UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

DEDALUS - Acervo - IGC

30900005326

SÍNTESE E DETERMINAÇÃO DA ENERGIA LIVRE DE
GIBBS DE FORMAÇÃO DE NSUTITA

Silvania Maria Netto

Orientador: Prof. Dr. Raphael Hypolito

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

COMISSÃO EXAMINADORA

	nome
Presidente:	Dr. R. Hypólito
Examinadores:	Dr. J.V. Valarelli
	Dr. A.J. Melfi

ass.

SÃO PAULO
1992

SUMÁRIO

ABSTRACT.....	ix
RESUMO.....	x
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. NSUTITA.....	5
2.1. ESTRUTURA.....	5
2.2. SÍNTESE.....	7
2.2.1. METODOLOGIA.....	9
2.2.2. DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DE SÍNTESE.....	10
2.2.3. ANDAMENTO EXPERIMENTAL DE SÍNTESE.....	19
3. DETERMINAÇÃO DA ENERGIA LIVRE DE GIBBS DE FORMAÇÃO DE γ -MnO ₂	29
3.1. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA.....	29
3.2. COMPOSIÇÃO QUÍMICA.....	30
3.3. CÁLCULO DOS POTENCIAIS NORMAIS DE ÓXIDO-REDUÇÃO.....	33
3.4. CÁLCULO DA ENERGIA LIVRE DE GIBBS DE FORMAÇÃO.....	36
4. GÊNESE E PARAGÊNESE DA NSUTITA COM ALGUNS MINERAIS DE MANGANÊS.....	40
5. CONCLUSÕES.....	45
6. AGRADECIMENTOS.....	47
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	48

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela

I - Raio iônico efetivo dos íons manganês.....	1
II - Nome e composição química de alguns óxidos de manganês.....	4
III - Métodos analíticos empregados na determinação dos constituintes químicos das amostras de nsutita sintéticas.....	9
IV - Dados experimentais de síntese de R - 1.....	10
V - Dados experimentais de síntese de R - 2.....	11
VI - Dados experimentais de síntese de R - 3.....	13
VII - Dados experimentais de síntese de R - 4.....	13
VIII - Dados experimentais de síntese de R - 5.....	15
IX - Dados experimentais de síntese de R - 6.....	17
X - Dados experimentais de síntese de R - 7.....	20
XI - Dados experimentais de síntese de R - 8.....	21
XII - Dados experimentais de síntese de R - 9.....	21
XIII - Dados experimentais de síntese de R - 10 utilizando Ag^+ como catalizador.....	25
XIV - Dados experimentais de síntese de R - 11 utilizando hidróxido de tetrabutylamônio.....	27
XV - Resultados analíticos das amostras de nsutita (R - 7 a R - 11).....	29
XVI - Resultados analíticos dos íons em solução em equilíbrio com os minerais sintetizados.....	30

XVII - Fórmulas químicas dos minerais sintetizados.....	32
XVIII - Equações de síntese de γ - MnO_2	33
XIX - Equações dos potenciais normais de óxido-redução.....	34
XX - Potencial normal de óxido-redução do γ - MnO_2 sintetizado.....	36
XXI - Energia livre de Gibbs de reação do γ - MnO_2 sintetizado.....	36
XXII - Energia livre de Gibbs de formação do γ - MnO_2 sintetizado.....	37
XXIII - Energia livre de Gibbs de formação das substâncias utilizadas na construção de diagramas pH-Eh.....	41

ÍNDICE DAS ILUSTRAÇÕES

Figuras

1. Modelo da estrutura da nsutita (γ - MnO_2).....	6
2. Modelo representativo da estrutura do γ - MnO_2	7
3. Micrografia eletrônica do sólido obtido na experiência R - 1.....	11
4. Micrografias eletrônicas do produto sintético R - 2.....	12
5. Micrografias eletrônicas do produto sintético R - 3.....	14
6. Micrografias eletrônicas do produto sintético R - 4.....	14
7. Micrografias eletrônicas do produto sintético R - 5.....	16
8. Micrografias eletrônicas do produto sintético R - 6.....	18
9. Diagramas de difração de raios X das amostras R - 1 a 19 R - 6.....	19
10. Micrografias eletrônicas do sólido obtido no experimento R - 7.....	22
11. Micrografias eletrônicas do sólido obtido no experimento R - 8.....	23
12. Micrografias eletrônicas do sólido R - 9.....	24
13. Micrografias eletrônicas do sólido obtido no experimento R - 10.....	26
14. Micrografias eletrônicas do sólido obtido no experimento R - 11.....	27
15. Diagramas de difração de raios X dos materiais sintetizados nas experiências R - 7 a R - 11 com raios características de nsutita.....	28
16. Grau de deformação observado nos octaedros de MnO_6 durante a redução de γ - MnO_2 para γ - $MnOOH$ e posterior reação.....	31

17. Projeção dos conteúdos atômicos de Mn(III), Mn(IV) e H_2O dos minerais sintetizados.....	32
18. Projeção dos valores de E° em função do inverso da raiz quadrada do tempo.....	35
19. Projeção da energia livre de Gibbs de formação dos minerais sintetizados em função do conteúdo atômico de Mn(III).....	38
20. Projeção da energia livre de Gibbs de formação dos minerais sintetizados em função do conteúdo atômico de Mn(IV).....	39
21. Diagrama de estabilidade de alguns compostos de manganês.....	42
22. Campo de estabilidade de alguns minerais manganesíferos que podem ocorrer associados à nsutita.....	43
23. Esquema de transformações e paragêneses dos principais minerais supérgenos de manganês.....	44
24. Caminho de reação dos principais minerais supérgenos de manganês.....	46

A MEUS PAIS

PAULO NETTO (in memoriam)

JOSEPHA VIOLA NETTO

Um intellecto que num determinado momento conhecesse todas as forças que agem no meio natural e a posição de todas as coisas das quais se compõe o mundo - supondo-se que o dito intellecto fosse suficientemente vasto para sujeitar todos esses dados à sua análise - abarcaria, na mesma fórmula, os movimentos dos maiores corpos do Universo e aqueles dos átomos mais ínfimos; nada lhe seria incerto e o futuro à semelhança do passado, seria presente aos seus olhos.

Pierre Simon Laplace

ABSTRACT

Five nsutite samples of different compositions were synthesized from oxidation (pure O_2 gas) of Mn^{2+} sulfuric solutions, and addition of base, under normal temperature and pressure conditions. The following Gibbs free energies of formation were determined from the experiments:

Analytical formula	$-\Delta G_{f,298}^{\circ} (kJmol^{-1})$
$Mn_{0,04}^{III} Mn_{0,96}^{IV} O_{1,96} (OH)_{0,04} \cdot 0,18 H_2O$	$582,143 \pm 6,46$
$Mn_{0,06}^{III} Mn_{0,94}^{IV} O_{1,94} (OH)_{0,06} \cdot 0,23 H_2O$	$595,848 \pm 6,45$
$Mn_{0,08}^{III} Mn_{0,92}^{IV} O_{1,92} (OH)_{0,08} \cdot 0,30 H_2O$	$613,552 \pm 6,46$
$Mn_{0,09}^{III} Mn_{0,91}^{IV} O_{1,91} (OH)_{0,09} \cdot 0,38 H_2O$	$634,463 \pm 6,46$
$Mn_{0,19}^{III} Mn_{0,87}^{IV} O_{1,87} (OH)_{0,19} \cdot 0,50 H_2O$	$666,047 \pm 6,44$

The $\Delta G_{f,298,nsutite}^{\circ}$ is a linear function of the number of Mn(III) and Mn(IV) atoms in the formula as following:

$$\Delta G_{f,298,nsutite}^{\circ} = -966,152 n_{Mn(III)} - 541,118 (kJmol^{-1})$$

$$\Delta G_{f,298,nsutite}^{\circ} = 966,152 n_{Mn(IV)} - 1.507,270 (kJmol^{-1})$$

The correlations among Mn(III), Mn(IV) and H_2O allow to define the analytical formula of an ideal nsutite ($MnO_{2,02} H_2O$) and its correspondent $\Delta G_{f,298}^{\circ}$.

Thermodynamic field of stability between this mineral and Mn^{2+} in solution were constructed in a pH-Eh diagram. Paragenetic considerations on the coexistence of nsutite and other minerals were discussed.

