UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

CRIPTOMELANA - SÍNTESE E ESTABILIDADE

RAPHAEL HYPOLITO

Tese apresentada ao concurso de Livre-Docência
na Área de Petrologia das Rochas Igneas do
Departamento de Mineralogia e Petrologia do
Instituto de Geociências da Universidade de São
Paulo.

DEDALUS - Acervo - IGC

30900005067

SÃO PAULO
1980

INDICE GERAL

1. RESUMO	1
2. INTRODUÇÃO	3
3. ALGUMAS PROPRIEDADES DO MANGANÊS E SEUS MINERAIS	5
3.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS	5
3.2. MANGANÊS COMO ELEMENTO QUÍMICO	6
3.3. CRIPTOMELANA	8
3.3.1. INTRODUÇÃO	8
3.3.2. FÓRMULA QUÍMICA	9
3.3.3. ESTRUTURA	12
4. APARELHAGEM E TÉCNICAS UTILIZADAS	14

PRIMEIRA PARTE

5. SÍNTESE DE CRIPTOMELANA	16
5.1. GENERALIDADES	16
5.2. DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DE SÍNTESES	18
5.2.1. REAGENTES	18
5.2.2. TEMPERATURA	19
5.2.3. TEMPO DE DIGESTÃO	20
5.2.3.1. REDUÇÃO COM HIDROGÊNIO NO ESTADO NASCENTE	20
5.2.3.2. REDUÇÃO COM ÁCIDO CLORÍDRICO	25

5.2.4. VARIAÇÃO DOS TEORES DE REAGENTES	29
5.2.4.1. SOLUÇÃO NUTRIENTE CONTENDO EXCES <u>S</u> SO DE ÍONS ZINCO	29
5.2.4.2. SOLUÇÃO NUTRIENTE COM EXCESSO DE ÍONS POTÁSSIO	30
5.3. SÍNTESE DE CRIPTOMELANA A 250°C PELA OXIDAÇÃO DE Mn^{2+} COM OXIGÊNIO EM PRESENÇA DE K^+	31
5.4. ESTABILIDADE DAS CRIPTOMELANAS SINTÉTICAS EM MEIO ÁCIDO	35
5.5. OBTENÇÃO DE CRIPTOMELANA A PARTIR DE OUTROS MINERAIS SINTÉTICOS DE MANGANÊS	38
5.5.1. PREPARAÇÃO DE CRIPTOMELANA A PARTIR DE NSUTITA ($\gamma-MnO_2$) SINTÉTICA	40
5.5.2. TENTATIVAS DE OBTENÇÃO DE CRIPTOMELANA A PARTIR DE MANGANITA SINTÉTICA	49
5.5.3. TENTATIVAS DE PREPARAÇÃO DE CRIPTOMEL <u>A</u> NA PARTINDO DE HAUSMANITA SINTÉTICA	53
5.6. DISCUSSÃO E CONCLUSÕES DA PRIMEIRA PARTE	57

S E G U N D A P A R T E

6. DETERMINAÇÃO DA ENERGIA LIVRE DE FORMAÇÃO DA CRIPTO <u>M</u> MELANA	64
6.1. INTRODUÇÃO	64
6.2. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE UMA CRIPTOMELANA PARA ESTUDOS TERMODINÂMICOS	65

6.2.1. SÍNTESE	66
6.2.2. CARACTERIZAÇÃO	66
6.2.2.1. ANÁLISES QUÍMICAS	66
6.2.2.2. CÁLCULO DO CONTEÚDO ATÔMICO DA CELA UNITÁRIA	67
6.2.2.3. GRAU DE OXIDAÇÃO	68
6.2.2.4. CONTEÚDO IÔNICO DE POTÁSSIO NA CELA	68
6.2.2.5. ESTUDOS MINERALÓGICOS	69
6.2.2.6. ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS	71
6.2.2.7. SUPERFÍCIE ESPECÍFICA	75
6.2.2.8. DENSIDADE	76
6.3. MÉTODOS UTILIZADOS PARA A DETERMINAÇÃO DE ENERGIA LIVRE DE FORMAÇÃO (ΔG_f^0) DE CRIPTOME- LANAS	77
6.4. DETERMINAÇÃO DE ΔG_f^0 DA CRIPTOMELANA R-1-G PELA SOLUBILIDADE EM PRESENÇA DE ELETRÓLITOS	77
6.4.1. ANDAMENTOS EXPERIMENTAIS	78
6.4.2. DADOS E CÁLCULOS	79
6.5. DETERMINAÇÃO DA ENERGIA LIVRE DE FORMAÇÃO DE DUAS CRIPTOMELANAS SINTÉTICAS COM CARACTERÍSTI- CAS SEMELHANTES ÀS NATURAIS	89
6.5.1. ENERGIA LIVRE DE FORMAÇÃO DAS CRIPTOME- LANAS SINTÉTICAS R-1-H e R-1-I.	92
6.6. DETERMINAÇÃO DE ΔG_f^0 DE CRIPTOMELANAS SINTÉTI- CAS COM COMPOSIÇÕES VARIADAS	96

6.6.1. DETERMINAÇÃO DA ENERGIA LIVRE DE FORMAÇÃO DE UMA CRIPTOMELANA SINTÉTICA CONTENDO ZINCO	96
6.6.2. ENERGIA LIVRE DE FORMAÇÃO DE CRIPTOMELANA SINTÉTICA COM ELEVADO TEOR DE ÍONS POTÁSSIO	99
6.6.3. ENERGIA LIVRE DE FORMAÇÃO DE CRIPTOMELANAS CONTENDO BAIXOS TEORES DE MANGANÊS (II)	102
6.7. DETERMINAÇÃO DE ΔG_f^0 DE CRIPTOMELANAS NATURAIS	105
6.8. CORRELAÇÕES ENTRE OS VALORES DAS ENERGIAS LIVRES DE FORMAÇÃO DE CRIPTOMELANAS	109
6.9. DETERMINAÇÃO DA ENERGIA LIVRE DE FORMAÇÃO DE CRIPTOMELANAS ATRAVÉS DE POTENCIAIS DE ÓXIDO-REDUÇÃO	112
6.10. DISCUSSÃO E CONCLUSÕES DA SEGUNDA PARTE	120

T E R C E I R A   P A R T E

7. ESTUDO DA PARAGÊNESE DE CRIPTOMELANA COM ALGUNS MINERAIS DE MANGANÊS	122
7.1. INTRODUÇÃO	122
7.2. DIAGRAMAS DE EQUILÍBRIO	124
7.3. DISCUSSÃO E CONCLUSÕES DA TERCEIRA PARTE	139
8. CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS	141

9. AGRADECIMENTOS

149

10. BIBLIOGRAFIA

151

ÍNDICE DAS ILUSTRAÇÕES

FIGURAS

- 1 - Modelo que representa a estrutura dos minerais do grupo $\alpha\text{-MnO}_2$. 13

- 2 - (A a E). Gráficos mostrando o comportamento dos constituintes de criptomelanas sintéticas, contendo íons zinco, em função do inverso da raiz quadrada do tempo. 23

- 3 - (A a D). Comportamento dos componentes das criptomelanas sintéticas em função da recíproca da raiz quadrada do tempo. 27

- 4 - Diagramas de raios-X de materiais sintetizados a pH inicial 10,00.

a. $\gamma\text{-MnOOH} + \text{Mn}_3\text{O}_4$ (R-6-E-5)
 b, c, e d. $\gamma\text{-MnOOH}$ (R-6-E-6, 7 e 8)

32

- 5 - (A a D). Micrografias eletrônicas dos materiais obtidos pela reação de $\text{Mn}^{2+}/\text{K}^+/\text{O}_2$ em pH 10,00.

A. $\gamma\text{-MnOOH} + \text{Mn}_3\text{O}_4$
 B, C e D. $\gamma\text{-MnOOH}$

33

- 6 e 7 - Criptomelana sintética obtida pela oxidação de Mn^{2+} em mistura com íons potássio

Difração (125 KV) - (6)
 Micrografia eletrônica - (7 - 10.000X)

35

- 8 - Diagramas de raios-X das amostras R-0 e R-1-G após o refluxo em solução nítrica durante 23 dias à temperatura ao redor 95°C. 36

- 9 - (A a C). Micrografias eletrônicas (42.000X) da criptomelana R-0 após refluxo de 23 dias ($T \approx 95^\circ\text{C}$) em soluções nítricas 2M (A), 3M (B) e 4M (C). 37

- 10 - (A a C). Micrografias eletrônicas (42.000X) da criptomelana sintética R-1-G após refluxo de 23 dias ($T \cong 95^{\circ}\text{C}$) em soluções nítricas 2M (A), 3M (B), 4M (C). 37
- 11 - Cursos de reações no sistema $\text{Mn-O}_2\text{-H}_2\text{O}$ a 25°C e pressão total de 1 atm. (Bricker, 1965) 39
- 12 - Esquema do caminho de reação de íon manganês hexahidratado para compostos estáveis (Giovano li, 1976). 40
- 13 - Diagrama apresentando raias características da nsutita ($\gamma\text{-MnO}_2$). 41
- 14 - (A e B). Micrografias eletrônicas de cristais puros de $\gamma\text{-MnO}_2$ sob a forma de aglomerados em forma de ouriços (A) e prismas bem desenvolvidos de $\gamma\text{-MnO}_2$ com impurezas de amônio-criptomelana (agulhas finas) (B). 41
- 15 - Diagramas de raios-X contendo raias bem nítidas de $\gamma\text{-MnO}_2$ (amostras A-1 a A-4). 43
- 16 - (A a F). Micrografias eletrônicas onde se observa pequena evolução de $\gamma\text{-MnO}_2$ em criptomelana por digestão em mistura potássio-nítrica em tempos variados (Experiência R-11-A-1 a R-11-A-4). 44
- 17 - (a a e). Diagramas de raios-X das raias características de $\gamma\text{-MnO}_2$ e de criptomelana exceto em d cujas raias correspondem apenas às de $\gamma\text{-MnO}_2$. 45
- 18 - (A a F). Micrografias eletrônicas onde se observa a presença de cristais de criptomelana em mistura com $\gamma\text{-MnO}_2$ (A, B, C e E) e cristais de $\gamma\text{-MnO}_2$ constituindo-se numa única fase (D e F). 46
- 19 - Diagramas de raios-X contendo raias de $\gamma\text{-MnO}_2$. 48

- 20 - Microscopias eletrônicas de cristais de $\gamma\text{-MnO}_2$. 48
- 21 - (a a d). Diagramas de raios-X dos materiais obtidos nas tentativas de preparação de manganita (a. $\gamma\text{-MnOOH} + \text{Mn}_3\text{O}_4$; b. $\gamma\text{-MnOOH} + \gamma\text{-MnO}_2$; c e d. $\gamma\text{-MnOOH}$). 50
- 22 - Micrografia eletrônica que mostra misturas de cristais de $\gamma\text{-MnOOH}$ e Mn_3O_4 . 50
- 23 - Micrografias de misturas de cristais de $\gamma\text{-MnOOH}$, $\gamma\text{-MnO}_2$ e agulhas finas de amônio-criptomelana. 51
- 24 - (A a D). Micrografias eletrônicas das manganitas R-9-C (A e B) e R-9-C-1 (C e D). 51
- 25 - (a e b). Diagramas de raios-X com raias características de pirolusita. 52
- 26 - Micrografia eletrônica de agulhas de pirolusita pura. 52
- 27 - (a a h). Difrações de raios-X da hausmanita pura (a), de nsutitas puras (b a f) e duas nsutitas (g e h) contendo traços de pirolusita, onde se observam as raias características. 54
- 28 - (A e B). Micrografias de hausmanita sintética (R-9-G-2) contendo como impureza pequenas agulhas de manganita (A) e nsutita com impureza de pirolusita obtida após refluxo ($\approx 100^\circ\text{C}$) de Mn_3O_4 em HNO_3 6M durante 60 horas (B). 55
- 29- (A a F). Micrografias eletrônicas dos produtos obtidos pela transformação, em soluções potássio-nítricas, de hausmanita em temperaturas e tempos variados. A a E. Cristais puros de nsutita; F. Cristais de nsutita contendo traços de pirolusita. 56
- 30 - (A e B). Micrografias eletrônicas de R-1-G de cristais puros de criptomelana. 70

- 31 - (A a C). Diagramas das análises termogravimétricas da criptomelana sintética R-1-G no intervalo de 0 a 900°C com temperaturas iniciais constantes a 100 (A), 200 (B) e 300 (C). 73
- 32 - Diagramas de raios-X do comportamento da criptomelana R-1-G submetida a temperaturas crescentes de 200 a 915°C 74
- 33 - Micrografias eletrônicas que indicam o início da transformação de criptomelana em bixbiita a 600°C. 74
- 34 - Produto de solubilidade termodinâmico da criptomelana sintética R-1-G determinado por extrapolação em diluição infinita (eletrólito NaNO_3). 85
- 35 - Determinação do produto de atividade de R-1-G quando se utilizou MgSO_4 como eletrólito. 87
- 36 - Determinação de K_t de R-1-G quando se utilizou como eletrólito NaCl . 87
- 37 - Diagramas de raios-X das criptomelanas sintéticas R-1-H e R-1-I. 91
- 38 - (A a D). Micrografias eletrônicas de cristais das criptomelanas R-1-H (A e B) e R-1-I (C e D). 91
- 39 - Produto de atividade de R-1-H; eletrólito NaNO_3 . 93
- 40 - Produto de atividade de R-1-I; eletrólito NaNO_3 . 94
- 41 - Projeção dos conteúdos de óxidos de manganês (IV) das celas unitárias em função das energias livres de formação das criptomelanas sintéticas R-1-G, H e I. 95
- 42 - Diagrama de raios-X da criptomelana R-0 contendo íons zinco em sua composição. 97
- 43 - Micrografias eletrônicas da criptomelana sintética R-0. 97

- 44 - *Projeção de pK_t em função de C para a criptomelana sintética R-0.* 99
- 45 - *Diagrama de raios-X da criptomelana R-1-R_i, com raias características desse mineral.* 100
- 46 - *pK_t em função de C para a criptomelana R-1-R_i.* 101
- 47 - *(A e B). Gráficos pK_t em função de C , que permitem por extrapolação, quando C é igual a zero, determinar o produto de atividade das criptomelanas R-1-P-VI (A) e R-1-P-VII (B).* 104
- 48 - *(a e b). Diagramas de raios-X das criptomelanas naturais R-15 (a) e R-15-A (b).* 106
- 49 - *(A e B). Projeção de pK_t em função de C para as criptomelanas naturais R-15 (A) e R-15-A (B).* 108
- 50 - *Gráfico do conteúdo de MnO_2 da cela unitária em função de ΔG_f^0 , que mostra o comportamento de criptomelanas sintéticas e naturais (R-15 e R-15-A) em relação aos valores considerados padrões. Os círculos correspondem às projeções de criptomelanas naturais tomadas da bibliografia (Tabela XXIV).* 110
- 51 - *(A a C). Projeções de E^0 em função da recíproca da raiz quadrada do tempo em sínteses de criptomelana (experiências R-6-A, B e C).* 117
- 52 - *Diagrama pH/Eh das relações de estabilidade entre alguns compostos de manganês à temperatura de 25°C e pressão de 1 atmosfera. Os limites entre as espécies dissolvidas e nos estados sólidos foram calculados para teor igual a $0,01 \text{ mg.l}^{-1}$ (e a $a_{Mn^{2+}} = 0,1 \text{ mg.l}^{-1}$).* 130
- 53 - *Campos de estabilidade de alguns minerais de manganês, que no meio natural podem ocorrer associados à criptomelana ($a_{Mn^{2+}} = 0,01 \text{ mg.l}^{-1}$).* 134

- 54 - Diagrama pH-Eh das áreas de estabilidade de óxidos de manganês comumente associados à criptomelana. Os equilíbrios entre as espécies dissolvidas e nos estados sólidos foram calculados para teores de Mn^{2+} igual a $0,01 \text{ mg.l}^{-1}$. 137
- 55 - Esquema das sequências de reações para formação de criptomelana e outros minerais de manganês. 141

TABELAS

I - Composição química das criptomelanas sintéticas, contendo zinco em suas estruturas, obtidas em tempos de digestão variável.	21
II - Resultados das análises químicas das criptomelanas isentas de zinco, sintetizadas com tempo de digestão variável.	26
III - Composição química da criptomelana R-0 contendo íons zinco.	29
IV - Composição química de criptomelanas obtidas pela redução de KMnO_4 com HCl e excesso de Zn^{2+} .	30
V - Análise química parcial de criptomelanas obtidas pela redução de KMnO_4 com Zn/H^+ e excesso de K^+ .	31
VI - Condições experimentais utilizadas nas tentativas de transformação de Mn_3O_4 em criptomelana.	54
VII - Composição química da criptomelana sintética R-1-G.	66
VIII - Cálculos do conteúdo atômico da cela unitária da criptomelana sintética R-1-G.	67
IX - Parâmetros cristalográficos da criptomelana R-1-G.	70
X - Dados referentes à solubilidade da criptomelana sintética R-1-G em presença de NaNO_3 , utilizado como eletrólito	84
XI - Dados obtidos nas experiências de solubilidade de R-1-G em presença de MgSO_4	86

XII - Valores obtidos referentes à solubilidade da criptomelana R-1-G quando se utilizou NaCl como eletrólito.	86
XIII - Análises químicas das criptomelanas sintéticas R-1-H e R-1-I.	90
XIV - Dados referentes à solubilidade da criptomelana R-1-H em solução contendo NaNO_3 .	92
XV - Dados obtidos nas experiências de solubilidade da criptomelana sintética R-1-I quando se utilizou como eletrólito NaNO_3 .	93
XVI - Dados e resultados dos cálculos da dissolução de R-0 em solução contendo NaNO_3 .	98
XVII - Composição química da criptomelana R-1-R _i .	100
XVIII - Dados obtidos em experiências de dissolução da criptomelana R-1-R _i em soluções contendo NaNO_3 .	101
XIX - Composições químicas das criptomelanas R-1-P-VI e R-1-P-VII.	102
XX - Dados referentes à solubilidade das criptomelanas R-1-P-VI e R-1-P-VII em soluções de NaNO_3 .	103
XXI - Análises químicas das criptomelanas naturais R-15 e R-15-A.	105
XXII - Dados obtidos para determinação do produto de solubilidade termodinâmico da criptomelana natural R-15 quando se utilizou NaNO_3 como eletrólito.	106
XXIII - Dados obtidos referentes à solubilidade da criptomelana natural R-15-A (eletrólito : NaNO_3).	107

- XXIV - Composições químicas de criptomelanas naturais (levadas a 100%), conteúdos de MnO_2 das celas unitárias e suas energias livres de formação em $Kcal.mol^{-1}$. 111
- XXV - (A, B, C). Dados obtidos em experiências de sínteses de criptomelanas por oxidação de Mn^{2+} com oxigênio gasoso (experiências R-6-A, B e C). 115
- XXVI - Principal paragênese, localização e respectivas fontes bibliográficas de minerais supergenos de manganês. 123
- XXVII - Energia livre de formação (25°C) das substâncias utilizadas para a construção de diagramas dos campos de estabilidade de alguns minerais de manganês. 138
- XXVIII - Reações químicas e constantes de equilíbrio utilizadas para a construção do diagrama pH em função de Eh. 139

1. RESUMO

Neste trabalho sintetizaram-se algumas dezenas de criptomelanas por métodos cuja reprodutibilidade foi ensaiada inúmeras vezes.

Estudou-se a melhor temperatura de síntese, a influência do tempo de digestão no grau de cristalinidade, pH, e a influência da incorporação de íons zinco e potássio na estrutura da criptomelana em função do tempo de envelhecimento do mineral em contato com a solução nutriente.

Conseguiu-se também sintetizar criptomelana pela oxidação dos íons manganêsII em solução com oxigênio no estado gasoso e estudaram-se as possibilidades de transformação de alguns minerais sintéticos em criptomelana.

Determinou-se, experimentalmente, energia livre de Gibbs de formação de várias criptomelanas, que mostrou ser função linear do número n de Mn (IV) (n_{MnO_2}) da cela unitária: $\Delta G_f^0 = -2098 + 155,14 n_{\text{MnO}_2}$.

Os dados de formação de criptomelana a partir de Mn^{2+} em solução, bem como a partir de hausmanita (Mn_3O_4) e da nsutita ($\gamma\text{-MnO}_2$) permitiram a construção de diagramas pH - Eh, onde pela primeira vez na literatura consta a criptomelana.

Em função dos resultados experimentais e dos diagramas pH - Eh estabeleceram-se os seguintes mecanismos de formação da criptomelana:

a. Em meio acentuadamente ácido ($\text{pH} < 3$) a nucleação inicia-se graças a uma elevação localizada de pH e à presença dos cátions H_3O^+ e K^+ .

b. Em pH do meio natural a criptomelana pode formar-se a partir de nsutita com baixo grau de oxidação na presença de K^+ .

c. Em pH elevado ($pH > 9$) o mecanismo de formação está associado à presença de K^+ e à transformação hausmanita - nsutita - criptomelana.

Uma vez formada, a criptomelana apresenta estabilidade comparável com a da pirolusita.

2. INTRODUÇÃO

Os óxidos de manganês do grupo α ou do grupo das holanditas (Giovanoli, 1969), que abrangem criptomelana, holandita e coronadita, apesar de frequentes na natureza e de grande interesse econômico, têm, de uma maneira geral, suas propriedades pouco conhecidas.

A falta de conhecimento dessas propriedades blo-queia importantes interpretações, e os pesquisadores são limitados a especulações baseadas em observações gerais de campo e alguns poucos dados experimentais. Estes fatos le-vam a hipóteses inseguras nem sempre bem fundamentadas, principalmente naquelas que se referem à genese e paragênese desses minerais.

As dificuldades que se encontram ao estudar es-ses óxidos são devidas, principalmente, à facilidade com que os íons de manganês modificam seus graus de oxidação, proporcionando desta maneira, facilidades de substituições por outros íons compatíveis, ocasionando assim, grandes va-riações nas composições químicas.

Os mais importantes estudos da estrutura dos mi-nerais do grupo α , foram realizadas por Bystrom e Bystrom (1950 e 1951). Para determinar a estrutura da criptomelana, mineral que é tratado neste trabalho, esses autores baseara-ram-se em minerais sintéticos e naturais estudados por Gruner (1943) e em monocristais de holandita que foi considerada isoestrutural com coronadita e criptomelana.

A criptomelana tem sido sintetizada por vários pesquisadores através de métodos por vezes extremamente complicados e a partir desses materiais, com composições bastan

te variadas, têm estudado sua estrutura, composição estequiométrica e dimensões da cela unitária.

