{H}^+$ ligado a Mn^{3+}) e os prótons localizados de *Ruetschi* ($4x\text{H}^+$ associado as vacâncias catiônicas) são questionáveis.

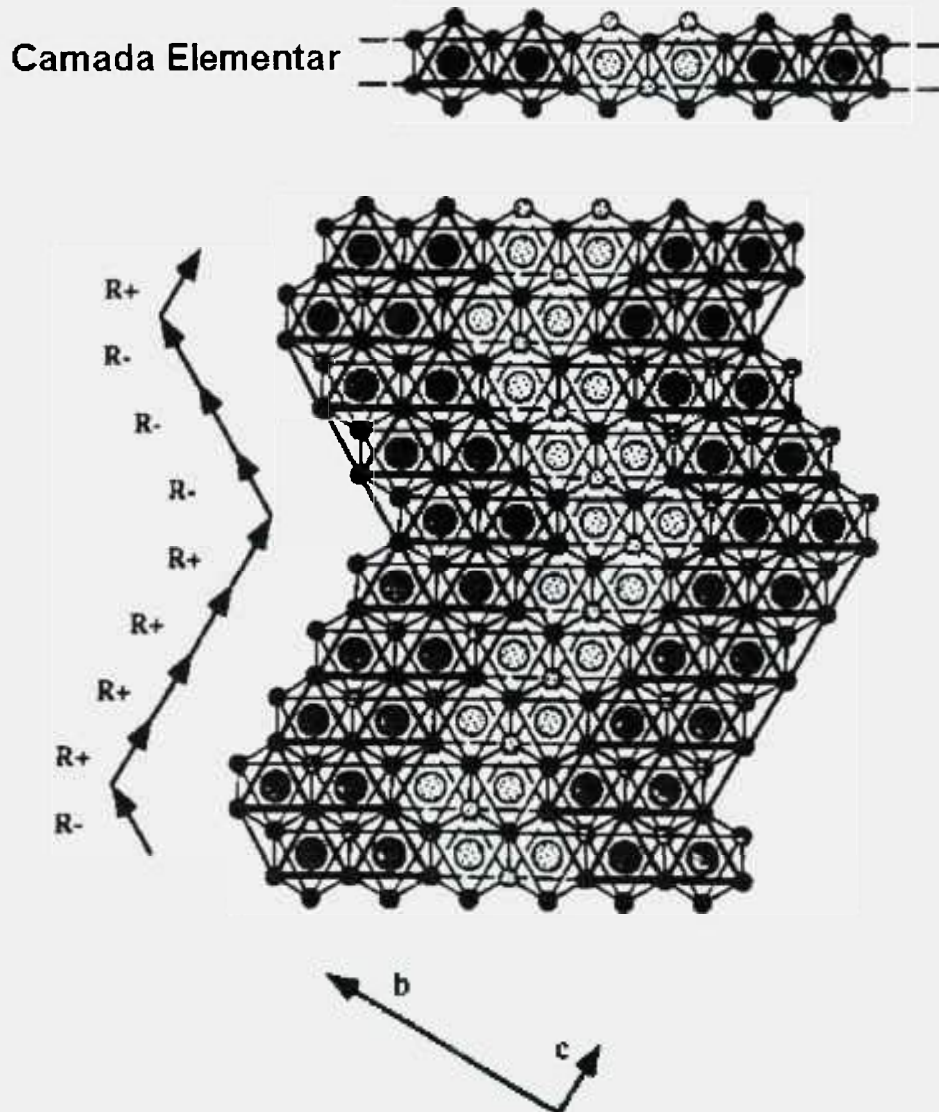


Figura 13 – Representação da camada usada para gerar a ramsdelita com microtwinning.

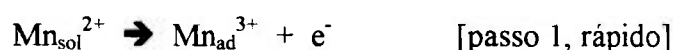
Obs: Desordem de De Wolff ignorada. Os círculos grandes e pequenos correspondem ao Mn e oxig. Respectivamente: símbolos pretos e claros correspondem a diferentes coordenações (0 ou $\frac{1}{2}$) ao longo do eixo *a*. Um exemplo de seqüência é dado na parte de baixo da figura. R+ e R- denotam as duas possibilidades de vetores empilhados.

O modelo de *Ruetschi* é baseado numa estrutura ideal de ramsdelita (*Ruetschi e Giovanoli, 1988*) ; como tal isto é incapaz de se considerar nos padrões de difração dos dióxidos de manganês. Sempre esta característica essencial (a existência de vacâncias e Mn^{3+} no retículo catiônico do MnO_2) pode ser facilmente incorporado no modelo estrutural de *Chabre e Pannetier* de 1995 e dar luz na relação entre o processo de eletrodeposição do MD e o microtwinning. Realmente *Chabre* tem mostrado que o microtwinning gera novos ambientes locais para os átomos de manganês localizados nos planos combinados (Figura 13). Na estrutura ideal da ramsdelita cada octaedro $[MnO_6]$ divide quatro beiras (4e) e quatro quinas (4c) com o octaedro vizinho (Figura 8), deste modo produzindo-se dois

conjuntos de distâncias Mn-Mn: $d_e = 2,9$ e $d_c = 3,4$ Å. No plano combinado esta configuração única e trocada por duas outras (Figura 13):

- um octaedro dividindo três beiras e seis quinas (3e+6c) com seus vizinhos.
- um octaedro dividindo cinco beiras e duas quinas (5e+2c) com seus vizinhos.

O arranjo posterior, tendo distâncias mais curtas $Mn^{4+}-Mn^{4+}$, espera-se ser menos estável do que as outras duas geometrias e constitui provavelmente sítios para defeitos catiônicos, tanto vacâncias como íons Mn^{3+} . Entretanto seria proveitoso examinar os defeitos catiônicos de um diferente ponto de vista e tentar relacioná-lo ao mecanismo de formação do MnO_2 do Mn^{2+} em solução. Embora a seqüência de reações que vai de soluções de sal manganoso até o MD sólido depositado em um eletrodo, ela está longe de ser elucidada e é certamente mais complexa que as seguintes equações sugeridas (Cartwright e Paul 1980; Preisler 1985), que acredita-se proceder essencialmente em duas reações:



O ponto importante neste ingênuo mecanismo é o passo 1, que envolve a adsorção do Mn^{3+} na superfície dos cristais de MnO_2 . Examinando os resultados de Preisler de 1985 e Chabre de 1995, tem mostrado que as superfícies dos cristais de γ -MD que crescem eletroquimicamente são os planos 021 e/ou 061. O passo 1 deste modo consiste em cobrir estes planos com átomos de Mn^{3+} e oxigênio alternadamente. No passo 2 cátions Mn^{3+} vizinhos trocam elétrons para formar um Mn^{4+} que fica preso a superfície enquanto um novo Mn^{2+} formado retorna a solução, deixando uma vacância catiônica na superfície. Geralmente acredita-se que o segundo passo é mais lento e controla a cinética da deposição. Este modelo simplista sugere que, se a deposição (passo 1) procede muito rápido, a segunda camada de Mn^{3+} e oxigênio será formada antes que a primeira camada de Mn^{3+} tenha sido completada (passo 1) e desproporcionada (passo 2). Deste modo, a formação de um "twin" (Figura 14) se torna energeticamente mais favorável desde que o aumento da energia, que normalmente resulta da criação do octaedro $[MnO_6]$ dividindo

cinco beiras com seus vizinhos, é em muito diminuída se este octaedro for preenchido com Mn^{3+} ou vacância ao invés de Mn^{4+} .

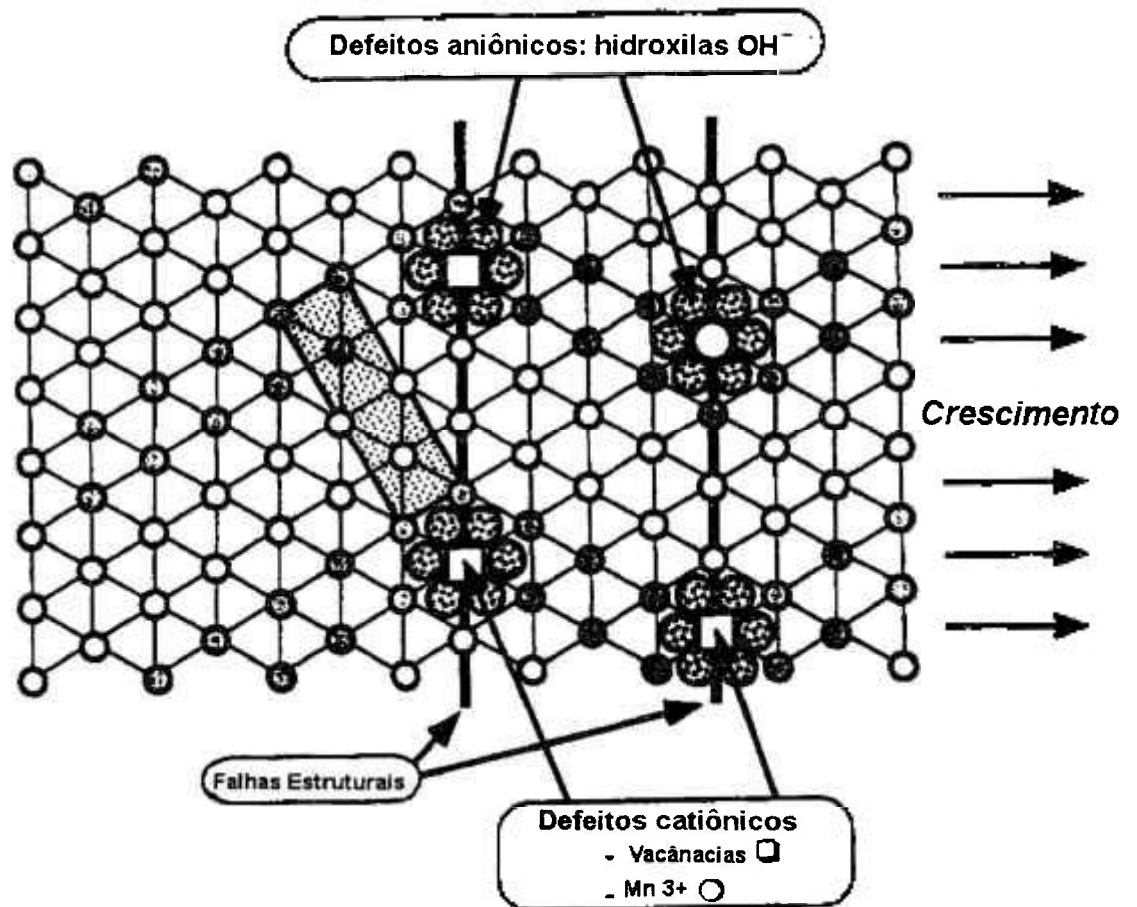


Figura 14 – Ilustração esquemática de possíveis relações entre os defeito químicos e estruturais.

Obs: A presença de defeito catiônico (Mn^{3+} ou vacância) diminui a energia necessária para criar uma falha twin. A célula unitária da ramsdelita está pontilhada.

