



TRANSFORMAÇÃO DE REJEITO INDUSTRIAL DE REDUÇÃO DE KMnO_4 EM $\gamma\text{-MnO}_2$ ELETROLÍTICO (NSUTITA SINTÉTICA)

R. Hypolito, J.V. Valarelli, S.M. Netto, R.S. Guttler

Instituto de Geociências - USP, Caixa Postal 11.348, CEP 05.422-970, São Paulo, SP

Recebido em 01/97; aprovado para publicação em 04/97

ABSTRACT

Some branches of industries (among them, the pharmaceutical ones) use KMnO_4 , potassium permanganate, as an oxidizing agent in aqueous media, when the Mn^{7+} is reduced to Mn^{2+} by forming amorphous, cryptocrystalline oxides beside small amount of $\text{Mn}(\text{OH})_2$, a pirochroite like compound.

The reduced Mn-containing material is separated from the mother solution by diatomite, decalite or fuller earth addition (as conditioners) and submitted to a press-filtering process.

The material retained in that equipment is dark, very fine (90-95% less than 400 #), of high humidity, alkaline, of bulk density between 0.8 and 1.0 g/cm^3 , and presents variable composition (7 samples): 35-41% Mn; 7-13% SiO_2 ; 2-15% K_2O .

Near 80 % of the silica content is retained by the 400 # sieve. Subsequent treatment with nitric acid solution (1,5 to 2,5 molar) at 40-100° C, during 20 to 60 minutes, promotes the solubility of almost the total content of K_2O and the transformation of the Mn-material into $\gamma\text{-MnO}_2$, nsutite like mineral, with depolarizing electro-chemical properties adequate to be used in dry cell batteries (Leclanché type).

The silica retained in the screening may be recycled and the nitric solution containing K_2O may be the used to obtain KNO_3 , an important fertilizer.

RESUMO

Algumas indústrias, entre elas as farmacêuticas, empregam permanganato de potássio, KMnO_4 , como agente oxidante. Neste processo, efetuado em meio aquoso, o manganês é reduzido à valência dois, formando óxidos hidroxilados amorfos e compostos de baixa cristalinidade do tipo $\text{Mn}(\text{OH})_2$, análogos ao mineral pirocroíta.

O material manganésífero é separado da solução mãe através de filtro-prensagem, na qual se empregam condicionantes como diatomito, "decalite" e/ou "terra fuller".

O resíduo ou torta do filtro-prensa é um material preto, de granulometria 90-95%, passante em 400 #, de alta umidade, alcalino, de densidade aparente entre 0,8 e 1,0 g/cm^3 e composição variável: 35 a 41% de Mn; 7-13% de SiO_2 , e 2-15% K_2O .

Este material, submetido a peneiramento, elimina 80% de sílica proveniente dos condicionantes de filtro-prensagem.

Tratamento subsequente com solução nítrica 1,5 a 2,5 M, com aquecimento entre 40°C e 100°C, durante 20 a 60 minutos, promove a remoção, por solubilização do K^+ dos sólidos, ocorrendo paralelamente à transformação do material manganésífero em compostos semelhantes ao mineral nsutita ($\gamma\text{-MnO}_2$) de propriedades despolarizantes, utilizável na fabricação de pilhas secas do tipo Leclanché.

A sílica retida no peneiramento pode ser reciclável e as soluções nítricas contendo K^+ podem ser material de partida para fabricação de fertilizantes do tipo KNO_3 .

INTRODUÇÃO

O manganês acha-se amplamente distribuído na crosta terrestre e ocorre, como minerais primários, na forma bivalente, ligado, principalmente, a ânions silicatos e carbonatos.

Um dos principais mecanismos de alteração supergênica do manganês, em climas tropicais e subtropicais, é aquele no qual o manganês é liberado na forma de íons bivalentes hexahidratados $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

A ação de fatores como concentração, pH, Eh, temperatura, presença de outros constituintes iônicos, que podem atuar como catalisadores (óxidos hidroxilados de ferro e sílica amorfa), pode levar o manganês bivalente a evoluções com formação de produtos mais estáveis com valências 3 e 4 (Giovanoli, 1982; Hypolito *et al.*, 1993). Na evolução do $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ formam-se minerais contendo em suas estruturas Mn^{2+} , Mn^{3+} e Mn^{4+} ou misturas dos três graus de oxidação. Como produtos finais do processo de alteração predominam minerais de manganês tetravalente, sendo pirolusita ($\beta\text{-MnO}_2$) e criptomelana ($\alpha\text{-MnO}_2$ ou $\text{KMn}_8\text{O}_{16}$) os mais estáveis.