O objetivo principal deste trabalho é o estudo da gênese e paragênese da criptomelana, baseado em dados de energia livre de formação desse mineral, determinado experimentalmente a 250°C e pressão ordinária.

A realização desses estudos, no entanto, só é possível se o material de partida for puro, uma vez que a contaminação por íons estranhos pode alterar significativamente os valores dos dados termodinâmicos. Dividiu-se então este trabalho em três partes; a primeira constou dos estudos de sínteses de criptomelanas e das melhores condições para realizá-las. Estudaram-se os fatores que influenciam as síntese, como a temperatura, as concentrações dos reagentes e o tempo de digestão, sendo estudada também a influência da incorporação de alguns íons em sua estrutura.

A segunda parte consistiu na determinação dos parâmetros termodinâmicos das criptomelanas sintéticas e naturais. Dos métodos de síntese, escolheu-se o mais adequado e obtiveram-se criptomelanas com composições químicas comparáveis às das naturais, que foram tomadas como modelos para os estudos. Estas criptomelanas, bem caracterizadas química e mineralogicamente, foram utilizadas na determinação das energias livres de Gibbs de formação.

Os resultados obtidos experimentalmente foram correlacionados com os determinados com criptomelanas naturais e com os da literatura.

Finalmente, na terceira parte, através de diagramas de estabilidade, explicaram-se as prováveis gênese e paragêneses mineralógicas das jazidas de minérios de manganês contendo criptomelana.

3. ALGUMAS PROPRIEDADES DO MANGANÊS E SEUS MINERAIS

3.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS

O manganês ocorre primariamente nas rochas ígneas e metamórficas na forma de íons bivalentes, podendo substituir diadoquicamente cátions como Fe^{2+} , Mg^{2+} e Ca^{2+} .

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

A facilidade com que os íons de manganês formam complexos estáveis, e a maior solubilidade de seus carbonatos e óxidos a temperaturas elevadas, possibilitam sua ocorrência, também, como produto da fase final da cristalização magmática, podendo ocorrer, desta forma, em depósitos hidrotermais. Nestes depósitos, podem aparecer minerais de manganês com graus de oxidação variáveis, sendo que a temperaturas mais elevadas predomina o manganês(II) e nas mais baixas o manganês (IV).

Na crosta terrestre o manganês participa com 0,09 % em peso, tendo comportamento geoquímico semelhante ao do ferro.

Dentre os metais pesados da crosta o manganês é, depois do ferro, o elemento mais abundante, compreendendo teores da ordem de 0,1%.

Em fontes hidrotermais o manganês concorre como constituinte traço, nas quais raramente excede 1,0 ppm (White et al, 1963).

Na águas do mar o manganês apresenta, em média, teores de 0,002 ppm (Hem, 1970), e nas águas naturais, em pH

próximo de sete e em condições moderadamente oxidantes ($E_h = 0,4V$), a solubilidade dos óxidos de manganês é de 55 ppm (Baas et al, 1960).

Os íons manganês (II) de rochas costumam passar, a través de processos de alteração, para solução sob a forma de cátions hexahidratados $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ (Stumm e Giovanoli, 1976).

Nos solos o manganês ocorre sob a forma de óxidos e hidróxidos, ou fazendo parte de componentes silicáticos ou mesmo sob a forma de íons complexos. Trata-se de um elemento cuja mobilidade, durante os processos de alteração, é considerada moderada, equiparando-se à do cobalto, níquel e cobre, que são eliminados imediatamente após os alcalinos e alcalinos terrosos (Crerar et al, 1977).

3.2. MANGANÊS COMO ELEMENTO QUÍMICO

O manganês é elemento químico de transição, fazendo parte do grupo VII B da classificação periódica.

Seu número atômico é 25, podendo assumir os seguintes graus de oxidação:

Espécie	Raio ($\text{\AA}$)	Espécie	Raio ($\text{\AA}$)
Mn	1,30	Mn^{3+}	0,58
Mn^{2+}	0,82	Mn^{4+}	0,54
Mn^{2+}	0,67	Mn^{7+}	0,44
Mn^{3+}	0,65		

Na natureza são comuns os compostos de manganês com valências II, IV e mais raramente III.

O manganês (II) tem número de coordenação seis, e na

ausência de oxigênio ou de outros agentes oxidantes enérgicos, apresenta-se em solução neutra ou ácida como íons hexa hidratados $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

Segundo Morgan (1967) os principais equilíbrios que controlam a concentração de manganês (II) em água são aqueles provenientes dos compostos $\text{Mn}(\text{OH})_2$, MnCO_3 e MnS , que produzem em solução os complexos:

Alguns compostos orgânicos como aminoácidos, hidróxiácidos e vários ácidos carboxílicos, podem formar complexos estáveis com manganês (II). Grande número de espécies inorgânicas, como fosfatos, também formam complexos estáveis com esses íons.

Em condições favoráveis, especialmente sob a ação catalítica de microorganismos, a oxidação do manganês (II) é bastante rápida (Hem, 1963).

O manganês (III) é um íon termodinamicamente instável, sofrendo desproporcionamento segundo a equação:

A constante de equilíbrio desta reação é, a 25°C, aproximadamente 9 (Stumm e Morgan, 1970).

O manganês (III) pode ser estabilizado por elevadas concentrações de ácidos, pela presença de excesso de Mn^{2+} (Ruetschi et al, 1975) e por agentes complexantes fortes, como o etileno diamino-tetracético, pirofosfatos, oxalatos, cloretos e fluoretos.

O manganês(III) é um íon suscetível de sofrer efeito Jahn-Teller, fenômeno este muito comum em minerais como

bixbita, hausmanita e manganita.

Os óxidos e hidróxidos de manganês (III) e (IV) são considerados insolúveis nas condições das águas naturais (Morgan 1967), sendo no entanto a estabilidade no estado coloidal dos óxidos favorecida em pH elevado (Hem 1964).

3.3. CRIPTOMELANA

3.3.1. INTRODUÇÃO

O manganês é um elemento estratégico e essencial em grande número de indústrias.

Cerca de 95% de sua produção mundial é consumida na obtenção de ferro e aço, sendo o restante aplicado em indústrias das mais diversas naturezas, como aquelas que o empregam para fins químicos (preparação de permanganatos, sulfatos e cloretos de manganês, tintas fungicidas, medicamentos etc.), baterias ou pilhas secas, indústrias de vidros e fertilizantes etc. (Weiss, 1977 e Rezende, 1978).

A maioria dos minérios de manganês brasileiros tem origem na alteração supérgena de protominérios silicáticos e/ou carbonáticos, e são constituídos essencialmente por óxidos e hidróxidos secundários de manganês. Dentre estes, o grupo denominado α -MnO₂ (criptomelana, holandita e coronadita), perfaz, em geral, mais de 80%, sendo a criptomelana o mineral mais comum seguida pela pirolusita.

Ramsdell (1932) estudou dióxidos de manganês contendo íons potássio, e identificou como uma espécie distinta o material que chamou de "verdadeira psilomelana".

Richmond e Fleisher (1942) caracterizaram várias espécies desse mineral através de propriedades físicas, químicas

cas e de raios-X, propondo para os óxidos de manganês com presença essencial de potássio e baixo teor em bário o nome de criptomelana.

FrondeI et al (1942) demonstraram que a holandita e coronadita são isoestruturais e Richmond e Fleischer (1942) levantaram hipótese de que a criptomelana também forma, com esses dois minerais, um grupo isoestrutural.

Gruner (1943), através de estudos estruturais e químicos, concluiu que a criptomelana, holandita e coronadita formam séries isoestruturais e isomórficas.

Bystrom e Bystrom (1950, 1951) estudaram as estruturas da cela elementar desses minerais, suas composições e confirmaram tratar-se realmente de minerais isoestruturais e Ramdohr (1956) por sua vez, incluiu a psilomelana a esse grupo.

3.3.2. FÓRMULA QUÍMICA

Estudos para a representação da cela unitária do grupo $\alpha\text{-MnO}_2$, ou seja, sua estequiometria química, teve início com Gruner (1943) que propôs a fórmula:

onde:

R representa os elementos: cobre, cobalto, zinco, alumínio e ferro(III), e a razão $x:y:z$ depende do grau de oxidação do manganês.

Para esse autor, a água ocupa posição que poderia ser preenchida por potássio, bário ou chumbo, isto é a soma das moléculas de água, potássio, sódio, bário e chumbo seria

igual a dois. A água da criptomelana, ainda segundo Gruner, é de natureza zeolítica, e ocupa (ou pode ocupar) as posições dos íons potássio, bário, chumbo e sódio.

Fleischer e Richmond (1943) propuseram uma fórmula simples:

onde:

R representa o manganês (IV) que pode ser substituído por cobre, zinco, cobalto e manganês(II).

Mathieson e Wadsley (1950) estudaram a estrutura da criptomelana e chegaram à conclusão de que o potássio tem, nesse mineral, um teor variável dentro de certos limites e que esse íon pode ser distribuído na estrutura da criptomelana de maneira casual. Esses autores afirmam também que o potássio pode substituir o bário na proporção 1:6, e contestam Gruner a respeito da possibilidade dos íons sódio substituírem os de potássio, tendo em vista a diferença de raios iônicos. Faulring et al (1960) consideram, no entanto, que os íons potássio podem, na realidade, ser substituídos pelos de sódio, mas somente em pequenas quantidades. Mathieson e Wadsley (1950) propõem também a fórmula que creem ser a mais adequada para representar a composição química da criptomelana:

onde:

R poderá ser íons como manganês(II), alumínio, sódio e magnésio.

Bystrom e Bystrom (1950) determinaram as dimensões

das celas unitárias do grupo $\alpha\text{-MnO}_2$ e propuseram uma fórmula química baseada na estrutura:

onde:

A representa íons grandes como potássio, bário, chumbo, sódio e sugerem que parte de A pode ser vazia.

B são íons de tamanho médio e pequenos como manganês (IV), ferro (III), manganês(II) ou manganês(III) e zinco.

X são os ânions O^{2-} e OH^- . Para quatro minerais estudados z varia de 0,1 a 0,5 e OH^- de 5 a 12%.

McKenzie (1971) chegou à conclusão de que apesar do conteúdo de potássio da cela unitária ser variável, nunca excede 50% do total de sua capacidade de ocupar a rede cristalina.

Os trabalhos de Buser et al (1954) e de McKenzie (1971) mostram que há um limite superior, de aproximadamente 7%, para o potássio na criptomelana e um limite inferior de 0,25 a 2,2%.

Dubois (1936) e Mathieson e Wadsley (1950) obtiveram em laboratório materiais sem potássio com padrões cristalográficos semelhantes ao grupo $\alpha\text{-MnO}_2$ e Nagana (1962) descreveu uma criptomelana natural proveniente da Índia, praticamente isenta de potássio (0,09% em K_2O). Por outro lado, Herwett e Olivares (1968) descreveram uma criptomelana da Província de Taparaca - Chile, com teor de 6,6% em K_2O , o maior até agora conhecido.

Butler e Thirsk (1952) obtiveram pela oxidação de MnSO_4 com $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, amônio-criptomelana $((\text{NH}_4)_x\text{Mn}_8\text{O}_{16})$.

3.3.3. ESTRUTURA

Os óxidos e hidróxidos de manganês consistem, estruturalmente, de octaedros de $[MnO_6]$ interligados, tendo íons oxigênio comuns, formando folhas simples, simples-duplas, ou triplas (Burns, 1976).

Os óxidos de manganês com valências II, III e IV que são as comuns nos minerais de origem supérgena, têm número de coordenação seis, e apresentam-se comumente sob a forma octaédrica.

A criptomelana consiste no arranjo de quatro lados de cadeias duplas de MnO_2 e um cátion (Giovanoli, 1978). A cela unitária contém 9 íons metálicos e 16 íons oxigênio e hidroxila.

Na figura 1 tem-se representada a estrutura dos minerais do grupo α . Numa primeira aproximação pode-se considerar que essas estruturas são constituídas de túneis com molduras de octaedros, preenchidos por cátions metálicos. Esses octaedros são formados por ânions O^{2-} e OH^- em torno de cátions essencialmente de manganês (IV). A estabilidade dessa estrutura se deve aos íons localizados nos túneis, cujos raios iônicos variam de 1,32 a 1,43 Å.

Na criptomelana o metal que constitui o preenchimento do túnel é o potássio (raio iônico 1,33 Å), na holandita, o bário (1,43 Å), e na coronadita, o chumbo (1,32 Å).

FIGURA 1

Modelo que representa a estrutura dos minerais do grupo α - MnO_2 (gentileza do Prof. Dr. R. Giovanoli).

A cela unitária ($Z=1$) é tetragonal, e suas dimensões variam para diferentes pesquisadores:

$a_0 = 9,82 \text{ \AA}$	$c_0 = 2,86 \text{ \AA}$	(Ramsdell - 1942 e Buser e Graf - 1955)
$a_0 = 9,82 \text{ \AA}$	$c_0 = 2,83 \text{ \AA}$	(Richmond e Fleisher - 1942)
$a_0 = 9,84 \text{ \AA}$	$c_0 = 2,85 \text{ \AA}$	(Bystrom e Bystrom - 1950)

$a_0 = 9,83 \text{ \AA}$	$c_0 = 2,862 \text{ \AA}$	(Butler, G, e Thirsk, H.R. - 1952)
$a_0 = 9,86 \text{ \AA}$	$c_0 = 2,86 \text{ \AA}$	(Valarelli - 1967)
$a_0 = 9,83 \text{ \AA}$	$c_0 = 2,84 \text{ \AA}$	(Deste trabalho, para criptomelana sintética R-1-G)

4. APARELHAGEM E TÉCNICAS UTILIZADAS

Dado o elevado número de fatores que se interrelacionam, principalmente aqueles referentes aos processos de síntese, o estudo da obtenção de criptomelana obedeceu aos rigores exigidos, sendo todos os parâmetros devidamente controlados. Os materiais sintetizados, por sua vez, foram submetidos a exames mineralógicos, que consistiram essencialmente de difração de raios-X. Cada material obtido foi analisado quimicamente e os métodos repetidos várias vezes com a finalidade de se testar suas reprodutibilidades.

As identificações mineralógicas foram efetuadas por difratômetro de raios-X da "Philips Electronic Instruments" e "Jeol (JDX - 7E)". Em certos casos utilizou-se Câmara Guinier focalizante, com monocromador de quartzo, segundo P. M. De Wolff, de Enraf-Nonius, Tipo I.

Algumas amostras foram estudadas através de micrografias eletrônicas, análises termogravimétricas, termodiferenciais e espectroscopia de massa por aparelho Mettler TA-1. Produtos de algumas experiências foram estudados através de micrografias eletrônicas obtidas através de microscópio eletrônico "Hitachi HU- 12 A".

As medidas de pH foram efetuadas em potenciômetro da

"Metrohm" com eletrodo combinado de vidro modelos EA - 121 e E - 512 respectivamente. As leituras foram efetuadas após calibrações com tampões 4,0 ; 7,0 e 9,0.

Os valores de Eh foram determinados através de eletrodo combinado de platina modelo EA -217 também da "Metrohm".

Os teores de elementos menores foram determinados por espectrofotômetros de absorção atômica da Varian Techtron (mod. 1250) e da Perkin Helmer (mod.503).

Para as determinações de potássio e sódio utilizou-se fotômetro de chama marca "Tecnolab" e as análises por colorimetria foram determinadas por espectrofotômetro "Coleman-Junior" mod. 6/20.

Os banhos termostatizados foram das marcas "Fanem" modelo 112 e "Eberbach".

Os elementos químicos deste trabalho foram analisados quantitativamente pelos métodos analíticos citados abaixo, sendo dados entre parênteses, os limites de erros para as várias concentrações.

Mn⁴⁺ - titulometria com $C_2O_4^{2-}$ / MnO_4^- e com As_2O_3/MnO_4^- (0,23)

Mn²⁺ - titulometria com EDTA, por potenciometria e colorimetria (0,33)

Zn²⁺ - espectrometria de absorção atômica (0,04 a 0,16)

K⁺ - fotometria de chama (0,04 a 0,16)

H₂O⁺ - em forno especial em meio inerte (N₂) (0,0002)

As leituras de pH dão erros de ± 0,01 e as temperaturas dos banhos termostatizados produzem erros de ± 0,5°C.

As superfícies específicas foram determinadas pelos métodos BET_{N₂} e Akiya Kozawa.

P R I M E I R A   P A R T E

5. SÍNTESE DE CRIPTOMELANA

5.1. GENERALIDADES

Sínteses de óxidos de manganês, de um modo geral, têm desafiado pesquisadores desde longa data.

As dificuldades encontradas fundamentam-se no fato de os íons de manganês apresentarem vários graus de oxidação, que permitem amplas variações em suas fórmulas estequiométricas. As modificações no grau de oxidação desse elemento químico possibilitam, também, a incorporação de íons estranhos em suas estruturas.

Estudos de sínteses e transformações de óxidos de manganês realizados em laboratório, têm, em alguns casos, tido bons resultados como demonstram os trabalhos de Bricker (1965), McKenzie (1971), Giovanoli (1976, 1978), e outros.

Sínteses de criptomelana, no entanto, objeto deste estudo, têm sido efetuadas através de processos por vezes complicados e raras vezes reprodutíveis.

Gruner (1943), pelo simples aquecimento de óxido de manganês (IV), reagente p.a., a 525°C, obteve criptomelana. Igual tratamento, no entanto, realizado com pirolusita pura não conseguiu a conversão naquele mineral. Este mesmo autor fez também tentativas por via úmida: tratou uma solução de permanganato de potássio com ácido clorídrico em ebulição e neutralizou a mistura com hidróxido de amônio. Obteve material amorfo que produziu criptomelana quando aquecido a 400°C. Partiu, também, de manganês metálico 99,9 %, dissolvendo-o em ácido nítrico e tratando a solução com clorato de potássio.

A mistura levada à ebulição produziu pirolusita, que se converteu em criptomelana somente quando aquecida a 400°C.

Cole et al (1947) realizaram estudos sobre óxidos de manganês, conseguindo várias sínteses de criptomelana. Obtiveram esse mineral pelo aquecimento à ebulição de solução nítrica de sulfato de manganês e adição lenta de clorato de potássio. Outra obtenção consistiu em adicionar solução de hipoclorito de sódio a uma solução aquecida à ebulição de sulfato de manganês contendo íons potássio. Como produtos dessa reação obtiveram partes iguais de nsutita e criptomelana com baixo grau de cristalinidade. Este material produziu pirolusita ao ser aquecido a 400°C por 48 horas com fluxo de ar e criptomelana quando o fluxo foi de oxigênio. Por meio de um método complicado conseguiram também obter criptomelana. Inicialmente sintetizaram pirolusita pelo aquecimento de nitrato de manganês a 150 - 200°C, e a partir dessa pirolusita prepararam cloreto de manganês(IV), que por aquecimento a 200°C produziu nsutita e pirolusita. Este material tratado com cloreto de potássio produziu pirolusita e criptomelana mal cristalizada; esta mistura aquecida a 600°C e tratada com ácido nítrico à ebulição produziu criptomelana.

Finalmente obtiveram criptomelana a partir de solução de permanganato de potássio, adição lenta de ácido clorídrico e aquecimento do material obtido a 400°C por 60 horas.

Buser et al (1954) obtiveram criptomelana pela fervura de birnessitas com teores de potássio de 3,8 a 6,2 %.

McKenzie (1971), fundamentado nos trabalhos de Buser et al (1954), preparou criptomelanas por vários métodos, chegando a obter esses minerais com 7,2% de K_2O , por aquecimento

a 400°C durante 60 horas, de uma birnessita sintética.

Preparou também criptomelana diretamente pela redução de permanganato de potássio com manganês (II) em meio acético e aquecimento a 80°C - este material apresentou teor de 2% em óxido de potássio e superfície específica 222 m²/g. Produziu também, apesar de ter encontrado maiores dificuldades, criptomelana, borbulhando oxigênio em suspensão de hidróxido de manganês (II) em solução de hidróxido de potássio.

Examinando-se esses processos de sínteses, verifica-se que são raros os fatores comuns a esses métodos; a natureza dos reagentes utilizados é diversificada, e extremamente variados são o tempo de envelhecimento do mineral e temperaturas. Procurando-se determinar as melhores condições de síntese da criptomelana, tendo em vista a grande heterogeneidade dos métodos, elaboraram-se processos mais simples, atendendo às condições cujos parâmetros possam ser controlados.

5.2. DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DE SÍNTESES

5.2.1. REAGENTES

Inicialmente tentou-se obter criptomelana utilizando-se como reagente permanganato de potássio.

Conseguiram-se várias sínteses pela redução de permanganato de potássio com peróxido de hidrogênio, com ácido clorídrico e também por redução com hidrogênio no estado nascente produzido pela reação de zinco metálico com ácido sulfúrico. Estas sínteses foram realizadas à temperatura de ebulição por 24 horas e os materiais obtidos identificados

por difratometria de raios-X.

Durante as experiências mediu-se, de tempo em tempo, a acidez da mistura e verificou-se que as criptomelanas podem formar-se a pH inferiores a zero.

Uma vez conseguida a criptomelana, realizaram-se experiências com a finalidade de se determinar as condições ideais de laboratório para sua obtenção. Optou-se, para se estudar as sínteses, pelas reduções do permanganato de potássio com ácido clorídrico e com zinco metálico em meio ácido, a fim de se ter dois redutores diferentes, sendo que o último forneceria íons zinco no meio nutriente.

Nas mencionadas experiências os materiais obtidos foram filtrados em funis com placas porosas, lavados exaustivamente, secos a 40 - 50°C, pesados e armazenados.

5.2.2. TEMPERATURA

Para a determinação de melhores condições de temperatura realizaram-se quatro experiências - série com quatro amostras e respectivas paralelas.

Quantidades calculadas de permanganato de potássio, de zinco metálico e de ácido sulfúrico foram colocadas em bêqueres e levados em banhos termostatizados a 25, 40 e 60°C e à temperatura de ebulição ($\approx 100^\circ\text{C}$). Mantiveram-se constantes as quantidades de reagentes e o tempo de digestão.

Após 24 horas os produtos foram lavados até ausência de íons sulfatos, secados e destinados às análises mineralógicas.

Os materiais obtidos a 25 e 40°C apresentaram-se

amorfos e nas temperaturas de 60 e $\approx 100^{\circ}\text{C}$ obtiveram - se criptomelanas bem cristalizadas, com superfícies específicas 61 m^2/g e 48 m^2/g respectivamente.