Esta esquema de reação super simplificado sugere que a quantidade de falhas *twinning* está relacionada a concentração de defeitos químicos no qual, um após outro, aumenta com a taxa de deposição. Esta conclusão é suportada por várias observações empíricas relatadas na literatura:

- De um lado, *microtwinning* aumenta com a densidade de corrente de deposição (Preisler, 1985; Andersen, 1991; Williams e Fredlein, 1993) e usualmente mencionado que “uma baixa densidade de corrente corresponde a uma melhor cristalinidade do γ - MnO_2 ”.
- Do outro lado, a composição química (razão O/Mn) e densidade dos EMDs achou-se que diminuem com o aumento da densidade de corrente de

deposição (DCD) enquanto que o conteúdo de água aumenta. (*Preisler, 1985; Andersen, 1991; Williams e Fredlein, 1993 e Poinsignon et al, 1994, Poinsignon e Tedjar, 1994*).

Todas estas observações apontam para uma relação entre a estrutura (microtwinning) e defeitos químicos (vacâncias). Isto é mostrado quantitativamente na Tabela 3 que compara valores de T_w (calculados pelo método de *Chabre e Pannetier* em 1995) com os parâmetros de *Ruetschi*, x e y , para vários compostos.

TABELA 3 – PARÂMETROS DE RUETSCHI E MICROTWINNING EM ALGUNS γ -MNO₂.

Amostra	O/Mn	%H ₂ O	x	y	T _w (%)
CMD IBA-11	1,97	0,50	0,012	0,059	20
CMD Sedema WSA	1,97	1,90	0,044	0,057	36
FEMD (Ruetschi)	1,96	4,58	0,087	0,073	>90
EMD Tekkoshu GH	1,97	3,65	0,083	0,055	>90
EMD Knapsack	1,98	3,50	0,080	0,037	>90
CMD IBA-12	1,94	1,10	0,026	0,117	10

Deposições experimentais executadas a baixa temperatura também confirmam este mecanismo simples. Os resultados da Tabela 3 levantam vários comentários:

- Vários EMDs comerciais exibem valores similares de x , uma característica já notada por *Andersen* em 1991.
- Amostras de CMD tem um baixo valor de T_w e realmente contém menos vacâncias que a maioria dos EMDs. É digno de atenção entretanto que EMDs preparados com um baixo DCD também exibem baixo T_w e baixa fração de vacâncias catiônicas.
- A concentração y no Mn³⁺ não mostra tendência digna de nota para as amostras examinadas. Isto sugere que isto é essencialmente controlada por outros parâmetros que densidade de corrente (temperatura, pH ou concentração de eletrólito.).
- IBA-12 é diferente das outras amostras de CMD e comporta-se como uma amostra tratada termicamente. Ela exhibe baixo valor de T_w e x como outros CMDs mas seu alto y implica em um significativo distanciamento da estequiometria ideal do MnO₂.

Uma conclusão destas correlações é que os defeitos químicos nos γ -MDs (medidos pelos parâmetros de *Ruetschi* x e y) são controlados pelas condições de preparo e influência da quantidade de microtwinning na estrutura.

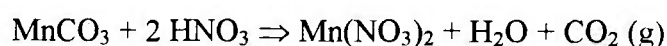
3 – MATERIAL E MÉTODOS

3.1 – MATERIAL

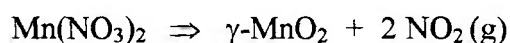
3.1.1 - OBTENÇÃO DA FASE GAMA.

A primeira etapa do trabalho teve como objetivo a obtenção da fase cristalina γ - MnO_2 , em pequena escala, a partir da rodocrosita (MnCO_3) e hausmanita (Mn_3O_4). Neste trabalho a obtenção da fase γ - MnO_2 foi feita usando o carbonato de manganês (MnCO_3) e a hausmanita (Mn_3O_4) como precursores. Na primeira etapa o carbonato de manganês foi calcinado em atmosfera controlada de ar e vapor d'água, e o mesmo foi calcinado na presença de oxigênio e vapor d'água na segunda etapa. O γ - MnO_2 obtido apresentou baixa densidade batida, cerca de $1,2 \text{ g/cm}^3$. O adensamento foi feito misturando γ - MnO_2 de baixa densidade com uma solução concentrada de nitrato de manganês, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, e ácido nítrico seguida de uma nova calcinação da amostra com vapor d'água em torno de 120°C em uma primeira etapa, 150°C em uma Segunda etapa e 95°C sem vapor d'água na terceira etapa. Nessa primeira etapa o adensamento com vapor d'água e baixa temperatura (120°C) se mostrou operacionalmente difícil, porque ocorreu condensação de água no interior do forno, o que inibiu a decomposição do nitrato de manganês. A decomposição térmica do nitrato tem como produto a fase eletroquimicamente ativa, γ - MnO_2 , nos poros e interstícios das partículas. O adensamento, realizado em ciclos de até 4 etapas, fez com que a densidade batida da nsutita sintética chegar ao valor de $2,4 \text{ g/cm}^3$.

O nitrato de manganês foi obtido da reação do ácido nítrico (HNO_3) concentrado (65% P.A.) com carbonato de manganês, como mostra a equação da reação abaixo. A solução azul marinho de nitrato de manganês, densidade de $1,78 \text{ g/cm}^3$, foi preparada dissolvendo-se 770g de carbonato em 1 litro de ácido nítrico. A solução final de nitrato de manganês apresentava concentração igual a 320,0 g/l e 116,0 g/l de ácido livre.



A solução foi misturada com o pó de baixa densidade em diferentes proporções até ser obtida a relação ótima (peletização sem formar uma “pasta”). A mistura foi calcinada em baixa temperatura para não haver a perda das hidroxilas e da água combinada do γ - MnO_2 , e por um intervalo de tempo suficiente para o desprendimento total do gás NO_2 (amarelo escuro) que foi observado na saída e coletado por um sistema de lavagem de gases, segundo a equação da reação:



A obtenção das condições ótimas (tempo de calcinação e temperatura) para a formação do γ - MnO_2 a partir da rodocrosita foi feita usando, primeiramente, uma mufla (primeira etapa) com uma carga de MnCO_3 de 30g em uma barca de alumínio larga, comprida e baixa. Foram feitas variações de temperatura, entre 275-375°C (intervalo de 25°C), e no tempo de aquecimento entre 1 e 6 horas (intervalo de 1 hora). Posteriormente, os parâmetros ótimos de T e t determinados experimentalmente, foram usados em um forno rotativo, com capacidade para 1kg de MnCO_3 , na obtenção do γ - MnO_2 em maior quantidade. No mesmo forno, foi realizado o adensamento com o nitrato de manganês. O forno rotativo (esquema da Figura 17) consiste de um cilindro rotativo de aço inox refratário com aletas em seu interior, aquecido por resistências elétricas controladas por termostato. Um termopar foi introduzido no reator para se obter a temperatura da reação.

Quando realizada na mufla, a calcinação do carbonato de manganês não era completa, acarretando o aumento do tempo e temperatura de reação. Isto aumentava a formação de bixbita (Mn_2O_3). Para contornar este problema a calcinação foi dividida em duas etapas, na primeira parte passando ar e vapor d’água e na segunda passando gás oxigênio e vapor d’água, evitando com isso o desprendimento do oxigênio.

O vapor d’água foi obtido em um vaso mantido a 300°C onde era inserida água com uma bomba peristáltica. O tubo que liga a fonte de vapor ao forno de calcinação foi mantido aquecido com uma cinta aquecedora. O vapor entra superaquecido no forno para evitar a ocorrência de condensação que possibilita a formação de aglomerados prejudiciais a reação de calcinação.

A calcinação da hausmanita (Mn_3O_4) foi inicialmente feita com o mesmo procedimento adotado para a rodocrosita, ou seja, calcinação com ar e vapor d’água na temperatura de 250°C até 400°C, em intervalos de 25°C, e com duração de 4 até 16 horas.

Os resultados foram insatisfatórios porque não houve a formação do dióxido de manganês. Além disso, foi experimentada a calcinação em autoclave variando-se a pressão de oxigênio até 15 kg/cm^2 e a temperatura de 200°C até 400°C . Nos dois procedimentos foram obtidas apenas as fases Mn_2O_3 e Mn_5O_8 .

Foi feita também a lixiviação do Mn_3O_4 com ácido nítrico 3 mol/L , sob agitação e temperatura de 70°C , em uma proporção de 500 mL de solução para 100 g de material. O material resultante foi filtrado, lavado e seco na estufa a 90°C . O MnO_2 assim obtido era constituído de fase gama. O adensamento foi feito depois.

Na calcinação da rodocrosita (primeira etapa) a fase gama obtida apresentou cerca de 14% de manganês na forma reduzida (Mn^{2+}), sendo desejável que este valor fosse cerca de 3% . O aumento do tempo de calcinação acarretou um incremento na formação de Mn_2O_3 (análise por DRX). Estes foram os fatos que obrigaram a uma busca de alternativas, entre elas dividir a calcinação em etapas, sendo a primeira com a passagem de ar e vapor d'água e a segunda com oxigênio e vapor d'água, além de variações no tempo e temperatura da reação. No experimento a vazão de ar e oxigênio foi de $0,15 \text{ m}^3/\text{h}$, a vazão de vapor d'água foi de 250 mL/h , sendo este controlado por uma bomba peristáltica.

Após a calcinação do MnCO_3 um grupo de amostras foi lixiviada com ácido nítrico, nas mesmas condições da lixiviação da hausmanita, para eliminação do carbonato restante. Outro grupo foi adensado diretamente sem a etapa da lixiviação.

3.1.2 – ADENSAMENTO

Três métodos de adensamento foram usadas neste trabalho, a primeira consiste na mistura do material de baixa densidade com a solução de nitrato de manganês com a posterior calcinação do material.

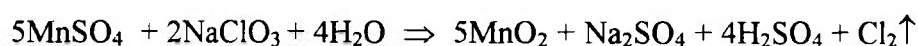
O adensamento foi feito a 150°C com ar e vapor d'água em um grupo de amostras que foram calcinadas e lixiviadas. Nas amostras restantes o adensamento foi feito a 95°C e somente com vazão de ar de $0,15 \text{ m}^3/\text{h}$. A temperatura foi alta o suficiente para a decomposição do nitrato de manganês ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$), mas insuficiente para a nucleação da pirolusita ($\beta\text{-MnO}_2$), que de acordo com a literatura ocorre a 105°C . O tempo de cada etapa de adensamento foi de aproximadamente 12 horas considerado suficiente para a liberação

total do NO_x, verificado na saída do forno. A proporção da mistura de material em gramas para a solução em mililitros é de 3:1 nos três primeiros ciclos e 4:1 no último ciclo.

Neste trabalho foram usados outros dois métodos de adensamento, sendo estes a moagem com moinho de disco e a precipitação do dióxido de manganês nas porosidades de partículas usando clorato de sódio.

A moagem de 150g do material foi feita em moinho de disco, sendo interrompida a cada 10 minutos para impedir o aquecimento excessivo do material, os quais foram amostrados e medida a sua densidade batida.

Outra técnica usada para adensamento foi a precipitação dióxido de manganês partindo da reação do sulfato de manganês com o clorato de sódio, segundo a equação abaixo:



O material que foi calcinado é lixiviado com ácido sulfúrico para remover o carbonato restante, formando uma solução de sulfato de manganês. Este sulfato é precipitado com o clorato de sódio, na forma de dióxido ativo, nos poros das partículas aumentando, assim, a densidade batida e melhorando o desempenho do material.