A nsutita ($\gamma\text{-MnO}_2$) é o mineral mais nobre de manganês e, apesar de sua fórmula, é constituída por mistura de Mn^{4+} e Mn^{3+} .

Estruturalmente, é um mineral constituído de partes de ramsdellita e de partes de intercrescimentos entre ramsdellita (inomanganato de estrutura tipo diásporo em cadeias duplas) e pirolusita (inomanganato de estrutura tipo rutilo em cadeias simples) (Giovanoli *et al.*, 1967).

O que torna a nsutita um mineral nobre é seu emprego na

fabricação de pilhas secas do tipo Leclanché graças às suas propriedades eletroquímicas despolarizantes regenerativas que se devem ao teor de Mn^{4+} , aos seus defeitos estruturais (mosaicos), a vazios e à presença de Mn^{3+} de coordenação em octaedros deformados (Jahn & Teller, 1937, e Giovanoli & Leuenberger, 1969).

O manganês é essencial em grande número de indústrias. Mais de 95% de sua produção mundial é destinada à fabricação de aços e ligas especiais e o restante é consumido nas indústrias químicas, utilizado na fabricação de remédios, vidros, tintas, fungicidas, pilhas, fertilizantes, sais de manganês, etc. Um dos sais, o permanganato de potássio (KMnO_4), é largamente utilizado nas indústrias químicas e farmacêuticas como agente oxidante. Os produtos da redução do permanganato de potássio constituem resíduos de filtros-prensas estocados nos pátios, ao ar livre, expostos ao tempo, o que pode levar, pelos processos de lixiviação e infiltração, ao comprometimento de aquíferos.

OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é o de determinar método e processo de tratamento de resíduo de filtro-prensa contendo produtos da redução de KMnO_4 , buscando, assim, evitar ou minimizar os efeitos poluentes com nova utilização após transformações químicas e mineralógicas.

CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Para a realização deste trabalho, utilizaram-se amostras

de uma empresa de produtos farmacêuticos da cidade de Paulínia, SP.

As amostras foram coletadas, tomando-se o cuidado de que fossem representativas dos diferentes tempos de exposição às intempéries e de localização nos montes de descarte ou mesmo de tonéis de armazenamentos provisórios.

Nas indústrias, a utilização do permanganato de potássio é, normalmente, realizada em meio aquoso. Sua redução leva à formação de resíduos contendo óxidos hidroxilados de manganês, que são separados da solução-mãe, através de filtros-prensas, nos quais se emprega diatomito, "decalite" ou "terra filler" como agente aglutinante, filtrante e condicionante para sua operação.

Os resíduos, constituídos pelo meio filtrante e pelos óxidos hidroxilados de manganês reduzidos, apresentam granulometria extremamente fina (90-95% passam em malha de 400 #). São, essencialmente, amorfos, com teores variáveis de potássio e de sílica. Apresentam coloração preta, teor de umidade alta e variável, reação fortemente alcalina (pHs sempre superiores a 7,8) e densidade aparente de 0,8 a 1,0 g/cm³.

Os resíduos, inicialmente, foram caracterizados quimicamente e mineralogicamente.

Os elementos analisados quimicamente, com valores máximos e mínimos de todas as amostras analisadas, assim como os respectivos métodos analíticos utilizados, encontram-se na Tabela 1. Metais pesados, comumente associados aos minerais naturais de manganês, não foram detectados, o que era de se esperar, pelo método de preparação e do grau de pureza exigido do KMnO_4 industrial.

Tabela 1 - Análise química (base seca) de tortas de filtro-prensa, do produto da redução do KMnO_4 , com respectivos métodos analíticos (valores máximos e mínimos) obtidos a partir de médias de duas determinações.

constituente	teor (%)	método analítico
MnO_2 (total)	55 - 65	volumétrico (HCl / EDTA)
H_2O^-	17 - 27	gravimétrico
SiO_2	7 - 13	gravimétrico
K_2O	2 - 15	fotometria de chama
Na_2O	< 1	fotometria de chama
Fe_2O_3 (T)	< 1	absorção atômica
Al_2O_3	< 1	absorção atômica

O manganês total, expresso como MnO_2 , encontra-se, provavelmente, como MnO nas fases amorfas e nas cristalinas como pirocroíta ($\text{Mn}(\text{OH})_2$).