RESUMO

Foram sintetizadas cinco amostras de nsutita, com diferentes composições, por oxidação de Mn^{2+} com oxigênio gasoso, em meio sulfúrico, e adição de base, em condições normais de temperatura e pressão. Foram determinados, a seguir, para cada produto sintetizado, os valores de energia livre de Gibbs de formação, obtendo-se:

Fórmula química	$-\Delta G_{f,298}^{\circ} (kJmol^{-1})$
$Mn_{0,04}^{III} Mn_{0,96}^{IV} O_{1,96} (OH)_{0,04} \cdot 0,18 H_2O$	$582,143 \pm 6,46$
$Mn_{0,06}^{III} Mn_{0,94}^{IV} O_{1,94} (OH)_{0,06} \cdot 0,23 H_2O$	$595,848 \pm 6,45$
$Mn_{0,08}^{III} Mn_{0,92}^{IV} O_{1,92} (OH)_{0,08} \cdot 0,30 H_2O$	$613,552 \pm 6,46$
$Mn_{0,09}^{III} Mn_{0,91}^{IV} O_{1,91} (OH)_{0,09} \cdot 0,38 H_2O$	$634,463 \pm 6,46$
$Mn_{0,13}^{III} Mn_{0,87}^{IV} O_{1,87} (OH)_{0,13} \cdot 0,50 H_2O$	$666,047 \pm 6,44$

Constatou-se que a energia livre de Gibbs para as amostras de nsutita sintetizadas é função linear dos componentes atômicos de Mn(III) e Mn(IV) podendo ser expressa pelas equações:

$$\Delta G_{f,298,nsutita}^{\circ} = -966,152 n_{Mn(III)} - 541,118 (kJmol^{-1})$$

$$\Delta G_{f,298,nsutita}^{\circ} = 966,152 n_{Mn(IV)} - 1.507,270 (kJmol^{-1})$$

A correlação existente entre Mn(III), Mn(IV) e H_2O permite que se defina a composição química de uma nsutita idealizada ($MnO_{2,02} H_2O$) e seu $\Delta G_{f,298}^{\circ}$ correspondente, o que possibilita a construção de diagramas pH-Eh e estudos de sua gênese e paragénese com outros óxidos de manganês.

1. INTRODUÇÃO

O manganês ($Z = 25$) é um elemento de transição pertencente ao subgrupo VIIB. Em sua configuração eletrônica, o subnível $3d$ apresenta-se incompleto, tornando, desta forma, seus números de oxidação e coordenação variáveis (Tabela I).

Tabela I

Raio iônico efetivo de ions manganês (Shannon & Prewitt, 1969)

Ion	CV	NC	SE	A-IR	CR	'IR'
Mn^{2+}	$3d^5$	V	baixo-spin		0,81	0,67
			alto-spin	0,80	0,96	0,82
Mn^{3+}	$3d^4$	VIII			1,07	0,93
		V			0,72	0,58
		VI	baixo-spin		0,72	0,58
			alto-spin	0,66	0,79	0,65
Mn^{4+}	$3d^3$	VI		0,60	0,68	0,54
Mn^{6+}	$3d^1$	IV			0,41	0,27
Mn^{7+}	$3p^6$	IV			0,40	0,26
		VI		0,46		

CV = Camada de valência; NC = Número de coordenação; SE = Spin eletrônico; A-IR = Raio iônico de Ahrens (NC = VI) (Ahrens, 1952); CR = Raio iônico do cristal com base em $r(VI F^-) = 1,19 \text{ \AA}$ e 'IR' = Raio iônico efetivo com base em $r(VI O^{2-}) = 1,40 \text{ \AA}$.

Os ions Mn (II) são concentrados através de processos de diferenciação magmática, e seus teores tendem a diminuir à medida que as rochas tornam-se mais félsicas.

O manganês ocorre, primariamente, em minerais de rochas ígneas e metamórficas sob a forma de ions bivalentes, podendo ser substituídos diadoquicamente por cátions como Ca^{2+} , Fe^{2+} e Mg^{2+} (Ross et al., 1976).

O manganês é um dos elementos mais abundantes da crosta terrestre (Turekian & Wedepohl, 1961) e seu comportamento geoquímico é controlado, principalmente, pelas condições de óxido-redução do ambiente.

As propriedades geoquímicas do manganês são similares às do ferro (II). O Mn(II), entretanto, é mais abundante em rochas básicas do que em ácidas, embora sua proporção em relação ao Fe(II) seja praticamente constante.

Durante o intemperismo, Fe(II) e Mn(II) são liberados juntos mas, devido à maior facilidade de oxidação de Fe(II), a baixos valores de pH e Eh, a separação destes cátions ocorre, frequentemente, durante a pedogênese.

A facilidade com que íons manganês formam complexos estáveis, e a maior solubilidade de seus carbonatos e óxidos à temperaturas elevadas, possibilitam sua ocorrência, também, como produto da fase final de cristalização magmática, podendo ocorrer, desta forma, em depósitos hidrotermais, sob a forma de elemento traço, não excedendo a 1,0 ppm (White et al., 1963).

Os óxidos de manganês constituem, geralmente, menos de 1% dos minerais do solo e são formados através de processos de oxidação de Mn(II) dissolvido durante o intemperismo de minerais primários. No meio natural, são mais comuns os compostos de manganês com valências II e IV em relação àqueles de valência III. Em geral, os três cátions podem ocorrer associados em um mesmo mineral ou em agregados de minerais intercrescidos, originando uma série contínua de estados de oxidação (Bricker, 1965).

O manganês (II) é estável na ausência de agentes oxidantes enérgicos e apresenta-se, em soluções ácidas ou neutras, como íon hexahidratado $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ (Stumm & Giovanoli, 1976).

O manganês (III) é suscetível ao efeito Jahn-Teller, que consiste em modificações nos octaedros de MnO_6 , tornando-os alongados. Este fenômeno é comum em minerais como bixbyita (Mn_2O_3), manganita (γ - $MnOOH$), haussmannita (Mn_3O_4), etc.

O manganês (IV), por sua vez, é o constituinte mais comum em minerais supérgenos como, por exemplo, criptomelana ($\alpha\text{-MnO}_2$), pirolusita ($\beta\text{-MnO}_2$), ramsdellita (MnO_2), sendo que apenas estes dois últimos apresentam estequiometria ideal (Giovanoli, 1969).

Os óxidos e óxidos hidratados de Mn(III) e Mn(IV) são considerados insolúveis em águas naturais (Morgan, 1967). Sua estabilidade no estado coloidal, é favorecida em pH elevado (Hem, 1964).

Os principais minérios de manganês no Brasil têm origem na alteração supérgena de protominérios silicáticos e/ou carbonáticos, constituídos, essencialmente, por óxidos e óxidos hidratados. Dentre estes, pirolusita e minerais do grupo da criptomelana são os mais comuns (Hypolito, 1980).

Os óxidos de manganês ^{supérgenos} são, geralmente, não estequiométricos (Tabela II), produzindo mais de 150 variações que vão desde $\text{MnO}_{1,2}$ até MnO_2 (Dubois, 1963).

A substituição reversível de Mn(II) ou Mn(III) por Mn(IV) pode ser realizada através de oxidação ou redução topoquímica, sem ocasionar grande alteração na posição dos íons manganês na estrutura. A substituição provoca apenas mudança no comprimento da ligação entre Mn-O e envolve conversão de alguns O^{2-} para OH^- para manter a neutralidade estrutural (Feitknecht et al., 1960).

Wadsley & Walkey (1951) consideraram que, a valência média para os minerais supérgenos de manganês, está entre 3 e 4 e admitiram, ainda, uma variedade composicional de óxidos e óxidos hidratados. Dentre estes acha-se o mineral nsutita ($\gamma\text{-MnO}_2$), que, além de apresentar estequiometria bastante variada, possui elevada complexidade estrutural.

A nsutita, apesar de ser relativamente freqüente no meio natural e de grande interesse econômico, tem, de maneira geral, suas propriedades termodinâmicas pouco ou nada conhecidas. Esta ausência de conhecimento bloqueia importantes interpretações, pois os pesquisadores limitam-se apenas às observações de campo e aos poucos dados experimentais existentes, conduzindo-os a hipóteses inseguras e nem sempre bem fundamentadas. O presente trabalho tem como principal objetivo a determinação da energia livre de Gibbs de formação do $\gamma\text{-MnO}_2$.

Tabela II

Nome e composição química dos principais óxidos de manganês (Roy, 1981).

