



UNIVERSIDADE FEDERAL DO OESTE DO PARÁ
CENTRO DE FORMAÇÃO INTERDISCIPLINAR - CFI
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM SOCIEDADE, AMBIENTE E QUALIDADE
DE VIDA - PPGSAQ

Dissertação de Mestrado

OS REJEITOS DA INDÚSTRIA MINERAL DE Mn DA AMAZÔNIA PARA
A PRODUÇÃO DE MATERIAIS DE ÓXIDOS DE MN DE IMPORTÂNCIA
TECNOLÓGICA

Mestranda: Kamilla Cavalcante Mendes
Orientador: Prof. Dr. Bruno Apolo Miranda Figueira

Santarém
2018

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Sistema Integrado de Bibliotecas – SIGI/UFOPA

M538o Mendes, Kamilla Cavalcante

Os rejeitos da indústria mineral de Mn da Amazônia para a produção de materiais de óxidos de Mn de importância tecnológica / Kamilla Cavalcante Mendes. – Santarém, 2018.

80 fls.: il.

Inclui bibliografias.

Orientador: Bruno Apolo Miranda Figueira

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Oeste do Pará, Pró-reitoria de Pesquisa, Pós-Graduação e Inovação Tecnológica, Pós-Graduação Interdisciplinar em Sociedade, Ambiente e Qualidade de Vida - PPGSAQ. Santarém, 2018.

1. Rejeitos minerais - Amazônia. 2. LiMnO₂. 3. OMS-2. I. Figueira, Bruno Apolo Miranda, *orient.* II. Título.

CDD: 23 ed. 553.09811

Bibliotecário - Documentalista: Giselle Pinheiro – CRB/2 596



UNIVERSIDADE DO OESTE DO PARÁ
CENTRO DE FORMAÇÃO INTERDISCIPLINAR - CFI
Programa de Pós-Graduação em Sociedade, Ambiente e Qualidade de Vida
– PPGSAQ

OS REJEITOS DA INDÚSTRIA MINERAL DE Mn DA AMAZÔNIA PARA A PRODUÇÃO DE MATERIAIS DE ÓXIDOS DE MN IMPORTÂNCIA TECNOLÓGICA

DISSERTAÇÃO APRESENTADA POR:
KAMILLA CAVALCANTE MENDES

Como requisito parcial para obtenção do título de Mestre do Programa de Pós Graduação em Sociedade, Ambiente e Qualidade de Vida - PPGSAQ, na sub área de Meio Ambiente.

Data de apresentação: 14/11/2018

Banca examinadora:

PROF. DR. BRUNO APOLO MIRANDA FIGUEIRA
(Orientador – UFOPA)

PROF. DR. LUIZ KLEBER CARVALHO DE SOUZA
(Membro - UFAM)

PROF. DR. LUCINEWTON SILVA DE MOURA
(Membro - UFOPA)

PROF. DR. CARLOS CÉLIO SOUZA DA CRUZ
(Membro - UFOPA)

Santarém

2018

A vida não é um corredor reto e tranquilo que
nós percorremos livres e desimpedidos,
mas um labirinto de passagens
pelas quais devemos procurar nosso
caminho, perdidos e confusos, de vez em quando
presos em um beco sem saída.

Porém, se tivermos fé, (e muita obstinação)
uma porta sempre será aberta para nós,
talvez não uma na qual
nós mesmo pensaríamos (ou almejássemos),
mas uma que acabará se revelando
boa para Nós.

A. J. Cronin

AGRADECIMENTOS

Nesta etapa final para obtenção do, tão almejado, título de mestre, não posso me furtar em abrir esse tópico agradecendo a Deus. Foram muitos atropelos, muitos altos e baixos, muitos desentendimentos e muitos conflitos a serem resolvidos, mas tenho que agradecer por todas essas dificuldades, pois sem elas eu não teria chegado até aqui, sem Deus eu não teria forças!

Minha imensa gratidão a minha família, que vivenciaram junto comigo toda essa fase, sofreram, choraram, mas acima de tudo me apoiaram, me deram muita força e por muitas vezes me carregaram no colo quando eu não podia mais. Mãe (Lucidalva), a Sra é o farol da minha vida! Obrigada primeiramente por toda educação, por todo amor e por toda a dedicação. Pai (Wilson), obrigada por toda alegria de viver. E meu irmão (Wilson Jr), obrigada por me ensinar a ter um norte, por me ensinar a fazer o que eu amo!

Ao meu companheiro e amigo, ao meu marido, não é apenas gratidão, mas uma dedicatória a todo o seu incentivo, a toda sua parceria durante esta etapa. Tenho que te agradecer por estar ao meu lado, por me inspirar a crescer dentro da academia, por me ensinar a caminhar nessa estrada acidentada que é o ensino e a pesquisa, obrigada por me dar Paz quando eu só enxergava conflitos. Te agradeço por sempre se fazer presente, trazendo alegria quando a tristeza tendia a me dominar, obrigada por caminhar comigo nessa estrada rumo a mais um título, nunca me deixando só, me apoiando para que eu jamais desistisse de alcançar meus sonhos. Meu amor, muito obrigada por sonhar comigo!

Agradeço imensamente ao meu orientador Dr Bruno Apolo, por todo direcionamento para que eu chegasse até aqui, nesta etapa de final rumo a alcançar o título de mestre PPGSAQ. Professor, lhe agradeço imensamente por toda paciência, por todo ensinamento e atenção direcionada para que chegássemos até aqui, pois essa vitória não é só minha é sua também. Agradeço-lhe também pela inspiração e motivação nas pesquisas, me incentivando a sempre buscar mais conhecimento e me direcionando a rumos mais distantes dentro da academia. Obrigada Professor, pela paciência durante o meu processo readaptação no retorno para a academia, depois de um longo tempo na indústria, e principalmente tenho que lhe agradecer por toda a

amizade construída nesse período, todo o apoio que o Sr me deu quando eu mais precisei. Ao meu Mestre, uma eterna gratidão!

Aos meus amigos Livaldo e Flavia, que durante esses 2 anos, foram meu porto seguro aqui na cidade de Santarém. Durante esse tempo, deixamos de ser apenas aqueles amigos que se conhecem desde a faculdade (Flavinha que estudou comigo e Livaldo com meu esposo) e passamos a ser uma família, conhecendo mais intimamente uns aos outros. Desde de que chegamos em Santarém para morarmos, até o dia que retornamos para Belém, vocês nos acompanharam e nos apoiaram, mas foi quando eu tive que continuar aqui para concluir esse processo de pós graduação que vocês não só me estenderam as mãos, como ficaram ao meu lado, me aconselharam, e me ampararam quando eu mais precisei, naquele momento mais difícil, vocês me dedicaram tempo, abrigo, conforto, tudo. Como dizem: “A família foram amigos que Deus escolheu pra nós, mas, os amigos são a família que ele nos permitiu escolher”.

Agradeço também à Universidade de Federal do Oeste do Pará (UFPA), ao Programa de pós-graduação em Sociedade, Ambiente e Qualidade de Vida (PPGSAQ) e a CAPES pela infraestrutura e pelo auxílio até o momento com a concessão de bolsa que disponibilizaram para realização deste trabalho. Quero agradecer também as mesmas, pela oportunidade que tive de conviver com pessoas fantásticas, professores, servidores e outros alunos, que acabaram compondo a banca da minha vida, amigos que ficaram e agora fazem parte da minha história. Pessoas como Prof. Dr. Bruno Apollo e Prof. Dr. Itamar, que me ensinaram, me orientaram e me incentivaram a todo instante durante esta jornada, a equipe da coordenação da pós graduação D. Estelina e Joice que sempre me ajudaram com a organização da minha situação acadêmica e sempre me emprestou um pouco do seu tempo quando precisei de seu conselhos. Aos amigos da Pós que ganhei, Bruno Calvazara, João Paulo e Thiago Borges, vocês fazem parte da minha história, admiro a história de cada um, a determinação e amo a amizade que desenvolvemos, com muito respeito e amor.

RESUMO

O interesse em reduzir poluentes ambientais vem ganhando força nas últimas duas décadas, intensificando-se ainda mais depois da tragédia ocorrida em Mariana - MG com as barragens de rejeitos que devastaram grandes áreas populosas e naturais. Assim como em Minas Gerais, o estado do Pará possui uma grande quantidade dessas barragens, cujos rejeitos em sua maioria possuem poucos estudos acerca de sua composição química e mineral. Neste trabalho, desenvolveu-se um estudo de caracterização química e mineralógica de rejeitos de Mn da Amazônia e sua transformação em produtos de importância tecnológica. Os procedimentos de conversão dos rejeitos em materiais de óxidos de Mn se basearam em rotas químicas que após investigações de caracterização por técnicas analíticas (difração de raios-X, fluorescência de raios-X, espectroscopia de infravermelho e Raman, análise térmica por TG-TDA, microscopia eletrônica de varredura e por transmissão) comprovaram, de forma bem sucedida, a obtenção dos produtos óxido de manganês com lítio e a estrutura hollandita (LiMnO_2 e OMS-2, respectivamente), mostrando desta forma que subprodutos sem valor econômico da indústria mineral do Mn podem se transformar em materiais com valor agregado e de grande relevância tecnológica nas áreas de pilhas, baterias e química sustentável.

Palavras-chave: síntese, caracterização, rejeitos de Mn, Amazônia, LiMnO_2 , OMS-2.

ABSTRACT

The reduction in environmental pollutants has been gaining strength and interest in the last two decades, intensifying even more after the tragedy in city of Mariana-MG with the tailings dams that devastated natural and populous large areas. Like as Minas Gerais State, the Pará State has a large number of these dams, the most don't have a study of their chemical and mineral composition. A chemical and mineralogical characterization study of Mn tailings from the Amazon and its transformation into products of technological importance was developed in this work. The conversion proceedings for the rejects to Mn oxide materials were based on chemical routes that after characterization investigations by analytical techniques (X-ray diffraction, X-ray fluorescence, infrared and Raman spectroscopy, TG-TGA thermal analysis, scanning electron microscopy and transmission electron microscopy) have proven to obtain the LiMnO₂ and OMS-2 products, thus showing that non-economic by-products of the Mn mineral industry can become materials with added value and of great technological relevance in the areas of batteries, and sustainable chemistry.

Keywords: synthesis, characterization, Mn tailings, Amazon, LiMnO₂, OMS-2.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. (A) Dentritos de Óxidos de Manganês sobre o calcário em Solnhofen, Alemanha (espécie pseudofóssil); (B) Nódulo oceânico de Pirolusita. (DNPM, 1988).....	17
Figura 2. Exemplos de estrutura em camada (lamela) e estrutura de canal unidimensional (túnel), respectivamente. (Fonte: autor).....	19
Figura 3. Representação esquemática de sítios de adsorção e íons metálicos na região interlamelar de birnessita ao longo do eixo b. (Modificado de FENG et al, 1995).....	23
Figura 4. Reações de transformações de óxido de manganês tipo birnessita para estruturas em túnel ou sanduíche. (Modificado de FENG et al, 1999).....	24
Figura 5. Representação de óxidos de manganês com estrutura lamelar: (a) Na-Birnessita e (b) Mg-Buserita (Modificado de LUO et al, 1990 e CHEN, 2002).....	26
Figura 6. estrutura octaédrica da Manganita (Fonte: RAMSTEDT, et al., 2005).....	27
Figura 7. Ilustração de Nsutita (Fonte: JULIEN et al., 2002).....	28
Figura 8. Ilustração da hollandita. (Fonte: KIJIMA et al., 2005).....	29
Figura 9. Ilustração da estrutura da Romanechita. (Fonte: HU e DOEFF, 2004).....	30
Figura 10. Ilustração da estrutura Todorokita. (Fonte: RZIHA, 1997).....	31
Figura 11. Zeólitas industrial, moléculas lineares absorvidas pelas zeólitas.	33
Figura 12. Óxido de manganês com lítio, estrutura ortorrômbica.....	34
Figura 13. Fluxograma de beneficiamento da Mina do Azul (SAMPAIO e PENNA, 2001).....	35
Figura 14. Vista aérea da barragem do Kalunga, Carajás PA, já desativada (Fonte: ANDRADE e JÚNIOR, 2013).	37
Figura 15. Imagem das barragens do Azul e do Kalunga que retém os rejeitos da mina do Azul (Fonte: ANDRADE e JÚNIOR, 2013).	38
Figura 16. Rota da síntese de Na-Birnessita, com alto grau de cristalinidade (Fonte: Autor).....	42
Figura 17. Rota para síntese de Mg-Buserita (Fonte: Autor).....	43
Figura 18. Representação do difratômetro de bancada D2Phaser, da marca Bruker (FONTE: SITE BRUKER).	44
Figura 19. Representação do espectrofotômetro de infravermelho da Bruker, modelo Vertex 70 (FONTE: SITE BRUKER).	45
Figura 20. Representação do espectrômetro Bruker RFS 100 (FONTE: SITE BRUKER).	46
Figura 21. Representação do termoanalisador Natsch que tem um forno cilíndrico vertical (FONTE: GOOGLE IMAGENS).	47
Figura 22. Representação do microscópio eletrônico de varredura (MEV), da marca LEO-Zeiss, 430Vp (FONTE: GOOGLE IMAGENS).	48
Figura 23. Representação do microscópio eletrônico de transmissão (MET), da marca TECNAI G2-20-FEI (FONTE: SITE TECNAI).	49
Figura 24. Representação do espectrômetro de Fluorescência de raios-X Sequencial (Axios Minerals, da Panalytical) (FONTE: SITE PANALYTICAL).	50
Figura 25. Padrões DRX das amostras RBK-1 (a), RBK-2 (b) e RBK-3 (c) (Fonte: Autor).	52
Figura 26. Espectro da região de IV das amostras de rejeitos da bacia do Kalunga (Fonte: Autor).	54
Figura 27. Fotomicrografias (MEV) do Rejeito de minério de manganês da barragem do Kalunga (Fonte: Autor).	55
Figura 28. Curvas TG/DTA do rejeito de minério de Mn da barragem do Kalunga, Ka- RBK (Fonte: Autor).	56
Figura 29. Difratogramas de raios-X da amostra Ka-RBK calcinada a 200, 400, 600 e 1050°C (Fonte: Autor).	57
Figura 30. Padrão DRX da amostra Na-BIR (Fonte: Autor).....	58
Figura 31. Curvas TG-DTA de Na-Bir (Fonte: Autor).....	59
Figura 32. (a) Padrões DRX de Na-Bir aquecida de 80 a 950°C; (b) in set dos picos entre 8 e 30° (2θ) (Fonte: Autor).	60

<i>Figura 33. (a) Análise por agrupamento das amostras aquecidas entre 80 e 950°C; (b) detalhamentos dos cluster DRX obtidos na análise por PCA (Fonte: Autor).</i>	61
<i>Figura 34. Fotomicrografia de Na-bir coletadas por MEV (a) e HR-TEM (b). Composição química por EDS (c).</i>	63
<i>Figura 35. Padrão DRX da amostra Mg-Bus.</i>	64
<i>Figura 36. Espectro FTIR das amostras Na-BIR e Mg-BU.</i>	65
<i>Figura 37. Espectros FTRaman de NaBir e Mg-Bus.</i>	65
<i>Figura 38. Curvas TG-DTA de Mg-BUS.</i>	66
<i>Figura 39. Padrões DRX das amostras Ka-OL2-6h, Ka-OL2-12h, Ka-OL2-24h, Ka-OL2-48h, Ka-OL2-72h, Ka-OL2-96h.</i>	67
<i>Figura 40. Fotomicrografias por microscopia eletrônica de varredura de (a) Mg-bus e (b) Ka-OL2-48h.</i>	69
<i>Figura 41. Imagem por HR-TEM de Ka-OL2-48 h.</i>	69
<i>Figura 42. Espectro IV de Ka-OL2-48h.</i>	70
<i>Figura 43. Curva TG de Ka-OL2-48 h.</i>	71
<i>Figura 44. XRD patterns of the MnRES sample (a), MnRES calcined at 400°C (b), 600°C (c), 800°C (d) and 900°C (e). (Td: todorokite; Ka: kaolinite; Bi: birnessite; Gi: gibbsite; Qz: quartz; Py: pyrolusite; Ns: nsutite; He: hematite).</i>	76
<i>Figura 45. XRD patterns of LiMn-1 (a), LiMn-2 (b) and LiMn-3 samples (c).</i>	77
<i>Figura 46. FTIR (a) and FT-Raman (b) spectra of LiMn-3.</i>	78
<i>Figura 47. TG-DTA curves of LiMn-3.</i>	79

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1. Minerais de manganês e teor de Mn.</i>	20
<i>Tabela 2. Dispositivos legais que amparam atividades de extração.</i>	39
<i>Tabela 3. Dados de elementos maiores e traços para amostras da bacia de rejeitos do Kalunga, (Óxidos em % de peso) (Fonte: Autor).</i>	53
<i>Tabela 4. Variação do tamanho do cristalito em relação ao tempo de exposição.</i>	68
<i>Tabela 5. Chemical analysis of Mn residues by XRF.</i>	76

LISTA DE ABREVEATURAS

DRX – Difração de raios-X

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MET - Microscopia eletrônica de transmissão

FT-IR - Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

TG – Termogravimetria

IUPAC - *International Union of Pure and Applied Chemistry*

IV - Infravermelho

OL – Camada octaédrica

cm⁻¹ - Unidade para medidas em centímetros elevado a menos um

dhkl - Distância Interplanar entre dois planos de índice Miller - h,k,l

JCPDS - Sigla para "*Joint Committee on Powder diffraction standarts*"

2 θ - Unidade de medida para referenciar o dobro do ângulo de difração de planos cristalinos em uma análise de raios x

Γ - Sigla de representação para o Irredutível

OMS-2 (octahedral molecular sieves)

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	5
RESUMO	7
ABSTRACT	8
LISTA DE FIGURAS	9
LISTA DE TABELAS	10
LISTA DE ABREVEATURAS	11
SUMÁRIO	12
1. INTRODUÇÃO	14
2. OBJETIVOS	16
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1. ÓXIDOS DE MANGANÊS – VISÃO GERAL.....	17
3.3 ÓXIDOS DE Mn - Estruturas em camada.....	22
A escolha do procedimento adequado para a síntese da birnessita é de suma importância quando levado em consideração a economia de recursos e tempo. Vários foram os procedimentos adotados ao longo do tempo para esta síntese, onde geralmente foram utilizados cátions alcalinos ou alcalinos terrosos para inserção interlamelar (K, Na e Li).	25
b) Buserita.....	25
3.4 ÓXIDOS DE Mn - Estruturas em túnel.....	26
b) Nsutita	27
c) Hollandita (OMS-2).....	28
d) Romanechita.....	30
e) Todorokita	31
f) Estrutura LiMnO_2	34
3.4 REJEITOS DA MINERAÇÃO DO Mn	35
4 MATERIAL E MÉTODOS	41
4.1 REJEITOS DA MINERACAO DE Mn AMAZONIA.....	41
4.2 PROCESSO DE TRANSFORMAÇÃO DOS REJEITOS EM PRODUTOS DE VALOR AGREGADO.	41
a) Síntese da Birnessita (Na-OL-1) por tratamento hidrotermal.	41
b) Síntese da Buserita (Mg-OL-2) por troca iônica.....	42
c) Síntese de OMS-2.....	43
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS SÓLIDOS	44

a) Difração de raios X (DRX).....	44
b) Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	45
c) Espectroscopia Raman.....	46
d) Análise Termogravimétrica.....	47
e) Microscopia Eletrônica de Varredura.....	48
f) Microscopia Eletrônica de Transmissão com alta resolução (HR-TEM)	49
g) Espectrometria de Fluorescência de raios X	50
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	51
5.1 MATERIAL DE PARTIDA: REJEITOS DE Mn DA BARRAGEM DO KALUNGA.	51
5.2 TRANSFORMAÇÃO DOS REJEITOS EM MATERIAL LAMELAR COM ESTRUTURA Na-OL-1.	57
5.3 SÍNTESE DE Mg-OL-2 E SUA CONVERSÃO EM PENEIRA MOLECULAR OMS- 2.	64
5.4 TRANSFORMAÇÃO DOS REJEITOS DE Mn EM LiMnO ₂	72
6. CONCLUSÕES.....	81
7. REFERÊNCIAS.....	82

1. INTRODUÇÃO

Muito se fala sobre rejeitos da mineração e as problemáticas que se acarretam. A gestão e manejo de barragens de rejeitos, e dos próprios resíduos, tem sido um motivo de preocupação constante no mundo, nos últimos anos, em virtude da ocorrência de acidentes com consequências catastróficas, que têm resultado em elevado um número de mortes, perdas econômicas substanciais e graves impactos ambientais. Acidentes em barragens de rejeitos continuam insistentemente a ocorrer com frequência de pelo menos 1 acidente grave por ano (ANDRADE e JUNIOR, 2013). Situações como o acidente em Mariana (MG) mostram o potencial destrutivo que uma barragem de rejeitos pode possuir, mas não somente no estado de Minas encontramos situações críticas como essas, aqui mesmo em nossa região Amazônica encontramos situações que podem ser consideradas críticas e que ainda podem ser contornadas. Mesmo diante desse fato, poucos são os estudos na área do reaproveitamento desses rejeitos, para assim haver uma mudança significativa desse quadro. Alguns trabalhos sobre caracterização de rejeitos estão ganhando espaço em meio a pesquisas acadêmicas e da própria indústria, trabalhos sobre conversão de rejeitos gerados pela mineração, são um grande avanço científico e tecnológico, e que também auxilia a redução de barragens das frentes de lavras do mineral, também resultando na redução de impactos ambientais (ANDRADE e JÚNIOR, 2013; MENDES e OLIVEIRA, 1982).

Alguns rejeitos da Amazônia vêm sendo investigados para a sua aplicação em produtos de valor agregado. Como por exemplo, trabalhos orientados por pesquisadores como o Dr. José Augusto Martins Correa e o Dr. Romulo Simões Angélica, do instituto de geologia da UFPA, que trabalharam com a síntese de HDLS a partir de rejeitos da mineração de cobre, Mina do Sossego PA (SILVA *et al*, 2018), ou a síntese de sodalita a partir do rejeito de caulim da Amazônia (MAIA *et al*, 2015), assim como a Caracterização de resíduos sólidos da Barragem de Rejeitos da Mina do Sossego (NASCIMENTO *et al*, 2014) e Síntese hidrotermal de sodalita básica a partir de um rejeito de caulim termicamente ativado (PAZ *et al*, 2010), entre outros. Esses trabalhos desenvolvidos mostram um crescimento do interesse dos pesquisadores em dar um destino eficaz aos rejeitos gerados por atividades industriais já há alguns anos.

Em relação aos rejeitos de Mn da Amazônia provenientes da atividade de mineração, Figueira et al. (2013) investigaram esses subprodutos gerados na atual barragem do Azul (Província Mineral de Carajás, PA), onde concluiu que a tratativa desses rejeitos podem gerar um interessante material de partida, com baixo custo para a sua produção, e obtendo óxidos de Mn com estrutura tipo K-birnessita, que possuem uma excelente propriedade térmica. Tais pesquisas mostram que é possível reutilizar tais resíduos, dando destinos tecnologicamente viáveis, e com isso reduzindo a geração de impactos ambientais.

Óxidos de Mn constituem um interessante e promissor grupo de materiais com destacada aplicação em áreas estratégicas como química ambiental, troca iônica, adsorção, catalise, pilhas, baterias, sensores, fotocatalise, dentre outros (RZIHA *et al.*, 1997; FENG *et al.*, 1998). Isto ocorre, porque eles podem ser obtidos com estruturas em túnel, camada e espinélio, que em razão da mista valência do Mn (2+, 3+ e 4+) geram propriedades específicas tais como: química superficial, estabilidade térmica, troca catiônica, sítios ácidos e bases, redox, entre outros (FENG, 1996).

É observado na literatura que há uma permanente busca no desenvolvimento de processos para obtenção destes óxidos de Mn, uma vez que eles podem gerar materiais com propriedades físico-químicas exclusivas, como aquelas já reportadas anteriormente. Nestas rotas de síntese, a maioria são reportadas com o emprego de reagentes comerciais de sais de Mn (cloretos, sulfatos, permanganatos, nitratos, hidróxidos) e são raros os trabalhos que utilizam o reaproveitamento de rejeitos industriais como base de estudos.

Neste trabalho é apresentado pela primeira vez um estudo de caracterização química e mineralógica de rejeitos da antiga barragem do Kalunga (Província Mineral de Carajás, PA), desativada desde 1997, para o seu emprego como matéria prima na produção de materiais de óxidos de manganês com estrutura lamelar, túnel (peneira molecular) e LiMnO_2 (conhecido por sua importância em pilhas e baterias).

2. OBJETIVOS

2.1 GERAL

Desenvolver um estudo pioneiro de caracterização de rejeitos de Mn da Amazônia e avaliar o seu emprego como matéria prima de baixo custo para a obtenção de óxidos de Mn de importância tecnológica.

2.2 ESPECÍFICO

- a) Caracterizar quimicamente e mineralógicamente os rejeitos da Barragem do Kalunga localizada na Província Mineral de Carajás (desativada desde 1997) por fluorescência de raios-X, difração de raios-X e espectroscopia de infravermelho.
- b) Caracterizar as propriedades morfológica e térmicas dos rejeitos por microscopia eletrônica de varredura e TG-DTA.
- c) Transformar os rejeitos em materiais com estruturas em camada (Na-OL-1 e Mg-OL-2) e túnel (OMS-2).
- d) Transformar os rejeitos em um espinélio tipo LiMnO_2 .

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. ÓXIDOS DE MANGANÊS – VISÃO GERAL

O manganês é um metal de transição de extrema importância tecnológica e econômica, em função de ser um elemento muito abundante na natureza e possuir características específicas que facilitam sua utilização em diversas áreas. Uma dessas características apresentada pelo manganês é ser um elemento de fácil combinação com outras estruturas, como o oxigênio e o enxofre. Assim, este elemento é normalmente encontrado na natureza no formato de compostos como hidróxidos, sulfetos, silicatos, carbonetos e principalmente como óxidos, a forma mais comum de ser encontrada (HOLLEMAN *et al*, 1985; HAROLD e TAYLOR, 1994).

Os óxidos de manganês possuem uma proveniência natural de ambientes como depósitos minerais de Mn, sedimentos, nódulos de fundo oceânico, verniz do deserto e alguns tipos de solos (Figura 1). A origem do oxido de manganês, tipo de composição de solo e intemperismos sofrido, influencia diretamente na composição química desse material “*in natura*”, tornando-o pouco uniforme e irreprodutível na sua íntegra, sendo a obtenção das estruturas por via sintética mais vantajosa (POST, 1999; PAN, *et al.*, 2015).

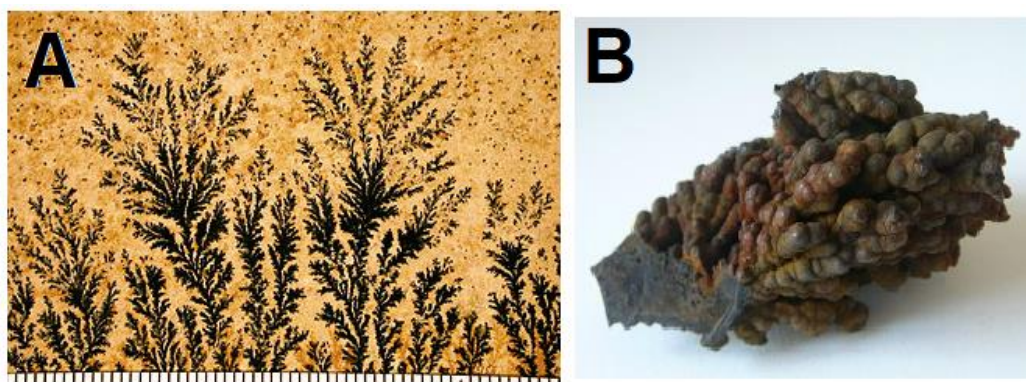


Figura 1. (A) Dentritos de Óxidos de Manganês sobre o calcário em Solnhofen, Alemanha (espécie pseudofóssil); (B) Nódulo oceânico de Pirolusita. (DNPM, 1988)

As maiores reservas mundiais do mineral estão localizadas principalmente na África do Sul, seguida de Ucrânia, Gabão, Índia, Austrália e China (Vale, 2017). O Brasil também participa desse ranking com grandes reservas, onde em 2013 se encontrava 5º lugar no ranking de produção mundial segundo dados Mineral Commodity Summaries, USGS, 2014, já em 2017 foi considerado o 4º produtor mundial sendo registrado até o mês de agosto uma arrecadação de US\$ 221,9 milhões com a exportação do minério (Vale, 2017). As principais jazidas do Brasil estão localizadas em Minas Gerais, Mato Grosso do Sul e no Pará, especificamente nos depósitos do Azul, na Província Mineral de Carajás (ROCHA e AFONSO, 2012; Vale, 2017).