Os equipamentos utilizados nas análises químicas foram: Espectrofotômetro de Absorção Atômica CG AA 7000 BC; Fotômetro de Chama Micronal - Modelo B 262; Espectrofotômetro Visível e U.V. Micronal - Modelo B 295 I, e Potenciômetro Digimede DM 21.

A caracterização mineralógica do resíduo foi efetuada através de difração de raios X, constatando-se predominância de material amorfo. Entretanto, em algumas amostras, foram detectados produtos mal cristalizados, análogos ao mineral pirocroíta. Foram utilizados: Difrátômetro de raios X da Philips Electronic Instruments e Jeol (JDX - 7E). Em certos casos, foi utilizada Câmara de Guinié focalizante, com monocromador de quartzo, segundo P.M. De Wolf, de Enraf - Nonius, Tipo 1.

TRABALHO EXPERIMENTAL

O principal objetivo deste trabalho refere-se à transformação do material amorfo e pouco cristalino de manganês em nsutita, produto nobre utilizado na fabricação de pilhas secas.

Conforme mencionado, a criptomelana ($\alpha\text{-MnO}_2$) e a pirolusita ($\beta\text{-MnO}_2$) constituem-se nos minerais supérgenos mais estáveis e são fases mineralógicas finais dos processos geoquímicos evolutivos em condições ambientais ou próximas.

Procurou-se determinar os parâmetros experimentais para eliminação de potássio, uma vez que sua presença leva à formação de criptomelana mais estável que a própria pirolusita (Quadro 1).

Ter-se-ia, desta forma, como produto final, uma mistura constituída de compostos análogos aos diferentes minerais, em função da quantidade de potássio disponível (Hypolito *et al.*, 1982a; 1982 b).

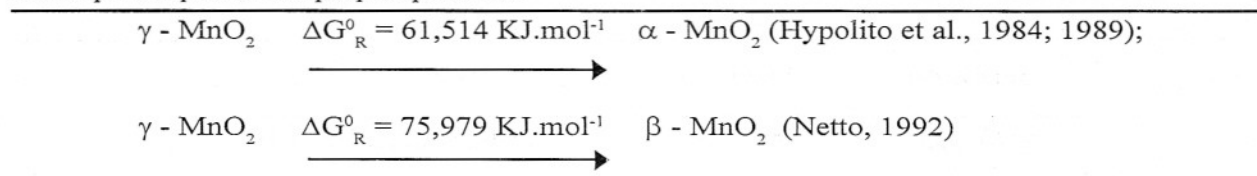
Através de peneiramento (peneira de 400#), 80% da

silica, proveniente dos condicionantes da filtro-prensagem, pode ser eliminada, sendo que o restante do SiO_2 encontra-se sob a forma coloidal.

O potássio pode ser eliminado através de lixiviação com água pura; entretanto, este tratamento não é desejável, uma vez que, além de produzir materiais amorfos criptocristalinos, conduz a baixo rendimento na sua eliminação - o melhor resultado foi conseguido com tempo de digestão longo (2 horas), com eliminação apenas de 30 a 35% .

A eficiência de solução sulfúrica também foi testada em experimentos em que se partiram de diferentes concentrações de ácido, temperaturas variadas e lixiviações em béqueres e com extratores do tipo *soxhlet*. Os resultados obtidos mostraram que o uso de soluções sulfúricas também é inadequado: além de se eliminarem, no melhor rendimento, apenas 35% do potássio total, em tempos que variaram de 30 minutos a 62 horas, elas propiciaram a formação de manganês (III) que facilita a formação de

Quadro 1 - Valores de Energia Livre de Gibbs de Reação que indicam maior tendência à transformação de nsutita para criptomelana que para pirolusita.



criptomelana.

Os mesmos produtos foram obtidos quando se utilizaram os mesmos parâmetros experimentais e solução acética. A eliminação do potássio, neste caso, chegou a 70% em 48 horas de digestão.

