

# MANGANÊS



Renan Azevedo da Rocha e Júlio Carlos Afonso  
Recebido em 04/03/2011, aceito em 16/03/2012

Número Atômico	Z = 25
Massa Molar	M = 54,94 g/mol
Isótopos naturais	<sup>55</sup> Mn (100%)
Ponto de Fusão	T <sub>f</sub> = 1247 °C
Ponto de Ebulição	T <sub>e</sub> = 2061 °C
Densidade	7,43 g/cm <sup>3</sup>

Muito antes de se descobrir o manganês, seus óxidos eram utilizados desde a Idade da Pedra, como atestam, por exemplo, algumas pinturas rupestres das grutas de Lascaux (França). Vidreiros egípcios e romanos os utilizavam tanto para remover como para introduzir coloração em vidros, bem como em toda uma variedade de experimentos feitos por alquimistas e químicos. Por exemplo, Carl Wilhelm Scheele (1742-1786) descobriu o cloro graças à reação do MnO<sub>2</sub> com uma mistura de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e cloreto de sódio (NaCl). Isso levou à primeira grande aplicação industrial do manganês: a manufatura de cloro e de soluções alvejantes (solução aquosa de Cl<sub>2</sub>). Scheele e outros cientistas de seu tempo acreditavam que aqueles óxidos continham um novo elemento. A primeira evidência data de 1770, quando o austríaco Ignatius Gottfried Kaim (1746-1778), em sua dissertação intitulada *De metallis dubiis*, descreveu a reação do MnO<sub>2</sub> com carbono, produzindo um metal quebradiço. Esse trabalho teve pouca repercussão na época. Em 1774, Johan Gottlieb Gahn (1745-1818) repetiu essencialmente o processo de Kaim, mas descreveu melhor o experimento e seus resultados. Em um cadinho, ele colocou MnO<sub>2</sub>, óleo e carvão, cobriu o conjunto e o aqueceu. Ao abrir o cadinho, ele viu uma massa metálica que lembrava o ferro. Tratava-se do manganês.

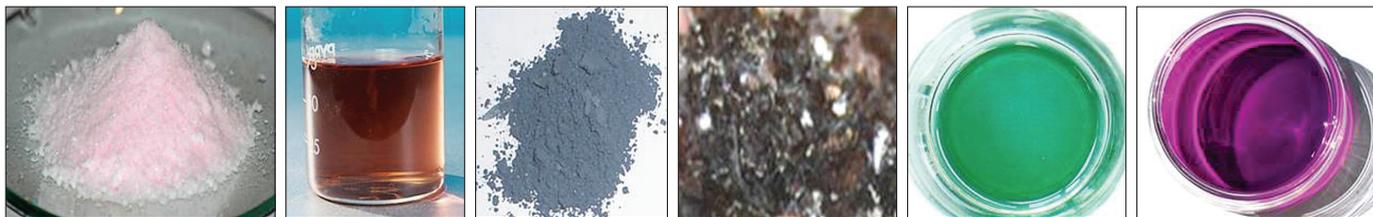
O nome manganês possui origem curiosa. Na região de Magnésia (parte da atual Grécia), havia dois minerais negros que eram chamados *magnes*: um deles correspondia à magnetita, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, e o outro, à pirolusita, MnO<sub>2</sub> (que não tinha as propriedades magnéticas da magnetita). O *magnes* não magnético, usado para descolorir o vidro, passou a ser chamado *magnésia negra*. No século XVI, passou a ser denominado *manganesum*, provavelmente para diferenciá-lo da então chamada *magnésia branca*, também encontrada na mesma região grega, e igualmente usada na manufatura de vidros (trata-se do óxido de magnésio, MgO). Micheli Mercati (1541-1593) chamou o dióxido de manganês de *manganesa*, donde provém o nome do elemento. As palavras magneto, manganês, magnésia e magnésio têm a mesma origem etimológica (a região grega de Magnésia).

O manganês pertence ao grupo 7 da Tabela Periódica e consiste de uma única espécie atômica, <sup>55</sup>Mn. É o 12º

elemento mais abundante na crosta terrestre (~1 g kg<sup>-1</sup>). Na água do mar, a concentração é da ordem de 10 mg L<sup>-1</sup>. O isótopo radioativo <sup>53</sup>Mn (t<sub>1/2</sub> = 3,74 x 10<sup>6</sup> anos), produzido no bombardeio de ferro por raios cósmicos, decai por captura de elétrons, formando o isótopo do cromo <sup>53</sup>Cr, estável. A razão isotópica Mn-Cr é usada em datação de rochas e em astronomia.

