

AVALIAÇÃO DE ALGUMAS VARIÁVEIS ENVOLVIDAS NA PRODUÇÃO DE
DIÓXIDO DE MAGANÊS ELETROLÍTICO

Izaura Cristina Ferreira de Almeida

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM
ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS

Aprovada por:

Prof. Achilles Junqueira Bourdot Dutra, D.Sc.

Prof. Ericksson Rocha e Almendra, D.Sc.

Eng^a. Marisa Bezerra de Mello Monte, D.Sc.

Prof. Maurício Leonardo Torem, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

SETEMBRO DE 2004

ALMEIDA, IZAURA CRISTINA FERREIRA DE

Avaliação de algumas variáveis envolvidas
na produção de dióxido de manganês eletrolítico
[Rio de Janeiro] 2004

XVII, 84 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ,
M.Sc., Engenharia Metalúrgica e de Materiais,
2004)

Tese - Universidade Federal do Rio de
Janeiro, COPPE

1. Produção de dióxido de manganês eletrolítico
2. Eletrodeposição

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

Aos meus pais Maria e Amaury e aos
meus irmãos Olga e José Ricardo pela ajuda e o amor
que sempre me deram sem pedir nada em troca.

"Somos o que fazemos, mas somos, principalmente,
o que fazemos para mudar o que somos."

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Achilles Junqueira Bourdot Dutra que muito contribuiu para a finalização desse trabalho, sempre presente e me auxiliando nos momentos que eu precisei.

Ao Luiz Gonzaga Sobral pelo incentivo dado no curso de mestrado.

À Antonieta Middea, Arnaldo Alcover Neto, Carlos André de Castro Perez, Cristiano Honório de Oliveira, Luiz Carlos Barbosa Xavier, Márcia Soares Sader, Marcus Vinícius de A. Fonseca, Otávio da Fonseca Martins Gomes, Reinaldo Antônio Sales Ribeiro, Reiner Neumman e Simone Silva devido ao apoio técnico na realização das análises e principalmente, pela sua dedicação.

Às minhas amigas-irmãs Nice de Vasconcelos, Olga Barreto Vargas, Raquel Lima Oliveira e Vanessa Monteiro Ribeiro que estavam sempre presentes em minha vida, dando-me toda atenção e, principalmente, a sua amizade.

Aos meus padrinhos Maria de Fátima Ferreira de Silveira e José da Silveira pelo incentivo.

Ao André Cirne e Paulo Ribeiro pelas informações cedidas que foram de grande valia.

Aos amigos e excelentes companheiros: Bráulio Cezar Ferreira, Carlos Roberto Falcão de Albuquerque Júnior, Felipe Pombo, Flávio de Almeida Lemos, Genilda Pressato da Rocha, Patricia Bomfim das Neves e Vinícius Bemfica Barreira Pinto (também pelas análises) que proporcionaram um ótimo ambiente de trabalho, e o que é mais importante me deram a sua amizade.

À CAPES pela bolsa integral concedida que foi fundamental para a minha permanência no curso.

Ao Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da COPPE/UFRJ e ao CETEM pela infra-estrutura necessária à realização desse trabalho.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

AVALIAÇÃO DE ALGUMAS VARIÁVEIS ENVOLVIDAS NA PRODUÇÃO DE DIÓXIDO DE MANGANÊS ELETROLÍTICO

Izaura Cristina Ferreira de Almeida

Setembro/2004

Orientador: Achilles Junqueira Bourdot Dutra

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

O dióxido de manganês eletrolítico (DME), principalmente nas formas alotrópicas MnO_2 - γ e MnO_2 - ϵ , é amplamente utilizado na indústria de pilhas e baterias. Sua área superficial é um fator importante nas características do produto final, influenciando os ciclos de carga e descarga e sua vida útil. Neste trabalho, foram realizadas voltametrias de varredura linear, cronoamperometrias e eletrólises a corrente constante, que aliadas a microscopia eletrônica de varredura e medidas de área superficial, permitiram a avaliação da influência da densidade de corrente, da temperatura e da concentração de ácido na área superficial e estrutura do dióxido de manganês produzido, bem como do mecanismo de nucleação e crescimento do depósito. Foi observado que a 65° C a produção de DME foi limitada pelo fenômeno de passivação e que, a 90° C, o DME pode ser obtido a partir de eletrólises com densidades de corrente mais elevadas. Foi também verificado que o aumento da densidade de corrente e a diminuição da temperatura proporcionaram um aumento significativo na área superficial do depósito de DME. Sendo que a maior área superficial, de 168 m²/g, foi obtida com uma densidade de corrente de 8mA/cm², em solução 0,34M de H₂SO₄ a 65°C e a menor, de 52 m²/g, foi obtida com uma densidade de corrente de 4mA/cm², em solução 0,34M de H₂SO₄ a 90°C. O aumento da concentração de ácido levou a um aumento da área superficial, entretanto seu efeito foi o menos pronunciado.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

EVALUATION OF SOME PARAMETERS ON THE PRODUCTION OF
ELECTROLYTIC MANGANESE DIOXIDE

Izaura Cristina Ferreira de Almeida

September/2004

Advisor: Achilles Junqueira Bourdot Dutra

Department: Metallurgical and Materials Engineering

The electrolytic manganese dioxide (EMD) in the allotropic forms $\text{MnO}_2\text{-}\gamma$ and $\text{MnO}_2\text{-}\epsilon$ is widely employed in the manufacturing of dry cells and batteries. Its surface area is an important factor on the final product characteristics, affecting the charge and discharge cycles and its useful life. In this work, linear sweep voltammetries, chronoamperometries and constant current electrolysis allied to scanning electronic microscopy and surface area measurements permitted the evaluation of current density, temperature and acidity influence on the surface area, morphology and nucleation mechanism of the manganese dioxide. It was observed that EMD production at 65°C was limited by the anode passivation and, at 90°C this phenomenon was less remarkable. It was also verified that both, the increase of current density and the decrease of temperature led to a dramatic increase the EMD surface area. The larger surface area, $168 \text{ m}^2/\text{g}$, was obtained with a current density of $8 \text{ mA}/\text{cm}^2$, in a $0,34 \text{ M}$ H_2SO_4 solution at 65°C and the smaller, $52 \text{ m}^2/\text{g}$, was obtained with a current density of $4 \text{ mA}/\text{cm}^2$, in a $0,34 \text{ M}$ H_2SO_4 solution at 90°C . The acidity had presented the less remarkable effect among the variables studied.

ÍNDICE GERAL

I - INTRODUÇÃO	1
II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
II.1 - Produção de $MnSO_4$	5
II.2 - Tipos de anodos utilizados na eletrodeposição de dióxido de manganês	6
II.3 – Estudo da Eletrodeposição do dióxido de manganês (MnO_2)	8
II.4 - Mecanismos de eletrodeposição de dióxido de manganês	13
II.5 - Condições de eletrodeposição de dióxido de manganês eletrolítico	17
II.6 - Propriedades do dióxido de manganês	30
II.6.1 - Dopagem do dióxido de manganês	33
II.6.2 - Confeção de materiais compósitos constituídos de dióxido de manganês eletrolítico (DME)	35
II.6.3 - Análise Termogravimétrica de amostras de MnO_2	36
III - MATERIAIS E MÉTODOS	39
III.1 - Materiais utilizados na confecção da célula eletrolítica	39
III.2 - Composição da solução eletrolítica	39
III.3 - Estudo voltamétrico	40
III.4 - Cronoamperometria	40
III.5 – Eletrólise realizada para a obtenção de dióxido de manganês	40
III.6 - Análise da morfologia por Microscopia Eletrônica de Varredura	41
III.7 - Análises Térmica Diferencial, Termogravimétrica e por Difração Raios – X	41
III.8 - Medidas de área superficial	41

IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
IV.1 - Estudo voltamétrico	42
IV.2 - Estudo do mecanismo da nucleação e crescimento de dióxido de manganês	46
IV.3 – Influência da temperatura, densidade de corrente e concentração de ácido nas características do dióxido de manganês	66
IV.4 – Análises térmica diferencial, termogravimétrica e por difração de raios-X	75
V - CONCLUSÃO	78
VI - BIBLIOGRAFIA	80

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura I.1 - Comparação das características de descarga das pilhas de Leclanché e alcalinas de Zn-MnO ₂ a 500mA, descarregadas continuamente a 21°C [2].	2
Figura I.2 - Produção total de manganês do Brasil de no período de 1998 a 2003 [6].	4
Figura II.1 - Diagrama esquemático com os diferentes possíveis tipos de eletrodepósitos policristalinos como função de $i / C_{Me^{z+}}$ e intensidade de inibição [12].	9
Figura II.2 - Curvas de corrente <i>versus</i> tempo para a deposição de MnO ₂ a 1,10V, num eletrodo rotatório de carbono e eletrólito contendo MnSO ₄ , H ₂ SO ₄ e Na ₂ SO ₄ , nas concentrações de 1,0, 0,1 e 0,9 mol/L a 40°C [16].	14
Figura II.3 - Voltametrias cíclicas do eletrodo de ouro em vários estágios de ativação em um eletrólito composto por 0,5 M de MnSO ₄ e 0,5 M de H ₂ SO ₄ e a voltametria cíclica do eletrodo de ouro sem a presença de íons Mn ²⁺ [17].	15
Figura II.4 - Voltametrias cíclicas do eletrodo de ouro com velocidade de varredura de 2,5 mV/s, em 0,5 M de H ₂ SO ₄ com várias concentrações de MnSO ₄ a 298 K [17].	16
Figura II.5 - Cronopotenciogramas obtidos para a produção de DME em solução de 2,0 mol/L MnSO ₄ + 0,30 mol/L H ₂ SO ₄ a 65°C em diferentes densidades de corrente [21].	19

- Figura II.6 - Cronopotenciogramas obtidos para a produção de DME em solução de 2,0 mol/L MnSO_4 + 0,30 mol/L H_2SO_4 a 90°C em diferentes densidades de corrente [21]. 19
- Figura II.7 - Curvas de corrente e potencial de um eletrodo de platina em várias soluções: (a) 0,66M MnSO_4 - 0,34 H_2SO_4 , (b) 0,66M MnSO_4 - 0,34 M H_2SO_4 - 0,1 M HCl, (c) 0,66 M MnSO_4 - 0,34 M H_2SO_4 - 0,1 M HNO_3 , (d) 1,0 M MnCl_2 – 0,2 HCl a 95°C. Varredura de potencial de 20 mV/s [22]. 22
- Figura II.8 - Difratomogramas de depósitos de MnO_2 obtidos por a eletrooxidação hidrotérmica [26]. 27
- Figura II.9 - Evolução do potencial e da carga durante a varredura cíclica do potencial. Os números 1, 2,3....e 1', 2', 3' estão associados a cada ciclo de carga e descarga, respectivamente [34]. 30
- Figura II.10 - Desempenho de descarga das células de Zn- MnO_2 recarregáveis alcalinas, sendo um ciclo de descarga de 3 h e 1,72V [31]. 31
- Figura II.11 - Capacidades de descarga de baterias RAM com amostras de DME depositadas sobre titânio em 100° C, 120° C, 135° C e 150° C, sendo cada ciclo de 30 mA/g de MnO_2 [35]. 32
- Figura II.12 - Análise termogravimétrica e térmica diferencial de uma amostra de MnO_2 produzida a partir da eletrodeposição em soluções ácidas de acetato de manganês [43]. 37
- Figura II.13 - Análise termogravimétrica de amostras de dióxido de manganês [44] 38

Figura IV.1 - Voltametrias de varredura linear obtidas utilizando anodo de Ti, com acidez de 0,34 M H₂SO₄ e as seguintes concentrações de MnSO₄: **a** – sem a presença de Mn²⁺, **b** – 0,09 M ; **c** - 0,60 M ; **d** – 0,89 M; **e** - 1,0 M a 65°C e à varredura de potencial de 2,5 mV/s. 44

Figura IV.2 - Voltametrias de varredura linear obtidas utilizando anodo de Ti, com acidez de 0,34 M H₂SO₄ e as seguintes concentrações de MnSO₄: **a** – sem a presença de Mn²⁺, **b** – 0,09 M MnSO₄; **c** - 0,60 M MnSO₄; **d** – 0,89 M MnSO₄; **e** – 1,0 M MnSO₄, com agitação, a 65°C e à varredura de potencial de 2,5 mV/s. 44

Figura IV.3 - Voltametrias de varredura linear obtidas utilizando anodo de Ti, com acidez de 0,34 M H₂SO₄ e as seguintes concentrações de MnSO₄: **a** – sem a presença de Mn²⁺, **b** – 0,09 M MnSO₄; **c** - 0,60 M MnSO₄; **d** – 0,89 M MnSO₄; **e** – 1,0 M MnSO₄, a 90°C e à varredura de potencial de 2,5 mV/s. 45

Figura IV.4 - Voltametrias lineares obtidas utilizando eletrodo de Ti, com acidez de 0,34 M H₂SO₄ e as seguintes concentrações de MnSO₄: **a** – sem a presença de Mn²⁺, **b** – 0,09 M MnSO₄; **c** - 0,60 M MnSO₄; **d** – 0,89 M MnSO₄; **e** – 1,0 M MnSO₄, com agitação, a 90°C e à varredura de potencial de 2,5 mV/s. 45

Figura IV.5 - Micrografia eletrônica da placa de titânio. Aumento de 5.000X. 46

Figura IV.6 - **(A)** Cronoamperograma obtido a partir da eletrólise em solução de 1,0 M MnSO₄ e 0,34M H₂SO₄ a 65° C, no potencial de 1,5 V durante 600 segundos; **(B)** Dependência da corrente com o tempo obtida a partir do cronoamperograma (**Teste 1**). 48

- Figura IV.7 - Micrografia de varredura eletrônica do depósito obtido em 49
solução de 1,0 M MnSO_4 e 0,34 M H_2SO_4 a 65°C , no potencial de 1,5 V,
durante 600 segundos (**Teste 1**).
- Figura IV.8 - (A) Cronoamperograma obtido a partir da eletrólise em solução 50
de 1,0 M MnSO_4 e 0,68M H_2SO_4 a 65°C , no potencial de 1,5 V durante 600
segundos; (B) Dependência da corrente com o tempo obtida a partir do
cronoamperograma (**Teste 2**).
- Figura IV.9 - Micrografia eletrônica do depósito obtido a partir da eletrólise 51
em solução de 1,0 M MnSO_4 e 0,68 M H_2SO_4 a 65°C , no potencial de 1,5 V,
durante 600 segundos (**Teste 2**).
- Figura IV.10 - (A) Cronoamperograma obtido a partir da eletrólise em 52
solução de 1,0 M MnSO_4 e 0,34M H_2SO_4 a 65°C , no potencial de 1,8 V
durante 600 segundos (**Teste 3**); (B) Dependência da corrente com o tempo
obtida a partir do cronoamperograma.
- Figura IV.11 - Micrografia eletrônica do depósito obtido a partir da eletrólise 53
em solução de 1,0 M MnSO_4 e 0,34 M H_2SO_4 a 65°C , no potencial de 1,8 V,
durante 600 segundos (**Teste 3**). Aumento 15000X.
- Figura IV.12 - (A) Cronoamperograma obtido a partir da eletrólise em 54
solução de 1,0 M MnSO_4 e 0,68M H_2SO_4 a 65°C , no potencial de 1,8 V
durante 600 segundos (**Teste 4**); (B) Dependência da corrente com o tempo
obtida a partir do cronoamperograma.

- Figura IV.13 - Micrografia eletrônica do depósito obtido a partir da eletrólise em solução de 1,0 M MnSO_4 e 0,68 M H_2SO_4 a 65°C , no potencial de 1,8 V, durante 600 segundos (**Teste 4**) 55
- Figura IV.14 - (A) Cronoamperograma obtido a partir da eletrólise em solução de 1,0 M MnSO_4 e 0,34M H_2SO_4 a 90°C , no potencial de 1,5 V durante 600 segundos (**Teste 5**); (B) Dependência da corrente com o tempo obtida a partir do cronoamperograma. 56
- Figura IV.15 - Micrografia eletrônica do depósito obtido a partir da eletrólise em solução de 1,0 M MnSO_4 e 0,34 M H_2SO_4 a 90°C , no potencial de 1,5 V, durante 600 segundos (**Teste 5**). 57
- Figura IV.16 - (A) Cronoamperograma obtido a partir da eletrólise em solução de 1,0 M MnSO_4 e 0,68 M H_2SO_4 a 90°C , no potencial de 1,5 V durante 600 segundos (**Teste 6**); (B) Dependência da corrente com o tempo obtida a partir do cronoamperograma. 58
- Figura IV.17 - Micrografia eletrônica do depósito obtido a partir da eletrólise em solução de 1,0 M MnSO_4 e 0,68 M H_2SO_4 a 90°C , no potencial de 1,5 V, durante 600 segundos (**Teste 6**). 59
- Figura IV.18 - (A) Cronoamperograma obtido a partir da eletrólise em solução de 1,0 M MnSO_4 e 0,34 M H_2SO_4 a 90°C , no potencial de 1,8 V durante 600 segundos (**Teste 7**); (B) Dependência da corrente com o tempo obtida a partir do cronoamperograma. 60

Figura IV.19 - Micrografia eletrônica do depósito obtido a partir da eletrólise em solução de 1,0 M MnSO ₄ e 0,34 M H ₂ SO ₄ a 90° C , no potencial de 1,8 V, durante 600 segundos (Teste 7).	61
Figura IV.20 - (A) Cronoamperograma obtido a partir da eletrólise em solução de 1,0 M MnSO ₄ e 0,68 M H ₂ SO ₄ a 90° C, no potencial de 1,8 V durante 240 segundos (Teste 8); (B) Dependência da corrente com o tempo obtida a partir do cronoamperograma.	62
Figura IV.21 - Micrografia de varredura eletrônica do depósito obtido em solução de 1,0 M MnSO ₄ e 0,68 M H ₂ SO ₄ a 90° C , no potencial de 1,8 V, durante 240 segundos (Teste 8).	63
Figura IV.22 - Análise elementar das regiões claras das micrografias de varredura.	64
Figura IV.23 - Análise elementar das regiões escuras das micrografias de varredura.	64
Figura IV.24 - Micrografia de depósito de DME produzido na densidade de corrente de 4 mA/cm ² , solução de 1,0 M MnSO ₄ e 0,34 M H ₂ SO ₄ e a 65° C.	68
Figura IV.25 - Micrografia de depósito de DME produzido na densidade de corrente de 4 mA/cm ² , solução de 1,0 M MnSO ₄ e 0,68 M H ₂ SO ₄ e a 65° C.	68
Figura IV.26 - Micrografia de depósito de DME produzido na densidade de corrente de 8 mA/cm ² , solução de 1,0 M MnSO ₄ e 0,34 M H ₂ SO ₄ e a 90° C.	69
Figura IV.27 - Micrografia de depósito de DME produzido na densidade de corrente de 8 mA/cm ² , solução de 1,0 M MnSO ₄ e 0,68 M H ₂ SO ₄ e a 65° C.	70

Figura IV.28 - Micrografia de depósito de DME produzido na densidade de corrente de 4 mA/cm^2 , solução de $1,0 \text{ M MnSO}_4$ e $0,68 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ e a 90° C .	71
Figura IV.29 - Micrografia de depósito de DME produzido na densidade de corrente de 8 mA/cm^2 , solução de $1,0 \text{ M MnSO}_4$ e $0,34 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ e a 90° C .	72
Figura IV.30 - Micrografia de depósito de DME produzido na densidade de corrente de 4 mA/cm^2 , solução de $1,0 \text{ M MnSO}_4$ e $0,68 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ e a 90° C .	73
Figura IV.31 - Micrografia de depósito de DME produzido na densidade de corrente de 8 mA/cm^2 , solução de $1,0 \text{ M MnSO}_4$ e $0,68 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ e a 90° C ..	74
Figura IV.32 - Análise térmica diferencial de uma amostra típica de DME (dióxido de manganês eletrolítico).	76
Figura IV.33 - Análise termogravimétrica de uma amostra de dióxido de manganês eletrolítico (DME) calcinada a 450° C por duas horas.	76
Figura IV.34 - Difratoograma da amostra típica de dióxido de manganês.	77
Figura IV.35 - Difratoograma da amostra típica de dióxido de manganês calcinada a 450° C por duas horas.	77

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I.1 - Dados comparativos das pilhas Zn-MnO ₂ alcalinas e Leclanché [2].	2
Tabela II.1 - Modelo matemático para os mecanismo de nucleação e crescimento de cristais. (a): tipo de nucleação; (b): tipo de crescimento; (c): mecanismo da reação [14].	11
Tabela II.2 - Dados de área superficial específica obtidos pelo método BET, para o DME obtido em solução de 2,0 mol/L MnSO ₄ + 0,30 mol/L H ₂ SO ₄ [21].	21
Tabela II.3 - Dados de eficiência de corrente e tensão da célula para várias composições eletrolíticas [22].	23
Tabela II.4 - Dados de eficiência de corrente sob várias condições de eletrólise [22].	24
Tabela II.5 - Parâmetros de eletrólise para as correntes contínua e pulsante durante a eletrodeposição do dióxido de manganês [23].	25
Tabela II.6 - Propriedades química e física do dióxido de manganês obtido a partir da eletrodeposição em solução de cloreto [24].	26
Tabela II.7 - Dados de área superficial obtidos pelo método de BET, em diferentes condições de pré-aquecimento das amostras de dióxido de manganês eletrolítico [39].	34
Tabela II.8 - Dados de área superficial específica obtidos para o DME dopado e não dopado com titânio [40].	35
Tabela IV.1 - Testes realizados em diferentes condições de nucleação e crescimento de cristais com soluções de 1,0 M MnSO ₄ .	47

Tabela IV.2 - Proposição de mecanismo de nucleação e crescimento do dióxido de manganês segundo o modelo de THIRSK E HARRISON [14].	65
Tabela IV.3 - Áreas superficiais obtidas sob as diferentes condições de eletrólise utilizadas na produção de dióxido de manganês eletrolítico a partir de soluções de 1,0 M de $MnSO_4$.	67

I - INTRODUÇÃO

Há cerca de trinta tipos diferentes de óxidos de manganês presentes, em sua maioria, em áreas oceânicas e em muitos lagos de água doce, os quais possuem estruturas complexas e pobremente cristalinas, devido à presença de manganês em diferentes estados de oxidação (II, III, IV) e de defeitos na rede cristalina [1]. Os óxidos de manganês ocorridos na natureza, entre os quais se destacam a pirolusita e ramsdelita, são geralmente utilizados como material catódico em pilhas e baterias de zinco-carbono ou como catalisador.

Atualmente, a demanda por óxidos de manganês sintetizados química ou eletroliticamente tem crescido, destacando-se o dióxido de manganês eletrolítico, o qual apresenta grau de pureza elevado e grande área superficial e que é comumente utilizado em pilhas de Leclanché, que datam de 1882, e alcalinas primárias. É importante observar, que as pilhas de Leclanché apresentam menor capacidade de carga e descarga quando comparadas às pilhas alcalinas primárias, conforme a Tabela I.1 e Figura I.1 [2].

A área superficial do dióxido de manganês utilizado na confecção de material catódico para pilhas e baterias está intrinsecamente relacionada à sua vida útil, pois caso esta seja demasiadamente grande haverá um descarregamento rápido da pilha e com isso, uma menor vida útil. Logo a área superficial específica do dióxido de manganês eletrolítico (DME) está diretamente relacionada com a aplicação final à qual se destina.

Tabela I.1 - Dados comparativos das pilhas Zn-MnO₂ alcalinas e Leclanché [2].

Sistema	Zn-MnO ₂	Pilhas Leclanché
E ⁰ termodinâmico (V)	1,44	1,78
Energia teórica (Wh/kg)	290	280
Energia existente nas células		
(Wh/kg)	77	66
(Wh/dm ³)	215	120

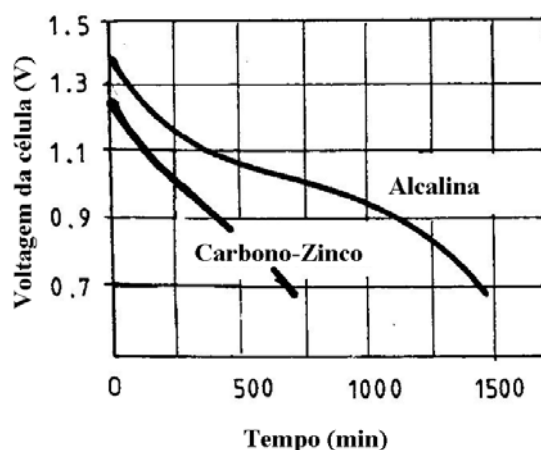


Figura I.1 - Comparação das características de descarga das pilhas de Leclanché e alcalinas de Zn-MnO₂ a 500mA, descarregadas continuamente a 21°C [2].

Os estudos envolvendo mudanças no material catódico têm se tornado mais freqüentes, nos últimos anos, como o desenvolvido por ROGULSKI e CZERWINSKI [3], os quais tornaram as pilhas de Leclanché mais competitivas devido ao aumento em 10% do material ativo do catodo, quando se utilizou material poroso feito de carbono vítreo reticulado como coletor de corrente no catodo.

Em 1950, devido a aperfeiçoamentos das pilhas alcalinas primárias, foram produzidas as primeiras pilhas alcalinas recarregáveis com o tempo de vida útil maior, e em 2003, GHAEMI *et al.* [4] desenvolveram baterias alcalinas bipolares recarregáveis

de Zn-MnO₂, em escala laboratorial, com o objetivo de minimizar os problemas de passivação do eletrodo de zinco, dessa forma, conseguiram aumentar o número de ciclos de carga e descarga, tornando as pilhas de Zn-MnO₂ recarregáveis tão competitivas quanto às de níquel-cádmio.