Nome do mineral	outros nomes	composição
Pirolusita	$\beta\text{-MnO}_2$	MnO_2
Ramsdellita	MnO_2	MnO_2
Nsutita	$\gamma\text{-MnO}_2$, ($\rho\text{-MnO}_2$)	$\text{Mn}_x^{\text{II}}\text{Mn}_{(1-x)}^{\text{IV}}\text{O}_{(2-2x)}(\text{OH})_{2x}$
Birnessita	$\delta\text{-MnO}_2$	$\text{Na}_4\text{Mn}_{14}\text{O}_{27} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
	(manganoso manganita)	$\text{Mn}_7\text{O}_{19} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Todorokita	-	$(\text{Na}, \text{Ca}, \text{K}, \text{Mn}^{2+})(\text{Mn}^{2+}, \text{Mn}^{4+}, \text{Mg})_6\text{O}_{12}$
		$3\text{H}_2\text{O}$
Criptomelana	$\alpha\text{-MnO}_2$	$\text{KMn}_8\text{O}_{16}$
Hollandita	$\alpha\text{-MnO}_2$	$\text{BaMn}_8\text{O}_{16}$
Litioforita	-	$(\text{Al}, \text{Li})\text{MnO}_2(\text{OH})_2$
Groutita	$\alpha\text{-MnOOH}$	MnOOH
Feitknechita	$\beta\text{-MnOOH}$	MnOOH
Manganita	$\gamma\text{-MnOOH}$	MnOOH
Partridgeita	$\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_9$	Mn_2O_9
Haussmannita	-	Mn_3O_4
Vernadita	$\delta\text{-MnO}_2$	$\text{MnO}_2 \cdot m(\text{R}_2\text{O}, \text{RO}, \text{R}_2\text{O}_3) \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Rancieita	-	$(\text{Ca}, \text{Mn}^{\text{II}})\text{Mn}_4\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

2. NSUTITA

O manganês é um elemento estratégico e essencial em grande número de indústrias. Cerca de 95% da produção mundial é consumida na obtenção de ferro e aço, sendo o restante aplicado em indústrias das mais diversas naturezas como, por exemplo, preparação de permanganatos, sulfatos e cloretos de manganês, fabricação de tintas, fungicidas, vidros, fertilizantes, etc (Weiss, 1977 e Rezende, 1978).

No entanto, sob o ponto de vista econômico, especialmente em indústrias de pilhas secas, é de grande interesse o óxido de manganês com estrutura desordenada, denominado nsutita ($\gamma\text{-MnO}_2$). Trata-se de um mineral não estequiométrico, contendo, em sua composição química, manganês com diferentes estados de oxidação, oxigênio e hidroxila.

Ocorrências naturais de $\gamma\text{-MnO}_2$ foram descritas, inicialmente, por Schossberger (1940) e McMurdie & Galovato (1948), sendo que o nome nsutita foi proposto por Zwicker et al. (1962) devido à abundância de $\gamma\text{-MnO}_2$ nos depósitos de manganês de Nsuta, Ghana.

2.1. ESTRUTURA

A estrutura cristalina da nsutita, bem como sua composição química, gênese, transformação e paragênese, têm sido objeto de estudo de vários pesquisadores como Dubois (1936), Glemser & Neve (1939), McMurdie (1944), Cole et al. (1947), Gatow & Glemser (1961), Bricker (1965), Giovanoli et al. (1967), Rüetschi et al. (1975), Perseil & Grandin (1978), Ostwald (1984) e Hypolito et al. (1984 e 1989) entre outros.

Wolff (1959), utilizando câmara de alta resolução, verificou que a nsutita apresenta constituição híbrida formada por microdomínios de pirolusita em matriz de ramsdellita. Em outras palavras, o intercrescimento de celas unitárias de tipos estruturais diferentes provoca desordem das estruturas normalmente regulares. No caso específico da nsutita, esta desordem consiste de matriz do tipo diásporo em celas unitárias do tipo rutilo formando microdomínios de $\beta\text{-MnO}_2$ e de MnO_2 (Giovanoli & Stähli, 1970) (Figura 1).

pirolusita ($\beta\text{-MnO}_2$)

ramsdellita (MnO_2)

Microdomínios do tipo rutilo em matriz do tipo diásporo

nsutita ($\gamma\text{-MnO}_2$)

Figura 1. Modelo da estrutura da nsutita ($\gamma\text{-MnO}_2$) (Giovanoli & Stähli, 1970).

Turner & Buseck (1983) confirmaram, também, que a estrutura da nsutita consiste num mosaico formado entre inomanganatos de cadeias simples ($\beta\text{-MnO}_2$) e duplas (MnO_2), às vezes aparecendo estratos com três octaedros de MnO_6 intercalados com cadeias simples e duplas (Figura 2).

Figura 2. Modelo representativo da estrutura do γ - MnO_2 . (Turner & Buseck, 1983).

2.2. SÍNTESE

Os parâmetros termodinâmicos, devido a sua larga aplicabilidade, são, em geral, determinados com extremo rigor. Vários são os métodos utilizados, sendo os mais comuns, os calorimétricos e aqueles que empregam produto de solubilidade.

Estudos objetivando a determinação da energia livre de Gibbs de formação só são possíveis se o material de partida for puro e é necessário, como alternativa, que os produtos sejam obtidos através de síntese.

Dubois (1936) preparou um dióxido de manganês não estequiométrico ($\text{MnO}_{1,88}$) que apresentava padrão de difração de raios X diferente do $\beta\text{-MnO}_2$. Glemser (1939) preparou um óxido similar ao de Dubois (1936) porém, por diferentes métodos: oxidação, à quente, de MnSO_4 contendo KNO_3 com $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$; oxidação, à quente, de MnSO_4 e KNO_3 com KMnO_4 e, também decomposição de HMnO_4 à 45°C . Todos estes produtos, embora apresentem graus de oxidação diferentes ($\text{MnO}_{1,76}$, $\text{MnO}_{1,84}$ e $\text{MnO}_{1,89}$), possuem padrões de difração de raios X semelhantes. Estes compostos, quando aquecidos com HNO_3 , apresentaram alteração na razão Mn-O ($\text{MnO}_{1,97}$) sem mudança estrutural. Para estes compostos, Glemser (1939) propôs o nome $\gamma\text{-MnO}_2$.

Selwood (1949), por sua vez, obteve $\gamma\text{-MnO}_2$ a partir da oxidação de uma solução sulfúrica de MnSO_4 com KMnO_4 à 60°C .

Fowler (1955) a partir de solução de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ com acetato de sódio, borbulhou gás cloro e, à 50°C , obteve, como produto final, uma mistura de γ e $\delta\text{-MnO}_2$.

Gatow & Glemser (1961) sintetizaram $\gamma\text{-MnO}_2$ por diferentes métodos: oxidação de solução ácida de MnSO_4 com $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ e oxidação de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ com KMnO_4 à $20\text{-}40^\circ\text{C}$.

Hypolito (1980) obteve nsutita submetendo Mn_3O_4 a um refluxo, em ácido nítrico 6 M, por 60 h à 100°C .

Como pode ser observado, muitos são os métodos de preparação de compostos análogos ao mineral nsutita. No entanto, para cálculo da energia livre de Gibbs de formação, tais métodos são inadequados, por impossibilitarem o acompanhamento dos parâmetros experimentais relacionados à ΔG_f° . É necessário portanto que se disponha de um método que permita a obtenção de produtos puros e que, simultaneamente, possibilite medir fatores experimentais no decorrer de sua formação.

A energia livre de Gibbs de formação da nsutita, determinada no presente trabalho, foi efetuada a partir de valores de potencial normal de óxido-redução (E°) e da energia livre de Gibbs de reação (ΔG_R°), nas condições normais de temperatura e pressão.

2.2.1. METODOLOGIA

Dado o elevado número de fatores que se interrelacionam, principalmente àqueles referentes aos processos de síntese, o estudo de obtenção de nsutita obedeceu aos rigores exigidos, sendo todos os parâmetros devidamente controlados. Os produtos sintetizados, por sua vez, foram submetidos a exames mineralógicos que consistiram, essencialmente, de difração de raios X ("Philips Eletronic Instruments" e "Jeol - JDX-7E") e microscopia eletrônica ("Hitachi - HU-12A") realizados no Laboratório de Química Inorgânica da Universidade de Berna.

Os materiais sintéticos foram analisados quimicamente por métodos microanalíticos (Tabela III) e os dados apresentados representam valores médios de duas ou três determinações. Os métodos de síntese foram repetidos várias vezes com a finalidade de se testar sua reprodutibilidade.

Tabela III

Métodos analíticos empregados na determinação dos constituintes químicos das amostras de nsutita sintéticas.

Ion	Método analítico
Mn^{4+}	volumetria
Mn^{3+}	potenciometria
Mn^{2+}	colorimetria
H_3O^+	potenciometria
Na^+	espectrofotometria de chama
H_2O^+	gravimetria
H_2O^-	gravimetria

As medidas de pH e Eh foram efetuadas em potenciômetro Metrohm - modelo EA-121, com eletrodos de vidro (E-512) e combinado de platina (EA-217), respectivamente. As leituras foram efetuadas após calibrações com tampões 4,00 e 7,00 para pH e 97 mV e 263 mV para Eh.

O banho termostatzado utilizado foi da marca Fanem - 112 e as determinações colorimétricas foram efetuadas com espectrofotômetro da Micronal - B-295II.