Dos mais de 100 minerais de manganês, poucos são empregados na obtenção do elemento. Destacam-se os óxidos MnO<sub>2</sub> (o mais importante), Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e MnOOH, o carbonato MnCO<sub>3</sub> (rodocrosita) e o silicato MnSiO<sub>3</sub> (rondonita). O Brasil tem a 2ª maior reserva mundial (~5,7 x 10<sup>8</sup> t). Em 2010, nosso país foi o 2º produtor mundial (1,8 x 10<sup>6</sup> t de minério, 18% da produção mundial). As principais jazidas estão em Minas Gerais (87,5%) e no Mato Grosso do Sul (6,5%). A África do Sul detém a maior produção e as maiores reservas do elemento. Ucrânia, Gabão, Índia, Austrália e China também têm importantes jazidas. No fundo dos oceanos (inclusive na costa brasileira), há nódulos metálicos contendo manganês, com uma reserva estimada em 5 x 10<sup>11</sup> t do elemento. A partir dos óxidos ou do carbonato, o manganês é solubilizado mediante tratamento com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a quente. Obtém-se uma solução rósea contendo íons Mn<sup>2+</sup>. Mediante eletrólise, o metal se deposita no catodo. Ainda subsiste o processo antigo, no qual os minérios supracitados são calcinados a Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, seguido de adição de alumínio e nova calcinação (a reação é muito exotérmica).

O manganês é um metal cinza escuro, duro e quebradiço. Quimicamente ele é bastante reativo. Na forma de pó, o metal é lentamente oxidado pelo oxigênio atmosférico, chegando mesmo a ser pirofórico. Na forma maciça, o manganês somente reage com O<sub>2</sub> quando aquecido. Decompõe lentamente a água à temperatura ambiente e mais rapidamente quando quente. É facilmente dissolvido em soluções diluídas de ácidos (inclusive não oxidantes), formando íons Mn<sup>2+</sup>. Reage vigorosamente com flúor (MnF<sub>2</sub> e MnF<sub>3</sub>) e cloro (MnCl<sub>2</sub>). Mediante aquecimento, reage com enxofre, fósforo, carbono, bromo, iodo, silício, boro, selênio, telúrio e nitrogênio. A química do manganês é notável por ser um elemento que apresenta 11 números de oxidação (alguns bastante incomuns), de -3 até +7. O mais estável deles é o +2, correspondendo ao íon Mn<sup>2+</sup>.



As cores do manganês em função de seu número de oxidação. Da esquerda para a direita: Mn(II) – sulfato de manganês(II),  $\text{MnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ; Mn(III) – solução do íon complexo  $[\text{Mn}(\text{SO}_4)_2]^-$ , em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 mol  $\text{L}^{-1}$ ; Mn(IV) – dióxido de manganês,  $\text{MnO}_2$ ; Mn(V) – manganato(V) de potássio,  $\text{K}_3\text{MnO}_4$ ; Mn(VI) – solução de manganato(VI) de potássio,  $\text{K}_2\text{MnO}_4$ , em  $\text{KOH}$  1 mol  $\text{L}^{-1}$ ; Mn(VII) – solução de permanganato de potássio,  $\text{KMnO}_4$ .

O manganês possui configuração  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$ , e a remoção dos elétrons do orbital  $4s$  produz um íon com configuração final  $d^5$  (orbital preenchido pela metade) de grande estabilidade. O íon  $\text{Mn}^{2+}$  é estável no estado sólido e em soluções ácidas. Contudo, em pH alcalino, precipita como hidróxido  $[\text{Mn}(\text{OH})_2]$ , branco, que é rapidamente oxidado pelo  $\text{O}_2$  a  $\text{MnO}(\text{OH})_2$ , marrom. Em solução aquosa, o Mn(III) ocorre apenas na forma de íons complexos. Do contrário, sofre desproporcionamento em Mn(II) e Mn(IV). Compostos de Mn(IV) e Mn(V) existem somente na fase sólida, decompõem-se em contato com soluções aquosas. Mn(VI) corresponde aos manganatos(VI),  $\text{MnO}_4^{2-}$ , que são obtidos mediante fusão de  $\text{MnO}_2$  com  $\text{KOH}$  com acesso de ar ou na presença de um oxidante ( $\text{KNO}_3$ ). Dissolvem-se em água, mas se decompõem em Mn(IV) e Mn(VII) ( $\text{MnO}_4^-$ , permanganato), salvo na presença de álcali (pH > 13).  $\text{MnO}_4^{2-}$  pode ser convertido em  $\text{MnO}_4^-$  via eletrólise de sua solução alcalina. É o principal método industrial de obtenção do  $\text{KMnO}_4$ : o sal cristaliza da solução por resfriamento.