É inegável a importância dos óxidos de manganês e sua aplicação é fundamental para indústria, principalmente no segmento metalúrgico. Cerca de 85% do material extraído das reservas é destinado para fabricação de ligas metálicas. Alguns tipos de aços, ou ferromanganês, chegam a utilizar um teor de 30 a 80% do manganês em suas ligas para melhorar e aumentar a resistência do material (LUZ e LIMA, 2005). Como exemplo o Hadfield, que é um metal produzido com 13% de Mn e 1,25% de C, o que gera uma ótima resistência ao choque e à abrasão, sendo esse material específico para na fabricação das partes móveis de equipamentos pesados como escavadeiras e britadeiras (AVERY, 2004).

Outras formas de utilizações desses produtos naturais podem ser encontradas em outros seguimentos industriais, tais como: tintas, baterias e pilhas, indústria do petróleo com aplicação nos combustíveis, indústria química, biosensores, nanobiotecnologia, adsorventes, como catodos em células alcalinas, supercapacitores, como catalisadores, aplicação como peneiras moleculares, entre outros (DELL, 2000; YEOMAN, 2010 e REIDIES, 2002; SUN, et al., 2012). A utilização de estruturas de óxidos de manganês para essas finalidades é uma estratégia que traz melhorias como baixo custo, redução da toxicidade, e menor impacto ambiental (BALACHANDRAN, *et al.*, 2003; BOYTSOVA, *et al.*, 2015; KOROTKOV, *et al.*, 2015).

Uma das maiores habilidades dos óxidos de manganês é a capacidade de intercalar moléculas neutras ou espécies quimicamente carregadas em seus espaços interlamelares, tornando esta estrutura altamente adsorvente (Al ATTAR e DYER, 2002). Essa capacidade em agregar à sua estrutura, cátions (e até ânions) de outros elementos é o que tem permitido obter uma variedade de espécies de nanomateriais para as mais diversas aplicações, como catálise heterogênea, remediação de

resíduos tóxicos e tecnologia de baterias recarregáveis (RZIHA, et al., 1997; AUERBACH, et al., 2004; KIJIMA, 2011).

Os óxidos de manganês possuem uma estrutura composta de ligações entre as arestas de blocos octaédricos de MnO_6 , dando origem a uma grande variedade de arranjos estruturais, como as estruturas em formato de camadas (lamelas) e as estruturas em formatos de canais unidimensionais (túneis), possuindo estes vários tamanhos, que podem ser ocupados por moléculas de água e outros cátions (Figura 2) (POST e VEBLEN, 1990; POST, 1999).

As estruturas de óxidos de manganês em camadas, ou lamelares, consistem em um empilhamento de camadas ou folhas unidas através do compartilhamento de suas extremidades, dos blocos de MnO_6 , com cátions (normalmente mono e bivalente) e moléculas de água entre camadas (POST, 1999). Já no caso das estruturas no formato de canais unidimensionais (túneis), ou peneiras moleculares, são formadas por cadeias simples, duplas ou triplas, também sendo compartilhada pelos seus vértices MnO_6 produzindo um esqueleto com seções transversais, quadrados ou retangulares, onde esses tuneis são parcialmente preenchidos com moléculas de água e cátions (POST e VEBLEN, 1990).

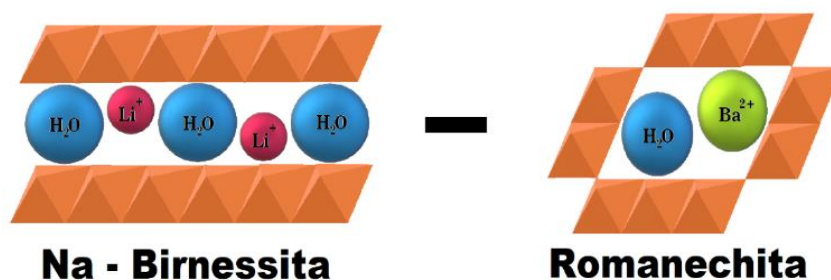


Figura 2. Exemplos de estrutura em camada (lamela) e estrutura de canal unidimensional (túnel), respectivamente. (Fonte: autor)

As rotas de obtenção de túneis, a partir das estruturas lamelares de óxidos de manganês dependem da composição de cada estrutura. Os fatores para alteração das estruturas podem ser, a variação de temperatura, pressão ou acidez, também podendo ter influencia o processo utilizado, como por exemplo os métodos sol-gel, método hidrotermal, precipitação forçada, entre outros (FIGUEIRA, 2008).

Na literatura, encontra-se a ocorrência em média de 40 tipos diferentes de óxidos de manganês, com grande variação na composição química (XIA, 1999). Tais compostos possuem estruturas, fórmulas e sistema cristalino diferentes para cada composto. Na tabela 1 é possível citar uma relação de alguns minerais de Mn, a descrição do tipo de estrutura, sua fórmula, o sistema cristalino ao qual pertence e o percentual de Mn contido no mineral.

Tabela 1. Minerais de manganês e teor de Mn.

Mineral	Estrutura	Fórmula APROXIMADA	Sistema Cristalina	% Típico de Mn
Brinessite	Lamelar d ≈ 7 Å	$(\text{Na}_{0,3}\text{Ca}_{0,1}\text{K}_{0,1})(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{3+})_2\text{O}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	Hexagonal	--
Buserita	Lamelar d ≈ 10 Å	$\text{R}_y\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (R=íons de metais divalentes)	Hexagonal	--
Manganita	Túnel	$\gamma\text{-MnOOH}$	Monoclínico	62,5
Nsutita	Túnel 1x1 / 1x2	$\text{Mn}_{1-x}^{4+}\text{Mn}_x^{2+}\text{O}_{2-2x}(\text{OH})_{2x}$	Hexagonal	62,9
Hollandita	Túnel 2x2	$\text{MnO}_2 \cdot 0,3\text{H}_2\text{O}$	Monoclínico	42,5
Romanechita	Túnel 2x3	$(\text{Ba}, \text{Mn}^{2+})_3(\text{O}, \text{OH})_6\text{Mn}_{18}\text{O}_{16}$	Monoclínico	45 – 60
Todorokita	Túnel 3x3	$(\text{R})[\text{Mn}_6]\text{O}_{18}x\text{H}_2\text{O}^*$ (R = íons metálicos divalentes e K, Na)	Monoclínico	Varia com hidratação

* (), [], □ e A representam sítios intralamelares.

Fonte: (FENG; KANO; OOI, 1999)

3.2 OBTENÇÃO DE ESTRUTURAS DE ÓXIDOS DE MANGANÊS

Utilizar técnicas de sínteses em laboratório são, muitas vezes, a melhor forma para se obter estruturas, como as de óxidos de manganês puros. A formação natural dessas estruturas também não é um meio viável em detrimento ao longo período de tempo para sua obtenção. Tendo em vista essas variantes, muitos estudiosos desenvolveram técnicas para se obter as estruturas desejadas.

Um desses processos utilizados para obtenção de estruturas de óxidos de manganês é o processo hidrotermal, que é uma técnica considerada solvotérmica, onde se realizam reações químicas em solventes contidos em um recipiente selado (reator de síntese química) onde a temperatura dos solventes pode ser elevada para alcançar seus pontos críticos, através do aquecimento simultâneo com pressões autógenas que resultam na sintetização de compostos mistos como a melhora da homogeneidade e alta cristalinidade (nucleação e crescimento do cristal) (REED, 1995; LI, et al., 2015).

O tratamento hidrotermal é muito utilizado na síntese de óxidos metálicos, pois é fator de alterações nos principais parâmetros de síntese (PH, concentração do precursor, entre outros), podem também causar substanciais mudanças na morfologia, tamanho, constituição química, entre outras propriedades das nanoestruturas sintetizadas (MOURÃO, et al., 2009). Podem ser dois os procedimentos para executar esta técnica, sendo o método solvotérmico / hidrotermal, que é assistido por micro-ondas (SABADINI, et al., 2001) ou o método mais utilizado que é o convencional em que o material é preparado em temperaturas que variam de 120°C a 250°C e submetido a pressão, em reator, com tempo de permanência variado, que podem ser horas ou dias (LONGO e VARELA, 2007).

Abaixo elencamos algumas estruturas e seu detalhamento para compreensão e diferenciação de cada tipo de óxidos de manganês.

3.3 ÓXIDOS DE Mn - Estruturas em camada

a) Birnessita

Dentre os minerais de óxidos de manganês, a birnessita é a estrutura mais comum, que pode ser encontrada nos solos, sedimentos, nódulos e depósitos de manganês. Sua descoberta se deu na cidade de Birness, Aberdeesshire, na Escócia (1956), no qual foi descrita pela primeira vez dentre uma grande variedade de configurações geológicas (SITE: <http://www.sciencedaily.com/releases>). O óxido de manganês do tipo birnessita, pertence ao grupo espacial ortorrômbico (Pmnm) ou monoclinica (C2/m), possuem uma distância interlamelar basal $d_{001} \approx 7\text{Å}$. Esta distância pode aumentar quando cátions como Na^+ são trocados por cátions hidratados, como Mg, Ni, Co, entre outros, durante o processo de síntese, podendo a distância interlamelar basal chegar a 10Å , assim como também pode ser reduzido para até 5Å quando passa por tratamento hidrotermal. Os cátions mais comuns utilizados para intercalação interlamelar na birnessita são: Na^+ , K^+ , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} e Zn^{2+} (GOLDEN, et al., 1987; DRITS, et al., 1997).

Nota-se que as lamelas são separadas por moléculas e íons de metais alcalinos, onde estes íons podem ser extraídos ou inseridos através do uso de fases aquosas ou orgânicas (KUTZ, 2003). Segundo FENG (1995), existem dois tipos de sítios para os cátions metálicos interlamelares, primeiro o sítio A, localizado entre as moléculas de água presentes na região interlamelar, e um sítio B, localizado acima e abaixo dos vazios das moléculas de água entre as folhas MnO_6 (Figura 3). Cátions com raio iônico grande como Ba^{2+} , Rb^+ , Cs^+ , K^+ podem ficar localizados no sítio A, enquanto cátions de raio iônico pequeno como Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} ficariam localizados no sítio B (FENG et al, 1999).

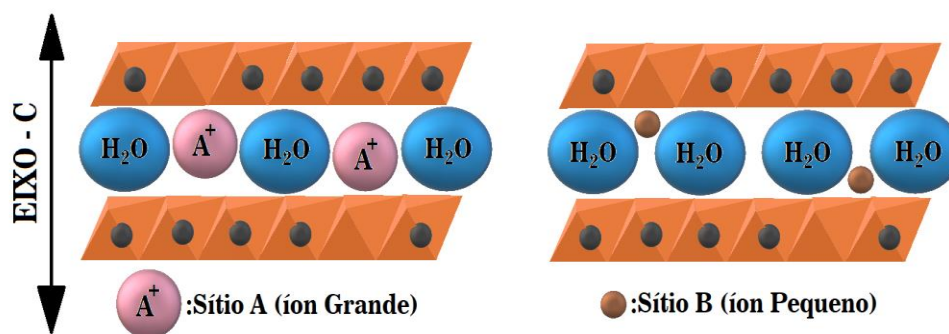


Figura 3. Representação esquemática de sítios de adsorção e íons metálicos na região interlamelar de birnessita ao longo do eixo b. (Modificado de FENG et al, 1995)

Em função de seu baixo grau de cristalinidade e mistura com outras fases de óxidos de Mn, oxi-hidróxidos de alumínio e ferro, este mineral costuma ser obtido em laboratório, tanto para estudos cristalográficos de sua estrutura, quanto para aplicações. Dentre as sínteses mais comuns, pode-se descrever aquelas em rotas hidrotermais, troca iônica, substituição isomórfica, método sol-gel e reações de estado sólido a altas temperaturas (AUERBACH *et al.*, 2004; FIGUEIRA *et al.*, 2013). A escolha da melhor técnica é de suma importância em decorrência do objetivo da pesquisa, e principalmente de qual produto final está sendo almejado.

Alguns autores, há algum tempo vem desenvolvendo rotas para o preparo da birnessita sintética, também conhecida como OL-1 (*octahedral layer*). Estes materiais em sua grande maioria são obtidos utilizando reagentes de sais comerciais de Mn como óxidos, cloretos, permanganatos e sulfatos, sendo que a síntese a partir de fontes naturais (minérios, mineral, rejeitos de Mn) menos conhecida. Uma das rotas mais tradicionais foi reportada por Cornel e Giovanolli (1988), que utilizou a preparação do composto lamelar (com cátions K^+) feita diretamente pela reação entre Mn_3O_4 e KOH (1 a 10 mol. L^{-1}) durante 600h.

Seguindo os métodos citamos o método sol-gel, descrito por Ching et al. (1997), que utiliza diferentes tipos de açúcares ou polialcools como agentes redutores. Outro importante método utilizado ao longo do tempo foi o de Stáli, citado por Yang e Wang (2002), cuja a rota de síntese é feita através da redução do permanganato ou através da oxidação de pirocroita ($Mn(OH)_2$) com diferentes agentes redutores ou oxidantes. Na sequência veio o método citado por Ma et al (2004), cujo a síntese de Na-birnessita se dá através da reação hidrotermal de MnO_3 com solução de $NaOH$ (10 mol. L^{-1}) durante 72h. Mais recentemente, Figueira et al. (2013), fizeram uma

adaptação da técnica de Ma em 2004, em que a síntese foi feita através do emprego de rejeitos e minérios de Mn da Amazônia como material de partida de baixo custo.

Dentre as diversas aplicações deste produto lamelar, destaca-se aquela em química ambiental na adsorção seletiva de metais tóxicos (Ni^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{2+} , Cu^{2+}), radioativos (U^{6+} , Np^{5+} , Pu^{4+}), poluentes orgânicos (ácido diclorofenoxiacético); catalisadores; pilhas e baterias (birnessita de lítio), assim como matriz para a obtenção de várias estruturas em espinélio, túneis e sanduíche de óxidos de Mn (Figura 4) (BACH et al 1990, CHING, 1995; KURTS, 2003; PAN et al., 2015).

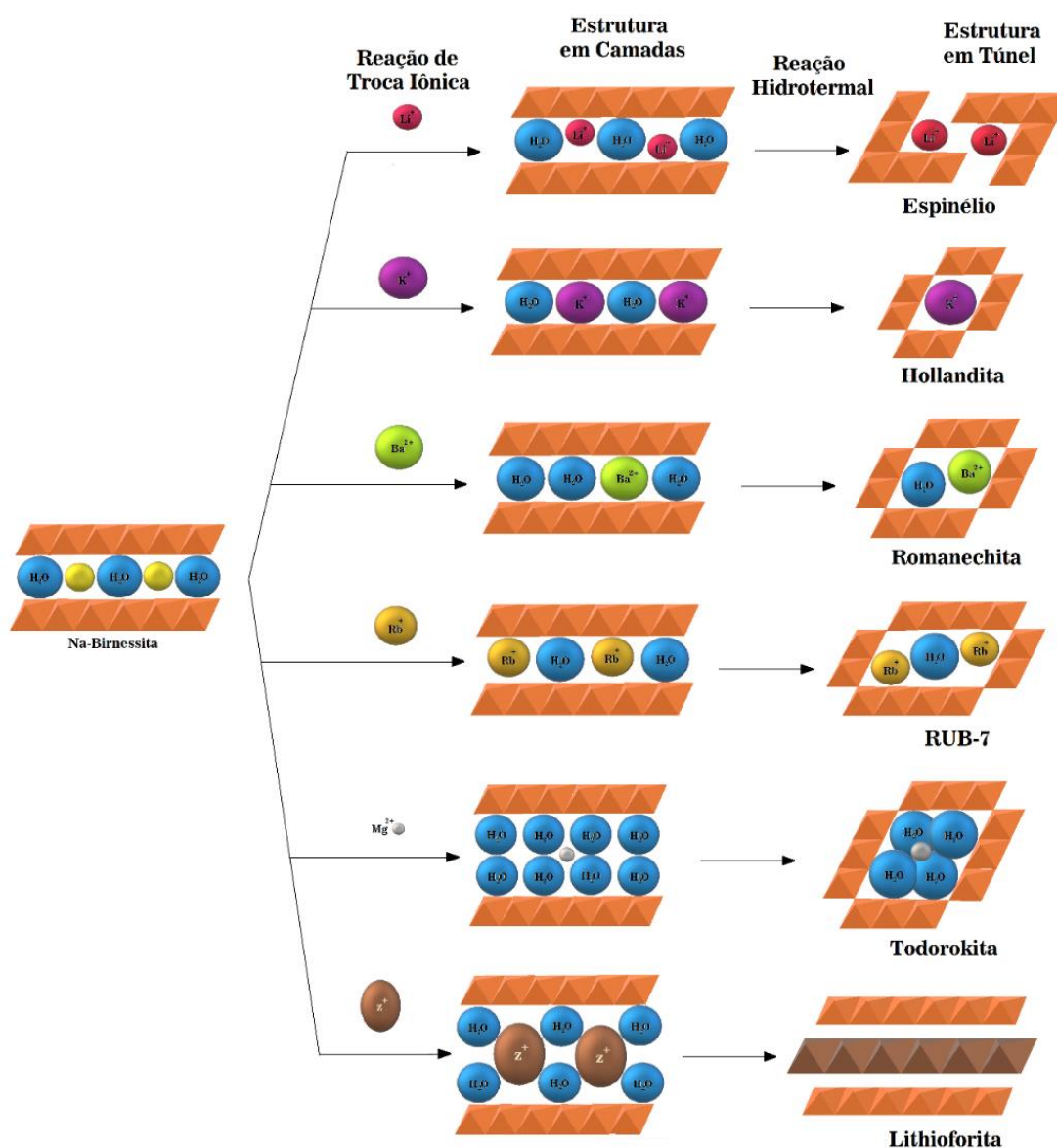


Figura 4. Reações de transformações de oxido de manganês tipo birnessita para estruturas em túnel ou sanduíche. (Modificado de FENG et al, 1999)

A escolha do procedimento adequado para a síntese da birnessita é de suma importância quando levado em consideração a economia de recursos e tempo. Vários foram os procedimentos adotados ao longo do tempo para esta síntese, onde geralmente foram utilizados cátions alcalinos ou alcalinos terrosos para inserção interlamelar (K, Na e Li).

b) Buserita

A buserita é uma matriz lamelar que geralmente é encontrada em regiões de grande profundidade como em nódulos marinhos, assim como em algumas regiões com solos áridos (CHING et al, 1995; LUO, 1997). A estrutura da buserita é constituída por unidades octaédricas de MnO_6 interligadas pelas suas arestas e vértices (OUTUBO, 2003). Para obtenção dessa estrutura CHOI et al., em 2004 trabalho uma birnessita através de precipitação e utilizou troca iônica, saturando com cloretos (Ca^{2+} , Mg^{2+} e Zn^{2+}) para obtenção da buserita, já SUN, et al., 2012., utilizou a técnica da dopagem da birnessita sódica com $MgCl_2$.

Para estruturas lamelares é observado que a atração entre as camadas, ou lamelas, se dá através da eletroneutralidade, o que acontece devido ao preenchimento do espaço interlamelar feito por cátions que são os responsáveis pela atração eletrostática das camadas (OUTUBO, 2003). A distância entre as camadas, “d”, para a estrutura tipo buserita é de aproximadamente 10Å , o que difere da estrutura birnessita que é de 7Å (Figura 5), isso é devido a presença de uma dupla camada de moléculas de água no espaço interlamelar da buserita, também podendo haver presença de cátions hidratados de Mg^{2+} (LUO et al., 1998). Tanto a birnessita quanto a buserita possuem estruturas estáveis, podendo estas serem convertidas em estruturas tipo canais unidimensionais, ou peneiras moleculares, como a todorokita ou a hollandita, isso através de rotas térmicas ou hidrotermais (SHEN et al., 2004), isso torna esse material muito atrativo para alguns seguimentos da indústria.

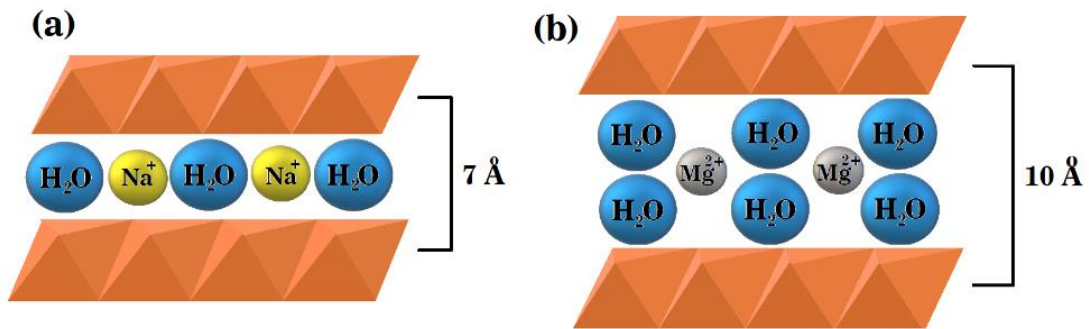


Figura 5. Representação de óxidos de manganês com estrutura lamelar: (a) Na-Birnessita e (b) Mg-Buserita (Modificado de LUO *et al*, 1990 e CHEN, 2002)

3.4 ÓXIDOS DE Mn - Estruturas em túnel

a) Manganita

A manganita segue o padrão das outras estruturas de óxidos de manganês com compostos octaédricos de $Mn^{3+}(O,OH)_6$ que são compartilhados pelos seus vértices, porém essa estrutura é um túnel que possui um dimensionamento de 1 x 1. O posicionamento das microestruturas octaédricas está distorcida, o que causa o efeito Jahn Teller dos cátions de Mg^{3+} , assim esta estrutura se diferencia da Pirolusita (Figura 6) (FIGUEIRA, *et al.*, 2008).

Há variações para a estrutura de manganita como α - $MnOOH$ (Groutita) e β - $MnOOH$ (Feitknechitita) que também são compostas por $Mn^{3+}O_6$, porém a Groutita possui dimensionamento de 2 x 1 e a Feitknechitita é lamelar. Dos três tipos de configurações a manganita é a mais comum e mais estável, a obtenção desse matéria “in natura” se dá no formato de partículas coloidais em depósitos hidrotermais, rios e lagos e em sua maioria, quando associada a outros minerais de manganês, esta estrutura se torna um excelente oxidante, podendo agir como agente redutor (VARENTSOV *et al.*, 1980; LIND *et al.*, 1988; POST *et al.*, 1999; SUIB *et al.*, 2007).

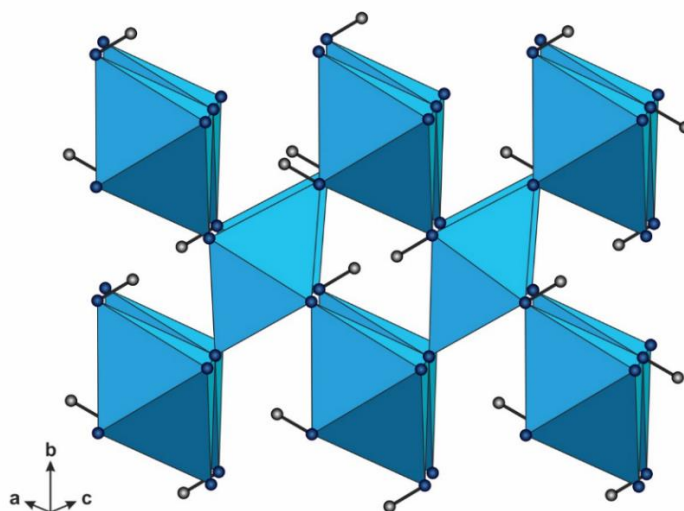


Figura 6. estrutura octaédrica da Manganita (Fonte: RAMSTEDT, et al., 2005)

A obtenção deste material é citada na literatura por vários autores, e para se chegar a ele faz-se necessária uma reação com surfactante catiônico brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) aquecidos em autoclave, onde a oxidação do Mn^{2+} se dará em meio básico, com tratamento hidrotermal com $KMnO_4$ utilizando agentes redutores como $(NH_4)_2SO_4$ e etanol (SUN *et al.*, 2002; ZHANG *et al.*, 2005; ZHANG *et al.*, 2006; HU *et al.*, 2008).

b) Nsutita

A estrutura Nsutita é proveniente de um intercrescimento de pirolusita e ramsdellita, e é considerada desordenada em sua estrutura devido a uma parte possuir característica da Pirolusita e outra parte ter características de Ramsdellita, possuindo configuração variante de 1×1 e 1×2 (WOFF, 1959). Cristalizado no sistema hexagonal este mineral tem grupo espacial P e fórmula unitária $Mn_{1-x}O_2 \cdot 2x(OH)_2$ ($x = 0,06 - 0,07$) (FAULRING, 1965). Este óxido de manganês é considerado com defeitos de empilhamento, havendo deslocamentos, defeitos lineares, túneis multi-dimensionais e outros vazios irregulares. A água estrutural, assim como as impurezas iônicas podem ser acomodadas nestes defeitos estruturais (POST, 1999).

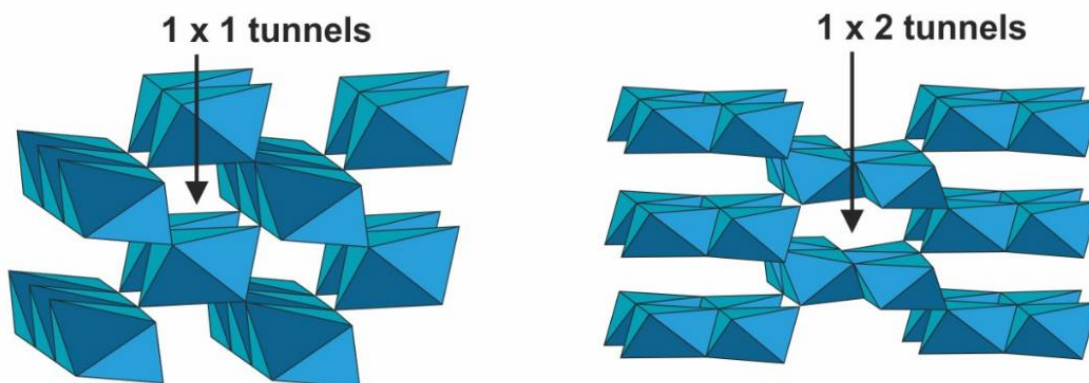


Figura 7. Ilustração de Nsutita (Fonte: JULIEN *et al.*, 2002).

Vários trabalhos foram publicados relacionados ao desenvolvimento de métodos para obtenção de Nasutita, com destaque para os seguintes: a) oxidação em fase líquida entre $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ e MnSO_4 sob tratamento térmico (LI e WANG, 2003); b) oxidação de MnCO_3 a 500°C sob fluxo de oxigênio (LAMAITA *et al.*, 2005); c) tratamento hidrotermal entre os reagentes MnSO_4 , H_2SO_4 e $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ a 120°C com pH neutro (LI *et al.*, 2006a); d) tratamento hidrotermal de MnSO_4 com NaBrO_3 por 16h a 120°C (XIE *et al.*, 2009); e) reação entre MnSO_4 , KMnO_4 e H_2SO_4 a temperatura ambiente por 17h (FU *et al.*; 2009). A Nsutita possui uma síntese típica via oxidação eletroquímica de soluções ácidas de MnSO_4 e por decomposição térmica de MnCO_3 (Rodocrosita) (LIN *et al.*, 2007; ZHAO *et al.*, 2008).

c) Hollandita (OMS-2)

A hollandita pertence a um grupo que possui um grande número de minerais com estrutura em túnel formada a partir de ligações entre blocos octaédricos ligados entre si pelos seus vértices. Comumente a hollandita recebe a nomenclatura de OMS-2. Esta estrutura possui fórmula teórica de $\text{A}_x\text{B}_8\text{O}_{16}$ ($0 \leq x \leq 2$), em que A representa os túneis parcialmente preenchidos por cátions mono e divalentes (K^+ , Na^+ , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Sr^{2+}), enquanto B corresponde a os sítios octaédricos onde podem estar presentes os cátions Cr^{3+} , Fe^{3+} , V^{3+} , Mn^{4+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , (POST, *et al.*, 1986; PASERO, *et al.*, 2005).