2.2.2. DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DE SÍNTESE

Inicialmente, foram testados vários métodos com o objetivo de se estabelecerem as diferentes condições experimentais de síntese, tais como, atividade iônica, pH, tempo de digestão, influência da utilização de bases orgânicas e inorgânicas, catalizadores de reação, etc.

Primeiramente, a partir de solução 0,14 M de $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e, pela adição de H_2SO_4 18 M, ajustou-se o pH a 0,20. O sistema foi colocado em banho termostatzado, a $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$, e a solução foi, continuamente, saturada em oxigênio gasoso. Adicionou-se, a seguir, solução 0,70 M de NaOH e leram-se os valores de pH e Eh do sistema. A experiência foi catalogada como R - 1 e seus dados experimentais são apresentados na Tabela IV.

Tabela IV

Dados experimentais de síntese de R - 1.

pH	Eh(V)	V_{OH^-} (ml)	$\Sigma \Delta t(\text{min})$
0,20	1,018	50	-
0,62	0,922	50	0,2
0,95	0,825	50	0,8
1,28	0,768	50	1,0
1,50	0,685	40	1,3
2,80	0,548	50	1,5

O sólido obtido (0,03 g) foi analisado mineralogicamente por difração de raios X (Figura 9) e microscopia eletrônica (Figura 3); obteve-se material amorfo.

Figura 3. Micrografia eletrônica do sólido obtido na experiência R - 1.

Com base nos resultados obtidos, efetuou-se nova síntese (R - 2) onde, o pH inicial foi alterado para 0,50 e o tempo de digestão aumentado. Os dados experimentais são apresentados na Tabela V.

Tabela V
Dados experimentais da síntese R - 2.

pH	Eh(V)	V _{OH⁻} (ml)	Σ Δt(min)
0,50	0,962	50	-
0,88	0,878	50	1,0
1,22	0,785	50	2,5
1,65	0,600	50	3,0
2,92	0,572	150	5,5

O diagrama de raios X (Figura 9) apresenta raias mal definidas, impossíveis de serem identificadas e as micrografias eletrônicas (Figuras 4A e B) confirmam tratar-se de produto com baixo grau de cristalinidade.

Figura 4. Micrografias eletrônicas do produto sintético R- 2.

Sintetizaram-se outros produtos, catalogados, agora, como R - 3 e R - 4, onde o pH inicial foi elevado a, aproximadamente, 0,60 e o tempo de digestão foi aumentado na tentativa de obter-se um material bem cristalizado. Os dados experimentais de síntese são apresentados nas Tabelas VI e VII.

Tabela VI

Dados experimentais da síntese R - 3.

pH	Eh(V)	V _{OH⁻} (ml)	Σ Δt(min)
0,82	0,880	50	-
1,15	0,798	50	4,0
1,30	0,755	50	8,0
2,38	0,710	50	12,0
2,40	0,708	2	26,0
2,52	0,682	3	28,5
2,55	0,678	2	29,0
2,62	0,635	2	29,5
2,70	0,612	2	30,0
2,82	0,584	5	36,5
2,98	0,572	1	37,0
3,04	0,528	1	37,5
3,18	0,495	2	38,0
3,22	0,482	1	39,0
3,40	0,420	4	40,0

Tabela VII

Dados experimentais da síntese R - 4.

pH	Eh(V)	V _{OH⁻} (ml)	Σ Δt(min)
0,80	0,884	50	-
1,10	0,795	50	2,0
1,38	0,762	50	4,0
2,70	0,678	60	6,0
3,05	0,528	10	18,0
3,20	0,480	2	26,0
3,60	0,452	3	34,0
4,05	0,438	2	40,0

As micrografias eletrônicas dos sólidos R - 3 (Figuras 5A e B) e R - 4 (Figuras 6A e B), bem como os diagramas de raios X (Figura 9), mostram mistura de manganita (γ -MnOOH) e nsutita (γ -MnO₂).

Figura 5. Micrografias eletrônicas do produto sintético R - 3.

Figura 6. Micrografias eletrônicas do produto sintético R - 4.

Efetuuou-se a experiência catalogada como R - 5 (Tabela VIII), onde os andamentos experimentais anteriores foram, a partir de então, repetidos, porém, com pH inferior a 3,00 e intervalos de adição da base prolongados (43 dias). Pretendeu-se, desta forma, a obtenção cristais melhor desenvolvidos e, portanto, mais detectáveis aos exames mineralógicos.

Tabela VIII
Dados experimentais de síntese de R - 5.

pH	Eh(V)	V _{OH} ⁻ (ml)
0,38	1,022	50
0,40	1,015	50
0,65	0,978	50
0,68	0,945	50
0,72	0,932	50
0,80	0,925	50
1,18	0,882	50
1,50	0,644	15
1,55	0,625	10
1,58	0,618	10
1,60	0,620	15
1,62	0,618	20
2,10	0,585	10
2,62	0,418	5

Nesta experiência, apesar de se ter conseguido sintetizar um produto análogo ao mineral nsutita (Figuras 7A, B , C e 9), a quantidade obtida (0,020 g) não foi suficiente para as caracterizações químicas.

Figura 7. Micrografias eletrônicas do produto sintético R - 5.

Com o objetivo de se testar a reprodutibilidade do método proposto, repetiu-se o andamento experimental anterior, catalogado, agora, como R - 6 e seus dados experimentais são apresentados na Tabela IX.

Tabela IX
Dados experimentais de síntese de R - 6.

pH	Eh(V)	V _{OH} ⁻ (ml)
0,40	1,020	50
0,58	0,996	25
0,60	0,970	50
0,65	0,962	50
0,68	0,920	50
0,70	0,918	50
0,60	0,878	50
0,95	0,850	50
1,22	0,652	65
1,25	0,658	10
1,28	0,655	10
1,32	0,650	15
1,85	0,598	20
2,52	0,422	10

A difração de raios X (Figura 9), bem como as micrografias eletrônicas (Figuras 8A, B, C e D) indicam que se obteve, também em R - 6, substância pura. Entretanto, a quantidade obtida foi, também, insuficiente (0,017 g) para as análises químicas.

Figura 8. Micrografias eletrônicas do produto sintético R - 6.

Figura 9. Diagramas de difração de raios X das amostras R- 1 a R - 6 obtidas em Câmara de Guinier (radiação Fe K_α).

Observa-se que os experimentos catalogados como R - 5 e R - 6 produziram materiais análogos ao $\gamma\text{-MnO}_2$ e indicam que, para se obter um produto puro, é necessário que o pH final seja inferior a 3,00 e o tempo de digestão, relativamente, elevado. A seguir, é descrito, com detalhes, o andamento experimental da síntese de nsutita.

2.2.3. ANDAMENTO EXPERIMENTAL DE SÍNTESE

Em bequer de 1000 ml, adicionam-se 7,50 g de sulfato de manganês monohidratado p.a. dissolvidos em 350 ml de água e, pela adição de ácido sulfúrico 18 M, ajusta-se o pH a, aproximadamente, 0,20.

O sistema é, então, colocado em banho termostatizado a $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ e a solução é mantida saturada em oxigênio gasoso.

Adiciona-se, a seguir, gota-a-gota, com constante agitação, solução 0,70 M de NaOH até que o pH atinja valor próximo de 3,00. Durante a adição da base, em intervalo de tempo pré-estabelecido, lêem-se os valores de pH e Eh do sistema.

O sólido obtido, de coloração acastanhada, é filtrado, lavado até ausência de íons sulfato, seco à 100°C. Utilizando-se este andamento experimental, foram sintetizadas três amostras (R -7 a R - 9) cujos dados experimentais, são apresentados nas Tabelas X a XII.

Os produtos sintetizados foram analisados mineralogicamente através de microscopia eletrônica (Figuras 10 a 12) e difratometria de raios X (Figura 15). A seguir, o material sintetizado, bem como a solução em equilíbrio com o sólido obtido, foram analisados quimicamente.