3.2 – MÉTODOS

A principal técnica de análise qualitativa usada para identificar os diferentes óxidos e suas fases foi a difração de raios x. Foram analisadas a densidade real (Picnometria), o teor de Mn total e reduzido (Mn⁺²), impurezas da matéria prima, área específica (BET), granulometria (sedígrafo) e densidade batida. O carbonato de manganês e os produtos da calcinação foram avaliados por análise térmica.

A picnometria foi medida com gás hélio em um equipamento *Multivolume Pycnometer 1305* com triplicação da amostra e 5 repetições para cada uma. A pressão de preenchimento usada foi de 19,5 psig.

A medida de granulometria foi feita usando o sedígrafo (5100-V3.07) e a área superficial foi feita usando o *NOVA-1200 BET Surface Area Analyser (V3.11)* da *Quantachrome Corporation*.

A identificação de fases foi feita com o difratômetro D-5000 da marca *Siemens*, com a radiação $\text{CuK}\alpha$ no passo com medida de $0,050^\circ$ e tempo por passo de 1 segundo.

A densidade batida foi obtida de acordo com a norma B527-93 da ASTM.

3.2.1 – ANÁLISE TÉRMICA.

Por definição análise térmica compreende um grupo de técnicas, nos quais uma propriedade física de uma substância e/ou de seus produtos de reação é medida em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura (*Ionashiro & Giolito, 1980 e Giolito & Ionashiro, 1988*). Destas técnicas, as mais amplamente difundidas e utilizadas são a termogravimetria/termogravimetria derivada (TG/DTG), a análise térmica diferencial (DTA) e a calorimetria exploratória diferencial (DSC).

Termogravimetria/termogravimetria derivada (TG/DTG).

A TG é uma técnica de análise térmica em que a variação da massa da amostra, perda ou ganho, é determinado como uma função da temperatura e/ou tempo enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura. Esta técnica possibilita conhecer detalhadamente as alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias. Permite estabelecer a faixa de temperatura em que as mesmas adquirem composição química definida ou as temperaturas em que começam a se decompor, bem como para acompanhar o andamento de reações de desidratação, oxidação, decomposição, etc. A TG pode ser classificada em: isotérmica, a massa da amostra é registrada como uma função de tempo a temperatura constante. Quase-isotérmica, a amostra é aquecida até massa constante. Dinâmica, há um acompanhamento das variações de massa sofridas pela amostra em função da temperatura, quando está é submetida a um resfriamento ou aquecimento linear (*Wendlandt, 1986*).

Na TG convencional ou dinâmico são registradas curvas de massa da amostra, m , em função da temperatura, T , ou do tempo, t , ou seja:

$$m = f(T \text{ ou } t)$$

Nessas curvas são obtidos os dados que podem ser utilizados com finalidades quantitativas.

A DTG é o registro da curva TG na qual deriva-se a massa em relação ao tempo, dm/dt , em função da temperatura ou do tempo, i.e.:

$$dm/dt = f(T \text{ ou } t)$$

Desta maneira, são obtidas curvas que correspondem a derivada primeira da curva TG e nos quais os degraus são substituídos por picos que delimitam áreas proporcionais as alterações de massa sofridas pela amostra.

A DTG apresenta as informações de uma forma visualmente mais acessível, além de permitir a partir da altura do pico, a qualquer temperatura, obter a razão Δm , como também, permite a pronta determinação da temperatura de pico máximo onde Δm ocorre mais rapidamente.

As curvas TG/DTG foram obtidas usando uma termobalança, da marca *Shimadzu*, modelo TGA-50 com atmosfera de ar sintético, vazão de 50 mL/min., cadinho de platina e taxa de aquecimento de 10°C/min.

3.2.2 – ENSAIO DE DESCARGA.

Nos ensaios de descarga de pilha, em que o material obtido passou pelo teste final, a mistura do cátodo foi preparada usando a fórmula típica de uma célula de cloreto de zinco tamanho “D”. Sendo este constituído por 88% de MnO_2 , 10% de negro de acetileno e 0,2% de grafite. O eletrólito foi preparado usando 5 mol/L de NH_4Cl e 2 mol/L de $ZnCl_2$. O pH da solução foi ajustado para 5 usando óxido de zinco. Cinco gramas da mistura seca foram umedecidas com o eletrólito e, em seguida, agitadas até formar “bolas”. Uma bola de aproximadamente 1 grama foi selecionada para ser prensada na forma de pastilha em um cilindro de aço inoxidável.

A célula usada no experimento de descarga tinha a configuração clássica de dois compartimentos-três eletrodos. O coletor catódico era um disco de grafite vítreo conectado a um filme de cobre. O ânodo era um fio de platina. O eletrodo de referência foi um eletrodo saturado de calomelano ($E=0,245$ V vs NHE). Um disco de cerâmica foi usado como separador. O corpo da célula era um cilindro de acrílico com 2 cm de diâmetro interno (ver Figura 15).

Após prensar o disco catódico entre o disco de carbono positivo e o separador, o lado anódico foi preenchido com 5 ml de eletrólito. O experimento era iniciado quando o potencial de equilíbrio era alcançado, a duração era de cerca de 15 minutos. O ensaio eletroquímico foi feito usando o método galvanostático no PGS 160 (Radiômetro) acoplado a um microcomputador operando com o software *Taccussel*. A corrente foi ajustada para 54 mA equivalente a C/5 da descarga.

Os primeiros ensaios de descarga foram feitos no centro de tecnologia da companhia *Vale do Rio Doce*, em *Belo Horizonte*, sob a supervisão do *Dr. Farouk Tedjar*. Que duraram uma semana. Os ensaios subseqüentes foram realizados no Laboratório de Corrosão do *IPEN*, sob responsabilidade da *Dra. Elizabete Jorge Pessine*, usando o mesmo método descrito.

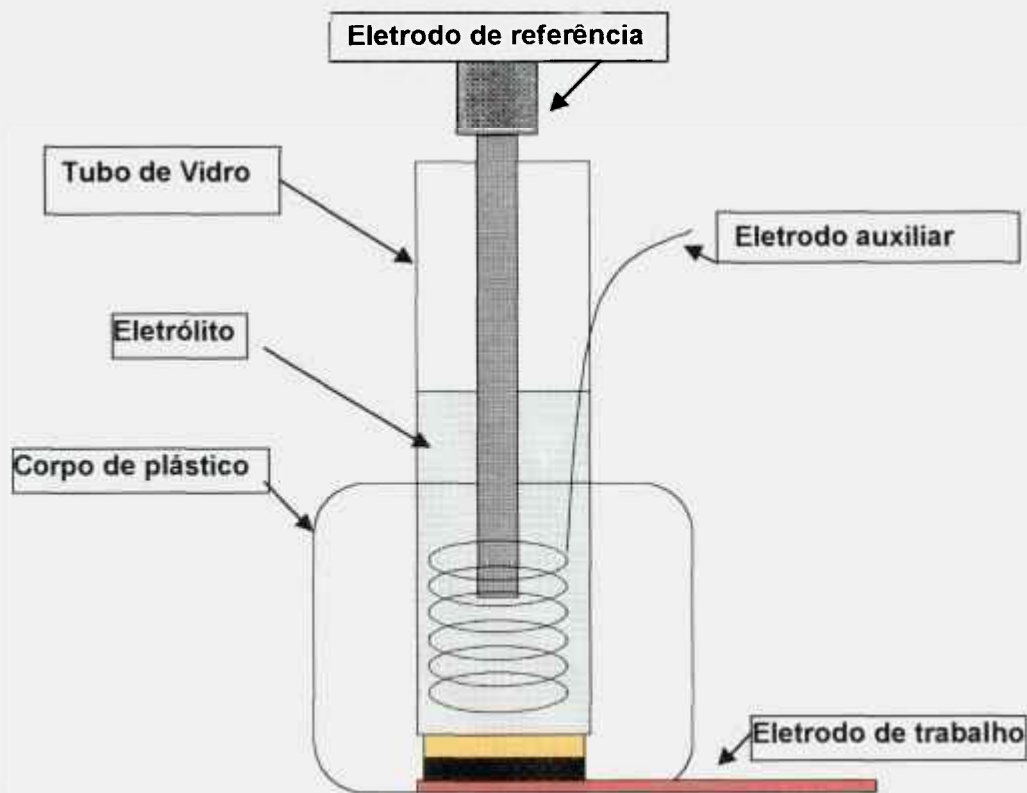
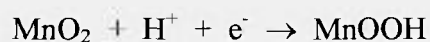


Figura 15: Diagrama esquemático da célula usada no experimento de descarga.

A capacidade teórica do material foi obtida usando o peso do cátodo e a capacidade específica do $\gamma\text{-MnO}_2$, que é 307 mAh/g. Foi assumido para este cálculo que a reação de redução é conduzida sob o controle da inserção próton-elétron, como mostra a equação abaixo:



O MnO_2 ativo não é estequiométrico, por conseguinte, a relação O/Mn não é 2, isto significa que pode ser escrito como MnO_x . Assim é compreensível a introdução do Mn^{3+} e do OH^- , como defeitos catiônico e aniônico. O potencial é relacionado com o x no MnO_x de acordo com a expressão :

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{1-x}{x}\right)$$

As descargas foram feitas até -500 mV/ECS. O potencial de recuperação foi feito poucos minutos após o fim da descarga.

A Figura 16, obtida pelo *Dr. Farouk Tedjar*, simula uma curva teórica do MnO_2 para a célula descrita anteriormente:

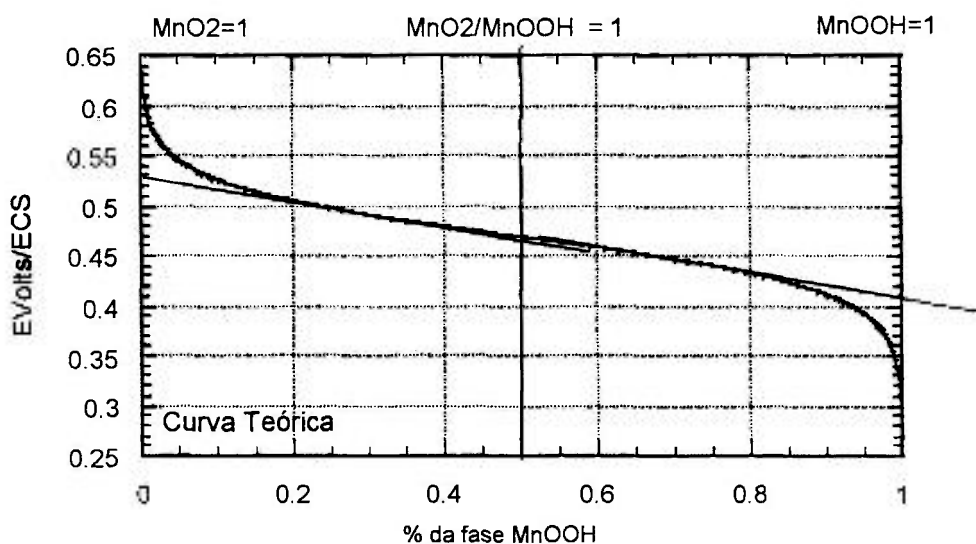


Figura 16: Curva teórica de descarga.