Esta estrutura possui cátions Mn^{4+} nos octaedros em um arranjo 2 x 2, com adicionais substituições desta espécie por Mn^{3+} , Si^{4+} , Ti^{4+} e Al^{3+} que é uma característica para um possível déficit de carga na estrutura, que é compensada pela presença de cátions mono e divalentes (Figura 8), como ocorrem com os minerais de hollandita (bário), criptomelana (potássio), coronadita (chumbo), manjiroita (sódio) e estrônciomelana (estrôncio) (BURNS e BURNS, 1979; MEISSER *et al.*, 1999).

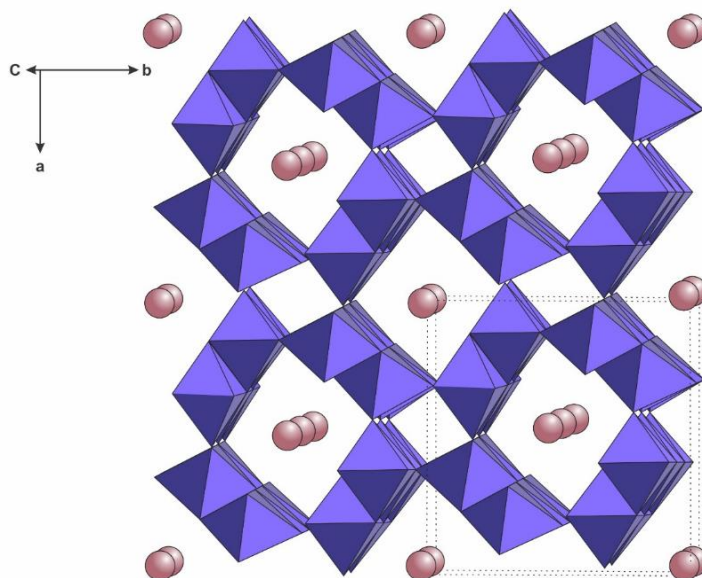


Figura 8. Ilustração da hollandita. (Fonte: KIJIMA *et al.*, 2005).

Uma característica da hollandita em meio natural, é a sua capacidade em oxidar íons Co^{2+} , Cr^{3+} , As^{3+} para Co^{3+} , Cr^{6+} , As^+ , e influenciar na mobilidade e toxicidade destes elementos em solos, sedimentos, depósitos marinhos e terrestres, o que torna este óxido de manganês importante na geoquímica de metais e não metais (HILLEL, 2004; WEBB *et al.*, 2005).

Em decorrência das características físico-químicas dos minerais do grupo da hollandita, vários estudos e diversas técnicas de síntese vêm sendo desenvolvidas com o intuito de obter peneiras moleculares, OMS-2 (octahedral molecular sieves), que mantenham uma alta estabilidade térmica e propriedades especiais de troca iônica, sorção e redox (BRORCK *et al.*, 1998; FENG *et al.*, 1999). O método de síntese mais relatado para obtenção dessa estrutura é o tratamento hidrotermal em meio ácido, onde foram obtidos Na-OMS-2, K-OMS-2, Ba-OMS-2, V-OMS-2. Dentre outros (SUIB *et al.*, 1997; SUIB *et al.*, 2006; SUN *et al.*, 2011).

d) Romanechita

Óxidos de manganês tipo romanechita, repetem a estrutura construída de duplas e triplas cadeias de octaedros MnO_6 compartilhados pelos seus vértices e interligados formando largos tuneis com seções transversais retangulares de medidas 2 x 3 (Figura 9). Tal estrutura possui no interior de seus tuneis cátions de Ba^{2+} e moléculas de água na proporção 1:2. A ocorrência no meio ambiente da estrutura Romanechita é avistada tipicamente como massas bitrioidal em zonas oxidadas de depósitos ricos em Mn (POST, 1999; RZIHA, 1997).

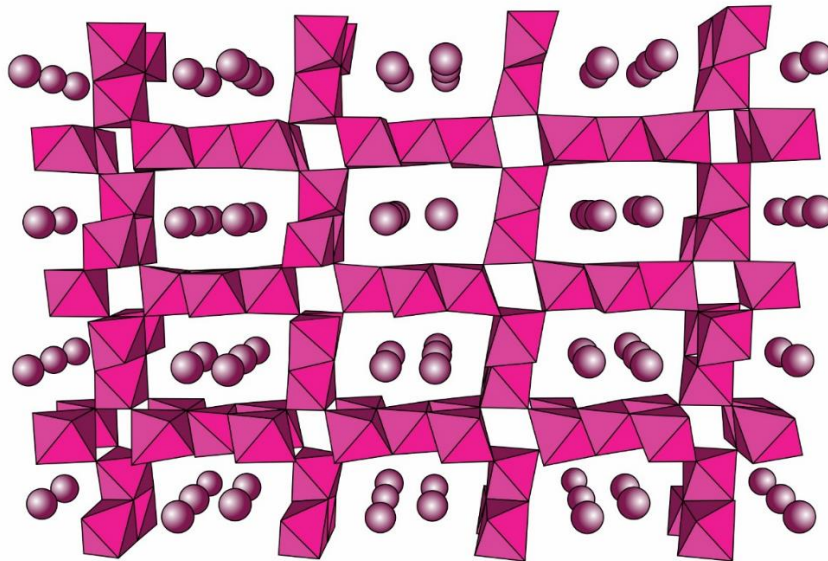


Figura 9. Ilustração da estrutura da Romanechita. (Fonte: HU e DOEFF, 2004).

Este é um material de difícil obtenção por vias sintéticas, poucas são as referências de obtenção desse tipo de estrutura com sistema cristalino monoclinico. A rota mais conhecida e abordada por TSUDA (2004), é o tratamento hidrotermal de Ba-birnessita com $BaCl_2$, mesmo que haja a presença de impurezas como Mn_3O_4 .

e) Todorokita

A estrutura todorokita é um dos óxidos de manganês mais comuns a ser encontrado na natureza, como em depósitos de manganês, produtos de intemperismo de rochas de manganês e nódulos de manganês marinhos, solos e sedimentos, mas também é um dos mais reproduzidos por vias sintéticas. O primeiro registro da todorokita ocorreu em 1934, na mina de Todoroki, Japão, tal material e suas propriedades despertaram imensa curiosidade dos pesquisadores da época (CHUKHROV; GORSHKOV; SIVTSOV, 1979; SIGEL; TURNER, 1983; TURNER; BUSECK, 1981).

Este material é definido como uma estrutura que possui blocos octaédricos de MnO_6 interligados, formando largos túneis com aberturas em túnel $6,9 \times 6,9 \text{ \AA}$, estrutura microporosa 3×3 (Figura 10). Os túneis de todorokita são preenchidos com cátions metálicos e moléculas de água. No estado natural da todorokita, os cátions intersticiais são tipicamente Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Na^+ , K^+ (PETROVAY, et al., 1997; CHING, et al., 1998; JORGENSEN, 1997). Todorokitas sintéticas são predominantemente preparadas com Mg^{2+} , embora outros cátions divalentes de similar tamanho também sejam usados, tais como Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} (CHING *et al.*, 1999; KRUKOWSKA *et al.*, 1999; SUIB, 1999).

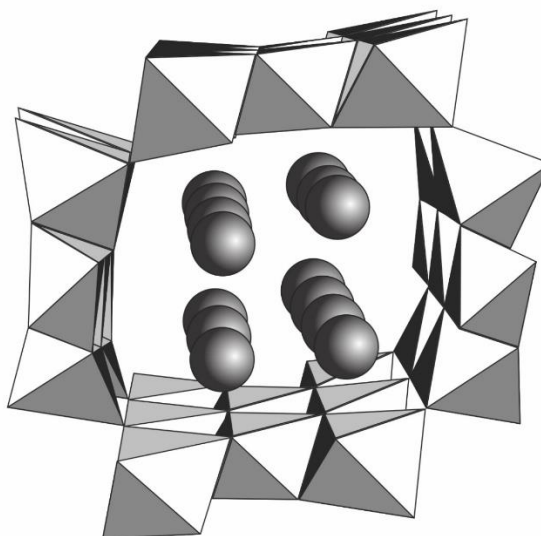


Figura 10. Ilustração da estrutura Todorokita. (Fonte: RZIHA, 1997)

Alguns tuneis largos, considerados estáveis como peneiras moleculares, possuem a interessante capacidade de intercalação e de-intercalação de Li^+ ao longo de seus retículos cristalinos com excelente reversibilidade eletroquímica e estabilidade de reciclo (DUNCAN; LEROUX; CORBEIT, 1998). Seu comportamento de troca - catiônica como nas zeólitas tem importante papel na manutenção do balanço de metais pesados em oceanos e sistemas aquáticos, além de se tornarem importantes para indústria de baterias de lítio (POST, 1999; SHEN; ZERGER; SUIB, 1993; SUN *et al.*, 2012).

As características e as propriedades estruturais acima mencionadas de todorokita expressam um foco da recente pesquisa no campo da aplicação e preparação de peneiras moleculares, materiais de eletrodo de baterias recarregáveis, e de produtos de catalises (DUNCAN; LEROUX; CORBEIT, 1998; POST, 1999; SHEN; ZERGER; SUIB, 1993; VILENO; MA; ZHOU, 1999; ZHOU; WANG; CHEN, 1998).

A obtenção dessa estrutura já foi relatada a partir do tratamento térmico da estrutura primária birnessita, pode ser saturada com K^+ ou Ba^+ (GIOVANOLI e BALMNER, 1981). Outros autores tentaram obter tal estrutura a partir de outras rotas, como GOLDEN *et al.*, (1986), que utilizaram um tratamento hidrotermal da estrutura Mg-birnessita. Outro autor foi VILENO, *et al.*, em 1998 que obteve a todorokita, a partir da troca iônica com Mg^{2+} com uma birnessita sódica, seguido de um tratamento hidrotermal em micro-ondas. A todorokita é um material de uma aplicação bem grande, pois pode agir como peneira molecular, catalisadores e material catódico para baterias recarregáveis (FENG *et al.*, 2008).

Vale ressaltar que há sempre um crescente interesse em peneiras moleculares, sendo aquelas formadas por aluminossilicatos as mais conhecidas (Figura 11). Elas são consideradas como sólidos com porosidade definida, possuem o diâmetro de seus poros similares ao tamanho de pequenas moléculas (MASCARENHAS, 2001). A medida do diâmetro de uma peneira molecular é vista em angstroms (Å) ou nanômetros (nm). Segundo notações da IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada - tradução), materiais microporosos tem diâmetros de poros menores que 2nm (20Å) e materiais macroporosos tem diâmetros de poros maiores que 50nm (500Å); a categoria dos materiais mesoporosos consequentemente situa-se entre

estas medidas, com diâmetros de poros entre 2 e 50nm (20–500Å) (ROUQUEROL *et al.*, 1994).

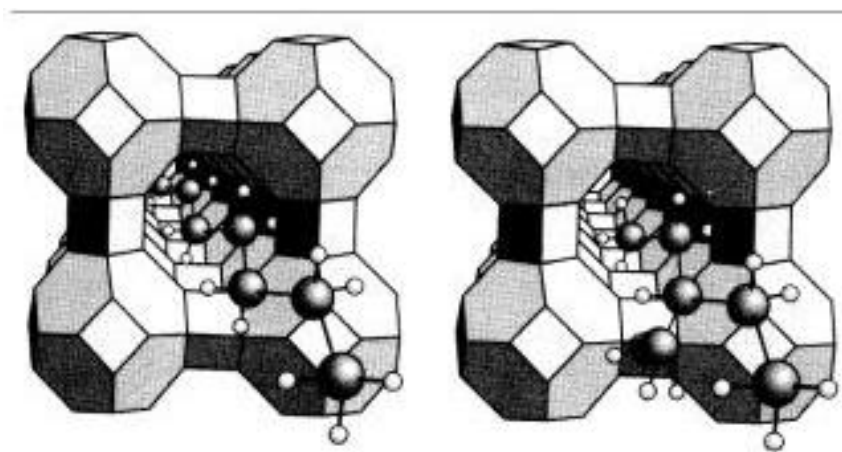


Figura 11. Zeólitas industrial, moléculas lineares absorvidas pelas zeólitas.

Uma de suas importantes propriedades está relacionada a sua alta capacidade de trocas catiônicas em seus tuneis, o que dota a estas estruturas uma alta capacidade absorção, podendo ser usadas na remoção de poluentes como metais pesados e contaminantes radioativos, ou biomoléculas utilizadas na liberação controlada de medicamentos e até como polímeros orgânicos, entre outros (PREISLER, 1980; DELL, 2000).

Os óxidos de manganês estruturados em tuneis ganharam um maior interesse dos pesquisadores devido a sua grande variedade morfológica, seu baixo custo de produção (em algumas sínteses) e principalmente as suas diversas aplicações como em cátodos de baterias de lítio, algumas aplicações magnéticas, a química verde para remoção de metais pesados (Ni^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} e Co^{2+}) e radionucleotídeos (e.g., ^{137}Cs , ^{236}Pu , ^{89}Sr , ^{241}Am), catálise heterogênea, redução de NO, oxidação de CO, hidrogenação de alquenos, entre outras utilidades que torna estruturas como essa altamente atrativas tanto na pesquisa acadêmica quanto na indústria (TAKAMATSU, 1979; MURRAY *et al.*, 1983; DYER *et al.*, 2000; DYER *et al.*, 2003; ZHAO *et al.*, 2009; YAN, 2013).

f) Estrutura LiMnO_2

O óxido de manganês com lítio (LiMnO_2) é uma estrutura ortorrômbica, que pode ser encontrada tanto no formato de tubos como no formato de espinélios (Figura 12). Estes materiais podem ser obtidos através de processos de modificação com baixa temperatura e com altas temperaturas, o que interfere de forma inversamente proporcional em suas capacidades eletroquímicas (VITINS e WEST, 1997).

Para a utilização de óxido de manganês com lítio (LiMnO_2) para finalidades eletroquímicas como em pilhas e baterias gera a necessidade de ter tal estrutura no formato de espinélios, que possuem uma fórmula geral AB_2O_4 , onde os íons oxigênio ficaram arranjados em um empacotamento cúbico compacto e os cátions A e B ocupam sítios tetraédricos e octaédricos, respectivamente (THACKERAY *et al.*, 1984; LAURINDO *et al.*, 1999). Assim, estrutura do espinélio LiMn_2O_4 é atrativa para reações de inserção e desinserção de íons lítio pois apresenta túneis tridimensionais para a difusão desses íons (THACKERAY, 1995). Esse espinélio é, comumente, obtido a partir do dióxido de manganês e de um sal (ou hidróxido) de lítio, por diferentes técnicas (XIA *et al.*, 1995).

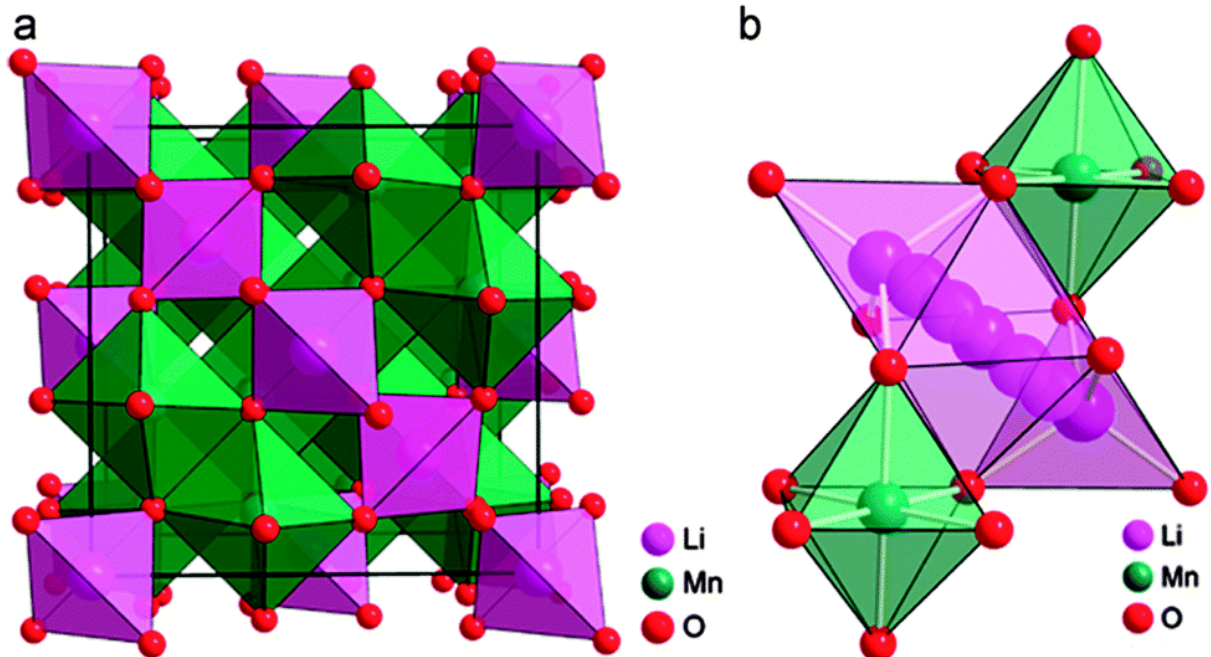


Figura 12. Óxido de manganês com lítio, estrutura ortorrômbica.

3.4 REJEITOS DA MINERAÇÃO DO Mn

As reservas de manganês no Brasil, contabilizaram no ano de 2013, uma produção nacional de concentrado de cerca de 2,8 Mt (DNPM, 2014), sendo a maior parte gerada pela mineradora VALE, em especial na mina do Azul, localizada no município de Carajás – PA. O minério de manganês do azul apresenta-se tipicamente como material sedimentar e desprovido de qualquer alteração intempérica, quiçá laterítica (SAMPAIO e PENNA, 2001).

Para o beneficiamento do minério de Mn, no geral, as empresas executam a redução granulométrica do minério utilizando sucessivas operações de cominuição, peneiramento, classificação e lavagem para remoção da fração fina ($< 0,15$ mm) do minério (Figura 13) (LIMA *et al.*, 2008). O tratamento do minério de manganês da mina do Azul consiste nas operações unitárias de britagem primária, escrubagem, britagem secundária, peneiramento, e classificação hidráulica, os quais produzem três produtos de granulometrias distintas: minério granulado – MG com granulometria de 75 a 35 mm; minério médio granulado – MMG de granulometria variando entre 35 a 9 mm e o minério sinter feed – SF com granulometria entre 9 a 0,15 mm (SAMPAIO *et al.*, 2008).

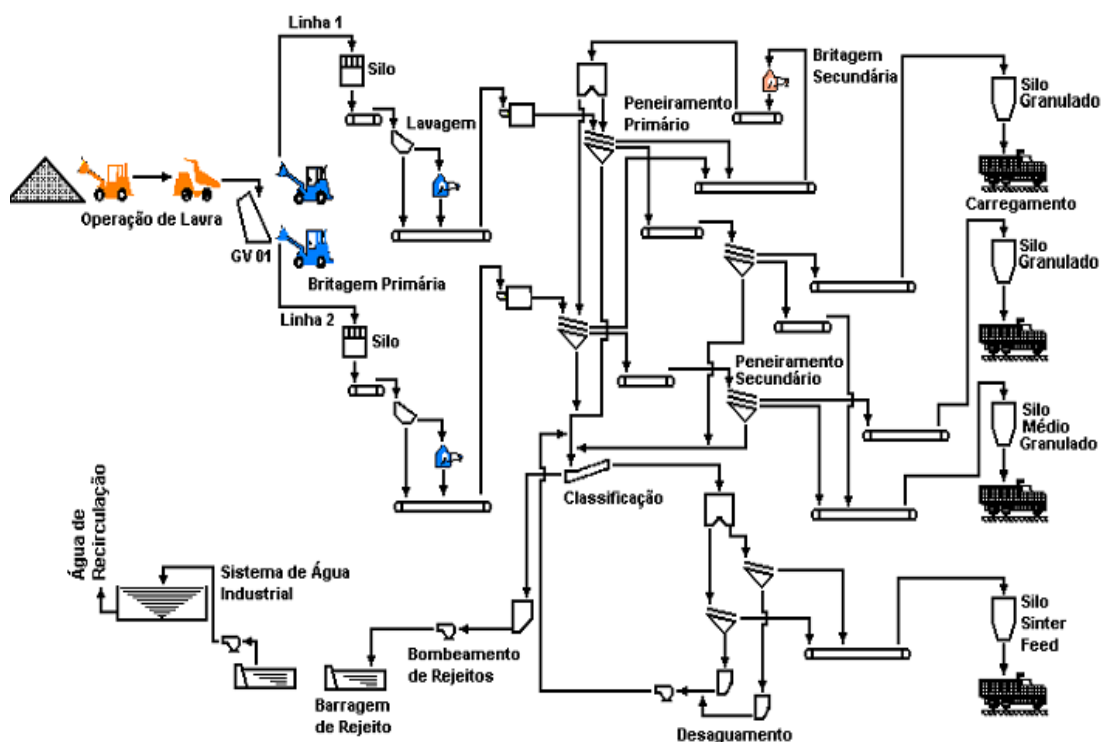


Figura 13. Fluxograma de beneficiamento da Mina do Azul (SAMPAIO e PENNA, 2001)

O processo de beneficiamento do manganês se dá a partir da extração, onde o minério é levado até a grelha vibratória (GV 01), para segregar uma determinada fração que irá alimentar um silo na Linha 1, e na sequência seguirá, por meio de um transportador de correia até o tambor desagregador (Lavagem), o material que ficar retido na grelha será descarregado no silo de Britagem na Linha 2 e seguirá por meio de esteiras até o Tambor Desagregador e na sequência esse material segue para o Peneiramento primário, utilizando peneiras vibratórias com dois deques, o primeiro deque retendo a fração grossa que seguirá para Britagem secundária e o produto dessa britagem retorna para o peneiramento primário.

A fração passante do primeiro e segundo deque segue para o Classificador espiral e a fração grossa segue para o peneiramento secundário. A fração grossa do primeiro deque de peneiramento secundário vai para os silos de granulado e a fração passante vai para os silos de granulado médio. A fração grossa do classificador espiral é desaguada em duas peneiras, a fração retida na peneira segue para o silo de “sinter feed” e a fração fina retorna por bombeamento ao classificador. A fração fina do classificador espiral é disposta na barragem de rejeito do azul pois a segunda barragem, kalunga, já findou suas operações (MENDES e OLIVEIRA, 1982).

A fração fina que é desposta nas barragens, os denominados rejeitos ou overflow, são consideradas, do ponto de vista industrial, sem aproveitamento econômico para indústria metalúrgica, isto é devido principalmente à sua baixa granulometria e aos baixos teores de manganês (FIGUEIRA, 2009). A grande mistura de outros componentes, minerais, a este rejeito também dificulta o seu aproveitamento na indústria minerária, dessa forma são despejadas em grandes lagos ou barragens (Figura 14).



Figura 14. Vista aérea da barragem do Kalunga, Carajás PA, já desativada (Fonte: ANDRADE e JÚNIOR, 2013).

Em Carajás, na Mina do Azul, existem duas barragens para o despejo dos rejeitos da mineração de manganês, uma ativa, barragem do Azul e uma inativa, barragem do Kalunga (Figura 15). A barragem do Kalunga, foco do presente estudo, está localizada a cerca de 4 Km a sudoeste da mina 1, que foi desativada desde o segundo semestre de 1998 e, na atualidade tem a função de fornecer água para a planta de beneficiamento. A barragem do Azul foi instalada para substituir a barragem do Kalunga no começo de 1999 e está situada a cerca de 4 km a nordeste da Mina 1 (ANDRADE e JÚNIOR, 2013).



Figura 15. Imagem das barragens do Azul e do Kalunga que retém os rejeitos da mina do Azul (Fonte: ANDRADE e JÚNIOR, 2013).

A história nos mostra uma tradição do uso de recursos naturais, através da extração, para fins práticos aos homens, como a utilização de minerais em ferramentas rudimentares, com o passar do tempo e com avanço da modernidade esses recursos extraídos começaram a ser beneficiados para se obter outros materiais utilizados em seguimentos como a metalurgia. Com isso, e ao longo dos tempos, se constituiu um ciclo de extração e beneficiamento de recursos naturais, mas que em seu término sempre há a geração de rejeitos como as barragens, diques ou depósitos. Os impactos decorrentes desse processo e de seu despejo final no meio ambiente agregam uma imagem negativa a esse tipo de atividade extrativista (IBRAM, 2016).

Para a atividade econômica de extração, com todas as suas etapas o que mais preocupa atualmente os pesquisadores são seus depósitos de rejeitos. Estes são removidos das áreas de produção, onde geralmente são depositados próximo a cursos d'água, o que gera uma maior preocupação quando estes cursos possam a vir a atingir comunidades e localidades próximas.

Dispositivos legais gradativamente trouxeram, na maioria dos países ocidentais, um fim à disposição incontrolada de rejeitos com o cessamento de práticas inadequadas ambientalmente que ocorriam e, a partir do século XX, as indústrias investiram na construção das primeiras barragens de contenção de rejeitos. Algumas dessas leis estão dispostas na Tabela 2.

Tabela 2. Dispositivos legais que amparam atividades de extração

Nº LEI	DATA CRIAÇÃO	TÍTULO	OBS
12.305	2 de agosto de 2010	“Política Nacional de Resíduos Sólidos (PRS)”	Início
12.334	20 de setembro 2010	“Política Nacional de Segurança de Barragens (PNSB)” “Sistema Nacional de Informações sobre Segurança de Barragens (SNISB)”	Estabelecida para apoiar a 12.305 Criado a partir das Leis 12.305 e 12.334

Mas além da criação de medidas legais e protetivas ao meio ambiente também é exigido fiscalizações. Como quando adequamos resíduos industriais quanto ao risco de sua exposição a natureza está apontada na norma ABNT NBR 10.004 de 2004, classificação de resíduos sólidos, onde os resíduos são classificados como: classe I – perigosos; classe II – não-inertes; classe III – inertes. A classificação de resíduos sólidos envolve a identificação do processo ou atividade que lhes deu origem, se seus constituintes e características e a comparação destes constituintes com listagem de resíduos e substâncias cujo impacto à saúde e ao meio ambiente é conhecido.

Essa classificação baseia-se na presença de certas substâncias perigosas, relacionadas na norma, comparação as listagens existentes na norma, para definição da classe (SISINNO, 2003). Seguindo esses dados o rejeito gerado pelo beneficiamento do minério de manganês da mina do azul foi classificado como não perigoso (Classe II – Não Inerte), porém pela necessidade de disposição e armazenamento deste resíduo, surgem preocupações ambientais e econômicas (ABNT NBR 10.004, 2004).

O impacto gerado pelas barragens de rejeito, acabam provocando o desmatamento e imobilizando grandes áreas superficiais, bem como o custo adicional gerado no processo por transporte, disposição e armazenamento destes rejeitos (REIS e LIMA, 2005). A preocupação com a gestão e a segurança de barragens de rejeitos já é uma preocupação constante no mundo, nos últimos anos, em virtude da ocorrência de acidentes com rupturas de consequências catastróficas, que têm resultado em elevado número de mortes, perdas econômicas substanciais e graves impactos ambientais (ANDRADE e JÚNIOR, 2013). Os estudos sobre estas áreas de barragens já vêm sendo feita há algum tempo, e alguns estão sob a coordenação do DNPM. Estes são propósitos que vem sendo estudados para a melhoria dos processos de mineração de manganês até se chegar a uma produção 100% limpa.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 REJEITOS DA MINERACAO DE Mn AMAZONIA

As amostras de partida para o desenvolvimento deste trabalho são provenientes da bacia de rejeitos do Kalunga (Província Mineral de Carajás - PA). A coleta delas foi feita em uma visita técnica em 2009 sob coordenação do Prof. Dr. Marcondes Lima da Costa. O tratamento inicial desse material foi feito por lavagem e secagem a 50°C durante 24h. Após esse tratamento primário, esta foi fragmentada em um triturador de mandíbulas móveis da marca Wedag e pulverizadas no moinho de disco de carbureto de tungstênio (da marca Herzog), por 5 minutos, ambos pertencentes à oficina de preparação de amostras (OPA), da Universidade Federal do Pará - UFPA. As amostras foram nomeadas como RBK-1, RBK-2 e RBK-3. Para os processos de transformação, as três amostras foram misturadas e e codificadas apenas como KA-RBK.

4.2 PROCESSO DE TRANSFORMAÇÃO DOS REJEITOS EM PRODUTOS DE VALOR AGREGADO.

a) Síntese da Birnessita (Na-OL-1) por tratamento hidrotermal.