Tabela X
Dados experimentais da síntese R - 7.

pH	Eh(V)	V _{OH} -(ml)	$\Sigma \Delta t(\text{min})$	$1/\sqrt{\Delta t}(\text{min})$	E°(V)
0,48	0,855	100	-	-	0,861
0,72	0,825	100	105	0,098	0,860
0,98	0,795	50	1390	0,027	0,862
1,18	0,772	50	2880	0,019	0,863
1,85	0,690	50	4280	0,015	0,862
2,00	0,672	50	5640	0,013	0,862
2,05	0,665	10	5730	0,013	0,861
2,08	0,662	5	5770	0,013	0,862
2,45	0,618	5	6890	0,013	0,862
2,50	0,612	5	8040	0,011	0,863
2,62	0,598	5	9230	0,010	0,863
2,72	0,585	5	10490	0,010	0,862
2,85	0,570	2	11810	0,009	0,863
2,92	0,562	1	11840	0,009	0,863

Tabela XI
Dados experimentais de síntese de R - 8.

pH	Eh(V)	V _{OH} - (ml)	$\Sigma \Delta t$ (min)	$1/\sqrt{\Delta t}$ (min)	E° (V)
0,55	0,848	100	-	-	0,856
0,70	0,828	50	60	0,129	0,854
1,12	0,780	50	90	0,105	0,856
1,85	0,695	35	150	0,082	0,859
2,02	0,675	10	210	0,069	0,859
2,18	0,655	10	330	0,055	0,859
2,20	0,652	10	390	0,051	0,858
2,32	0,640	5	450	0,047	0,860
2,58	0,608	10	1810	0,024	0,860
2,90	0,570	2	1890	0,010	0,860
2,90	0,570	-	10470	0,010	0,860

Tabela XII
Dados experimentais de síntese de R - 9.

pH	Eh(V)	V _{OH} - (ml)	$\Sigma \Delta t$ (min)	$1/\sqrt{\Delta t}$ (min)	E° (V)
0,42	0,862	100	-	-	0,856
0,45	0,858	100	60	0,129	0,856
0,52	0,848	50	360	0,053	0,854
0,68	0,830	50	515	0,044	0,855
0,75	0,822	50	6995	0,012	0,856
1,10	0,780	50	7045	0,012	0,856
1,38	0,748	10	7105	0,012	0,858
1,42	0,742	5	7165	0,012	0,857
1,45	0,738	5	7225	0,012	0,856
2,00	0,672	15	9945	0,010	0,857
2,30	0,635	5	9230	0,010	0,856
2,42	0,622	5	9995	0,010	0,858
2,78	0,580	2	10025	0,010	0,859
2,80	0,575	1	10085	0,010	0,857

Os diagramas de raios X (Figura 15) e micrografias eletrônicas (Figuras 10 a 12) mostram que os materiais sintetizados constituem-se de nsutita pura.

Figura 10. Micrografias eletrônicas do sólido obtido no experimento R - 7.

Figura 11. Micrografias eletrônicas do sólido obtido no experimento R - 8.

Figura 12. Micrografias eletrônicas do sólido R - 9.

Hypolito & Salvador (trabalho em fase final de redação) verificaram experimentalmente que a presença de ions prata, utilizados na tentativa de substituição do cátion potássio na estrutura da criptomelana ($\alpha\text{-MnO}_2$), leva à formação de misturas de óxidos hidratados de manganês com elevação no rendimento da reação.

Antes de operar a experiência R - 10, efetuaram-se testes em que se introduziram teores variados de Ag^+ , na forma de AgNO_3 . Constatou-se, através de vários experimentos, que 1,02 mg deste ion são suficientes para catalizar a formação de $\gamma\text{-MnO}_2$. São fornecidos, a seguir (Tabela XIII), os dados experimentais de síntese de R - 10, utilizando, como catalizador, ions prata.

Tabela XIII

Dados experimentais de síntese de R - 10 utilizando Ag^+ como catalizador.

pH	Eh(V)	$V_{\text{OH}} - (\text{ml})$	$\Sigma \Delta t (\text{min})$	$1/\sqrt{\Delta t} (\text{min})$	$E^\circ (\text{V})$
0,45	0,862	50	60	0,098	0,858
0,72	0,830	50	90	0,027	0,858
0,98	0,800	50	225	0,019	0,860
1,10	0,785	50	360	0,015	0,859
1,25	0,768	50	575	0,013	0,860
1,32	0,760	50	6995	0,013	0,860
1,48	0,740	25	7045	0,013	0,860
1,55	0,732	25	7105	0,013	0,860
1,68	0,718	25	7165	0,011	0,862
1,70	0,712	25	7225	0,010	0,858
1,80	0,702	10	9945	0,010	0,860
2,10	0,668	5	9995	0,010	0,862
2,40	0,630	5	10025	0,010	0,860
3,00	0,558	1	10085	0,010	0,860

As figuras 13(A e B) e 15 referem-se, respectivamente, aos dados de microscopia eletrônica e difração de raios X e indicam que o sólido obtido neste experimento (0,1164 g) corresponde a nsutita pura.

Figura 13. Micrografias eletrônicas do sólido no experimento R - 10.

Com o objetivo de obter-se um maior rendimento da reação, tentou-se introduzir o ânion hidroxila a partir de uma base orgânica (hidróxido de tetrabutylamônio). O experimento foi catalogado como R - 11 e seus dados experimentais são apresentados na Tabela XIV.

Tabela XIV

Dados experimentais de síntese de R - 11 utilizando hidróxido de tetrabutilamônio.

pH	Eh(V)	V _{OH} (ml)	$\Sigma \Delta t$ (min)	$1/\sqrt{\Delta t}$ (min)	E°(V)
0,22	0,888	2	-	-	0,856
0,22	0,888	2	30	0,183	0,856
1,12	0,780	2	130	0,088	0,858
1,24	0,765	4	230	0,066	0,857
1,30	0,758	6	8600	0,011	0,858
1,30	0,758	-	8620	0,011	0,858
1,35	0,750	14	8650	0,011	0,856
1,58	0,722	5	8665	0,011	0,856
1,58	0,720	5	8600	0,011	0,856
1,72	0,708	10	11090	0,009	0,859

Os dados mineralógicos de difração de raios X (Figura 15) e microscopia eletrônica (Figuras 14A e B) indicam que o material sintetizado (0,0383 g) , com a utilização de base orgânica, é formado por nsutita pura.

Figura 14. Micrografias eletrônicas do sólido R - 11.

Figura 15. Diagramas de difração de raios X dos materiais sintetizados nas experiências R - 7 a R - 11 com raios características de nsutita obtidas em Câmara de Guinier (radiação Fe K_α).

O desenvolvimento destes processos de síntese de $\gamma\text{-MnO}_2$ se deveu à busca de métodos que, além de fornecerem produtos puros, propiciassem a determinação de constantes termodinâmicas.

A síntese de $\gamma\text{-MnO}_2$, a partir de solução contendo Mn^{2+} em meio ácido e oxigênio gasoso, foi possível pela adição lenta de base em pH inferior a 3,00. O maior rendimento da reação foi obtido quando se utilizou, como catalizador, íons prata.

Obteve-se êxito, também, apesar de baixo rendimento, quando se substituiu a base inorgânica por hidróxido de tetrabutilamônio.

Este novo método permite que se obtenham os parâmetros experimentais durante a formação do mineral e, desta forma, a partir de cálculos do potencial normal de óxido-redução, se determine o valor da energia livre de Gibbs de formação.

3. DETERMINAÇÃO DA ENERGIA LIVRE DE GIBBS DE FORMAÇÃO DE γ -MnO₂

A determinação experimental da energia livre de Gibbs de formação de minerais é usualmente efetuada através de dissoluções com força iônica variada. Para óxidos não estequiométricos de manganês, no entanto, é conveniente utilizar potenciais normais de óxido-redução, determinados matematicamente associando os dados analíticos, do sólido e da solução, aos dados experimentais de pH e Eh lidos durante a síntese.

3.1. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA

As amostras catalogadas de R - 7 à R - 11 foram analisadas quimicamente e seus valores, normalizados à 100%, são fornecidos na Tabela XV.

Tabela XV

Resultados analíticos das amostras de nsutita (R - 7 a R - 11).

Amostra	%MnO ₂	%MnOOH	%H ₂ O ⁺	%H ₂ O ⁻
R - 7	84,08	6,93	6,79	2,20
R - 8	83,48	5,48	5,31	5,73
R - 9	76,72	7,79	8,41	7,08
R - 10	87,10	4,09	4,02	4,79
R - 11	69,21	10,54	11,27	8,98

Os teores dos íons em solução em equilíbrio com o sólido, determinados em ppm, foram transformados em valores de atividade e acham-se na Tabela XVI.

Tabela XVI

Resultado analítico dos íons em solução em equilíbrio com os minerais sintetizados.

Amostra	[Na ⁺](ppm)	[Mn ²⁺](ppm)	a _{H⁺}	a _{Na⁺}	a _{Mn²⁺}
R - 7	5 868,46	3 960,53	1,20x10 ⁻⁹	1,87x10 ⁻¹	2,11x10 ⁻²
R - 8	2 459,30	2 325,30	1,00x10 ⁻⁹	7,90x10 ⁻²	1,23x10 ⁻²
R - 9	3 189,84	2 450,28	1,66x10 ⁻⁹	1,02x10 ⁻¹	1,28x10 ⁻²
R - 10	6 558,40	2 294,13	1,26x10 ⁻⁹	2,08x10 ⁻¹	1,19x10 ⁻²
R - 11	-	2 583,50	1,91x10 ⁻²	-	1,34x10 ⁻²

3.2. COMPOSIÇÃO QUÍMICA

Sorem & Cameron (1960) e Zwicker *et al.* (1962), desconhecendo os defeitos e complicações estruturais existentes no γ -MnO₂, introduziram, erroneamente, o termo "manganooan-nsutite" (nsutite-Mn²⁺). As fórmulas químicas propostas por estes pesquisadores são, respectivamente, Mn^{II}Mn^{III}Mn^{IV}(O,OH)₂ e Mn^{II}_xMn^{IV}_{1-x}O_{2-2x}(OH)_{2x} onde x varia de 0,06 à 0,07.