A relação de impurezas do carbonato de manganês usado é compatível com os CMDs e EMDs atualmente comercializados em ppm:

	MnCO ₃	CMD	EMD		MnCO ₃	CMD	EMD		MnCO ₃	CMD	EMD
Ca	106	130	127	K	18	27	50	Cu	7	10	5
Mg	346	408	307	Co	141	150	171	Fe	42	78	30
Na	332	507	905	Ni	21	89	102				

A seguir é mostrado o esquema do forno de calcinação usado nos experimentos.

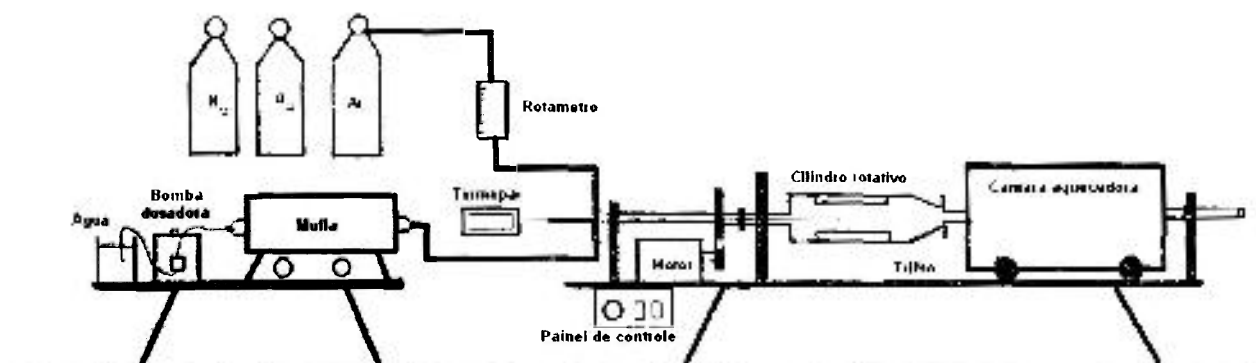


Figura 17: Desenho esquemático do forno rotativo de calcinação e partes correlatas.

4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 – CALCINAÇÃO.

A Tabela 4 mostra os resultados médios para cada condição na calcinação do carbonato de manganês, a 275°C (temperatura interna), usando ar e vapor d'água na primeira etapa (metade do tempo total) e oxigênio e vapor d'água na segunda etapa.

TABELA 4 CALCINAÇÃO DO CARBONATO DE MANGANÊS.

Numero	t(h)	Mn total (%)	Mn reduz. (%)	Umidade (%)	Densidade batida (g/cm ³)	Densidade real. (g/cm ³)	Area específica (m ² /g)	Granulometria média (µm)	DRX
MnCO ₃		45,00	45,00	2,00	1,10	3,47	30,01	2,52	
1	4	55,18	27,03	1,27	1,11	3,97	55,21	6,04	MnCO ₃
2	6	56,83	23,14	2,63	1,22	4,08	60,79	8,12	MnCO ₃
3	8	60,45	10,18	4,82	1,33	4,62	75,78	7,17	nsutita
4	10	61,81	9,15	4,66	1,25	4,51	58,63	9,23	nsutita
5	12	61,97	13,56	2,70	1,22	4,37	61,70	8,12	nsutita

O desempenho da calcinação com duas etapas (ar e O₂) não melhora sensivelmente em relação a calcinação somente com ar, nos experimentos com 12 horas há a formação do Mn₂O₃ (DRX). Podemos reparar que a densidade picnométrica, granulometria e área superficial aumentam a medida que a rodocrosita é calcinada e forma γ-MnO₂. Depois estes valores voltam a diminuir na formação do Mn₂O₃.

4.2 – LIXIVIAÇÃO E ADENSAMENTO.

Um lote obtido com oito horas de reação (condição 3) e outro com dez horas (condição 4) foram lixiviados (chamados de lotes 3A1 e 4L1) obtendo-se assim uma porcentagem de manganês reduzido de 1,53% e 1,40%, e densidade real em 4,60 e 4,50 g/cm³, respectivamente. Eles foram adensados posteriormente.

Um terceiro lote (4A0) feito com 10 horas e Mn reduzido em 9,15% foi adensado diretamente sem lixiviação. Nos adensamentos a sua porcentagem de Mn reduzido caiu sucessivamente da primeira até a quarta etapa para 4,84%, 3,03%, 1,20% e 1,23% (ver Tabela 5). Podemos ver que no adensamento com solução concentrada com $Mn(NO_3)_2$ e HNO_3 a rodocrosita restante reage com o ácido formando nitrato de manganês que é decomposto na calcinação.

A lixiviação da hausmanita (Mn_3O_4) formou a fase γ - MnO_2 (nsutita) apesar da baixa densidade batida ($1,2 \text{ g/cm}^3$). O Mn reduzido ficou em 10,84%. Este lote foi chamado de H1.

Todas as amostras, adensadas em diferentes graus também foram submetidas ao teste de descarga de pilhas. Em cada lote na Tabela 5 o último número significa o total de ciclos de adensamento, nas lacunas vagas as medidas não puderam ser feitas devido a problemas nos equipamentos. Estão também na tabela amostra do EMD e o CMD belga da SEDEMA para efeito de comparação.

TABELA 5 – ADENSAMENTO DAS AMOSTRAS E ANÁLISES DO CMD E EMD.

NUM	Mn total(%) seco	Mn red.(%) seco	Umidade (%)	Solid./Liq. (g/ml)	Densidade batida (g/cm^3)	Densidade real (g/cm^3)	Area esp. (m^2/g)	Granul. média (μm)
3A11	63,55	0,66	2,0	3:1	1,62	4,91	—	3,31
3A12	62,84	0,89	1,3	3:1	1,87	4,89	—	4,37
3A13	62,93	0,46	1,0	3:1	2,07	4,94	11,21	1,62
3A14	62,61	0,53	1,0	4:1	2,32	4,95	9,49	2,32
4A01	62,40	4,84	3,0	3:1	1,66	4,57	43,67	7,68
4A02	62,09	3,03	2,5	3:1	1,90	4,61	26,65	8,38
4A03	62,37	1,20	1,4	3:1	2,21	4,87	15,60	6,32
4A04	62,68	1,23	2,4	4:1	2,42	4,78	12,54	8,58
4L11	61,68	1,70	2,1	3:1	1,51	4,53	—	2,82
4L12	61,74	1,44	1,4	3:1	1,77	4,57	—	4,74
4L13	61,66	1,58	2,1	3:1	2,06	4,67	21,88	—
4L14	62,09	1,25	1,0	4:1	2,30	4,79	12,74	—
EMD	61,40	1,92	4,5	—	2,43	3,93	48,26	4,45
CMD	61,00	2,00	2,8	—	1,75	4,30	91,39	13,93
H11	62,02	9,51	15,9	4:1	1,65	3,58	—	—
H12	62,55	4,91	13,4	4:1	2,04	3,61	—	—
H13	62,86	0,78	1,30	4:1	2,17	4,80	—	—
H14	62,36	0,65	0,70	4:1	2,30	4,81	—	—

A alta densidade picnométrica do lote 3A1 e os respectivos difratogramas indicam a nucleação da fase beta (pirolusita), indicando nas condições do estudo que a temperatura de 150°C é muito alta para o adensamento, apesar da atmosfera de vapor d'água.

No lote 4A0 o valor do manganês reduzido foi decrescendo a cada ciclo de adensamento demonstrando que o ácido livre na solução é bastante efetivo na lixiviação do carbonato. Houve uma pequena nucleação da fase beta (DRX) no terceiro e quarto adensamentos talvez devido ao longo tempo de cada ciclo (12 horas), também a densidade, medida por picnometria, aumentou com o adensamento. O aumento da densidade batida também foi grande alcançando com isso o objetivo deste trabalho.

No lote 4L1 o aumento da densidade batida também foi grande, mais de 50%, porém nos dois últimos ciclos também houve uma pequena nucleação da fase beta (DRX). O aumento na densidade também foi observado com o uso de técnica de picnometria de hélio.

No lote H1 os ciclos de adensamento diminuíram bastante o teor de manganês reduzido. Os dois últimos apresentaram um teor de Mn^{2+} menor que 1%.

4.3 – CURVAS DE DESCARGA.

Nos ensaios de descarga de pilha o lote 3A1 só foi possível ser testado em descargas leves (baixa corrente). Nas descargas pesadas ($I=54$ mA) o material ficou pouco tempo descarregando devido a forte nucleação da fase beta (pirolusita) em que apenas a superfície das partículas reagem na descarga formando $MnOOH$.

As curvas de descarga do lote 4A0 são apresentadas na Figura 18:

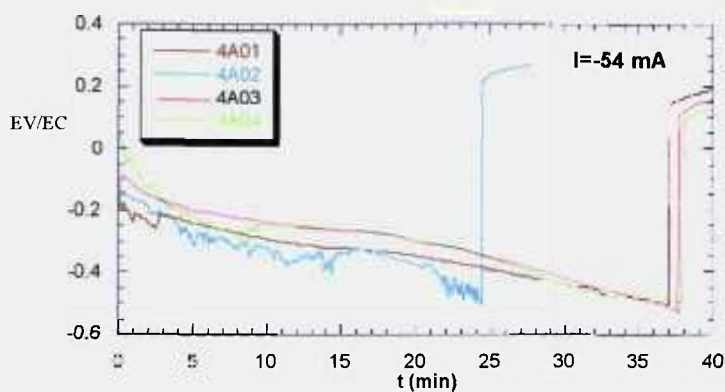


Figura 18 – Curvas de descarga do lote 4A0.

Fica evidente que a amostra 4A04 foi a que apresentou o maior tempo de descarga aparentemente, assim como, o maior potencial inicial E^0 . O menor potencial inicial foi da amostra 4A01 e o menor tempo de descarga da amostra 4A02.

As curvas de descarga do lote 4L1 são apresentadas a seguir:

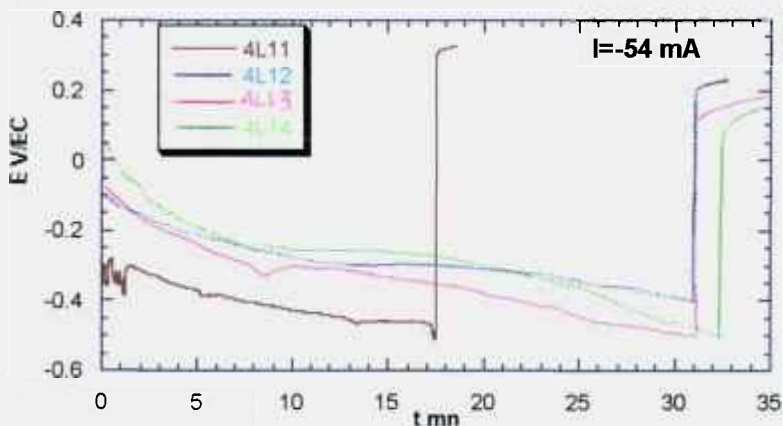


Figura 19 – Curvas de descarga da série 4L1.

No lote 4L1 o pior desempenho foi o da amostra 4L11, assim como, o menor potencial inicial a melhor curva foi da amostra 4L14.