Os procedimentos para obtenção da estrutura lamelar tipo Na-Birnessita seguem o modelo de MA, et al., realizado em 2004, onde a amostra bruta tratada (Ka-RBA-1) foi submetida a um procedimento de digestão ácida com a utilização de ácido clorídrico PA. Esse procedimento tem por objeto alcançar estruturas de Mn_2O_4 e Mn_3O_4 , nessa configuração a birnessita fica mais propensa a troca iônica, principalmente para receber cátions como o Na.

A partir desse ponto foi utilizada a técnica hidrotermal com auxílio de um reator de síntese química e levada a uma estufa à 150°C por 48 horas. O produto final, Na-BIR, foi lavado e secado a 70°C durante a noite para posteriormente ser analisado (Figura 15) (LIU e OOI, 2003).

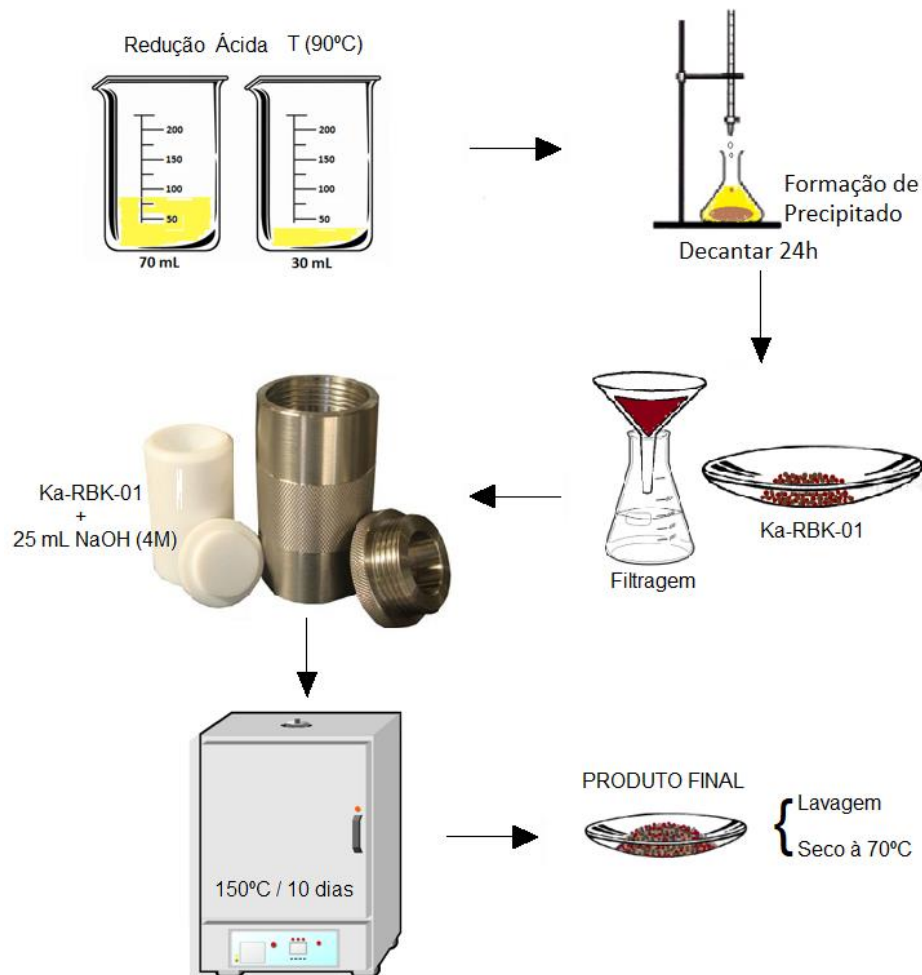


Figura 16. Rota da síntese de Na-Birnessita, com alto grau de cristalinidade (Fonte: Autor).

b) Síntese da Buserita (Mg-OL-2) por troca iônica

Para a síntese de Mg-buserita foi seguido o procedimento descrito por Golden et al. (1986 apud Ching *et al.* 1999). Desta forma, utilizou-se o sistema de agitação permanente, onde foram deixados em um agitador de bancada a amostra tratada mais 100mL de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1M, em temperatura ambiente por 24 horas. A suspensão obtida, Ka-RBA-02, foi filtrada, lavada com água deionizada e secada a 70°C durante 8 horas. A partir da obtenção dos produtos finais, Mg-BUS, estes seguiram para análises de caracterização (Figura 17).

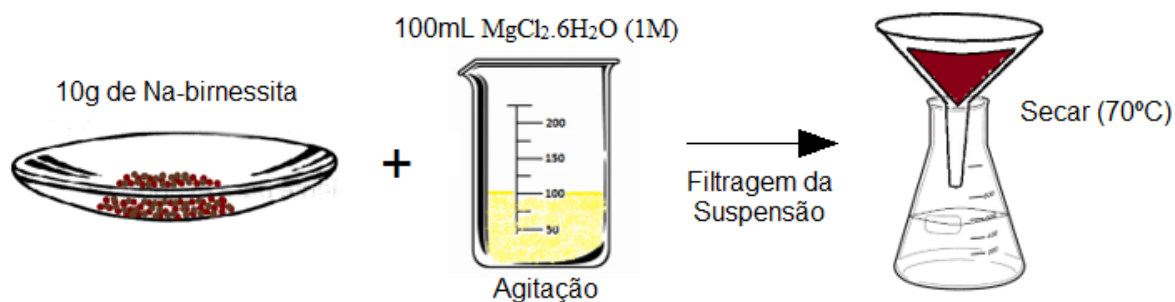


Figura 17. Rota para síntese de Mg-Buserita (Fonte: Autor).

c) Síntese de OMS-2

Para obtenção de OMS-2 seguiu-se os procedimentos citados por YANG et al. (2007). Inicialmente, uma massa de aproximadamente 0,15g de Mg-OL-2 (Ka-RBA-02) foi imersa em uma solução tampão de pH 4.5 e tratada de forma hidrotermal, à temperatura 160°C, com variação de tempo de exposição variando por 6, 12, 20, 48, 72 e 96h. Os produtos finais foram lavados, secados a temperatura ambiente e codificados como Ka-OL2-6h, Ka-OL2-12h, Ka-OL2-20h, Ka-OL2-48h, Ka-OL2-72h e Ka-OL2-96h.

d) Síntese de $LiMnO_2$

O composto $LiMnO_2$ foi sintetizado através de tratamento hidrotermal de rejeito previamente aquecido a 900°C, que em seguida foi misturado com uma solução de LiOH. A influência da concentração na obtenção de $LiMnO_2$ foi avaliada através da variação de concentração da solução de LiOH (4.5, 4.0 and 3.5mol.L⁻¹). Os produtos finais foram lavados com água deionizada, secados a 60°C e codificados como LiMn-1, LiMn-2 e LiMn-3.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS SÓLIDOS

As técnicas para caracterização das amostras foram feitas seguindo uma sequência clássica, de sete análises laboratoriais, para descrição atômica e estrutural do material em estudo. As análises foram feitas tanto no Laboratório de síntese de novos materiais da Universidade Federal do Oeste do Pará, UFOPA, como também teve apoio de alguns laboratórios da Universidade Federal do Para, Instituto Federal do Pará, IFPA e da UFMG.

a) Difração de raios X (DRX)

Para a difração de raios X, foi utilizado um difratômetro de bancada D2Phaser (Bruker), com goniômetro de varredura vertical e um tubo de cobre ($\text{CuK}\alpha = 1.5406\text{\AA}$) de 400W de potência, com uma geometria de Bragg Brentano no modo contínuo, velocidade de varredura de $0,25^\circ/\text{min}$, tendo como sistema de detecção um detector rápido modelo LynxEye (Figura 18). A tensão foi de 30 kV e 10mA, respectivamente. As análises das fases mineralógicas foram adquiridas por meio do software *X-pert HighScore Plus*. Este equipamento está disponível na UFOPA.

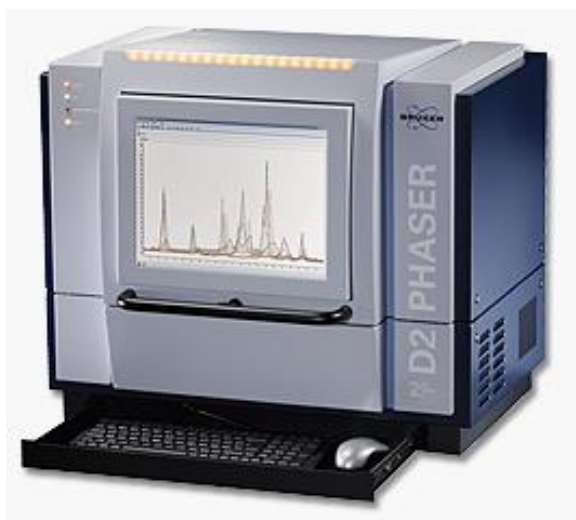


Figura 18. Representação do difratômetro de bancada D2Phaser, da marca Bruker (FONTE: SITE BRUKER).

Esta técnica é utilizada para determinar a estrutura atômica e molecular de um cristal, analisado a partir da densidade dos elétrons emitidos feixes de raios X incidentes difratados em muitas direções específicas, o que faz a identificação de determinados elementos.

b) Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Este procedimento foi realizado no Laboratório de síntese e caracterização de novos materiais, que pertence a Universidade Federal do Oeste do Pará, UFOPA. Os espectros de infravermelho foram obtidos utilizando-se pastilhas prensadas a vácuo contendo 0,200g de KBr e 0,0013g de amostra pulverizada e um espectrômetro de absorção molecular na região IV com transformada de Fourier, em um espectrofotômetro de infravermelho da Bruker, modelo Vertex 70 (Figura 19).



Figura 19. Representação do espectrofotômetro de infravermelho da Bruker, modelo Vertex 70 (FONTE: SITE BRUKER).

A espectroscopia no infravermelho (espectroscopia IV) é um tipo de espectroscopia de absorção, em que a energia absorvida se encontra na região do infravermelho do espectro eletromagnético, de onde diagnostica-se os elementos em suas bandas de vibrações.

c) Espectroscopia Raman

A análise por espectroscopia Raman foi feita usando um espectrômetro Bruker RFS 100 pertencente ao laboratório de física da UFPA (Figura 20). O laser (Nd:YAG), operando a $\lambda = 1064\text{nm}$ serviu como fonte de luz para excitação do espalhamento Raman. O espectro foi registrado na faixa de número de onda de 200 a 800cm^{-1} usando uma resolução espectral de 4cm^{-1} .



Figura 20. Representação do espectrômetro Bruker RFS 100 (FONTE: SITE BRUKER).

Espectroscopia Raman é uma técnica que usa uma fonte monocromática de luz para incidir sobre um objeto, assim é espalhada por ele, gerando luz de mesma energia ou de energia diferente da incidência, onde assim analisa-se o tipo de estrutura presente no objeto.

d) Análise Termogravimétrica

As curvas de TG e DTA foram obtidas num termoanalisador Natsch que tem um forno cilíndrico vertical, com conversor digital acoplado a um microcomputador (figura 21). As análises foram feitas em um cadinho de platina, com aquecimento de 20°C/min, temperatura inicial e final variando de 20°C a 1100°C, respectivamente. Esta análise foi feita no Laboratório da Universidade Federal do Pará (UFPA).



Figura 21. Representação do termoanalisador Natsch que tem um forno cilíndrico vertical (FONTE: GOOGLE IMAGENS).

A análise termogravimétrica tem como objetivo, monitorar a variação da massa de uma amostra em função da temperatura ou do tempo em um ambiente de temperatura e atmosfera controladas.

e) Microscopia Eletrônica de Varredura

Esta técnica foi feita no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto de Geociências da UFPA. As amostras foram pulverizadas e dispersas em suportes impregnados com grafite e metalizadas com ouro. Foram realizadas varreduras em todas as lâminas para a obtenção das imagens. O instrumento utilizado foi um microscópio da marca LEO-Zeiss, 430Vp, em condições de análise utilizando imagens secundárias obtidas a 20KV, com distancia de trabalho de 11mm (Figura 22).

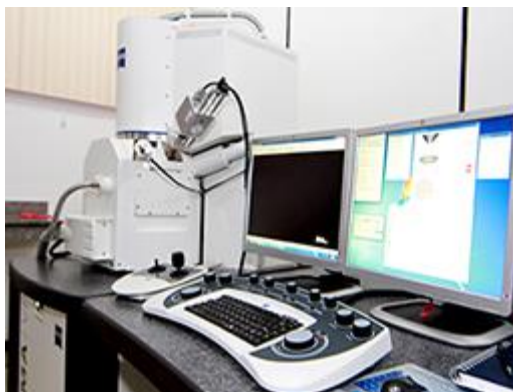


Figura 22. Representação do microscópio eletrônico de varredura (MEV), da marca LEO-Zeiss, 430Vp (FONTE: GOOGLE IMAGENS).

O MEV é um tipo de microscópio eletrônico capaz de produzir imagens de alta resolução da superfície de uma amostra. Devido à maneira com que as imagens são criadas, imagens de MEV têm uma aparência tridimensional característica e são úteis para avaliar a estrutura superficial da amostra. Além de avaliar os aspectos topográficos, essa técnica também é útil para verificar a composição e outras características do material que compõem as amostras.

f) Microscopia Eletrônica de Transmissão com alta resolução (HR-TEM)

Esta técnica foi realizada, com o apoio do laboratório do Centro de Microscopia da UFMG. Foi utilizado um **microscópio eletrônico de transmissão** (MET) da marca TECNAI G2-20-FEI, empregando-se um canhão termiônico de filamento de hexaboreto de lantânio (LaB_6) (Figura 23). Uma tensão de 200 KV foi utilizada e uma resolução de linha de 0,24nm e de ponto 0,10nm. O aumento empregado foi de 25x a 1.100.000x.



Figura 23. Representação do microscópio eletrônico de transmissão (MET), da marca TECNAI G2-20-FEI (FONTE: SITE TECNAI).

A microscópio eletrônico de transmissão (MET) é um modo de obtenção de imagens que permite a captura de imagem de uma estrutura cristalográfica, de determinadas amostra em uma escala atômica. Devido à sua alta resolução, é uma ferramenta valiosa para estudar as propriedades em nanoescala do material cristalino, como semicondutores e metais.

g) Espectrometria de Fluorescência de raios X

Esta técnica foi feita com apoio do laboratório Lamiga da UFPA. As análises químicas (semiquantitativa) das amostras de rejeitos foram realizadas em espectrômetro de Fluorescência de raios-X Sequencial (Axios Minerals, da Panalytical), equipado com tubo de raios-x cerâmico anodo de Rh. Para a determinação semi-quantitativa dos elementos, foram preparados disco fundidos a partir da mistura de 1 grama da amostra com 8 gramas de tetraborato de lítio, em cadinho de Pt (Platina), fundida em Máquina de fusão VULCAN (figura 24). O material foi colocado num molde da mesma liga para a obtenção do disco de vidro. O resultado da perda ao fogo foi obtido por calcinação de outra alíquota de 1 grama de amostra, em mufla a 1000°C por 1,5h.



Figura 24. Representação do espectrômetro de Fluorescência de raios-X Sequencial (Axios Minerals, da Panalytical) (FONTE: SITE PANALYTICAL).

A fluorescência de raios X por dispersão de energia é uma técnica analítica multi-elementar não destrutiva capaz de identificar elementos com número atômico Z maior ou igual a 12, através dos raios X característicos $K\alpha$, $K\beta$ ou $L\alpha$, $L\beta$ dos elementos que estão presentes em uma amostra particular.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 MATERIAL DE PARTIDA: REJEITOS DE Mn DA BARRAGEM DO KALUNGA.

Os resultados de caracterização por difração de raios X das amostras RBK-1, RBK-2 e RBK-3 são mostrados na Figura 25. O padrão DRX da amostra RBK-1 (Figura 17a) mostrou picos diagnósticos dos minerais de Mn, birnessita (PDF 00-043-1456) e todorokita (PDF 00-038-0475), além de minerais dos grupos dos óxidos de Fe e Al tais como, hematita (PDF 00-002-0919) e gibbissita (PDF 00-012-0460).

Também foram observadas a presença de caulinita (PDF 00-001-0527) e anatásio (PDF 00-021-1272). Para as amostras RBK-2 (Figura 16b) e RBK-3 (Figura 17c), identificou-se uma mineralogia similar a RBK-1, porém com a presença de nsutita como fase adicional na amostra RBK-2. Vale ressaltar, que este resultado está em concordância com a mineralogia da mina do Azul descrita por COSTA et al. (2005).

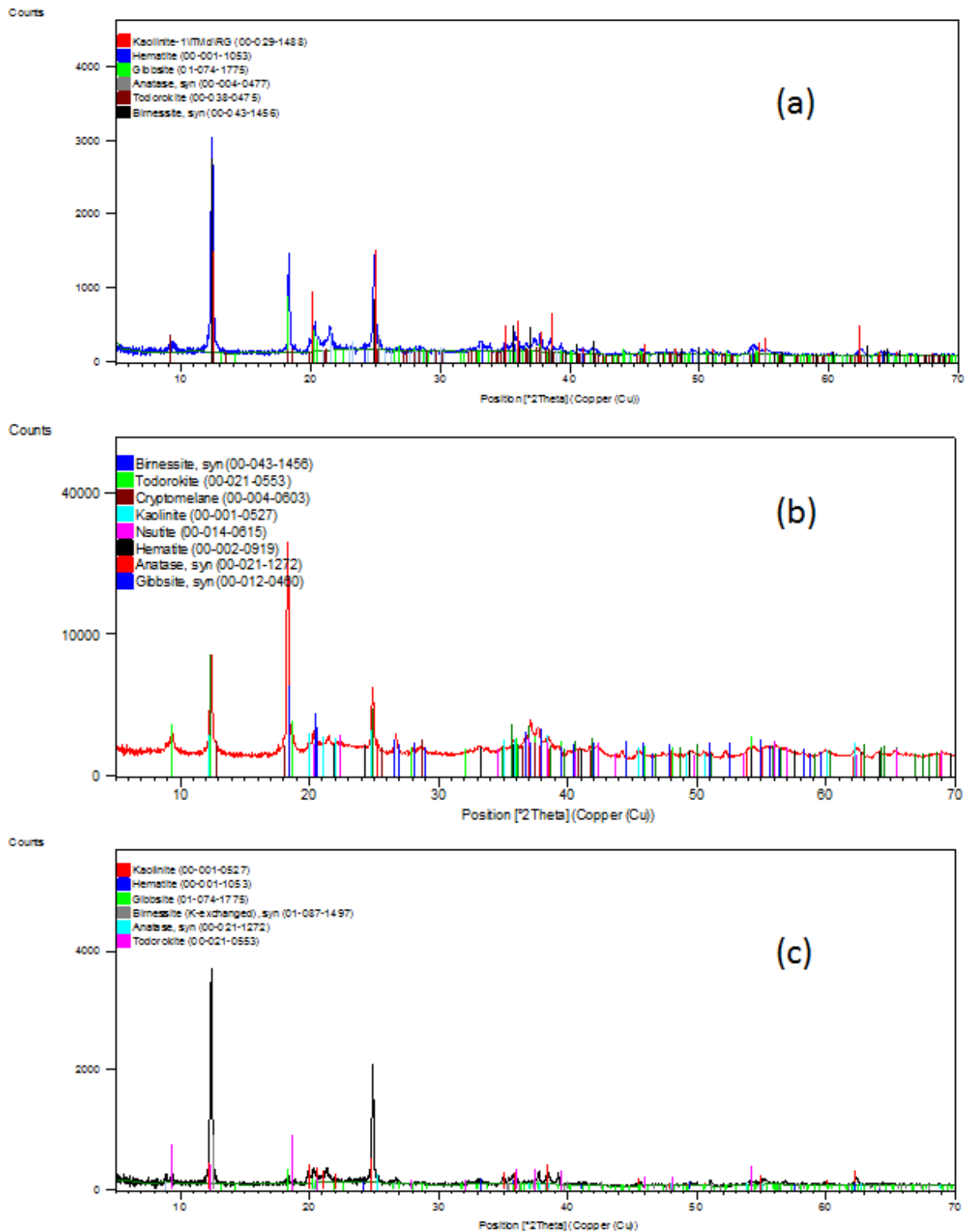


Figura 25. Padrões DRX das amostras RBK-1 (a), RBK-2 (b) e RBK-3 (c) (Fonte: Autor).

A composição química dos rejeitos foi estudada por FRX e os resultados dos teores maiores e traços estão na Tabela 3.

Tabela 3. Dados de elementos maiores e traços para amostras da bacia de rejeitos do Kalunga, (Óxidos em % de peso) (Fonte: Autor).

KALUNGA			
OXIDOS	RBK-1	RBK-2	RBK-3
SiO₂	15,75	6,20	29,65
TiO₂	1,46	0,66	1,20
Al₂O₃	23,52	12,32	27,37
Fe₂O₃	13,94	8,21	13,54
MnO	27,26	45,41	12,17
CaO	0,08	0,11	0,05
MgO	0,16	0,22	0,14
Na₂O	0,02	0,03	0,02
K₂O	0,50	0,73	0,45
P₂O₅	0,21	0,18	0,22
LOI	16,5	15,9	14,8
Total	99,47	90,07	99,61

Foi observado para as amostras da barragem do Kalunga que há elevada predominância dos teores de manganês (MnO) nas amostras RBK-1 como 27,26% e para a amostra RBK-2 com 45,41%, sendo a exceção a amostras RBK-3 que apresentou apenas 12,17% de teor de manganês. Estes valores se mostraram compatíveis a presença das fases de minerais de manganês tais como: birnessita, todorokita e/ou nsutita. Já com relação aos teores elevados de Al, Si e Fe, observou-se uma variação entre 27,37 – 12,32% (Al₂O₃), 29,65 - 6,20% (SiO₂) e 13,94 – 8,21% (Fe₂O₃), valores que estão de acordo com a composição mineralógica presente no corpo amostral na forma de gibbsita, caulinita, quartzo e magnetita, da mesma forma o conteúdo de TiO₂ que variou entre 1,46 – 0,66% pode ser referente ao anatásio. Outros elementos com percentuais menores como K₂O (<0,73%), CaO (<0,11%), Na₂O (<0,03%) e MgO (<0,22%) podem ser metais inseridos nas estruturas de caulinita, birnessita e todorokita.

As amostras de partida foram submetidas a análise por espectrometria de infravermelho gerando os seguintes espectros de IV na Figura 26.

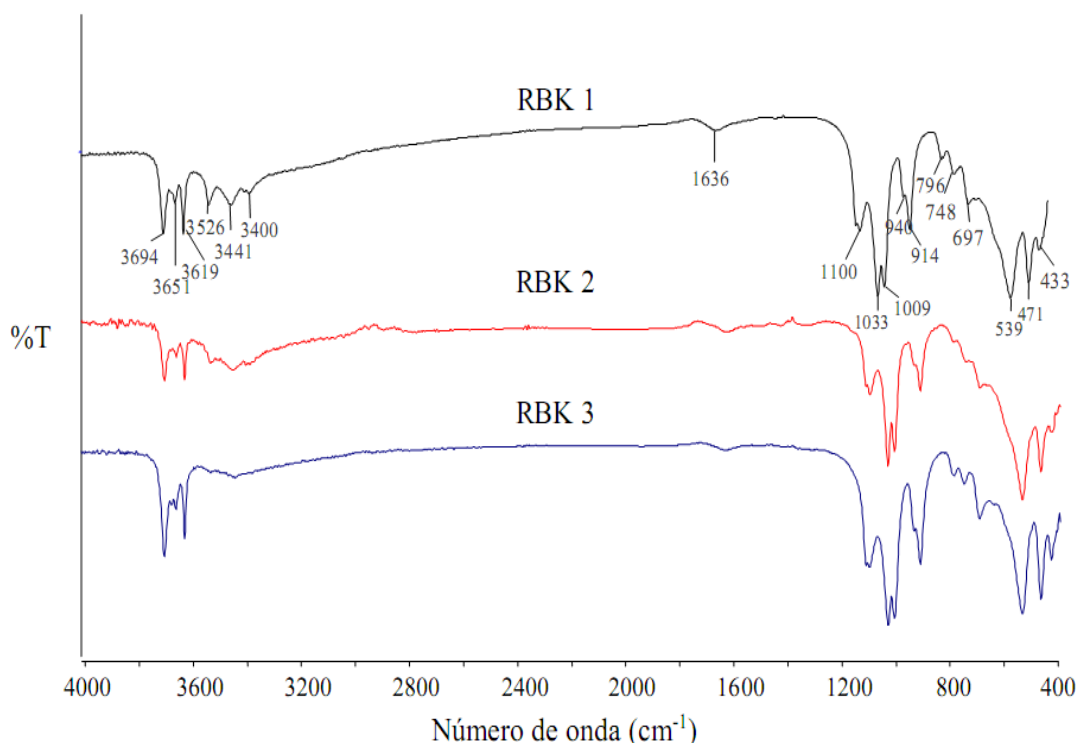


Figura 26. Espectro da região de IV das amostras de rejeitos da bacia do Kalunga (Fonte: Autor).

Na região de intervalo entre 4000 e 3000cm^{-1} , as bandas em 3690 ± 10 , 3650 ± 10 e $3620 \pm 10\text{cm}^{-1}$, podem ser relacionadas às vibrações de estiramento Al-O-H de caulinita, da mesma forma as bandas de vibrações em torno de $3440 \pm 1\text{cm}^{-1}$, podem ser referentes ao estiramento Al-O-H de gibbsita, (BEUTELSPACHER E MAREL, 1976). Bandas com vibrações mais baixas em torno de 2922 e 2851cm^{-1} podem representar o estiramento referente a matéria orgânica, (BEUTELSPACHER E MAREL, 1976).

Na região entre 1650 e 400cm^{-1} , os espectros apresentam estiramento em O-H, referente as bandas 1650 e 1630cm^{-1} , que geralmente estão adsorvidos na superfície e no reticulo de minerais, como caulinita, birnessita, todorokita, goethita e gibbsita, (FIGUEIRA, 2009). As bandas de vibrações 1100 , 1033 , 796 , 697 , 539 , 471 e 433cm^{-1} observadas podem representar o estiramento Fe-O de goethita, pois

bandas de estiramento na região entre 1100 – 400 cm^{-1} são referentes a um metal – oxigênio ou a um não metal – oxigênio, (BEUTELSPACHER e van der MAREL, 1976).

Outras evidências de estiramentos foram diagnosticadas como:

- ✓ Mn-O de birnessita em 1033, **695**, 539, 471 e **413** cm^{-1} (RENUKA e RAMAMURTHY, 2000; YANG et al., 2004; YANG et al., 2007);
- ✓ Mn-O da todorokita/asbolana em **752**, 471, **431** cm^{-1} (AL-SAGHER e ZAKI, 2004; BALAKHONOV et al., 2008; CUI et al., 2009);
- ✓ O estiramento Si-O em **1102**, 1033, 796, 471 e **431** cm^{-1} do quartzo e de caulinita (BEUTELSPACHER e MAREL, 1976);
- ✓ As bandas de vibrações Ti-O para anatásio em 748 e **540** cm^{-1} (BEUTELSPACHER e MAREL, 1976);
- ✓ Bandas de vibrações Al-O-H de gibbsita e caulinita em **939** e 914 cm^{-1} (BEUTELSPACHER e MAREL, 1976);
- ✓ O estiramento Si-O-Al de caulinita em **1010**, **752**, **695** e 539 cm^{-1} (BEUTELSPACHER e MAREL, 1976).

A imagem da microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras de rejeito de Mn da barragem do Kalunga (RBK) (Figura 27), mostrou uma morfologia que aparenta um aglomerado de glóbulos não uniformes, com tamanho médio de 10 μm , típico de materiais com baixa cristalinidade (CHING, 2002).

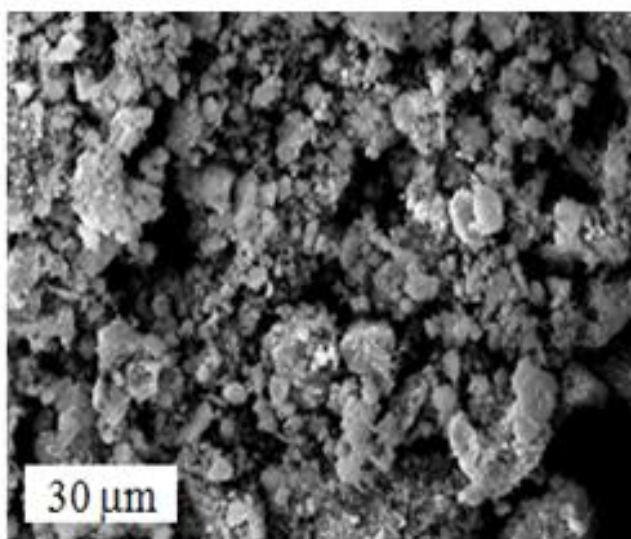


Figura 27. Fotomicrografias (MEV) do Rejeito de minério de manganês da barragem do Kalunga (Fonte: Autor).