Giovanoli & Leuenberger (1969) observaram que tanto a redução de γ -MnO₂ como a oxidação de α -MnOOH, apresentam descontinuidade estrutural e concluíram que, tal distorção nos poliedros de coordenação, deve-se, na realidade, à presença de Mn(III) na estrutura do mineral (Figura 16).

Figura 16. Grau de deformação observado nos octaedros de MnO_6 durante a redução de $\gamma\text{-MnO}_2$ para $\alpha\text{-MnOOH}$ e posterior reação (Giovanoli & Leuenberger, 1969).

A constatação de efeito Jahn-Teller na estrutura do $\gamma\text{-MnO}_2$ indica a presença definitiva de Mn(III) e não Mn(II) . Desta forma é necessário, então, que se deduza estequiometricamente a nova fórmula química para nsutita, que passa a ser:

Considerando a estequiometria acima e associando-a aos resultados analíticos obtidos, têm-se na Tabela XVII as fórmulas químicas dos produtos sintetizados.

Tabela XVII

Fórmulas químicas das amostras sintéticas de nsutita.

Amostra	Fórmula química
R - 7	$\text{Mn}_{0,08}^{\text{III}} \text{Mn}_{0,92}^{\text{IV}} \text{O}_{1,92} (\text{OH})_{0,08} 0,30 \text{H}_2\text{O}$
R - 8	$\text{Mn}_{0,06}^{\text{III}} \text{Mn}_{0,94}^{\text{IV}} \text{O}_{1,94} (\text{OH})_{0,06} 0,23 \text{H}_2\text{O}$
R - 9	$\text{Mn}_{0,09}^{\text{III}} \text{Mn}_{0,91}^{\text{IV}} \text{O}_{1,91} (\text{OH})_{0,09} 0,38 \text{H}_2\text{O}$
R - 10	$\text{Mn}_{0,04}^{\text{III}} \text{Mn}_{0,96}^{\text{IV}} \text{O}_{1,96} (\text{OH})_{0,04} 0,18 \text{H}_2\text{O}$
R - 11	$\text{Mn}_{0,19}^{\text{III}} \text{Mn}_{0,87}^{\text{IV}} \text{O}_{1,87} (\text{OH})_{0,19} 0,50 \text{H}_2\text{O}$

Projetando em diagrama triangular os conteúdos atômicos das amostras sintéticas de nsutita, constatou-se que há uma correlação linear entre Mn(III), Mn(IV) e H_2O (Figura 17).

Figura 17. Projeção dos conteúdos atômicos de Mn(III), Mn(IV) e H_2O das amostras sintéticas de nsutita.

A linearidade existente está associada à descontinuidade presente na nsutita, uma vez que o teor de Mn(III) é proporcional ao grau de deformação (efeito Jahn-Teller) e, conseqüentemente, maior quantidade de H₂O estará inserida no retículo cristalino do mineral.

3.3. CÁLCULO DOS POTENCIAIS NORMAIS DE ÓXIDO-REDUÇÃO

Dada uma reação de óxido-redução, como a de síntese de γ -MnO₂ a partir de Mn²⁺, tem-se:

Conhecendo a reação geral e a estequiometria do material sintetizado (Tabela XVII), podem ser escritas as equações de síntese para cada nsutita (Tabela XVIII).

Tabela XVIII
Equações de síntese de γ -MnO₂.

R - 7

R - 8

R - 9

R - 10

R - 11

A equação de Nernst permite que se relacione o potencial normal da reação (Eh), o potencial normal de óxido-redução (E°) e as atividades dos íons envolvidos no equilíbrio.

$$E_h = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[a_{ox}]}{[a_{red}]}$$

E_h = potencial de óxido-redução (V)

E° = potencial normal de óxido-redução (V)

R = constante universal dos gases (8,314 J.K⁻¹mol⁻¹)

T = temperatura (298,2 K)

ln = logarítmo em base "e"

n = número de elétrons envolvidos na reação

F = constante de Faraday (96,485 kJ.V⁻¹mol⁻¹)

a_{ox} = atividade iônica da forma oxidada

a_{red} = atividade iônica da forma reduzida

As equações que permitem o cálculo do potencial normal de óxido-redução dos minerais sintetizados, acham-se na Tabela XIX.

Tabela XIX

Equações dos potenciais normais de óxido-redução de síntese de γ-MnO₂.

R - 7	$E^\circ = E_h + 0,121\text{pH} + 3,08 \times 10^{-2} \log a_{\text{Mn}^{2+}}$
R - 8	$E^\circ = E_h + 0,120\text{pH} + 3,05 \times 10^{-2} \log a_{\text{Mn}^{2+}}$
R - 9	$E^\circ = E_h + 0,121\text{pH} + 3,01 \times 10^{-2} \log a_{\text{Mn}^{2+}}$
R - 10	$E^\circ = E_h + 0,120\text{pH} + 3,02 \times 10^{-2} \log a_{\text{Mn}^{2+}}$
R - 11	$E^\circ = E_h + 0,122\text{pH} + 3,17 \times 10^{-2} \log a_{\text{Mn}^{2+}}$

As equações da Tabela XIX, possibilitam o cálculo do valor de E° para cada par pH-Eh de síntese. Estes valores projetados em função do inverso da raiz quadrada do tempo (Figura 18) permitem determinar, por extrapolação, o valor do potencial normal de óxido-redução do sólido obtido (Tabela XX).

Figura 18. Projeção dos valores de E° em função do inverso da raiz quadrada do tempo.

Tabela XX

Potencial normal de óxido-redução do γ -MnO₂ sintetizado.

	E°(V)
R - 7	0,863
R - 8	0,860
R - 9	0,857
R - 10	0,861
R - 11	0,858

3.4. CÁLCULO DA ENERGIA LIVRE DE GIBBS DE FORMAÇÃO

A energia livre de Gibbs de reação é dada pela equação:

$$\Delta G_R^\circ = n E^\circ F$$

 ΔG_R° = energia livre de Gibbs de reação (kJ.mol⁻¹) n = número de elétrons envolvidos na reação E° = potencial normal de óxido-redução (V) F = constante de Faraday (96,485 kJ.V⁻¹mol⁻¹)

Conhecendo o valor de E° , bem como a quantidade de elétrons envolvidos na reação, pode-se determinar o valor da energia livre de Gibbs de reação para síntese das amostras de nsutita (Tabela XXI).

Tabela XXI

Energia livre de Gibbs de reação do γ -MnO₂ sintetizado.

	ΔG_R° (kJ.mol ⁻¹)
R - 7	159,872 ± 1,89
R - 8	160,976 ± 1,88
R - 9	157,933 ± 1,89
R - 10	162,824 ± 1,89
R - 11	154,806 ± 1,87

O valor da energia livre de Gibbs de formação é determinado, associando o valor de ΔG_R° calculado para cada sólido sintetizado, aos valores de ΔG_f° dos componentes envolvidos na reação de síntese (Tabela XXIII).

Como visto anteriormente, a reação de síntese de nsutita é:

$$\Delta G_R^\circ = \sum \Delta G_{f,\text{produtos}}^\circ - \sum \Delta G_{f,\text{reagentes}}^\circ$$

$$\Delta G_{f,\text{nsutita}}^\circ = \Delta G_R^\circ + [\Delta G_{f,\text{Mn}}^{2+} + (2+z) \Delta G_{f,\text{H}_2\text{O}}^\circ]$$

Na Tabela XXII acham-se os valores das energias livres de Gibbs de formação das amostras sintetizadas de nsutita.

Tabela XXII

Energia livre de Gibbs de formação das amostras sintéticas de nsutita.

	$-\Delta G_{f,298}^\circ (\text{kJmol}^{-1})$
R - 7	613,552 $\pm$ 6,46
R - 8	595,848 $\pm$ 6,45
R - 9	634,463 $\pm$ 6,46
R - 10	582,143 $\pm$ 6,46
R - 11	666,047 $\pm$ 6,44

As projeções de $\Delta G_f^\circ = f(n_{\text{Mn}^{\text{III}}})$ (Figura 19) e $\Delta G_f^\circ = f(n_{\text{Mn}^{\text{IV}}})$ (Figura 20) indicam que a energia livre de Gibbs de formação é função linear do conteúdo atômico de Mn(III) e Mn(IV).