Na série H1 tivemos:

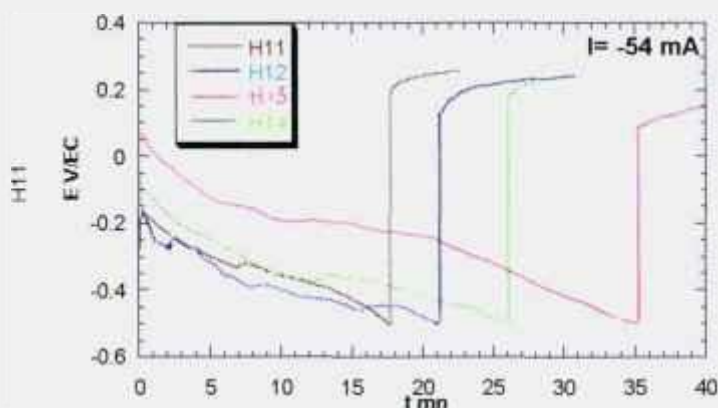


Figura 20 – Curvas de descarga da série H1.

No lote H1 a melhor curva aparentemente foi da amostra H13, assim como, o maior potencial inicial.

As curvas têm que ser normalizadas em função da massa inicial da amostra e do volume de eletrólito que a mistura absorveu até formar *pellets*. Na Tabela 6 abaixo a capacidade de descarga é normalizada usando o tempo de descarga experimental e a massa do cátodo.

A capacidade específica é melhor nas amostras 4A02, 4L14 e H14.

TABELA 6 – CAPACIDADE ESPECÍFICA DE CORRENTE DE CADA AMOSTRA.

N°	Mnt	Mn ²⁺	Mn comb	MnO ₂	Mass	volume	Qth mA	t (min)	Qexp	Q exp mAh/g
4A01	62,4	4,84	57,56	91,11	1,004	3	247,13	27,00	24,3	24,20
4A02	62,09	3,03	59,06	93,48	0,937	3	236,64	37,00	33,3	35,54
4A03	62,37	1,2	61,17	96,82	1,139	2,5	297,93	37,00	33,3	29,24
4A04	62,68	1,23	61,45	97,27	1,147	2,5	301,41	38,00	34,2	29,82
4L11	61,68	1,7	59,98	94,94	0,956	3	245,20	17,50	15,75	16,47
4L12	61,74	1,44	60,3	95,45	0,992	3	255,80	31,00	27,9	28,13
4L13	61,66	1,58	60,08	95,1	0,956	3	245,62	31,00	27,9	29,18
4L14	62,09	1,25	60,84	96,3	0,938	3	244,03	32,50	29,25	31,18
H11	62,02	9,51	52,51	83,12	1,006	2	225,90	18,00	16,2	16,10
H12	62,55	4,91	57,64	91,24	1,052	2	259,31	21,00	18,9	17,97
H13	62,86	0,78	62,08	98,27	1,097	2,5	291,24	26,00	23,4	21,33
H14	62,36	0,65	61,71	97,98	1,049	2,5	---	35	31,5	30,03

A capacidade de descarga das melhores amostras foi bem menor do que a dos CMDs e EMDs atualmente comercializados, e a nucleação da fase beta nas últimas etapas de adensamento, visto pelo DRX e aumento da densidade real (picnometria), indicam que a porcentagem de despolarização é baixa, a pequena incidência dos defeitos catiônicos e aniônicos impede a descarga de toda a partícula.

O adensamento por ciclos térmicos apresentou dificuldades devido à degradação do material na temperatura de decomposição do nitrato (90°C) ocorrendo uma forte nucleação da fase beta (pirolusita), bem evidenciado por DRX, no terceiro e quarto ciclos.

4.4 – MOAGEM.

Este método mostrou-se eficiente para aumentar a densidade batida do material. Foram obtidos ganhos da ordem de 90%. A moagem também altera a morfologia e a distribuição granulométrica do pó alterando o comportamento do material na descarga de pilha.

O carbonato de manganês calcinado e lixiviado apresentou valor típico de superfície específica (BET) de um CMD, sendo esta de 104 m²/g, enquanto o belga Faradiser-M é de 100 m²/g e de um EMD típico é de 40 m²/g. A literatura associa um alto valor de superfície específica com a eficiência de descarga. A densidade por picnometria de hélio mostrou um valor muito bom, de 4,1 g/cm³, sugerindo uma forte desordem na estrutura cristalina e alta concentração de defeitos catiônicos e aniônicos. O CMD belga apresenta densidade real de 4,3 g/cm³ e o EMD de 3,9 g/cm³. A pirolusita pura tem densidade de 5,19 g/cm³ e a ramsdelita pura de 4,79 g/cm³, a densidade deste último é menor devido as suas cadeias octaédricas duplas diferente da pirolusita que possui cadeias simples, na fase gama existe um misto de cadeias simples e duplas distribuídas aleatoriamente.

O aumento da densidade batida em função do tempo de moagem foi muito grande (Tabela 7). Este método se mostrou eficiente devido ao material ser bastante friável, e o arredondamento e aumento da distribuição granulométrica e seu aspecto trimodal (Figura 21) quase dobraram a densidade.

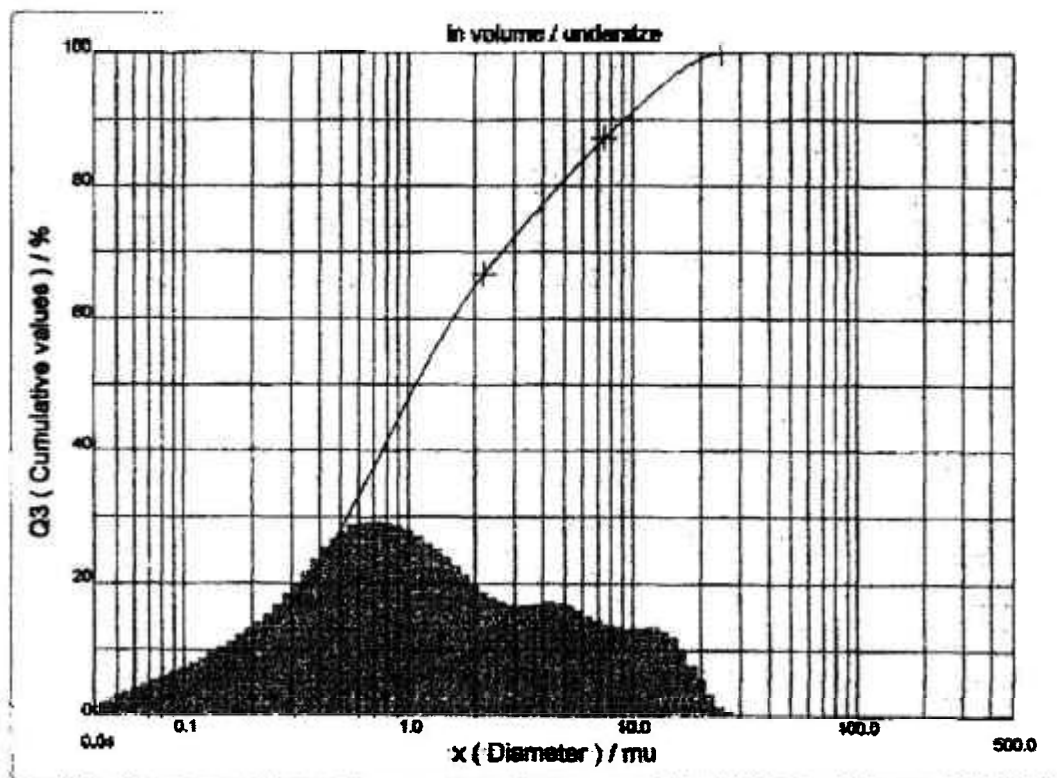


Figura 21: Distribuição granulométrica após moagem

Obs: Densidade batida de $1,79 \text{ g/cm}^3$.

TABELA 7: AUMENTO DA DENSIDADE BATIDA EM FUNÇÃO DO TEMPO DE MOAGEM.

Tempo(minutos)	Densidade(g/cm^3)	Tempo(minutos)	Densidade(g/cm^3)
0	1,05	18	1,51
1	1,19	24	1,55
2	1,25	30	1,65
3	1,27	42	1,78
6	1,38	60	1,90
9	1,40	75	1,90
12	1,49		

A melhora da curva de descarga, em função do aumento da densidade batida é visível no gráfico mostrado na Figura 22. A densidade do material calcinado a 300°C e depois lixiviado varia de $1,0$ a $1,90 \text{ g/cm}^3$.

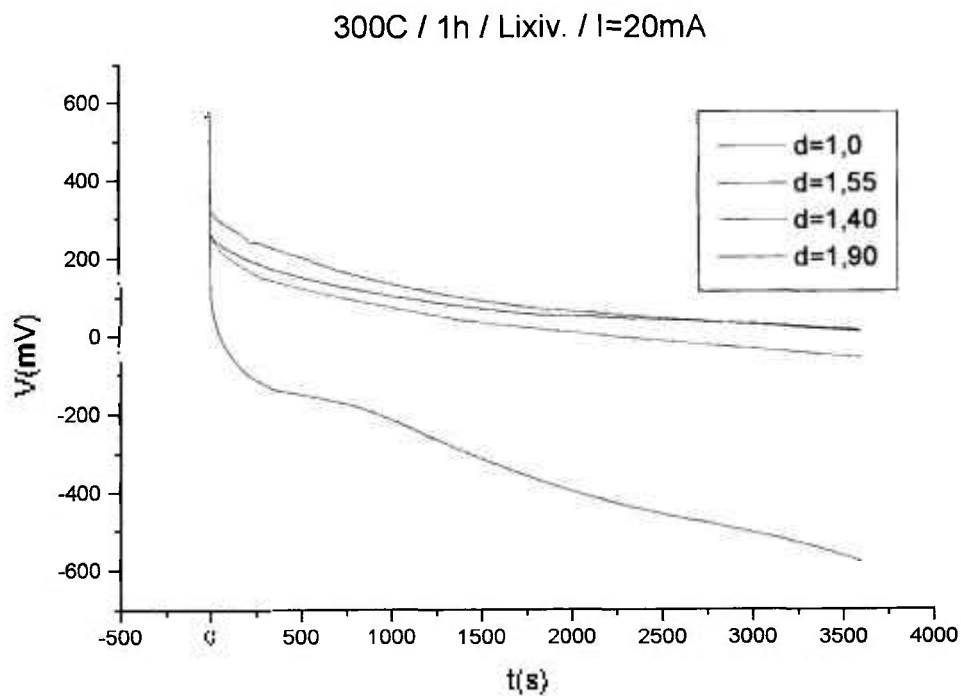


Figura 22: Melhora das propriedades eletroquímicas do material moído em função do aumento da densidade batida.

Obs: Calcinado a 300C e depois lixiviado. Corrente de 20mA e tempo de 1 hora.

No gráfico da Figura 23 vemos a comparação da melhor curva de descarga com o CMD belga da SEDEMA (densidade batida=1,77 g/ml) e um EMD comercial típico (d=2,3g/ml). As curvas de descarga são semelhantes.

Foi conseguido o adensamento do material, no moinho de disco, até 1,9 g/cm³ e espera-se obter curvas de descarga ainda melhores.