Partindo-se das mesmas quantidades de reagentes, a 25°C , manteve-se o material obtido em digestão durante 37 dias. Verificou-se a formação de criptomelana com superfície específica de 107 m^2/g .

A criptomelana ocorre, principalmente, como um mineral formado por enriquecimento supérgeno. Para as experiências de sínteses, portanto, escolheu-se a temperatura de 60°C que permite não se afastar das temperaturas que ocorrem no meio natural.

5.2.3. TEMPO DE DIGESTÃO

A influência do tempo de digestão na composição da criptomelana sintética foi verificada através de várias séries de experiências. Estas experiências permitiram estudar o envelhecimento de criptomelanas obtidas pela redução Zn/H^+ e também pela redução com ácido clorídrico.

5.2.3.1. REDUÇÃO COM HIDROGÊNIO NO ESTADO NASCENTE

Através da fórmula de uma criptomelana ideal calcularam-se as quantidades de permanganato de potássio e de zinco metálico que deveriam ser utilizadas na síntese de, no mínimo, cinco gramas de material - quantidade suficiente para as análises mineralógicas e químicas. Dissolveram-se 8,6 g de permanganato de potássio em 500 ml de solução 0,36M de ácido sulfúrico e adicionaram-se 7,5 g de zinco metálico.

Todas as experiências de sínteses realizadas neste trabalho foram catalogadas como R-1. No estudo da influência do tempo de digestão na composição da criptomelana, ca da série de experiências é representada também por diferentes letras, indicando variações de reagentes, guardadas, entretanto, as quantidades mínimas acima referidas.

Os sólidos obtidos foram mantidos em contato com as soluções-mães em tempos diferentes que variaram de 1 a 92 dias.

Os resultados das análises químicas encontram-se na tabela I.

TABELA I

Composição química das criptomelanas sintéticas, contendo zinco em suas estruturas, obtidas em tempo de digestão variável.

AMOSTRAS	%MnO ₂	%MnO	%K ₂ O	%ZnO	%H ₂ O ⁺	%H ₂ O ⁻	TEMPO (dias)
R-1-A-1	80,98	4,80	4,59	0,67	4,01	4,75	1
R-1-A-2	82,90	3,25	5,36	0,42	3,77	4,31	2
R-1-A-3	81,85	3,94	5,18	0,39	3,70	4,12	4
R-1-A-4	83,58	2,72	5,91	0,37	3,34	4,21	32
R-1-A-5	84,57	1,89	5,92	0,31	3,11	4,31	54
R-1-B-1	83,15	4,69	4,21	0,76	3,93	3,28	1
R-1-B-2	83,49	4,45	4,89	0,62	3,41	3,13	3
R-1-B-3	83,01	5,20	4,89	0,54	3,24	3,10	4
R-1-B-4	82,82	6,02	5,23	0,38	2,66	2,86	11
R-1-B-5	83,63	5,48	5,33	0,29	2,23	3,04	30
R-1-B-6	85,25	4,16	5,49	0,17	1,96	2,95	92

AMOSTRAS	%MnO ₂	%MnO	%K ₂ O	%ZnO	%H ₂ O ⁺	%H ₂ O ⁻	TEMPO (dias)
R-1-C-1	82,78	3,62	4,40	0,57	3,95	5,12	2
R-1-C-2	82,41	3,23	4,71	0,52	3,96	5,40	2,5
R-1-C-3	83,80	3,08	4,53	0,51	3,34	4,75	5
R-1-C-4	83,32	2,19	5,07	0,50	3,29	5,50	10
R-1-C-5	84,26	2,07	5,41	0,48	2,76	4,92	20
R-1-C-6	84,18	3,17	5,70	0,42	2,35	4,20	30
R-1-C-7	84,27	2,85	5,76	0,35	2,26	4,49	60
R-1-C-8	85,56	3,01	5,78	0,27	1,99	3,36	92
R-1-D-1	81,80	4,11	4,78	0,47	4,23	4,59	1
R-1-D-2	81,96	3,13	4,90	0,43	4,06	5,52	4
R-1-D-3	84,00	4,81	5,10	0,36	2,83	2,89	17
R-1-D-4	82,40	4,61	5,29	0,33	2,36	5,04	30
R-1-D-5	83,80	5,31	5,82	0,20	1,98	2,89	92

Para estudar-se o comportamento dos constituintes das criptomelanas obtidas nos diferentes tempos de digestão, construíram-se gráficos das porcentagens dos óxidos em função do inverso da raiz quadrada do tempo, que são encontrados nas figuras de número 2 (2A a 2E).

FIGURA 2 (A a E)

Gráficos do comportamento dos constituintes de criptomelanas sintéticas, contendo íons zinco, em função do inverso da raiz quadrada do tempo.

- A -

- B -

- E -

5.2.3.2. REDUÇÃO COM ÁCIDO CLORÍDRICO

Foi adicionado gota a gota, sob enérgica agitação, ácido clorídrico concentrado às soluções de permanganato de potássio, calculadas para se obter no mínimo cinco gramas de criptomelana, até que as soluções perdessem a coloração.

As misturas foram colocadas em banhos termostatizados a 60°C e retiradas em tempos que variaram de 1 a 140 dias.

Os materiais obtidos, filtrados, lavados, e secos, foram identificados mineralogicamente e analisados quimicamente.

Os resultados das análises químicas encontram-se na tabela II e os teores dos óxidos constituintes foram projetados em gráficos em função de recíproca da raiz quadrada do tempo - figuras de número 3 (3A a 3D).

TABELA II

Resultados das análises químicas das criptomelanas isentas de zinco, sintetizadas com tempo de digestão variável.

AMOSTRAS	%MnO ₂	%MnO	%K ₂ O	%H ₂ O ⁺	%H ₂ O ⁻	TEMPO (dias)
R-1-N-I	79,51	7,69	5,21	3,29	4,30	7
R-1-N-II	70,23	6,84	6,28	5,75	10,89	13
R-1-N-III	81,70	8,51	6,15	1,99	1,63	21
R-1-N-IV	85,60	5,22	5,35	2,24	1,59	46
R-1-N-V	86,62	3,97	5,76	2,08	1,53	55
R-1-N-VI	87,10	3,92	5,92	2,00	1,03	71
R-1-N-1	74,44	2,54	5,48	6,91	10,61	1
R-1-N-2	72,63	9,19	4,78	5,95	7,44	3
R-1-N-3	74,70	7,97	4,99	4,54	7,81	4
R-1-N-4	84,69	5,21	4,28	3,52	2,27	10
R-1-N-5	84,59	6,64	5,07	2,83	0,90	30
R-1-N-6	85,08	6,53	5,18	2,08	1,12	60
R-1-N-7	87,95	2,90	5,60	2,00	1,51	91
R-1-N-8	88,73	2,70	6,31	1,45	0,79	140
R-1-N-A	79,00	7,00	3,27	6,60	4,12	1
R-1-N-B	83,90	5,70	4,00	4,40	1,99	3
R-1-N-C	84,12	7,01	3,75	3,76	1,46	4
R-1-N-D	87,07	4,59	4,22	3,03	1,18	10
R-1-N-E	86,86	3,13	4,16	3,10	2,73	30
R-1-N-F	86,84	4,26	4,21	2,48	2,20	60
R-1-N-G	85,83	5,02	5,39	1,92	1,84	91
R-1-N-H	86,68	3,76	5,98	1,68	1,93	140

FIGURA 3

Comportamento dos componentes das criptomelanas sintéticas em função da recíproca da raiz quadrada do tempo.

5.2.4. VARIAÇÃO DOS TEORES DE REAGENTES

A fim de verificar-se a influência do excesso de alguns dos reagentes já utilizados, e ainda, em diferentes tempos de digestão, efetuaram-se experiências nas quais os teores de íons zinco, foram aumentados, ora pela introdução de excesso de zinco metálico na redução do permanganato de potássio, ora pela adição de sal de zinco. Realizaram-se, também, experiências nas quais foi introduzido excesso de íons potássio.

5.2.4.1. SOLUÇÃO NUTRIENTE CONTENDO EXCESSO DE ÍONS ZINCO

Partiu-se de mistura contendo solução 0,054M de permanganato de potássio, 0,5M de ácido sulfúrico e 15 g de zinco metálico em grãos que foi mantida a 60°C durante 17 dias.

A composição química da criptomelana obtida encontra-se na tabela I - amostra R-1-D-3.

Uma síntese realizada com excesso ainda maior de zinco metálico, produziu criptomelana (catalogada como R-0) em equilíbrio com cristais centimétricos de sulfato de zinco. A composição química da criptomelana obtida encontra-se na tabela III.

TABELA III

Composição química da criptomelana R-0 contendo íons zinco.

MnO_2	80,25%	ZnO	0,67%
MnO	5,32%	H_2O^+	6,42%
K_2O	6,26%	H_2O^-	1,04%

Utilizando-se ainda excesso de zinco metálico a fim de se obter criptomelana mas, sem cristais de sulfato de zinco, obtiveram-se materiais cujas composições químicas encontram-se na tabela I - amostras R-1-B-4 e R-1-B-6.

A redução de permanganato de potássio com ácido clorídrico e presença de íons zinco, introduzidos sob a forma de sal em quantidades equivalentes às de zinco metálico, produziu criptomelanas mal cristalizadas. As composições químicas das criptomelanas obtidas encontram-se na tabela IV.

TABELA IV

Composição química de criptomelanas obtidas pela redução de $KMnO_4$ com HCl e excesso de Zn^{2+} .

AMOSTRAS	% MnO_2	% MnO	% K_2O	% ZnO	% H_2O^+	% H_2O^-	TEMPO (dias)
R-1-S-I	68,42	2,12	1,39	9,87	6,23	11,99	13
R-1-S-II	75,51	2,04	2,50	7,97	1,18	10,77	30
R-1-S-III	77,68	1,06	3,38	7,82	5,32	4,73	46

Apesar da má cristalização, verificou-se uma evidente melhoria no grau de cristalinidade com o aumento do tempo de digestão, verificado através de difrações de raios-X.

5.2.4.2. SOLUÇÃO NUTRIENTE COM EXCESSO DE ÍONS POTÁSSIO

Em solução contendo permanganato de potássio 0,054M, 0,50M de ácido sulfúrico, dissolveu-se sal de potássio, para uma concentração 0,36M e adicionaram-se 7,5 g de zinco metálico.

A temperatura de síntese foi de 60°C e o tempo de digestão variou de 1 a 92 dias.

Os teores de K_2O e ZnO das criptomelanas obtidas a-cham-se na tabela V.

TABELA V

Análise química parcial de criptomelanas obtidas pela redução de $KMnO_4$ com Zn/H^+ e excesso de K^+ .

AMOSTRAS	% K_2O	% ZnO	TEMPO (dias)
R-1-M-1	4,78	0,47	1
R-1-M-2	4,78	0,40	3
R-1-M-3	4,90	0,43	4
R-1-M-4	5,29	0,33	30
R-1-M-5	5,82	0,20	92

5.3. SÍNTESE DE CRIPTOMELANA A 250°C PELA OXIDAÇÃO DE Mn^{2+} COM OXIGÊNIO EM PRESENÇA DE K^+

Visando-se aproximar as condições experimentais de formação de criptomelanas, daquelas que ocorrem na natureza, tentaram-se sínteses partindo de soluções contendo íons manganês (II) e potássio. Variaram-se as concentrações hidrogeniônicas, pela adição de HNO_3 e borbulhou-se oxigênio puro à pressão ordinária.

Partiu-se de quantidades previamente calculadas de sal de manganês, com pH iniciais altos, ao redor de 10, e baixos em torno de 1,5. Calcularam-se também quantidades de KOH necessárias para reagir com 75% do manganês em solução.

Em pH elevados formou-se inicialmente pirocroita, que evoluiu dando como produto final, manganita, ou misturas de manganita e hausmanita. Nestes casos verificaram-se variações decrescentes de pH, de 10,00 a 6,00 e crescentes de Eh,

de 40 a 200 mV.

As difrações de raios-X (figuras 4a a 4d) e micrografias eletrônicas (figuras 5A a 5D) mostram os resultados das experiências catalogadas como R-6-E-5, 6, 7, e 8.

FIGURA 4

*Diagramas de raios-X de materiais sintetizados a
pH inicial 10,00.*

a. $\gamma\text{-MnOOH} + \text{Mn}_3\text{O}_4$ (R-6-E-5)

b, c e d. $\gamma\text{-MnOOH}$ (R-6-E-6, 7 e 8)

A (21.000X)

B (30.000X)

C (21.000X)

D (42.000X)

FIGURA 5

*Micrografias eletrônicas dos materiais obtidos pela
reação de $Mn^{2+}/K^+/O_2$ em pH 10,00.*

A. $\gamma\text{-MnOOH} + Mn_3O_4$

B, C e D. $\gamma\text{-MnOOH}$

Em pH iniciais menores que 1,50, obtiveram-se criptomelanas microcristalinas.

Prevendo-se a possibilidade de acelerarem-se os processos de nucleação, tentou-se, além de pH baixo, elevar-se o teor de potássio do meio.

A 100 ml de solução 0,2 molar de sulfato de manganês, juntou-se nitrato de potássio para ter-se solução 0,1 molar.

Ajustou-se o pH a zero e adicionou-se, gota a gota, com agitação, solução 0,1 molar de hidróxido de potássio em quantidade necessária para precipitar 75% de Mn^{2+} em solução.

Durante a experiência o pH variou de 0,00 a 3,00, e o Eh de 500 a 810 mV.

O material obtido foi identificado mineralogicamente através de difrações eletrônicas (figura 6) tendo-se obtido, de sete difrações, os seguintes valores médios em angstroms: 3,127; 2,408; 2,163; 1,831; 1,541; 1,423; que correspondem à criptomelana.

A micrografia eletrônica (figura 7) mostra os microcristais de criptomelana.

Tentou-se ainda, a partir de pH 1,00 elevar-se gradativamente o pH até 6,00, pela adição de hidróxido de potássio. A identificação mineralógica do material obtido mostrou tratar-se de mistura de criptomelana (microcristalina), manganita, nsutita e hausmanita.

FIGURA 6

FIGURA 7

Criptomelana sintética obtida pela oxidação de Mn^{2+} em mistura com íons potássio.

Difração eletrônica (125 KV) - (6)

Micrografia eletrônica - (7 - 10.000X)

5.4. ESTABILIDADE DAS CRIPTOMELANAS SINTÉTICAS EM MEIO ÁCIDO

Baseando-se nos resultados experimentais até aqui obtidos, realizaram-se algumas experiências com a finalidade de ensaiar-se a estabilidade das criptomelanas sintéticas em meio ácido.

Nessas experiências mantiveram-se os sólidos, não em presença das soluções mães, mas, num pH idêntico àqueles das condições de sínteses.

Partiram-se de massas idênticas (um grama) das criptomelanas sintéticas R-0 (contendo íons zinco) e R-1-G (sem zinco) que foram submetidas a refluxo em meio nítrico 2 - 3-4 molar. Manteve-se o refluxo durante 23 dias a aproximada-

mente 95°C.

O controle mineralógico foi efetuado através de difração de raios-X (figura 8) e de micrografias eletrônicas (figuras 9 e 10). Análises químicas dos sólidos e das soluções residuais, após o refluxo, mostraram que os materiais originais não sofreram modificações.

FIGURA 8

Diagramas de raios-X das amostras R-0 e R-1-G após refluxo em solução nítrica durante 23 dias à temperatura ao redor de 95°C.

<i>a - amostra inicial R-0</i>	<i>e - amostra inicial R-1-G</i>
<i>b - R-0 com HNO_3 2M</i>	<i>f - R-1-G com HNO_3 2M</i>
<i>c - R-0 com HNO_3 3M</i>	<i>g - R-1-G com HNO_3 3M</i>
<i>d - R-0 com HNO_3 4M</i>	<i>h - R-1-G com HNO_3 4M</i>

- A -

- B -

- C -

FIGURA 9

Micrografias eletrônicas (42.000X) da criptomelana R-0 após refluxo de 23 dias ($T \approx 95^{\circ}\text{C}$) em soluções nítricas 2M (A), 3M (B) e 4M (C).

- A -

- B -

- C -

FIGURA 10

Micrografias eletrônicas (42.000X) da criptomelana sintética R-1-G após refluxo de 23 dias ($T \approx 95^{\circ}\text{C}$) em soluções nítricas 2M (A), 3M (B) e 4M (C).

5.5. OBTENÇÃO DE CRIPTOMELANA A PARTIR DE OUTROS MINERAIS SINTÉTICOS DE MANGANÊS

A liberação do manganês de seus protominérios sob a forma de íons hexahidratados, dá início ao seu ciclo supérgeno.

O teor desses íons em solução é controlado principalmente por óxidos hidratados, carbonatos, silicatos e sulfetos de manganês que conduzem à formação de complexos que, por sua vez, transformam-se em minerais estáveis sob as mais variadas condições físico-químicas.

A sequência de transformações e paragêneses dos principais minerais de manganês são, de modo geral, tratadas através de diagramas pH em função de Eh, sendo que parte desta sequência foi determinada experimentalmente por Bricker (1965) figura 11 e Giovanoli (1976) figura 12 com excelentes resultados, uma vez que, na natureza tem-se quadros evolutivos semelhantes aos propostos por esses pesquisadores.

A paragênese da criptomelana e de alguns outros minerais também estáveis, no entanto, são estudados somente sob aspectos mineralógicos descritivos de jazidas de manganês.

Referências que envolvem estudos experimentais sobre transformações de protominérios ou mesmo de minerais secundários em criptomelana, são poucas, e raras são aquelas que chegam a correlacionar resultados experimentais com os do meio natural.

Neste trabalho procurou-se chegar experimentalmente à criptomelana, partindo-se de alguns minerais de manganês que com ela coexistem na natureza.

A fim de obter controles rigorosos das possíveis transformações, fez-se necessário trabalhar com minerais puros. Assim sendo, sintetizaram-se alguns dos minerais mais representativos, relacionados com a criptomelana, por métodos já utilizados por outros pesquisadores.

FIGURA 11

Cursos de reações no sistema $\text{Mn} - \text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$ a 25°C e pressão total de 1 atm (Bricker, 1965).

FIGURA 13

Diagrama das raias características da nsutita ($\gamma\text{-MnO}_2$).

A (20.000X)

B (42.000X)

FIGURA 14

Micrografias eletrônicas de cristais puros de $\gamma\text{-MnO}_2$ sob a forma de aglomerados em forma de ouriços (A) e prismas bem desenvolvidos de $\gamma\text{-MnO}_2$ com impurezas de amônio-criptomelana (agulhas finas) (B).

A nsutita obtida foi utilizada em uma série de seis experiências (R-11-A-1 a R-11-A-6) contendo 1,00 g desse mineral em 500 ml de solução nítrica 6M.

Buser et al (1954) mostraram através de síntese, que a transformação de íons manganês em $\alpha\text{-MnO}_2$ ou $\gamma\text{-MnO}_2$ depende da relação $\text{K}^+/\text{Mn}^{4+}$ ou seja, se esta relação for maior ou

igual a 1:70, formará criptomelana e, se for menor que esse valor, dará $\gamma\text{-MnO}_2$.

Baseando-se nesses dados calcularam-se, partindo da composição química de uma criptomelana ideal, os teores mínimo e máximo de potássio, sendo que nessas experiências as quantidades de íons potássio e a temperatura sofreram variações, levando-se em conta também a relação determinada por Buser et al.

O quadro abaixo fornece as condições em que se realizaram essas experiências.

AMOSTRAS	m_K^+ (mg)	TEMPERATURA (°C)
R-11-A-1	5	40
R-11-A-2	40	40
R-11-A-3	60	40
R-11-A-4	193	40
R-11-A-5	193	60
R-11-A-6	193	≈ 100

As misturas foram agitadas diariamente, e de tempo em tempo coletaram-se alíquotas, que após filtração e lavagens, foram destinadas aos estudos mineralógicos através de raios-X e microscopia eletrônica.

Estudos mineralógicos a partir dessas experiências, por meio da difração de raios-X, não mostraram transformações mineralógicas significativas. A figura 15 mostra os diagramas de pó das amostras A-1 a A-4, após 66 dias de digestão.

Estudos por microscopia eletrônica mostram resultados semelhantes das quatro amostras, não se conseguindo evidenciar a influência da variação dos teores de potássio nas transformações.

A sequência de micrografias eletrônicas, dadas a seguir, documenta as pequenas transformações ocorridas.

As figuras 16 A e 16 B mostram agregados escuros, com a forma de ouriços, de $\gamma\text{-MnO}_2$, iniciando sua desagregação após dois dias de digestão.

Após nove dias de contato do sólido com a mistura nítrica, observam-se (figura 16 C) prismas de $\gamma\text{-MnO}_2$, produtos da desintegração dos ouriços, bem como, presença de agulhas finas de amônio-criptomelana proveniente da impureza dos materiais de partida.

As micrografias das figuras 16 D e 16 E mostram que depois de 16 dias de digestão os ouriços desintegraram-se totalmente, e ao mesmo tempo em que cristais de $\gamma\text{-MnO}_2$ se aperfeiçoaram, agulhas de criptomelana começaram a desenvolver -se.

Após 66 dias comprovam-se, pela micrografia da figura 16 F, agulhas finas de criptomelana bem cristalizada mas ainda em mistura com cristais de $\gamma\text{-MnO}_2$.

FIGURA 15

Diagramas de raios-X contendo raias bem nítidas de $\gamma\text{-MnO}_2$ (amostras A-1 a A-4).

A (42.000X)
digestão - 2 dias

B (42.000X)
digestão - 2 dias

C (42.000X)
digestão - 9 dias

D (42.000X)
digestão - 16 dias

E (84.000X)
digestão - 16 dias

F (21.000X)
digestão - 16 dias

FIGURA 16

Micrografias eletrônicas onde se observa pequena evolução de $\gamma\text{-MnO}_2$ em criptomelana por digestão em mistura potássio-nítrica em tempos variados (experiências R-11-A-1 a R-11-A-4).

As amostras das experiências R-11-A-5 e R-11-A-6 foram retiradas após 5, 25, e 57 dias.

Os estudos por difração de raios-X dessas amostras (figura 17) mostram que na série A-5 (60°C) houve, com o tempo, uma contínua evolução de nsutita a criptomelana, ao passo que na série R-6 (100°C) tem-se criptomelana somente no diagrama correspondente a 5 dias de digestão, desaparecendo nos diagramas de 25 e 57 dias.

FIGURA 17

Diagramas de raios-X das raias características de $\gamma\text{-MnO}_2$ e de criptomelana exceto em d, cujas raias correspondem apenas às de $\gamma\text{-MnO}_2$.