A indústria de baterias é o maior mercado consumidor de dióxido de manganês, estima-se que a demanda de dióxido de manganês eletrolítico para a fabricação de pilhas alcalinas de alto desempenho e de íons lítio vem crescendo a uma taxa de 5% ao ano desde 1990 [5]. No entanto, a utilização de dióxido de manganês natural e dióxido de manganês sintetizado quimicamente, em baterias, é menos pronunciada. Vale ressaltar que a expansão dos mercados chinês e asiático e o crescente uso de equipamentos portáteis para comunicação resultarão em uma crescente demanda de dióxido de manganês eletrolítico.

O aumento no consumo mundial de minério de manganês é de grande importância para o Brasil, pois este se destaca entre os maiores exportadores de minério de manganês, juntamente com o Gabão, África do Sul, Ucrânia, Austrália e Índia. A produção brasileira, em 2003, foi de aproximadamente 2.400.000 toneladas, mas apresentou um declínio quando comparado ao ano anterior de acordo com a Figura I.2 [6]. A principal mina brasileira de minério de manganês, denominada Mina Azul, é explorada pela Vale do Rio Doce em Carajás, no Estado do Pará e, de acordo, com a sua gerência de Geologia e Planejamento de Lavra, a distribuição das vendas está na seguinte proporção: 93% para fabricação de ferro-ligas, 6% para a indústria química (fertilizante, ração animal, etc.) e 1% para a fabricação de pilhas.

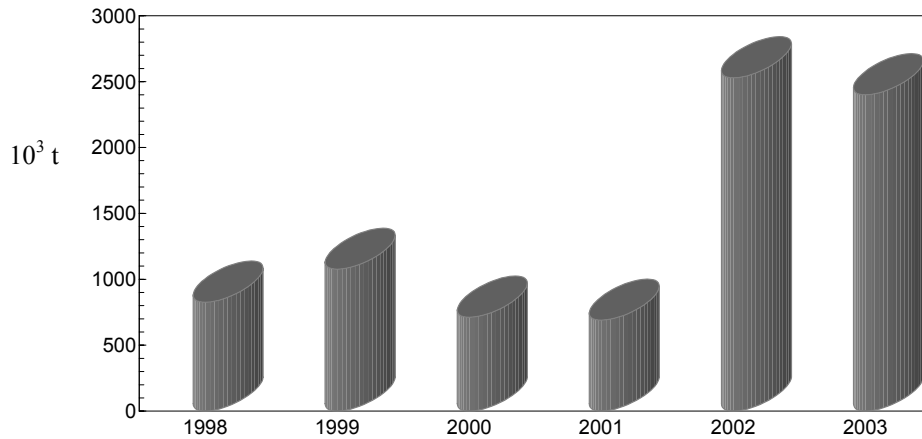


Figura I.2 - Produção total de manganês do Brasil de no período de 1998 a 2003 [6].

O dióxido de manganês eletrolítico, presente geralmente nas formas $\text{MnO}_2 - \epsilon$ e o $\text{MnO}_2 - \gamma$ é produzido, industrialmente, em soluções de sulfato com concentração de aproximadamente de 50 g/L de Mn^{2+} a temperaturas em torno de 90° C, este método apresenta vantagens quando comparado com a eletrólise realizada em meio de cloreto e de nitrato, tais como: alta eficiência de corrente e um depósito com grande área superficial.

Contudo notou-se uma falta de dados na literatura a respeito da influência de alguns parâmetros de eletrólise nas características do depósito de DME, tais como: a estrutura e a área superficial, sendo assim, nesse estudo, buscou-se identificar o efeito da densidade de corrente, temperatura e concentração de ácido utilizando a técnica de microscopia eletrônica de varredura, para a determinação da morfologia, e o método de BET, para a obtenção da área superficial específica.

Além disso, foi desenvolvido o estudo da nucleação e crescimento de cristais tomando por base a utilização da cronoamperometria associada ao emprego da técnica de microscopia eletrônica de varredura e de modelos matemáticos, permitindo a identificação da geometria e do tamanho dos cristais.

II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1 - Produção de $MnSO_4$

O processo mais comum empregado na obtenção de sulfato de manganês é o pirometalúrgico. Devido às dificuldades inerentes a ele, como a necessidade de medidas de controle de poluição e o grande consumo de energia elétrica, intensificaram-se os estudos para o desenvolvimento de rotas alternativas, como a hidrometalúrgica.

PAIXÃO *et al.* [7] desenvolveram experimentos, no Centro de Tecnologia da Companhia Vale do Rio Doce - CVRD, que visavam à recuperação de sais de manganês a partir da sulfatação de minérios provenientes de Carajás e, conseqüentemente, à produção de dióxido de manganês eletrolítico. A sulfatação foi realizada diretamente pela utilização do SO_2 gasoso, na etapa de redução pirometalúrgica do minério seguida da lixiviação do material sólido obtido com ácido sulfúrico.

Em outro trabalho, KHOLMOROGOV *et al.* [8] utilizaram a pirita (FeS_2) como agente redutor no processamento de minérios de manganês oxidados e concentrados, combinando a redução e a lixiviação ácida no mesmo estágio. Esse método apresentou vantagens como a elevada recuperação de manganês, na faixa de 98,5 a 98,6%, além de facilitar a purificação das soluções de sulfato de manganês.

Por outro lado, RAGHAVAN e UPADHEDAY [9] apresentaram o processo hidrometalúrgico como uma rota alternativa para a produção de solução de sulfato de manganês, proveniente de materiais contendo manganês e ferro. As fontes utilizadas foram as seguintes: pirolusita, resíduo contendo manganês, lama anódica, que é gerada na planta de eletrorrecuperação de zinco, e nódulos polimetálicos de manganês do

Oceano Índico. O método utilizado demonstrou ser simples e viável, possibilitando a produção de dióxido de manganês.

II.2 - Tipos de anodos utilizados na eletrodeposição de dióxido de manganês

RETHINARAJ e VISVANATHAN [10] levantaram dados sobre os diferentes tipos de anodos utilizados na produção de dióxido de manganês, em meio ácido ($\text{MnSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4$). As ligas de chumbo-antimônio bem como a grafita e o titânio foram os materiais estudados para a confecção de anodo.

Os anodos constituídos de ligas de chumbo e antimônio são os mais convencionais e apresentam boa resistência à corrosão em meio ácido de sulfato, contudo, há a contaminação do dióxido de manganês eletrolítico (DME) por íons cloreto, em concentrações em nível de ppm, e por metais pesados. Quando se utilizam anodos de grafite, dificilmente, se evita a perda de substrato, com isso sempre ocorre a contaminação do dióxido de manganês.

Atualmente, os anodos de titânio são considerados os mais adequados para o emprego na produção eletrolítica de dióxido de manganês, em meio ácido, devido à sua alta resistência à corrosão, não somente na presença de ácido sulfúrico, como também em outros ácidos. Os anodos de titânio podem apresentar diferentes composições, geometrias e aspectos, tais como: titânio em forma de placa simples, titânio em forma de placa ondulada, titânio coberto por óxidos de metais não-nobres e nobres, titânio expandido, ligas de titânio e titânio sinterizado.

O titânio em forma de placa é o mais adequado para a utilização na deposição anódica de dióxido de manganês, mas apresenta problemas de adesão do dióxido de manganês eletrolítico (DME). No entanto, o titânio em forma de placas onduladas

apresenta uma área superficial exposta maior, sem alteração da superfície, contudo, a retirada mecânica do DME da superfície do anodo é dificultada.

Outro tipo de anodo utilizado é o titânio coberto por óxidos de metais não nobres, sendo o $\text{MnO}_2 - \beta$ o óxido mais utilizado. O desempenho do anodo de $\text{Ti} - \text{MnO}_2 - \beta$ é comparável a outros materiais como chumbo, platina e titânio, o anodo de titânio coberto por PbO_2 também é empregado no processo de eletrodeposição de DME, sendo que o PbO_2 apresenta morfologia menos porosa e maior condutividade. O dióxido de manganês também é produzido sobre eletrodos de titânio cobertos por óxidos de metais nobres, como RuO_2 , Pt e Pd, que apresentam boas características por causa da alta condutividade eletrônica.

O anodo de titânio expandido é frequentemente utilizado na deposição de DME e consiste de um eletrodo com área superficial específica maior. Tais anodos apresentam vantagens como: vida útil longa, fácil retirada do DME depositado de sua superfície, alta eficiência de corrente e baixo consumo de energia elétrica, além de possibilitar a produção de DME em meios altamente ácidos.

As ligas de titânio, como Ti-Mn (15%), Ti-Mn (1-10%), Ti-Ni (0,5-5%), apresentam boa resistência à corrosão e condutividade crescente e podem ser empregadas na confecção de anodos para a produção eletrolítica de dióxido de manganês, contudo seu alto custo torna sua comercialização mais difícil. Um outro tipo de material utilizado é o titânio sinterizado que é composto por camadas intercaladas de TiO_x e coberto por dióxido de manganês químico.

II.3 – Estudo da eletrodeposição do dióxido de manganês (MnO₂)

A produção de DME se dá em células eletrolíticas de acordo com as seguintes reações anódicas:



No catodo a reação principal é a de desprendimento de hidrogênio gasoso de acordo com a reação II.3:



O estudo da eletrodeposição merece destaque devido à sua complexidade, pois esta envolve diversas etapas, tais como: a difusão convectiva até a interface, a adsorção na superfície, a transferência de elétrons, a difusão na superfície do eletrodo dos átomos adsorvidos, a nucleação e o crescimento de cristais, que são grandemente influenciadas pelo sobrepotencial aplicado no eletrodo.

Quando um sobrepotencial é aplicado em uma célula eletrolítica, formam-se os primeiros núcleos devido ao aparecimento de quatro tipos diferentes de sobrepotenciais associados às etapas descritas acima, como: sobrepotencial de transferência de carga, sobrepotencial de difusão, sobrepotencial de reação e sobrepotencial de cristalização, os quais influenciam a distribuição da densidade de corrente e a concentração dos íons metálicos que se difundem até a superfície do eletrodo [11]. Contudo, o sobrepotencial não é um fator suficiente para a determinação da geometria dos cristais, tornando-se

necessária a consideração de dois outros fatores, tais como: a razão da densidade de corrente com a concentração dos íons no seio da solução a ser depositado e a intensidade de inibição. Correlacionando os fatores apresentados anteriormente, foi elaborado um diagrama apresentado na Figura II.1 [12] que identifica cinco possíveis tipos de crescimento de depósitos cristalinos, tais como: cristais isolados com orientação (FI) , cristais com reprodução de base orientada (BR), cristais maclados (Z), cristais com textura de campo orientado e cristais com dispersão desorientada (UD), que são influenciados pelas variações da concentração de íons, da densidade de corrente e da intensidade de inibição.























		$i / c_{Me^{z+}}$					
		Muito baixa	Baixa	Média	Alta	Muito alta	
Intensidade de Inibição	Muito baixa	Não há depósito ou nucleação 	BR or FI  crescendo	FI  Nc, 2	FI dendritas  crescendo	FI pó  Nc, 3	
	Baixa	BR  Nc, 2	BR  Nc, 2	BR  Nc, 2	FI or BR  Nc, 3	FI pó ou UD se houver má cristalização	Evolução de hidrogénio ou
	Média	BR  crescendo	BR 	Z or FT 	FT 	UD 	Descarga de outro ion
	Alta	Z 	FT 	FT 	UD 	UD pó 	
	Muito alta	FT 	UD 	UD pó 	Evolução de hidrogénio ou Descarga de outro ion		

Figura II.1 - Diagrama esquemático com os diferentes possíveis tipos de eletrodepósitos policristalinos em função de $i / C_{Me^{z+}}$ e da intensidade de inibição [12].

A formação dos primeiros núcleos geralmente segue a lei de primeira ordem, de acordo com a equação II.4 sendo determinante para as propriedades físicas e químicas do depósito [13].

$$N = N_0[1 - \exp(-At)] \quad \text{II.4}$$

N_0 : número de sítios de nucleação;

A : constante de nucleação;

t : tempo (s).

Há dois casos que limitam a equação acima, quando N é igual a N_0 devido ao fato de $At \gg 1$, que é consequência da aplicação de um alto sobrepotencial, sendo característico da nucleação instantânea e, o outro, quando $At \ll 1$, o que torna a equação II.4 reduzida a $N = A.N_0.t$, isto é, a nucleação passa a ser progressiva. A aplicação da equação II.4 está limitada ao fato de considerar que a energia de nucleação é igual para todos os sítios de nucleação.

É importante destacar que o controle reacional determinado, experimentalmente, a partir da realização de estudos eletroquímicos, está diretamente relacionado à geometria dos cristais. THIRSK e HARRISON [14] determinaram modelos matemáticos a partir de dados eletroquímicos que pudessem associar a forma dos cristais ao controle reacional de acordo com a Tabela II.1, sendo considerado que não há difusão de núcleos na superfície do eletrodo. Pode ser observado que nesses modelos a densidade de corrente é função do tempo elevado a uma potência n , que é um importante fator indicativo para a determinação do mecanismo de nucleação e crescimento de cristais.

Conforme relatado por HABASHI [15], o aspecto dos cristais está intimamente relacionado às taxas de nucleação e crescimento de cristais. A predominância da taxa da nucleação leva à formação de um depósito mais fino e em forma de pó e, o oposto ocasiona a formação de cristais maiores e mais grosseiros. É importante destacar ainda que vários fatores podem influenciar estas duas taxas, tais como: a densidade de corrente, a concentração da espécie ativa no eletrólito, a temperatura e a presença de impurezas, aditivos e de substâncias coloidais no eletrólito.

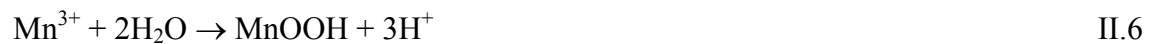
Tabela II.1 - Modelo matemático para os mecanismos de nucleação e crescimento de cristais. (a): tipo de nucleação; (b): tipo de crescimento; (c): mecanismo da reação [14].

$i = F(t)$	MECANISMO DE NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO
$i = \frac{2ZF\pi M}{\rho} N_0 h \kappa^2 t$	(a) instantânea (b) 2D (c) transferência de carga
$i = ZFAL^2 \kappa t$	(a) progressiva (b) 1D agulhas (c) transferência de carga
$i = \frac{ZF\rho}{M} \pi \theta^2 DAt$	(a) progressiva (b) 2D (c) transporte de massa
$i = \frac{2F\rho}{M} N_0 \pi \theta^3 D^{3/2} t^{1/2}$	(a) instantânea (b) 3D (c) transporte de massa
$i = \frac{ZF\rho}{M} (N_0 \pi \theta^3 DA^{3/2}) \frac{2}{3} t^{3/2}$	(a) progressiva (b) 3D (c) transporte de massa
$i = \frac{ZF\rho}{M} \pi \theta^2 D$	(a) instantânea (b) 2D (c) transporte de massa
$i = \frac{2ZF\pi M^2}{3\rho^2} A \kappa^3 t^3$	(a) progressiva (b) 3D (c) transferência de carga
$i = \frac{2ZF\pi M^2}{\rho^2} N_0 \kappa^3 t^2$	(a) Instantânea (b) 3D (c) transferência de carga
$i = \frac{ZF\pi Mh}{\rho} A \kappa^2 t^2$	(a) Instantânea (b) 2D (c) transferência de carga
$i = \frac{ZF\kappa LM}{\rho} \left[\exp\left(\frac{4\kappa M}{L\rho}(t-t_0) + \ln r_0\right) \right]$	(a) Instantânea (b) 1D (agulha seção transversal L) (c) transferência de carga
$i = \frac{ZF\kappa M}{\rho} 2\pi x_0 \left[\exp\left(\frac{\kappa M}{\rho} x_0(t-t_0) + \ln r_0\right) \right]$	(a) Instantânea (b) 3D (c) transferência de carga

NOTA: i : densidade de corrente; t : tempo; t_0 : tempo inicial; N_0 : número inicial de núcleo; F : constante de Faraday;
 M : Massa molecular; Z : impedância; ρ : densidade; κ : constante de nucleação; h : altura do núcleo; A : área do núcleo;
 r_0 : raio inicial do núcleo; D : coeficiente de difusão; θ : sítio ocupado

II.4 - Mecanismos de eletrodeposição de dióxido de manganês

PAUL e CARTWRIGHT [16] propuseram um mecanismo para a produção de dióxido de manganês eletrolítico que envolve a oxidação de íons Mn^{2+} , produzindo alguns sólidos intermediários como: $MnOOH$, Mn_2O_3 , $Mn(OH)_4$, etc, na superfície do MnO_2 , de acordo com as equações II.5, II.6 e II.7. Foi observado que quando a taxa de conversão desses intermediários em MnO_2 era mais baixa que sua taxa de formação, a camada do material intermediário crescia na superfície exterior de MnO_2 , retardando o transporte de íons Mn^{2+} do seio do eletrólito para a interface entre o depósito de MnO_2 e a camada intermediária, diminuindo assim, a velocidade de formação de MnO_2 .



A partir desse mecanismo, foi elaborada uma relação matemática entre a corrente e o tempo, expressa pela equação II.8, que obteve boa concordância com os dados experimentais.

$$\frac{i_{\infty}}{2i - i_{\infty}} - \ln \left[1 - \frac{i_{\infty}}{2i - i_{\infty}} \right] = \frac{Mi_{\infty}}{4F^2 A^2 \rho Dc} t \quad \text{II.8}$$

Onde:

i - Corrente em qualquer tempo

i_{∞} - Corrente no tempo infinito

M - Massa molar da camada do intermediário ($MnOOH$)

ρ - Densidade da camada do intermediário (MnOOH)

c - Concentração de Mn^{2+} no seio da solução

F - Constante de Faraday

D - Coeficiente de difusão de Mn^{2+} através da camada porosa

A - Área do eletrodo

Com base na equação II.8, a Figura II.2 foi elaborada, representando a relação entre a corrente e o tempo para a deposição de dióxido de manganês eletrolítico, em meio ácido, utilizando um eletrodo rotatório de carbono vítreo.

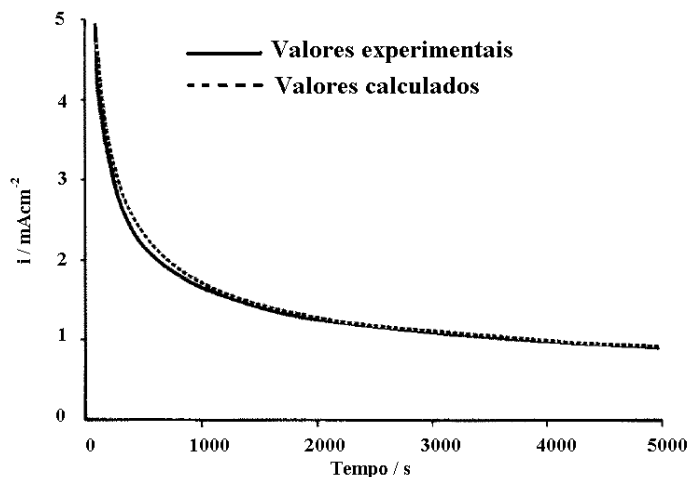


Figura II.2 - Curvas de corrente *versus* tempo para a deposição de MnO_2 a 1,10V, num eletrodo rotatório de carbono e eletrólito contendo $MnSO_4$, H_2SO_4 e Na_2SO_4 , nas concentrações de 1,0, 0,1 e 0,9 mol/L a 40°C [16].

ROGULSKI *et al.* [17] estudaram o mecanismo de deposição do dióxido de manganês utilizando eletrodos de ouro ativados e não-ativados em meio ácido. A partir do estudo voltamétrico acoplado à morfologia determinada a partir da microscopia

eletrônica de varredura, foi confirmada a existência das reações eletroquímicas II.5 e II.7 e da etapa II.6, apresentadas anteriormente, por PAUL e CARTWRIGHT [16], sendo a difusão dos íons Mn^{+2} , através da camada de MnOOH, a etapa controladora da velocidade da reação. A partir da Figura II.3, foi observado que a ativação do eletrodo de ouro influenciava no mecanismo das diferentes reações, devido ao fato de afetar a formação de MnOOH e deslocar o pico de oxidação para potenciais mais anódicos. De acordo com a Figura II.4, observou-se a ocorrência de dois picos de oxidação, confirmando a existência das reações II.5, II.6 e II.7 propostas por PAUL e CARTWRIGHT [16].

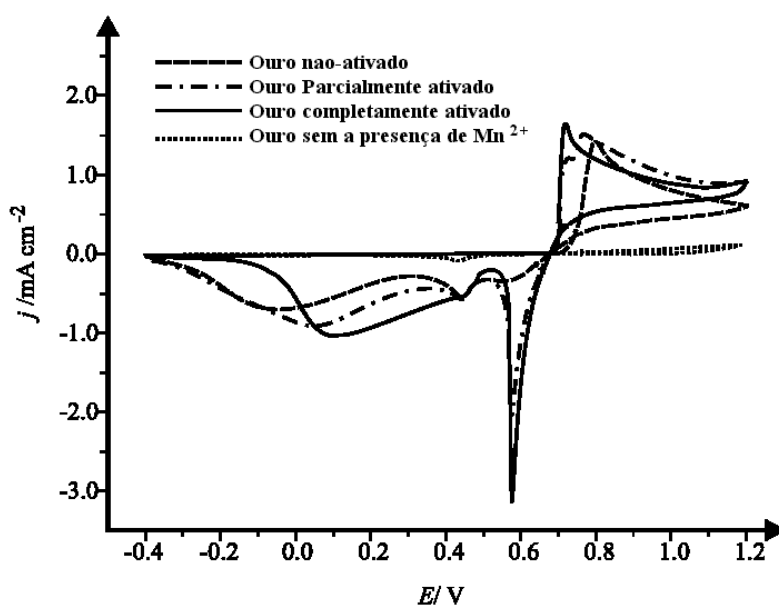


Figura II.3 - Voltametrias cíclicas do eletrodo de ouro em vários estágios de ativação em um eletrólito composto por 0,5 M de $MnSO_4$ e 0,5 M de H_2SO_4 e a voltametria cíclica do eletrodo de ouro sem a presença de íons Mn^{2+} [17].

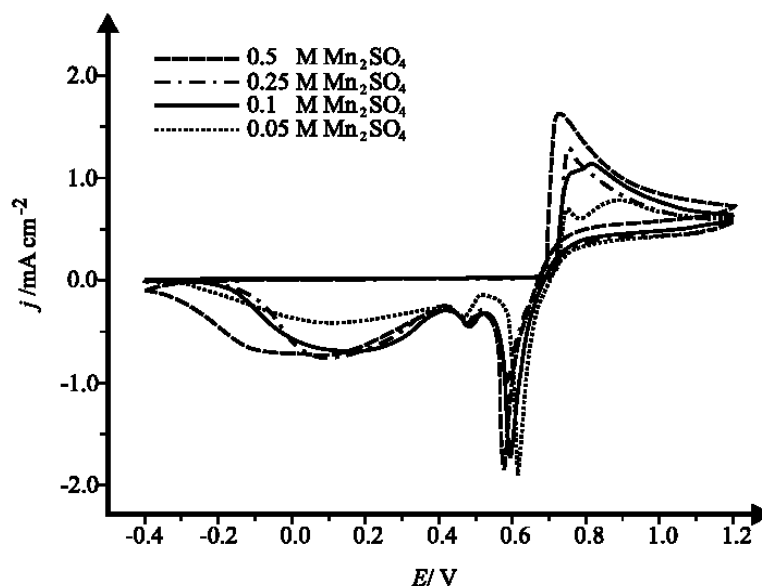


Figura II.4 - Voltametrias cíclicas do eletrodo de ouro com velocidade de varredura de 2,5 mV/s, em 0,5 M de H₂SO₄ com várias concentrações de MnSO₄ a 298 K [17].

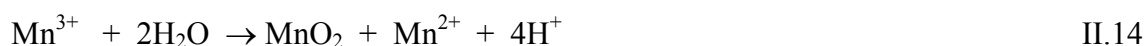
A análise da morfologia realizada a partir da microscopia eletrônica de varredura permitiu a identificação de fissuras no depósito, que facilitaram o acesso dos íons H⁺ até a camada de MnOOH formada, intensificando a formação de MnO₂, de acordo com a reação apresentada na equação II.9, proposta por DAVIES [18].



Em outro estudo, LI *et al.* [19] utilizaram íons Ag⁺ como eletrocatalisadores da reação de oxidação de Mn²⁺ a MnO₂, a partir de soluções sulfúricas de MnSO₄, utilizando eletrodos de platina. Na concentração de 9,2M H₂SO₄, as seguintes reações foram observadas, apresentadas nas equações II.10 e II.11, havendo a formação de íons Mn³⁺:



E em concentrações mais baixas, como 1,8M H₂SO₄, o seguinte mecanismo composto pelas reações II.12, II.13, II.14 foi observado:



II.5 - Condições de eletrodeposição de dióxido de manganês eletrolítico

RETHINARAJ e VISVANATHAN [20] pesquisaram as condições de produção de dióxido de manganês eletrolítico em diferentes eletrólitos como sulfato, cloreto e nitrato e em soluções contendo vários aditivos. O meio de sulfato apresentou vantagens como maior condutividade que os meios de cloreto e nitrato e eficiência de corrente de 90%, na faixa de temperatura de 90°C a 97°C e densidade de corrente de 50 a 250 mA/m², utilizando concentrações de MnSO₄ de 0,15 a 2,0M e H₂SO₄ de 0,2 a 0,5M. Nessas condições o depósito apresentou forma de um sólido duro e compacto.