O manganês é um elemento muito presente na sociedade moderna. Seu emprego principal (85%) desde o início do século XIX é a fabricação de ligas metálicas, particularmente aços, destacando-se o ferromanganês (30-80% m/m de Mn). O chamado aço Hadfield (13% Mn, 1,25% C) tem ótima resistência ao choque e à abrasão, sendo usado na fabricação de partes móveis de equipamentos pesados (como escavadeiras e britadeiras). Ligas com antimônio ou alumínio e cobre (ligas de Heusler) têm propriedades ferromagnéticas, embora nenhum desses elementos tenha essa propriedade. A mangarina (84% Cu, 12% Mn, 4% Ni) é usada em contatos elétricos. O restante do elemento é empregado na forma de diversos compostos. O óxido  $\text{MnO}_2$  está presente no catodo das pilhas Zn-C e alcalinas (despolarizador e receptor de elétrons liberados no anodo). Ele é utilizado como pigmento na indústria cerâmica (fabricação de telhas, tijolos e objetos de tonalidade acinzentada e marrom), na manufatura de tintas e vidros de coloração verde, rósea ou púrpura. Ele é ainda a matéria-prima para obtenção do  $\text{KMnO}_4$  (~50 mil t produzidas em 2009), poderoso agente oxidante, utilizado em química analítica (permanganometria). Seu produto de redução depende do pH do meio em que ocorre a reação de oxirredução:  $\text{Mn}^{2+}$  (meio ácido),  $\text{MnO}_2$  (meio fracamente ácido a alcalino),  $\text{MnO}_4^{2-}$  (pH >

13). Suas soluções devem ser conservadas em frascos escuros e fora da incidência de luz solar. O íon  $\text{MnO}_4^-$  se decompõe lentamente, produzindo  $\text{MnO}_2$  e oxidando a água com evolução de  $\text{O}_2$ . O  $\text{KMnO}_4$  (e também o  $\text{MnO}_2$ ) é agente oxidante útil em sínteses orgânicas. Ele é utilizado industrialmente na produção do ácido ascórbico (vitamina C), da niacina (ácido nicotínico) e da sacarina. No passado, ele foi muito usado como desinfetante doméstico, mas esse emprego foi abandonado por ser agressivo à pele. Contudo, ainda se utiliza (1 parte de  $\text{KMnO}_4$  em 40.000 de água) para tratar a pele de pessoas com varicela (catapora), visando aliviar a coceira. O sulfato  $\text{MnSO}_4$  é usado na produção de fertilizantes, na alimentação animal e ainda em suplementos vitamínico-minerais. O etileno(bis-ditiocarbamato) de manganês e zinco, fungicida e acaricida, é usado em mais de 30 culturas como verduras e árvores frutíferas de acordo com a Resolução 257/2001 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). A rodonita e a rodocrosita são usadas como pedras ornamentais devido à bela tonalidade rosa que apresentam.

O manganês tem papel importante em todos os organismos animais e vegetais. Nestes, ele participa das enzimas fosfotransferases (que atuam no crescimento das plantas) e no processo de fotossíntese (etapa de foto-oxidação da água, com liberação de  $\text{O}_2$  pelos cloroplastos). O elemento é o 3º metal de transição mais importante em nossa dieta (após ferro e zinco). A ANVISA recomenda uma ingestão diária (IDR) de 5 mg. As principais fontes são cereais integrais, legumes, verduras e frutas. Em média, um organismo adulto contém 10 mg, concentrados no fígado e rins. Os sintomas da deficiência de manganês incluem: perda de peso, fadiga, redução da fertilidade, dermatite, perturbação no metabolismo de ossos e cartilagens, alteração da síntese de insulina, redução da taxa de colesterol no sangue, intensificação de reações alérgicas e inflamatórias e malformações fetais.