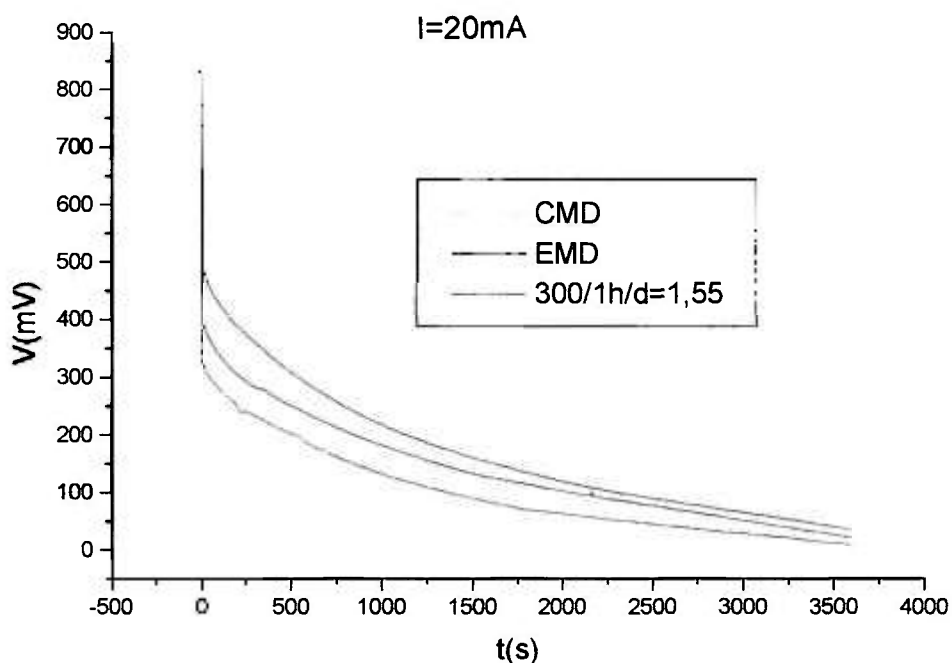
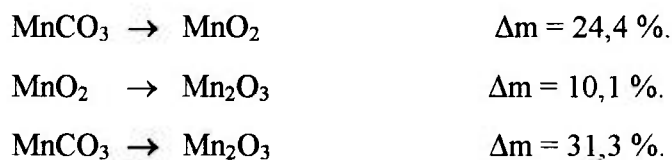


Figura 23: Comparação entre o material adensado até $1,55\text{ g/cm}^3$ e o CMD e EMD atualmente comercializados.

Obs: Corrente de 20mA e tempo de 1 hora.

4.5 – TERMOGRAVIMETRIA / TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA

A curva TG/DTG do carbonato de manganês, Figura 24, mostra a descarbonatação entre 300 a 550°C , com temperatura de pico na DTG em 400°C . A formação da bixbita (Mn_2O_3) é evidenciada a seguir com a temperatura de pico na DTG em 565°C . As perdas são coerentes com os cálculos teóricos de perda de massa que são:



A curva TG/DTG do CMD belga (Figura 25) mostra a formação do sesquióxido, cujo início pode ser bem observado a partir de 200 °C. Isto é uma prova de que pode ocorrer a decomposição da fase gama durante o tratamento térmico. A formação do Mn_2O_3 é evidenciada com temperatura de pico na DTG em 586 °C. As perdas de massa são coerentes com os cálculos teóricos mostrados ($\Delta m = 9,2\%$). A curva TG/DTG do material calcinado e lixiviado mostrado na Figura 26, tem o perfil semelhante do CMD belga e os resultados, da mesma forma, são concordantes com os cálculos teóricos. No dióxido da fase beta (pirolusita) a faixa até 200 °C a curva tem uma inclinação muito pequena.

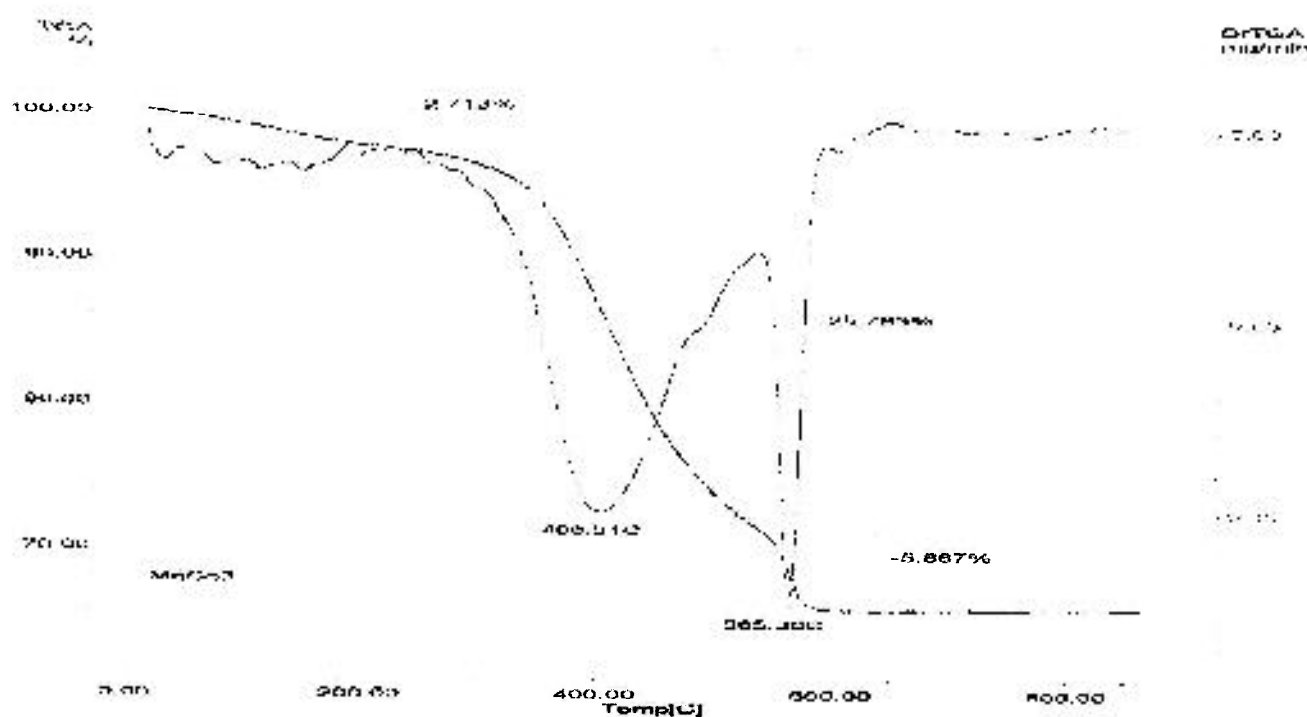


Figura 24: Curva TG/DTG do carbonato de manganês.

Obs: Em atmosfera de ar sintético, vazão 50mL/min, cadinho de platina e taxa de aquecimento de 10 °C/min.

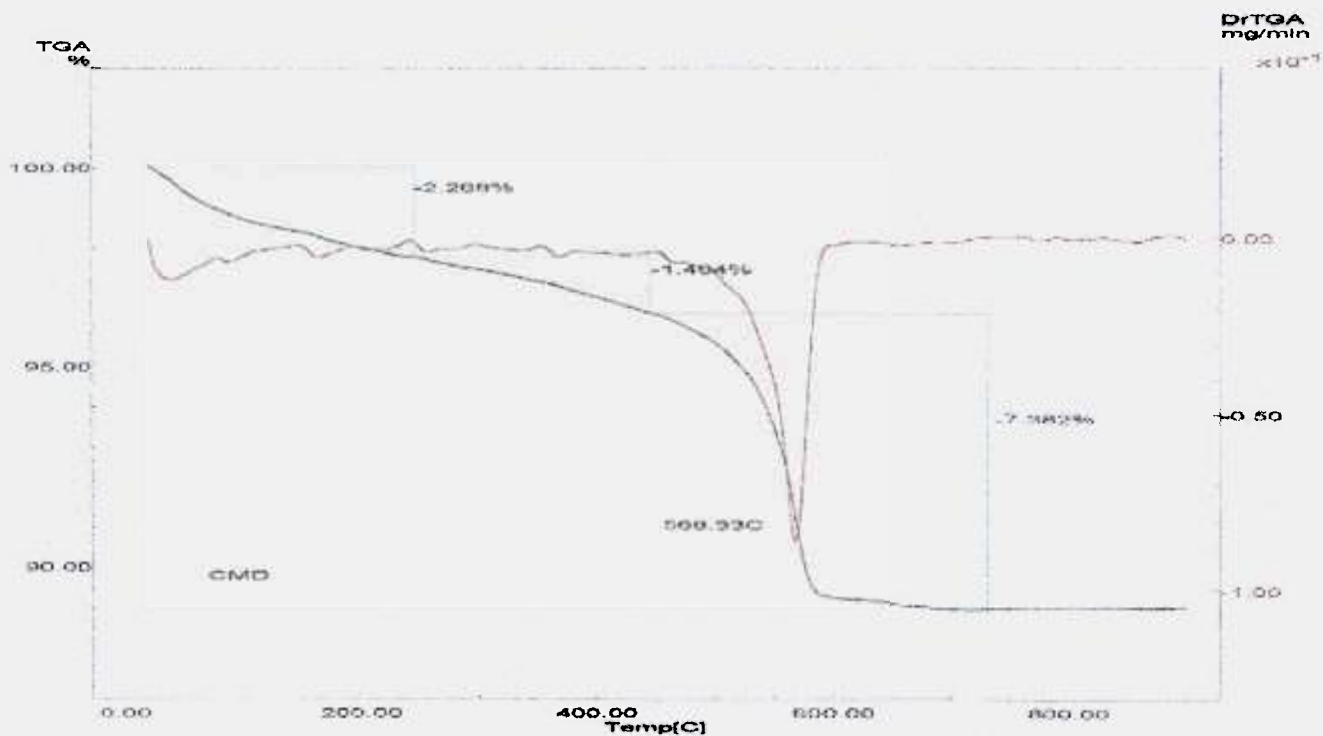


Figura 25: Curva TG/DTG do CMD Fardiser-M.

Obs: Em atmosfera de ar sintético, vazão 50mL/min, cadinho de platina e taxa de aquecimento de 10°C/min.