Também foi examinada a adição de cátions e ânions na solução eletrolítica e consequente mudança na estrutura do dióxido de manganês eletrolítico. O sulfato de magnésio, na concentração de 10g/L, não influenciou a deposição do MnO₂, mas quando foi utilizado em excesso tornou a microestrutura do MnO₂ grosseira, e ocasionou a adsorção de quantidades de sulfato de magnésio na estrutura do depósito.

A presença de Fe^{2+} causou um decréscimo na eficiência de corrente devido à formação de Fe^{3+} ; já a adição de molibdênio, na forma de molibdato de amônio, na concentração acima de $1,6 \cdot 10^{-4}$ M, inibiu a taxa de deposição e, na concentração de $3,2 \times 10^{-4}$ M, a eficiência de corrente foi baixa, em torno de 88%.

A adição de suspensões como o óxido de manganês, em concentrações de 0,1 a 10,2 g/L, e partículas de carbono, demonstrou ser uma técnica viável para a obtenção de bons resultados. O fosfato, quando adicionado ao eletrólito, adere à superfície do anodo aumenta a taxa de formação de oxigênio, inibindo a formação do depósito de dióxido de manganês. No entanto, a adição dos ácidos hidrofluossilícico, acético e oxálico melhorou as propriedades do depósito de dióxido de manganês, e quando o vinil-acetato foi adicionado ao eletrólito, em concentrações de 0,05 a 1,0 g/L, o depósito apresentou grande área superficial. Foi observado também que os íons nitrato e cloreto modificaram a morfologia do depósito, isto é, a orientação de crescimento.

LAURINDO *et al.* [21] determinaram parâmetros necessários de eletrólise para a obtenção de DME com o intuito de fabricar catodos para a utilização em baterias de lítio. Assim, estudaram a influência da temperatura, da concentração do eletrólito, da densidade de corrente e do tempo de eletrólise na morfologia, na área superficial e na estrutura do produto final.

A deposição de DME foi realizada em meio ácido utilizando anodos de titânio, e paralelamente foi realizado um estudo galvanostático em diferentes densidades de corrente e em concentrações de eletrólito constantes. Observaram que, na densidade de corrente de 8 mA/cm^2 , houve o surgimento do fenômeno de passivação do eletrodo, conforme apresentado na Figura II.5.

No entanto, a partir da Figura II.6, observaram uma diminuição do processo de passivação devido ao aumento da temperatura de 65°C para 90°C .

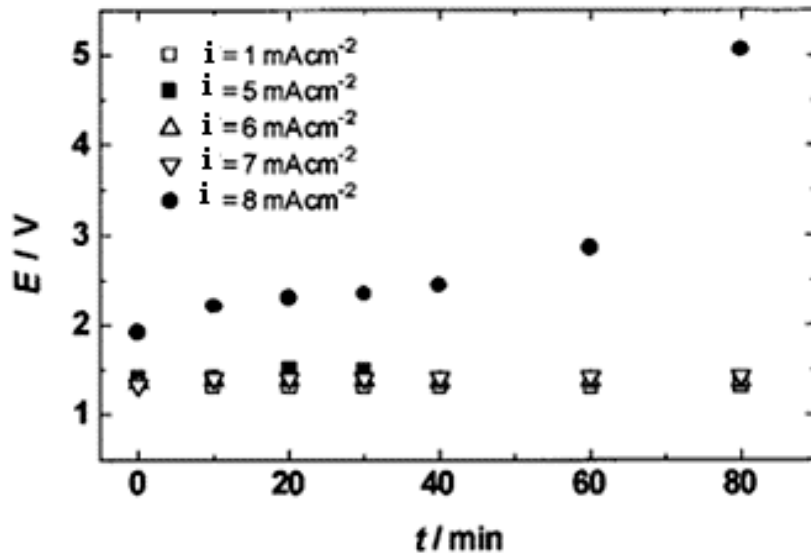


Figura II.5 - Cronopotenciogramas obtidos para a produção de DME em solução de $2,0 \text{ mol/L MnSO}_4 + 0,30 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ a 65°C em diferentes densidades de corrente [21].

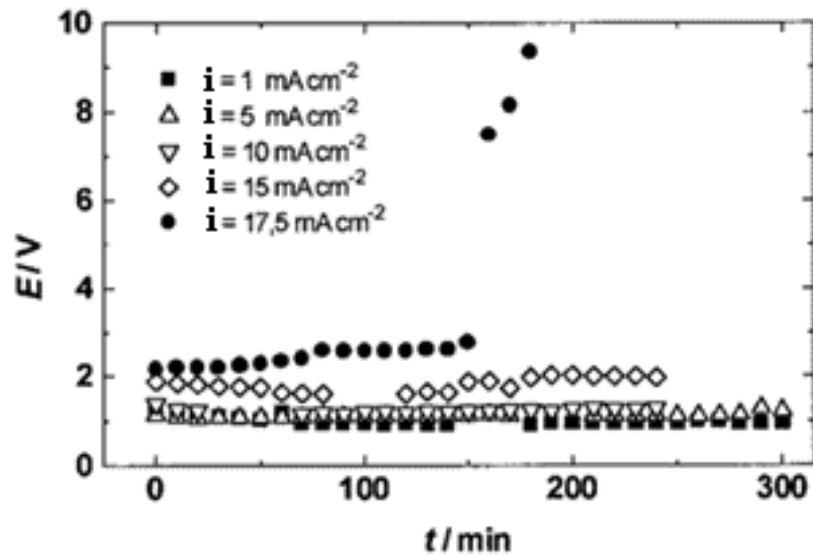


Figura II.6 - Cronopotenciogramas obtidos para a produção de DME em solução de $2,0 \text{ mol/L MnSO}_4 + 0,30 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ a 90°C em diferentes densidades de corrente [21].

Para o estudo da morfologia, da estrutura e da área superficial do DME, utilizaram soluções eletrolíticas com diferentes concentrações de ácido clorídrico, cujos valores foram de $1,0 \times 10^{-3}$ mol/L, $5,0 \times 10^{-2}$ mol/L e $1,0 \times 10^{-1}$ mol/L. Assim, foi observado a partir de difratogramas que o produto apresentava a forma alotrópica ativa eletroliticamente, $\text{MnO}_2 - \epsilon$ mas com baixa cristalinidade.

A análise morfológica foi realizada, inicialmente, para o DME produzido em meio de sulfato a 90°C , em densidades de corrente de $1,0 \text{ mA/cm}^2$ e 15 mA/cm^2 , com tempo de eletrólise de 6 à 7 horas. Observaram a partir de micrografias eletrônicas de varredura que o aumento da densidade de corrente ocasionava trincas no depósito. Por outro lado, o DME obtido na densidade de corrente de $1,0 \text{ mA/cm}^2$ e em diferentes temperaturas da solução eletrolítica apresentou partículas maiores e em formas de plaquetas. Adicionalmente, realizaram a análise morfológica do DME produzido em uma solução eletrolítica contendo HCl em diferentes concentrações, e em densidade de corrente de 15 mA/cm^2 a 90°C , tendo sido observado um aspecto fibrilar.

Os dados de área superficial específica obtidos pelo método de BET são mostrados na Tabela II.2, e a partir dessa, observa-se que o DME obtido à 90°C e densidade de corrente de $15,0 \text{ mA/cm}^2$ apresentou maior área superficial específica.

Tabela II.2 - Dados de área superficial específica obtidos pelo método BET, para o DME obtido em solução de 2,0 mol/L $MnSO_4$ + 0,30 mol/L H_2SO_4 [21].

Temperatura de eletrólise (°C)	Densidade de corrente (mA/cm²)	Área superficial específica (m²/g)
65	1,0	64,8
90	1,0	29,2
90	15,0	64,0
90*	15,0	65,6

* Com adição de 0,10 M HCl.

A partir do estudo eletroquímico realizado por MATSUKI *et al.* [22], foi verificada a influência da densidade de corrente e da composição da solução eletrolítica. A Figura II.7 apresenta curvas de i (A/dm²)- E (V) para a deposição anódica do dióxido de manganês, em meios de sulfato, de cloreto e de nitrato. Pode ser observado um pico de oxidação que se iniciou no potencial de 0,75V, seguido de um decréscimo na corrente anódica. No potencial de 1,10V, houve um aumento da corrente devido ao surgimento de oxigênio. Na solução de sulfato contendo HCl, a corrente limite apresentou um crescimento, contudo, na solução contendo HNO_3 , a corrente diminuiu suavemente, na faixa de potencial de 0,75 a 1,10V. Na solução de cloreto, o despreendimento de gás, provavelmente, cloro, ocasionou um pico de corrente mais acentuado.

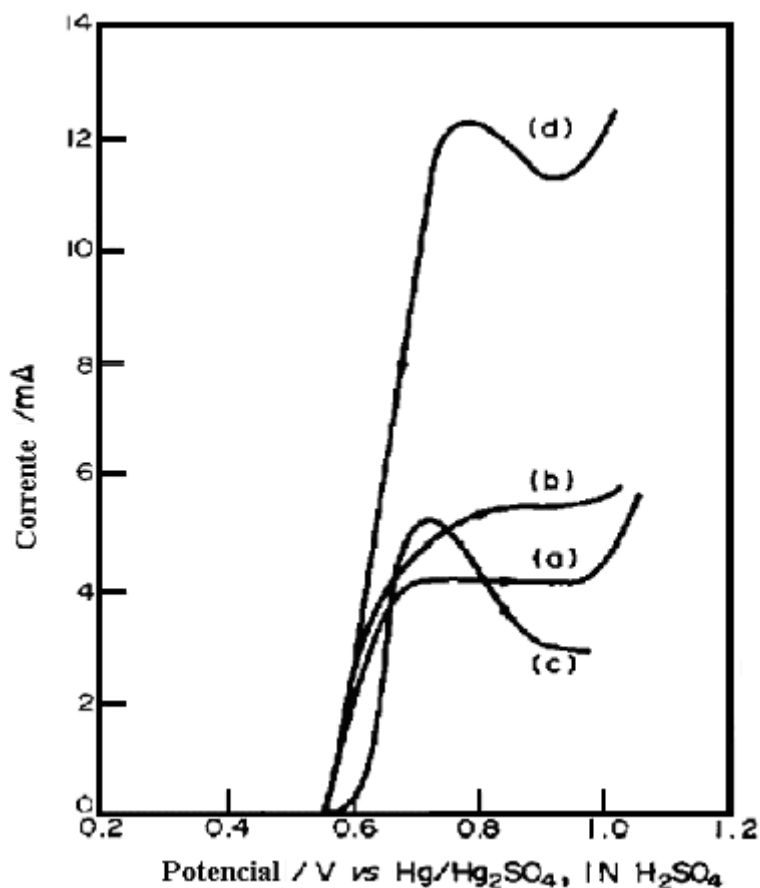


Figura II.7 - Curvas de corrente e potencial de um eletrodo de platina em várias soluções: (a) 0,66M MnSO₄ - 0,34 H₂SO₄, (b) 0,66M MnSO₄ - 0,34 M H₂SO₄ - 0,1 M HCl, (c) 0,66 M MnSO₄ - 0,34 M H₂SO₄ - 0,1 M HNO₃, (d) 1,0 M MnCl₂ - 0,2 HCl a 95°C. Varredura de potencial de 20 mV/s [22].

Na Tabela II.3 [22], os dados de eficiência de corrente são apresentados para densidades de corrente de 1,0, 1,5 e 2,0 A/dm². Em uma densidade de corrente de 1,0 A/dm² e em meio de sulfato contendo 1,0M HCl, observam-se um decréscimo do potencial e a queda na eficiência de corrente devido à passivação do substrato de titânio, sendo esse fenômeno observado também na eletrólise em meio sulfato contendo 0,2M de HCl.

Em uma densidade de corrente de 1,5 A/dm² e em meio de sulfato contendo 0,2M de HCl, o potencial do sistema cresceu gradualmente, produzindo quantidade apreciável de gás cloro no anodo, diminuindo assim a eficiência de corrente. Em outras composições de eletrólito, a eficiência de corrente obtida foi de 100%. Na densidade de corrente de 2,0 A/dm², após uma hora de eletrólise, houve evolução de gás em um potencial de 1.2V. No meio de sulfato, a eficiência de corrente foi de apenas 70%, mas com a adição de 0,1M de HCl, obteve-se uma eficiência de corrente superior a 100%.

Tabela II.3 - Dados de eficiência de corrente e tensão da célula para várias composições eletrolíticas [22].

Eletrólito				Densidade de corrente (A/dm ²)	Tensão da Célula (V)	Eficiência de corrente (%)	Material do anodo
MnSO ₄ (M)	H ₂ SO ₄ (M)	MnCl ₂ (M)	HCl (M)				
0,66	0,34	0	0	1	2,4	101	Ti
0,66	0,34	0	0,01	1	2,4 - 2,5	100	Ti
0,66	0,34	0	0,1	1	2,0 - 2,4	106	Ti
0,66	0,34	0	1,0	1	3,0 - 10	62	Ti
0	0	1,0	0,2	1	3,3 - 5,0	98	Ti
0,66	0,34	0	0	1,5	1,7 - 2,0	111	Pt - Ti
0,66	0,34	0	0	2,0	1,8 - 2,4	70	Pt - Ti
0,66	0,24	0	0,1	1,5	1,7 - 1,8	112	Pt - Ti
0,66	0,24	0	0,1	2,0	1,9 - 2,5	103	Pt - Ti
0	0	1,0	0,2	1,5	1,5 - 2,1	95	Pt - Ti
0	0	1,0	0,2	2,0	1,6 - 2,1	85	Pt - Ti

A Tabela II.4 [22] mostra os dados relativos à eficiência de corrente em meio de nitrato, indicando que, com o aumento da concentração de HNO₃, houve um decréscimo da eficiência de corrente.

Tabela II.4 - Dados de eficiência de corrente sob várias condições de eletrólise [22].

Eletrólito				Densidade de corrente (A/dm ²)	Eficiência de corrente (%)
MnSO ₄ (M)	H ₂ SO ₄ (M)	Mn(NO ₃) ₂ (M)	HNO ₃ (M)		
0	0	1,00	1,00	1	54,7
				1,5	54,1
				2,0	30,6
0	0	1,00	0,20	1	62,8
				1,5	62,0
				2,0	45,2
0,66	0,34	0	0,10	1	111,3
				1,5	101,5
				2,0	99,8

MATSUKI *et al.* [22] estudaram também a morfologia do dióxido de manganês depositado sobre eletrodos de titânio em diferentes densidades de corrente e soluções eletrolíticas, a partir de fotos de microscopia eletrônica de varredura, observaram que o depósito obtido, na densidade de corrente de 3,5 A/dm² e em meio de cloreto apresentou morfologia fibrosa. No entanto, no meio de nitrato, houve a presença de um grande número de partículas esféricas e finas, e no meio de sulfato o depósito apresentou camadas empilhadas. Nos valores de densidades de corrente de 1,3 e 2,2 A/dm², os depósitos se apresentaram uniformes em todos os meios. Portanto, o aumento da densidade corrente possibilitou o surgimento de áreas não uniformes, no depósito.

GHAEMI e BINDER [23] estudaram a influência do tipo de corrente na eletrodeposição de dióxido de manganês, em meio de sulfato, na temperatura de 97°C. Observaram o efeito negativo da corrente pulsante no comportamento eletroquímico do dióxido de manganês eletrolítico, devido à forma densa dos depósitos, os quais apresentaram porosidade reduzida. Conseqüentemente, a passagem do eletrólito e o transporte dos íons entre os cristais de dióxido de manganês eletrolítico foram dificultados, resultando em baixo desempenho eletrolítico. Além disso, a alta tensão ocasionada devido à corrente pulsante permitiu a deposição de impurezas metálicas provenientes da solução eletrolítica, do material do eletrodo ou ainda da contaminação externa. Os valores de eficiência de correntes contínua e pulsante, em função da densidade de corrente, são apresentados na Tabela II.5 [23]. A partir desta, verifica-se que em baixas densidades de corrente, as eficiências de correntes apresentaram valores superiores a 90%.

Tabela II.5 - Parâmetros de eletrólise para as correntes contínua e pulsante durante a eletrodeposição do dióxido de manganês [23].

Célula	1	2	3	4	5	6	7	8 (dc)
Densidade de corrente (A/dm⁻²)	1	0,57	1,08	1	3,75	0,759	1,39-1,51	1
Carga (A min)	1805	1715	1770	1753	1825	1736	1883	-
“On time” (ms)	0,9	6	6	1	6	40	75	-
“Off time” (ms)	20	100	50	5	10	60	25	0
Eficiência de corrente (%)	91	94	96	98	36	99	80	95

RETHINARAJ *et al.* [24] investigaram a influência da densidade de corrente, da composição do eletrólito e da temperatura na deposição anódica de dióxido de manganês sobre eletrodos de titânio cobertos com dióxido de manganês em meio de cloreto ($MgCl_2 - HCl$), sendo o ácido clorídrico um subproduto da indústria de PVC. Obtiveram bons resultados quando utilizaram concentrações de cloreto de manganês na faixa de 90 a 120 g/L e de ácido clorídrico na faixa de 14 a 18 g/L, na densidade de corrente de 162 A/dm² e a temperaturas acima de 90°C, de acordo com a Tabela II.6.

Tabela II.6 - Propriedades química e física do dióxido de manganês obtido a partir da eletrodeposição em solução de cloreto [24].

Parâmetros constantes	Parâmetros variantes	Valor	MnO ₂ (%)	Total de Mn (%)	Massa específica	Área superficial específica (m ² /g)
CD= 161 A/dm ² MnCl ₂ =104 g/L HCl=14 g/L	Temperatura	98°C	90,67	58,98	4480	4,35
		80°C	88,90	59,13	4320	3,33
		60°C	87,33	59,07	4230	2,85
		30°C	83,61	57,20	3780	3,34
CD= 161 A/dm ² MnCl ₂ =104 g/L Temp=98°C	Concentração de MnCl ₂	7,2 g/l	91,79	60,07	4200	4,01
		61,4 g/l	91,57	59,99	4320	4,00
		137,4 g/l	92,10	60,61	4550	5,61
		263,8 g/l	91,41	60,13	4550	6,35
CD= 161 A/dm ² MnCl ₂ =104 g/L Temp=98°C	Concentração de HCl	5,7 g/l	91,32	60,24	4270	4,20
		14,9 g/l	91,30	60,40	4430	4,84
		24,7 g/l	91,20	59,94	4430	4,61
		43,0 g/l	92,20	60,26	4550	7,14
CD= 161 A/dm ² MnCl ₂ =104 g/L Temp=98°C	Densidade de corrente	53,8 A/m ²	92,93	60,93	4810	10,87
		53,8 A/m ²	91,30	60,40	4430	4,95
		53,8 A/m ²	88,89	60,36	4340	3,92
		53,8 A/m ²	89,09	59,99	3830	3,16

KÖVECSES *et al.* [25], em outro estudo, investigaram a produção de dióxido de manganês a partir de soluções de nitrato e sulfato utilizando anodos de titânio cobertos termicamente por dióxido de manganês, tendo sido observado que, em eletrólitos contendo nitrato, a eficiência de corrente foi baixa e que, o mesmo ocorreu com o consumo de energia, em soluções de sulfato. Além disso, em concentrações na faixa de 6-90 g/L de Mn^{2+} , os parâmetros de eletrólise não apresentaram mudanças e, em acidez mais baixa, houve um decréscimo da eficiência de corrente.

HILL *et al.* [26] estudaram o método eletroquímico – hidrotérmico, isto é, a eletrooxidação de uma solução ácida de 0,3 M $MnSO_4$ em autoclave na faixa de temperatura de 80° C a 180° C, como uma alternativa para a produção de dióxido de manganês. Foi observado que o depósito de MnO_2 apresentou as formas alotrópicas $MnO_2 - \alpha$, $MnO_2 - \beta$ e $MnO_2 - \gamma$ e, também as formas interconectadas $MnO_2 - \alpha,\gamma$, conforme o difratograma apresentado na Figura II.8.

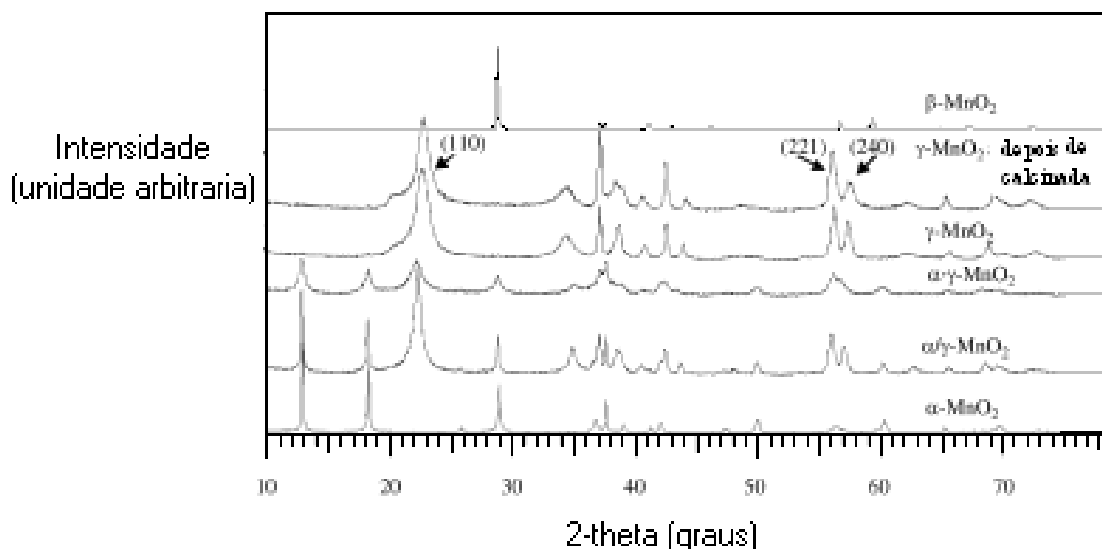


Figura II.8 - Difratogramas de depósitos de MnO_2 obtidos pela eletrooxidação hidrotérmica [26].

TRIPATHY *et al.* [27] prepararam duas amostras de dióxido de manganês à temperatura ambiente, utilizando dois métodos diferentes, tais como: a oxidação de MnCl_2 com adição lenta de KMnO_4 sob condições alcalinas e a adição de 6 M de HCl gota a gota a uma solução quente de aproximadamente 1 M KMnO_4 sob agitação e, observaram, por meio da análise por difração de raios-X, que as amostras apresentaram baixa cristalinidade e medidas de áreas superficiais de $57,9 \text{ m}^2/\text{g}$ e $43,6 \text{ m}^2/\text{g}$.

PRELÓT *et al.* [28] estudaram cinco amostras de dióxido de manganês, tais como: MnO_2 - β obtido pela decomposição térmica de nitrato de manganês, MnO_2 - β obtido pela deposição spray-vapor, ramsdelita sintética (tratamento ácido quente de LiMnO_4 , CMD (dióxido de manganês produzido quimicamente) e, dióxido de manganês eletrolítico da companhia DELTA e puderam verificar que o último apresentou área superficial de BET maior, cujo valor foi de $38,7 \text{ m}^2/\text{g}$. Os mesmos autores [29], em outro estudo, correlacionaram a área superficial de BET aos defeitos da estrutura dos óxidos de manganês e observaram que as amostras de dióxido de manganês não apresentaram microporosidade significativa.

Na síntese eletrolítica em meio ácido, segundo KHOLMOROGOV *et al.* [8] há a formação simultânea de espécies ativas (MnO_2 - ϵ , β) e inativas com modificações cristalinas de MnO_x (onde $x > 1,9$). Assim, o aumento da temperatura do anodo favorece a cristalização da espécie ativa devido ao seu crescimento local.

A partir de micrografias eletrônicas de varredura e difratogramas, GHAEMI *et al.* [30] identificaram que as partículas de dióxido de manganês produzidas a 120°C e a 115°C eram maiores e possuíam uma estrutura que consistia basicamente em MnO_2 - γ , material de grande capacidade de descarga, quando utilizado em catodos de células recarregáveis de Zn- MnO_2 . No entanto, em temperaturas mais baixas, como 60°C , o depósito se tornou frágil e apresentou estrutura inativa eletroliticamente.

ABBAS *et al.* [31] detectaram a presença de grupos hidróxi (OH^-) em algumas formas de MnO_2 , tentando assim correlacionar os parâmetros estruturais à quantidade de OH^- e à atividade eletroquímica desses óxidos.

DONNE *et al.* [32] identificaram a existência de prótons, dos quais a metade se apresenta na forma de água adsorvida e, a outra parte como prótons compensando defeitos, tais como, a vacância de cátions e Mn^{2+} .

II.6 - Propriedades do dióxido de manganês

WU *et al.* [33] utilizaram eletrodos compostos de dióxido de manganês produzido eletroliticamente, em meio ácido a 85°C, para a realização do estudo voltamétrico em meio básico (KOH 1,0M). A partir da Figura II.9, observaram que o dióxido de manganês eletrolítico em forma de filme fino apresentou um decréscimo regular da carga com o número de ciclos de carga e descarga, quando foi utilizado como catodo, diferentemente dos eletrodos de MnO_2 , na forma de pó, que apresentaram um decréscimo pronunciado da carga com o número de ciclos.