Os resíduos tratados nas diferentes condições foram controlados química e mineralogicamente através de difração de raios X e de micrografias eletrônicas. Em todos os casos, foram obtidos, além de material amorfo e criptocristalino, criptomelana, traços de pirolusita e quantidades insignificantes de nsutita.

Experimentos semelhantes foram efetuados, também, com ácido nítrico, conseguindo-se eliminação de potássio do resíduo sempre superior a 96%. O rejeito tratado com este ácido, além da quase total eliminação de potássio, promoveu a evolução do material para óxidos de manganês com estrutura gama (γ - MnO_2), semelhante ao mineral nsutita. O produto obtido apresentou-se estável, graças à presença de sílica coloidal e amorfa, finamente dividida, mantida desde o início do processo (Giovanoli & Hypolito, 1978; Giovanoli, 1982).

As condições ideais, estabelecidas experimentalmente, são: aquecimento entre 40 e 100 °C, durante 20 a 60 minutos, em solução nítrica de 1,5 a 2,5 M.

A Figura 1 mostra, de modo esquemático, o conjunto de operações que permitiram

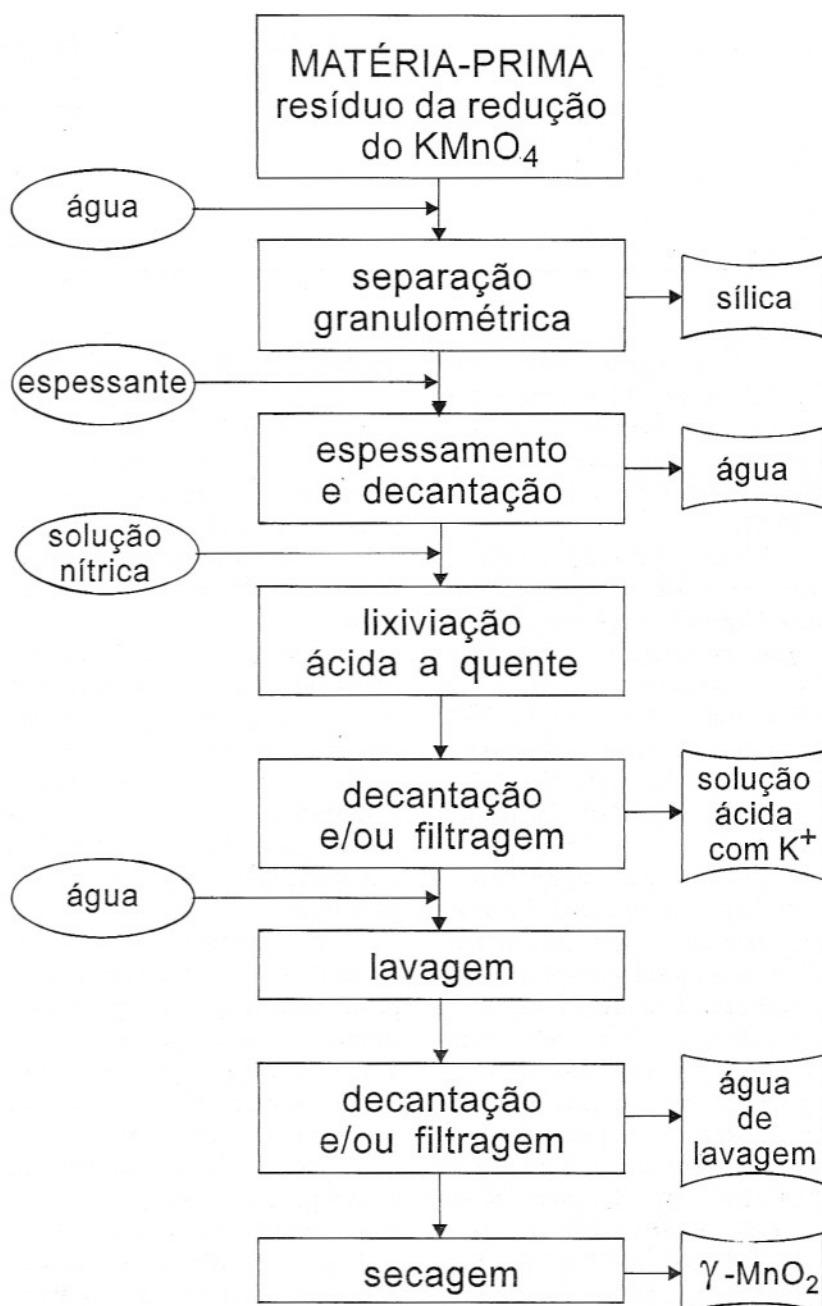


Figura 1- Fluxograma da recuperação de resíduo de filtros-prensas; produto de redução de KMnO_4 e condicionantes de filtração, em γ - MO_2 eletrolítico (nsutita sintética) sílica e solução de KNO_3 .

atingir o objetivo proposto.