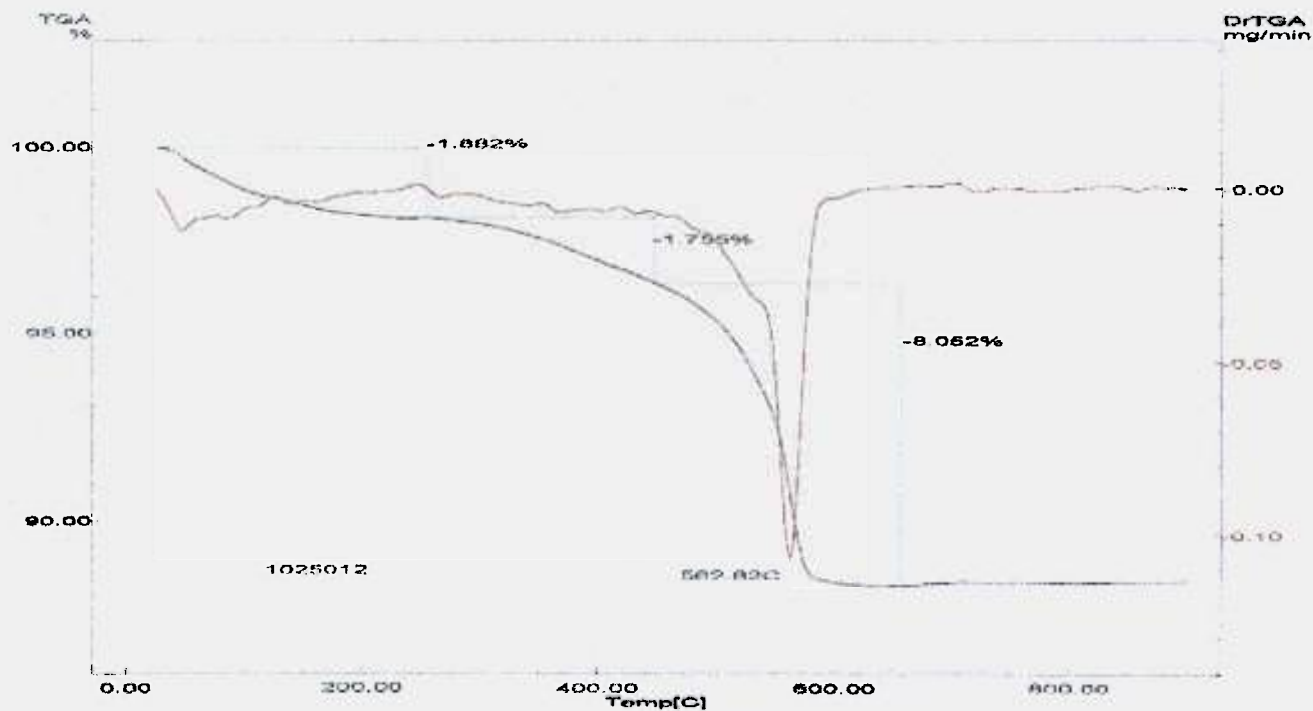


Figura 26: Curva TG/DTG do material calcinado e lixiviado.

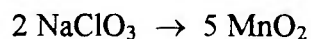
Obs: Em atmosfera de ar sintético, vazão 50mL/min, cadinho de platina e taxa de aquecimento de 10°C/min.

As curvas TG obtidas para os CMDs (Figuras 25 e 26) estão em concordância com as obtidas na literatura (Tedjar e Guitton, 1991). A inclinação da curva até 250°C não se apresenta para o β -MnO₂, que não possui a água estrutural.

4.6 – ADENSAMENTO COM CLORATO DE SÓDIO

Na técnica de adensamento com o clorato de sódio foi obtido um aumento significativo da densidade batida. Esta técnica tem a vantagem de “reaproveitar” o sulfato de manganês gerado na lixiviação do material calcinado em uma única operação.

Uma massa x de clorato produz cerca de $2x$ de dióxido de manganês de acordo com a relação:



$$213 \text{ g} \rightarrow 435 \text{ g}$$

O ideal é aumentar por este processo a massa em no máximo 30%. Para cerca de 1000g de material adiciona-se 150 g de clorato de sódio produzindo 300g de dióxido de manganês.

Neste processo a densidade final é de 1,55 g/cm³, correspondendo a um aumento de 55% sem moagem. Após a moagem a densidade chegou a 1,77 g/cm³.

Outra vantagem deste processo é que a deposição do dióxido de manganês nas porosidades internas melhora as propriedades de descarga do material. Tem-se um material menos poroso. Mais de acordo com a deposição de camadas coerentes e densas observadas no EMD.

Na Figura 27, em uma descarga de 5 horas com corrente de 10mA, vemos a comparação do nosso material com o CMD belga (Faradiser-M). As curvas se cruzam demonstrando uma alta taxa de despolarização das partículas obtidas neste processo.

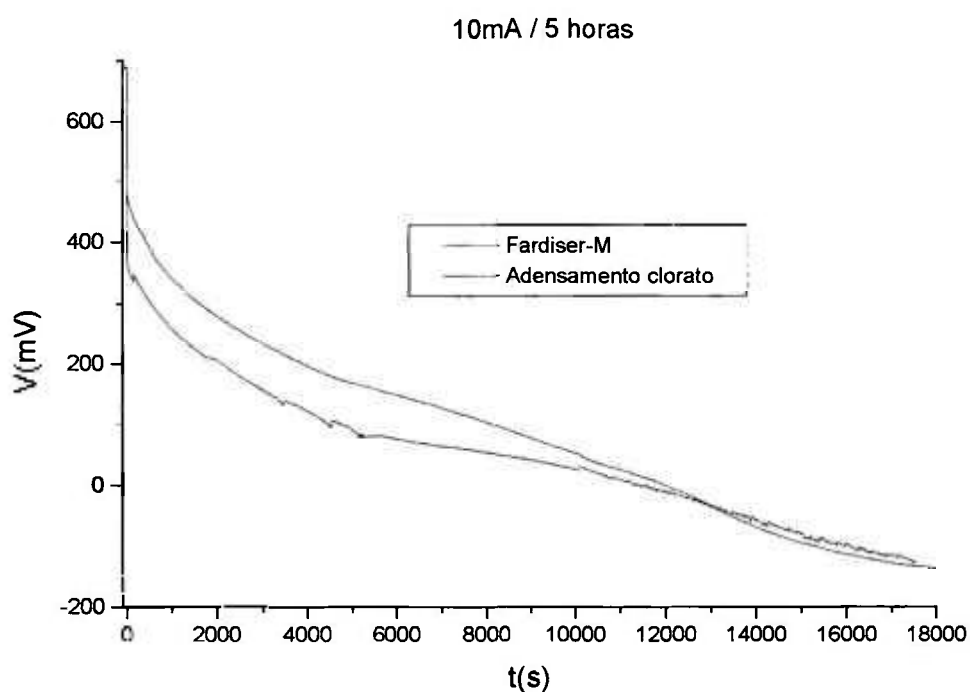


Figura 27: Comparação das curvas de descarga do CMD belga com o material adensado com clorato de densidade final de 1,75 g/ml.

Obs: Corrente de 10mA e tempo de 5 horas.

Foi realizada também uma descarga total comparativa entre o NMD da Companhia Vale do Rio Doce (Carajás), o CMD belga, o EMD da SBEL (EUA). Nesta descarga da Figura 28 o material foi ensaiado até se exaurir completamente. O experimento foi realizado com 20mA e o tempo total em média foi 26000 segundos. Na Tabela 8, podem ser vistos os cálculos de carga total e específica por massa para as 4 amostras usadas para o ensaio, cujos resultados estão na Figura 28.

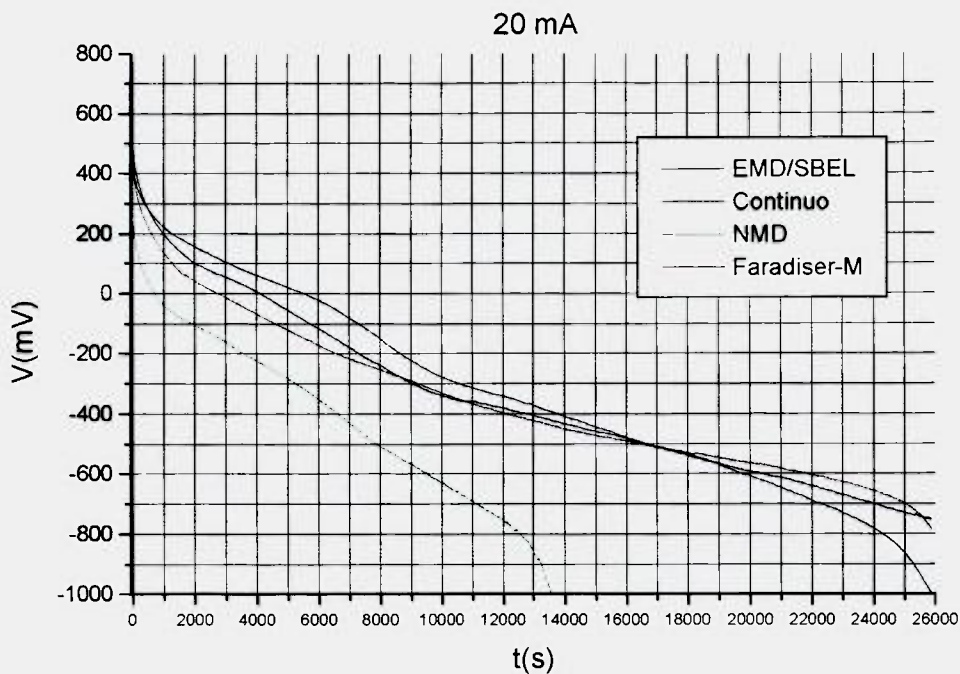


Figura 28: Descarga total entre o NMD, material adensado com clorato (Contínuo), EMD da SBEL e o CMD belga (Faradiser-M).

TABELA 8 – CAPACIDADE ESPECÍFICA DE CORRENTE DAS AMOSTRAS FIGURA 28.

Mat.	Mnt	Mn ²⁺	Mn comb	MnO ₂	Mass	Qth mA	Tempo (s)	Qexp	Q exp mAh/g
Clorato	61,8	2,1	59,7	94,4	1,02	178,5	26500	147,2	144,3
Farad.-M	61,0	2,0	59,0	93,4	1,03	194,3	29000	163,9	159,1
Sbel	61,4	1,9	59,5	94,2	1,04	195,9	26000	144,4	138,9
NMD	54,1	1,3	52,8	83,6	1,03	174,0	13700	76,1	73,9

Para o material adensado com clorato (contínuo) teve-se uma eficiência de reação de 80,9%, no CMD (Faradiser-M) de 81,9%, EMD(Sbel) de 70,9% e NMD (CVRD) de 42,5%.

5 – CONCLUSÕES

Os resultados para o método de adensamento com nitrato de manganês variam de 15,75 até 34,2 mAh por grama, mostrando uma dispersão de resultados em função dos processos de obtenção da fase gama densa.

A capacidade de descarga das melhores amostras para o processo acima não estão em acordo com os CMDs e EMDs atualmente comercializados. A nucleação da fase beta nas últimas etapas de adensamento visto pelo DRX, explica a baixa porcentagem de extração nas curvas de descarga. A pequena incidência dos defeitos catiônicos e aniônicos impede a descarga de toda a partícula.

Com o segundo método de adensamento, a moagem, não ocorreu a degradação do material o que facilitou um bom desempenho nos ensaios de descarga. A melhora do desempenho pode ser atribuída a esferoidização e diminuição de porosidades internas. Isso propicia uma melhor mistura do carbono com o eletrólito e diminui os vazios internos que geram descontinuidades no processo de despolarização.

O material adensado pelo método de oxidação com clorato sódio, com posterior moagem, foi o que apresentou melhor desempenho no ensaio de descarga. A quantidade de carga transferida, em mAh, foi superior ao EMD da SBEL. Nas condições estudadas esta técnica mostrou ser mais eficiente na diminuição das porosidades internas do que o material apenas moído. Além disso, esta técnica tem a vantagem de recuperar o manganês lixiviado. A introdução de mais um reagente, o clorato de sódio, significa mais custo, mais controle e por ser um material que pode ser usado na fabricação de explosivos, mais risco.