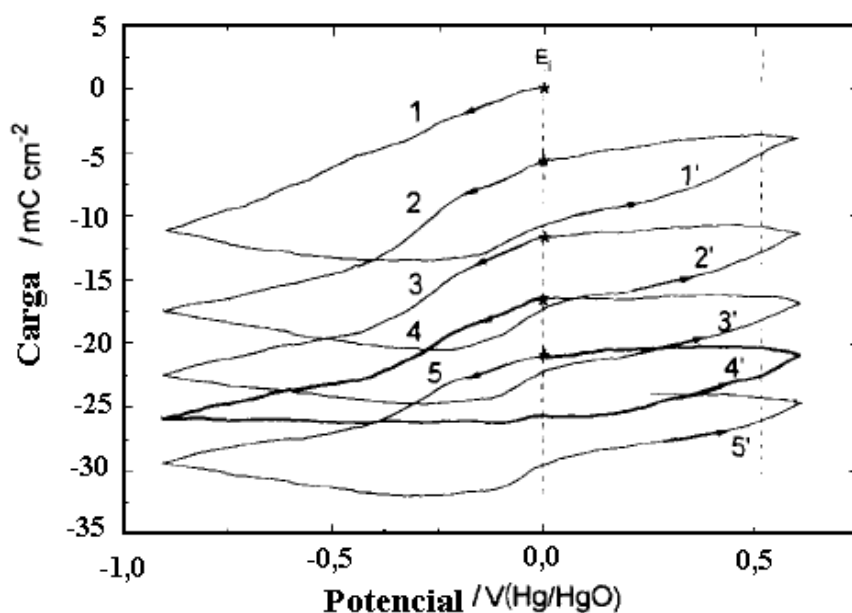


Figura II.9 - Evolução do potencial e da carga durante a varredura cíclica do potencial. Os números 1-5...e 1'-5' estão associados a cada ciclo de carga e descarga, respectivamente [33].

GHAEMI *et al.* [30] estudaram o efeito da temperatura nas propriedades eletroquímicas, tais como, a capacidade de carga (mA.h/g), de catodos confeccionados com dióxido de manganês eletrolítico e grafite, em meio básico (KOH). Foi observado que as células contendo DME produzido a 120° C e a 115°C obtiveram maior capacidade de descarga (mA.h/g) que a célula contendo DME produzido a 100°C, conforme a Figura II.10. Esse fato foi explicado pelo decréscimo do sobrepotencial anódico com o aumento da temperatura, e conseqüente, maior crescimento dos cristais, que levaram a uma menor área superficial específica.

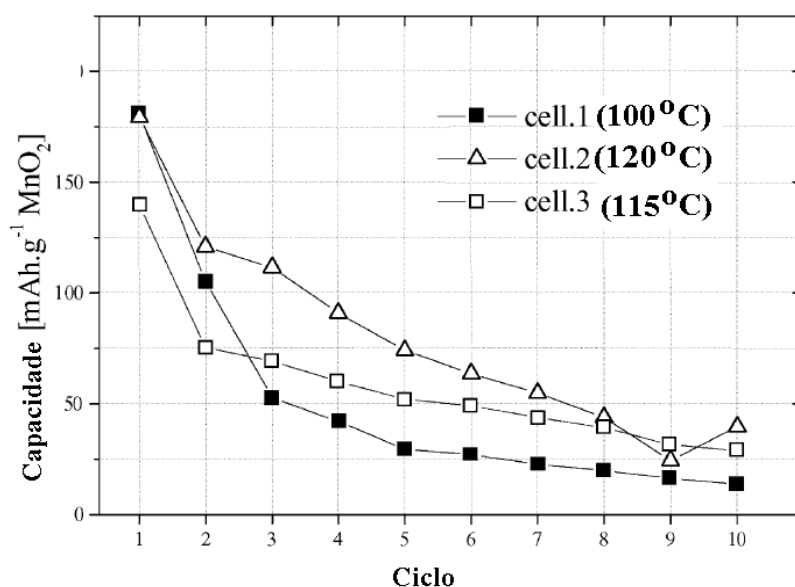


Figura II.10 - Desempenho de descarga das células de Zn-MnO₂ recarregáveis alcalinas, sendo um ciclo de descarga de 3 h e 1,72V [30].

Em outro estudo, GHAEMI *et al.* [34] estudaram a técnica de produção de dióxido de manganês em sistemas não isotérmicos, isto é, com aquecimento de eletrodos, sendo estes constituídos de titânio, chumbo ou grafite. A solução era constituída de 112 g/L MnSO₄ e 0,10 M H₂SO₄ e a temperatura do eletrodo de trabalho

foi de 100° C, 120° C, 135° C e 150° C. A partir da Figura II.11, pode ser observado que o depósito de MnO₂ obtido sobre eletrodos de titânio a partir deste método, quando utilizado em baterias de alcalinas recarregáveis de zinco (RAM), apresentou maior capacidade que os produzidos a partir do método convencional mostrado na Figura II.10.

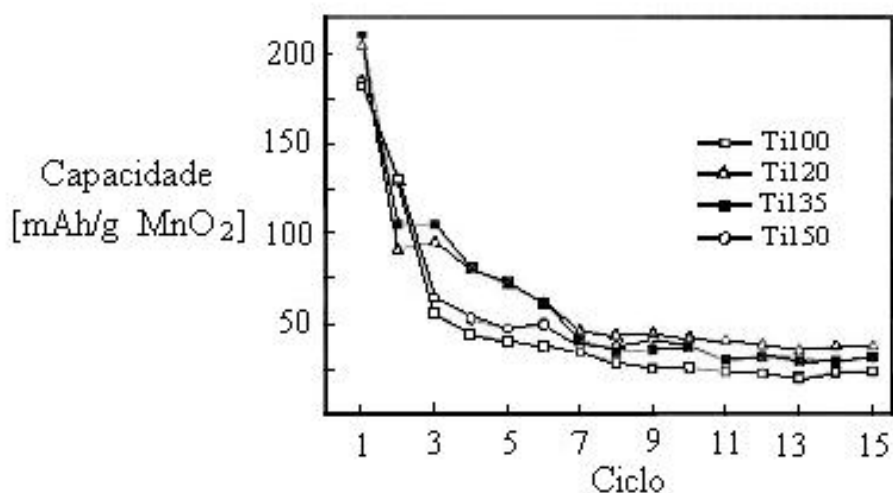


Figura II.11 - Capacidades de descarga de baterias RAM com amostras de DME depositadas sobre titânio em 100° C, 120° C, 135° C e 150° C, sendo cada ciclo de 30 mA/g de MnO₂ [34].

No estudo realizado por KIM *et al.* [35], as características de descarga de células de Li-MnO₂ confeccionadas com catodos de dióxido de manganês produzido quimica e eletroliticamente, utilizando eletrólitos não aquosos, foram analisadas. A partir de micrografias eletrônicas de varredura, identificou-se que as partículas de dióxido de manganês eletrolítico eram maiores que as do dióxido de manganês químico.

As células de Li-MnO₂ contendo LiCF₃SO₃ como eletrólito apresentaram maior resistência que as outras contendo diferentes sais de lítio. E quando utilizou o dióxido de manganês químico como catodo, o LiBF₄ permitiu maior capacidade de descarga.

No entanto, o LiPF_6 exibiu melhor desempenho quando o dióxido de manganês eletrolítico foi utilizado.

MANICKAM *et al.* [36] identificaram a baixa cristalinidade do material catódico constituído de MnO_2 utilizado em célula de Zn- MnO_2 , antes e depois da descarga, sendo o mesmo fato observado por CHANG *et al.* [37].

II.6.1 - Dopagem do dióxido de manganês

Em muitos trabalhos, estudou-se a dopagem de MnO_2 com íons bismuto e chumbo, realizada a partir dos métodos mais tradicionais como a co-precipitação e a mistura mecânica do material de MnO_2 . Atualmente, estuda-se a dopagem do MnO_2 com íons titânio a partir da eletrodeposição anódica.

Em 1998, BINDER *et al.* [38] produziram o dióxido de manganês eletrolítico dopado com titânio a partir da eletrodeposição anódica em meio de sulfato. A partir de voltametrias cíclicas, observaram que os íons Ti^{4+} afetaram o eletrodo devido à mudança do mecanismo de descarga (redução) quando o dióxido de manganês dopado foi utilizado como catodo. Pela análise das micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão, verificou-se a existência de regiões com algumas segregações com concentrações altas de titânio nas amostras de dióxido de manganês eletrolítico dopado, cujos valores ficaram entre 0,7 e 1,6%.

Em 1999, outro estudo envolvendo a dopagem do dióxido de manganês eletrolítico com íons bário e titânio foi realizado por JANTSCHER *et al.* [39], tendo sido obtidos resultados satisfatórios, já que o dióxido de manganês eletrolítico dopado com íons titânio e bário apresentou área superficial específica maior que a do dióxido de manganês não dopado, de acordo com a Tabela II.7. Além disso, exibiu retenção de

carga e recarregabilidade superiores ao dióxido de manganês eletrolítico não dopado. No entanto, o DME dopado somente com íons bário obteve características comparáveis ao DME não dopado disponível comercialmente.

Tabela II.7 - Dados de área superficial específica obtidos pelo método de BET, em diferentes condições de pré-aquecimento das amostras de dióxido de manganês eletrolítico [39].

Amostra	Área superficial específica (m²/g)	Correlação	Condições de aquecimento
DME não dopado	20,117	0,997	90°C/30 min
DME (Ba)	20,822	0,998	85°C/12h
DME (Ba-Ti)	81,347	0,977	85°C/17h

NARTEY *et al.* [40] prepararam, eletroliticamente, em meio ácido (MnSO₄ e H₂SO₄), o dióxido de manganês utilizando soluções orgânicas como: Ti(OC₃H₇)₄, Ti(OC₄H₉)₄, TiO(SO₄). O dióxido de manganês eletrolítico (DME-1) produzido a partir de Ti(OC₃H₇)₄ apresentou baixa área superficial específica de BET, cujo valor foi de 12,73 m²/g, entretanto, a área superficial específica do dióxido de manganês eletrolítico (DME-2) produzido a partir de Ti(OC₄H₉)₄ foi de 56,80m²/g, superior ao dióxido de manganês não dopado (DME). Os dados são apresentados na Tabela II.8.

Tabela II.8 - Dados de área superficial específica obtidos para o DME dopado e não dopado com titânio [40].

Material	Área superficial específica (m²/g)
DME-1	12,73
DME-2	56,80
DME	19,20

No estudo realizado a partir da difração de raios-X, identificou-se que a estrutura do dióxido de manganês dopado foi suficientemente cristalina. Posteriormente, os materiais dopados foram utilizados na confecção de pilhas e, essas submetidas às condições reais de funcionamento. A pilha contendo dióxido de manganês eletrolítico dopado a partir de $Ti(OC_3H_7)_4$ apresentou melhor recarregabilidade que o dióxido de manganês eletrolítico não dopado, pois apresentou 44,9 mA de capacidade de descarga no quadragésimo ciclo contra 217 mA do dióxido de manganês eletrolítico não dopado no mesmo número de ciclo.

II.6.2 - Confecção de materiais compósitos constituídos de dióxido de manganês eletrolítico (DME)

DALMOLIN e TORRESI [41] estudaram a preparação de compósitos de maneira semelhante ao método tradicional de preparação utilizando soluções ácidas de sulfato com adição de anilina nas concentrações de 1,1 e 4,4 mol/L à solução eletrolítica. Este assunto também foi tratado por VARELA *et al.* [42], os quais apresentaram as vantagens desses materiais, tais como: alta capacidade de carga e descarga, quando utilizados em pilhas e grande densidade de energia.

II.6.3 - Análise Termogravimétrica de amostras de MnO₂

CHANG *et al.* [37] observaram, a partir da análise termogravimétrica, que amostras de MnO₂ produzidas a partir da eletrodeposição em soluções ácidas contendo acetato de manganês apresentaram picos endotérmicos correspondentes à perda de água estrutural em cerca de 100°C e outro pico exotérmico, em 200°C, associado à decomposição térmica da matéria orgânica. E entre 220°C e 450°C devido à perda de água residual e à baixa oxidação do óxido de manganês, conforme Figura II.12. As amostras também foram calcinadas, tendo sido observado que estas possuíam uma quantidade significativamente menor de oxigênio de 100°C e 500°C, o que comprova a perda de água residual e a perda de oxigênio. E quando a amostra foi aquecida a temperaturas excedendo a 500°C, houve a formação de Mn₂O₃ e a 700°C, a sua decomposição à forma Mn₃O₄, de acordo com a equação II.15 abaixo:



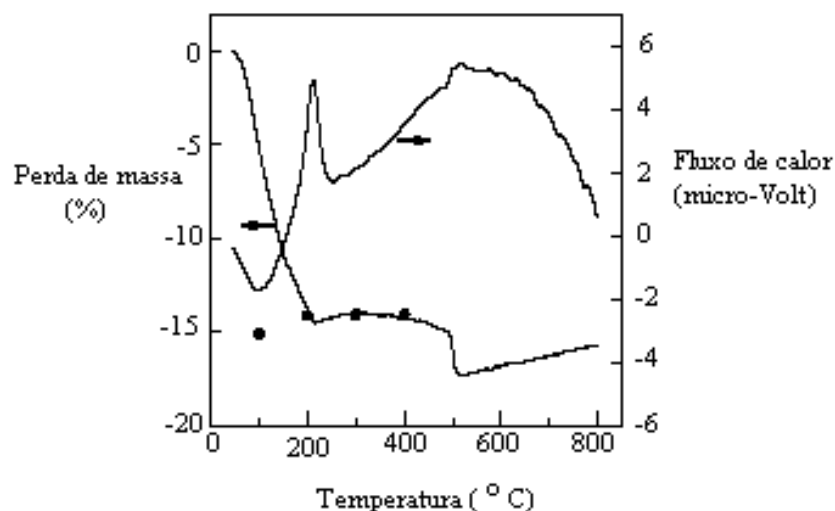


Figura II.12 - Análises termogravimétrica e térmica diferencial de uma amostra de MnO_2 produzida a partir da eletrodeposição em soluções ácidas de acetato de manganês [37].

Este fato também foi identificado por ASKAR e ABBAS [43], que analisaram diversas amostras de dióxido de manganês ($MnO_2 - \alpha$ (VI), $MnO_2 - \gamma$ (III, IV e V), $MnO_2 - \beta$ (A e B)), tendo sido constatada a presença de picos endotérmicos na faixa de temperatura de 100 a 280° C, correspondentes à perda de água de hidratação e estrutural. Foram observados também picos endotérmicos, na temperatura de aproximadamente 500° C, que representa a transformação de MnO_2 a Mn_2O_3 e, um outro pico associado à transformação de Mn_2O_3 a Mn_3O_4 , conforme apresentado na Figura II.13, referente à forma $MnO_2-\gamma$ (III, IV e V). Esta espécie geralmente está presente em depósitos de dióxido de manganês eletrolítico.

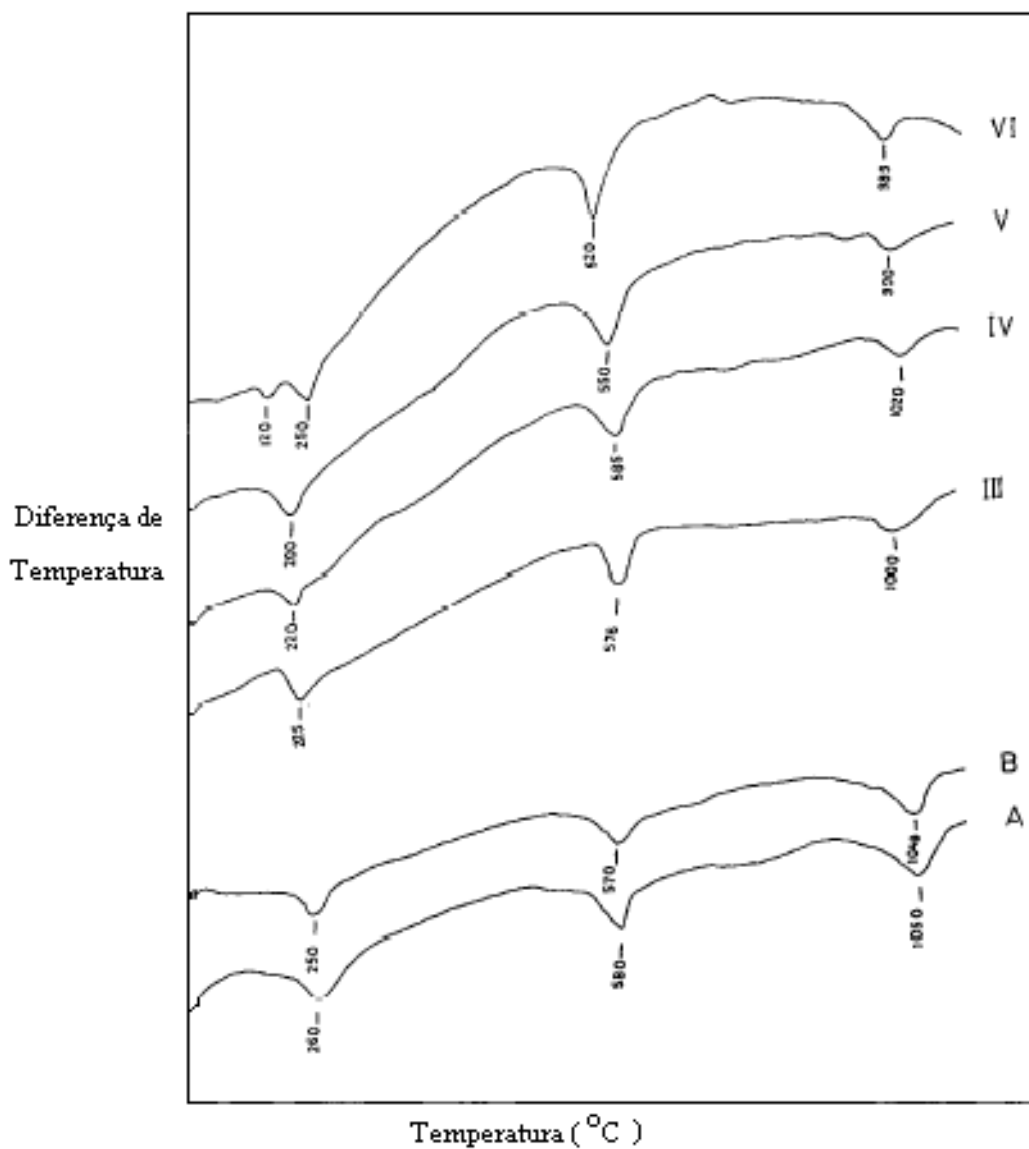


Figura II.13 - Análise termogravimétrica de amostras de dióxido de manganês [43].

HILL *et al.* [26] observaram, a partir do estudo termogravimétrico, que amostras de dióxido de manganês produzido pelo método eletroquímico-hidrotérmico realizado, em autoclave, apresentaram picos de perda gradual de água a 100° C e na faixa de 450° C a 500° C, além da decomposição do Mn_2O_3 , à temperatura de 550° C.

III - MATERIAIS E MÉTODOS

III.1 - Materiais utilizados na confecção da célula eletrolítica

A célula eletrolítica foi confeccionada de vidro Pyrex com 250 mL de volume, possuindo catodo (contra eletrodo), constituído de telas de aço inoxidável e anodo (eletrodo de trabalho) de titânio, em forma de placa simples. A célula foi envolta por uma camisa térmica ligada a um banho termostático para manter a sua temperatura constante e controlada.

As placas de titânio foram polidas com lixa de 600, ainda, foi utilizado um eletrodo de referência de prata como referência devido à sua melhor exatidão para medidas de potencial em temperaturas superiores à ambiente [45].

Para o estudo da nucleação, foi realizado o processo de passivação do anodo de titânio em solução de 0,34 M de H_2SO_4 por quatro minutos para facilitar a deposição de dióxido de manganês utilizando a célula eletrolítica citada acima.

III.2 - Composição da solução eletrolítica

As soluções utilizadas no estudo voltamétrico foram as seguintes: 0,34 M H_2SO_4 ; 0,09 M $MnSO_4$ / 0,34 M H_2SO_4 ; 0,60 M $MnSO_4$ / 0,34 M H_2SO_4 ; 0,89 M $MnSO_4$ / 0,34 M H_2SO_4 ; 1,0 M $MnSO_4$ / 0,34 M H_2SO_4 . Após a determinação das condições de produção de MnO_2 , foram realizadas eletrólises com soluções de 1,0 M $MnSO_4$ / 0,34 M de H_2SO_4 e 1,0 M $MnSO_4$ / 0,68 M H_2SO_4 .

III.3 - Estudo voltamétrico

O estudo potencioestático foi realizado utilizando o Potenciostato/Galvanostato, modelo 273A produzido por EG&G Princeton Applied Research, acoplado a um microcomputador com o programa M270 para a obtenção de dados suficientes para o desenvolvimento do estudo da nucleação e a determinação das variáveis de eletrólise para a obtenção de dióxido de manganês. Nessa etapa, o eletrodo de trabalho possuía uma área de 1 cm^2 .

III.4 – Cronoamperometria

Para a determinação do mecanismo de nucleação e crescimento de cristais, foram realizados cronoamperogramas, utilizando o Potenciostato/Galvanostato, modelo 273A produzido por EG&G Princeton Applied Research, acoplado a um microcomputador com o programa M270. Com a elaboração desses, foi possível identificar a relação da densidade de corrente com o tempo e associá-la aos modelos matemáticos [14]. Nessa etapa, o eletrodo de trabalho possuía uma área de 1 cm^2 .

III.5 – Eletrólises realizadas para a obtenção de dióxido de manganês

Foi utilizada a célula descrita no item III.1 acoplada em um potencioestato/galvanostato modelo 173, produzido por EG&G Princeton Applied Research. Nesta etapa, a área superficial do eletrodo de trabalho (placas de titânio) foi de 48 cm^2 , com carga elétrica constante de 384 mA.h.

III.6 - Análise da morfologia por Microscopia Eletrônica de Varredura

As análises de microscopia de varredura eletrônica foram realizadas em dois microscópicos eletrônicos de varredura, cujos modelos / marca são: DSM 940 A / ZEISS e S440/ LEO, sendo este último equipado por um sistema de microanálise por espectrometria de dispersão da energia (EDS). O sistema de microanálise citado anteriormente é da marca e modelo ISIS L 300 equipado com detector de Sili Pentafet, janela ATW II de resolução de 133 eV para 5,9 eV.

III.7 - Análises Térmica Diferencial, Termogravimétrica e por Difração Raios – X

A análise térmica diferencial (DTA) foi realizada em um aparelho modelo DTA-50 da marca SHIMADZU e a análise termogravimétrica (TGA) em um equipamento do modelo DGA PGA 7HT da marca PERKIN-ELMER. A análise de difração de raios-X foi realizada em um difratômetro de raios-X modelo DMAX 2200 PC da marca RIGAKU com tubo de cobre com monocromador de grafita.

III.8 - Medidas de área superficial

Foi utilizado o aparelho ASAP 2010 V3.01 fabricado pela *Micromeritics Instruments* para a medição da área superficial, denominada de área de BET (Brunauer, Emmett e Teller). É importante destacar que as amostras foram pré-tratadas para a eliminação da umidade e de qualquer material volátil, em um sistema a vácuo e à temperatura de 100° C. As medidas foram realizadas utilizando-se nitrogênio ultra puro como adsorvente.

IV - RESULTADOS E DISCUSSÕES

IV.1 - Estudo voltamétrico

As Figuras IV.1 e IV.2 apresentam voltametrias de varredura linear realizadas com uma velocidade de varredura de potencial de 2,5mV/s a 65° C, sem e com agitação respectivamente. Pode ser observado, em ambas as figuras, que na ausência de Mn^{2+} a densidade de corrente permaneceu muito próxima a zero, mesmo em potenciais muito elevados (curva **a**), indicando uma possível passivação do anodo de titânio. Com a introdução de quantidades crescentes de Mn^{2+} (curvas **b-e**) pode ser observado um rápido crescimento da corrente em potenciais superiores a 1100mV, indicando o início da deposição do dióxido de manganês. Adicionalmente, foi verificada, a partir de 1600mV, a presença de picos de densidade de corrente seguidos de patamares cujos níveis crescem com o aumento da concentração de Mn^{2+} presente na solução. Pela comparação das Figuras IV.1 e IV.2, pode ser notado que a agitação da solução não levou os patamares de densidade de corrente a níveis significativamente mais elevados, como era de se esperar num processo controlado por transporte de massa, indicando então que esses patamares também podem estar associados à passivação dos anodos de titânio, que, portanto, limitam a produção do dióxido de manganês.

As Figuras IV.3 e IV.4 apresentam voltametrias de varredura linear realizadas com uma velocidade de varredura de potencial de 2,5mV/s a 90° C, sem e com agitação respectivamente. Pode ser observado um comportamento análogo ao das duas figuras anteriores, porém, os picos de densidade de corrente observados se apresentaram de forma mais discreta e os níveis dos patamares atingiram valores consideravelmente mais elevados de densidade de corrente, seguidos de um novo crescimento da mesma,

particularmente nos testes realizados sem agitação do eletrólito. Esse comportamento indica que o fenômeno de passivação se apresenta de forma mais amena em temperaturas mais elevadas e o segundo crescimento da corrente pode ser atribuído à geração de oxigênio, de acordo com a reação II.2. O fenômeno de passivação também foi observado por LAURINDO *et al.* [21], os quais identificaram que este era minimizado quando a temperatura de eletrodeposição de dióxido de manganês foi aumentada.

Para o estudo da nucleação e crescimento do dióxido de manganês, foram escolhidos, a partir das voltametrias apresentadas nas Figuras IV.1 e IV.3, os potenciais de 1,5 V e 1,8 V. O primeiro se encontra em uma região que possui controle por transferência de carga (eventualmente controle misto para as curvas **e**), possibilitando a produção de núcleos de dióxido de manganês com crescimento policristalino e, talvez, o aparecimento de nódulos [12], os quais podem ser precursores de depósitos com grande área superficial. O potencial de 1,8 V se situa em uma região de formação de dióxido de manganês, aparentemente controlada por transporte de massa.