Figura 19. Projeção da energia livre de Gibbs de formação das amostras sintetizadas de nsutita em função do conteúdo atômico de Mn(III).

Figura 20. Projeção da energia livre de Gibbs de formação das amostras sintetizadas de nsutita em função do conteúdo atômico de Mn(IV).

As curvas das Figuras 19 e 20 apresentam coeficientes de correlação aproximadamente unitários e podem ser expressas segundo as equações:

$$\Delta G_{f,298,nsutita}^{\circ} = - 966,152 n_{Mn(III)} - 541,118 \text{ (kJmol}^{-1}\text{)}$$

$$\Delta G_{f,298,nsutita}^{\circ} = 966,152 n_{Mn(IV)} - 1507,270 \text{ (kJmol}^{-1}\text{)}$$

A fórmula química para uma nsutita idealizada, isenta de Mn(III) e contendo o teor máximo de Mn(IV), é determinada a partir da Figura 17, como sendo $MnO_2 \cdot 0,02 H_2O$ e apresenta $\Delta G_{f,298}^{\circ} = - 541,118 \text{ kJmol}^{-1}$. Procedimento análogo pode ser efetuado para uma nsutita contendo o máximo em Mn(III) onde se tem $\Delta G_{f,298}^{\circ} = - 666,047 \text{ kJmol}^{-1}$.

O valor da energia livre de Gibbs de formação para nsutita idealizada permite o estudo, através de diagramas de equilíbrio $Eh = f(pH)$, da gênese desse óxido, assim como sua paragénesese com outros minerais de manganês.

4. GÊNESE E PARAGÊNESE DA NSUTITA COM ALGUNS MINERAIS DE MANGANÊS

Os íons bivalentes de manganês, liberados dos minerais primários, são transportados em solução aquosa sob a forma de íons complexos, ou são oxidados, precipitando localmente.

Os mecanismos propostos para explicar a formação de óxidos secundários de manganês e de minerais coexistentes, estão relacionados a processos de oxidação que ocorrem, essencialmente, devido a ação de microorganismos (Hem, 1963) e a quantidade de oxigênio dissolvido em águas de percolação ou sob a forma gasosa.

O número de espécies de óxidos e óxidos hidratados de manganês que ocorrem no meio natural é bastante elevado (Dubois, 1963). Entretanto, mais comumente, no meio supérgeno, ocorre uma quantidade relativamente restrita de minerais como pirolusita, nsutita, criptomelana, manganita, birnessita e litioforita.

O estudo da gênese de jazidas manganíferas indica que esses minerais formam-se em condições específicas de pH e Eh, que pode ser observado através de diagramas de equilíbrio.

Os diagramas de estabilidade, construídos a partir da energia livre de Gibbs de formação dos minerais associados à nsutita, permitem estabelecer tendências de coexistência entre os minerais. Na Tabela XXIII encontram-se os valores de $\Delta G_{f,298}^{\circ}$ utilizadas na construção desses diagrama

Tabela XXIII

Energia livre de Gibbs de formação das substâncias utilizadas na construção de diagramas pH-Eh.

Espécie	- $\Delta G_{f,298}^{\circ}$ (kJ mol ⁻¹)	Referência
H ₂ O (l)	237,141	Robie et al., 1978
Mn ²⁺ (aq)	228,000	Wagman et al., 1969
[MnOOH] ⁺ (aq)	404,300	Perrin, 1962
[HMnO ₂] ⁻ (aq)	505,846	Latimer, 1952
Mn(OH) ₂ (s)	616,303	Morgan, 1967
γ-MnOOH (s)	557,309	Bricker, 1965
β-MnO ₂ (s)	465,139	Wagman et al., 1969
Mn ₃ O ₄ (s)	1282,773	Otto, 1964
α-MnO ₂ (s) (mínimo de K ⁺)	4022,916	Hypolito et al., 1989
α-MnO ₂ (s) (máximo de K ⁺)	3965,930	Hypolito et al., 1989
γ-MnO ₂ (s) (ideal)	541,118	este trabalho
γ-MnO ₂ (s) (máximo de Mn ³⁺)	666,047	este trabalho

O campo de estabilidade de alguns minerais que se associam à nsutita é ilustrado na Figura 21.

Figura 21. Diagrama de estabilidade de alguns compostos de manganês.

Os limites entre as espécies dissolvidas e nos estados sólidos foram calculados para $a_{\text{Mn}^{2+}} = 0,01 \text{ mg/l.}$

Os valores de energia livre de Gibbs de formação da nsutita determinados neste trabalho permitem verificar o campo de estabilidade deste mineral, associado a outros óxidos manganésiferos, através da construção de diagramas pH-Eh (Figura 22).

Figura 22. Campos de estabilidade de alguns minerais manganésíferos que podem ocorrer associados à nsutita.

Os íons Mn(II) em solução podem, com elevação de Eh, precipitar, formando, inicialmente, nsutita com baixo grau de oxidação, que pode evoluir para graus maiores e, a seguir, poderá originar pirolusita. Se o meio contiver íons potássio, ocorrerá a formação de criptomelana, a partir de Mn(II) ou da nsutita neoformada. Por outro lado, com meio fortemente alcalino, por exemplo água associada a carbonatos, tem-se a possibilidade de formação de $[\text{MnOH}]^+$ ou pirocroíta, que podem evoluir para haussmannita. Esta, por sua vez, com elevação do Eh, pode transformar-se em nsutita, manganita ou pirolusita.

A seguir tem-se, de maneira esquemática, o caminho de transformação de nsutita, bem como dos principais minerais de manganês supérgenos a ela associados (Figura 23).

Figura 23. Esquema de transformações e paragéneses dos principais minerais supérgenos de manganês.

5. CONCLUSÕES

O desenvolvimento de novos processos de síntese de nsutita, deste trabalho, se deveu à busca de métodos que, além de fornecerem produtos puros, propiciassem a determinação de constantes termodinâmicas.

A síntese de $\gamma\text{-MnO}_2$, a partir de solução sulfúrica, contendo Mn^{2+} e oxigênio gasoso, é possível pela lenta adição de base em pH inferior a 3,00, uma vez que, acima deste valor, obtém-se uma mistura de óxidos hidratados. O rendimento da reação pode ser aumentado utilizando, como catalizador, íons prata.

Este método possibilitou, através de medidas de parâmetros termodinâmicos experimentais, o cálculo do potencial normal de óxido redução e, desta forma, a determinação da energia livre de Gibbs de formação das amostras de nsutita sintéticas.

Os resultados obtidos para $\Delta G_{f,298,\text{nsutita}}^\circ$ indicam que este parâmetro termodinâmico é função linear do conteúdo atômico de Mn(III) e Mn(IV) existente no mineral, e pode ser expresso segundo as equações:

$$\Delta G_{f,298,\text{nsutita}}^\circ = - 966,152 n_{\text{Mn(III)}} - 541,118 \text{ (kJmol}^{-1}\text{)}$$

$$\Delta G_{f,298,\text{nsutita}}^\circ = 966,152 n_{\text{Mn(IV)}} - 1,507,270 \text{ (kJmol}^{-1}\text{)}$$

A correlação existente entre os teores de Mn(III), Mn(IV) e H_2O das amostras de nsutita sintetizadas permitem que se determine a composição química de uma nsutita ideal ($\text{MnO}_{2,0,02} \text{H}_2\text{O}$) e, desta forma, seu $\Delta G_{f,298}^\circ$ correspondente ($- 541,118 \text{ kJmol}^{-1}$).

O caminho de reação de nsutita, e dos principais minerais supérgenos de manganês a ela associados, pode ser representado através da energia livre de Gibbs de reação, conforme quadro a seguir (Figura 24).

Figura 24. Caminho de reação dos principais minerais supérgenos de manganês.

PS: foram os sinais (+ ou -) dos valores de $(\Delta G)_R^\circ$

6. AGRADECIMENTOS

A realização deste trabalho foi possível graças a concessão de recursos por parte do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq - processo n.º 303 206/87-0/GL/FV.

A autora deseja destacar e agradecer imensamente o Prof. Dr. Raphael Hypolito, por sua dedicada orientação, estímulo, sugestões e críticas.

Ao Prof. Dr. Rudolf Giovanoli, da Universidade de Berna, pela sua preciosa colaboração na obtenção e interpretação de microscopias eletrônicas e difrações de raios X, os mais sinceros agradecimentos.

Ao Prof. Dr. José Vicente Valarelli, por suas sugestões e críticas, os mais sinceros agradecimentos.

A autora deseja igualmente externar sua gratidão à química e amiga Sandra Andrade, cujos auxílios foram de grande valia.

Especiais agradecimentos aos técnicos-químicos Manoel Balbino, Ricardo Silva Cardenete e Marinês Lopes da Silva que muito contribuíram na parte experimental deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Daniel Atencio, os mais sinceros agradecimentos, por sua preciosa colaboração tanto na digitação como na revisão dos textos.