As micrografias eletrônicas das figuras 18 A e 18 B mostram presença de agulhas finas de criptomelana em mistura com prismas de $\gamma\text{-MnO}_2$ bem desenvolvidos, após somente cinco dias de digestão.

As figuras de número 18 C e D mostram as micrografias dos materiais obtidos após 25 dias de digestão. Comprova-se grande quantidade de agulhas finas de criptomelana obtida nas experiências R-11-A-5 e não se verifica sua presença em R-11-A-6.

As mesmas observações podem ser feitas em relação às figuras 18 E e F que correspondem às experiências R-11-A-5 e R-11-A-6 com 57 dias de digestão.

A (42.000X)
R-11-A-5
digestão - 5 dias

B (42.000X)
R-11-A-6
digestão - 5 dias

C (21.000X)
R-11-A-5
digestão - 5 dias

D (21.000X)
R-11-A-6
digestão - 5 dias

E (21.000X)
R-11-A-5
digestão - 57 dias

F (21.000X)
R-11-A-6
digestão - 57 dias

FIGURA 18

Micrografias eletrônicas onde se observa a presença de cristais de criptomelana em mistura com $\gamma\text{-MnO}_2$ (A, B, C e E) e cristais de $\gamma\text{-MnO}_2$ constituindo-se numa única fase (D e F).

Finalmente, com o objetivo de constatar que realmente não se forma criptomelana à temperatura de ebulição partindo-se de $\gamma\text{-MnO}_2$, realizaram-se mais duas experiências.

Em balão de fundo redondo, contendo 500 ml de HNO_3 6M e 193 mg de K^+ , juntou-se 1,00 g de $\gamma\text{-MnO}_2$.

Após refluxo, à temperatura de ebulição por 20 dias o material foi filtrado lavado e depois de seco a 50°C , destinado aos estudos mineralógicos. Esta experiência foi catalogada como R-11-B-1.

Realizou-se uma outra experiência semelhante (R-11-B-2) na qual entretanto, aumentou-se dez vezes o teor de íons potássio.

Os diagramas de raios-X da figura 19 mostram raias características do $\gamma\text{-MnO}_2$ em ambas as experiências.

As micrografias da figura 20 A e B indicam presença a penas de cristais puros de $\gamma\text{-MnO}_2$.

FIGURA 19

Diagramas de raios-X contendo raias de $\gamma\text{-MnO}_2$.

A (42.000X)

R-11-B-1

digestão - 20 dias

B (42.000X)

R-11-B-2

digestão - 20 dias

FIGURA 20

Microscopias eletrônicas de cristais de $\gamma\text{-MnO}_2$.

5.5.2. TENTATIVAS DE OBTENÇÃO DE CRIPTOMELANA A PARTIR DE MANGANITA SINTÉTICA

Síntese de criptomelana, por oxidação de manganês (II) em mistura com hidróxido de potássio e oxigênio gasoso, pôde produzir, conforme já foi visto, em pH elevados, manganita ou este mineral em mistura com hausmanita.

Como este mesmo método conduziu, em pH baixos, à formação de criptomelana, procurou-se transformar, nessas condições, manganita em criptomelana.

Tentou-se então, numa primeira etapa, obter manganita baseando-se no método proposto por Feitknecht e Marti (1945).

Nas primeiras tentativas obtiveram-se misturas de γ -MnOOH e Mn_3O_4 conforme indicam os diagramas de raios-X (figura 21 a) e as micrografias eletrônicas (figura 22).

Chegou-se também a obter misturas de γ -MnOOH com γ -MnO₂, conforme pode se observar no diagrama de pó da figura 21 b e pelas micrografias eletrônicas das figuras 23A e B. Em alguns casos obteve-se como impureza amônio-criptomelana, que aparece nitidamente na micrografia eletrônica da figura 23 B sob a forma de agulhas finas.

Finalmente conseguiu-se obter, através de duas preparações R-9-C e R-9-C-1, manganitas puras conforme comprovam os diagramas de raios-X das figuras 21 c e d e as micrografias eletrônicas das figuras 24 A, B, C e D.

FIGURA 21

*Diagramas de raios-X dos materiais obtidos nas tentativas de
preparação de manganita.*

- a. $\gamma\text{-MnOOH} + \text{Mn}_3\text{O}_4$*
- b. $\gamma\text{-MnOOH} + \gamma\text{-MnO}_2$*
- c e d. $\gamma\text{-MnOOH}$*

FIGURA 22

*Micrografia eletrônica que mostra mistura de cristais de $\gamma\text{-MnOOH}$
e Mn_3O_4 (21.000X).*

A (12.000X)

B (42.000X)

FIGURA 23

Micrografias de misturas de cristais de γ -MnOOH, γ -MnO₂ e agulhas finas de amônio-criptomelana.

A (21.000X)

B (21.000X)

C (21.000X)

D (21.000)

FIGURA 24

Micrografias eletrônicas das manganitas R-9-C (A e B) e R-9-C-1 (C e D).

Obtidas as manganitas pesou-se um grama da amostra R-9-C que foi introduzido em frasco contendo 500 ml de solução 6M de ácido nítrico, e a seguir adicionou-se nitrato de potássio para dar solução 0,01M ($K : Mn_{total} = 1 : 4$).

A mistura foi levada a banho termostatzado à temperatura de 60°C.

Decorridas 290 horas, coletaram-se amostras que, após análises mineralógicas através de raios-X e microscopia eletrônica, mostraram que a manganita transformou-se totalmente em pirolusita (figura 25 a).

Adicionou-se então mais nitrato de potássio, para obter-se solução 0,02M e manteve-se a mistura na mesma temperatura (60°C) por mais 50 dias.

O material foi coletado e novamente identificado por raios-X (figura 25 b) e por micrografias eletrônicas (figura 26) mostrando tratar-se de pirolusita pura.

FIGURA 25 (a e b)

Diagramas de raios-X com raiais características de pirolusita.

FIGURA 26

Micrografia eletrônica de agulhas de pirolusita pura (21.000X).

5.5.3. TENTATIVAS DE PREPARAÇÃO DE CRIPTOMELANA PARTINDO DE HAUSMANITA SINTÉTICA

Pelo método proposto por Giovanoli et al (1967), prepararam-se 17 g de hausmanita, catalogada como R-9-G-2, que foi estudada mineralogicamente através de difração de raios-X (figura 27 a) e de microscopia eletrônica (figura 28 A). Os resultados obtidos mostraram tratar-se de hausmanita praticamente pura, contendo apenas como impureza, traços de manganita que pôde ser vista na micrografia sob a forma de finas agulhas.

O comportamento da hausmanita em meio ácido foi ensaiado através de experiências em que se submeteu um grama do mineral a refluxo em meio nítrico 6M e temperatura ao redor de 100°C. Após 60 horas de refluxo o material foi filtrado, lavado, seco a 50°C e analisado mineralogicamente.

As figuras de números 27 h e 28 B mostram, respectivamente, os resultados obtidos por difração de raios-X e por microscopia eletrônica, indicando a transformação total de hausmanita em nsutita com traços de pirolusita.

Efetuaram-se, também, experiências (R-9-G-2-A a F) nas quais a hausmanita sintética foi colocada em mistura com soluções nítricas onde se variaram as temperaturas, pH e quantidades de íons potássio conforme indica a tabela VI.

Os produtos obtidos foram estudados através de difração de raios-X e por microscopia eletrônica, verificando-se a transformação total da hausmanita em nsutita, sendo que na experiência R-9-G-2-F (figuras 27 g e 29 F) obteve-se, além de nsutita, traços de pirolusita.

As figuras de números 27 b a g e as de 29 A a F mostram, respectivamente, os resultados de raios-X e de microscopia eletrônica.

TABELA VI

Condições experimentais utilizadas nas tentativas de transfor
mação de Mn_3O_4 em criptomelana.

AMOSTRAS	m_K^+ (g)	HNO_3	T(°C)	Tempo (h)
R-9-G-2-A	0,5	pH=0	60	290
R-9-G-2-B	5,0	pH=0	60	290
R-9-G-2-C	0,5	6M	60	290
R-9-G-2-D	5,0	6M	60	18
R-9-G-2-D ₁	5,0	6M	60	290
R-9-G-2-F	5,0	6M	≈ 100	55

FIGURA 27

*Difrações de raios-X da hausmanita pura (a), de nsutitas puras (b a f) e de duas nsutitas (g e h) contendo traços de pirolusita, onde se observam as raia*s características.

A (40.000X)

B (40.000X)

FIGURA 28

Micrografias de hausmanita sintética (R-9-G-2) contendo como impureza pequenas agulhas de manganita (A) e nsutita com impureza de pirolusita, obtida após refluxo ($\approx 100^{\circ}\text{C}$) de Mn_3O_4 em HNO_3 6M durante 60 horas (B).

A (40.000X)

B (40.000X)

C (40.000X)

D (40.000X)

E (40.000X)

F (40.000X)

FIGURA 29

Micrografias eletrônicas dos produtos obtidos pela transformação, em soluções potássio-nítricas, de hausmanita em temperaturas e tempos variados.

A a E. cristais puros de nsutita.

F. cristais de nsutita contendo traços de pirolusita.

5.6. DISCUSSÃO E CONCLUSÕES DA PRIMEIRA PARTE

As experiências de sínteses de criptomelana forneceram dados que permitem chegar a conclusões não só referentes aos métodos e condições de preparação, mas também sobre alguns comportamentos de seus íons constituintes. As tentativas de obtenção de criptomelana a partir de outros minerais de manganês fornecem também subsídios para propor mecanismos de sua formação e possíveis paragêneses.

Obtenções de criptomelanas pela redução de permanganato de potássio, com zinco metálico em meio sulfúrico e com ácido clorídrico, mostraram-se viáveis.

O grau de cristalinidade de criptomelanas sintetizadas por esses métodos é maior em temperaturas superiores a 60°C do que em temperaturas inferiores a 40°C, num mesmo tempo de digestão. A 25°C exige-se, para obter-se material cristalino, tempo de digestão mais prolongado do que a temperaturas superiores.

Nas sínteses, o maior tempo de digestão conduz sempre à purificação dos minerais. No entanto, se o sólido é mantido em contato com soluções contendo somente ácido de mesma concentração utilizada nas sínteses, não se verifica aperfeiçoamento cristalino e nem mesmo perdas notáveis de seus constituintes. Este comportamento demonstra que a criptomelana é um mineral bastante estável, mesmo em meios fortemente ácidos.

A composição química das criptomelanas obtidas pela redução com hidrogênio em estado gasoso mostrou variações mais ou menos uniformes em tempo de digestão mais longo. No

caso da redução com ácido clorídrico obtiveram-se comportamentos mais heterogêneos mostrando, entretanto, as mesmas tendências.

Durante o desenvolvimento do mineral, desde que este permaneça em contato com a solução mãe, conforme pode se verificar pelos gráficos (figuras 2 e 3), alguns íons passam a ocupar posições na estrutura, tendendo ao seu aperfeiçoamento em detrimento de outros que são eliminados, passando do edifício cristalino para a solução.

Os íons de manganês (II), durante o envelhecimento da criptomelana, tendem a ceder seus lugares nas molduras aos íons manganês (IV), o que se verifica pelos seus comportamentos antagônicos (figuras 2 A e B e 3 A e B).

A tendência do manganês (II) é, portanto, a de sofrer contínuas oxidações, e provavelmente essas reações ocorrem segundo o mecanismo proposto por Stumm e Morgan (1970):

Trata-se das somas dos efeitos de adsorção e autocatálise.

Os íons de manganês (II) das criptomelanas parecem tender a zero ao ser atingida uma composição ideal. Este fato é mais evidente nas criptomelanas destituídas de zinco.

O comportamento dos íons zinco foi estudado sob vários procedimentos experimentais de síntese, o que permite determinar as condições de entrada e eliminação desse elemento na estrutura das criptomelanas.

Os resultados obtidos indicam que em tempo de digestão relativamente curto, os teores de zinco são elevados, porém, tendem a zero para tempo infinito. Sua participação na composição química das criptomelanas acha-se intimamente associada ao tempo de contato do mineral com a solução nutritiva, e do mesmo modo que os íons de manganês (II), (III), de ferro (III), alumínio etc., pode ocupar o lugar do manganês (IV) na moldura da criptomelana, levando o sistema a condições de menor estabilidade, graças às diferenças de raios iônicos e de cargas elétricas. Para manter-se o equilíbrio de cargas forçam-se as entradas e saídas de íons na estrutura, produzindo deformações estruturais, fato este bastante evidente quando se obtêm criptomelanas com altos teores de zinco.

Experiências com excesso deste elemento, graças à grande quantidade de zinco metálico de partida, demonstraram que seu teor foi menor que aqueles de outras criptomelanas, com pouco zinco em solução e tempo de envelhecimento mais curto.

Sínteses com excesso de íons zinco em solução, entretanto, quando introduzidos na forma de sal, conduziram a criptomelanas com elevados teores desses íons e à formação de compostos mal cristalizados. A introdução de zinco na estrutura da criptomelana é mais facilmente obtida pela redu

ção do permanganato de potássio com ácido clorídrico e sal de zinco, em que aquelas envolvendo zinco metálico. Isto ocorre, provavelmente, tendo em vista maior velocidade de reação através de hidrogênio no estado nascente.

Finalmente observa-se que o baixo grau de cristalinidade dos minerais sintetizados com excesso de íons zinco, traz como consequência maior teor de água adsorvida do que aqueles obtidos normalmente.

O aperfeiçoamento cristalino envolve também íons potássio e água.

A água, segundo seu comportamento em relação ao potássio, parece compartilhar com este no preenchimento do túnel das criptomelanas; seu teor, determinado analiticamente, corresponde àquela que se encontra na forma de OH^- entre os íons O^{2-} , ligados aos octaedros de manganês (IV), e também substituindo os íons potássio.

O tamanho das partículas K^+ e H_2O (Shannon e Prewitt, 1969) é praticamente o mesmo e, certamente, dado o equilíbrio elétrico, a água deve apresentar-se, no túnel, na forma protonada como íons hidroxônios impedindo colapsos estruturais.

Segundo Bystrom e Bystrom (1950, 1951) a formação de óxidos de manganês do grupo alfa dá-se inicialmente através de filas duplas de MnO_2 comuns às estruturas de $\alpha\text{-MnO}_2$ e ramsdelita (MnO_2).

A presença de cátions grandes faz com que essas filas se juntem ao redor desses íons produzindo minerais do grupo alfa. Caso não se tenha a presença desses cátions, formar-se-á ramsdelita.

Giovanoli e Brutsch (1978) concluíram que as estrutu

ras em túnel são mais estáveis que as lamelares, e que aquelas, no entanto, ao se formarem, passam antes por uma fase lamelar.

As experiências de sínteses levam a concluir ainda, que a estabilidade da criptomelana em pH baixo poderia conduzir, graças à elevada concentração de H_3O^+ e ausência de K^+ à formação de $\alpha-MnO_2$ como teria sido obtido por Dubois(1936).

É provável que este tenha sido um dos mecanismos que provocaram a formação de criptomelana natural praticamente isenta de potássio em Sandur - Índia (Nagana, 1962).

No caso de haver presença de íons potássio no meio, este competirá com os íons H_3O^+ , levando o sistema a um equilíbrio no qual atingir-se-ão teores máximos de potássio e mínimos de H_3O^+ .

Tudo leva a crer que uma das condições essenciais para formar-se criptomelana são as de pH baixo e presença de íons potássio, uma vez que esses cátions (H_3O^+ e K^+) devem proporcionar nucleações cristalinas.

A estabilidade da estrutura da criptomelana parece estar associada à presença de elevados teores de H_3O^+ ou H_3O^+ e K^+ . Os dados experimentais levam a crer, também, que a nucleação é no início, mais suscetível a aceitar relativamente mais H_3O^+ que K^+ , mesmo com excesso deste último.

O teor dos íons potássio deve atingir valor máximo em criptomelana com composição química ideal.

A extrapolação do K_2O para tempo infinito variou nas diferentes experiências realizadas obtendo-se criptomelanas sem zinco que chegaram a fornecer 6,3% de K_2O sendo 6,4% o teor calculado para uma criptomelana com fórmula quí-

mica ideal. Na natureza o valor máximo encontrado foi de 6,6% e o de 7% foi obtido por McKenzie (1971) em condições muito afastadas das naturais (birnessita aquecida a 400°C por 60 horas).

As substituições dos íons de manganês (IV) pelos de zinco, que levam a prováveis deformações estruturais, são evidenciadas, também, pela baixa aceitação de íons potássio.

A oxidação de manganês (II) com oxigênio gasoso a 250°C, para obter-se criptomelana, mostrou-se possível somente em pH menores que 3,0, e com adição gradativa de hidróxido de potássio. O material obtido por este processo apresentou-se microcristalino. É provável que, com tempo de digestão mais prolongado, talvez fosse possível obter minerais com melhor grau de cristalinidade.

Nestas experiências, em pH baixos, estes são aumentados com a evolução do sistema para um estado mais estável, enquanto que os valores de Eh tendem a diminuir.

É possível que a formação de criptomelana por esse processo ocorra como consequência da formação localizada de óxidos de manganês hidratados instáveis, que em presença de excesso de íons manganês, de hidrônio e potássio formam núcleos cristalinos que passam a se desenvolver.

Em pH iniciais altos o sistema é levado a pH menores e Eh maiores, no sentido de formação de minerais estáveis, não chegando, no entanto, a produzir criptomelana. Neste caso o sistema se estabiliza formando $\gamma\text{-MnO}_2$, $\gamma\text{-MnOOH}$ e Mn_3O_4 .

Conseguiu-se, experimentalmente em meio ácido, transformar nsutita em criptomelana, verificando-se que o teor de íons potássio pouca influência tem nesse processo de transformação e que ela não ocorre em temperaturas de ebulição.

A transformação de manganita em criptomelana, mesmo com excesso de potássio, mostrou-se inviável e a reação levou à formação de pirolusita que se manteve estável mesmo em experiências com excesso de íons potássio.

As tentativas de transformar hausmanita em criptomelana levou à formação de nsutita, o que permite concluir que provavelmente é possível a evolução de hausmanita à criptomelana, passando intermediariamente pela nsutita. Nestas experiências o aparecimento de pirolusita, como traços, deve-se à presença de manganita impurificando o material de partida.

Estes resultados permitem concluir que a formação de criptomelana a partir de pH elevados está limitada à formação de minerais intermediários, mesmo em presença de potássio. No caso do pH ser diminuído gradativamente na presença de íons potássio, a criptomelana poderá formar-se através da nsutita.

Se o pH for baixo a formação de criptomelana pode independe da presença de íons potássio. Neste caso o mecanismo de formação difere substancialmente do anterior, isto é, obtém-se a associação pH baixo/ Eh elevado e rápido processo de nucleação graças à presença de íons hidrôxônios. Este fenômeno de nucleação dá-se com aumento local de pH, motivado pela alteração de minerais (hidrólise) ou por outros processos.

Finalmente, um acrescimo do pH após a formação de criptomelana produzirá manganita, hausmanita e nsutita, provavelmente com desenvolvimento cristalino da criptomelana inicialmente formada.

S E G U N D A   P A R T E

6. DETERMINAÇÃO DA ENERGIA LIVRE DE FORMAÇÃO DA CRIPTOMELANA

6.1. INTRODUÇÃO

O conhecimento de dados termodinâmicos de minerais, adicionados aos dados de campo, amplia as possibilidades de se determinar e interpretar gêneses, paragêneses, solubilidades, formações e transformações desses minerais.

Dos minerais de manganês, alguns (tendo em vista principalmente as complexidades estruturais e químicas que apresentam) têm seus valores termodinâmicos desconhecidos. Dentre estes minerais encontram-se óxidos de manganês do grupo alfa. Quimicamente trata-se de minerais não estequiométricos, uma vez que suas formações estão limitadas e intimamente associadas às condições de pH, Eh, P_{O_2} , temperatura, quantidades de manganês nos estados sólidos e em solução, presença de elementos estranhos à sua estrutura, etc..

Nesta segunda parte estuda-se um dos principais parâmetros termodinâmicos da criptomelana, isto é, sua energia livre de Gibbs de formação.

Dos métodos estudados para as sínteses de criptomelanas, na primeira parte deste trabalho, escolheu-se o mais adequado, a partir do qual foram obtidos alguns minerais. Entre estes, um deles foi escolhido a fim de serem processados exaustivos estudos, no sentido de bem caracterizá-lo. Esse mineral escolhido foi utilizado como piloto para as determinações termodinâmicas.

A determinação da energia livre de formação baseou-se na solubilidade dessa criptomelana sintética padrão em

presença de eletrólitos.

Outras criptomelanas sintéticas, mas com composições químicas diferentes, tiveram também suas energias livres de formação determinadas.

Através da obtenção de criptomelana pela oxidação direta do manganês (II) foi possível determinar o potencial normal de oxido-redução, através do qual determinou-se também o valor de energia livre de formação das criptomelanas sintetizadas.

Tentou-se ainda, apenas com a finalidade de estabelecerem-se correlações, determinar a energia livre de formação de duas criptomelanas naturais.

6.2. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE UMA CRIPTOMELANA PARA ESTUDOS TERMODINÂMICOS

A formação dos óxidos de manganês do grupo alfa se apresenta sempre presa a inúmeros fatores físico-químicos, e por esse motivo raramente são encontrados no estado puro na natureza. Os estudos do comportamento termodinâmico, no entanto, devem ser realizados com materiais puros e estáveis a fim de que não sejam falseados.

Baseando-se nos resultados dos estudos das sínteses da primeira parte deste trabalho, procurou-se obter uma criptomelana que pudesse, graças às suas características, servir de modelo para os estudos termodinâmicos.

Obteve-se um mineral com elevado teor de pureza, que mostrou possuir, após exaustivos estudos químicos, mineralógicos, termogravimétricos, etc., propriedades semelhantes às naturais, e portanto adequado aos estudos termodinâmicos.

6.2.1. SÍNTESE

Calcularam-se quantidades de reagentes necessárias para obter-se aproximadamente 60 g de uma criptomelana, que foi catalogada como R-1-G.

A síntese foi realizada pela redução de permanganato de potássio com ácido clorídrico a 60°C e digestão por 170 horas.

O material obtido foi filtrado em funil de placa porosa média, lavado com água até ausência de íons cloreto e secado em estufa a 50°C.

6.2.2. CARACTERIZAÇÃO

As caracterizações da criptomelana R-1-G foram realizadas através de estudos químicos e mineralógicos.

6.2.2.1. ANÁLISES QUÍMICAS

A criptomelana R-1-G foi analisada quimicamente, e os resultados obtidos, média de cinco determinações, encontram-se na tabela VII.

TABELA VII

Composição química da criptomelana sintética R-1-G.