Para a determinação dos parâmetros de eletrólise para a produção de dióxido de manganês, foram escolhidos valores de densidade de corrente associados, aproximadamente, aos potenciais utilizados na nucleação, isto é, 4 mA/cm² e 8 mA/cm².

Vale ressaltar que os valores de potencial e densidade de corrente estão associados à menor concentração de sulfato de manganês (MnSO₄), para que seja garantida a deposição de dióxido de manganês.

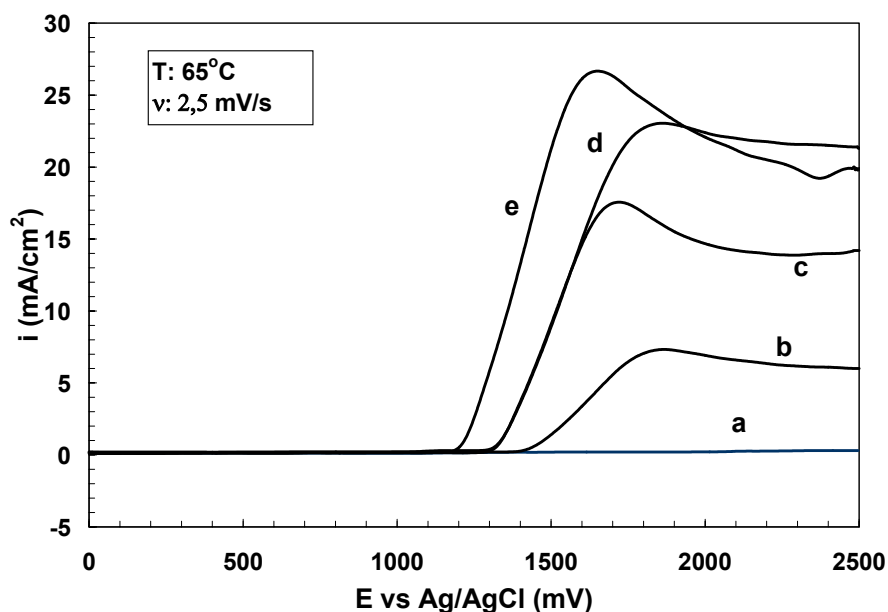


Figura IV.1 - – Voltametrias de varredura linear obtidas utilizando anodo de Ti, com acidez de 0,34 M H_2SO_4 e as seguintes concentrações de MnSO_4 : **a** – sem a presença de Mn^{2+} , **b** – 0,09 M ; **c** - 0,60 M ; **d** – 0,89 M; **e** - 1,0 M a 65°C e à varredura de potencial de 2,5 mV/s.

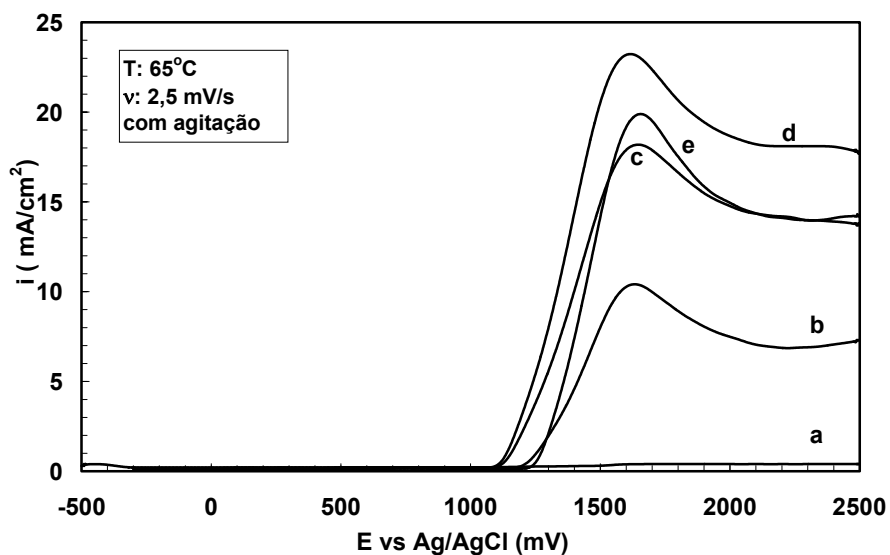


Figura IV.2 - Voltametrias de varredura linear obtidas utilizando anodo de Ti, com acidez de 0,34 M H_2SO_4 e as seguintes concentrações de MnSO_4 : **a** – sem a presença de Mn^{2+} , **b** – 0,09 M MnSO_4 ; **c** - 0,60 M MnSO_4 ; **d** – 0,89 M MnSO_4 ; **e** – 1,0 M MnSO_4 , com agitação, a 65°C e à varredura de potencial de 2,5 mV/s.

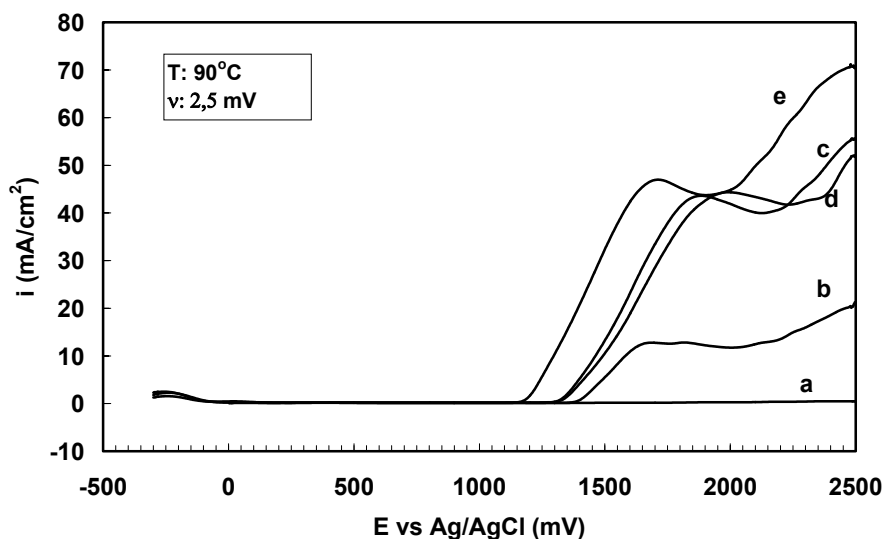


Figura IV.3 - Voltametrias de varredura linear obtidas utilizando anodo de Ti, com acidez de 0,34 M H_2SO_4 e as seguintes concentrações de MnSO_4 : **a** – sem a presença de Mn^{2+} , **b** – 0,09 M MnSO_4 ; **c** - 0,60 M MnSO_4 ; **d** – 0,89 M MnSO_4 ; **e** – 1,0 M MnSO_4 , a 90°C e à varredura de potencial de 2,5 mV/s.

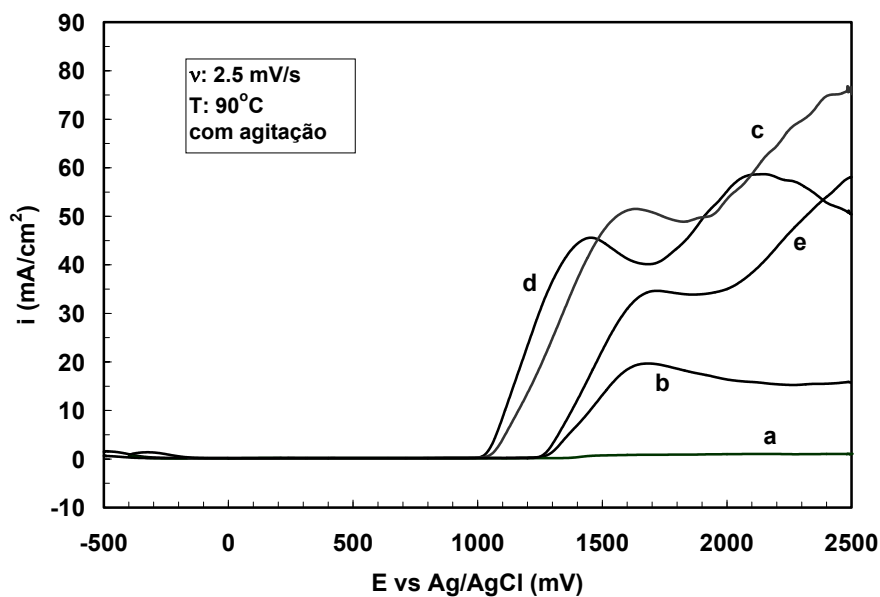


Figura IV.4 - Voltametrias lineares obtidas utilizando eletrodo de Ti, com acidez de 0,34 M H_2SO_4 e as seguintes concentrações de MnSO_4 : **a** – sem a presença de Mn^{2+} , **b** – 0,09 M MnSO_4 ; **c** - 0,60 M MnSO_4 ; **d** – 0,89 M MnSO_4 ; **e** – 1,0 M MnSO_4 , com agitação, a 90°C e à varredura de potencial de 2,5 mV/s.

IV.2 - Estudo do mecanismo da nucleação e crescimento do dióxido de manganês

Na Figura IV.5, para efeito de comparação, é apresentado o aspecto típico de um anodo de titânio antes da nucleação de MnO_2 , realizada de acordo com os parâmetros apresentados na Tabela IV.1.

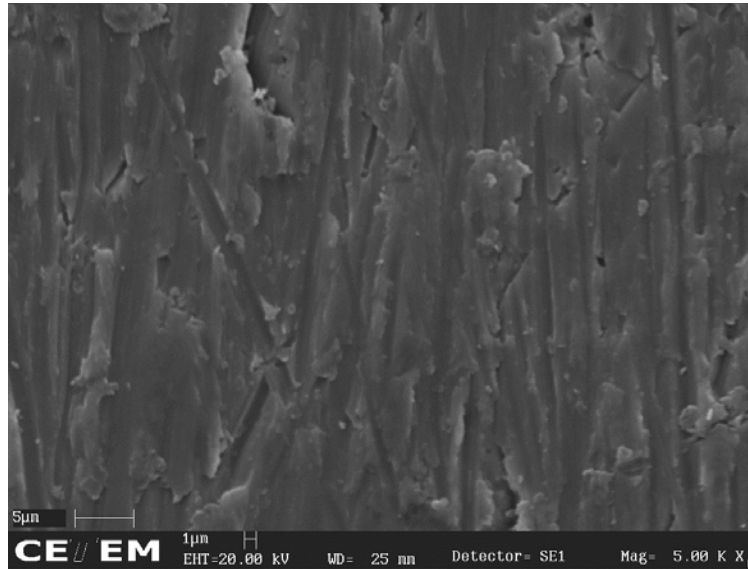


Figura IV.5 - Micrografia eletrônica da placa de titânio. Aumento de 5.000X.

Com base nos cronoamperogramas e nos modelos matemáticos de nucleação e crescimento de cristais proposto por THIRSK e HARRISON [14] aliados à técnica de microscopia eletrônica de varredura, pôde-se propor alguns mecanismos de nucleação e crescimento dos cristais obtidos nas oito diferentes condições apresentadas na Tabela IV.1.

Tabela IV.1 - Testes realizados em diferentes condições de nucleação e crescimento de cristais com soluções de 1,0 M MnSO₄.

Teste	Temperatura (° C)	Potencial (V)	Concentração de H₂SO₄ (Mol/L)	Tempo (s)
1	65	1,5	0,34	600
2	65	1,5	0,68	600
3	65	1,8	0,34	600
4	65	1,8	0,68	600
5	90	1,5	0,34	600
6	90	1,5	0,68	600
7	90	1,8	0,34	600
8	90	1,8	0,68	240

O cronoamperograma relativo ao **Teste 1** juntamente com sua respectiva linearização é apresentado na Figura IV.6 (A) e (B). Pode ser observada uma queda na densidade de corrente até cerca de 220 segundos, que pode estar associada à passivação do anodo de titânio, seguido de um suave aumento na corrente associado à formação de núcleos de dióxido de manganês, cujo aspecto obtido por microscopia eletrônica de varredura é mostrado na Figura IV.7. Pode ser notada a presença de cristais com distribuição de tamanho bastante homogênea e inferior a 0,4µm. Esta distribuição de tamanhos homogênea associada ao coeficiente angular obtido a partir do intervalo de tempo de 446 a 474 segundos, da reta apresentada na Figura IV.6 (B) indicam uma nucleação instantânea, com crescimento tri-dimensional dos núcleos e controlada por transporte de massa.

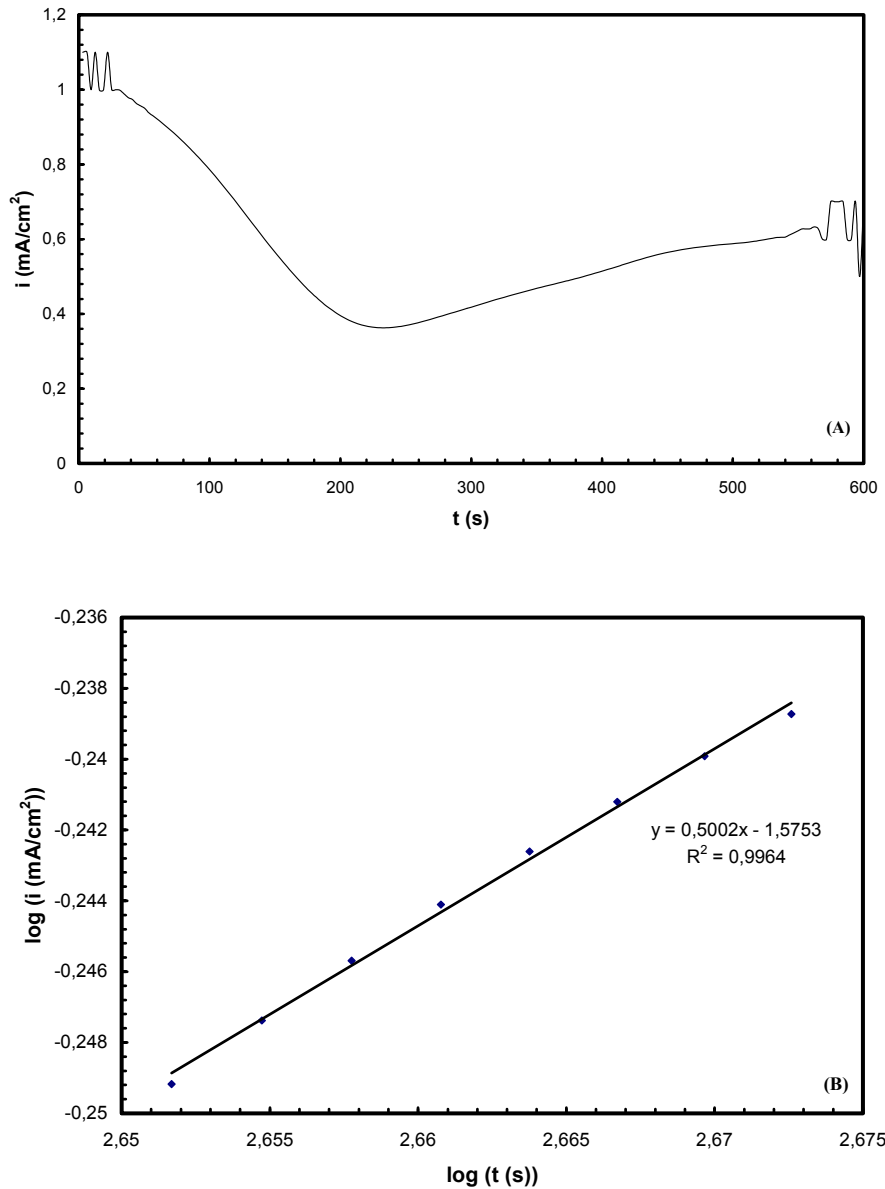


Figura IV.6 - (A) Cronoamperograma obtido a partir da eletrólise em solução de 1,0 M MnSO₄ e 0,34M H₂SO₄ a 65° C, no potencial de 1,5 V durante 600 segundos; (B) Dependência da corrente com o tempo obtida a partir do cronoamperograma (Teste 1).

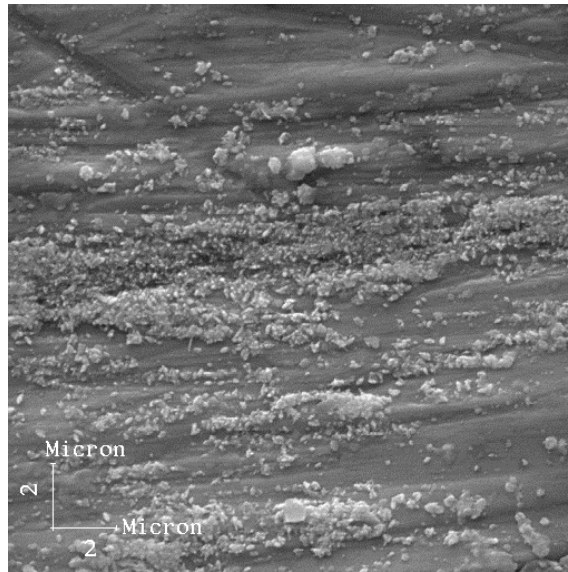


Figura IV.7 - Micrografia de varredura eletrônica do depósito obtido em solução de 1,0 M MnSO_4 e 0,34 M H_2SO_4 a 65°C , no potencial de 1,5 V, durante 600 segundos (**Teste 1**).

A Figura IV.8 apresenta o cronoamperograma relativo ao **Teste 2** (A) e sua respectiva linearização (B). Pode ser observado a partir Figura IV.8 (A) um aumento brusco da densidade de corrente, no intervalo de 40 a 180 segundos, associado à formação de núcleos de dióxido de manganês, sendo atingido um patamar de $1,0 \text{ mA/cm}^2$. A partir do coeficiente angular da reta obtido da linearização da Figura IV.8 (A), no intervalo de tempo de 100 e 125 segundos associado à análise da Figura IV.9, é possível observar que a reação de formação de dióxido de manganês apresentou controle por transporte de massa, com núcleos com tamanho de aproximadamente $2 \mu\text{m}$ e crescimento em duas dimensões, caracterizando a nucleação progressiva.

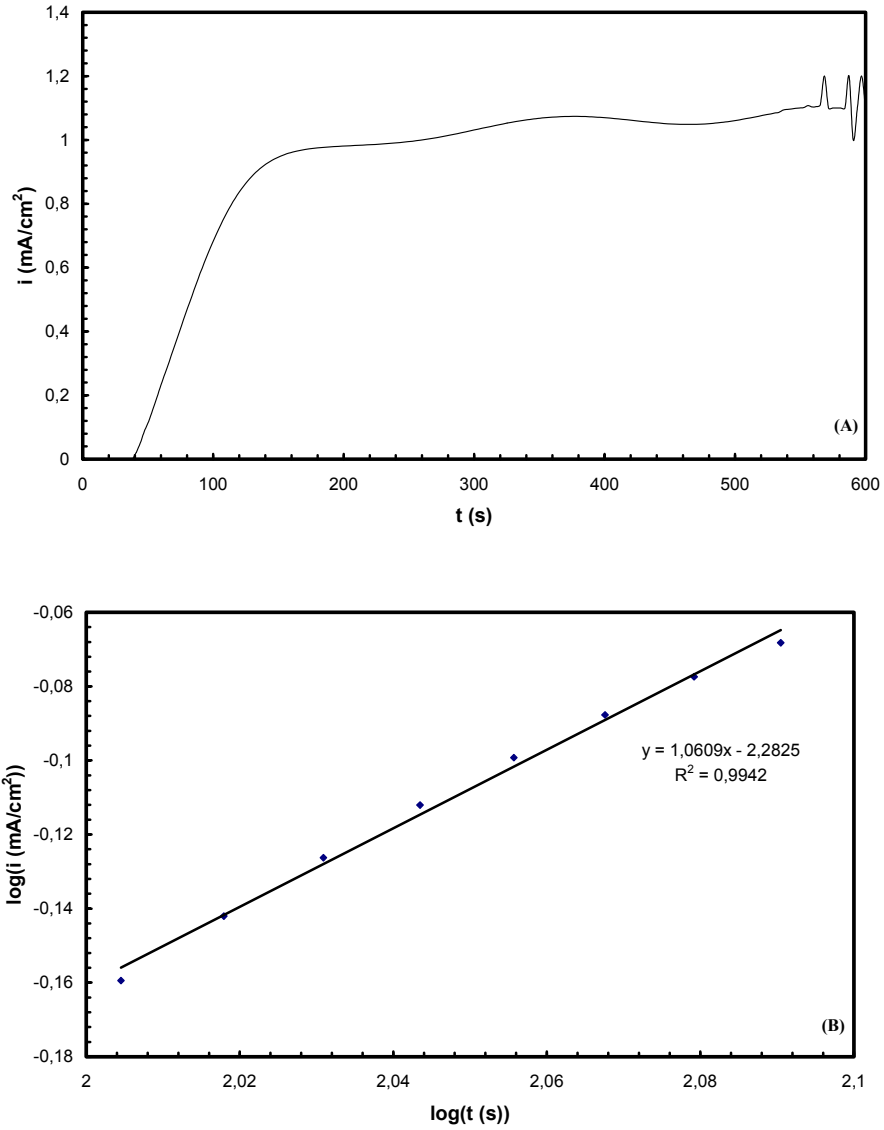


Figura IV.8 - (A) Cronoamperograma obtido a partir da eletrólise em solução de 1,0 M MnSO₄ e 0,68M H₂SO₄ a 65° C, no potencial de 1,5 V durante 600 segundos; (B) Dependência da corrente com o tempo obtida a partir do cronoamperograma (Teste 2).

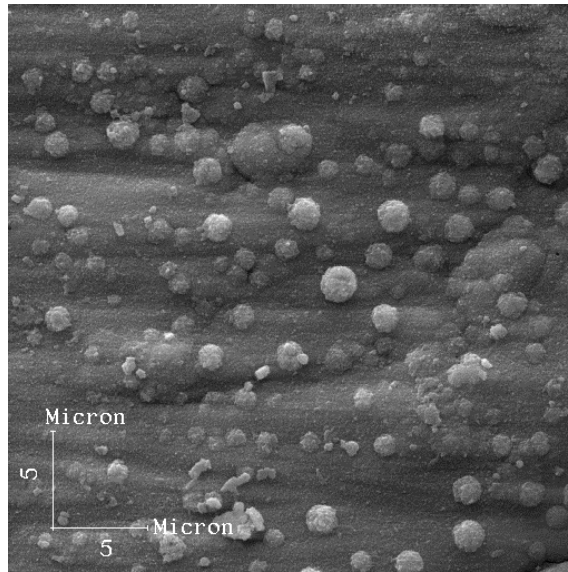


Figura IV.9 - Micrografia eletrônica do depósito obtido a partir da eletrólise em solução de 1,0 M MnSO_4 e 0,68 M H_2SO_4 a 65°C , no potencial de 1,5 V, durante 600 segundos (**Teste 2**).

O cronoamperograma relativo ao **Teste 3** e sua respectiva linearização são apresentados na Figura IV.10 (A) e (B). A partir da análise da Figura IV.2.6 (A), pode-se observar que a densidade de corrente sofreu um aumento suave até 440 segundos e, após este valor, um crescimento mais pronunciado até $0,3\text{ mA/cm}^2$, sendo associado à formação de dióxido de manganês. Na Figura IV.10 (B), é apresentado o coeficiente angular da reta que indica a nucleação progressiva com controle reacional por transferência de carga. Tal fato é corroborado pela morfologia dos núcleos obtida na micrografia eletrônica de varredura apresentada na Figura IV.11, micrografia eletrônica de varredura, que apresenta núcleos com distribuição de tamanho heterogênea e com diâmetro de até $1\text{ }\mu\text{m}$ com crescimento em três dimensões.

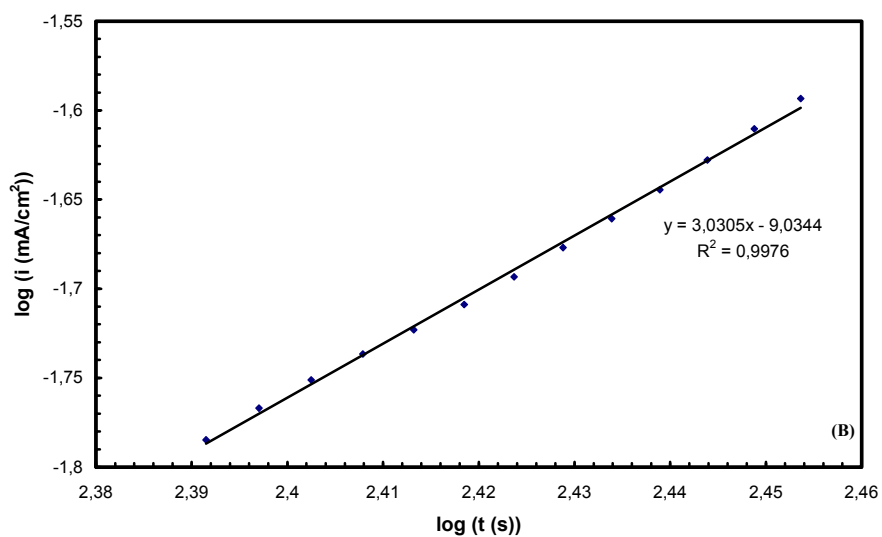
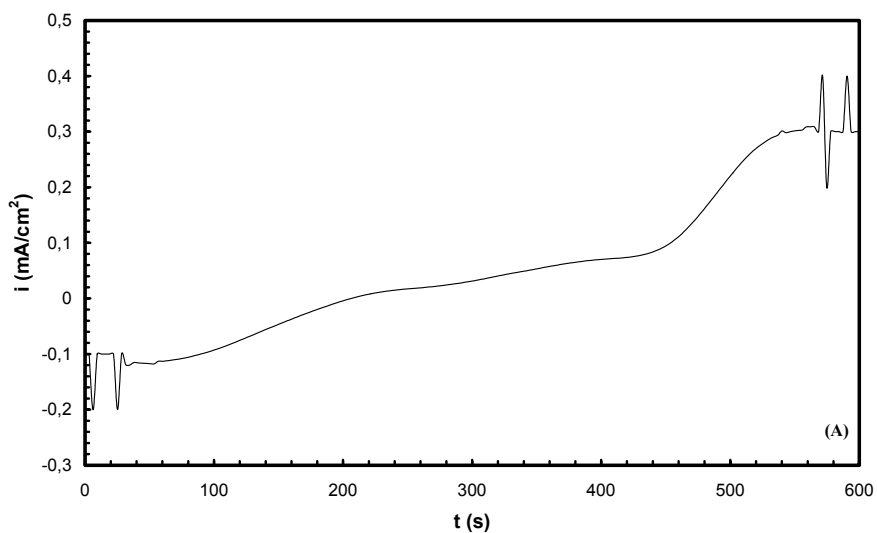


Figura IV.10 - (A) Cronoamperograma obtido a partir da eletrólise em solução de 1,0 M MnSO_4 e 0,34M H_2SO_4 a 65°C , no potencial de 1,8 V durante 600 segundos (**Teste 3**); (B) Dependência da corrente com o tempo obtida a partir do cronoamperograma.