O comportamento termal da amostra de rejeito Ka-RBK foi investigado através das curvas TG/DTA (Figura 28) e monitorado por difração de raios-X (Figura 29). Os resultados são apresentados a seguir.

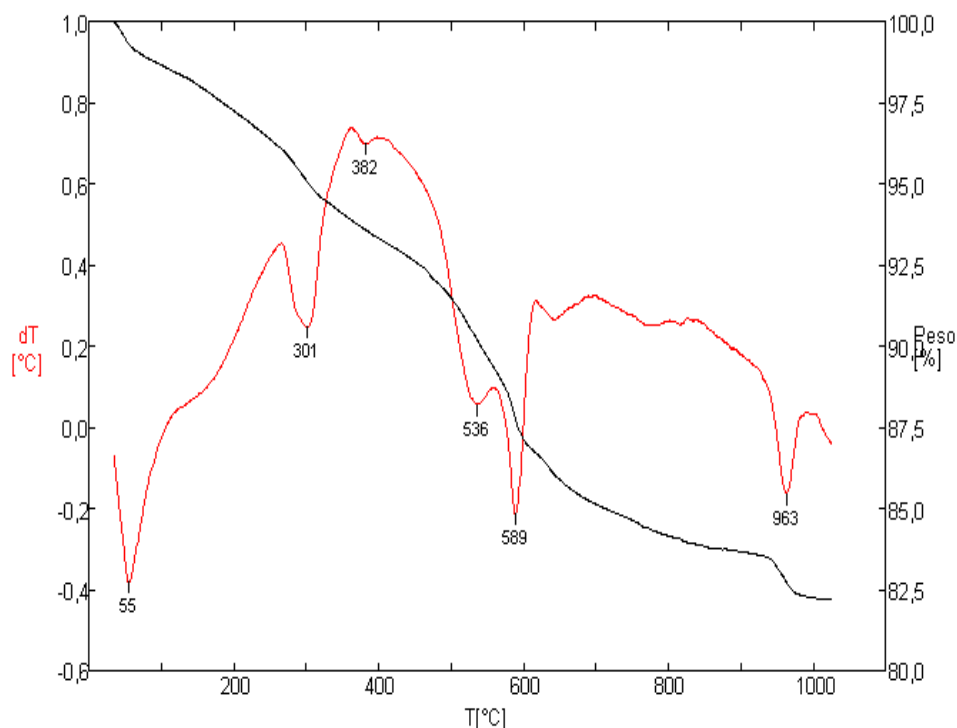


Figura 28. Curvas TG/DTA do rejeito de minério de Mn da barragem do Kalunga, Ka- RBK (Fonte: Autor).

Observa-se que pelo menos 6 eventos termais são claramente definidos durante o aquecimento de 25 a 1050°C (Figura 20), sendo que os três primeiros, que totalizam 7% em perda de massa, possivelmente estão relacionados a perda de água adsorvida e do retículo de estruturas como birnessita e caulinita e a destruição de todorokita, visto que não há mais os dois principais picos todorokita em 400°C, Figura 29.

No intervalo entre 500-600°C, notam-se duas reações endotérmicas com perda de massa total de 6% e que devem estar relacionadas principalmente às transformações de birnessita para bixbyita (PDF 041-1442), goethita para hematita (PDF 033-0664) e gibbsita para boehmita (PDF 005-0190). O último pico endotérmico próximo a 960°C (perda de massa de 1,25%), corresponde às possíveis transformações de hematita para maghemita (PDF 024-0081), boehmita para diásporo

(PDF 005-0355), $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ para mullita (PDF 006-0259) e $\text{SiO}_2 + \text{Mn}_2\text{O}_3$ para braunita (PDF 041-1367). É importante notar a ausência da fase Mn_3O_4 , que deveria se formar acima de 1000°C .

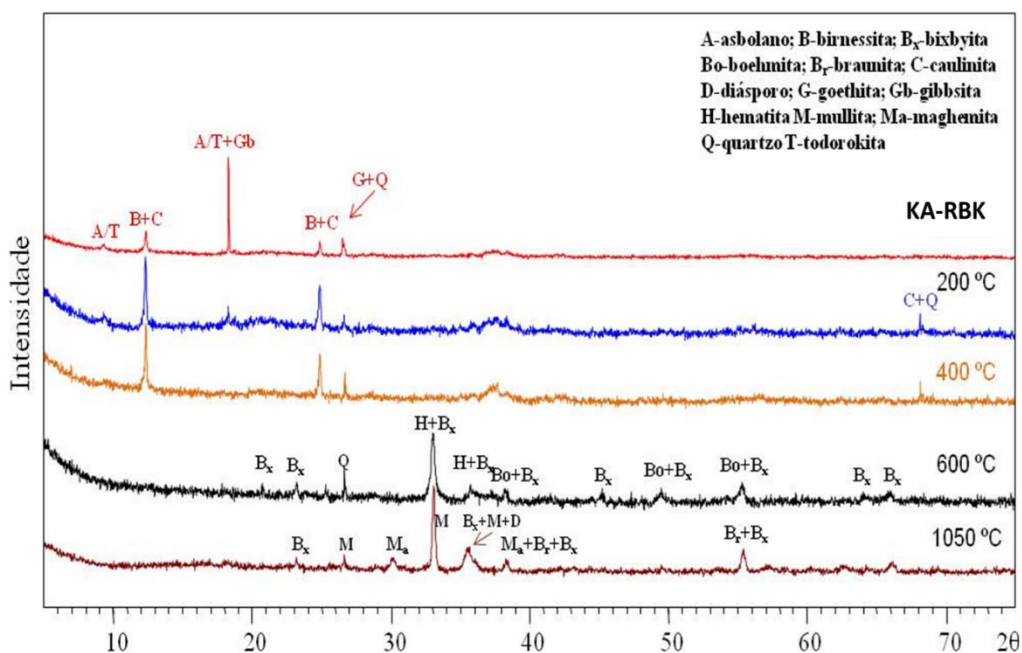


Figura 29. Difratogramas de raios-X da amostra Ka-RBK calcinada a 200, 400, 600 e 1050°C (Fonte: Autor).

5.2 TRANSFORMAÇÃO DOS REJEITOS EM MATERIAL LAMELAR COM ESTRUTURA Na-OL-1.

O padrão de difração de raios X da amostra Na-BIR foi medido e mostrado na Figura 30. Picos característicos de um produto lamelar de óxido de Mn foram observados a $12,5$ e $25^\circ (2\theta)$, que correspondem aos planos basais (001) e (002) de birnessita monoclinica, com grupo espacial C2/m (JCPDS 043-1456). Os picos a $35,9$; $39,57$; $41,65$; $46,74$; $49,73$; $51,44$; $56,48$; 60 e $64^\circ (2\theta)$, referem-se aos planos (110), (111), (11-2), (112), (11-3), (004), (113), (11-4) e (310) da fase lamelar e indicam que não há a presença de impurezas, sugerindo assim, que o rejeito foi completamente convertido em birnessita sódica. Através do primeiro pico foi possível calcular a distância interlamelar das folhas octaédricas de MnO_6 que foi em torno de $7,10\text{Å}$. O tamanho de partículas calculado pela equação de Scherrer foi de 60nm e os parâmetros de rede foram: $a = 5,2005\text{Å}$, $b = 2,8793\text{Å}$, $c = 7,3135\text{Å}$. A intensidade e a

meia altura e meia largura (FWHM = 0.1342) do pico referente ao plano (00 1) sugerem que o material possui um elevado grau de cristalinidade e ordenamento das folhas.

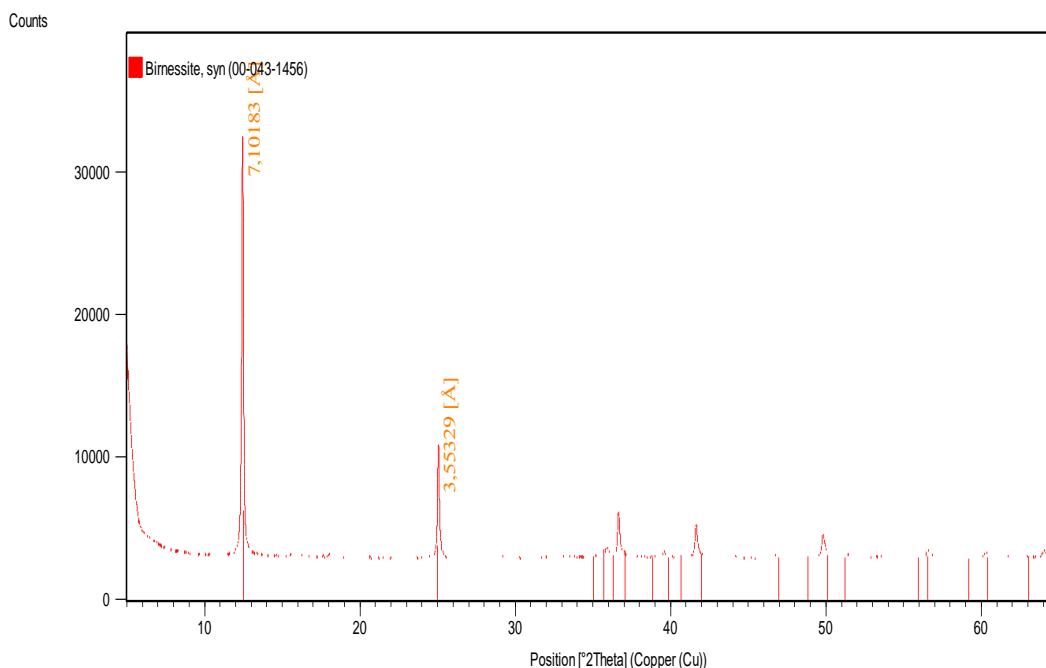


Figura 30. Padrão DRX da amostra Na-BIR (Fonte: Autor).

O comportamento termal de Na-Bir foi investigado inicialmente por TG-DTA e as curvas mostradas na Figura 31. Uma perda total de 15% foi verificada com a presença de 4 eventos endotérmicos bem definidos. O primeiro evento, próximo a 80°C (perda ~ 1,3%) se refere a perda de água adsorvida na superfície da estrutura, enquanto que o segundo a 125°C (perda ~ 6,4%) e terceiro a 680°C (perda ~2%), provavelmente são referentes a perda de água e hidroxilas no espaço entre as camadas octaédricas do material e transformação parcial de birnessita para as fases $\text{Na}_2\text{Mn}_5\text{O}_{10}$ monoclinica e $\text{Na}_{0,7}\text{MnO}_2$. O último pico a 960°C com perda próxima a 1,16% pode ser relacionada a fase $\text{Na}_2\text{Mn}_5\text{O}_{10}$ hexagonal.

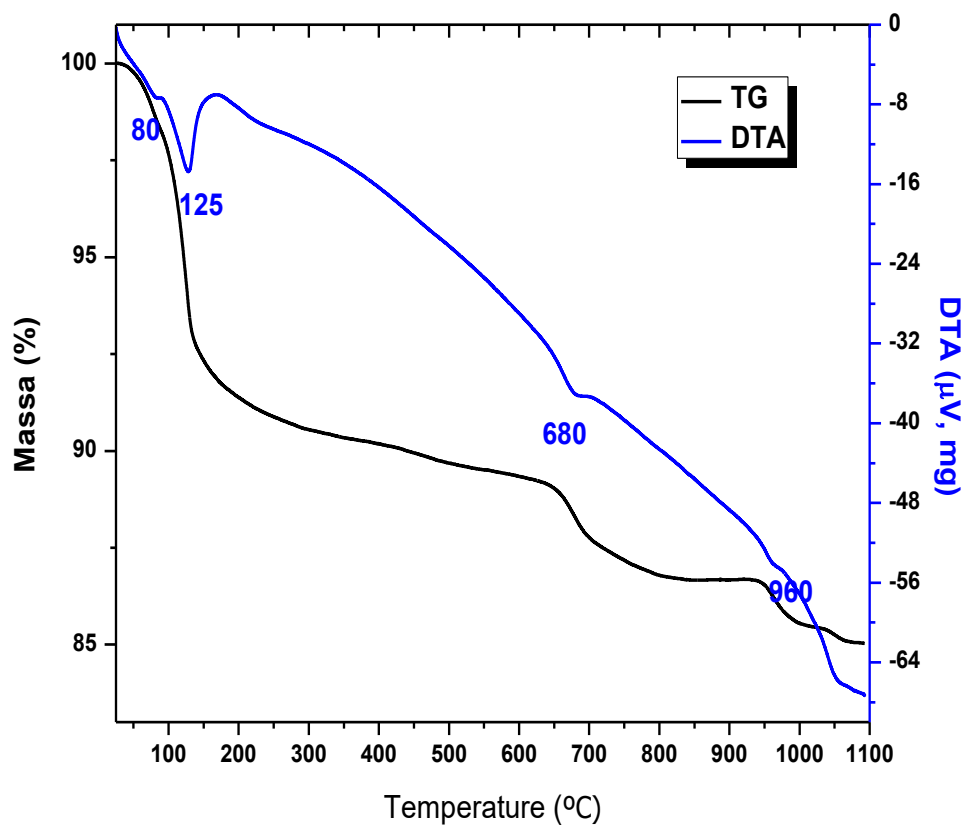
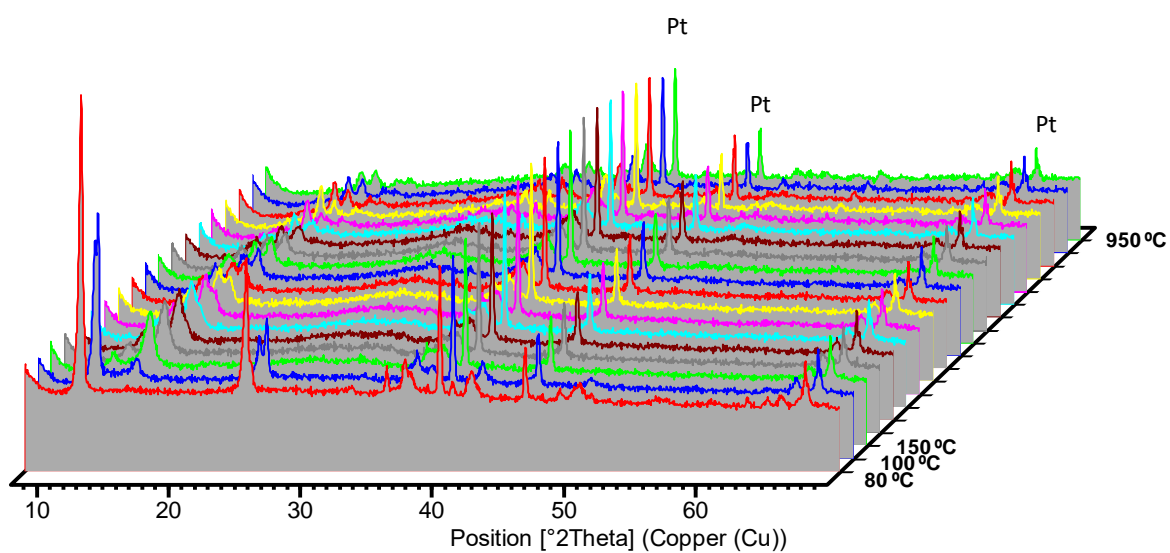
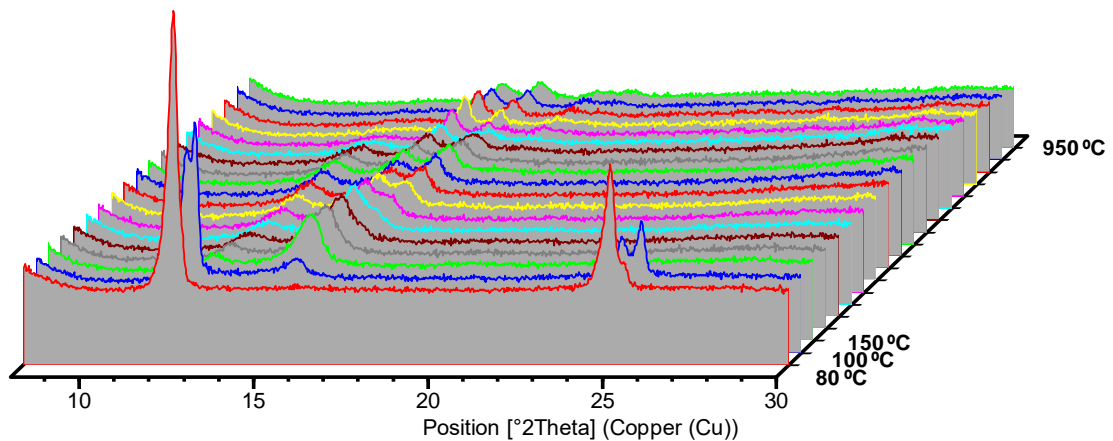


Figura 31. Curvas TG-DTA de Na-Bir (Fonte: Autor).

O monitoramento das transformações de fases a partir de Na-Bir foi investigado também por DRX in situ e apresentado na Figura 32.



(a)

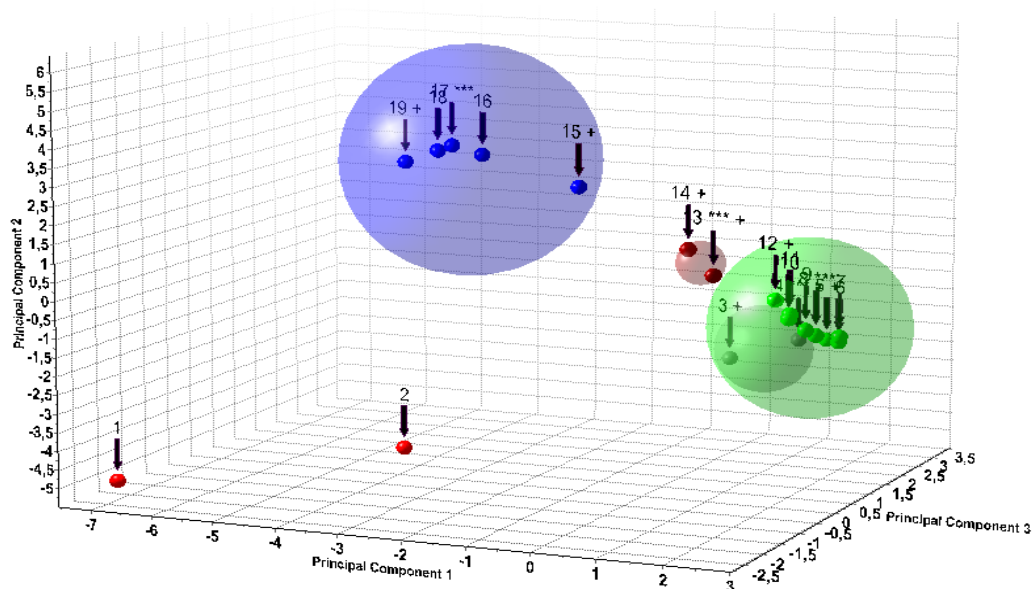


(b)

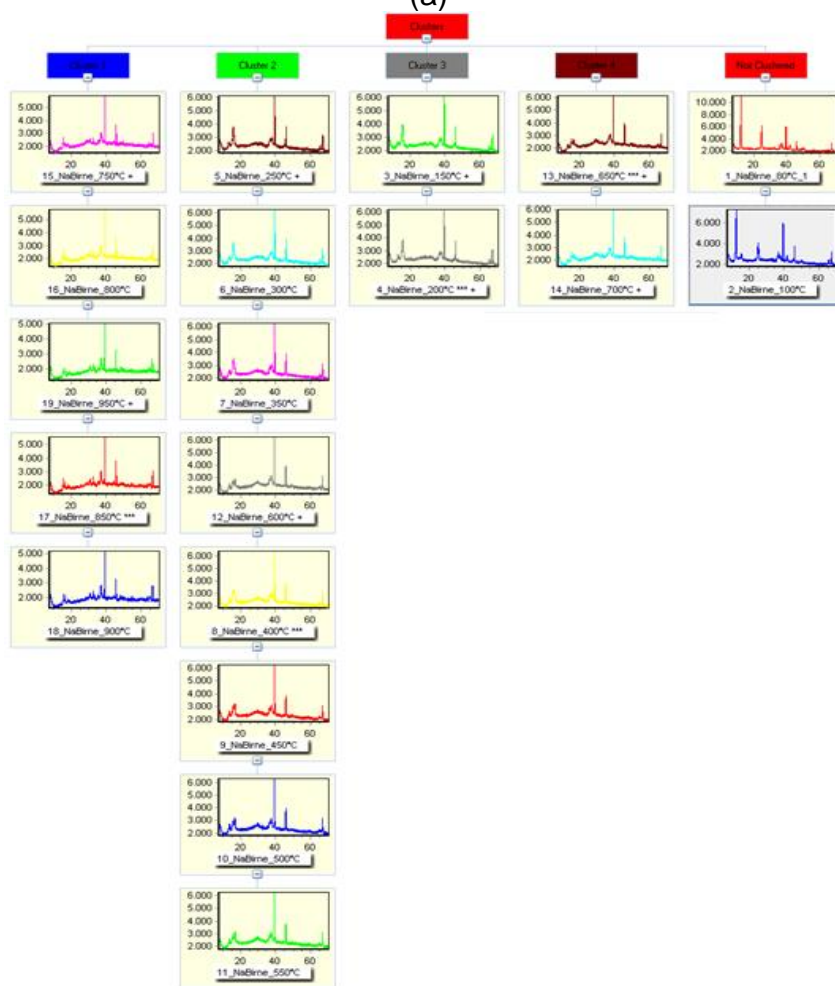
Figura 32. (a) Padrões DRX de Na-Bir aquecida de 80 a 950°C; (b) in set dos picos entre 8 e 30° (2θ) (Fonte: Autor).

Os resultados evidenciaram a manutenção da estrutura lamelar até 80°C (Figura 32a). A partir de 100°C observa-se a presença de dois picos em 12,3 e 12,6° (2θ), que estão relacionados a duas fases lamelares de birnessita, uma com espaçamento de 7,10 e outra de 6,9Å, como pode ser analisado em detalhe na Figura 32b. A partir de 150°C, identificou-se picos a 15,48; 36,65 e 37,72° (2θ), que são referentes aos planos (002), (110) e (111) da fase Na_{0,7}MnO₂. Um pico em 12,8° (2θ) também foi notado e pode ser relacionado ao plano (001) de Na-birnessita. Esse perfil de DRX se manteve o mesmo até 400°C, em que um pico a 15,52° (2θ) referente ao plano (201) de Na₂Mn₅O₁₀ foi identificado. Os padrões DRX das amostras aquecidas acima de 750°C mostraram picos tanto da fase Na₂Mn₅O₁₀, quanto de Na_{0,7}MnO₂.

Um estudo de agrupamento através de análise de cluster por PCA foi realizado nos padrões DRX das amostras aquecidas anteriormente e os resultados são mostrados na Figura 33.



(a)



(b)

Figura 33. (a) Análise por agrupamento das amostras aquecidas entre 80 e 950°C; (b) detalhes dos cluster DRX obtidos na análise por PCA (Fonte: Autor).

Conforme verificado, um agrupamento em torno de 4 clusters foi observado (Figura 33a). As amostras aquecidas a 80 e 100°C não encontraram nenhuma semelhança com as demais e não foram agrupadas. Provavelmente em razão das amostras a 80 e 100°C terem apresentado apenas os padrões DRX de Na-birnessita. As amostras a 150 e 200°C foram agrupadas no cluster 3 e correspondem a temperatura que apresenta as fases de Na-birnessita monoclinica e $\text{Na}_{0,70}\text{MnO}_2$ ortorrômbica.

Já na faixa de 250 a 550°C, agruparam-se no cluster 2 as amostras em que se observaram a presença majoritária de $\text{Na}_{0,70}\text{MnO}_2$ ortorrômbica (PDF 00-027-0749), assim como de $\text{Na}_2\text{Mn}_5\text{O}_{10}$ monoclinica (PDF 00-027-0752). Um terceiro e curto cluster foi verificado para as amostras aquecidas a 650 e 700°C e são referentes a presença de $\text{Na}_{0,70}\text{MnO}_2$ ortorrômbica e $\text{Na}_2\text{Mn}_5\text{O}_{10}$ monoclinica, porém com predomínio da segunda fase. E finalmente foram agrupadas no cluster 1 as amostras em que se aqueceu de 750 a 950°C, cujas fases observadas foram $\text{Na}_2\text{Mn}_5\text{O}_{10}$ monoclinica e hexagonal (PDF 00-027-0751).

Na Figura 34 são mostradas a morfologia de Na-bir obtidas na microscopia eletrônica de varredura e transmissão, respectivamente. Os resultados estão de acordo com aqueles observados na difratometria de raios-X, mostrando a presença de um material cristalino formado por placas hexagonais bem definidas com tamanho médio de 7 μm (Figura 34a). A morfologia e composição química do produto lamelar foi investigada em detalhe por HR-TEM (Figura 34b) e o aspecto de placa hexagonal foi visto claramente com tamanho em média de 80 a 200nm. A presença de Mn e Na foi confirmada por EDS e uma razão Na/Mn de 0,278 (Figura 34c) obtida e bem correlacionada com a fórmula $\text{Na}_{0,55}\text{Mn}_2\text{O}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$.

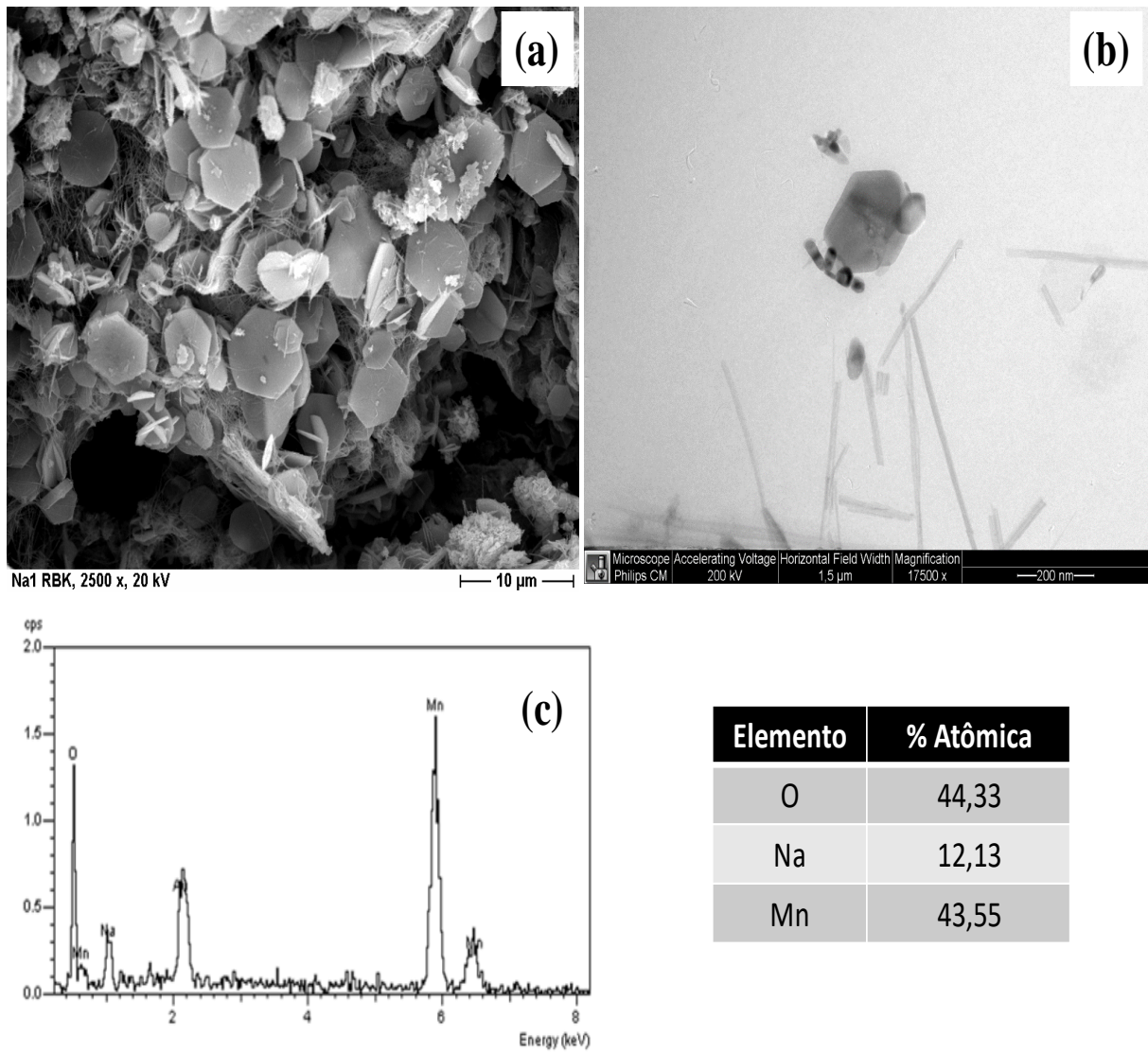


Figura 34. Fotomicrografia de Na-bir coletadas por MEV (a) e HR-TEM (b). Composição química por EDS (c).