ÓXIDOS	MnO ₂	MnO	K ₂ O	H ₂ O ⁺	H ₂ O ⁻
%	88,44	3,78	4,61	2,86	0,54

O teor de H₂O⁺ foi determinado a 400°C tendo sido a escolha dessa temperatura baseada em resultados termogravimétricos.

6.2.2.2. CÁLCULO DO CONTEÚDO ATÔMICO DA CELA UNITÁRIA

Os resultados das análises químicas permitem calcular o conteúdo atômico da cela unitária contendo dezesseis átomos de oxigênio e, para tal, utilizou-se o método proposto por Jackson et al (1967), cujos resultados encontram-se na tabela VIII.

TABELA VIII

Cálculos do conteúdo atômico da cela unitária da criptomelana sintética R-1-G.

ÓXIDOS	%	PM	EQUIVAL. ÓXIDO
MnO ₂	88,44	86,936	21,734
MnO	3,78	70,937	35,469
K ₂ O	4,61	94,179	94,179
H ₂ O ⁺	2,86	18,015	18,015
H ₂ O ⁻	<u>0,54</u>	18,015	18,015
Σ	100,23		

ÓXIDOS	% PESO EQUIVAL.	EQUIVAL. POR FÓRM.	CONTEÚDO ATÔMICO
MnO ₂	4,069	29,502	7,375
MnO	0,107	0,773	0,386
K ₂ O	0,049	0,355	0,709
H ₂ O ⁺	0,159	1,151	1,159
H ₂ O ⁻	<u>0,030</u>		
Σ	4,414		

(FATOR NORMALIZADOR = 7,250)

A cela unitária de R-1-G pode ser então, representada por :

6.2.2.3. GRAU DE OXIDAÇÃO

O grau de oxidação de R-1-G pôde ser calculado pela relação entre a soma do número de oxigênio combinado e a de número de moles, obtendo-se o valor 1,94.

Experimentalmente, pela reação de R-1-G com $S_2O_3^{2-}$, Zn^{2+} e EDTA, determinou-se o grau de oxidação, obtendo-se o valor 1,92, média de cinco determinações.

Quando se consideraram as proporções estequiométricas, determinadas por meio das análises químicas, obteve-se para o grau de oxidação, 1,89 e finalmente, obteve-se o valor 1,94 quando se levou em conta o grau de oxidação do manganês passando do estado (III) para (IV).

6.2.2.4. CONTEÚDO IÔNICO DE POTÁSSIO NA CELA

A fim de se conhecer a quantidade de íons potássio que ocupam os túneis das "moléculas" da criptomelana R-1-G, calcularam-se as porcentagens iônicas de todos seus constituintes:

7,375 Mn^{4+}	7,375 X 54,938 = 405,168	% ÍONS 56,97
0,386 Mn^{2+}	0,386 X 54,938 = 21,206	2,98
0,709 K^+	0,709 X 39,090 = 27,715	3,90
16,07 O^{2-}	16,07 X 15,999 = <u>257,104</u>	<u>36,15</u>
	711,193	100,00

As porcentagens dos íons de uma criptomelana ideal de fórmula $K Mn_8 O_{16}$ resulta:

8 Mn ⁴⁺	8 X 54,938 = 439,504	59,83
1 K ⁺	1 X 39,090 = 39,090	5,32
16 O ²⁻	16 X 15,999 = 255,984	<u>34,85</u>
	734,578	100,00

Relacionando-se os teores de potássio de R-1-G com os da criptomelana ideal, verifica-se que somente 73,31% das posições desses íons na cela unitária são por eles ocupadas, sendo o restante - 26,69% - preenchidos por íons H₃O⁺.

6.2.2.5. ESTUDOS MINERALÓGICOS

As caracterizações mineralógicas foram estudadas a través de difratometria de raios-X e microscopia eletrônica.

Para fins comparativos, têm-se, na tabela IX os resultados obtidos experimentalmente e os dados da ASTM (The Powder Diffraction File - 1971).

Os resultados obtidos por microscopia eletrônica encontram-se na figura 30 (A e B).

TABELA IX

Parâmetros cristalográficos da criptomelana (R-1-G)

	$d(\text{\AA})$ (ASTM)	I/I_0	$d(\text{\AA})$ (R-1-G)	I/I_0	(hkl)
1	6,9	90	7,00	80	110
2	4,9	80	4,93	80	200
3	3,45	10	3,47	15	220
4	3,12	80	3,11	100	310
5	2,46	10	2,46	25	400-201
6	2,40	100	2,39	35	410-211
7	2,20	20	2,20	25	420-221
8	2,14	60	2,15	35	301
9	1,95	10	1,93	25	510
10	1,82	60	1,83	25	520-411
11	1,63	30	1,64	55	600
12	1,54	60	1,54	45	521
13	1,43	40	1,42	20	002-601
14	1,36	50	1,35	35	541
15	1,30	20	1,29	10	730

A (42.000X)

B (84.000X)

FIGURA 30

Micrografias eletrônicas de R-1-G de cristais puros de criptomelana.

6.2.2.6. ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS

O efeito termogravimétrico da criptomelana R-1-G foi estudado à pressão de ar de uma atmosfera e variação de temperatura a 20°C por minuto.

Partiram-se de três amostras com massas iniciais de 74,9; 75,5 e 73,7 mg. Inicialmente aqueceram-se essas amostras à temperatura constante de 100, 200 e 300°C respectivamente, até que se obteve variação na perda de massa, sendo que, a partir daí, elas foram aquecidas até 900°C.

Os gráficos das figuras 31 A, B e C mostram o comportamento termogravimétrico da criptomelana R-1-G.

Por difração de raios-X (figura 32) acompanharam-se as transformações sob várias condições de temperaturas no intervalo entre 200 e 915°C e através de micrografias eletrônicas (figuras 33 A e 33 B) estudaram-se as transformações a 600°C.

- A -

- B -

- C -

FIGURA 31

Diagramas das análises termogravimétricas da criptomelana sintética R-1-G no intervalo de 0 a 900°C com temperaturas iniciais constantes a 100 (A) , 200 (B) e 300°C (C).

FIGURA 32

Diagramas de raios-X do comportamento da criptomelana R-1-G submetida a temperaturas crescentes de 200 a 915°C.

(o = $K_xMn_8O_{16}$; = $\alpha-Mn_2O_3$; x = $K_2Mn_4O_8$)

* $\alpha-Mn_2O_3$

A (126.000X)

B (126.000X)

FIGURA 33

Micrografias eletrônicas que indicam o início da transformação de criptomelana em bisbita a 600°C.

O exame dos diagramas obtidos pela análise termogravimétrica, associado aos diagramas de pó, indicam que a criptomelana não sofre alteração mineralógica até 550°C.

A partir de 600°C algumas indicações de colapso são fracamente visíveis, indicando início do processo de nucleação de bixbiita ($\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$), assemelhando-se aos comportamentos das criptomelanas naturais estudadas, como por exemplo, por McMurdie e Golovato (1948), Faulring et al (1960), Valarelli (1967) e também das sintéticas estudadas por Gatow e Glemser (1961).

As micrografias eletrônicas das figuras 33 A e 33 B mostram franjas de difração típicas e agulhas de formas arredondadas, que indicam início da transformação que se traduz também pelas raias características nos diagramas de raios - X (figura 32a a m).

6.2.2.7. SUPERFÍCIE ESPECÍFICA

A superfície específica da criptomelana R-1-G foi determinada pelo método BET_(N₂) (Brunauer et al 1938) e pelo método modificado e adotado pela Microlite S.A. Indústria e Comércio, obtendo-se respectivamente 54,2 e 62,5 m²/g.

Uma criptomelana natural, catalogada como R-15, procedente da Serra do Navio - Amapá, apresentou 68 m²/g. de superfície específica quando determinada pelo segundo método citado acima.

6.2.2.8. DENSIDADE

Para o cálculo da densidade da criptomelana R-1-G calcularam-se os parâmetros a_0 e c_0 obtendo-se os valores:

$$a_0 = 9,83 \text{ \AA}$$

$$c_0 = 2,84 \text{ \AA}$$

A densidade calculada produz $4,36 \text{ g/cm}^3$.

Fleischer e Richmond (1943) obtiveram o valor de 4,3 para uma criptomelana natural e Bystrom e Bystrom (1950) encontraram também para criptomelanas naturais, os seguintes valores: 4,33; 4,32; 4,41 e 4,17.

Conforme foi verificado a composição química da criptomelana sintética R-1-G aproxima-se dos valores médios das naturais, apresentando também valores semelhantes no grau de oxidação, no conteúdo iônico de potássio, densidade e superfície específica.

A composição da cela unitária é comparável àquelas determinadas para criptomelanas naturais, possuindo características mineralógicas bastante próximas.

Os resultados obtidos, que possibilitaram caracterizar química e mineralogicamente essa criptomelana sintética, permitem afirmar que se trata de um produto, que apesar de obtido artificialmente, guarda as propriedades dos minerais naturais. Este material por apresentar-se puro torna-se adequado aos estudos de propriedades termodinâmicas.

6.3. MÉTODOS UTILIZADOS PARA A DETERMINAÇÃO DE ENERGIA DE FORMAÇÃO (ΔG_f^0) DE CRIPTOMELANAS

As determinações das energias livres de formação de criptomelanas foram, primeiramente, efetuadas através de estudos de suas solubilidades em presença de eletrólitos a 25°C e pressão de aproximadamente 1 atm.

Este método fundamenta-se na propriedade das substâncias pouco solúveis, de apresentarem suas solubilidades aumentadas quando em presença de eletrólitos. Trata-se de um método cuja eficiência tem sido ensaiada através de importantes trabalhos, como os de Rieman et al (1951), Ramette (1956), Carmody (1959), Garrels et al (1960), Bricker (1965), Butler (1973), etc.. Por este método foi possível determinar a energia livre de formação de algumas criptomelanas sintéticas e naturais.

Através de medidas de pH e Eh durante sínteses de criptomelanas, pela oxidação de manganês (II), também foi possível determinar a energia livre de formação desses minerais.

6.4. DETERMINAÇÃO DE ΔG_f^0 DA CRIPTOMELANA R-1-G PELA SOLUBILIDADE EM PRESENÇA DE ELETRÓLITOS

Inicialmente efetuaram-se experiências utilizando a criptomelana sintética R-1-G, com a finalidade de estabelecer as condições mais adequadas de trabalho. Uma vez determinados esses parâmetros, várias experiências foram realizadas, cujos andamentos são dados a seguir.

6.4.1. ANDAMENTOS EXPERIMENTAIS

Pesaram-se amostras com 0,4000 g de material (250 meshes) que foram transferidas para frascos de vidro, tipo "pyrex", de 250 ml, nos quais juntaram-se 200 ml de solução contendo quantidades variáveis de eletrólito.

Utilizaram-se como eletrólitos NaNO_3 e NaCl , porque são substâncias que não interferem na estrutura das criptome_lanas. O MgSO_4 também foi utilizado como eletrólito, uma vez que as concentrações de manganês obtidas nas condições experimentais, não eram suficientes para formar complexos com ânions sulfatos (Nair e Nancollas , 1959).

Todas as soluções utilizadas nessas experiências foram preparadas com água deionizada e isenta de gases interferentes.

Borbulhou-se , às misturas, nitrogênio isento de gás carbônico e oxigênio, lacraram-se os frascos e estes foram imersos em banhos termostatizados a 25°C.

As misturas foram agitadas intermitentemente através de agitadores magnéticos com intervalos de 15 minutos durante 3 horas.

Os valores de pH das misturas foram medidos no início e no término de cada experiência, sendo todos os experimentos acompanhados paralelamente com brancos.

6.4.2. DADOS E CÁLCULOS

A equação de equilíbrio que representa a dissolução de uma criptomelana pura, de fórmula química hipotética, pode ser escrita da seguinte forma:

Algumas considerações, no entanto, devem ser levadas em conta, como por exemplo, os óxidos metálicos que têm de modo geral, suas solubilidades determinadas através de estudos de equilíbrio como:

Estas reações permitem relacionar a solubilidade de óxidos em função de pH ou de pOH.

Cálculos prévios, no entanto, em que se consideraram as variações das concentrações hidrogeniônicas devidas aos H^+ fornecidos pela criptomelana e possíveis produtos de hidrólises, mostraram que esses valores podem ser negligenciados em relação aos teores de outros íons presentes.

Os íons de manganês (III), por sua vez, tendem em meio aquoso, sofrer desproporcionamento segundo a equação:

cuja energia livre $\bar{e}$, segundo Latimer (1952), de $-26,0 \text{ Kcal.} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Das formas de manganês em solução aquosa, a mais estável é o Mn^{2+} como $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, sendo os ôxidos de manga - nês (IV) estáveis e praticamente insolúveis (Morgan, 1967).

Para os cálculos, tendo em vista essas considerações, a solubilidade da criptomelana foi calculada somente em função dos íons manganês (II), e potássio das soluções.

A solubilidade pode, desta maneira, ser representada pela equação:

O verdadeiro produto de solubilidade ou o produto de solubilidade termodinâmico - K_t - é dado pelo produto das atividades dos íons em solução não se considerando os possíveis íons complexos e produtos de hidrólise.

$$K_t = a_{\text{K}^+}^x \cdot a_{\text{Mn}^{2+}}^y$$

A atividade é dada pelo produto de concentração do íon, em molalidade, pelo respectivo coeficiente de atividade (γ_i).

$$K_t = (m_{\text{K}^+}^x \cdot m_{\text{Mn}^{2+}}^y) (\gamma_{\text{K}^+}^x \cdot \gamma_{\text{Mn}^{2+}}^y)$$

Como $(m_{\text{K}^+}^x \cdot m_{\text{Mn}^{2+}}^y)$ é o produto de concentração ou produto de solubilidade aparente K_c , tem-se:

$$K_t = K_c (\gamma_{\text{K}^+}^x \cdot \gamma_{\text{Mn}^{2+}}^y)$$

O coeficiente de atividade pode ser calculado pela equação de Debye-Hückel

$$\log \gamma_i = \frac{A Z_i^2 \sqrt{I}}{1 + B a_i \sqrt{I}}$$

γ_i é o coeficiente de atividade do íon (i).

A é uma constante relacionada ao solvente que para a água, a 25°C, é 0,5117.

B é também uma constante relativa ao solvente que para a água vale 0,328 (10^{-8}).

a_i é uma constante relacionada ao diâmetro do íon em solução.

Butler (1964) fornece os seguintes valores para a_i :

Íon	Mn ²⁺	K ⁺	H ⁺	Zn ²⁺
a	6	3	9	6

I é a força iônica da solução, podendo ser calculada pela fórmula

$$I = 1/2 \sum Z_i^2 m_i$$

onde Z_i é a carga do íon (i) e m_i sua concentração molal.

Para o cálculo das forças iônicas utilizaram-se os valores de pH transformados em atividades hidrogeniônicas.

Conforme foi visto, a dissolução de uma criptomelana, com fórmula hipotética, pode ser representada pela equação:

Aplicando-se as fórmulas vistas anteriormente tem-se:

$$K_t = (m_{K^+}^x \cdot m_{Mn^{2+}}^y) (\gamma_{K^+}^x \cdot \gamma_{Mn^{2+}}^y)$$

$$K_t = K_c (\gamma_{K^+}^x \cdot \gamma_{Mn^{2+}}^y)$$

$$\log K_t = \log K_c + x \log \gamma_{K^+} + y \log \gamma_{Mn^{2+}}$$

$$\log K_t = \log K_c + x \left(- \frac{0,5117 \sqrt{I}}{1 + 0,9843 \sqrt{I}} \right) + y \left(- \frac{2,0468 \sqrt{I}}{1 + 1,9686 \sqrt{I}} \right)$$

$$pK_c - pK_t = \left[-0,5117x \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + 0,9843 \sqrt{I}} \right) - 2,0468y \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + 1,989 \sqrt{I}} \right) \right]$$

Representando-se o segundo membro da expressão acima por C

$$pK_c - pK_t = C$$

No caso da criptomelana R-1-G tem-se :

$$K_t = (m_{K^+}^{0,709} \cdot m_{Mn^{2+}}^{0,386}) (\gamma_{K^+}^{0,709} \cdot \gamma_{Mn^{2+}}^{0,386})$$

$$K_t = K_c (\gamma_{K^+}^{0,709} \cdot \gamma_{Mn^{2+}}^{0,386})$$

$$\log K_t = \log K_c + 0,709 \log \gamma_{K^+} + 0,386 \log \gamma_{Mn^{2+}}$$

$$\log K_t = \log K_c + 0,709 \left(- \frac{0,5117 \sqrt{I}}{1 + 0,9843 \sqrt{I}} \right) + 0,386 \left(- \frac{2,0468 \sqrt{I}}{1 + 1,9686 \sqrt{I}} \right)$$

$$\log K_t = \log K_c - 0,363 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + 0,9843\sqrt{I}} \right) - 0,790 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + 1,9686\sqrt{I}} \right)$$

$$pK_c - pK_t = -0,363 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + 0,9843\sqrt{I}} \right) - 0,790 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + 1,9686\sqrt{I}} \right)$$

Para cada amostra determinaram-se os teores dos íons manganês, potássio e hidroxônio, calculando-se a seguir, a força iônica e o valor de K_t e C de cada mistura.

Os valores de pK_t foram projetados em gráfico em função de C e obteve-se, para cada série de experiências, uma reta que por extrapolação fornece um valor de pK_t quando o coeficiente de atividade tende à unidade, ou seja $pK_t = pK_c$.

Na tabela X são fornecidos os resultados dos cálculos obtidos nas diferentes experiências com R-1-G em que se utilizou nitrato de potássio como eletrólito.

TABELA X

Dados referentes à solubilidade da criptomelana sintética R-1-G em presença de NaNO_3 , utilizado como eletrólito.

AMOSTRAS	$\sqrt{I}$	m_{K^+}	$m_{Mn^{2+}}$	$-\log K_c$	-C	pK_t
R-18-7-A	0,032	$4,09 \cdot 10^{-5}$	$6,14 \cdot 10^{-7}$	5,51	0,04	5,55
R-18-7-B	0,045	$5,12 \cdot 10^{-5}$	$4,55 \cdot 10^{-7}$	5,49	0,05	5,54
R-18-7-C	0,055	$4,60 \cdot 10^{-5}$	$6,83 \cdot 10^{-7}$	5,46	0,06	5,52
R-18-7-D	0,063	$4,86 \cdot 10^{-5}$	$5,46 \cdot 10^{-7}$	5,48	0,07	5,55
R-18-7-E	0,071	$5,37 \cdot 10^{-5}$	$9,10 \cdot 10^{-7}$	5,36	0,07	5,43
R-18-7-F	0,078	$5,37 \cdot 10^{-5}$	$6,14 \cdot 10^{-7}$	5,43	0,08	5,51
R-18-7-G	0,100	$6,91 \cdot 10^{-5}$	$6,60 \cdot 10^{-7}$	5,34	0,11	5,45
R-18-7-H	0,123	$7,42 \cdot 10^{-5}$	$6,60 \cdot 10^{-7}$	5,31	0,12	5,43
R-18-7-I	0,141	$5,88 \cdot 10^{-5}$	$1,00 \cdot 10^{-6}$	5,32	0,13	5,45
R-18-7-J	0,173	$5,88 \cdot 10^{-5}$	$1,23 \cdot 10^{-6}$	5,28	0,16	5,44
R-18-7-L	0,200	$9,98 \cdot 10^{-5}$	$7,28 \cdot 10^{-7}$	5,21	0,17	5,38
R-18-7-M	0,224	$1,02 \cdot 10^{-4}$	$1,18 \cdot 10^{-6}$	5,12	0,19	5,31
R-18-7-N	0,274	$9,98 \cdot 10^{-5}$	$1,46 \cdot 10^{-6}$	5,09	0,22	5,31
R-18-7-O	0,283	$9,21 \cdot 10^{-5}$	$1,64 \cdot 10^{-6}$	5,21	0,22	5,43
R-18-7-P	0,300	$1,10 \cdot 10^{-4}$	$8,65 \cdot 10^{-7}$	5,15	0,23	5,38
R-18-7-Q	0,316	$7,93 \cdot 10^{-5}$	$2,28 \cdot 10^{-6}$	5,09	0,24	5,33
R-18-7-R	0,354	$1,13 \cdot 10^{-4}$	$9,10 \cdot 10^{-7}$	5,13	0,26	5,39
R-18-7-S	0,400	$1,28 \cdot 10^{-4}$	$1,18 \cdot 10^{-6}$	5,05	0,28	5,33
R-18-7-T	0,447	$1,48 \cdot 10^{-4}$	$1,46 \cdot 10^{-6}$	4,97	0,30	5,27

Os valores de C e pK_t foram projetados em gráficos que se encontram na figura 34.

FIGURA 34

Produto de solubilidade termodinâmico da criptomelana sintética R-1-G, determinado por extrapolação em diluição infinita (eletrólito NaNO_3). O tamanho dos círculos indica a precisão das medidas.

O gráfico pK_t em função de C permite que, por extrapolação, se obtenha o valor do $\log K_t$.

$$\text{pK}_t = 5,56 \pm 0,04 \quad \text{donde} \quad \log K_t = -5,56 \pm 0,04$$

Uma vez determinado o produto de atividade K_t pode-se calcular o valor da energia livre de reação no estado padrão ΔG_R^0 , pela equação:

$$\Delta G_R^0 = -1,364 \log K_t$$

Substituindo-se o valor de K_t encontrado tem-se:

$$\Delta G_R^0 = -1,364 (-5,56 \pm 0,04)$$

$$\Delta G_R^0 = 7,58 \pm 0,05 \text{ Kcal.mol}^{-1}$$

Repetiram-se essas experiências utilizando soluções de MgSO_4 e de NaCl como eletrólitos, os resultados obtidos encontram-se nas tabelas XI e XII.

TABELA XI

Dados obtidos nas experiências de solubilidade de R-1-G em presença de $MgSO_4$.