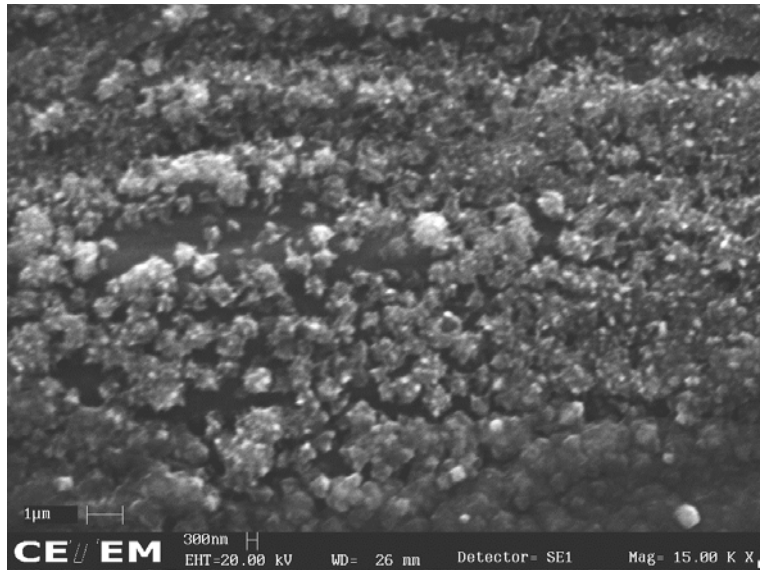


Figura IV.11 - Micrografia eletrônica do depósito obtido a partir da eletrólise em solução de 1,0 M MnSO_4 e 0,34 M H_2SO_4 a 65°C , no potencial de 1,8 V, durante 600 segundos (**Teste 3**).

O cronoamperograma relativo ao **Teste 4** e sua respectiva linearização são apresentados na Figura IV.12 (A) e (B). Pode ser observado um aumento da densidade de corrente até 200 segundos, atingindo um patamar no intervalo de 240 a 320 segundos. Após 320 segundos um crescimento mais acentuado da densidade de corrente relacionado provavelmente à formação do dióxido de manganês. Com base no coeficiente angular obtido a partir da linearização do intervalo de 338 a 390 segundos da Figura IV.12 (A), foi proposto o mecanismo de nucleação instantânea com crescimento de cristais em duas dimensões com controle por transferência de carga. Tal fato foi corroborado pela análise da micrografia eletrônica de varredura apresentada na Figura IV.13, a qual indica a presença de núcleos com tamanho inferior a $0,4\ \mu\text{m}$, em grande quantidade, com crescimento em duas dimensões.

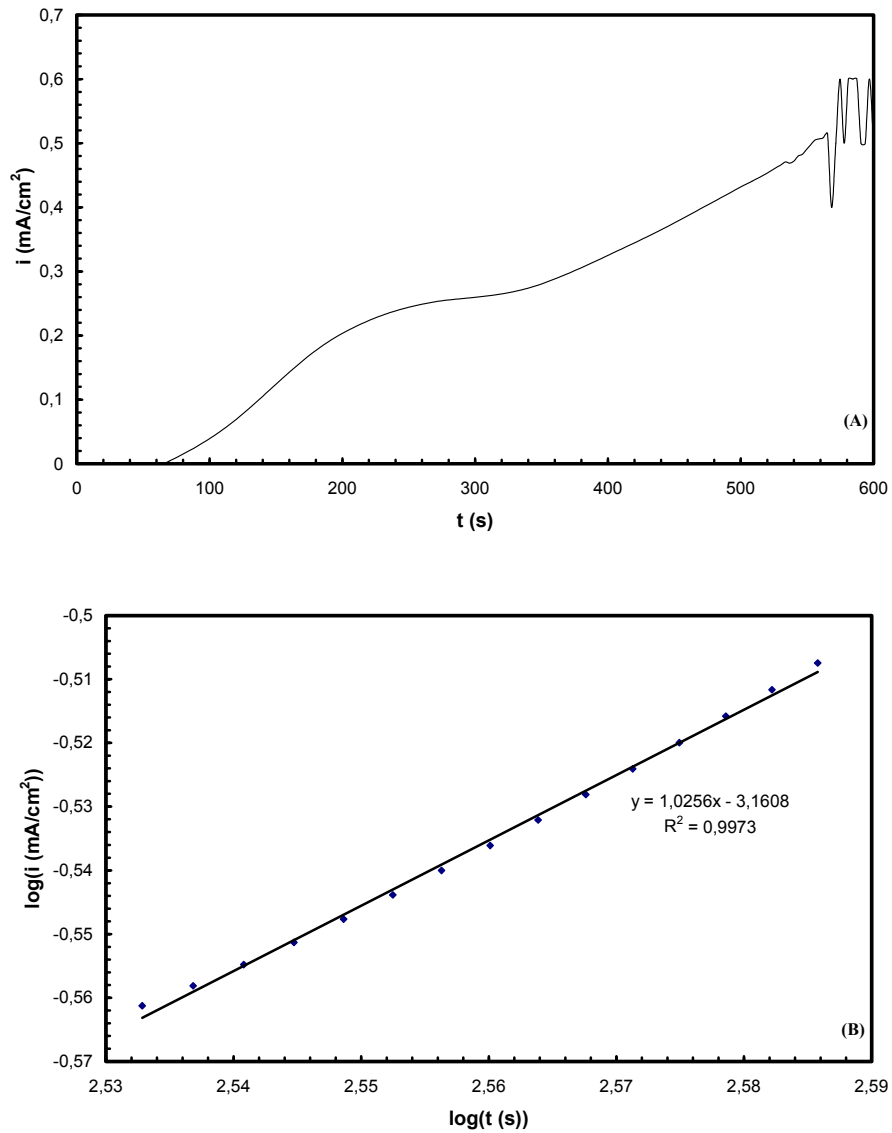


Figura IV.12 - (A) Cronoamperograma obtido a partir da eletrólise em solução de 1,0 M MnSO₄ e 0,68M H₂SO₄ a 65° C, no potencial de 1,8 V durante 600 segundos (**Teste 4**); (B) Dependência da corrente com o tempo obtida a partir do cronoamperograma.

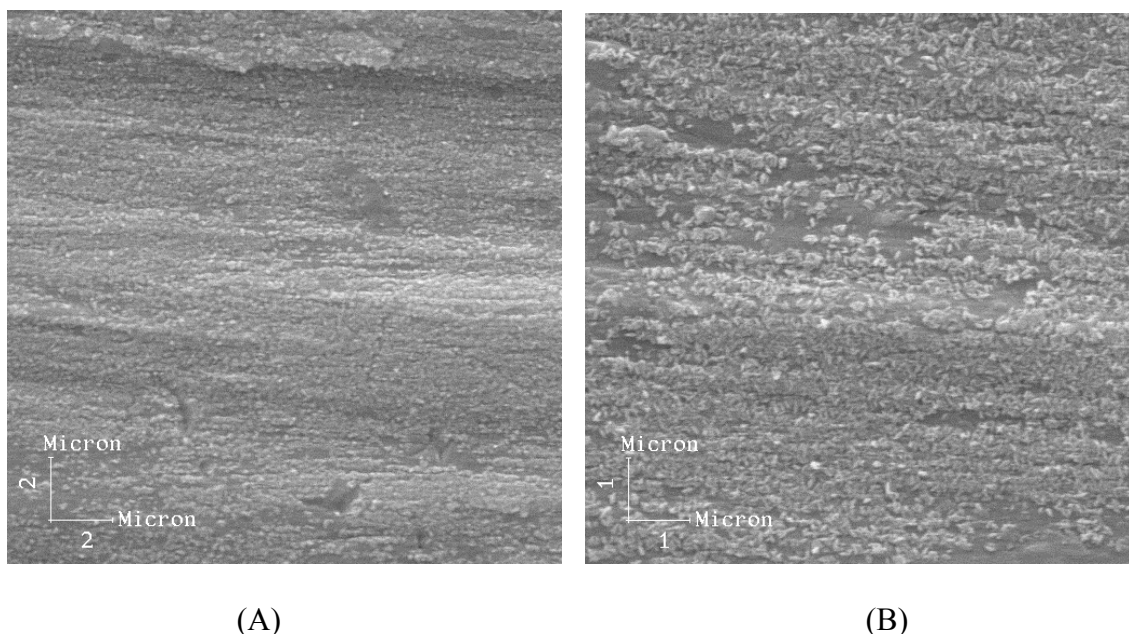


Figura IV.13 - Micrografia eletrônica do depósito obtido a partir da eletrólise em solução de 1,0 M MnSO_4 e 0,68 M H_2SO_4 a 65°C , no potencial de 1,8 V, durante 600 segundos (**Teste 4**).

O cronoamperograma com sua respectiva linearização relativo ao **Teste 5** é apresentado na Figura IV.14 (A) e (B). De acordo com a análise da Figura IV.14 (A) foi identificado um crescimento mais acentuado da densidade de corrente de 100s a 300s, devido provavelmente à formação de dióxido de manganês. Assim, no intervalo de 210 e 300 segundos, foi obtido o coeficiente angular apresentado na Figura IV.14 (B), o qual indica que o processo de obtenção de dióxido de manganês foi controlado por transferência de carga. Este fato é corroborado pela micrografia eletrônica de varredura, Figura IV.15, na qual é identificada a presença de núcleos com tamanho inferior a $0,5\ \mu\text{m}$ e em grande quantidade, com crescimento em duas dimensões, características da nucleação instantânea.

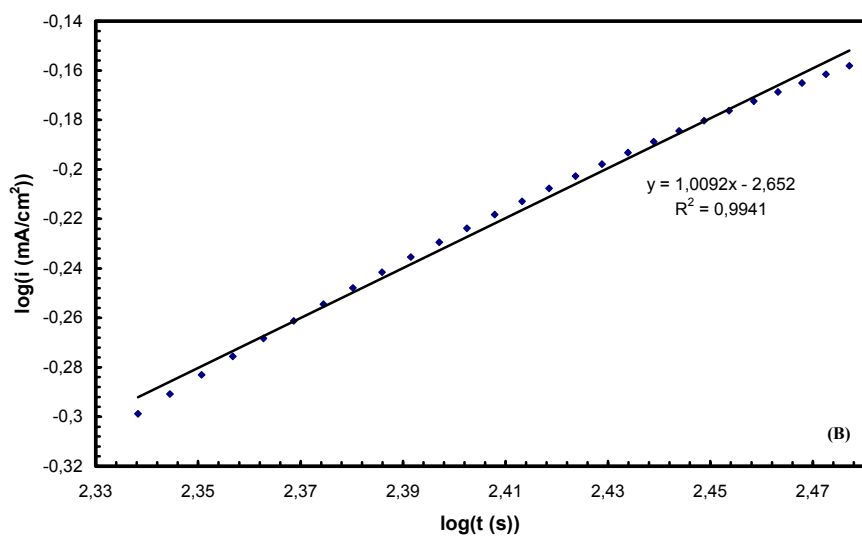
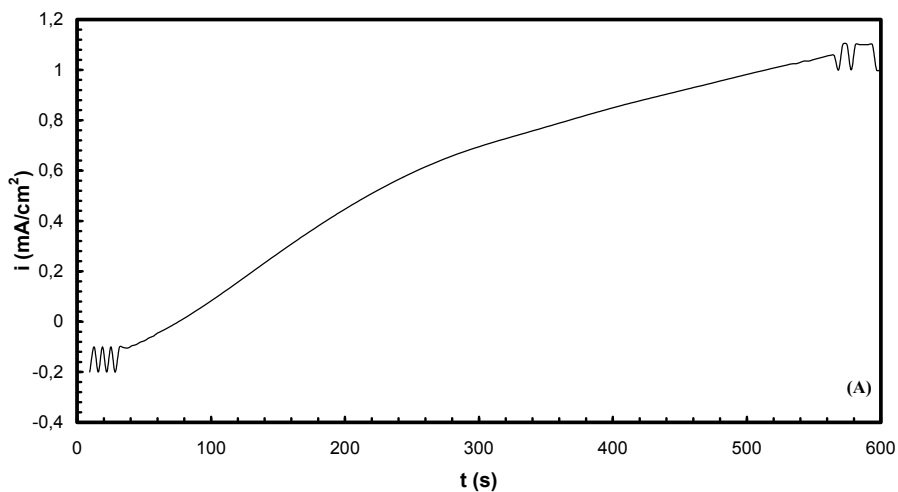


Figura IV.14 - (A) Cronoamperograma obtido a partir da eletrólise em solução de 1,0 M MnSO_4 e 0,34M H_2SO_4 a 90°C , no potencial de 1,5 V durante 600 segundos (Teste 5); (B) Dependência da corrente com o tempo obtida a partir do cronoamperograma.

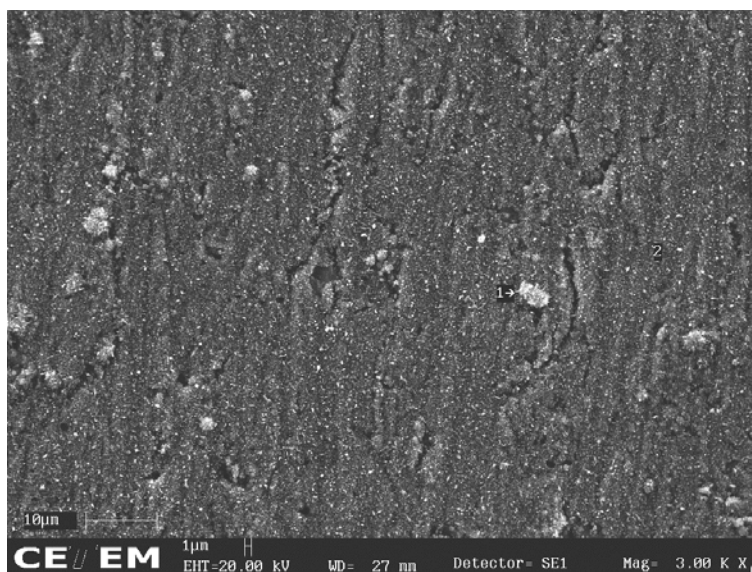


Figura IV.15 - Micrografia eletrônica do depósito obtido a partir da eletrólise em solução de 1,0 M MnSO_4 e 0,34 M H_2SO_4 a 90°C , no potencial de 1,5 V, durante 600 segundos (**Teste 5**).

A Figura IV.16 apresenta o cronoamperograma relativo ao **Teste 6 (A)** e sua respectiva linearização (B). Pode ser observado a partir Figura IV.16 (A) um aumento brusco da densidade de corrente, no intervalo de 160 a 260 segundos e, após 260 segundos foi identificado um aumento mais suave até 7 mA/cm^2 . Assim, no intervalo de 185 e 242 segundos, foi obtido o coeficiente angular apresentado na Figura IV.16 (B), o qual indica que o processo de obtenção de dióxido de manganês foi controlado por transporte de massa. Além disso foi possível identificar a existência de uma distribuição de tamanho variável e inferior a $2\mu\text{m}$, característicos de uma nucleação progressiva, com crescimento em duas dimensões a partir da análise da Figura IV.17.

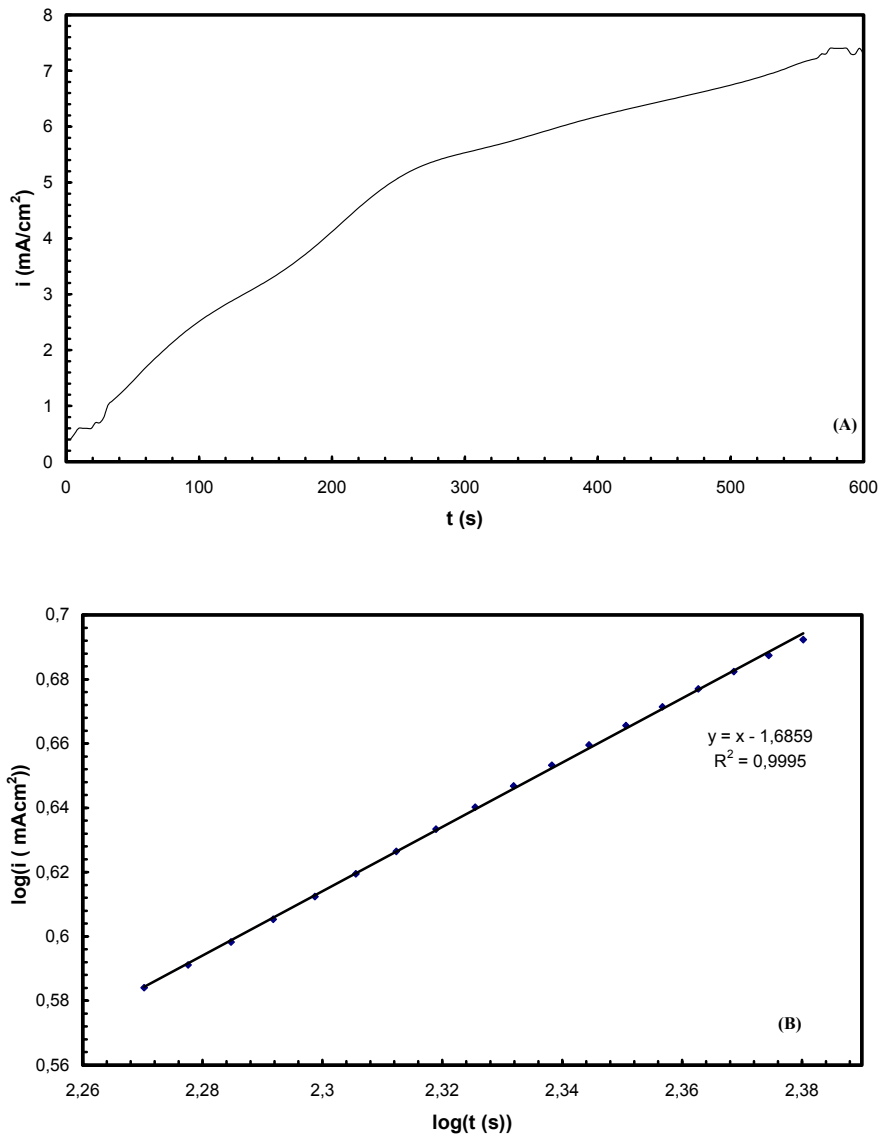


Figura IV.16 - (A) Cronoamperograma obtido a partir da eletrólise em solução de 1,0 M MnSO₄ e 0,68 M H₂SO₄ a 90° C, no potencial de 1,5 V durante 600 segundos (**Teste 6**); (B) Dependência da corrente com o tempo obtida a partir do cronoamperograma.

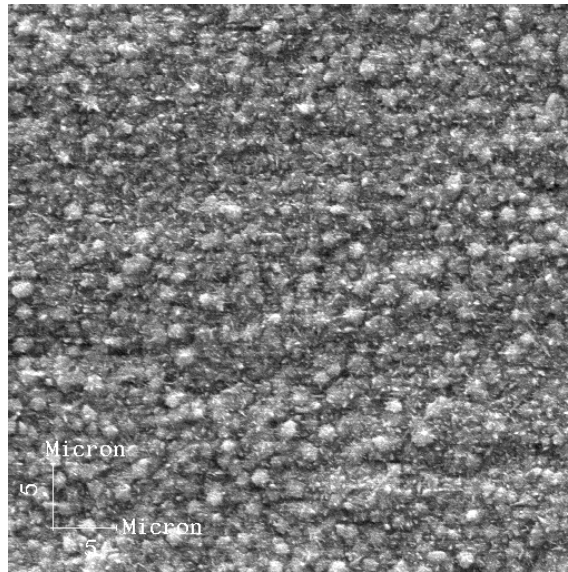


Figura IV.17 - Micrografia eletrônica do depósito obtido a partir da eletrólise em solução de 1,0 M $MnSO_4$ e 0,68 M H_2SO_4 a $90^\circ C$, no potencial de 1,5 V, durante 600 segundos (**Teste 6**).

O cronoamperograma com sua respectiva linearização relativo ao **Teste 7** é apresentado na Figura IV.18 (A) e (B). De acordo com a análise da Figura IV.18 (A) foi identificado um crescimento mais acentuado da densidade de corrente de 40 a 200 segundos, devido provavelmente à formação de dióxido de manganês. Vale ressaltar que após 200s o crescimento foi mais suave, sendo atingido um patamar de 4 mA/cm^2 em 440 segundos. Assim, no intervalo de 60 a 217 segundos, foi obtido o coeficiente angular apresentado na Figura IV.18 (B), o qual indica que o processo de obtenção de dióxido de manganês foi controlado por transporte de massa. Tal fato é corroborado pela análise da Figura IV.19, micrografia eletrônica de varredura, na qual foi identificada a presença de núcleos relativamente grandes, com diâmetro de até $4,5 \mu\text{m}$, além de outros consideravelmente menores, indicando uma nucleação progressiva, com crescimento em duas dimensões.

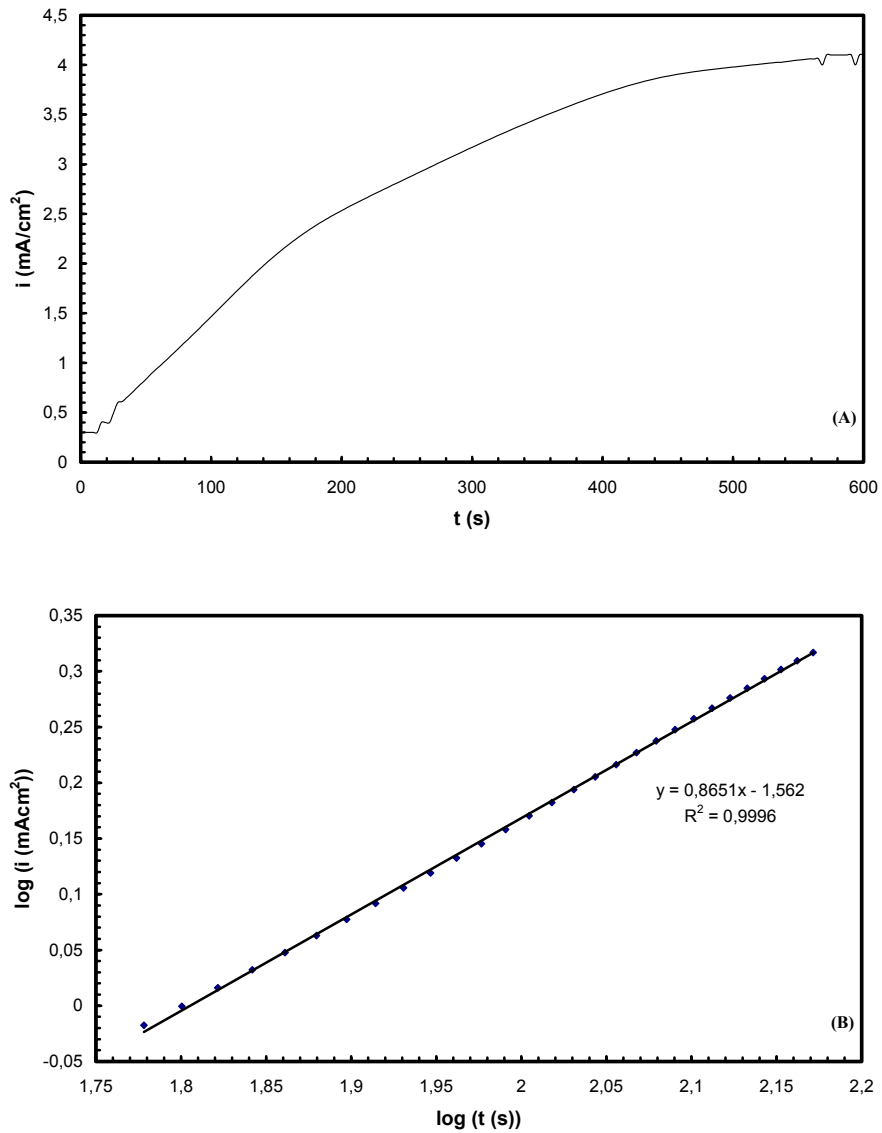


Figura IV.18 - (A) Cronoamperograma obtido a partir da eletrólise em solução de 1,0 M MnSO₄ e 0,34 M H₂SO₄ a 90° C, no potencial de 1,8 V durante 600 segundos (Teste 7); (B) Dependência da corrente com o tempo obtida a partir do cronoamperograma.