Partindo de minérios brasileiros, é possível chegar em um dióxido de manganês “grau pilha”. As técnicas de adensamento estudadas se mostraram de aplicação imediata, moagem e adição de clorato de sódio, e promissoras no caso via nitrato de manganês.

Em razão dos bons resultados obtidos, uma amostra de 20 kg foi preparada e enviada para a Microlite em Recife, único fabricante de pilhas no Brasil, para a confecção de um lote de pilhas na linha industrial e realização dos ensaios padronizados de descarga e durabilidade. A Microlite aprovou essa primeira amostra e requisitou outra de 2 toneladas.

Proposta de trabalhos futuros.

Continuar o estudo do processo via nitrato de manganês, haja visto ser este método eficiente para o adensamento, investigando as causas da decomposição da fase gama.

Continuar os ensaios com o método de moagem, para conhecer os limites a que ela está submetida.

Estudar substitutos para o clorato de sódio que sejam menos perigosos.

Relacionar o índice de concentração de pirolusita (P_r) na fase γ - MnO_2 com o desempenho eletroquímico.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Andersen T.N., "*Proceedings of 5th IBA meeting, Sydney*", p.11,105, **ITE-JEC Press Inc.** (1991).
2. Bailar J.C., "*Comprehensive Inorganic Chemistry*", v.3, **Pergamon, Oxford**, (1973).
3. Baur W. H., "*Manganese Dioxide Structural Property*" **Acta Crystallographic.**, 32, 2200, (1976).
4. Bish D.L., Post J.E., "*Structural Modifications on Manganese Oxides*" **American Mineral.**, 74, 177 (1989).
5. Bricker O., "*Manganese Oxides*" **American Mineral.**, 30, 1296, (1965).
6. Brown I.D., "*HRTEM analysis of Manganese Oxides*" **Acta Crystallographic.** B48, 553. (1992).
7. Byström A. M., "*Manganese Minerals*" **Acta Chemical Scandinavia.**, 3, 163. (1949).
8. Cartwright A., Paul R.L., "*Proceedings of The Manganese Dioxide Symposium*", Tokyo, **I.C. Sample Office**, p.290-350 (1980).
9. Chabre Y., Pannetier J., "*Structural and Electrochemical Properties of the Proton/gama-MnO₂ System*", **Progress of Solid State Chemistry** Vol 23, pp.1-130 (1995).
10. Charenton J.C., Strobel P., "*Gama-MnO₂ studies by High Resolution Microscope*" **Journal of Solid State Chemical** 77, 33 (1988).
11. De Wolff P.M., "*Gama-MnO₂ Characterization*" **Acta Crystallographic.**, 12, 341. (1959).
12. De Wolff P.M., Visser J.W., Giovanoli R., "*Manganese Dioxide Structure*" **Chimia**, 32, 257. (1978).

13. Freund F., Könen E., Preisler E., "*Proceedings of The Manganese Dioxide Symposium*", Cleveland, p.238, **I.C. Sample Office and Electrochemical Society** (1975).
14. Giolito, I., Ionashiro, M., "*Dry Battery Technology*" **Cerâmica**. 34, 163. (1988).
15. Giovanoli R. , "*Manganese Dioxide Characterization*" **Chimia**, 23, 470 (1969).
16. Giovanoli R., "*Proceedings of The Manganese Dioxide Symposium*" p.133-33, **I.C. Sample Office**, Cleveland, (1980).
17. Glemser O. , "*Leclanché Battery Cathode*" **Ber. Deutschland Chemical Ges.**, 25, 1879. (1939).
18. Glemser O., Meisiek H., "*Chemical Manganese Dioxide Characterization*" **Journal of Praktical Chemie**, 5,219 (1958).
19. Godart C., Levy-Clement C., "*EXAFS studies of syntetic γ -MnO₂ and related pyrolusite and ramsdellite minerals*", **Physical State Solids.**, 132, 253. (1992).
20. Herbert W.S.. "*Alkaline Battery*" **Journal of Electrochemical Society.**, 99, 190C. (1952).
21. Hunter J.C., "*LiMn₂O₄ Chemical Process for Dry Battery*" **Journal Solid State Chemical.**, 39, 142, (1981).
22. Ionashiro, M., Giolito, I., "*Manganese Dioxide for Dry Battery*" **Cerâmica**. 26, 17. (1980).
23. KIRK-OTMER, "*Encyclopedia of Chemical Technology*", v.14, p. 856, 4th ed, **Wiley-Interscience pub**, NY, (1981).
24. KIRK-OTMER, "*Encyclopedia of Chemical Technology*", v.3, p. 994, 4th ed, **Wiley-Interscience pub**, NY, (1981).
25. Klingsberg C., Roy R., "*Ramsdellite Synthesis*" **American Mineral.**, 44, 819, (1959).
26. Kondrashev Y.D., Zaslavskiy A.N., **Nauk SSSR**, "*Manganese Dioxide Studies*" **Ser. Phys.**,15,179 (1951).

27. Mackenzie, R. C. "Nomenclature for Thermal Analysis IV", **Pure Applied Chemistry**, 57, 1738. (1985).
28. Malpas D.G., Tye F.L. "*Handbook of Manganese Dioxides, Battery grade*", Chap. V, **IBA Inc. & JEC Press Inc.**, Brunswick (1989).
29. Manceau A., Combes J. M., "*EXAFS Manganese Mineral Investigations*" **Physical Chemical Minerals**, 15, 283-95, (1988).
30. Maskell W.C., Shaw J.E.A., Tye F. L., "*Gama-MnO₂ Proton Insertion Process*" **Electrochemical Acta**, 26, 1403. (1981).
31. Maskell W.C., Shaw J.E.A., Tye F. L., "*Gama-MnO₂ Proton Insertion Process*" **Electrochemical Acta**, 27, 425. (1982).
32. Maskell W.C., Shaw J.E.A., Tye F. L., "*Gama-MnO₂ Proton Insertion Process*" **Electrochemical Acta**, 28, 225. (1983).
33. McEwan D.M.C., "*Gama-MnO₂ Statistical Model*" **Kolloidzeitschrift**, 149, 96 (1956).
34. McEwan D.M.C., "*Gama-MnO₂ Statistical Model*" **Kolloidzeitschrift**, 156, 61 (1958).
35. Mondoloni C., Laborde M., Rioux J. "*Rechargeable alkaline manganese dioxide batteries*", **Journal of Electrochemical Society**, Vol.139 No.4, April (1992).
36. Moore T.E., Ellis M., Selwood P.W., "*Solid Oxides and Hydroxides of Manganese*", **Journal of American Chemical Society**, v.72, p.856, feb, (1950).
37. Mosbah A., Verbaere A., Tournox M., "*LiMn₂O₄ Spine Structure*" **Material Research. Bulletin**, 18, 1375, (1983).
38. Pannetier J. "*Proceedings of 8th IBA Meeting, Brussels, Progress in Battery Materials*", **ITE-JEC Press Inc.** Vol.13, 133, (1992).
39. Poinignon C., Amarila J.M., Tedjar F. "*Electrochemical reduction of β -MnO₂, ramsdelite, γ - and ϵ -MnO₂*", **Solid State Ionics**, 70/71, 649-653. (1994).
40. Poinignon C., Tedjar F., "*Electrochemical reduction of β -MnO₂, ramsdellite, γ - and ϵ -MnO₂*", **Solid State Ionics** 70/71, 649-653. (1994).

41. Pons L., Brenet J., "*Chemical Process to obtain Manganese Dioxide Battery Grade*" **C.R. Academic Society Paris**, 260, 2483 (1965).
42. Potter R.M., Rossman G.R., "*Infrared Spectroscopy Studies of Manganese Minerals*" **American Mineralogist**, 64, 1199, (1979).
43. Preisler E., "*Proceedings of 2nd Battery Materials Symposium*", p.274, **IBA & J.E.C. Press Inc.**, Brunswick (1985).
44. Rask J.H., Buseck P.R., "*HRTEM Studies for Manganese Dioxide Transformation*" **American Mineral**, 71, 805 (1986).
45. Reynolds R.C., "*Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray identification*", G.W. Brindley, G.Brown, p.249, **Mineralogical Society**, London (1980).
46. Riper M., Pannetier J., Chabre Y., "*Structural Defects of γ -MnO₂*" **Material Research Society Symposium Proceed. Series**, 210, 359. (1991).
47. Ruetschi P. **Journal of Electrochemical Society**, "*Manganese Dioxide Lattice Defects*" 131, 2737. (1984).
48. Ruetschi P., "*Influence of cation vacancies on the electrode potential of MnO₂*", **Journal of Electrochemical Society.**, 2657, 2662. November-(1988).
49. Ruetschi P., Giovanoli R. "*Proceedings of The Manganese Dioxide Symposium*", **The Electrochemical Society.**, Cleveland, (1975).
50. Ruetschi P., Giovanoli R. "*Cation vacancies in MnO₂ and their influence on electrochemical reactivity*", **Journal of Electrochemical Society.**, 2663, 2669. November-(1988).
51. Sherman D.M., "*Manganese Dioxide Electronic Structure*" **American Mineral.**, 69, 788 (1984).
52. Tamura H., Oda T.. " *γ -MnO₂ Chemical Process*" **Journal of Electrochemical Society.** 136, 2782. (1989).

53. Tanabe I., Miyamoto N., Kido H., Kato Z., Uno T., "The Synthesis of Densified CMD from Mn-NH₄-Carbamato and its Discharge Properties in ZnCl₂ Batteries", **Journal of Electrochemical Society**, v.129(10), p. 2372, oct, (1982).
54. Tedjar F., Guittou J., "Structural modification on heat treatment of γ -MnO₂", **Thermochimica Acta**, 181, 13-22. (1991).
55. Thackeray M.M., Rossouw M.H., "Lithium Batteries Cathode" **Electrochemical Acta**, 38, 1259, (1993).
56. Turner S., Buseck P.R., "HRTEM on Manganese Minerals" **Nature**, 304, 143, (1983).
57. Tye F.L., **Electrochemical Acta**, " γ -MnO₂ Electrochemical Reduction" 30, 17. (1985).
58. Van Arsdale G.D., Maier C., "Electrochemical Process for Manganese Dioxide" **Electrochemical Society**, 33, 109. (1918).
59. Welsh J.Y., Picquet P., "Faradiser-M: A Unique Chemical MnO₂ for Dry Batteries". **Progress in Batteries & Solar Cells**, v.9(6), p.762, (1979).
60. Wendlandt, W. W., **Thermal Analysis**, 3rd edition. Wiley. New York. (1986).
61. West A. R., Bruce P. G., " γ -MnO₂ Structure" **Acta Crystallographic**, 38, 1891, (1982).
62. Williams R., Fredlein R., "Proceedings of 8th IBA Meeting, Brussels, Progress in Battery Materials, Brussels", p.13,102, **ITE-JEC Press Inc.**(1993).
63. Yamada N., Ohmasa M., Horiuchi S., "HRTEM Studies of Pirolusite" **Acta Crystallographic**, B38, 1891 (1986).
64. Yamada N., Ohmasa M., " γ -MnO₂ Structural Model" **Acta Crystallographic**, A43, C-311, abstract 20.4 (1987).