5.3 SÍNTESE DE Mg-OL-2 E SUA CONVERSÃO EM PENEIRA MOLECULAR OMS-2.

Para a fase lamelar Mg-OL-2 ser obtida, partiu-se de Na-birnessita com troca catiônica de Na^+ por Mg^{2+} . Desta forma, o padrão DRX de Mg-OL-2 (amostra Mg-BUS) foi coletado e pode ser observado na Figura 35. Assim como na amostra Na-BIR, observa-se também picos de planos 00/ característicos de materiais lamelares. No caso de Mg-BUS, os picos mais intensos estão em torno de 9.56; 12.34; 18.51 e 27.87° (2θ), que se referem aos planos (001), (131), (241) e (262) da fase buserita ortorrômbica (JCPDS 032-1128). A distância interlamelar calculada foi de 9,557Å, revelando que houve um aumento no espaçamento lamelar de 2,45Å. O tamanho de cristalito de 45nm foi calculado pela equação de Scherrer e os seguintes parâmetros de rede foram obtidos: $a = 17,49\text{Å}$, $b = 30,702\text{Å}$, $c = 10,206\text{Å}$.

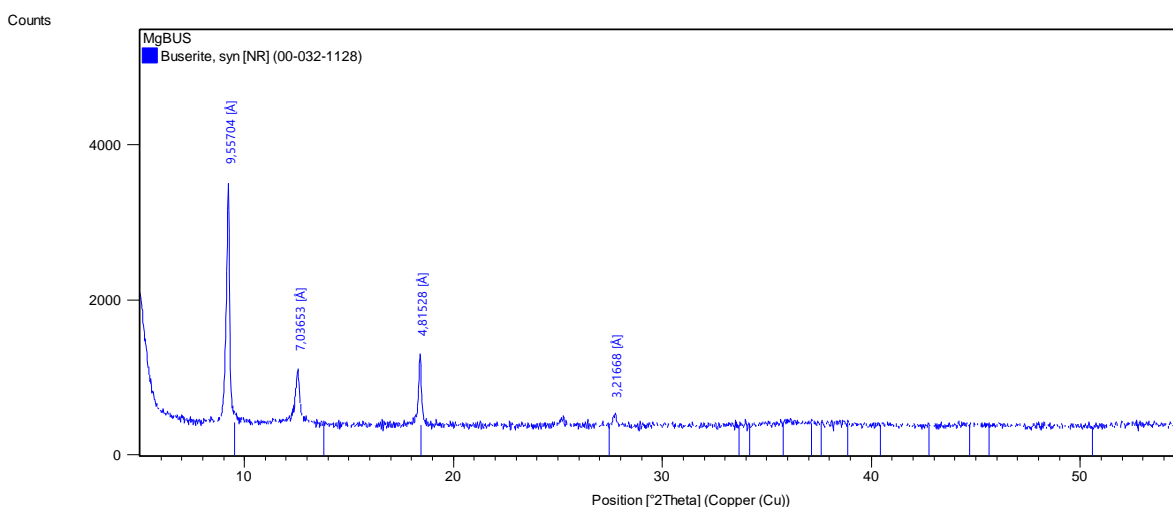


Figura 35. Padrão DRX da amostra Mg-Bus.

Os espectros de infravermelho (FTIR) das amostras NaBir e MgBUS foram coletados e são apresentados na Figura 36. Bandas de estiramento H-O-H foram identificadas em 3418 e 3375 e são referentes a presença de moléculas de água adsorvidas na superfície das fases lamelares, assim como no espaço interlamelar. As bandas próximas a 1630cm^{-1} se referem a vibrações O-H de grupos hidroxilas que também estão presentes nas estruturas. No intervalo de $800-400\text{cm}^{-1}$ estão as bandas de vibrações de ligações Mn-O dos octaedros MnO_6 das folhas (POTTER e ROSSMANN, 1979; JULIEN *et al.*, 2004; RENUKA e RAMAMURTHY, 2000; YANG *et al.*, 2004; 2007; AL-SAGHER e ZAKI, 2004; BALAKHONOV *et al.*, 2008; CUI *et al.*, 2009).

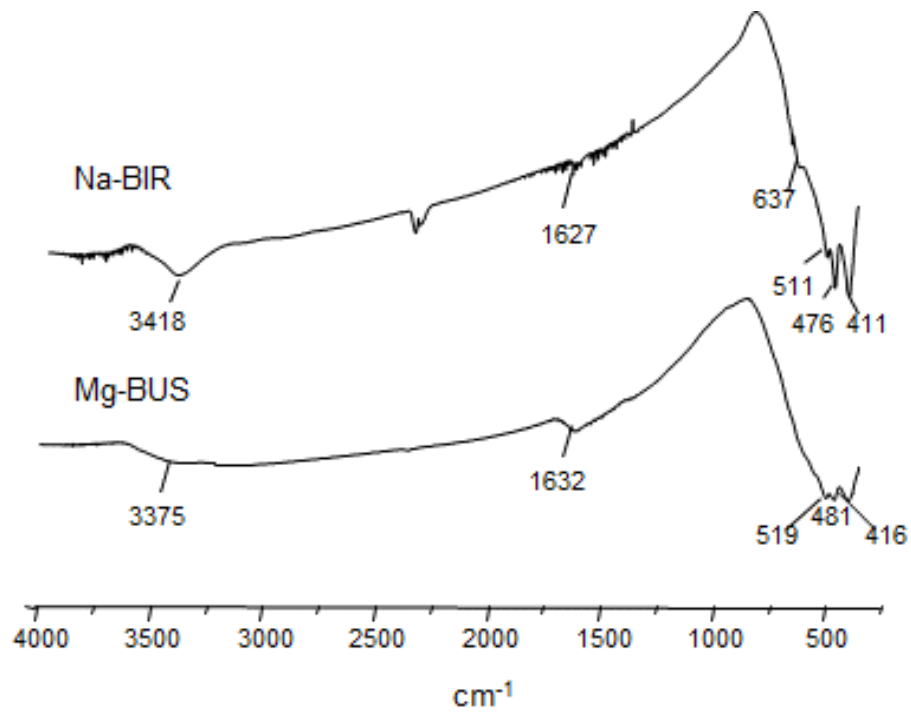


Figura 36. Espectro FTIR das amostras Na-BIR e Mg-BUS

Um estudo complementar de caracterização espectroscópica das amostras Na-BIR e Mg-BUS foi feito por espectroscopia Raman (Figura 37).

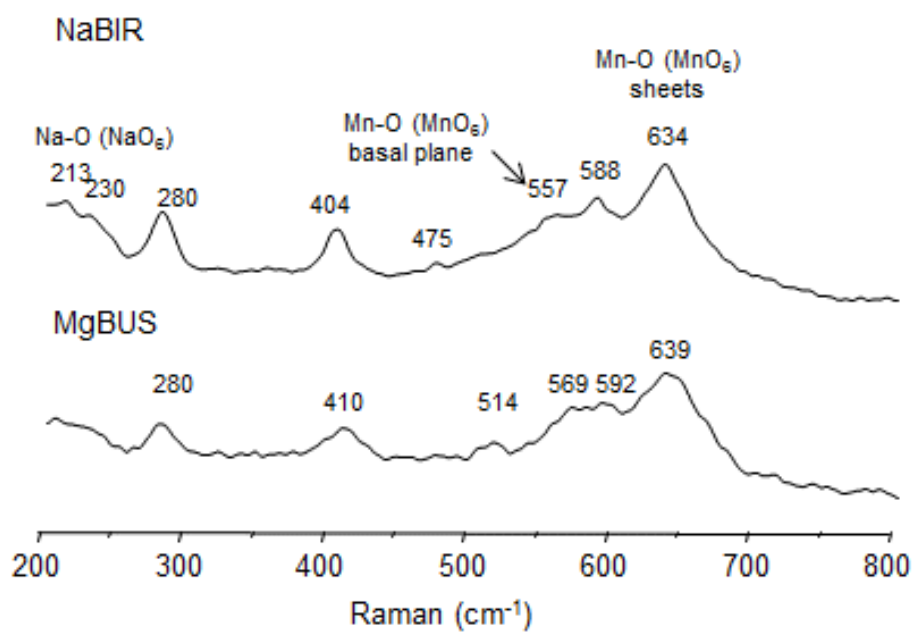


Figura 37. Espectros FTRaman de NaBir e Mg-Bus.

Desta forma, obteve-se bandas de estiramento típicas da estrutura birnessita (Na-BIR) na faixa de $800\text{-}200\text{cm}^{-1}$. As bandas em trono de 634 e 557cm^{-1} correspondem aos modos de estiramento da ligação Mn-O nas folhas e planos basais desta fase lamelar, respectivamente. A banda em torno de 280cm^{-1} também é um modo característico das ligações de cátions de sódio rodeados por átomos de oxigênio no espaço interlamelar. Para a amostra contendo Mg-buserita (Mg-Bus), os picos em trono de 639 e 569cm^{-1} também podem ser relacionadas as vibrações de Mn-O na folha composta por octaedros MnO_6 da estrutura lamelar. Vibrações de ligações de Mg-O no espaço interlamelar podem ser identificadas em 280 cm^{-1} (JULIEN *et al.*, 2004, FIGUEIRA *et al.*, 2013; 2016).

O comportamento termal da amostra MgBUS foi investigado por TG-DTA (Figura 38).

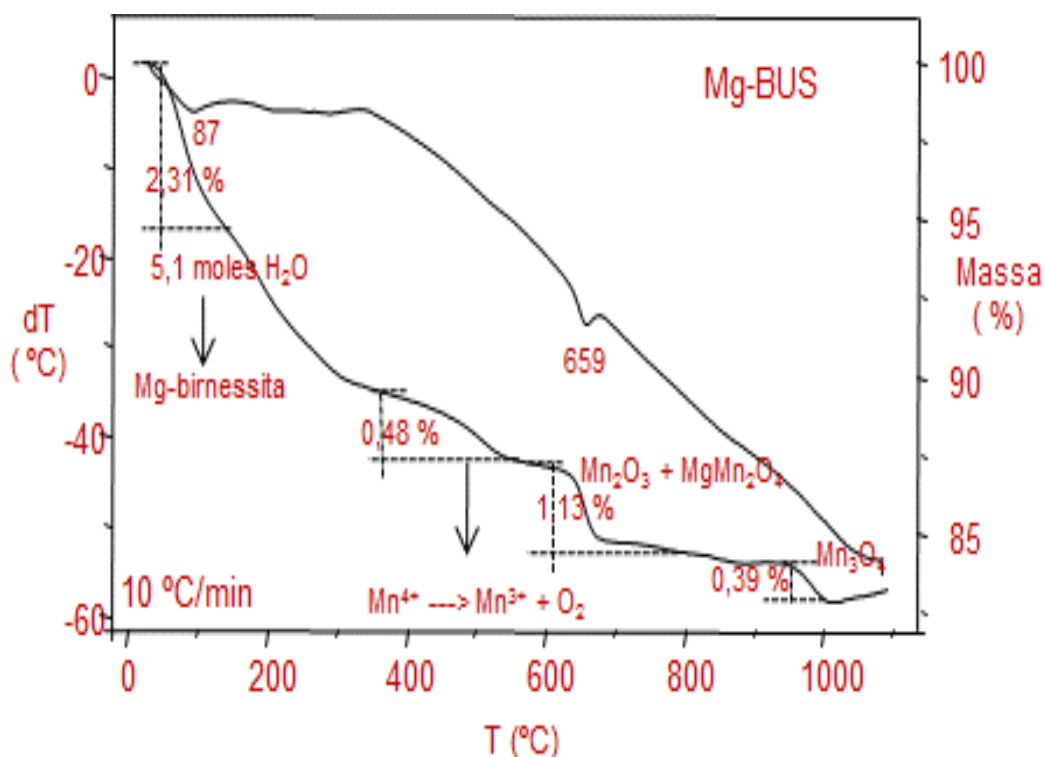


Figura 38. Curvas TG-DTA de Mg-BUS.

Os resultados evidenciaram que a fase lamelar possui estabilidade em torno de 80°C, no qual se transformou para a fase Mg-birnessita, reduzindo o espaço lamelar de 9,56Å para 7,12Å. Este evento apresentou uma perda de massa de 2,31% que representa uma remoção de 5,1 moles de moléculas de H₂O. A estrutura lamelar se mantém até 630°C, acima desta temperatura há uma transformação para as fases Mn₂O₃ e MgMn₂O₄. Acima de 950°C, observa-se um evento endotérmico com perda de massa em torno de 0,39% que pode ser relacionado a uma última transição de fase com a formação de Mn₃O₄.

O monitoramento de transformação da estrutura em camada Mg-OL-2 para túnel OMS-2 (peneira molecular) sob influência do tempo foi investigada por DRX (Figura 39).

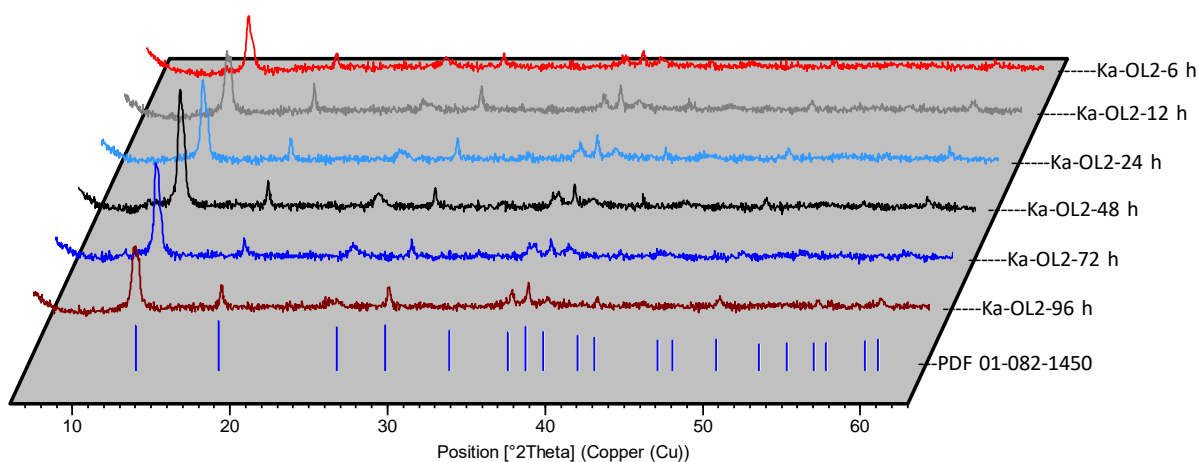


Figura 39. Padrões DRX das amostras Ka-OL2-6h, Ka-OL2-12h, Ka-OL2-24h, Ka-OL2-48h, Ka-OL2-72h, Ka-OL2-96h

Para a amostra Ka-OL2-6h, foram identificados picos em 12,38; 18,06; 24,86; 28,65; 36,32; 37,51; 38,70; 44,57; 49,69 e 60° (2θ), que foram assinalados aos planos (110), (200), (220), (400), (211), (330), (231), (411) e (251) da estrutura em túnel OMS-2 com sistema tetragonal (PDF 01-082-1450), revelando assim que o tunelamento de Mg-OL-2 para OMS-2 já ocorre em um curto espaço de 6h. O tamanho de cristalito calculado foi de 17nm.

O mesmo padrão DRX foi observado para as amostras tratadas em um período maior (12 a 96h), sendo que OMS-2 sintetizada de Ka-OL2-48 h mostrou maior grau de cristalinidade. A influência do tempo de síntese hidrotermal no tamanho de cristalito foi investigada (Tabela 5) através do pico principal de seu DRX e da equação de Scherrer. Os resultados mostraram que quanto menor o tempo, maior o tamanho observado (64,5 nm), que se reduz com o aumento de tempo chegando ao tamanho de 10 nm em 96 h de tratamento hidrotermal.

Tabela 4. Variação do tamanho do cristalito em relação ao tempo de exposição

NOME AMOSTRA	TEMPO (h)	TAM. CRISTALITO (nm)
Ka-OL2-12h	12	64,5
Ka-OL2-24h	24	40
Ka-OL2-48h	48	27
Ka-OL2-72h	72	24
Ka-OL2-96h	96	10

As morfologias das amostras Mg-bus (Mg-OL-2) e Ka-OL2-48h (OMS-2) foram investigadas por microscopia eletrônica de varredura (Figura 40). Na figura 40a, notou-se a manutenção de morfologia em placas, com tamanho médio de 8 μm . A presença de Mn e Mg pôde ser confirmada pelos resultados de EDS (Figura 40c). Para Ka-OL2-48h (Figura 40b), identificou-se um aglomerado de agulhas com tamanho médio de 12 μm , bastante similar com as morfologias desta estrutura descrita por CHING *et al.* (1999), DING *et al.* (2005), LI *et al.* (2006), e JOTHIRAMALINGAM *et al.* (2006). A diferença de morfologia dos produtos aqui descritos, confirmaram os dados de DRX que mostraram uma completa transformação da fase com estrutura em camada para túnel.

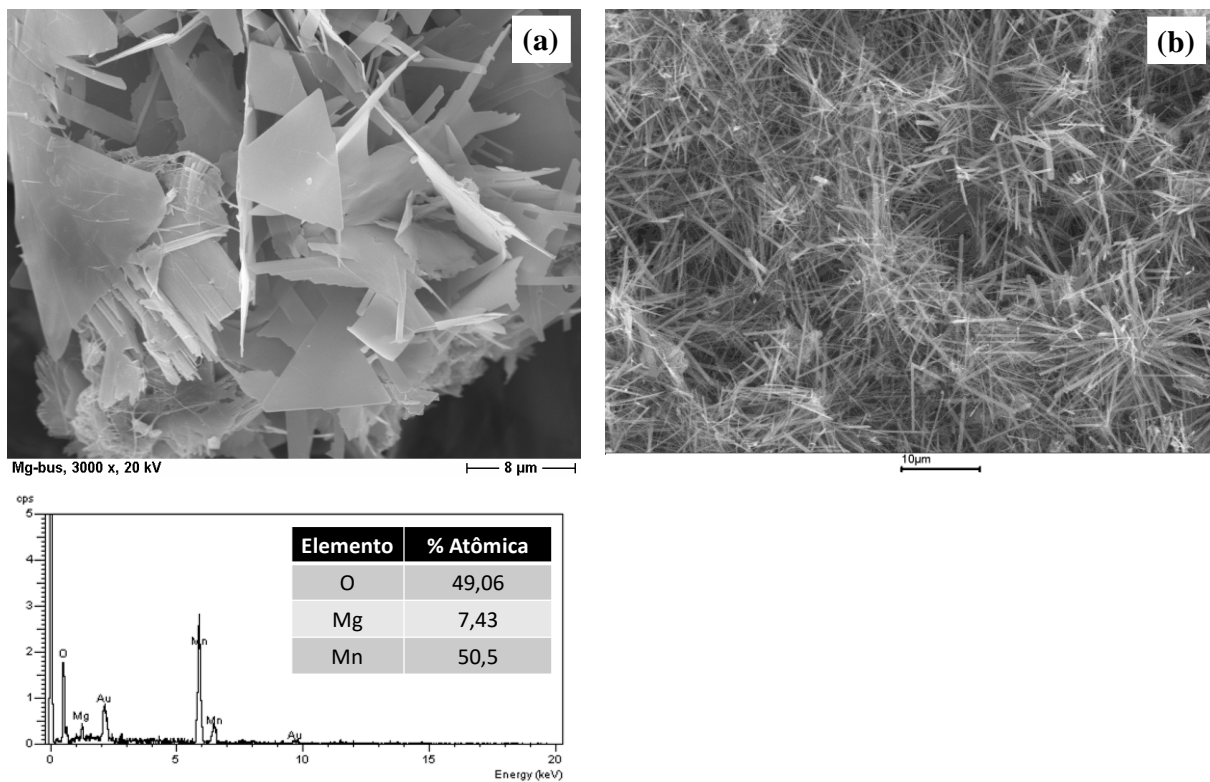


Figura 40. Fotomicrografias por microscopia eletrônica de varredura de (a) Mg-bus e (b) Ka-OL2-48h.

Uma análise por microscopia eletrônica de transmissão de Ka-OL2-48h foi realizada e os resultados são apresentados na Figura 41.

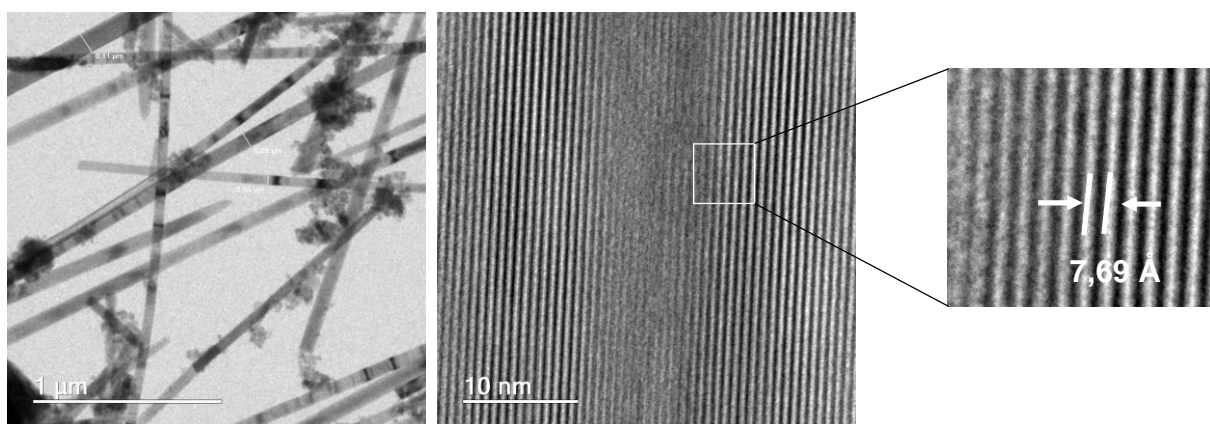


Figura 41. Imagem por HR-TEM de Ka-OL2-48 h.

Para a estrutura em túnel OMS-2 uma morfologia de bastões foi identificada com variação de largura entre 50 e 110nm (Figura 41), assim como a presença de “franjas” com espaçamento em torno de 7,6Å. Essas morfologias já foram observadas por outros autores que obtiveram esta estrutura, mas com reagentes comerciais DING et al. (2005), LI et al. (2006) e JOTHIRAMALINGAM et al. (2006).

A Figura 42 foi obtida através da análise por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier de Ka-OL2-48h. As principais bandas do espectro de da amostra estão em 1200, 1147, 1100, 950, 772, 620 e 418 cm^{-1} , e são referentes ao estiramento $\text{Mn}^{3+}\text{-O}$ e $\text{Mn}^{4+}\text{-O}$ dos octaedros MnO_6 de OMS-2. As bandas em 3600 e 1630 cm^{-1} foram assinaladas estiramento O-H de moléculas de água presentes dentro do túnel e adsorvidas na superfície (ZHANG et al., 1997; ZHANG e SUIB, 1999; LUO et al., 2000).

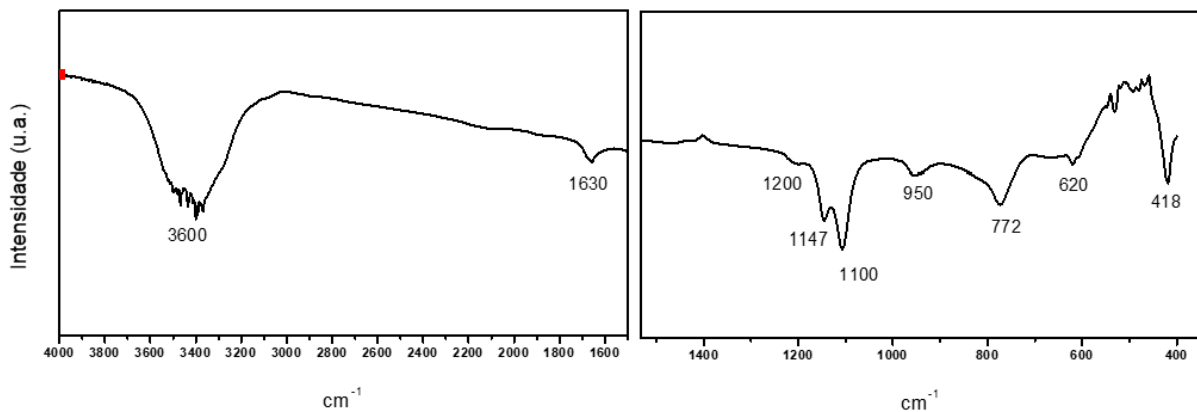


Figura 42. Espectro IV de Ka-OL2-48h.

O estudo do comportamento termal de Ka-OL2-48 h foi realizado, com os resultados da curva TG apresentada na Figura 43. Observou-se que a estrutura em túnel presente na amostra sofreu quatro principais perdas e uma elevada estabilidade térmica, mantendo-se acima de 500°C. A primeira, que finaliza próximo a 350°C com um valor próximo a 1% se refere a perda de água adsorvida e de dentro dos canais, enquanto que a segunda com 2,4% de massa da redução parcial de Mn (IV) para Mn (III), baseando-se nos estudos de YANG et al. (2004). Já a terceira perda de massa (~ 4,64%) no intervalo entre 550-650°C, indicou uma transformação gradual de OMS-2 em Mn_2O_3 , sendo que esta última fase permanece estável até aproximadamente

890-1000°C, intervalo em que aparece outra perda de massa de 3,5%, relacionada à transformação de Mn_2O_3 para Mn_3O_4 (SCHURZ et al., 2009).