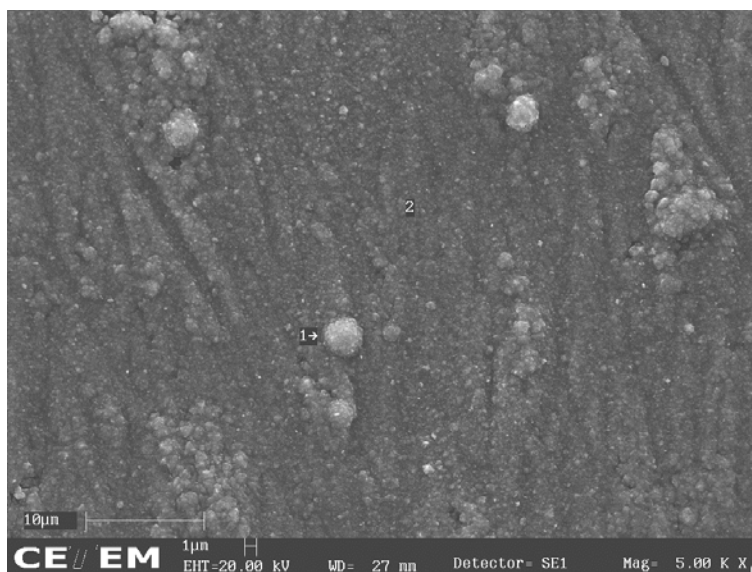


Figura IV.19 - Micrografia eletrônica do depósito obtido a partir da eletrólise em solução de 1,0 M $MnSO_4$ e 0,34 M H_2SO_4 a $90^\circ C$, no potencial de 1,8 V, durante 600 segundos (**Teste 7**).

A Figura IV.20 apresenta o cronoamperograma relativo ao **Teste 8** (A) e sua respectiva linearização (B). Pode ser observado a partir Figura IV.20 (A) um aumento mais acentuado da densidade de corrente, no intervalo de 20 a 110 segundos associado possivelmente à formação de dióxido de manganês e, após 190 segundos, foi atingido um patamar de $2,6 \text{ mA/cm}^2$. Assim, no intervalo de 75 e 95 segundos, foi obtido o coeficiente angular apresentado na Figura IV.20 (B), indicando que a nucleação do dióxido de manganês foi instantânea e controlada por transporte de massa. Tal fato foi corroborado pela análise da Figura IV.21, na qual foi possível identificar a existência de uma distribuição de tamanhos homogênea com núcleos de tamanho inferior a $0,4 \mu\text{m}$, com crescimento em três dimensões, características de uma nucleação instantânea.

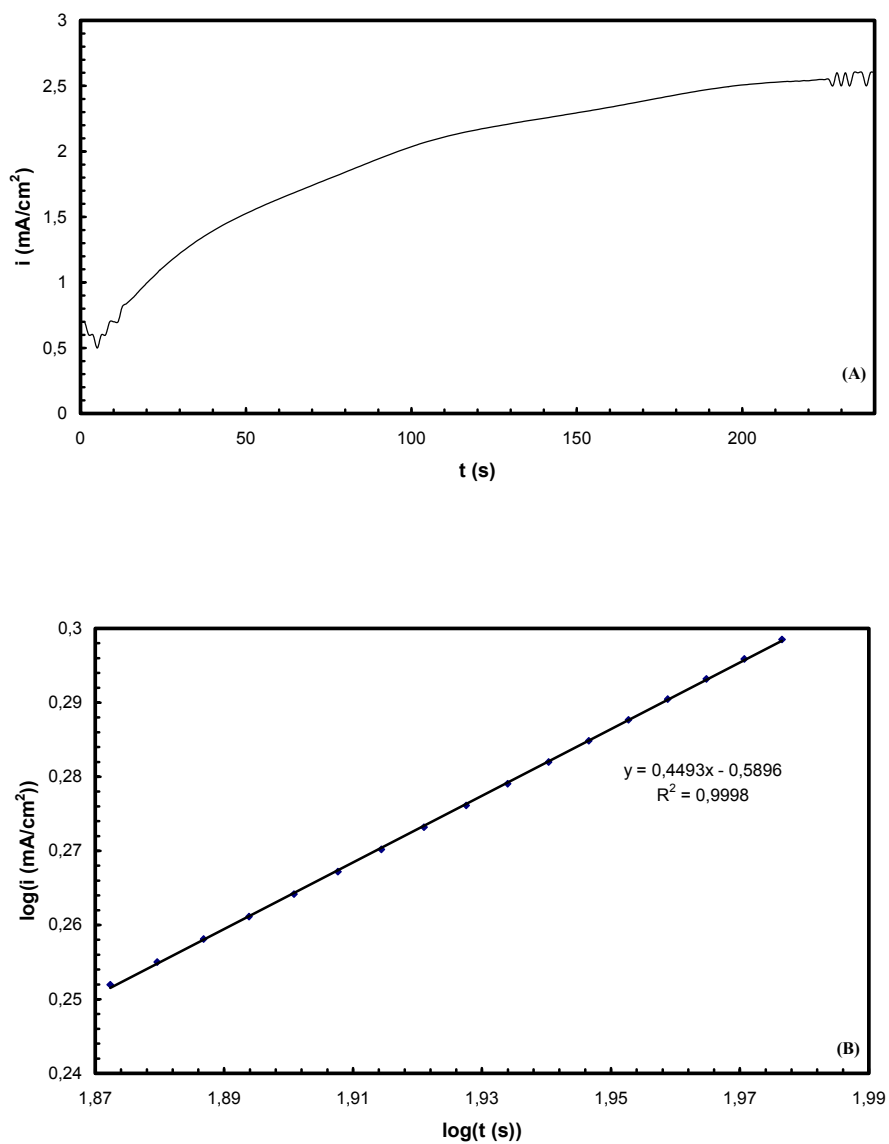


Figura IV.20 - **(A)** Cronoamperograma obtido a partir da eletrólise em solução de 1,0 M MnSO₄ e 0,68 M H₂SO₄ a 90° C, no potencial de 1,8 V durante 240 segundos (**Teste 8**); **(B)** Dependência da corrente com o tempo obtida a partir do cronoamperograma.

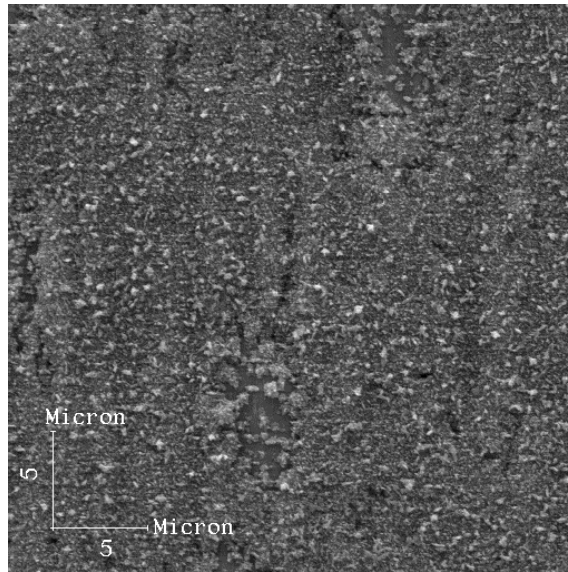


Figura IV.21 - Micrografia de varredura eletrônica do depósito obtido em solução de 1,0 M MnSO_4 e 0,68 M H_2SO_4 a 90°C , no potencial de 1,8 V, durante 240 segundos (**Teste 8**).

Nas Figuras IV.22 e IV.23, são apresentadas as análises elementares da superfície características das áreas claras e escuras das micrografias eletrônicas de varredura, destacando-se as regiões das Figuras IV.15 e IV.19. A região 1 (mais clara) apresenta grande quantidade de manganês e oxigênio e a região 2 (mais escura), em sua maioria, é constituída de titânio e oxigênio.

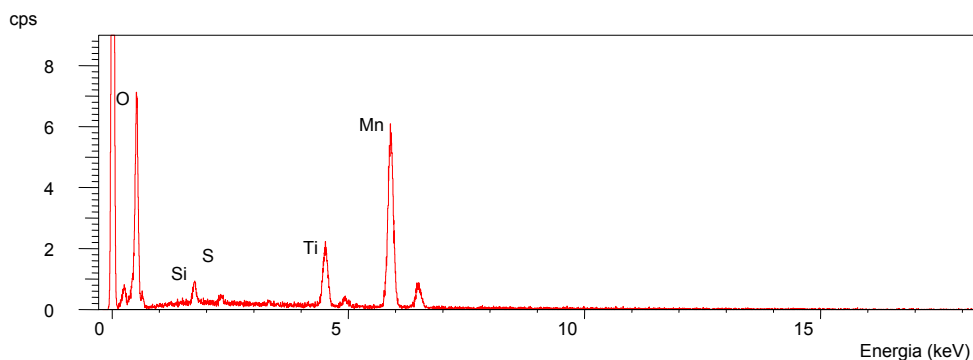


Figura IV.22 - Análise elementar da regiões claras das micrografias de varredura.

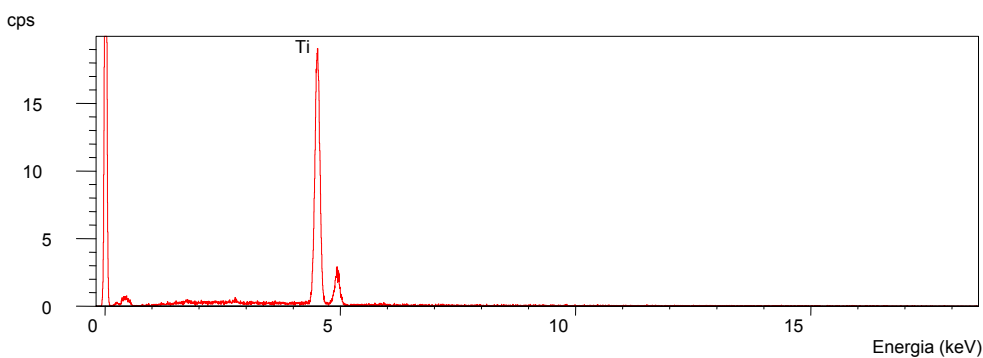


Figura IV.23 - Análise elementar das regiões escuras das micrografias de varredura.

Teoricamente, o aumento da temperatura e do potencial deve facilitar a nucleação, diminuindo o tamanho do raio crítico dos núcleos, possibilitando a formação de núcleos menores e em maior quantidade. Já o aumento da acidez do eletrólito tende a inibir a formação do dióxido de manganês, de acordo com a reação II.1. De qualquer forma é importante observar que essas três variáveis estudadas interagem entre si e, às vezes, produzem efeitos diferentes do esperado. Esses efeitos também podem estar associados às imperfeições do substrato de titânio, sobre o qual ocorre a nucleação, onde se pode observar que os núcleos se formam preferencialmente nos arranhões de polimento produzidos na ocasião da preparação dos eletrodos. Levando em

consideração esses efeitos, na Tabela IV.2, são apresentados os resultados correspondentes ao oito testes realizados.

Tabela IV.2 - Proposição de mecanismo de nucleação e crescimento do dióxido de manganês segundo o modelo de THIRSK E HARRISON [14].

Teste	Dependência da corrente com o tempo	Mecanismo de nucleação e crescimento de cristais
1	0,5	instantânea, 3D, controle por transporte de massa
2	1,0	progressiva, 2D, controle por transporte de massa
3	3,0	progressiva, 3D, controle por transferência de carga
4	1,0	instantânea, 2D, controle por transferência de carga
5	1,0	instantânea, 2D, controle por transferência de carga
6	1,0	progressiva, 2D, controle por transporte de massa
7	0,9	progressiva, 2D, controle por transporte de massa
8	0,5	instantânea, 3D, controle por transporte de massa

IV.3 – Influência da temperatura, densidade de corrente e concentração de ácido nas características do dióxido de manganês

Neste estudo, o dióxido de manganês foi produzido em oito condições diferentes, indicadas na Tabela IV.3, com suas respectivas medidas de área superficial, obtidas por eletrólises com carga de 384 mA.h. Em todos os testes, a eficiência de corrente obtida foi de aproximadamente 100%, tal fato, também, foi observado por MATSUKI *et al.* [22], os quais obtiveram eficiências de corrente de 101 e 111, em densidades de corrente de 1 A/dm² (10 mA/cm²) e 1,5 mA/cm² (15 mA/cm²), e sendo também corroborada por GHAEMI *et al.* [29], em estudo realizado na faixa de densidade de corrente de 0,5 A/dm² (5 mA/cm²) a 3,75 A/dm² (37,5 mA/cm²).

Tabela IV.3 - Áreas superficiais específicas obtidas sob as diferentes condições de eletrólise utilizadas na produção de dióxido de manganês eletrolítico a partir de soluções de 1,0 M de MnSO₄.

CONDIÇÃO	TEMPERATURA (°C)	DENSIDADE DE CORRENTE (mA/cm ²)	H ₂ SO ₄ (M)	ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (m ² /g)
1	65	4	0,34	133,9392 ± 0,2146
2	65	4	0,68	153,4442 ± 1,4004
3	65	8	0,34	168,0480 ± 1,0066
4	65	8	0,68	166,1133 ± 1,1626
5	90	4	0,34	51,8331 ± 0,1150
6	90	4	0,68	70,0760 ± 0,6356
7	90	8	0,34	85,2887 ± 0,3945
8	90	8	0,68	140,9812 ± 0,7085

A partir da análise da tabela IV.3, pode ser notado que o aumento da concentração de H₂SO₄, no nível de densidade de corrente de 4 mA/cm², tanto a 65° C quanto a 90° C, proporcionou um acréscimo na área superficial específica de 20 m²/g , sendo que os valores a 65° C foram mais pronunciados nas duas concentrações de H₂SO₄, o que pode ser observado nas Figuras IV.24 e IV.25, as quais apresentam as micrografias eletrônicas das amostras. A partir da análise da Figura IV.24, identificou-se a presença de aglomerados de partículas esféricas e superfície com regiões com profundidade. Na Figura IV.25, foram observadas também regiões com profundidade e pequenas partículas sobre estas. Estas observações corroboram com os valores relativamente altos obtidos na Tabela IV.3.

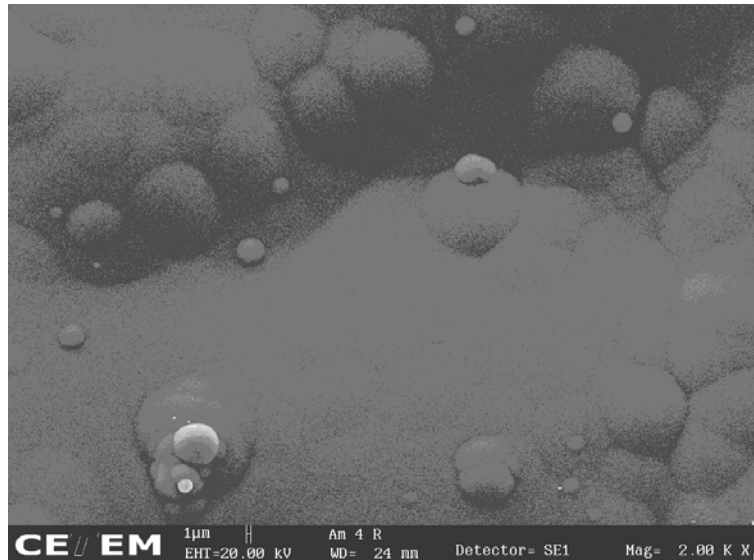


Figura IV.24 - Micrografia de depósito de DME produzido na densidade de corrente de 4 mA/cm^2 , solução de $1,0 \text{ M MnSO}_4$ e $0,34 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ e a 65° C .

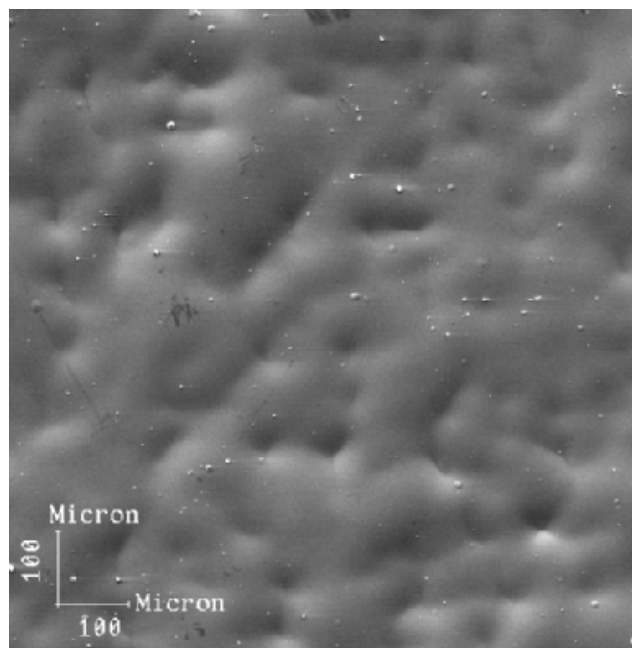


Figura IV.25 - Micrografia de depósito de DME produzido na densidade de corrente de 4 mA/cm^2 , solução de $1,0 \text{ M MnSO}_4$ e $0,68 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ e a 65° C .

Outro ponto a ser destacado é a existência de valores apreciavelmente alto de área superficial específica de quase $170 \text{ m}^2/\text{g}$, a 65° C , em densidade de corrente de $8 \text{ mA}/\text{cm}^2$ e soluções com concentração de $0,34 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ e $0,68 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, sendo estes comprovados pela obtenção das micrografias de varredura apresentadas nas Figuras IV.26 e IV.27, com morfologia contendo aglomerados de partículas de formas dendríticas e nodulares.

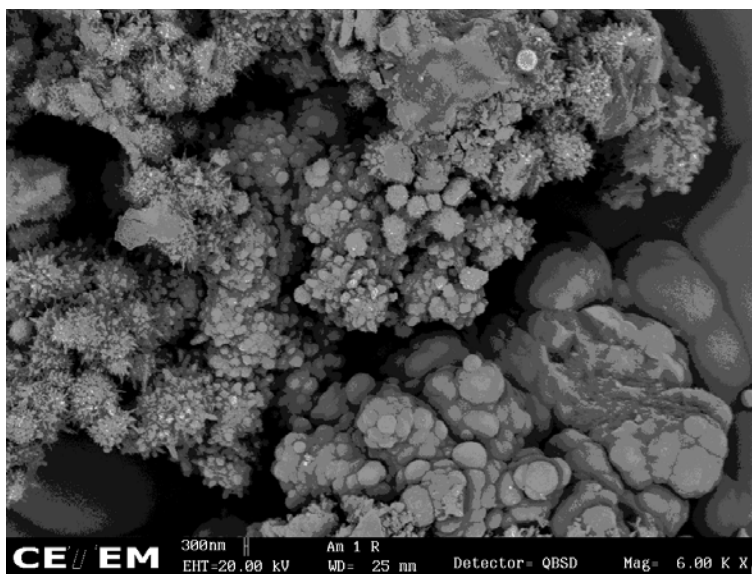
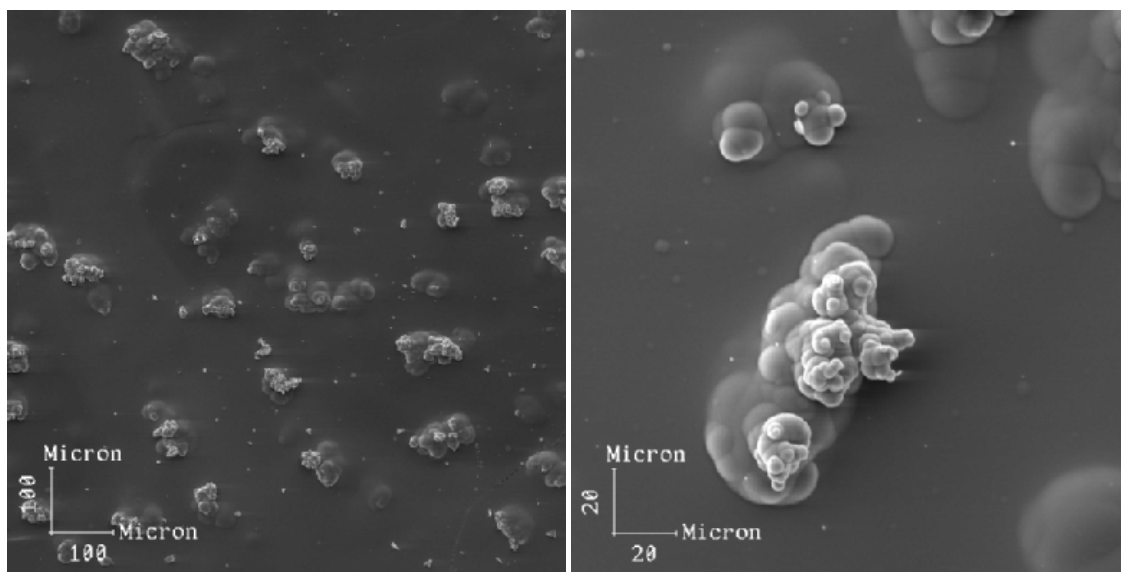


Figura IV.26 - Micrografia de depósito de DME produzido na densidade de corrente de $8 \text{ mA}/\text{cm}^2$, solução de $1,0 \text{ M MnSO}_4$ e $0,34 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ e a 65° C .



(A)

(B)

Figura IV.27 - Micrografia de depósito de DME produzido na densidade de corrente de 8 mA/cm², solução de 1,0 M MnSO₄ e 0,68 M H₂SO₄ e a 65° C.

Os valores de área superficial específica obtidos, a 90°C, na concentração de H₂SO₄ de 0,34 M e, nas densidades de corrente de 4 mA/cm² e 8 mA/cm², foram de 51,8331 m²/g e 85,2887 m²/g, relativamente baixos, devido ao fato das superfícies das amostras apresentarem morfologia com aspecto muito uniforme e a inexistência de aglomerados de acordo com a Figura IV.28 e, poucos aglomerados conforme pode ser observado na Figura IV.29.

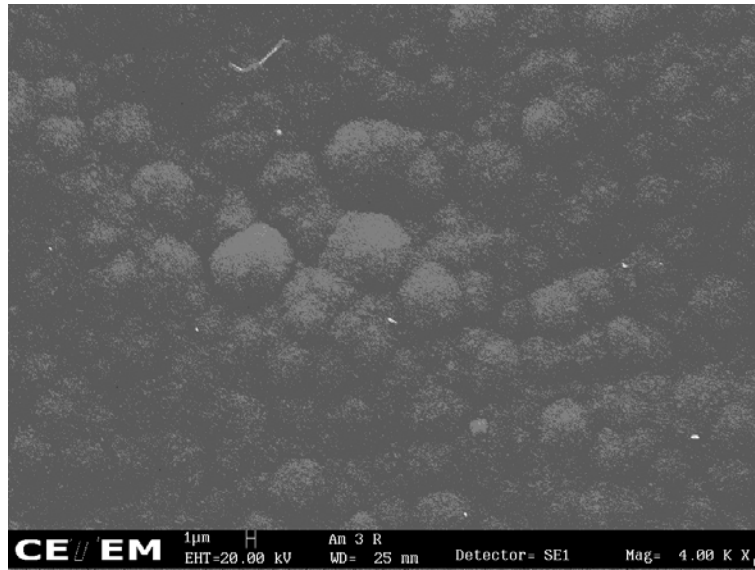


Figura IV.28 - Micrografia de depósito de DME produzido na densidade de corrente de 4 mA/cm^2 , solução de $1,0 \text{ M MnSO}_4$ e $0,34 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ e a 90° C .



(A)



(B)

Figura IV.29 - Micrografia de depósito de DME produzido na densidade de corrente de 8 mA/cm^2 , solução de $1,0 \text{ M MnSO}_4$ e $0,34 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ e a 90° C .

Na temperatura de 90° C e no nível de concentração de ácido mais alto, 0,68M H₂SO₄, o aumento da densidade de corrente de 4mA/cm² para 8mA/cm² proporcionou um acréscimo na área superficial específica de aproximadamente o valor obtido a 4mA/cm², isto é, de 70 m²/g. Tal fato pode ser comprovado pela análise das Figuras IV.30 e IV.31, as quais apresentam as micrografias eletrônicas dos depósitos, pois, na densidade de corrente de 4mA/cm², o depósito não apresentou aglomerados e, portanto, uma superfície com partículas mais homogêneas, no entanto, a 8mA/cm², houve a formação de aglomerados e a existência de algumas partículas maiores.