AMOSTRAS	$\sqrt{I}$	m_{K^+}	$m_{Mn^{2+}}$	$-\log K_c$	-C	pK_t
R-18-13-A	0,089	$2,30 \cdot 10^{-5}$	$1,46 \cdot 10^{-6}$	5,54	0,09	5,63
R-18-13-B	0,141	$2,30 \cdot 10^{-5}$	$1,64 \cdot 10^{-6}$	5,52	0,13	5,65
R-18-13-C	0,179	$2,56 \cdot 10^{-5}$	$2,18 \cdot 10^{-6}$	5,44	0,16	5,60
R-18-13-D	0,200	$2,56 \cdot 10^{-5}$	$2,55 \cdot 10^{-6}$	5,42	0,17	5,59
R-18-13-E	0,274	$2,50 \cdot 10^{-5}$	$1,60 \cdot 10^{-6}$	5,50	0,22	5,72
R-18-13-F	0,316	$2,30 \cdot 10^{-5}$	$1,78 \cdot 10^{-6}$	5,51	0,24	5,75
R-18-13-G	0,400	$2,05 \cdot 10^{-5}$	$2,18 \cdot 10^{-6}$	5,51	0,28	5,79
R-18-13-H	0,447	$2,30 \cdot 10^{-5}$	$2,73 \cdot 10^{-6}$	5,44	0,30	5,74
R-18-13-I	0,632	$2,05 \cdot 10^{-5}$	$3,09 \cdot 10^{-6}$	5,45	0,36	5,81
R-18-13-J	0,707	$2,05 \cdot 10^{-5}$	$3,28 \cdot 10^{-6}$	5,44	0,39	5,83
R-18-13-L	0,775	$2,30 \cdot 10^{-5}$	$3,28 \cdot 10^{-6}$	5,41	0,40	5,81
R-18-13-M	0,800	$2,30 \cdot 10^{-5}$	$3,46 \cdot 10^{-6}$	5,40	0,41	5,81

TABELA XII

Valores obtidos referentes à solubilidade da criptomelana R-1-G quando se utilizou NaCl como eletrólito.

AMOSTRAS	$\sqrt{I}$	m_{K^+}	$m_{Mn^{2+}}$	$-\log K_c$	-C	pK_t
R-18-14-A	0,032	$3,00 \cdot 10^{-5}$	$1,37 \cdot 10^{-6}$	5,47	0,04	5,51
R-18-14-B	0,045	$3,07 \cdot 10^{-5}$	$1,48 \cdot 10^{-6}$	5,45	0,05	5,50
R-18-14-C	0,063	$3,06 \cdot 10^{-5}$	$1,78 \cdot 10^{-6}$	5,42	0,07	5,49
R-18-14-D	0,071	$3,98 \cdot 10^{-5}$	$9,75 \cdot 10^{-7}$	5,44	0,07	5,51
R-18-14-E	0,089	$4,08 \cdot 10^{-5}$	$1,33 \cdot 10^{-6}$	5,38	0,09	5,47
R-18-14-F	0,100	$4,05 \cdot 10^{-5}$	$1,71 \cdot 10^{-6}$	5,34	0,10	5,44
R-18-14-G	0,200	$5,88 \cdot 10^{-5}$	$1,16 \cdot 10^{-6}$	5,29	0,17	5,46
R-18-14-H	0,224	$7,46 \cdot 10^{-5}$	$1,45 \cdot 10^{-6}$	5,18	0,19	5,37
R-18-14-I	0,316	$9,36 \cdot 10^{-5}$	$1,95 \cdot 10^{-6}$	5,06	0,24	5,30
R-18-14-J	0,354	$1,10 \cdot 10^{-4}$	$1,54 \cdot 10^{-6}$	5,05	0,26	5,31
R-18-14-L	0,387	$1,22 \cdot 10^{-4}$	$1,52 \cdot 10^{-6}$	5,02	0,28	5,30

Projetando-se pK_t em função de C , obtiveram-se os gráficos das figuras 35 e 36 quando se usou $MgSO_4$ e $NaCl$ respectivamente.

FIGURA 35

Determinação do produto de atividade de R-1-G quando se utilizou $MgSO_4$ como eletrólito. O tamanho dos círculos indica a precisão das medidas.

FIGURA 36

Determinação de K_t de R-1-G quando se utilizou como eletrólito $NaCl$. A precisão das medidas são indicadas pelo tamanho dos círculos.

As extrapolações para diluições infinitas fornecem, para os eletrólitos MgSO_4 e NaCl , respectivamente, os valores $5,54 \pm 0,04$ e $5,56 \pm 0,04$ para pK_t .

Considerando-se que a criptomelana R-1-G possa ser formada a partir de seus óxidos constituintes, mantendo-se, entretanto, a composição estequiométrica determinada a partir de sua composição química, pode-se representar essa formação da seguinte maneira:

Os valores das energias livres de formação dos óxidos que constituem a criptomelana, fornecidos pelo U.S. Geol. Survey Bull - Robie et al (1978) são os seguintes :

ÓXIDOS	ΔG_f^0 (Kcal.mol ⁻¹).
MnO_2	- 111,171 $\pm$ 0,210
MnO	- 86,734 $\pm$ 0,120
K_2O	- 76,981 $\pm$ 0,680
H_2O	- 56,678 $\pm$ 0,020

A energia livre de reação é dada pela diferença entre a soma das energias livres de formação dos produtos e as dos reagentes ou seja:

$$\Delta G_R^0 = \sum \Delta G_f^0(\text{produtos}) - \sum \Delta G_f^0(\text{reagentes})$$

Para a criptomelana R-1-G tem-se :

$$\begin{aligned} \Delta G_R^0 = & (7,375 \Delta G_f^0_{\text{MnO}_2} + 0,386 \Delta G_f^0_{\text{MnO}} + 0,709/2 \Delta G_f^0_{\text{K}_2\text{O}} + \\ & + 1,159 \Delta G_f^0_{\text{H}_2\text{O}}) - \Delta G_f^0_{\text{R-1-G}} \end{aligned}$$

ou seja:

$$\Delta G_{f,R-1-G}^0 = - 946,383 - \Delta G_R^0$$

Substituído-se os valores de ΔG_R^0 obtidos tem-se:

Eletrólito	$\Delta G_R^0 (\text{Kcal.mol}^{-1})$	$\Delta G_{f,R-1-G}^0 (\text{Kcal.mol}^{-1})$
NaNO_3	$7,58 \pm 0,05$	$- 953,97 \pm 0,06$
MgSO_4	$7,56 \pm 0,05$	$- 953,94 \pm 0,06$
NaCl	$7,58 \pm 0,05$	$- 953,97 \pm 0,06$

A diferença obtida, levando-se em conta os erros, pode-se considerar o valor médio de $- 953,96 \pm 0,06 \text{ Kcal.mol}^{-1}$ como o valor da energia livre de formação de R-1-G.

6.5. DETERMINAÇÃO DA ENERGIA LIVRE DE FORMAÇÃO DE DUAS CRIPTOMELANAS SINTÉTICAS COM CARACTERÍSTICAS SEMELHANTES ÀS NATURAIS

Após a determinação da energia livre de formação da criptomelana R-1-G, tomada como modelo, procuram-se estabelecer possíveis relações entre o valor obtido com os de outras criptomelanas também sintéticas.

Pela redução de permanganato de potássio, a 60°C, com peróxido de hidrogênio e com ácido clorídrico obtiveram-se, respectivamente, as criptomelanas catalogadas como R-1-H e R-1-I.

Estes minerais sintéticos foram caracterizados químicamente e mineralogicamente, apresentando do mesmo modo

que R-1-G, propriedades comparáveis com as naturais.

Os resultados das análises químicas, médias de cinco determinações, encontram-se na tabela XIII.

TABELA XIII

Análises químicas das criptomelanas sintéticas

R-1-H e R-1-I.

ÓXIDOS	MnO ₂ (%)	MnO(%)	K ₂ O(%)	H ₂ O ⁺ (%)	H ₂ O ⁻ (%)
R-1-H	86,89	2,87	5,81	3,81	0,60
R-1-I	88,76	2,28	5,39	2,84	0,72

As composições químicas das celas unitárias das criptomelanas R-1-H e R-1-I foram calculadas pelo método proposto por Jackson et al (1967) obtendo-se os resultados:

Os resultados dos raios-X (figuras 37a e b) indicam raias características das criptomelanas e as micrografias eletrônicas das figuras 38A a D, mostram cristais puros desses minerais.

FIGURA 37

Diagramas de raios - X das criptomelanas sintéticas R-1-H(a) e R-1-I(b).

A (42.000X)

B (84.000X)

C (42.000X)

D (84.000X)

FIGURA 38

Micrografias eletrônicas de cristais puros das criptomelanas R-1-H (A e B) e R-1-I (C e D)

6.5.1. ENERGIA LIVRE DE FORMAÇÃO DAS CRIPTOMELANAS SINTÉTICAS R-1-H e R-1-I

Os valores de ΔG_f^0 das criptomelanas R-1-H e R-1-I foram determinados experimentalmente a partir de suas dissoluções em presença de quantidades variadas de nitrato de sódio, operando-se da mesma forma já descrita para a criptomelana R-1-G.

As tabelas XIV e XV fornecem os resultados obtidos nas experiências com as criptomelanas R-1-H e R-1-I e nas figuras de números 39 e 40 têm-se os gráficos de pK_t em função de C para esses minerais.

TABELA XIV

Dados referentes à solubilidade da criptomelana R-1-H em solução contendo $NaNO_3$.

AMOSTRAS	$\sqrt{I}$	m_{K^+}	$m_{Mn^{2+}}$	$-\log K_c$	$-C$	pK_t
R-18-17-A	0,063	$4,09 \cdot 10^{-5}$	$1,96 \cdot 10^{-6}$	5,66	0,06	5,72
R-18-17-B	0,071	$4,35 \cdot 10^{-5}$	$1,46 \cdot 10^{-6}$	5,67	0,07	5,74
R-18-17-C	0,089	$5,63 \cdot 10^{-5}$	$1,00 \cdot 10^{-6}$	5,62	0,08	5,70
R-18-17-D	0,100	$5,63 \cdot 10^{-5}$	$1,00 \cdot 10^{-6}$	5,62	0,09	5,71
R-18-17-E	0,123	$5,12 \cdot 10^{-5}$	$2,54 \cdot 10^{-6}$	5,54	0,11	5,65
R-18-17-F	0,173	$6,10 \cdot 10^{-5}$	$3,68 \cdot 10^{-6}$	5,42	0,15	5,57
R-18-17-G	0,200	$8,70 \cdot 10^{-5}$	$3,41 \cdot 10^{-6}$	5,29	0,16	5,45
R-18-17-H	0,224	$9,21 \cdot 10^{-5}$	$4,41 \cdot 10^{-6}$	5,24	0,18	5,42
R-18-17-I	0,300	$9,98 \cdot 10^{-5}$	$7,69 \cdot 10^{-6}$	5,13	0,22	5,35
R-18-17-J	0,354	$1,15 \cdot 10^{-4}$	$6,14 \cdot 10^{-6}$	5,11	0,25	5,36
R-18-17-L	0,400	$1,30 \cdot 10^{-4}$	$1,32 \cdot 10^{-5}$	4,96	0,27	5,23

TABELA XV

Dados obtidos nas experiências de solubilidade da criptomela na sintética R-1-I quando se utilizou como eletrólito NaNO_3 .

AMOSTRAS	$\sqrt{I}$	m_{K^+}	$m_{Mn^{2+}}$	$-\log K_c$	$-C$	pK_t
R-18-18-A	0,020	$4,86 \cdot 10^{-5}$	$2,46 \cdot 10^{-6}$	4,88	0,02	4,90
R-18-18-B	0,032	$7,67 \cdot 10^{-5}$	$6,83 \cdot 10^{-7}$	4,84	0,03	4,87
R-18-18-C	0,045	$7,70 \cdot 10^{-5}$	$9,95 \cdot 10^{-7}$	4,80	0,04	4,84
R-18-18-D	0,055	$1,05 \cdot 10^{-4}$	$6,37 \cdot 10^{-7}$	4,74	0,05	4,79
R-18-18-E	0,063	$1,15 \cdot 10^{-4}$	$3,61 \cdot 10^{-7}$	4,76	0,05	4,81
R-18-18-F	0,078	$7,42 \cdot 10^{-5}$	$1,06 \cdot 10^{-6}$	4,81	0,06	4,87
R-18-18-G	0,100	$9,47 \cdot 10^{-5}$	$1,55 \cdot 10^{-6}$	4,69	0,08	4,77
R-18-18-H	0,160	$1,02 \cdot 10^{-4}$	$1,27 \cdot 10^{-6}$	4,68	0,12	4,80
R-18-18-I	0,200	$1,28 \cdot 10^{-4}$	$9,65 \cdot 10^{-7}$	4,62	0,14	4,76
R-18-18-J	0,300	$1,51 \cdot 10^{-4}$	$2,18 \cdot 10^{-6}$	4,48	0,19	4,67
R-18-18-L	0,400	$1,66 \cdot 10^{-4}$	$3,79 \cdot 10^{-6}$	4,39	0,23	4,62

FIGURA 39

Produto de atividade de R-1-H; eletrólito NaNO_3 . Os tamanhos dos círculos indicam a precisão das medidas.

FIGURA 40

Produto de atividade de R-1-I; eletrólito NaNO₃. A precisão das medidas é indicada pelos tamanhos dos círculos.

Estes gráficos dão, por extrapolação, os seguintes valores de pK_t : 5,89 para a criptomelana R-1-H e 4,90 para R-1-I.

Calculando-se a energia livre de reação dessas criptomelanas, utilizando-se os valores de pK_t obtidos, tem-se:

$$\Delta G_{R-1-H}^0 = 8,03 \pm 0,05 \text{ Kcal.mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{R-1-I}^0 = 6,68 \pm 0,05 \text{ Kcal.mol}^{-1}$$

Os resultados dos cálculos das energias livres de Gibbs de formação dessas criptomelanas são:

$$\Delta G_f^0_{R-1-H} = -966,59 \pm 0,06 \text{ Kcal.mol}^{-1}$$

$$\Delta G_f^0_{R-1-I} = -947,94 \pm 0,06 \text{ Kcal.mol}^{-1}$$

A projeção dos conteúdos dos óxidos de manganês (IV) (n_{MnO_2}) das celas unitárias das criptomelanas sintéticas R-1-G, H e I, em função das energias livres de formação determinadas, obtêm-se o gráfico da figura 41.

FIGURA 41

Projeção dos conteúdos de óxidos de manganês (IV) das celas unitárias em função das energias livres de formação das criptomelanas sintéticas R-1-G, H e I.

A projeção dos teores de MnO_2 em função das energias livres de formação das três criptomelanas estudadas, produz uma reta com coeficiente de correlação aproximadamente 1,0.

6.6. DETERMINAÇÃO DE ΔG_f^0 DE CRIPTOMELANAS SINTÉTICAS COM COMPOSIÇÕES VARIADAS

Considerando-se que a variação da energia livre de formação de criptomelanas é uma função linear do conteúdo de manganês (IV) nas celas unitárias, procuraram-se determinar, experimentalmente, os valores correspondentes às criptomelanas com composições variadas a fim de serem estudados os possíveis afastamentos dos comportamentos tomados como padrões.

6.6.1. DETERMINAÇÃO DA ENERGIA LIVRE DE FORMAÇÃO DE UMA CRIPTOMELANA SINTÉTICA CONTENDO ZINCO

Para estas experiências utilizou-se material obtido na primeira parte deste trabalho, catalogado como R-0.

A composição química da criptomelana R-0 é dada na tabela III, sendo o conteúdo iônico de sua cela unitária

O resultado de difração de raios-X da criptomelana R-0 encontra-se na figura 42. Nas figuras de número 43 A e B têm-se as micrografias eletrônicas onde se observam cristais puros de criptomelana.

FIGURA 42

Diagrama de raios-X da criptomelana R-0 contendo íons zinco em sua composição.

A (21.000X)

B (42.000X)

FIGURA 43

Micrografias eletrônicas da criptomelana sintética R-0.

Os resultados obtidos pela dissolução da criptomelana R-0, utilizando-se como eletrólito nitrato de sódio, encontram-se na tabela XVI.

TABELA XVI

Dados e resultados dos cálculos da dissolução de R-0 em solução contendo NaNO_3 .

AMOSTRAS	$\sqrt{I}$	m_{K^+}	$m_{Zn^{2+}}$	$m_{Mn^{2+}}$
R-18-20-A	0,02	$3,84 \cdot 10^{-7}$	$8,41 \cdot 10^{-7}$	$1,37 \cdot 10^{-6}$
R-18-20-B	0,07	$5,10 \cdot 10^{-7}$	$1,99 \cdot 10^{-6}$	$1,55 \cdot 10^{-6}$
R-18-20-C	0,10	$5,12 \cdot 10^{-7}$	$3,16 \cdot 10^{-6}$	$1,64 \cdot 10^{-6}$
R-18-20-D	0,12	$5,30 \cdot 10^{-7}$	$1,41 \cdot 10^{-5}$	$1,64 \cdot 10^{-6}$
R-18-20-E	0,14	$5,75 \cdot 10^{-7}$	$3,52 \cdot 10^{-6}$	$2,55 \cdot 10^{-6}$
R-18-20-F	0,17	$5,80 \cdot 10^{-7}$	$4,03 \cdot 10^{-6}$	$2,64 \cdot 10^{-6}$
R-18-20-G	0,20	$6,00 \cdot 10^{-7}$	$5,28 \cdot 10^{-6}$	$3,51 \cdot 10^{-6}$

AMOSTRAS	$-\log K_c$	-C	pK_t
R-18-20-A	9,93	0,03	9,91
R-18-20-B	9,75	0,11	9,86
R-18-20-C	9,72	0,15	9,87
R-18-20-D	9,67	0,18	9,85
R-18-20-E	9,57	0,20	9,77
R-18-20-F	9,55	0,23	9,78
R-18-20-G	9,46	0,26	9,72

A figura 44 mostra o gráfico obtido pela projeção dos valores de pK_t em função de C.

FIGURA 44

Projeção de pK_t em função de C para a criptomelana sintética R-0.

A intercepção da reta obtida, quando C assume o valor zero, dá para pK_t 9,99. Calculando-se a variação da energia livre de reação obtêm-se:

$$\Delta G_{R-R-0}^0 = 13,63 \pm 0,05 \text{ Kcal.mol}^{-1}$$

donde

$$\Delta G_{f,R-0}^0 = -1015,15 - 13,63 = -1028,78 \pm 0,06 \text{ Kcal.mol}^{-1}$$

6.6.2. ENERGIA LIVRE DE FORMAÇÃO DE CRIPTOMELANA SINTÉTICA COM ELEVADO TEOR DE ÍONS POTÁSSIO

Com a finalidade de se verificar a influência de elevados teores de potássio na energia livre de formação de criptomelanas, sintetizou-se este mineral catalogado como R-1-R_i, pelo método proposto por McKenzie (1971).

A composição química de R-1-R_i encontra-se na tabela

XVII, e o cálculo do conteúdo iônico da cela unitária obtido é

TABELA XVII

Composição química da criptomelana R-1-R_i.

ÓXIDOS	MnO ₂	MnO	K ₂ O	H ₂ O ⁺	H ₂ O ⁻
%	86,31	4,25	7,16	1,40	0,88

O diagrama de raios-X da criptomelana R-1-R_i encontra-se na figura de número 45.

FIGURA 45

Diagrama de raios-X da criptomelana R-1-R_i, com raías características desse mineral.

A energia livre da criptomelana com elevado teor de potássio foi determinada pela sua solubilidade em soluções contendo nitrato de sódio; os resultados obtidos acham-se na tabela XVIII, e o gráfico de pK_t em função de C encontra-se na figura 46.

TABELA XVIII

Dados obtidos em experiências de dissolução da criptomelana
R-1-R_i em soluções contendo NaNO₃.

AMOSTRAS	$\sqrt{I}$	m_{K^+}	$m_{Mn^{2+}}$	$-\log K_c$	$-C$	pK_t
R-18-23-A	0,032	$2,30 \cdot 10^{-5}$	$2,28 \cdot 10^{-6}$	7,77	0,05	7,82
R-18-23-B	0,045	$2,30 \cdot 10^{-5}$	$2,99 \cdot 10^{-6}$	7,72	0,06	7,78
R-18-23-C	0,063	$2,41 \cdot 10^{-5}$	$5,75 \cdot 10^{-6}$	7,57	0,09	7,66
R-18-23-D	0,071	$2,56 \cdot 10^{-5}$	$7,05 \cdot 10^{-6}$	7,50	0,10	7,60
R-18-23-E	0,100	$3,33 \cdot 10^{-5}$	$8,37 \cdot 10^{-6}$	7,34	0,13	7,47
R-18-23-F	0,123	$4,09 \cdot 10^{-5}$	$5,73 \cdot 10^{-6}$	7,31	0,15	7,46
R-18-23-G	0,141	$4,76 \cdot 10^{-5}$	$6,55 \cdot 10^{-6}$	7,21	0,17	7,38
R-18-23-H	0,173	$5,00 \cdot 10^{-4}$	$5,01 \cdot 10^{-8}$	7,00	0,20	7,20
R-18-23-I	0,200	$5,08 \cdot 10^{-4}$	$9,40 \cdot 10^{-8}$	6,87	0,23	7,10
R-18-23-J	0,274	$5,20 \cdot 10^{-4}$	$3,38 \cdot 10^{-7}$	6,61	0,29	6,90

FIGURA 46

pK_t em função de C para a criptomelana R-1-R_i.

O valor de pK_t que se obtém pela extrapolação da reta quando C é igual a zero é 8,00.

Pode-se portanto calcular as variações das energias livres de reação e de formação dessa criptomelana:

$$\Delta G_{R-1-R_i}^0 = (-1,364)(-8,00) = 10,91 \pm 0,05 \text{ Kcal.mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{R-1-R_i}^0 = -937,714 - 10,91 = -948,62 \pm 0,06 \text{ Kcal.mol}^{-1}$$

6.6.3. ENERGIA LIVRE DE FORMAÇÃO DE CRIPTOMELANAS CONTENDO BAIXOS TEORES DE MANGANÊS (II)

Pela redução de permanganato de potássio por ácido clorídrico a 60°C obtiveram-se duas criptomelanas R-1-P-VI e R-1-P-VII, cujas composições químicas são dadas na tabela XIX.

TABELA XIX

Composições químicas das criptomelanas R-1-P-VI e R-1-P-VII.

	ÓXIDOS	MnO ₂	MnO	K ₂ O	H ₂ O ⁺	H ₂ O ⁻
R-1-P-VI	%	89,52	0,60	4,95	3,82	1,10
R-1-P-VII	%	90,88	0,50	5,21	1,96	1,45

Os diagramas de raios-X mostraram tratar-se de criptomelanas puras, e graças aos baixos teores de manganês (II) apresentados prestaram-se às experiências através das quais determinaram-se suas energias livres de formação.

As composições das celas unitárias dessas criptomelanas, são:

Os cálculos das energias livres de formação das criptomelanas R-1-P-VI e VII, foram efetuados através dos dados obtidos pelas dissoluções em meio contendo NaNO_3 ; os resultados obtidos acham-se na tabela XX.