O manganês aparece como cofator de uma grande variedade de enzimas (oxidoredutases, transferases, hidrolases, isomerases etc.). No organismo humano, tem-se a superóxido dismutase (SOD, que aparece também em todos os organismos eucarióticos e na maioria das bactérias), responsável pela metabolização dos radicais livres nas mitocôndrias, e a arginase (produzida no fígado), que participa do ciclo da uréia  $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$ , meio

de eliminação do íon amônio ( $\text{NH}_4^+$ ) oriundo do grupo  $\text{NH}_2$  de proteínas. O manganês é essencial na síntese do colesterol e da dopamina (neurotransmissor). Cabe citar que o manganês utilizável biologicamente é o  $\text{Mn}^{2+}$ , e o elemento nos demais números de oxidação é tóxico. Contudo, o excesso de  $\text{Mn}^{2+}$  causa desordens neurológicas e motoras (manganismo ou parkinson mangânico) e problemas respiratórios.

**Renan Azevedo da Rocha** (renan.19@ufrj.br) é aluno de graduação do curso de Química com atribuições tecnológicas do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro – RJ – Brasil. **Júlio Carlos Afonso** (julio@iq.ufrj.br), graduado em Química e Engenharia Química, doutor em Engenharia Química pelo IRC/CNRS (França), é professor associado do Departamento de Química Analítica do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro – RJ – Brasil.

## Referências

BRASIL. Ministério das Minas e Energia. Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral. *Anuário estatístico; setor metalúrgico*. Brasília, 2008.

CORATHERS, L. *Mineral commodity summaries 2009: Manganese*. Washington: The United States Geological Survey, 2009.

DISMUKES, G. C. e WILLIGEN, R. T. Manganese: the oxygen-evolving complex & models. *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*. Nova Iorque: Wiley, 2006.

SCHAEFER, J. Terrestrial manganese-53 – A new monitor of Earth surface processes. *Earth and Planetary Science Letters*, 2006, v. 251, n. 3-4, p. 334-345.

WEEKS, M. E. Discovery of the Elements. *Journal of the Chemical Education*. Easton, 1945, p. 237-239.



O Encontro Nacional de Ensino de Química (ENEQ) é um evento bianual promovido pela Divisão de Ensino de Química da Sociedade Brasileira de Química (SBQ) e organizado por Instituições de Ensino Superior brasileiras.

O ENEQ estimulou e tem estimulado a pesquisa em ensino de química em todo o país. Ao longo desses trinta anos a quantidade de participantes dos Encontros cresceu da faixa de aproximadamente 2 (duas) para 17 (dezessete) centenas. Os trabalhos apresentados cresceram exponencialmente: de 43, em 1982, para cerca de 800, em 2010.

O desenvolvimento da área levou, em 1994, à criação da Revista Química Nova na Escola, que se tornou o principal periódico de ensino química do Brasil, tendo alavancado e consolidado a qualidade dos trabalhos de pesquisa.

O ENEQ comemorará, portanto, 30 anos de congregação dos educadores químicos no Brasil em 2012.

## XVI ENCONTRO NACIONAL DE ENSINO DE QUÍMICA

## X ENCONTRO DE EDUCAÇÃO QUÍMICA DA BAHIA

Nesta oportunidade, o ENEQ retorna ao Nordeste, agora na cidade de Salvador, Bahia, no período de 17 a 20 de julho de 2012, cabendo à Universidade Federal da Bahia a incumbência de organizá-lo, juntamente com outras IES baianas.

Concomitantemente, os pesquisadores das Universidades Federais e Estaduais da Bahia estarão realizando a 10ª edição do EDUQUI – Encontro de Educação Química da Bahia.

**Local:** UFBA - Campus de Ondina, Salvador

**Período:** 17 a 20 de Julho de 2012

**Público alvo:** Estudantes de Graduação, de Pós-Graduação, Pesquisadores, Docentes, Profissionais

**Contato:** eneq2012@gmail.com

**Informações:** <http://www.eneq2012.qui.ufba.br/>