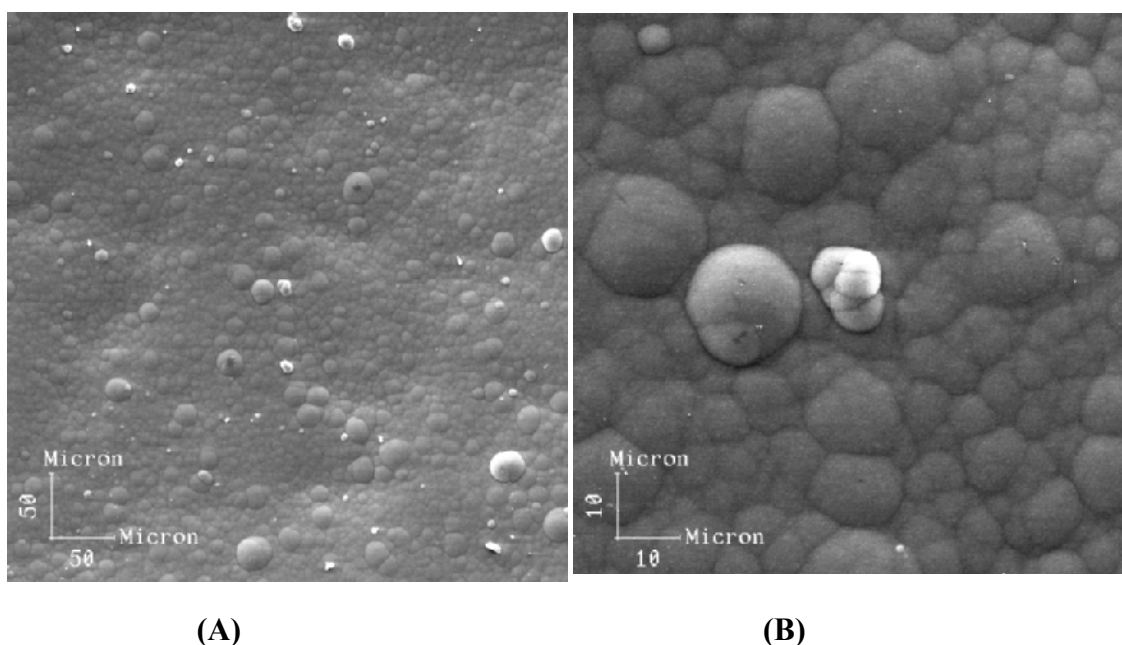


Figura IV.30 - Micrografia de depósito de DME produzido na densidade de corrente de 4 mA/cm², solução de 1,0 M MnSO₄ e 0,68 M H₂SO₄ e a 90° C.

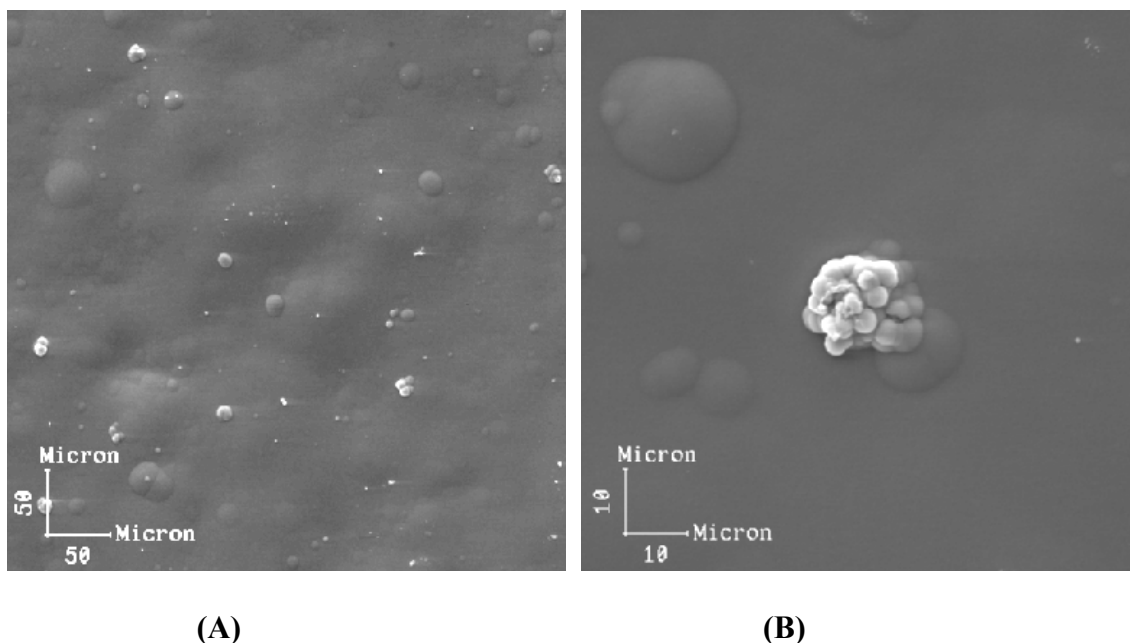


Figura IV.31 - Micrografia de depósito de DME produzido na densidade de corrente de 8 mA/cm^2 , solução de $1,0 \text{ M MnSO}_4$ e $0,68 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ e a 90° C .

Com base nos resultados, pode-se concluir que o aumento da densidade de corrente, a diminuição da temperatura e o aumento da concentração de ácido levam a um depósito com maior área superficial e a uma morfologia, onde há a predominância de aglomerados nodulares e dendritas, sendo que a temperatura e a densidade de corrente aparentemente apresentam efeito mais evidente. Vale ressaltar que o valor de área superficial específica de $140 \text{ m}^2/\text{g}$ obtido a 90° C , na densidade de corrente de 8 mA/cm^2 e em concentração de $0,68 \text{ M}$ de H_2SO_4 foi discrepante em relação aos outros resultados, devido possivelmente à interação entre as variáveis de eletrólise.

IV.4 - Análises térmica diferencial, termogravimétrica e por difração de raios-X do dióxido de manganês

A partir da obtenção de valores de eficiência de corrente próximos e, às vezes, superiores a 100%, suspeitou-se da possível existência de outras espécies incorporadas à estrutura do depósito, as quais foram identificadas pelas análises termogravimétrica e de difração de raios-X.

A análise térmica diferencial apresentada na Figura IV.32 identifica um primeiro pico endotérmico correspondente à possível perda de água estrutural a 343,5° C, estando dentro da faixa de 220° C a 450° C, como verificado por CHANG *et al.* [36], a qual corresponde à perda de água estrutural. Na temperatura de 546° C, detectou-se um pico endotérmico característico da decomposição do MnO₂ a Mn₂O₃ e, a 994,6° C, outro correspondente à decomposição do Mn₂O₃ a Mn₃O₄ conforme observado por HLL [26] e CHANG *et al.* [36].

Após a calcinação da amostra de dióxido de manganês eletrolítico a 450° C por duas horas, foi realizada a análise termogravimétrica conforme Figura IV.33, onde foram identificadas regiões de perda de massa devido à perda de oxigênio, comprovando a possível existência de água e variedades alotrópicas do MnO₂.

No difratograma, apresentado na Figura IV.34, obtido de uma amostra típica de dióxido de manganês, pode ser observada uma baixa cristalinidade na amostra não calcinada. Após a calcinação da amostra foi realizado outro difratograma, Figura IV.35, sendo identificados três tipos de óxidos de manganês, como a pirolusita, o que corroborou com a existência de partículas arredondadas e aglomerados, nas micrografias de varredura eletrônica do dióxido de manganês obtido principalmente, a 65° C, de acordo com o item IV.3 (Influência da temperatura, densidade de corrente e

acidez nas características do dióxido de manganês). Além disso, foi detectada a presença dos óxidos Mn_3O_4 e de MnO_2 .

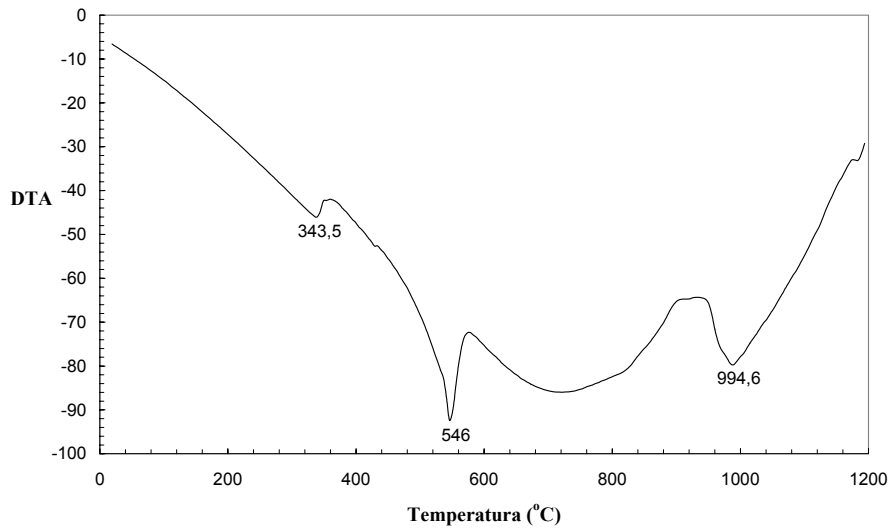


Figura IV.32 - Análise térmica diferencial de uma amostra típica de DME (dióxido de manganês eletrolítico).

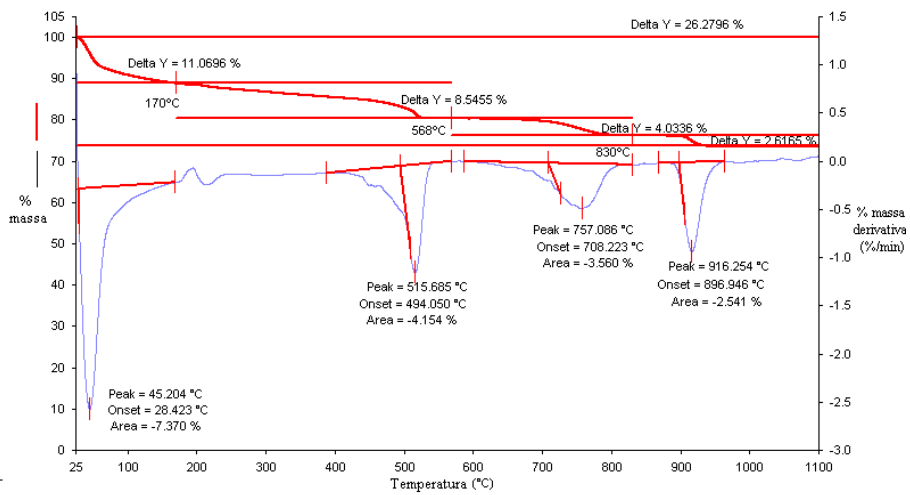


Figura IV.33 - Análise termogravimétrica de uma amostra de dióxido de manganês eletrolítico (DME) calcinada a $450^{\circ}C$ por duas horas.

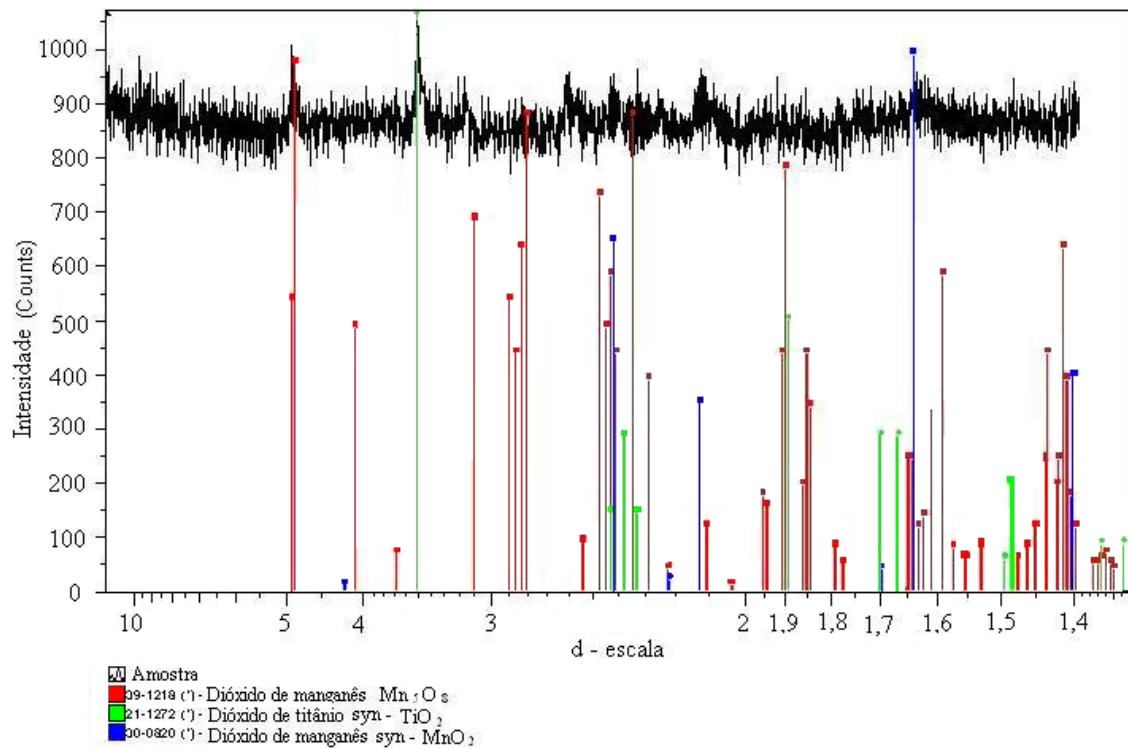


Figura IV.34 - Difratoograma da amostra típica de dióxido de manganês eletrolítico.

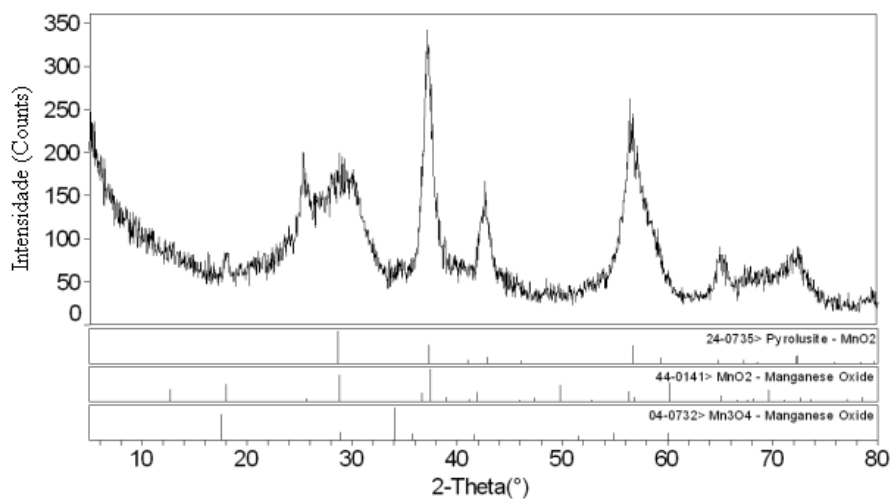


Figura IV.35 - Difratoograma da amostra típica de dióxido de manganês eletrolítico calcinada a 450°C por duas horas.

V – CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos, podem-se concluir:

- A produção do dióxido de manganês eletrolítico a 65° C em soluções de sulfato é muito influenciada pelo fenômeno de passivação;

- A 90° C, o dióxido de manganês eletrolítico pode ser produzido em densidades de corrente maiores;

- Os maiores núcleos obtidos correspondem ao **Teste 7** (90° C, 1,0 M MnSO₄, 0,34 M H₂SO₄, 1,8 V) os quais apresentaram tamanho de até aproximadamente 4,5 µm. Este fato corrobora com a medida de área superficial específica a partir da eletrólise, com corrente associada à essa condição de nucleação e crescimento de cristais, cujo valor foi relativamente mais baixo (85,29 m²/g) que àqueles das outras condições;

- Os **Testes 1, 4, 5 e 8** apresentaram nucleação instantânea e, também foi observado que as medidas de área superficial específica do produto obtido a partir da eletrólise nessas condições foi relativamente grande, isto é, superiores a 130 m²/g, exceto na condição 5, cujo valor foi de 51 m²/g;

- Os **Testes 4** (65° C, 1,0 M MnSO₄, 0,68 M H₂SO₄, 1,8 V) e **5** (90° C, 1,0 M MnSO₄, 0,34 M H₂SO₄, 1,5 V) apresentaram o mesmo mecanismo de nucleação e crescimento de cristais, mas foi observada que a área superficial específica do DME relativo ao **Teste 5** apresentou baixa área superficial específica (52 m²/g).

- O aumento da concentração de ácido proporcionou o aumento da área superficial, sendo que a 65° C e 8 mA/cm², o valor da área superficial específica não foi modificado profundamente; ficando o valor em torno de 168 m²/g;

- O aumento da densidade de corrente e a diminuição da temperatura favoreceram o crescimento da área superficial específica;

- Os maiores valores de área superficial específica foram obtidos a 65° C nos dois níveis de concentração de ácido;
- O dióxido de manganês eletrolítico (DME) apresentou baixa cristalinidade, com a presença predominante da espécie $\text{MnO}_2 - \epsilon$.

VI - BIBLIOGRAFIA

- [1] POST, J. E. “Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance”, In: *National Academy of Sciences colloquium “Geology, Mineralogy, and Human Welfare”* v. 96, pp. 3447-3454, United States, Nov., 1998.
- [2] TAUCHER, W, KORDESCH, K. *Environmental Oriented Electrochemistry*, Editora C.A.C Sequeira, Elsevier, Amsterdam, 1994.
- [3] ROGULSKI, Z., CZERWINSKI, A. “New cathode mixture for the zinc-manganese dioxide cell”, *Journal of Power Sources*, v. 114, pp. 176-179, 2003.
- [4] GHAEMI, M., AMROLLAHI, R., ATAHERIAN, F., *et al.*, “New advances on bipolar rechargeable alkaline manganese dioxide-zinc batteries”, *Journal of Power Sources*, v. 117, pp. 233-241, 2003.
- [5] Purchasing Magazine Online. Disponível na Internet. www.purchasing.com
- [6] Departamento Nacional de Produção Mineral. Disponível na Internet. www.dnpm.gov.br.
- [7] PAIXÃO, J. M. M., AMARAL, J. C., MEMÓRIA, L. E., *et al.*, “Sulphation of Carajás manganese ore and recovery of electrolytic manganese dioxide in laboratory scale”, A. Sutulov Memorial Volume, *Chemical Metallurgy*, IV Meeting of Southern Hemisphere on Mineral Technology, v.3, 1994.
- [8] KHOLMOROGOV, A.G., ZHYZHAEV, A. M., KONONOV, U. S., *et al.*, “The production of manganese dioxide from manganese ores of some deposits of the Siberian region of Russia”, *Hydrometallurgy*. v.56, pp 1-11, 2000.
- [9] RAGHAVAN, R., UPADHYAY, R.N. “Innovative hydrometallurgical processing technique for industrial zinc and manganese process residues”, *Hydrometallurgy*, v.51, pp 207-226, 1999.

- [10] RETHINARAJ, J.P., VISVANATHAN, S. “Anodes for preparation of EMD and application of manganese dioxide coated anodes for electrochemicals”, *Materials Chemistry and Physics*, v.27, pp. 337-349, 1991.
- [11] VETTER, K. J. Sections 1, 2 and 3 of Electrochemical kinetics. In: *Electrochemical kinetics Theoretical Aspects*, Academic Press, New York, USA, 1967.
- [12] WINAND, R. “Electrocrystallization”, In: *Application of Polarization Measurements in the Electrocrystallization control of metal deposition*, Elsevier, pp. 47-83, 1984.
- [13] BRETT, C. M. A., BRETT, A. M. O. “Electrodeposition and Metal Finishing”, In: *Electrochemistry Principles, Methods and Applications*, 1 ed, chapter 15.6, New York and Tokyo, 1993.
- [14] THIRSK, H. R., HARRISON, J. A., “Electrocrystallization”. In: *A Guide to the Study of Electrode Kinetic*, 1 ed., chapter 3, England, Academic Press, 1972.
- [15] HABASHI, F., “Basic Electrochemistry”. In: *Principles of Extractive Metallurgy amalgam and Electrometallurgy*, v. 4, chapter 3, Quebec, Canada, Laval University, 1998.
- [16] PAUL, R. L., CARTWRIGHT, A. “The mechanism of the deposition of manganese dioxide”, *Journal Electroanalytical Chemistry*, v.201, pp. 113-122, 1986.
- [17] ROUGULSKI, Z., SIWEK, H., PALESKA, I., *et al.*, “Electrochemical behavior of manganese dioxide on a gold electrode”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 543, pp. 175-185, 2003.
- [18] DAVIES, G. “*In-situ* Electrochemical behavior of manganese dioxide on a gold electrode”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 543, pp. 175-185, 2003.
- [19] LI, W. S., JIANG, L. C., HUANG, Z. T. “Preparation of manganese dioxide using Ag^+ ions as na electrocatalyst”, *Journal of Power Sources*, v. 69, pp 81-87, 1997.

- [20] RETHINARAJ, J. P., VISVANATHAN, S. "Preparation and properties of electrolytic manganese dioxide", *Journal of Power Sources*, v.42, pp. 335-343, 1993.
- [21] LAURINDO, E. A., AMARAL, F. A., SANTOS M. L., *et al.*, "Produção de dióxido de manganês eletrolítico para uso em baterias de lítio", *Química Nova*, v. 22, n.4, pp. 1-14, São Paulo, 1999.
- [22] MATSUKI, K., ENDO, T., KAMADA, H. "SEM studies of electrolytic manganese dioxide", *Electrochimica Acta*, v.29, n.7, pp 983-993, 1984.
- [23] GHAEMI, M., BINDER, L. "Effects of direct and pulse current on electrodeposition of manganese dioxide", *Journal of Power Sources*, v.111, pp. 248-254, 2002.
- [24] RETHINARAJ, J. P., CHOCKALINGAM, S. C., KULANDAISAMY, S., *et al.*, "Electrolytic manganese dioxide from chloride electrolyte", *Hydrometallurgy*, v.34, pp. 119-133, 1993.
- [25] KÖVECSES, J., ÓVÁRY, F., KÁLDI, P. "Production of manganese dioxide by anodic oxidation", *Hung. J. Ind. Chemistry*, v.11, pp. 313-442, 1983.
- [26] HILL, L. I., VERBAERE, A., GUYOMARD, D. "MnO₂ (α - , β - , γ -) compounds prepared by hydrothermal-electrochemical synthesis: characterization, morphology, and lithium insertion behavior", *Journal of Power Sources*, v.119-121, pp. 226-231, 2003
- [27] TRIPATHY, S. S., KANUNGO, S. B., MISHRA S. K. "The electrical double layer at hydrous manganese dioxide/electrolyte interface, *Journal of Colloid and Interface Science*, v.241, pp. 112-119, 2001.
- [28] PRELOT, B., POINSIGNON, C., THOMAS, F., *et al.*, "Structural-chemical disorder of manganese dioxides I. Influence on surface properties at the solid-electrolyte interface", *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 257, pp. 77-84, 2003.

- [29] PRELOT, B., VILLIÉRAS, F., PELLETIER, *et al.*, “Structural-chemical disorder of manganese dioxides II. Influence on textural properties”, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 264, pp. 343-353, 2003.
- [30] GHAEMI, M., BIGLARI, Z., BINDER, L. “Effect of bath temperature on electrochemical properties of the anodically deposited manganese dioxide”, *Journal of Power Sources*, v.102, pp. 29-34, 2001.
- [31] ABBAS, H., NASSER, S. A. “Hydroxyl as a defect of the manganese dioxide lattice and its applications to the dry cell battery”, *Journal of Power Sources*, v.58, pp. 15-21, 1996.
- [32] DONNE, S. W., FEDDRIX, F. H., GLOCKNER, R., *et al.*, “Water and protons in electrodeposited MnO₂ (EMD), *Solid State Ionics*, v. 152-153, pp. 695-701, 2002.
- [33] WU, B. L., LINCOT, D., VEDEL, J., *et al.*, “Voltammetric and electrogravimetric study of manganese dioxide thin film electrodes”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 420, pp. 159-165, 1997.
- [34] GHAEMI, M., GHAVAMI, R. K., KHOSRAVI-FARD, L., *et al.*, “Electrolytic MnO₂ via non-isothermal electrode heating: a promising approach for optimizing performances of electroactive materials”, *Journal of Power Sources*, v.125, pp. 256-266, 2004.
- [35] KIM, H. S., KIM, H. J., CHO, W. I., *et al.*, “Discharge characteristics of chemically prepared MnO₂ and electrolytic MnO₂ in aqueous electrolytes”, *Journal of Power Sources*, v.112, pp. 660-664, 2002.
- [36] MANICKAM, M., SINGH, P., ISSA, T. B., *et al.*, “Lithium insertion into manganese dioxide electrode in MnO₂/Zn aqueous battery – Part I. A preliminary study”, *Journal of Power Sources*, v.130, pp. 254-259, 2004.

- [37] CHANG, J. K., CHEN Y. L., TSAI, W. T. “Effect of treatment on material characteristics and pseudo-capacitive properties of manganese oxide prepared by anodic deposition”, *205th Meeting of the electrochemical society*, ABSTRACT, National Cheng Kung University, May, 2004.
- [38] BINDER, L., JANTSCHER, W., HOFER, F., *et al.*, “Production and a characterisation doped manganese dioxide”, *Journal of Power Sources*, v.70, pp. 1-7, 1998.
- [39] JANTSCHER, W., BINDER, L. “Synthesis, characterization and application of doped electrolytic manganese dioxides”, *Journal of Power Sources*, v.79, pp. 9-18, 1999.
- [40] NARTEY, V.K., BINDER, L., HUBER, A. “Production and characterisation of titanium doped electrolytic manganese dioxide for use in rechargeable alkaline zinc/manganese dioxide batteries”, *Journal of Power Sources*, v.87, pp. 205-211, 2000.
- [41] DALMOLIN, C., TORRESI, R. M. “Estudo eletroquímico de compósitos de MnO₂ e polianilina”, Sociedade Brasileira de Química.
- [42] VARELA, H., HUGUENIN, F., MALTA, M., *et al.*, “Materiais para cátodos de baterias secundárias de lítio”, *Química Nova*, v.25, No 2, pp. 287-299, 2002.
- [43] ASKAR, M., ABBAS, H. “Chemically activated manganese dioxide for dry batteries”, *Journal of Power Sources*, v.51, pp. 319-330, 1994.
- [44] IVES, J. G., JANZ, G. J., *Reference Electrodes Theory and Practice*, 1 ed., New York and London, Academic Press, 1961.