TABELA XX

Dados referentes à solubilidade das criptomelanas R-1-P-VI e R-1-P-VII em soluções de NaNO_3 .

R-1-P-VI

AMOSTRAS	$\sqrt{I}$	m_{K^+}	$m_{\text{Mn}^{2+}}$	$-\log K_c$	-C	pK_t
R-18-24-A	0,045	$0,58 \cdot 10^{-4}$	$1,10 \cdot 10^{-6}$	3,56	0,02	3,58
R-18-24-B	0,071	$0,82 \cdot 10^{-4}$	$1,23 \cdot 10^{-6}$	3,45	0,03	3,48
R-18-24-C	0,100	$1,30 \cdot 10^{-4}$	$1,40 \cdot 10^{-6}$	3,29	0,05	3,34
R-18-24-D	0,123	$1,38 \cdot 10^{-4}$	$2,19 \cdot 10^{-6}$	3,26	0,05	3,31
R-18-24-E	0,173	$1,53 \cdot 10^{-4}$	$2,98 \cdot 10^{-6}$	3,22	0,07	3,29
R-18-14-F	0,224	$1,86 \cdot 10^{-4}$	$3,47 \cdot 10^{-6}$	3,15	0,09	3,24
R-18-24-G	0,300	$3,03 \cdot 10^{-4}$	$4,06 \cdot 10^{-6}$	2,99	0,11	3,00

R-1-P-VII

AMOSTRAS	$\sqrt{I}$	m_{K^+}	$m_{\text{Mn}^{2+}}$	$-\log K_c$	-C	pK_t
R-18-25-A	0,045	$8,19 \cdot 10^{-5}$	$7,28 \cdot 10^{-7}$	3,55	0,02	3,57
R-18-25-B	0,071	$9,03 \cdot 10^{-5}$	$3,49 \cdot 10^{-6}$	3,48	0,03	3,51
R-18-25-C	0,100	$1,18 \cdot 10^{-4}$	$1,09 \cdot 10^{-6}$	3,41	0,05	3,46
R-18-25-D	0,123	$1,28 \cdot 10^{-4}$	$1,46 \cdot 10^{-6}$	3,38	0,05	3,43
R-18-25-E	0,200	$1,57 \cdot 10^{-4}$	$8,57 \cdot 10^{-6}$	3,27	0,08	3,35
R-18-25-F	0,224	$1,69 \cdot 10^{-4}$	$3,46 \cdot 10^{-6}$	3,26	0,09	3,35
R-18-25-G	0,316	$2,21 \cdot 10^{-4}$	$9,62 \cdot 10^{-6}$	3,15	0,12	3,27

A seguir são dados os gráficos pK_t em função de C para as criptomelanas R-1-P-VI e VII (figuras 47 A e B).

- A -

- B -

FIGURA 47

Gráficos pK_t em função de C , que permitem por extrapolação, quando C é igual a zero, determinar o produto de atividade das criptomelanas R-1-P-VI (A) e R-1-P-VII (B).

Os cálculos de ΔG_R^0 e ΔG_f^0 para as criptomelanas R-1-P-VI e VII, produzem os seguintes resultados:

	$\Delta G_R^0 (\text{Kcal.mol}^{-1})$	$\Delta G_f^0 (\text{Kcal.mol}^{-1})$
R-1-P-VI	3,65 $\pm$ 0,05	- 946,48 $\pm$ 0,06
R-1-P-VII	4,91 $\pm$ 0,05	- 921,66 $\pm$ 0,06

6.7. DETERMINAÇÃO DE ΔG_f^0 DE CRIPTOMELANAS NATURAIS

Com a finalidade de compararem-se os resultados das energias livres de Gibbs de formação das criptomelanas sintéticas com as naturais, determinaram-se os valores de ΔG_f^0 de duas criptomelanas procedentes da Serra do Navio - Amapá, catalogadas como R-15 e R-15-A.

Na tabela de número XXI encontram-se os valores médios de cinco análises químicas dessas criptomelanas. Estes resultados foram levados a 100% uma vez que se trata de materiais mineralogicamente puros.

TABELA XXI

Análises químicas das criptomelanas naturais R-15 e R-15-A.

AMOSTRAS	ÓXIDOS	MnO ₂	MnO	K ₂ O	H ₂ O ⁺	H ₂ O ⁻
R-15	%	89,02	3,68	5,80	1,31	0,19
R-15-A	%	90,10	3,19	2,19	3,57	1,15

Os conteúdos atômicos das celas unitárias calculados em base de 16 oxigênios são:

As figuras 48a e 48b mostram os resultados das difrações de raios-X obtidos para as duas amostras.

FIGURA 48

Diagramas de raios-X das criptomelanas naturais R-15(a) e R-15-A(b).

As determinações dos produtos de atividades das criptomelanas naturais foram realizadas através das solubilidades em soluções contendo nitrato de sódio cujos dados encontram-se nas tabelas XXII e XXIII.

TABELA XXII

Dados obtidos para a determinação do produto de solubilidade termodinâmico da criptomelana natural R-15 quando se utilizou NaNO_3 como eletrólito.

AMOSTRAS	$\sqrt{I}$	m_{K^+}	$m_{Mn^{2+}}$	$-\log K_c$	$-C$	pK_t
R-18-30-A	0,055	$9,12 \cdot 10^{-6}$	$7,01 \cdot 10^{-6}$	6,54	0,06	6,60
R-18-30-B	0,078	$1,02 \cdot 10^{-5}$	$7,24 \cdot 10^{-6}$	6,49	0,09	6,58
R-18-30-C	0,100	$1,79 \cdot 10^{-5}$	$3,48 \cdot 10^{-6}$	6,39	0,11	6,50
R-18-30-D	0,123	$1,82 \cdot 10^{-5}$	$3,35 \cdot 10^{-6}$	6,39	0,13	6,52
R-18-30-E	0,200	$1,83 \cdot 10^{-5}$	$6,42 \cdot 10^{-6}$	6,28	0,19	6,47
R-18-30-F	0,224	$1,92 \cdot 10^{-5}$	$8,23 \cdot 10^{-6}$	6,22	0,21	6,43
R-18-30-G	0,300	$2,30 \cdot 10^{-5}$	$6,10 \cdot 10^{-6}$	6,20	0,26	6,46
R-18-30-H	0,400	$3,58 \cdot 10^{-5}$	$6,63 \cdot 10^{-6}$	6,01	0,31	6,32

TABELA XXIII

Dados obtidos referentes à solubilidade da criptomelana natural R-15-A (eletrólito : NaNO_3).

AMOSTRAS	$\sqrt{I}$	m_{K^+}	$m_{Mn^{2+}}$	$-\log K_c$	$-C$	pK_t
R-18-31-A	0,045	$1,92 \cdot 10^{-5}$	$4,18 \cdot 10^{-5}$	3,25	0,03	3,28
R-18-31-B	0,071	$2,00 \cdot 10^{-5}$	$5,11 \cdot 10^{-6}$	3,22	0,05	3,27
R-18-31-C	0,100	$2,30 \cdot 10^{-5}$	$4,76 \cdot 10^{-6}$	3,21	0,07	3,28
R-18-31-D	0,123	$2,56 \cdot 10^{-5}$	$7,78 \cdot 10^{-6}$	3,13	0,08	3,21
R-18-31-E	0,141	$2,60 \cdot 10^{-5}$	$6,47 \cdot 10^{-6}$	3,15	0,09	3,24
R-18-31-F	0,206	$2,96 \cdot 10^{-5}$	$8,12 \cdot 10^{-6}$	3,10	0,12	3,22
R-18-31-G	0,224	$3,12 \cdot 10^{-5}$	$9,10 \cdot 10^{-6}$	3,08	0,13	3,21
R-18-31-H	0,274	$3,73 \cdot 10^{-5}$	$9,21 \cdot 10^{-6}$	3,05	0,15	3,20

Gráficos que permitem determinar os valores de pK_t para essas criptomelanas encontram-se nas figuras de números 49 A e B.

FIGURA 49

Projeção de pK_t em função de C para as criptomelanas naturais R-15 (A) e R-15-A (B).

A seguir são dados os valores das energias livres de reação e de formação das criptomelanas R-15 e R-15-A:

	$\Delta G_R^0 (\text{Kcal.mol}^{-1})$	$\Delta G_f^0 (\text{Kcal.mol}^{-1})$
R-15	9,07 $\pm$ 0,05	- 945,40 $\pm$ 0,06
R-15-A	4,49 $\pm$ 0,05	- 939,83 $\pm$ 0,06

6.8. CORRELAÇÕES ENTRE OS VALORES DAS ENERGIAS LIVRES DE FORMAÇÃO DE CRIPTOMELANAS

Determinadas as energias livres de formação de criptomelanas sintéticas com características químicas variáveis e das naturais, procurou-se correlacionar os valores obtidos com aqueles tomados como padrões.

Projetando-se os resultados de ΔG_f^0 dessas criptomelanas em função do conteúdo de MnO_2 nas celas unitárias, obtém-se o gráfico da figura 50. Neste gráfico são projetados também os resultados das criptomelanas consideradas padrões, R-1-G, H e I, e ainda a faixa que limita os erros experimentais.

Partido-se de composições químicas de criptomelanas de diversas procedências, calcularam-se os conteúdos atômicos de suas celas unitárias, que permitiu, através do gráfico da figura 50, determinar os diferentes valores de ΔG_f^0 em função de n_{MnO_2} calculado.

A tabela de número XXIV fornece as composições químicas (levadas a 100%), os valores de n_{MnO_2} , e de ΔG_f^0 dessas criptomelanas naturais. Na figura 50 esses valores de n_{MnO_2} acham-se projetados sob a forma de pequenos círculos.

FIGURA 50

Gráfico do conteúdo de MnO_2 da cela unitária em função de ΔG°_f , que mostra o comportamento de criptomelanas sintéticas e naturais (R-15 e R-15-A) em relação aos valores considerados padrões. Os círculos correspondem às projeções de criptomelanas naturais tomadas da literatura (tabela XXIV).

TABELA XXIV

Composições químicas de criptomelanas naturais (levadas a 100%), conteúdos de MnO_2 das celas unitárias e suas energias livres de formação em $Kcal.mol^{-1}$.

CRIPTO- MELANAS	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
MnO_2	90,26	89,97	87,98	89,91	91,62	86,57	85,26	90,72	91,27	91,77	90,73
MnO	2,26	4,08	3,77	2,57	3,59	6,60	6,00	4,64	3,75	3,80	3,89
K_2O	3,80	4,03	4,13	3,20	4,79	6,44	6,83	0,10	2,07	0,91	1,33
H_2O^+	2,80	1,68	3,71	3,70	-	0,39	0,25	3,59	2,46	2,97	3,00
H_2O^-	0,88	0,22	0,41	0,62	-	-	1,66	0,96	0,45	0,54	1,05
$^nMnO_2$	7,447	7,522	7,315	7,384	7,721	7,481	7,348	7,326	7,488	7,449	7,382
$-\Delta G_f^0$	942,7	931,1	963,2	952,5	900,2	937,4	958,1	961,5	937,1	942,4	952,8

PROCEDÊNCIA

FONTE

1. Tombstone, Arizona USA. . . . . Richmond, W.E. e Fleischer, M. (1942)
2. Deeming, Novo México . . . . . Richmond, W.E. e Fleischer, M. (1942)
3. Sugar Stick Prospect Near Mena, Arkansas USA. . . . . Richmond, W.E. e Fleischer, M. (1942)
4. Philipsburg, Montana USA. . . . . Richmond, W.E. e Fleischer, M. (1942)
5. Sipar, Chindwara District. . . . . Mathieson, A. e Wadsley, A. D. (1950)
6. Nódulo, Australia . . . . . Faulring et al (1960)
7. Chintamanabanda, Sandur, Índia. . . . . Nagana, C. (1962)
8. Taparaca, Chile . . . . . Herwett, D. F. e Olivares, R.S. (1968)
- 9, 10 e 11 Serra do Navio, Amapá . . . . . Valarelli, J.V. (1967)

6.9. DETERMINAÇÃO DA ENERGIA LIVRE DE FORMAÇÃO DE CRIPTOMELANAS ATRAVÉS DE POTENCIAIS DE ÓXIDO-REDUÇÃO

As energias livres de formação de criptomelanas até aqui obtidas foram calculadas em base das solubilidades desses minerais em presença de eletrólitos.

Apesar dos valores de ΔG_f^0 apresentarem-se bastante coerentes, procurou-se determiná-los ainda, baseando-se na equação de Nernst conforme é desenvolvido a seguir.

Dada uma reação química de óxido-redução a equação de Nernst permite relacionar o potencial da reação (E_h), o potencial normal de óxido-redução (E^0) e as atividades dos íons envolvidos no equilíbrio:

$$E_h = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}}$$

n - número de moles de elétrons (equivalentes) na reação balanceada.

F - constante de Faraday ($9,65 \cdot 10^{-4} \text{ C.mol}^{-1}$).

R - constante universal dos gases.

T - temperatura em graus Kelvin.

a_{ox} e a_{red} são, respectivamente as atividades das formas oxidadas e reduzidas dos constituintes do equilíbrio.

A equação acima pode ser escrita ao considerar-se a temperatura de 25°C e logaritmo decimal, da seguinte forma:

$$E_h = E^0 + \frac{0,0592}{n} \log \frac{a_{ox}}{a_{red}}$$

A reação de síntese de uma criptomelana de fórmula química ideal, obtida a partir de seus elementos formadores, pode ser expressa pela equação:

Aplicando-se a equação de Nernst tem-se:

$$Eh = E^0 + \frac{0,0592}{16} \log \frac{a_{KMn_8O_{16}} \cdot a_{H^+}^{32}}{a_{H_2O}^{16} \cdot a_{K^+} \cdot a_{Mn^{2+}}^8}$$

Como as atividades de sólidos e da água são considerados iguais à unidade:

$$Eh = E^0 + \frac{0,0592}{16} \log \frac{a_{H^+}^{32}}{a_{Mn^{2+}}^8 \cdot a_{K^+}}$$

$$Eh = E^0 - 0,1184 \text{ pH} - 0,0296 \log a_{Mn^{2+}} - 3,7 \cdot 10^{-3} \log a_{K^+}$$

Experiências prévias foram realizadas com a finalidade de estabelecer os parâmetros experimentais adequados que são expostas a seguir.

Em balões de vidro tipo "pyrex" com três bocas colocou-se solução de sal de manganês, e às gotas, com agitação, adicionou-se solução de hidróxido de potássio necessário para reagir 75% do Mn^{2+} inicial. Sob agitação contínua borbulhou-se oxigênio isento de gás carbônico, e de tempo em tempo, leram-se os pH e Eh do sistema que foi mantido em banho

termostatizado a 25°C.

No final das experiências, isto é, quando as variações de pH e Eh mostraram-se pequenas, as misturas foram filtradas e lavadas com água.

Os sólidos obtidos foram analisados mineralogicamente através de difração de raios-X, enquanto que o líquido residual foi analisado quimicamente.

Determinaram-se os teores dos íons manganês e potássio em equilíbrio com o sólido obtido, o que permitiu calcular as forças iônicas e os coeficientes de atividade desses íons, utilizando-se a equação de Debye-Hückel modificada (Davis).

Conhecendo-se, portanto, as atividades dos íons em equilíbrio com o material sólido, tornou-se possível, através de gráficos pH em função de E^0 , determinar-se o potencial normal de oxido-redução da reação de síntese:

$$E^0 = Eh + 0,1184 \text{ pH} + 0,0296 \log a_{\text{Mn}^{2+}} + 3,7 \cdot 10^{-3} \log a_{\text{K}^+}$$

Realizaram-se três experiências, catalogadas como R-6-A, B e C; cada uma delas forneceu dados que permitiram calcular as atividades dos íons envolvidos, bem como, determinações de E^0 para cada conjunto de leituras de pH e Eh. São dadas, a seguir, as expressões correspondentes a cada experiência, que permitem determinar os valores de E^0 :

R-6-A	$E^0 = Eh + 0,1184 \text{ pH} - 0,050$
R-6-B	$E^0 = Eh + 0,1184 \text{ pH} - 0,060$
R-6-C	$E^0 = Eh + 0,1184 \text{ pH} - 0,070$

Os pH iniciais foram respectivamente 1,00; 1,50 e 1,00 para as experiências R-6-A, B e C.

Na tabela XXV A, B e C são dados os valores obtidos nessas experiências.

TABELA XXV

Dados obtidos em experiências de sínteses de criptomelanas por oxidação de Mn^{2+} com oxigênio gasoso (experiências R-6-A, B e C).

A (R-6-A)

pH	Eh(V)	E ⁰ (V)	1/√t (min)	pH	Eh(V)	E ⁰ (V)	1/√t (min)
2,08	0,725	0,92	0,183	2,38	0,680	0,91	0,057
2,15	0,705	0,91	0,129	2,35	0,680	0,91	0,054
2,18	0,702	0,91	0,105	2,38	0,682	0,91	0,050
2,24	0,695	0,91	0,091	2,40	0,676	0,91	0,043
2,24	0,695	0,91	0,082	2,50	0,664	0,91	0,028
2,26	0,689	0,91	0,075	2,42	0,670	0,91	0,026
2,32	0,686	0,91	0,069	2,44	0,670	0,91	0,025
2,32	0,684	0,91	0,065	2,42	0,672	0,91	0,024
2,36	0,680	0,91	0,061				

B (R-6-B)

pH	Eh(V)	E ⁰ (V)	1/√t (min)	pH	Eh(V)	E ⁰ (V)	1/√t (min)
2,64	0,717	0,97	0,316	2,56	0,726	0,97	0,064
2,64	0,720	0,97	0,224	2,56	0,727	0,97	0,057
2,62	0,725	0,98	0,169	2,56	0,727	0,97	0,055
2,60	0,722	0,98	0,124	2,56	0,728	0,97	0,052
2,60	0,712	0,96	0,103	2,55	0,732	0,97	0,050
2,58	0,726	0,97	0,089	2,56	0,730	0,97	0,048
2,58	0,725	0,97	0,080	2,56	0,730	0,97	0,047
2,58	0,725	0,97	0,074	2,56	0,728	0,97	0,045
2,56	0,727	0,97	0,068	2,56	0,726	0,97	0,044

C (R-6-C)

pH	Eh(V)	E°(V)	1/√t (min)	pH	Eh(V)	E°(V)	1/√t (min)
2,82	0,740	1,00	0,204	2,86	0,732	1,00	0,125
2,84	0,740	1,00	0,200	2,86	0,734	1,00	0,109
2,85	0,736	1,00	0,196	2,86	0,734	1,00	0,100
2,88	0,732	1,00	0,162	2,82	0,742	1,00	0,093
2,88	0,730	1,00	0,158	2,82	0,742	1,00	0,088
2,88	0,730	1,00	0,154	2,80	0,742	1,00	0,083
2,88	0,730	1,00	0,151	2,82	0,742	1,00	0,076
2,88	0,730	1,00	0,143	2,82	0,742	1,00	0,070
2,88	0,730	1,00	0,136				

As figuras de números 51 A, B e C mostram os gráficos obtidos pela projeção do potencial normal de oxido-redução em função do inverso da raiz quadrada do tempo.

- B -

- C -

FIGURA 51

Projeções de E° em função da recíproca da raiz quadrada do tempo em sínteses de criptomelana (experiências R-6-A, B e C).

A extrapolação da reta obtida pela projeção de E° em função de $1/\sqrt{t}$ para um tempo infinito, fornece para cada experiência, os seguintes valores para o potencial normal de oxido-redução:

experiência	$E^0(V)$
R-6-A	0,91
R-6-B	0,97
R-6-C	1,00

Conhecendo-se os valores dos potenciais normais de oxido-redução torna-se possível calcular as energias livres de reação de cada experiência, segundo a expressão :

$$\Delta G_R^0 = E^0 n F$$

$$\Delta G_R^0 = E^0 (16 \times 23,06)$$

$$\Delta G_{R(R-6-A)}^0 = 335,75 \pm 0,01 \text{ Kcal.mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{R(R-6-B)}^0 = 357,89 \pm 0,01 \text{ Kcal.mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{R(R-6-C)}^0 = 368,96 \pm 0,01 \text{ Kcal.mol}^{-1}$$

A equação química de síntese de criptomelana a partir do íon manganês II é, conforme foi visto,

A energia livre de reação é dada por:

$$\Delta G_R^0 = \Delta G_f^0_{KMn_8O_{16}} - (\Delta G_f^0_{K^+} + 8 \Delta G_f^0_{Mn^{2+}} + 16 \Delta G_f^0_{H_2O})$$

ou

$$\Delta G_f^0_{KMn_8O_{16}} = \Delta G_R^0 + (-67,517) + (-8 \times 54,493) + (-16 \times 56,678)$$

$$\Delta G_f^0_{KMn_8O_{16}} = \Delta G_R^0 - 1410,31$$

Substituindo-se os valores de ΔG_R^0 obtidos nas experiências R-6 tem-se:

$$\begin{aligned} \text{R-6-A} \quad \Delta G_f^0_{KMn_8O_{16}} &= 335,75 - 1410,309 = \\ &= -1074,56 \pm 0,26 \text{ Kcal.mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{R-6-B} \quad \Delta G_f^0_{KMn_8O_{16}} &= 357,89 - 1410,309 = \\ &= -1052,42 \pm 0,26 \text{ Kcal.mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{R-6-C} \quad \Delta G_f^0_{KM_8O_{16}} &= 368,96 - 1410,309 = \\ &= -1041,35 \pm 0,26 \text{ Kcal.mol}^{-1} \end{aligned}$$

Considerando-se a variação de pH em função de Eh, verificou-se que os sistemas produzem retas com inclinações próximas da teórica (0,1184).

Nestas experiências de sínteses obtiveram-se criptomelanas microcristalinas e em quantidades insuficientes para efetuarem-se análises químicas totais de seus constituintes.

Realizaram-se, no entanto, análises químicas parciais dos sólidos obtidos, que permitem afirmar que esses minerais sintéticos, quando comparado com outras criptomelanas, contêm baixos teores de K^+ e Mn^{4+} e elevado conteúdo em H_2O e Mn^{2+} .

Tentou-se, partindo dos resultados parciais determinados, calcular o conteúdo de Mn(IV) da cela unitária, obtendo-se um valor (5,9), que pelo gráfico $\Delta G_f^0 \times n_{MnO_2}$ (figura 50) produz: $-1186,9 \text{ Kcal.mol}^{-1}$ que corresponde a uma diferença de aproximadamente 9%.