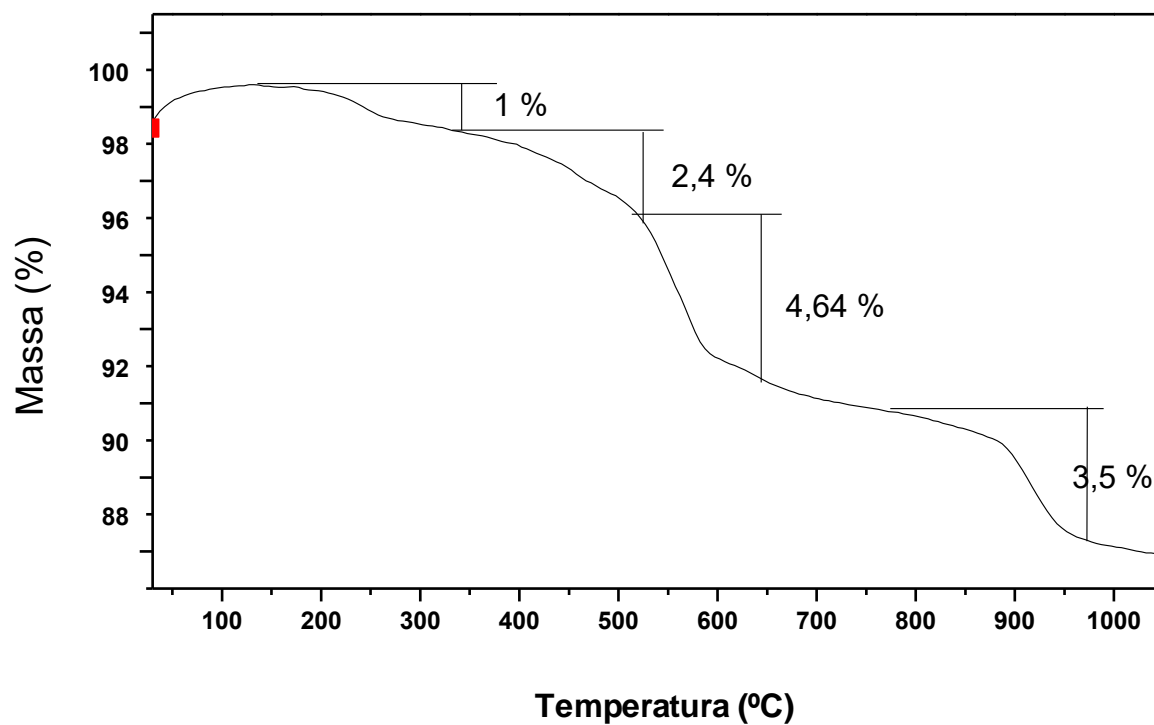
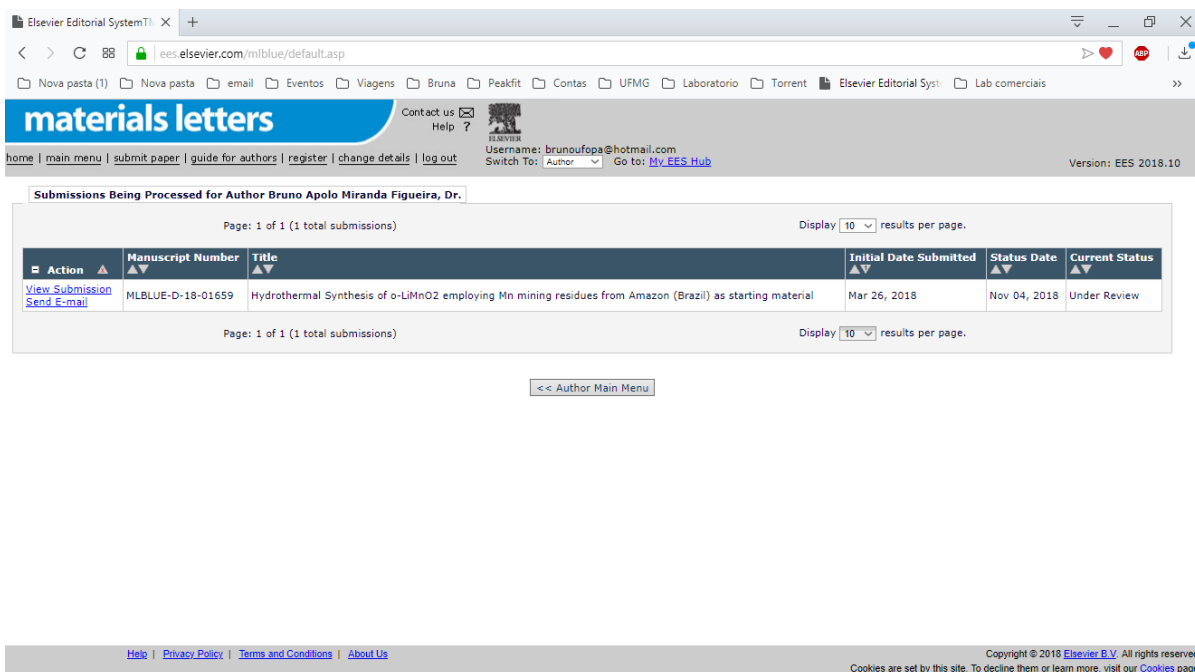


Figura 43. Curva TG de Ka-OL2-48 h.

5.4 TRANSFORMAÇÃO DOS REJEITOS DE Mn EM LiMnO₂.

A seguir é apresentado o estudo realizado para obtenção de LiMnO₂ a partir dos rejeitos estudados neste trabalho. Esta etapa é mostrada na forma de artigo que foi submetido a revista interdisciplinar em materiais chamada *Materials Letters*.



The screenshot displays the Elsevier Editorial System (EES) interface. At the top, the browser address bar shows the URL ees.elsevier.com/mlblue/default.asp. The page header includes the "materials letters" logo and navigation links such as "home", "main menu", "submit paper", "guide for authors", "register", "change details", and "log out". The user's profile information is visible, including the username "brunofopa@hotmail.com" and the role "Author".

The main content area is titled "Submissions Being Processed for Author Bruno Apolo Miranda Figueira, Dr." and shows a table of submissions. The table has the following structure:

Action	Manuscript Number	Title	Initial Date Submitted	Status Date	Current Status
View Submission Send E-mail	MLBLUE-D-18-01659	Hydrothermal Synthesis of o-LiMnO ₂ employing Mn mining residues from Amazon (Brazil) as starting material	Mar 26, 2018	Nov 04, 2018	Under Review

Below the table, there is a button labeled "<< Author Main Menu". At the bottom of the page, the footer contains the text "Copyright © 2018 Elsevier B.V. All rights reserved. Cookies are set by this site. To decline them or learn more, visit our Cookies page."

HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF α -LiMnO₂ EMPLOYING MN MINING RESIDUES AS STARTING MATERIAL

Kamilla C. Mendes^a, Bruno A. M. Figueira^a, José M. R. Mercury^b,
Oscar J. C. Fernandez^c, Pio Callejas Gómez^d

^aPrograma de Pós Graduação em Sociedade Ambiente e Qualidade de Vida, Universidade Federal do Oeste do Pará, Santarém, 68040-255, Pará, Brazil.

^bPrograma de Pós Graduação em Engenharia de Materiais, Instituto Federal do Maranhão-IFMA. 65030-001 São Luis, MA, Brazil

^cPrograma de Pós Graduação em Engenharia de Materiais, Instituto Federal do Pará-IFPA, 66093-020 Belém, PA, Brazil.

^dDepartamento FCyt Facultad de Ciencias y Tecnologia, Campus Universitario UMSS-Cochabamba, Bolivia.

ABSTRACT

In this work, the Mn mining residues from Amazon Region (Brazil) were proposed as low cost starting materials for synthesis of lithium manganese oxide. Thermal and hydrothermal treatment were used to convert the raw material into α -LiMnO₂. The as-synthesized product was analyzed by means of XRD, IR and Raman spectroscopy, thermal analysis (TG-DTA). The results indicated that α -LiMnO₂ was synthesized at 170 °C for 5 days, having the average particle size (Scherrer equation) around 55 nm, IR and Raman diagnostic bands at 600 and 613 cm⁻¹. Above 430 °C, α -LiMnO₂ converted into LiMn₂O₄ and LiMnO₃.

Keywords: Mn residues, synthesis, α -LiMnO₂, characterization.

1. INTRODUCTION

Mn mining residues are a byproduct generated from Mn ores mineral processing throughout crushing, concentration-gravity, recovery and classification procedures [1]. Due the production of adequate requirement grades of Mn concentrates for industries, as well as low grade ores processing, there is an inevitable generation of products with no economic value discarded in large residues basins.

Recently, they have been employed as effective and low cost raw material in cement, bricks, zeolite, β -MnO₂ [2-6]. Besides, using a hydrothermal process of Mn₃O₄ with NaOH solution, Figueira et al. reported the synthesis of sodium layered manganese oxide-type materials from Mn ores [7]. Thus, this work aimed the synthesis of lithium layered manganese oxide (σ -LiMnO₂) using Mn residues from Kalunga's basin (deactivated since 1997) located in Amazon Region (northern Brazil).

Orthorhombic LiMnO₂ phase (σ -LiMnO₂) belongs to the lithium transition metal oxides family, which plays an key role in the lithium batteries due to its unique structural defects, high discharge capacity (285 mAh.g⁻¹, theoretical), electrochemical properties and environmental importance [8-9].

Normally, σ -LiMnO₂ has been prepared by co-precipitation, thermal, hydrothermal, microwave radiation, milling, sol-gel, routes from reactive manganese oxides commercial and Mn ores with lithium salts, which the synthesis parameters, starting material and cation dopant influence on the cathode performance and its application into batteries. For example, σ -LiMnO₂ synthesized by solid-state reaction showed lower electrochemical activity as compared to this same phase obtained by hydrothermal route [8, 10-14].

2. EXPERIMENTAL

2.1. Synthetic route

The Mn residues (MnRES) from Amazon Region were employed for the present work, as well as commercial lithium hydroxide (Merck®) and deionized water. Raw material was heated in a muffle furnace to available a complete transformation into a single phase, Mn_2O_3 . After the end of the thermal treatment, around 0.1 g Mn_2O_3 was dissolved in 4.5, 4.0 and 3.5 mol.L⁻¹ LiOH solutions for 3 days at 180 °C. The products were thoroughly washed with deionized water, dried at room temperature for 12 h and named as LiMn-1, LiMn-2 and LiMn-3, respectively.

2.2. Characterization

The chemical composition of the Mn residues was obtained using a sequential X-ray fluorescence (XRF) analysis system (Axios-Minerals), equipped with a wavelength dispersive spectrometer-WDS (PANanalytical, Netherlands). All the products were characterized by X-ray diffraction analysis using a Bruker-D2-Xray diffractometer, Cu radiation, operating at 40 kV and 40 mA. FTIR spectra was recorded on a Bruker (Vertex70) spectrophotometer in the region of 400–4000 cm⁻¹. The FTRaman spectrum was collected in a range of 100 to 4000 cm⁻¹ in a Bruker FT 100/S spectrophotometer using a cell Linkam Cryostat (THMS 600), equipped with a laser excitation YAG:Nd operating at 1064nm. Thermal analysis (TG-DTA) was performed on Seiko 320U analyzer at a heating rate of 15°C min⁻¹ using O₂ [UHP (ultrahigh purity)] as carrier gas.

3. RESULTS AND DISCUSSIONS

Firstly, a mineralogical investigation of MnRES has subjected and revealed the predominance of manganese minerals. According on XRD examination, todorokite, pyrolusite, nsutite, and birnessite phases were dominant in the sample (Fig. 44). However, others phases such as hematite, gibbsite, quartz and kaolinite, were also detected. After thermal treatment at 400°C, only birnessite was present as Mn mineral, while the others minerals were probably transformed into Mn amorphous phases. Around 600°C, the XRD pattern presented all peaks of Mn_2O_3 phase (JCPDS 041-1442), having a thermal stability above 900°C. This result confirmed that Mn residues

could be the raw material to thermal synthesis of Mn_2O_3 , a common precursor of α - $LiMnO_2$.

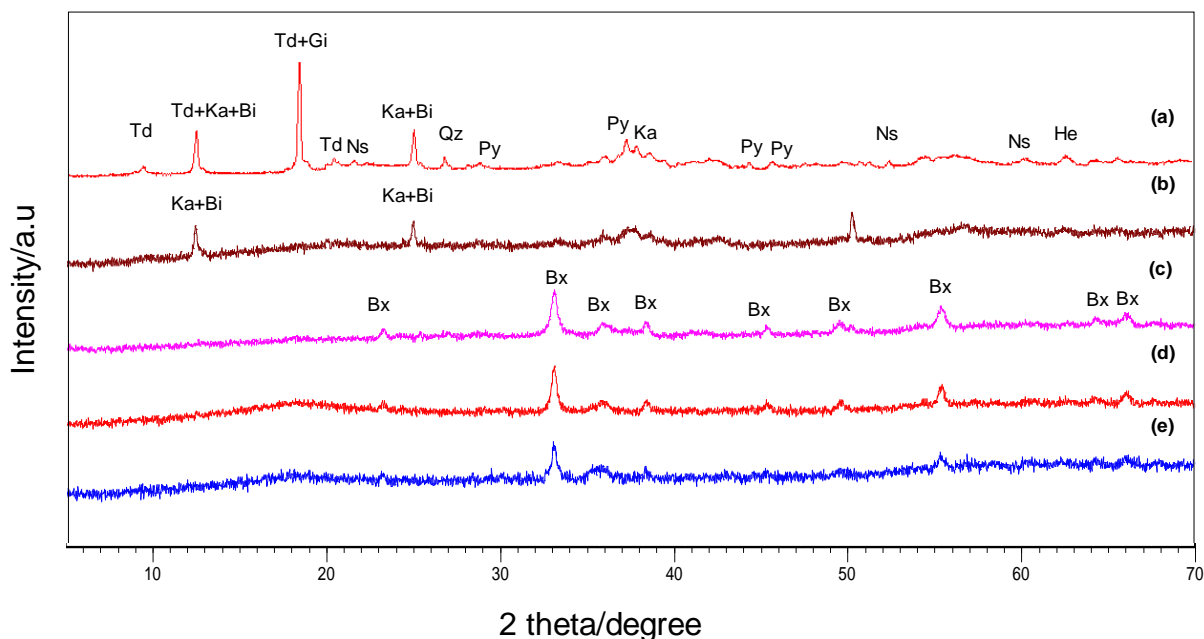


Figure 44. XRD patterns of the MnRES sample (a), MnRES calcined at 400°C (b), 600°C (c), 800°C (d) and 900°C (e). (Td: todorokite; Ka: kaolinite; Bi: birnessite; Gi: gibbsite; Qz: quartz; Py: pyrolusite; Ns: nsutite; He: hematite).

The XRF results of MnRES are shown in Table 5. The chemical composition data revealed that Mn residues were nearly composed of the MnO (45.41%) due to the occurrence of the manganese oxide (todorokite, birnessite, pyrolusite, nsutite) minerals, as was already mentioned by X-ray diffraction analysis. Small amounts of Al_2O_3 (12.62%), Fe_2O_3 (10.21%) and SiO_2 (12.57%) were observed and present in the forms of gibbsite, hematite, quartz and Kaolinite.

Tabela 5. Chemical analysis of Mn residues by XRF.

%	MnO	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2	MgO	CaO	P_2O_5	L.O.I	Total
MnRES	45.41	12.62	10.21	12.57	<0.01	<0.01	0.01	18.21	99.02

To study the effect of LiOH concentration on the synthesis of the $LiMnO_2$ phase, a reaction of $Mn_2O_3 + LiOH$ solutions was undertaken at 180°C for 3 days (Fig. 45). When the LiOH solution was above than 4.5 mol.L⁻¹ (LiMn-1), the XRD pattern revealed

that besides orthorhombic LiMnO_2 (PDF 035-0749), other layered lithium manganese oxide phase (Li-birnessite), having basal spacing of 7.05\AA (PDF 050-0009), as well traces of monoclinic Li_2MnO_3 phase (PDF 027-1252). When the LiOH concentration changed from 4.5 to 4 mol.L^{-1} , the most distinct evidence change in the XRD pattern (LiMn-2) was the disappearance of peaks at 12.5 and 25° (2θ) related to the basal planes ($00l$) of Li-birnessite; only $\alpha\text{-LiMnO}_2$ and Li_2MnO_3 were identified, respectively. When the concentration was less than 3.5 mol.L^{-1} (LiMn-3), there was an increase in the intensity of the major reflections peaks at 15.53 , 24.94 , 39.42 , 45.15 , 61.44° (2θ) for orthorhombic LiMnO_2 , which was related to the (010) , (110) , (200) , (021) and (221) planes. The sharp peak due (110) reflection ($\text{FWHM} = 0.37^\circ 2\theta$) suggested intense stacking faults of structure of $\alpha\text{-LiMnO}_2$ [15-16]. The cell parameters were calculated to be $a = 4,568\text{\AA}$, $b = 5,742\text{\AA}$, $c = 2,805\text{\AA}$, $V = 73,59\text{\AA}^3$, which were coherent with those observed for LiMnO_2 synthesized by commercial reactants [16-18]. The average particle size around 55nm was calculated by Scherrer equation.

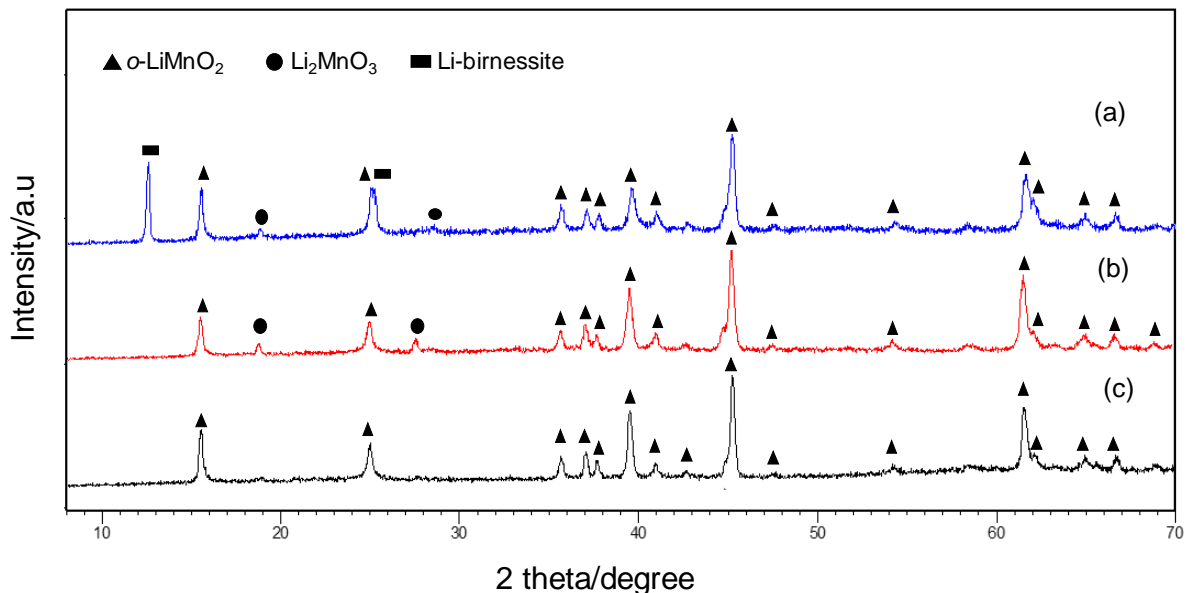


Figure 45. XRD patterns of LiMn-1 (a), LiMn-2 (b) and LiMn-3 samples (c).

A spectroscopic investigations of LiMn-3 were performed and are shown in Fig. 3. The FT-IR spectrum (Fig. 46) showed vibration modes of Mn-O at 600 and 420 cm^{-1} [19-20]. The bands at 629 , 514 and 448cm^{-1} assigned to a partial substitution of Mn with others cations (i.e. Fe^{3+} , Al^{3+}) from raw material [19, 21]. Furthermore, the FT-

Raman spectrum clearly presented bands at 613 and 654 cm^{-1} related to the strongest Mn-O bonds of $\alpha\text{-LiMnO}_2$. The bands located towards 506 and 413 cm^{-1} were assigned to the stretching vibrations of O-Mn-O, while bands at 210 and 225 cm^{-1} ascribed to Li-O translation. The broader FT-Raman bands indicated the presence of stacking faults promoted by cationic disorder [22-23].

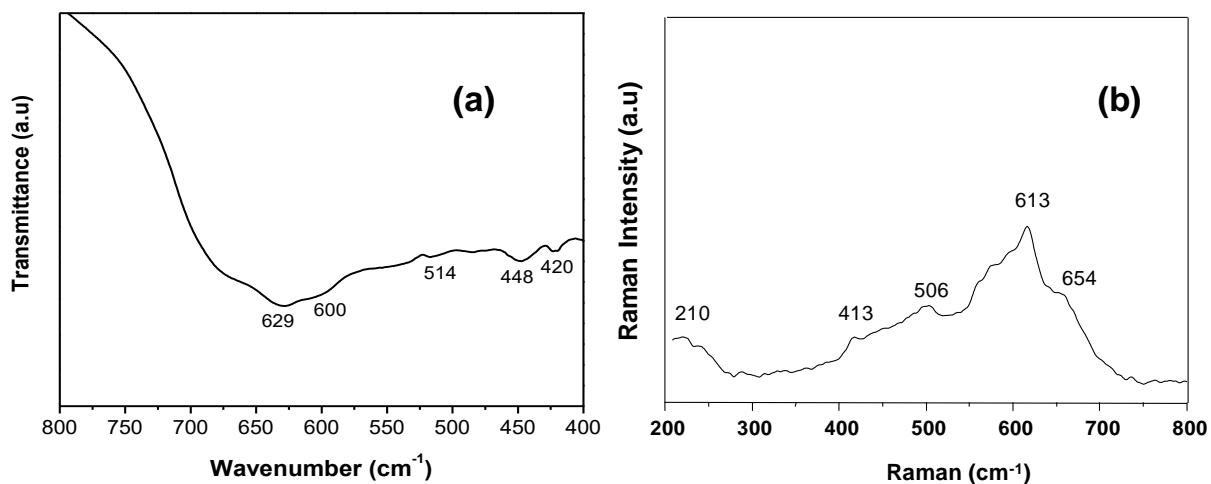


Figura 46. FTIR (a) and FT-Raman (b) spectra of LiMn-3.

The DTA-TG curves of $\alpha\text{-LiMnO}_2$ (LiMn-3) was obtained are presented in Fig. 47. At the first stage, one mass gain ($\sim 4,7\%$) was observed between 340-450 $^{\circ}\text{C}$ probably associated to formation of spinel phase ($\text{LiMnO}_{2.5}$) by oxidation. The second one from 450 to 975 $^{\circ}\text{C}$ showed a weight loss of 5% accompanied by an endothermic peak at 970 $^{\circ}\text{C}$ could be related to continuous transformation into LiMn_2O_4 and LiMnO_3 phases, respectively [24-25].

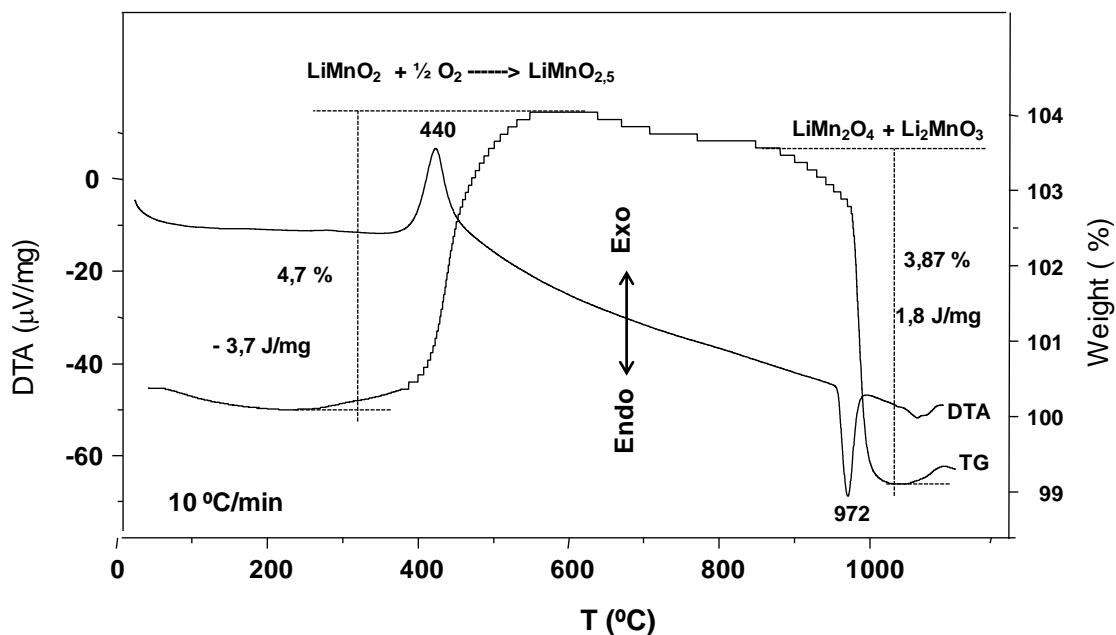


Figura 47. TG-DTA curves of LiMn-3.

4. CONCLUSIONS

The successful synthesis of o-LiMnO₂ employing Mn residues was successfully obtained by means thermal and hydrothermal treatment. The concentration of LiOH strongly influenced the crystallinity of the final product, which showed intense stacking faults of layered structure. Additionally, the results of this research provided a friendly environmental application of the Mn mining residues, which are usually discarded in the environment.

Acknowledgements

Authors thank National Council for Scientific and Technological Development – CNPQ (420169/2016-4), Coordination for the Improvement of Higher Education Personnel CAPES-FAPESPA (05/2016) and Research Foundation of Maranhão State (FAPEMA).

References

- [1] F. Habashi, Handbook of extractive metallurgy. v. 1. WeinHeim. Wiley. 1997.
- [2] P-K. Hou, J-S Qian, Z. Wang, C. Deng, Cement and Concrete Composites 34 (2012) 248-254.
- [3] C. Yang, X. Lv, et al. Construction and Building Materials 73 (2014) 305-310.
- [4] C. Zhou, B. Du, N. Wang, Z. Chen, Journal of Cleaner Production 84 (2014) 707-714.
- [5] C. Li, et al. Colloids and Surfaces A: Physicochem. and Engin. Aspects 470 (2015) 258-267.
- [6] Y. Darmane, M. Cherkaoui, et al. Hydrometallurgy 92 (2008) 73-78.
- [7] B. A. M. Figueira, et al. M. and Mesoporous Materials 179 (2013) 212-216.
- [8] M. M. Thackeray., Progress in Solid State Chemistry 25 (1997) 1-71.
- [9] N. Nitta, F. Wu., J. T. Lee., G. Yushin., Materials Today 18 (2015) 252-264.
- [10] M. Yoshio, H. Nakamura, Y. Shia. Electrochimica Acta 45 (1999) 273-283.
- [11] Y-I. Jang, Y-M. Chiang. Solid State Ionics 130 (2000) 53–59.
- [12] Y. Zheng, X. Hao, J. Niu, B. Pan. Materials Letters 163 (2016) 98–101.
- [13] C. Liu, X. Zuo, et al. Int. J. Electrochem. Sci., 7 (2012) 7152 – 7164.
- [14] X. Xiao, et al. Nano Res 2 (2009) 923-930.
- [15] J. N. Reimers, et al. J. Eelectrochem. Soc. 140 (1993) 3396-3401.
- [16] S-T. Myung, S. Komaba, N. Kumagai. Electrochimica Acta 47 (2002) 3287-3295.
- [17] S. Komaba, et al. Solid State Ionics 152-153 (2002) 311-318.
- [18] J. Xie, et al. Ceramics International 37 (2011) 419-421.
- [19] R. Chitrakar, et al. J. of Solid State Chemistry 169 (2002) 66-74.
- [20] R. Chitrakar, et al. Chem Mater. 12 (2000) 3151-3157.
- [21] P. Suresh, A. K. Shukla, N. Munichandraiah. J. Power Source 161 (2006) 1307-1303.
- [22] J. Fischer, K. Chang. Thin Solid Films 549 (2013) 263–267.
- [23] L. Z. Zhao, Y. W. Chen, G. R. Wang. Solid State Ionics 181 (2010) 1399–1402.
- [24] M. Tabuchi, et al. Solid State Ionics 89 (1996) 53-63.
- [25] F. Capitaine, P. Gravereau, C. Delmas. Solid State Ionics 89 (1996) 197-202.

6. CONCLUSÕES

Com base nos resultados de caracterização química e mineralógica dos rejeitos e dos estudos de aplicação dos mesmos para transformação em materiais de importância tecnológica, pode-se fazer as seguintes conclusões:

- Os rejeitos de manganês da Bacia do Kalunga são formados principalmente por birnessita, caulinita, quartzo, gibbsita e goethita. Estes minerais são estáveis durante o processo de beneficiamento;
- Os teores de manganês encontrados nos rejeitos foram elevados, em média de 30%. Possibilitando rearranjos com os óxidos de manganês;
- A transformação dos rejeitos em materiais lamelares com estrutura birnessita e busserita se mostrou viável sob as condições aqui abordadas;
- Peneira molecular com estrutura OMS-2 foi sintetizada com sucesso, apresentando morfologia em agulhas e alta estabilidade termal;
- A conversão dos rejeitos em $\alpha\text{-LiMnO}_2$ sob tratamento hidrotermal também se mostrou possível e viável.