CONCLUSÃO

O estudo de tratamento de resíduos industriais, produtos da redução de permanganato de potássio, com água pura e soluções ácidas com diferentes concentrações, naturezas diversas (acética e sulfúrica) e tempo de digestão variado, mostrou aproveitamento parcial desse material.

As condições ideais, para

aproveitamento total, consistem na redução do teor de sílica por peneiramento a 400 # e lixiviação do resíduo com solução nítrica 1,5 a 2,5 M, a temperaturas entre 40 e 100 °C, por 20 a 60 minutos. Têm-se, desta forma, solubilização do potássio e formação de γ -MnO₂.

O rejeito industrial de redução de permanganato de potássio, acumulado nos pátios de fábricas, sem emprego aparente, chegando a constituir-se em agente altamente poluidor, poderá, através do processo de-

envolvido neste trabalho, ser transformado em produtos análogos ao mineral nsutita (γ -MnO₂), com propriedades despolarizantes para fabricação de pilhas secas do tipo Leclanché.

A sílica condicionante de filtro-prensa pode ser reciclada. Por outro lado, a solução de lixiviação nítrica, rica em potássio, pode ser aproveitada economicamente na fabricação de fertilizantes, sob diferentes formas, sobretudo como nitrato de potássio.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- GIOVANOLI, R. (1982) Layer structural manganese oxide hydroxides. VI: recrystallization of synthetic buserite and the influence of amorphous silica and ferric hydroxide on nucleation. *Chimia*, **34**(7):61-63.
- GIOVANOLI, R. & HYPOLITO, R. (1978) Cristaloquímica dos minerais supérgenos de manganês. Publicação sob a forma de apostila - Curso de Pós-Graduação - Instituto de Geociências - USP, 102 p.
- GIOVANOLI, R. & LEUENBERGER, U. (1969) Über die oxydation von manganoxidhydroxid. *Helv. Chim. Acta*, **8**:2333-2347.
- GIOVANOLI, R.; MAURER, R.; FEITKNECHT, W. (1967) Zur struktur des γ MnO₂. *Helv. Chim. Acta*, **50**:1072-1080.
- HYPOLITO, R.; GIOVANOLI, R.; VALARELLI, J.V.; SONOKI, N.I. (1982a) Síntese de criptomelana. *Boletim I.G.*, São Paulo, **13**:1-13
- HYPOLITO, R.; GIOVANOLI, R.; VALARELLI, J.V. (1982b) Obtenção de criptomelana a partir de Mn²⁺ e outros minerais sintéticos de manganês. *An. Acad. Bras. Cienc.*, **4**(24):7813-720.
- HYPOLITO, R.; VALARELLI, J.V.; GIOVANOLI, R.; NETTO, S.M. (1984) Gibbs free energy of formation of synthetic cryptomelane. *Chimia*, **38**(12):98 - 99.
- HYPOLITO, R.; GIOVANOLI, R.; VALARELLI, J.V.; NETTO, S.M. (1989) Nouvelles données d'enthalpie de formation des cryptomélanes synthétiques: conséquences paragénétiques. *Sci.Geol.Bull.*, **41**(1):55-62.
- HYPOLITO, R.; GIOVANOLI, R.; VALARELLI, J.V.; ANDRADE, S. (1993) Óxidos supérgenos de manganês: gênese e paragênese. *An. Acad. bras. Ci.*, **65**(4):377-387.
- JAHN, H. A. & TELLER, E. (1937) Stability of poliatomic molecules in degenerate electronic states I - Orbital Degeneracy. *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A-161**, 220p.
- NETTO, M. S. (1992) Síntese e determinação de energia livre de Gibbs de formação de nsutita. Dissertação de Mestrado. Instituto de Geociências da USP, 51 p.