Os agradecimentos são extensivos a João Batista de Sousa, Paulo Ernesto Mori, Flavio Machado de Souza Carvalho, Itacy Kroehne, Mario Mansur Melhem, Vagner Maringolo e José Maria Azevedo Sobrinho que, de uma maneira ou de outra, prestigiaram a elaboração deste trabalho.

Ao Sr. Dalton Machado da Silva e equipe gráfica pelo trabalho de encadernação.

Especiais agradecimentos a Sandra Regina Netto, Pedro Paulo Netto e Ricardo Tadeu Netto, pelo incentivo, carinho e preciosa ajuda financeira.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Ahrens, L.H. (1952) - Use of ionization potentials I. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 2, 155-169.
- Bricker, O.P. (1965) - Some stability relations in the system $\text{Mn-O}_2\text{-H}_2\text{O}$ at 25°C and one atmosphere total pressure. *Am. Mineral.*, 50, 1296-1354.
- Cole, W.F., Wadsley, A.D. & Walkley, A. (1947) - An X-ray diffraction study of manganese dioxide. *Electrochem. Soc.*, 92, 133-158.
- Dubois, P. (1936) - Contribution a l'étude des oxydes du manganese. *Ann. Chim.*, 5, 411-482.
- Feitknecht W., Oswald, H.R. & Feitknecht-Steimann, V. (1960) - Über die topochemische einphasige reduktion von $\gamma\text{-MnO}_2$. *Helv. Chim. Acta.*, 43, 1947-1950.
- Fowler, G. (1965) - Commercial sodium hypochlorite as an analytical reagent. *The School Science Review*, 36, p. 417.
- Gatow, G., & Glemser, O. (1961) - Darstellung und eigenschaften von brausteinen. II. Die γ - und η -gruppe der braunsteine. *Z. anorg. allg. Chemie.*, 309, 20-36.
- Giovanoli, R., Maurer, R. & Feitknecht, W. (1967) - Zur struktur des $\gamma\text{-MnO}_2$. *Helv. Chim. Acta.*, 50, 1072-1080.
- Giovanoli, R. & Leuenberger, U. (1969) - Über die oxydation von manganoxidhydroxid. *Helv. Chim. Acta.*, 8, 2333-2347.
- Giovanoli, R. & Stähli, E. (1970) - Oxide und oxidhydroxide des drei- und vierwertigen mangans. *Chimia*, 24, 49-61.
- Glemser, O. (1939) - Ueber eine neue modifikation des manganandoxids ber deutsche. *Chem. Ges.*, 72, 1879-1881.
- Glemser, O. & Neve, (1939) - Modifikation des mangandioxyds ber deutsche. *Z. anorg. allg. Chem.*, 262, 61-68.
- Gmelin, L. (1973) - Gmelins Handbuch der anorganischen chemie (Mangan, Teil C 1). *Chemie*, Weinheim, 56, 423 p.
- Hem, J.D. (1963) - Chemical equilibria and rates of manganese oxidation. *Water-Supply Paper 1667-A.*, U. S. Geol. Surv., 1-64.

- Hem, J.D. (1964) - Deposition and solution of manganese oxides. Chemistry of manganese in natural waters. *Water-Supply Paper 1667-B*, U. S. Geol. Surv., 1-40.
- Hem, J.D. & Lind, G.J. (1983) - Non-equilibrium models for predicting forms of precipitated manganese oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47(11), 2037-2046.
- Hypolito, R. (1980) - Criptomelana - síntese e estabilidade. Tese de Livre-Docência, IGUSP, 160 p.
- Hypolito, R., Valarelli, J.V., Giovanoli, R. & Netto, S.M. (1984) - Gibbs free energy of formation of synthetic cryptomelane. *Chimia*, 38(12), 427-429.
- Hypolito, R., Giovanoli, R., Valarelli, J.V. & Netto, S.M. (1989) - Nouvelles données d'enthalpie libre de formation ($\Delta G_{f,298}^{\circ}$) des cryptomélanes synthétiques: conséquences paragenétiques. *Sci. Geol., Bull.*, 42(1), 55-62.
- Latimer, W.M. (1952) - Oxidation potentials. 2^a Ed., New York, Prentice-Hall, 392 p.
- McMurdie, H.F. (1944) - Microscopic and diffraction studies on dry cells and their raw materials. *Trans. Electrochem. Soc.*, 86, 313-326.
- McMurdie, H.F. & Golovato, E. (1948) - Study of the modifications of manganese dioxide. *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 41, 589-600.
- Morgan, J.J. & Stumm W. (1964) - Colloid-chemical properties of manganese dioxide. *J. Colloid Sci.*, 19, 347-359.
- Morgan, J. J. & Stumm, W. (1965) - The role of multivalent metal oxides in limnological transformations as exemplified by iron and manganese. *Proc. Second Int. Pollution Research Conference*, Tokyo 1964. Pergamon Press., 103-123.
- Morgan, J.J. (1967) - Chemical equilibria and kinetic properties of manganese in natural waters. In *Principles and applications of water chemistry* (editors S. D. Faust & J. V. Hunter), John Wiley, 561-624.
- Ostwald, J. (1984) - Some observations on the genesis of nsutite. *N. Jb. Miner.*, H-9, 385-392.

- Otto, E. M. (1964) - Equilibrium pressures of oxygen over Mn_2O_3 - Mn_3O_4 at various temperatures. *J. Electrochem. Soc.*, V(III), 88-92.
- Perrin, D.D. (1962) - The hydrolysis of manganese (II) ion. *J. Chem. Soc.*, p. 2197
- Persell, E.A. & Grandin, G. (1978) - Evolution minéralogique du manganèse dans trois gisements d'Afrique de l'Oest: Mokta, Tambao, Nsuta. *Mineral. Deposita* (Berl), 13, 295-311.
- Robie, R.A., Hemingway, B.S. & Fisher, J.R. (1978) - Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298,15 K and 1 bar (10^5 Pascals) pressure at higher temperatures. *U. S. Geol. Survey Bull.*, 1452, 456 p.
- Ross, S.J.(Jr), Franzmeier, D.P. & Roth, G.B. (1976) - Mineralogy and chemistry of manganese oxides in some Indiana soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 40, 137-143.
- Roy, S (1981) - Manganese deposits. Academic Press. Inc. Ltd (London), 10-13.
- Rüetschi, P. & Giovanoli, R. (1975) - The electrochemistry of γ - MnO_2 . Symposium on manganese dioxide (Cleveland, Ohio). *Electrochem. Soc.*, I, 7p.
- Schossberger, F (1940) - X-ray examinations of natural and synthetic manganese dioxide. *Batterien*, 9, 17-20 (Abstract in Chem. Abstracts, 37, 1316-1943).
- Selwood, P.W. (1948) - Valence inductivity. *J. Am. Chem. Soc.* 70, 883.
- Shannon & Prewitt (1969) - Effective ionic radii in oxides and fluorides. *Acta. Cryst. B* 25, 925-946..
- Sorem, R.K. & Cameron, E.N. (1960) - Manganese oxides and associated minerals of the nsutite manganese deposits, Ghana, West Africa. *Econ. Geol.*, 55, 278-310.
- Stumm, W & Giovanoli, R. (1976) - On the nature of particulate manganese in simulated lake waters. *Chimia* 30(9), 423-425.
- Turekian, K.K. & Wedepohl, K.H. (1964) - Distribution of elements in some major units of the earth's crust. *Geol.Soc. Am. Bull.*, 72, p. 186.

- Turner, S. & Buseck, P.R. (1983) - Defects in nsutite ($\gamma\text{-MnO}_2$) and dry-cell battery efficiency. *Nature*, 304, 143-146.
- Wadsley, A.D. & Walkley, A. (1951) - The structure and reactivity of the oxides of manganese. *Rev. Pure Appl. Chem.*, 1, 203-213.
- Wagman, D.D., Evans, W.H., Parker, V.B., Halow, I., Bailey, S.M. & Schumm, R.H. (1969) - Selected values of chemical thermodynamic properties. *Nat. Bur. Stand., Tech. Note* 270(4), 141 p.
- Weiss, S.A. (1977) - Manganese: the other uses. Metal Bulletin Books Ltd. 360 p.
- White, D.E., Hem, J.D. & Waring, G.A. (1963) - Chemical composition of subsurface waters. *U. S. Geol. Surv. Prof. Pap.*, 440-F.
- Wolff, P.M.(1959) - Interpretation of some $\gamma\text{-MnO}_2$ diffraction patterns. *Acta. Cryst.*, 12, 341-345.
- Zwicker, W.K., Groeneveld, M. & Jaffe, H.W. (1962) - Nsutite - a widespread manganese dioxide mineral. *Am. Mineral.*, 47, 246-266.