7. REFERÊNCIAS

- ABNT NBR 10.004, 2ª Ed. Resíduos Sólidos – Classificação. 2004. ICS 13.030.10
- AUERBACH, S.M.; CARRADO, K.A.; DUTTA, P.A. Handbook os Layered Materials, In: Suib, S.L.; Liu, J.; Durand, J.P.; Espinal, L.; Garces, L.J.; Gomez, S.; Son, Y.C.; Villegas, J. Layered manganese oxides: Synthesis, Properties, and Applications. Marcel Dekker, p. 481-512, 2004.
- ALMEIDA, A.B.; Caracterização químico-mineralógico de minérios de manganês; UFMG. Engenharia de Minas - Tese de mestrado, CDU: 622(043) - 2010.
- AL-ATTAR, L.; DYER, A.; Sorption behaviour of uranium on birnessite, a layered manganese oxide, J. Mater. Chem., v. 12, 1381–1386, 2002.
- AI SHAGEER, F.A.; ZAKI, M. I. Synthesis and surface characterization of todorokite-type microporous manganese oxides: implicátions for shape-selective oxidation catalysts. Microporous and Mesoporous Materials, v. 67, p. 43-52, 2004.
- ANDRADE, J.E.A.; JÚNIOR, N.A.G; Cadastramento técnico das barragens da mina de manganês do azul, região de Carajás, com a utilização de imagens de satélite; DNPM, Anais XVI Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto, PR, 2013.
- AVERY, H.S. Austenitic manganese steel. ASM Handbook, v.1, p. 1274-1283, 2004.
- BALACHANDRAN, D.; MORGAN, D.; CEDER, G.; WALLE, A.V. First principles study of the structure of stoichiometric and Mn-deficient MnO₂. Journal of sold State Chemistry, Vol. 173, p. 462-475, 2003.
- BALAKHONOV, S. V.; CHURAGULOV, B. R.; GUDILIN, E. A.; Selective Cleaning of Ions of Heavy Metals from Water Solutions Using the H-Form of Todorokite Synthesized by the Hydrothermal Method, Journal of surface investigation, v2, p. 152-155, 2008.
- BACH, S.; HENRY, M.; BAFFIER, N.; LIVAGE, J.; “Sol-gel Synthesis of Manganese Oxides”, J. Solid State chem., vol. 88, p. 325-333, 1990.
- BEUTELSPACHER, H., MAREL. H. W.; Atlas of infrared spectroscopy of clay minerals and their admixtures, Amsterdam, Elsevier, 1976.
- BURNS, R.G.; BURNS, V.M., Marine Manganese Deposits, 1st Ed., Elsevier Oceanography Series, Amsterdam, Holanda (1979).

- BOYTSOVA, O.V.; SHEKUNOVA, T.O.; BARANCHIKOV, A.E. Nanocrystalline manganese dioxide synthesis by microwave-hydrothermal treatment. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, Vol. 60, p. 546-551, 2015.
- BROCK, S. L., DUAN, N., TIAN, Z. R., GIRALDO, O., ZHOU, H., SUIB, S. L.; *Chemistry Materials*. Ed.10, 1998.
- CHALMIN, E.; OSUGA, Y; HARADA, M; HIRATA, T; KOGA, K; MORIMOTO, C; HIROTA, Y; YOSHINO, O; YANO, T; VIGNAUD, C.; SALOMON, H.; FARGES, F.; SUSINI, J.; MENU, M. (2006). «Minerals discovered in paleolithic black pigments by transmission electron microscopy and micro-X-ray absorption near-edge structure». *Applied Physics A*. 83 (12): 213–218.
- CHEN, X. et al. Characterization of Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieve (MOMS-2) *Materials*. *Chem.Mater.*, v.14, p. 940-948, 2002.
- CHING, S.; LANDRIGAN, J. A.; JORGENSEN, M. L.; DUAN, N.; SUIB, S.L., “Sol-gel Synthesis of Birnessite from $KMnO_4$ and Simple Sugars”, *Chem. Mater.*, vol. 7, p. 1604-1606, 1995.
- CHING, S.; PETROVAY, D. J.; JORGENSEN, M. T.; SUIB, S. L.; Sol-Gel Synthesis of Layered Birnessite-Type Manganese Oxides, *Inorg. Chem.*, v. 36, p. 883 – 890, 1997.
- CHING, S. et al. Solgel synthesis of layered Birnessite type manganese oxides. *Inorg. Chem.*, v. 36, p. 883 890, 1997.
- CHING, S.; KRUKOWSKA, K. S.; SUIB, S. L. A new synthetic route to todorokita –type manganese oxides, *Inorg. Chim. Acta*, v. 294, p. 123 132, 1999.
- CHUKHROV, F. V.; GORSHKOV, A. I.; SIVTISOV, A. V. New data on natural todorokitas. *Nature*, v. 278, p. 631-632, 1979.
- CORNELL, R. M.; GIOVANOLLI, R.; Transformation of hausmannite into birnessite in alkaline media, *Clay and Clay Minerals*, v. 36, p. 249, 1988.
- CORATHERS, L. A. *Mineral Commodity Summaries 2009: Manganese*. United States Geological Survey. Consultado: 30/10/17
- COSTA, M. L.; FERNANDEZ, O. J. C.; REQUELME, M. E. R.; O depósito de manganês do Azul, Carajás: estatigrafia, geoquímica e evolução geológica. In: MARINI, O. J.; QUEIROZ, E. T.; RAMOS, B. W. (Ed). *Caracterização de depósitos minerais em distritos Mineiros da Amazonia*. Brasília: DNPM-CT/Mineral-ADIMB, 2005. p.227-333.

- CUI, H.; FENG, J.; TAN, W.; HE, J.; HU, R.; LIU, FAN.; Synthesis of todorokite-type manganese oxide from Cu-buserite by controlling the pH at atmospheric pressure, *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 117, p. 41-47, 2009.
- DNPM (1988). Principais Depósitos Minerais do Brasil. Coord. Geral Carlos Schobbenhaus, Emanuel Teixeira de Queiroz e Carlos Eduardo Silva Coelho. Convênio DNPM/CVRD/CPRM Brasília, DF. v. 3, pp 287-595.
- DELL, R. M. Batteries fifty anos of materials development. *Solid State Ionics*. 134: 139–158, 2000.
- DUNCAN, M. J.; LEROUX, F.; CORBEIT, J. M. Todorokite as a Li insertion cathode: Comparison of a large tunnel framework MnO₂ structure with its related layered structure. *Journal of Electrochemical Society*, v. 145, p. 3746-3757, 1998.
- DRITS, V.A.; SILVESTER, E.; GORSHKOV, A.I.; MANCEAU, A. Structured of synthetic monoclinic Na-rich birnessita and hexagonal birnessita: I. Results from X-ray Diffraction and selected-area electron diffraction. *American Mineralogist*, Vol. 82, p. 946-961, 1997.
- DYER, A.; PILLINGER, M.; AMIN, S. Sorption characteristics of radionuclides on synthetic birnessite-type layered manganese oxides. *Journal Materials Chemistry*, Vol. 10, p. 1867-1874, 2000.
- DYER, A.; AL-ATTAR, L.; HARJULA, R. Uptake of radionuclides on microporous and microporous and layered ion exchange materials. *Journal Materials Chemistry*, Vol. 13, p. 2963-2968, 2003.
- EREN, M. Et al. Pedogenic Manganese oxide coating (Calcium buserite) on fracture surface in Tortonian (Upper Miocene) Rede Mudstones, Southern Turkey., V.116, p.149-156, 2014.
- FAULRING, G. M.; Unit cell determinations and thermal transformations of nsutite, *Am. Min.*, v. 50, p. 170-179, 1965.
- FENG, Q. et al. Metal ion extraction insertion reactions with todorokitetype manganese oxide in the aqueous phase, *Chem. Mater.*, v. 7, p. 1722-1727, 1995a.
- FENG, Q., YANAGISAWA, K., YAMASAKI, N.; Transformation of manganese oxides from layered structure to tunnel structures., p.1607-1608, 1996.
- FENG, Q.; YANAGISAWA, K.; YAMASAKI, N.; Hydrothermal Soft Chemical Process for Synthesis of Manganese Oxides with Tunnel Structures, *J. Porous Mat.*, v. 5, p. 153-161, 1999.

- FIGUEIRA, B. A. M.; ANGÉLICA, R. S.; Caracterização de modificação de minerais e rejeitos de manganês da região Amazônica com aplicações em adsorção.; Tese de doutorado, PPGG/UFPA, 2009.
- FIGUEIRA, B. A. M.; ANGÉLICA, R. S., COSTA, M.L., PÖLLMANN, H., SCHENZEL, K.; Conversion of different Brazilian manganese ores and resíduos into birnessite-like phyllosulfate. Elsevier (2013) 54-58.
- FIGUEIRA, B.A.M. et al. Caracterização química e mineralógica de birnessita natural da Mina do Azul (Província Mineral de Carajás, Brasil) e seu análogo sintético (K-OL-1) obtido pelo método sol-gel. *Cerâmica* 62 (2016) 128-132.
- FONSECA, C. G.; CARVALHO, G. S. G.; WYPYCH, F.; DINIZ, R.; LEITÃO, A. A.; Na⁺ as a probe to structural investigation of dehydrated smectites using NMR spectra calculated by DFT. *Applied Clay Science*, v. 126, p. 132-140, **2016**.
- FU, X.; FENG, J.; WANG, H.; NG, K. M.; Manganese oxide hollow structures with different phases: Synthesis, characterization and catalytic application, *Catalysis Communications*, (2009), doi: 10.1016/j.catcom.2009.06.013.
- GAILLOT, A-C.; Caracterisation structurale de la birnessite: influence du protocole de synthèse, Faculdade de Geociências, Marseille, 2002.
- GAO, Q. et al. Preparation of nanometersized manganese oxides by intercalation of organic ammonium ions in synthetic birnessite OL1, *Chem. Mater.*, v. 13, p. 778 - 786, 2001.
- GIOVANOLI, R.; BALMNER, B. A new synthesis of hollandite. A possibility for immobilization of nuclear waste. *Chimia*, Vol. 35, p. 53-54, 1981.
- GRAHAM, L. A.; et al. Manganese(I) poly (mercaptoimidazolyl) borate complexes: spectroscopic and structural characterization of MnH-B interactions in solution and in the solid state. 2005.
- GOLDEN, D.C.; CHEN, C.C.; DIXON, J.B. Synthesis of Todorokite. *Science*, Vol. 23, p.717-719, 1986.
- GOLDEN, D.C.; CHEN, C.C.; DIXON, J.B. Transformation of birnessita to buserite, todorokite, and manganite under mild hydrothermal treatment. *Clays and Clay Minerals*, Vol. 35, N°4, p. 271-280, 1987.
- HAROLD A. e TAYLOR JR. (1994). Manganese minerals. In: *Industrial Minerals and Rocks*, 6th Edition, D. D. Carr (Senior Editor), Society of Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc. Littleton, Colorado, 1196p., p. 655-660.

- HABASHI F. Handbook of Extractive Metallurgy, Wiley – VCH, Vol. 4. 1997.
- HILLEL, D. Encyclopedia of soils in the environment, 1st Ed., Academic Press, New York, EUA, Pag. 433, 2004.
- HOLLEMAN, A. F.; WIBERG, E.; WIBERG, N.; (1985). «Mangan». Lehrbuch der Anorganischen Chemie (em German) 91–100 ed. [S.l.]: Walter de Gruyter. pp. 1110–1117. ISBN 3-11-007511-3
- HU, F.; DOEFF, M. M.; Electrochemical characterization of manganese oxide cathode materials based on Na_{0.4}MnO₂, Journal of Power Sources, v. 129, 296–302, 2004.
- JULIEN, C.; MASSOT, M.; BADDOUR-HADJEAN, R.; FRANGER, S.; BACH, C. “Solid State Ionics” 159 (2003) 345.
- KIJIMA, N.; SAKATA, Y.; TAKAHASHI, Y.; Synthesis and lithium ion insertion/extraction properties of hollandite-type MnO₂ prepared by acid digestion of Mn₂O₃, Solid State Ionics, v. 180, p. 616 –620, 2009.
- KOROTKOV, R.F.; BARANCHIKOV, A.E.; BOYTSOVA, O.V.; IVANOV, V.K. Synthesis of nanocrystalline Birnessite and cryptomelane by microwave hydrothermal treatment. Russian Journal of Inorganic Chemistry, Vol. 60, p. 1299-1303, 2015.
- KUTZ, M.C. Compostos de intercalação derivados da matriz lamelar óxido de manganês de fase tipo-Birnessita: Birnessita de Hexilamínio e Birnessita de Tris (Etilenodiamina) Cobalto III (E estudos em outros sistemas com complexos e animais).
- UFPR – Tese de mestrado, Curitiba – PR, 2003.
- LAMAITA, L. et al.; A theoretical and experimental study of manganese oxides used as catalysts for VOCS emission reduction, Catalysis Today, v. 107–108, p. 133–138, 2005.
- LIU, ZH.; OOI, K. Preparation and alkalimetal ion extraction/insertion reactions with nanofibrous manganese oxide having 2x4 tunnel structure. Chem. Mater., v. 15, p. 3696-3703, 2003.
- LI, Y.; WANG, X.; Synthesis and formation mechanism of manganese dioxide nanowires/nanorods, Chem. Eur.J., v. 9, p. 300-306, 2003.
- LI, W-N. et al.; Hydrothermal synthesis of structure- and shape-controlled manganese oxide octahedral molecular sieve nanomaterials, Adv. Funct. Mater., v. 16 , 1247–1253, 2006a.

- LI, J.; WU, O.; WU, J. Synthesis of nanoparticles via Solvothermal and Hydrothermal Methods. Handbook of nanoparticles, p. 1-28, 2015.
- LIMA, R. M. F.; VASCONCELOS, J. A.; DA SILVA, G. R.; Flotação aniônica de rejeito de minério de manganês. Revista Escola de Minas, v. 61, 337-342, 2008.
- LIND, C.J., Hausmannite (Mn₃O₄) conversion to manganite (γ-MnOOH) in dilute oxalate solution, Environmental Science and Technology, Vol. 22, p. 62-70, 1988.
- LUO, J.; SUIB, S.L.; "Preparative Parameters, Magnesium Effects, and Anion Effects in the Crystallization of Birnessites", J. Phys. Chem. B., vol. 101, p. 10403-10413, 1997.
- LUO, J. et al.. Crystallization of sodium-birnessite and accompanied phase transformation, Chem. Mater., v. 10, p. 1561 - 1568, 1998.
- MAIA, A. Á. B. ; ANGÉLICA, R.S. ; POLLMANN, H. ; NEVES, R. F. . Synthesis of sodalite from Brazilian kaolin wastes. Clay Minerals (Print) , v. 50, p. 663-675, 2015.
- MA, R.; BANDO, Y.; ZHANG, L.; SASAKI, T.; Layered MnO₂ nanobelts: hydrothermal synthesis and electrochemical measurements, Adv. Mat., v. 16, p. 918-922, 2004.
- MENDES, C. M., OLIVEIRA, L. T.; O manganês para fins metalúrgicos. Siderurgia Brasileira e Matérias-Primas. São Paulo: Associação Brasileira de Metais-ABM, 1982. p.465-489.
- MEISSER, N., PERSEIL, E.A., BRUGGER, J., CHIAPPERO, P.J., Canad. Miner. 37 (1999).
- MOURÃO, H.A.J.L.; MONDONÇA, V.R.; MALAGUTTI, A.R.; RIBEIRO, C. Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalizadores em escala nanométrica. Química Nova, Vol. 32, p. 2181-2190, 2009.
- MURRAY, Y.W., CROWTHER, D.L., DILLARD, J.G. The mechanisms of Co(II) oxidation on synthetic birnessite. Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 47, p. 1399-1403, 1983.
- NASCIMENTO, J. C. ; CORDEIRO, H. C. ; CHAGAS, B. R. ; CORAL, N. ; Rodrigues, E ; CORRÊA, J. A. M. . Caracterização de resíduos sólidos da Barragem de Rejeitos da Mina do Sossego (Canaã dos Carajás-PA). In: XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2014, Florianópolis. XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2014.
- NESSE, W. D.; Introduction to mineralogy, New York, Oxford, 2000.

- NICOLAS – TOLENTINO, E.; et al.; Effects of Cu²⁺ ions on the structure and reactivity of todorokite – and cryptomelane – type manganese oxide octahedral molecular sieves. *Chem. Mat.*, v.11, p.1733-1741, 1999.
- OUTUBO, L., *Preparação e Caracterização de Nanocompósitos orgânico-inorgânico de óxido de manganês e Materiais Poliméricos*. UNICAMP/LQES, Campinas, SP, 2003.
- PAN, H.A.; GHODBANE, O.; WENG, Y.T.; SHEU, H.; LEE, J.F.; FAVIER, F.W.N.L. Investigating Mechanisms Underlying Elevated-temperature induced capacity Fading of Aqueous MnO₂ Polymorph supercapacitores: Cryptomelane and Birnessite. *Journal of the Electrochemical Society*. Vol. 162, p. 5106-5114, 2015.
- PANORAMA DO MN; PUC – Rio – Certificação digital nº0321309/CA; p.25.
- PASERO, M., *Revista de Mineração. Geoquímica*. Ed. 57, Pag. 291, 2005.
- PAZ, S. P. A. ; ANGELICA, R. S. ; NEVES, R. F. . Síntese hidrotermal de sodalita básica a partir de um rejeito de caulim termicamente ativado. *Química Nova* (Impresso) , v. 33, p. 579-583, 2010.
- PETROVAY, D. J.; CHING, S.; JORGENSEN, M. T. Sol-gel synthesis of layered Birnessite type manganese oxides. *Inorg. Chem.*, v. 36, p. 883 - 890, 1997.
- POST, J.E., BURNHAM, C.W.; *American Mineração*. Ed.71, Pag. 1178, 1986.
- POST, J. E.; VEBLEN, D. R. Crystal structure of synthetic sodium, magnesium, and potassium birnessite using TEM and the Rietveld method. *Amer. Miner.*, v. 75, p. 477 – 489, 1990.
- POST, J. E.; *Manganese oxide minerals: crystal structures and economic and environment significance*. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, v. 96, p. 3447-3454, 1999
- PREISLER, E. *Moderne Verfahren der Großchemie: Braunstein. Chemie in unserer Zeit*, German, 1980. 14 (5): 137–148.
- RAMSTEDT, M.; et al. Co-adsorption of cadmium (II) and glyphosate at the water–manganite (γ -MnOOH) interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 285, p. 493–501, 2005.
- REIDIES, A. H. "Manganese Compounds" in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2002, Wiley-VCH, Weinheim.
- REED, J.S. *Principles of Ceramics Processing*, Second Edition, John Willey & Sons, New York, 1995.

- REIS, E. L.; LIMA, R. M. F.; Concentração de finos provenientes da planta de beneficiamento do minério de manganês da mineração morro da mina/ rdm por mesa oscilatória. Revista escola de minas, v. 58, 225-229, 2005.
- RENUKA, R.; RAMAMURTHY, S.; An investigation on layered birnessite type manganese oxides for battery applications, J. of Power Sources, v. 87, p.144-152, 2000.
- REZENDE, N. "Carajás: memórias da descoberta, Editora Gráfica Stamp", 2009, 316 pg.
- ROUQUEROL, J.; [«Recommendations for the characterization of porous solids \(Technical Report\)»](#) Pure & Appl. Chem. Ed 66, 1994.
- RZIHA, T. *Synthese, charakterisierung und kristallchemie von manganoxidphasen.* 1997. 164 f. Tese (Doutorado) - Faculdade de Geociencias, Bochum, 1997.
- SABADINI, E.; BARBOZA, A.C.R.N; CRUZ, C.V.M.S.; GRAZIANI, M.B.; LORENZETTI, M.C.F. Aquecimento em Forno de Microondas / Desenvolvimento de alguns conceitos fundamentais. Química Nova, Vol. 24, nº6, p. 901-904, 2001.
- LONGO, E.; VARELA, J.A. Materiais nanoestruturados obtidos por síntese hidrotermal assistida por microondas, Metalurgia e Materiais, Vol. 63, p. 352-357, 2007.
- SAMPAIO, J, ANDRADE, M. DUTRA, A. E PENNA M. 2008. CETEM. Usinas De Beneficiamento De Minérios Do Brasil. Disponível em: <<http://www.cetem.gov.br/publicacao/CTs/CT2002-160-00.pdf>>. Acesso em: 15/10/2017.
- SAMPAIO, J. A., PENNA, M.T.M. CV/Mina do azul. Usinas de Beneficiamento de Minérios do Brasil. 2001. p.93-102.
- SANTANA, A. L. Sumário Mineral 2008. Brasília: Departamento Nacional de Produção Mineral/DNPM, 2008. 2p.
- SANTANA, A. L. Manganês. Pará: Brasília: Departamento Nacional de Produção Mineral/DNPM, 2010.
- SANTANA, A.L.; Sumário Anual – Manganês 2014 (Referente a 2013), DNPM.
- SILVA, L. N. ; SANTOS, S.N. ; MORAES, D. ; CORRÊA, J. A. M. . JOINT SYNTHESIS OF ZEOLITE A-LDH FROM MINERAL INDUSTRY WASTE. APPLIED CLAY SCIENCE , v. 161, p. 163-168, 2018.

- SILVA, A. P. M.; VIANA, J. P.; CAVALCANTE, A. L. B.; Relatório de Pesquisa: Diagnóstico dos resíduos sólidos da Atividade de Mineração de substâncias não energéticas; IPEA, Brasília, 2012.
- SILVA, A. P. M.; VIANA, J. P.; CAVALCANTE, A. L. B.; Relatório de Pesquisa: Diagnóstico dos resíduos sólidos da Atividade de Mineração de substâncias não energéticas; IPEA, Brasília, 2012.
- SIGEL, M. D.; TURNER, S. Crystalline todorokite associated with biogenic debris in manganese nodules. *Science*, v. 219, p. 172-174, 1983.
- SISINNO, C.L.S. (2003). Disposição em aterros controlados de resíduos sólidos industriais não-inertes: avaliação dos componentes tóxicos e implicações para o ambiente e para a saúde humana, *Caderno de Saúde Pública*, RJ, p.19(2):369-374.
- SITE: <http://www.sciencedaily.com/releases/2009/01/090114142028.htm> "Common Soil Mineral Degrades The Nearly Indestructible Prion" (Acessado: 14/08/2017)
- SOUZA, Líria Alves de. "Metal Manganês"; Brasil Escola. Disponível em <<http://brasilecola.uol.com.br/quimica/metal-manganes.htm>>. Acesso em 26 de outubro de 2017.
- SUN, X. et al. A facile method to prepare layered manganese oxides with large interplanar spacing. *Materials Research Bulletin*, vol. 37, p. 331-341, 2002a.
- SUN, X. et al. Formation of manganite fibers under the directing of cationic surfactant. *Materials Science and Engineering*, v. 26, p. 653-656, 2006.
- SUN, Z.; CHEN, H.; SHU, D.; HE, O.; TANG, S.; ZHANG, J. Supercapacitive behavior and high cycle stability of todorokite-type manganese oxide with large tunnels. *Journal of Power Sources*, Vol. 203, p. 233-242, 2012.
- SUIB, S. L. et al. Manganese oxide octahedral molecular sieves: preparation, characterization and applications. *Science*, v. 260, p. 511-515, 1993.
- SUIB, S. L. et al. A review of porous manganese oxide materials. *Chem. Mater.*, v. 10, p. 2619 – 2628, 1998.
- SUIB, S. L. et al. In situ synthesis of mixed-valent manganese oxide nanocrystals: an in situ synchrotron X-ray diffraction study. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 128, p. 4570-4571, 2006.
- SHEN, Y. F.; ZERGER, R. P.; SUIB, S. L.; MCCURDY, L.; POTTER, D.I.; O'YOUNG, C.L. Octahedral molecular sieves: Preparation, characterization and applications, *Journal Chemistry Society Chemical Communication*, p. 1213-1214, 1992.

- SHEN, Y. F.; ZERGER, R. P.; SUIB, S. L. Manganese oxide octahedral molecular sieves: Preparation, characterization and application. *Science*, v. 260, p. 511-515, 1993.
- SHEN, X. Multi-functional porous mix-valent manganese oxide nano-materials and ruthenium/titanium dioxide for magnetic, electronic, and catalytic applications. 2006. Tese (Doutorado) - Universidade de Connecticut, 2006.
- TAKAMATSU, N. Sorption on transition metals on manganese and iron oxides, and silicates minerals. *Journal of the Oceanographical Society of Japan*, Vol. 35, p. 36-42, 1979.
- TURNER, S.; BUSECK, P. Todorokite: a new family of naturally occurring manganese oxides. *Science*, v. 212, p. 1024-1027, 1981.
- TSUDA, M.; aria, h.; nemoto, y.; sakurai, y.; Electrode performance of romanechite for rechargeable lithium batteries, *Journal of Power Sources*, v. 102, p. 135-138, 2001.
- UFJF – LINHAS-DE-PESQUISAS: Grupo de físico-química de Sólidos e interfaces – GFQSI, disponível em: <http://www.ufjf.br/gfysi/linhas-de-pesquisa/materiais-lamelares/montmorillonitas/> . Acessado em 17/10/2017
- VALE - Projeto Ferro Carajás S11: Um novo impulso ao desenvolvimento sustentável do Brasil, disponível em <http://saladeimprensa.vale.com/arquivos/Final%20-%20Book%20S11D%20-%20PORT.> , acessado em 11/10/2017.
- VARENTSOV, I.M.; GRASSELY, G.Y. Geology and geochemistry of manganese of manganese, E. Schweizerbart'she Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, Vol. 1, p. 293-334, 1980.
- VILENO, E.; ZHOU, H.; ZHANG, Q. Synthetic todorokite produced by microwave heating: An active oxidation catalyst. *Journal of Catalyst*, v. 187, p. 285-297, 1999.
- WANG, D.; LIU, L.M.; ZHAO, S.J.; LI, B.H.; LIU, H.; LANG, X.F. b-MnO₂ as a cathode material for lithium ionbatteries from first principles calculations. *Physical Chemistry Physics*, Vol. 15, p. 9075-9083, 2013.
- WEBB, S.M., TEBBO, B.M., BARGAR, J.R., *Ambiente Minerário*. Ed. 90, Pag. 1342, 2005.
- WOLFF, P.M. Interpretation of some γ -MnO₂ diffraction patterns. *Acta Crystallographica*, Vol. 12, p. 341-345, 1959.
- XIA, G. G. et al. Efficient stable catalysts for low temperature carbon monoxide oxidation. *J. Catal.*, v. 185, p. 91-105, 1999.

- XIE, G.; PENG, Y.; ZHU, Y.; XU, L.; ZHANG, W.; YU, W.; QIAN, Y.; Preparation of β -MnO₂ nanorods through a β -MnOOH precursor route, *Mat. Res. Bull.*, v. 39, p. 1641–1648, 2004.
- XIE, W. et al; Environmentally Friendly α -MnO₂ Hexagon-Based Nanoarchitectures: Structural Understanding and Their Energy-Saving Applications, *Chem. Eur. J.*, v. 15, p. 492 – 500, 2009.
- YAN, D.; LIU, W.; WU, Z.; ZHUO, R.F.; WANG, J. Low-temperature Hydrothermal Synthesis and Electrochemical Properties of Birnessite-type Manganese Dioxide Nanosheets. *Advanced Materials Research*, Vol. 800, p. 393-397, 2013.
- YANG, D. S.; WANG, M. K. Syntheses and characterization of well-crystallized birnessite. *Chem. Mat.*, v. 13, p. 2589-2594, 2001.
- YANG, X.; MAKITA, Y.; LIU, Z-H.; SAKANE, K.; OOI, K.; Structural Characterization of Self-Assembled MnO₂ Nanosheets from Birnessite Manganese Oxide Single Crystals, *Chem. Mat.*, v. 16, p. 5581-5588, 2004.
- YANG, L-X, ZHU, Y-J, CHENG, G-F, Synthesis of well-crystallized birnessite using ethylene glycol as a reducing reagent, *Materials Research Bulletin*, v. 42, p. 159–164, 2007.
- YEOMAN, R.S. *A Guide Book of United States Coins*. 63rd ed. Atlanta, GA: Whitman Publishing. p. 226, 2010.
- ZHANG, W.; YANG, Z.; LIU, YI, TANG, S.; HAN, X.; CHEN, M.; Controlled synthesis of Mn₃O₄ nanocrystallites and MnOOH nanorods by a solvothermal method, *Journal of Crystal Growth*, v.263, p. 394–399, 2004.
- ZHU, H. T.; LUO, J.; YANG, H. X.; LIANG, J. K.; DU, Z. M.; Birnessite-type MnO₂ Nanowalls and Their Magnetic Properties, *J. Phys. Chem. C*, v.112, p. 17089–17094, 2008.
- ZILLER, S; BULOW, J.F.V; DAHL, S.; LINDÉN, M., A fast sol-gel synthesis leading to highly crystalline birnessite under non-hydrothermal conditions, *Dalton Transactions*, v. 00, p. 1-10.
- ZHOU, H.; WANG, J. Y.; CHEN, X. Studies of oxidative dehydrogenation of ethanol over manganese oxide octahedral molecular sieve catalysts. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 21, p. 315-324, 1999.