6.10. DISCUSSÃO E CONCLUSÕES DA SEGUNDA PARTE

Os resultados das experiências realizadas na segunda parte deste trabalho mostram que as criptomelanas sintéticas podem apresentar propriedades muito semelhantes às das naturais. Graças a este fato esses minerais sintetizados se prestam às determinações de propriedades termodinâmicas que exigem alto grau de pureza e que permitem extrapolações para os materiais naturais.

Três experiências realizadas com a finalidade de determinar a energia livre de formação de criptomelanas com características semelhantes às naturais, mostram que este parâmetro termodinâmico é uma função linear do conteúdo de manganês (IV), e que as energias livres de formação, em valores absolutos, aumentam com os teores de MnO_2 desses minerais (R-1-G, H e I).

Outros quatro experimentos, envolvendo criptomelanas sintéticas com composições variadas, forneceram valores

de ΔG_f^0 ligeiramente diferentes dos três primeiros considera dos padrões, embora dentro dos limites de erros experimen - tais. Estes pequenos afastamentos são motivados principal - mente pela diferença de grau de cristalinidade e composi - ções afastadas das criptomelanas naturais.

A figura 50 mostra também os valores de ΔG_f^0 obti - dos com duas criptomelanas naturais (R-15 e R-15-A), que concordam com os dados de criptomelanas sintéticas dentro dos limites de erros.

Uma fonte de erros da curva considerada ideal con siste na dificuldade de determinação dos teores de Mn(III) e Mn(IV) em solução.

Outro parâmetro que pode levar a afastamentos dos resultados obtidos é aquele relacionado ao teor de H_2O . A água foi considerada como a constituinte dos túneis, mas na realidade inclui-se nesse valor, água das molduras que se encontram sob a forma de OH^- .

A reta obtida pela projeção de ΔG_f^0 em função de n_{MnO_2} apresenta coeficiente de correlação próximo a um, in - clinação: - 0,006, e pode ser expressa sob a forma : $\Delta G_f^0 = - 2098 + 155,14 n_{MnO_2}$.

Utilizando-se o gráfico da figura 50 pode-se de - terminar a energia livre de formação de uma criptomelana ideal com fórmula KMn_8O_{16} ($n_{MnO_2} = 8$): $\Delta G_f^0 = - 856,86 \text{ Kcal. .mol}^{-1}$.

Finalmente, os resultados de ΔG_f^0 obtidos pela oxi - dação direta de Mn^{2+} com oxigênio gasoso mostram-se coeren - tes com os determinados pelos estudos das solubilidades das criptomelanas, apresentando um erro de 9%, justificável em função das aproximações analíticas.

T E R C E I R A   P A R T E

7. ESTUDOS DA PARAGÊNESE DE CRIPTOMELANA COM ALGUNS MINERAIS DE MANGANÊS

7.1. INTRODUÇÃO

A criptomelana é um mineral formado em ambientes superficiais a partir de protominérios contendo minerais de manganês (II).

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

Os mecanismos propostos para explicar a formação de óxidos secundários de manganês e dos minerais que com eles coexistem estão relacionados aos processos de oxidação que ocorrem graças à ação de microorganismos, ao oxigênio dissolvido em águas de percolação ou na forma gasosa em materiais porosos.

O número de espécies de óxidos e óxidos hidratados de manganês que ocorre na natureza é bastante elevado. Apesar disso ocorre um número relativamente restrito, mais comumente em ambiente supérgeno, como por exemplo: pirolúsita, criptomelana, nsutita, manganita, birnessita e litioforita.

Ao compararem-se as jazidas de manganês de origem supérgena de todo o globo, verifica-se que as associações mineralógicas dos óxidos desse elemento apresentam uma paragênese principal mais ou menos comum conforme é mostrada na tabela XXVI.

TABELA XXVI

Principal paragênese, localização, e respectivas fontes bibliográficas de minerais supérgeos de manganês.

PARAGÊNESE	LOCALIZAÇÃO	REFERÊNCIAS
Manganita, nsutita, pirolusita e criptomelana	Lafaiete, Minas gerais	Horen, 1953
Manganita e pirolusita	Moanda, África	Baud, 1956
Birnessita, nsutita, pirolusita e criptomelana	Nsuta, Gana, África	Soren e Cameron, 1960
Pirolusita, criptomelana e nsutita	Noda, Yamagawa, Japão	Watanabe, 1960
Birnessita e Nsutita	Piedras Negras, México	Levinson, 1960
Manganita, birnessita, criptomelana, pirolu - sita e nsutita	Phillipsburg, Montana, USA	Bricker, 1965
Criptomelana, pirolusita, manganita e litio - forita	Serra do Navio, Amapá	Valarelli, 1967
Pirolusita e criptomelana	Urundi, Bahia	Ribeiro Filho, E., 1968
Nsutita, criptomelana, pirolusita e todoro - quita	Deserto Sul Oriental, RAU	Basta e Salieb, 1971
Manganita, birnessita, nsutita, pirolusita e criptomelana	Conselho Lafaiete, Minas Gerais	Bittencourt, A.V., 1973
Manganita, pirolusita, groutita, groutelita, e nsutita	Experimental	Melfi et al, 1973
Criptomelana, pirolusita, ramsdelita, nsuti - ta e manganita	Mokta, Lambao, Nsuta, África	Grandin e Perseil, 1977 e Perseil e Grandin, 1978
Nsutita, birnessita, criptomelana, litiofori - ta e pirolusita	Azul, Pará	Valarelli et al., 1978
Criptomelana, pirolusita e nsutita	Anicuns, Goiás; Piqueri, Cocuruto e S. Domingos do Prata, Minas Gerais.	Valarelli e Hypólito, 1980 Valarelli, 1980

Como se verifica, nas jazidas onde ocorre criptomelana, as associações mineralógicas restringem-se essencialmente aos minerais manganita, nsutita, pirolusita e litioforita.

O estudo da gênese das jazidas manganíferas leva sempre ao contexto comum de que esses minerais se formam em condições adequadas de pH e Eh, que serão estudadas, a seguir, através de diagramas de equilíbrio.

7.2. DIAGRAMAS DE EQUILÍBRIO

Partindo-se dos dados termodinâmicos recentes da bibliografia construíram-se diagramas pH em função de Eh para minerais que ocorrem associados à criptomelana.

A figura 52 mostra os campos de estabilidade de alguns minerais de manganês que se relacionam com a criptomelana. As reações químicas dos minerais em equilíbrio com os íons de manganês (II) em solução tiveram seus dados calculados em atividades $1,82 \cdot 10^{-7}$ e $1,82 \cdot 10^{-6}$ molal que correspondem aos teores 0,01 e 0,1 mg/l respectivamente.

As reações químicas utilizadas na construção do diagrama encontram-se enumeradas de 1 a 11, e na tabela XXVII são dadas suas energias livres de formação.

Na tabela XXVIII acham-se as reações químicas com as respectivas constantes de equilíbrio que foram utilizadas para a construção do gráfico.

Reação (1) :

$$\Delta G_R^0 = \sum \Delta G_f^0 \text{ produtos} - \sum \Delta G_f^0 \text{ reagentes}$$

$$\Delta G_R^0 = (-153,308) - (-147,3) = -6,0 \text{ Kcal.mol}^{-1}$$

A energia de formação relaciona-se à constante de equilíbrio segundo a expressão:

$$\Delta G_R^0 = -1,364 \log K$$

O valor da constante de equilíbrio é portanto:

$$K = 2,54.10^4$$

$$K = \frac{a_{[\text{MnOH}]^+} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{Mn(OH)}_2} \cdot a_{\text{H}^+}} = 2,54.10^4$$

Para o teor de $[\text{MnOH}]^+ = 0,01 \text{ mg.l}^{-1}$, tem-se :

$$a_{\text{H}^+} = \frac{1,82.10^{-7}}{2,54.10^4} = 7,17.10^{-12}$$

ou seja:

$$\text{pH} = 11,14$$

para

$$a_{\text{Mn}^{2+}} = 0,1 \text{ mg.l}^{-1}$$

$$\text{pH} = 10,14$$

Reação (2) :

$$\Delta G_R^0 = (-120,9) - (147,3) = 26,4 \text{ Kcal.mol}^{-1}$$

$$\log K = -19,35$$

$$K = 4,42 \cdot 10^{-20}$$

$$a_{\text{H}^+} = \frac{4,42 \cdot 10^{-20}}{1,82 \cdot 10^{-7}} = 2,43 \cdot 10^{-13}$$

$$\text{pH} = 12,61$$

Reação (3) :

$$K = 4,2 \cdot 10^{10} \text{ (Chaberek et al, 1952)}$$

$$a_{\text{H}^+} = \frac{1}{4,2 \cdot 10^{10}} = 2,38 \cdot 10^{-11}$$

No gráfico, a vertical que limita este equilíbrio apresenta-se pontilhada, indicando que independe da atividade dos íons manganês.

Reação (4) :

$$\Delta G_R^0 = (-113,35) + (-306,590) - (-441,9) = 21,9$$

$$E^0 = \frac{\Delta G_R^0}{n F} = \frac{21,954}{46,12} = 0,476 \text{ V}$$

$$Eh = E^0 + \frac{0,0592}{2} 2 \log a_{\text{H}^+}$$

$$Eh = 0,476 - 0,0592 \text{ pH}$$

Reação (5) :

$$\Delta G_R^0 = [(-306,590) + (-113,356)] - (-362,7) = -57,2 \text{ Kcal.mol}^{-1}$$

$$E^0 = -1,241 \text{ V}$$

$$Eh = E^0 - 0,089 \log a_{\text{HMnO}_2^-} + 0,030 \text{ pH}$$

Reação (6) :

$$\Delta G_R^0 = (-306,590) - (-346,568) = 39,978 \text{ Kcal.mol}^{-1}$$

$$E^0 = 0,867 \text{ V}$$

$$Eh = 0,867 - 0,089 \log a_{[\text{MnOH}]^+_{(aq)}} - 0,148 \text{ pH}$$

Reação (7) :

$$\Delta G_R^0 = (-306,590) - [(-163,479) + (-226,712)] = 83,601 \text{ Kcal.mol}^{-1}$$

$$E^0 = 1,813 \text{ V}$$

$$Eh = 1,813 - 0,089 \log a_{\text{Mn}^{2+}} - 0,237 \text{ pH}$$

Reação (8) :

$$\Delta G_R^0 = (-399,6) - (-419,946) = 20,3 \text{ Kcal.mol}^{-1}$$

$$E^0 = 0,882 \text{ V}$$

$$Eh = 0,882 - 0,059 \text{ pH}$$

Reação (9) :

$$\Delta G_R^0 = (-133,2) - (-167,849) = 34,6 \text{ Kcal.mol}^{-1}$$

$$E^0 = 1,503 \text{ V}$$

$$Eh = 1,503 - 0,1776 \text{ pH} - 0,0592 \log a_{\text{Mn}^{2+}}$$

Reação (10) :

$$\Delta G_R^0 = (-111,171) - (133,2) = 22,0 \text{ Kcal.mol}^{-1}$$

$$E^0 = 0,955 \text{ V}$$

$$Eh = 0,955 - 0,0592 \text{ pH}$$

Reação (11) :

$$\Delta G_R^0 = (-111,171) - (-167,849) = 56,678 \text{ Kcal.mol}^{-1}$$

$$E^0 = 1,229 \text{ V}$$

$$Eh = 1,229 - 0,1184 \text{ pH} - 0,0296 \log a_{\text{Mn}^{2+}}$$

FIGURA 52

Diagrama pH/Eh das relações de estabilidade entre alguns compostos de manganês à temperatura de 25°C e pressão de 1 atmosfera. Os limites entre as espécies dissolvidas e nos estados sólidos foram calculados para teor igual a 0,01 mg.l⁻¹ (em tracejado corresponde a $a_{Mn^{2+}} = 0,1 \text{ mg.l}^{-1}$).

Utilizando-se o gráfico da figura 50, da segunda parte deste trabalho, foi possível obter a energia livre de formação de criptomelanas naturais, cujas composições químicas foram tomadas da literatura. Esses valores de ΔG_f^0 permitiram a construção de diagramas pH em função de Eh para uma criptomelana com composição média das naturais e de outra com teor mínimo de potássio.

Para os cálculos, tendo em vista os resultados da primeira parte, adicionou-se, às moléculas dessas criptomelanas, água suficiente para completar, com potássio, o valor *um* nos conteúdos das celas unitárias.

Foram projetados ainda, nesse diagrama, os dados correspondentes a uma criptomelana com composição química ideal, bem como os sistemas constituídos por pirolusita, manganita e hausmanita.

Nos cálculos utilizou-se o valor 0,01 ppm para os íons manganês (II) dissolvidos em equilíbrio com as fases sólidas.

A seguir são dadas as equações químicas utilizadas que se acham enumeradas de 12 a 14 .

Na tabela XXVII encontram-se os valores de ΔG_f^0 usados, sendo que na figura 53 tem-se o diagrama de equilíbrio dos sistemas estudados.

Criptomelana com composição química média das naturais tomadas da literatura :

$$n_{K_2O} = 0,51 \text{ e } \Delta G_f^O = -947,88 \text{ Kcal.mol}^{-1}$$

Reação (12) :

$$\Delta G_R^O = (-947,88) - (-1404,998) = 457,12 \text{ Kcal.mol}^{-1}$$

$$E^O = 1,239 \text{ V}$$

$$Eh = 1,239 - 0,0184 \text{ pH} - 0,0296 \log a_{\text{Mn}^{2+}}$$

Criptomelana com conteúdo mínimo de K^{+} na cela unitária : $n_{K_2O} \approx 0,014$ e $\Delta G_f^O \approx -961,5 \text{ Kcal.mol}^{-1}$.

Reação (13) :

$$\Delta G_R^O = (-961,5) - (-1399,62) = 438,1 \text{ Kcal.mol}^{-1}$$

$$E^O = 1,187 \text{ V}$$

$$Eh = 1,187 - 0,1184 \text{ pH} - 0,0296 \log a_{\text{Mn}^{2+}}$$

Criptomelana com composição química ideal contendo máximo valor de K^+ : $n_{K_2O} = 1$ e $\Delta G_f^0 \approx -856,86 \text{ Kcal.mol}^{-1}$.

Reação (14) :

$$\Delta G_R^0 = (-856,86) - (-1410,309) = 553,45 \text{ Kcal.mol}^{-1}$$

$$E^0 = 1,500 \text{ V}$$

$$Eh = 1,500 - 0,1184 \text{ pH} - 0,0296 \log a_{\text{Mn}^{2+}}$$

A projeção dos valores de pH e Eh desta criptomelana dá uma reta, que no gráfico da figura 53, acha-se em linha contínua até próximo do limite máximo de pH encontrado na natureza.

FIGURA 53

Campos de estabilidade de alguns minerais de manganês, que no meio natural podem ocorrer associados à criptomelana ($a_{Mn^{2+}} = 0,01 \text{ mg.l}^{-1}$).

Utilizando-se os valores das energias livres de formação determinadas por Bricker (1965) e Gmelin (1973) estudaram-se também sistemas constituídos por nsutita e os principais minerais a ela associados. A escolha de dois valores extremos de ΔG_f^0 , da mesma forma que para as criptomelanas, delimitou no diagrama de equilíbrio o campo de estabilidade das nsutitas.

As reações químicas que representam esses equilíbrios acham-se enumeradas de 15 a 17, e a projeção desses valores encontram-se na figura 54.

Nsutita com valor de ΔG_f^0 fornecido por Gmelin (1973):

$$\Delta G_{f\gamma\text{-MnO}_{1,6}}^0 = -118 \text{ Kcal.mol}^{-1}.$$

Reação (15) :

$$\Delta G_R^0 = (-118) - (-167,849) = 49,8 \text{ Kcal.mol}^{-1}$$

$$E^0 = 1,081 \text{ V}$$

$$Eh = 1,081 - 0,1184 \text{ pH} - 0,0296 \log a_{\text{Mn}^{2+}}$$

Reação (16) :

$$\Delta G_R^0 = (-354) - (-419,946) = 92,6 \text{ Kcal.mol}^{-1}$$

$$E^0 = 0,715 \text{ V}$$

$$Eh = 0,715 - 0,0592 \text{ pH}$$

$$\text{Nsutita com } \Delta G_f^0_{\gamma\text{-MnO}_{1,91\dots1,99}} = -109,1 \text{ Kcal.mol}^{-1}$$

(Bricker, 1965).

Reação (17) :

$$\Delta G_R^0 = (-109,1) - (-167,849) = 58,7 \text{ Kcal.mol}^{-1}$$

$$E^0 = 1,274 \text{ V}$$

$$Eh = 1,274 - 0,1184 \text{ pH} - 0,0296 \log a_{\text{Mn}^{2+}}$$

Construiu-se então o diagrama (figura 54) em que se projetaram os sistemas paragenéticos estudados.

FIGURA 54

Diagrama pH-Eh das áreas de estabilidade de óxidos de manganês comumente associados à criptomelana. Os equilíbrios entre as espécies dissolvidas e nos estados sólidos foram calculados para teores de Mn^{2+} igual a $0,01 \text{ mg.l}^{-1}$.

TABELA XXVII

Energia livre de formação (25°C) das substâncias utilizadas para a construção de diagramas dos campos de estabilidade de alguns minerais de manganês.

ESPÉCIES	$-\Delta G_f^0$ (Kcal.mol ⁻¹)	REFERÊNCIAS
H ₂ O(l)	56,678	Robie et al (1978)
Mn ²⁺ (aq)	54,493	Wagman et al (1969)
K ⁺ (aq)	67,5167	Robie et al (1978)
[MnOH] ⁺ (aq)	96,63	Perrin (1962)
[HMnO ₂] ⁻ (aq)	120,9	Latimer (1952)
Mn(OH) ₂ (s)	147,3	Morgan (1967)
γ-MnOOH(s)	133,2	Bricker (1965)
β-MnO ₂ (s)	111,171	Wagman et al (1969)
Mn ₃ O ₄ (s)	306,590	Otto (1964)
γ-MnO _{1,91...1,99} (s)	109,1	Bricker (1965)
γ-MnO _{1,6...1,92} (s)	118...109	Gmelin (1973)
K _{0,014} ·(H ₃ O ⁺) _{0,986} ·Mn ₈ O ₁₆ (s)	961,5	Deste trabalho
K _{0,51} ·(H ₃ O ⁺) _{0,49} ·Mn ₈ O ₁₆ (s)	947,88	Deste trabalho
KMn ₈ O ₁₆ (s)	856,86	Deste trabalho

TABELA XXVIII

Reações químicas e constantes de equilíbrio utilizadas para a construção do diagrama pH em função de Eh.

REAÇÃO	CONSTANTE DE EQUILÍBRIO
$Mn(OH)_2(s) + H^+_{(aq)} \rightleftharpoons [MnOH]^+_{(aq)} + H_2O(l)$	$2,54 \cdot 10^4 (*)$
$Mn(OH)_2(s) \rightleftharpoons [HMnO_2]^-_{(aq)} + H^+_{(aq)}$	$4,42 \cdot 10^{-20} (*)$
$[MnOH]^+_{(aq)} + H^+_{(aq)} \rightleftharpoons Mn^{2+}_{(aq)} + H_2O(l)$	$4,2 \cdot 10^{10} (**)$
[(*) calculada (**) Chaberek et al (1952)]	

7.3. DISCUSSÃO E CONCLUSÕES DA TERCEIRA PARTE

Os diagramas de equilíbrio construídos a partir de ΔG_f^0 dos minerais associados à criptomelana possibilitam estabelecer tendências de coexistência entre seus minerais.

A figura 53 mostra os campos de estabilidade de três criptomelanas com características químicas diferentes, o que faz ressaltar as influências do grau de oxidação e dos íons potássio na estabilidade desses minerais.

A projeção de criptomelanas com teores de potássio máximo e mínimo mostram no diagrama pH/Eh, em hachurado, a região dos limites inferiores das criptomelanas.

O diagrama mostra que a formação de criptomelana com alto teor de potássio a partir de $Mn^{2+}_{(aq)}$ exige condições oxidantes bastante enérgicas. A criptomelana com teor baixo de potássio ou com composição química semelhante à das naturais, abrange uma faixa que se compatibiliza bem com as condições supergenas.

Este diagrama indica ainda que os campos de estabiliz

dade da pirolusita e da criptomelana se interferem, justificando a formação de um ou outro mineral em condições próximas, com variação de parâmetros como por exemplo concentração de K^+ .

No gráfico da figura 54 tem-se, em escala maior, a projeção dos sistemas estudados, que permite correlacionar os minerais de manganês mais comumente associados à criptomelana.

A estabilidade desses minerais pode ser alcançada através de vários caminhos, que envolvem pH, Eh e concentração de manganês (II) e K^+ em solução.

Em condições semelhantes às aquelas que ocorrem no meio natural os íons manganês (II) em solução podem se precipitar com a elevação do potencial de oxidação. Inicialmente forma-se nsutita com baixo grau de oxidação, que pode se estabilizar ou evoluir para graus maiores dando produtos estáveis.

Se o meio contiver K^+ deve ocorrer formação de criptomelana a partir de nsutita.

Em pH básico (>9), que pode ocorrer em ambientes com água isenta de CO_2 mas em contato, por exemplo, com carbonatos, tem-se a possibilidade de formação de $[MnOH]^+$ ou $Mn(OH)_2$ (figura 52) que podem evoluir a Mn_3O_4 .

A hausmanita, com elevação de Eh pode transformar-se em nsutita ou manganita.

8. CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nestas considerações finais, as conclusões mais significativas de cada uma das partes deste trabalho serão utilizadas para relacionar os dados experimentais obtidos com a gênese e paragênese das criptomelanas naturais.

Os dados experimentais da primeira parte deste trabalho permitiram construir um diagrama (figura 55) de sequência de transformação que pode convergir para a formação da criptomelana, sugerindo também possíveis associações.

FIGURA 55

Esquema das seqüências de reações para formação de criptomelana e outros minerais de manganês.

Comprovou-se que o tempo de contato prolongado solução-mãe/sólido conduz a minerais com composição química ideal. Este fato foi evidenciado principalmente pelo comportamento dos íons manganês (II) que tendem a se oxidar a manganês (IV); pela tendência do zinco (elemento estranho à estrutura) ser gradativamente eliminado, e também pela contínua substituição da água pelos íons potássio nos túneis da estrutura da criptomelana.

As experiências demonstram que a criptomelana é estável em pH baixos, e sua nucleação pode ocorrer em ambientes ácidos ($\text{pH} < 3$) com ou sem K^+ .

Os cátions potássio e hidrônio são os responsáveis pelo suporte e equilíbrios elétricos da moldura das criptomelanas. O comportamento desses cátions, considerados em função do tempo de digestão, indica que no início da cristalização os íons H_3O^+ são mais facilmente admitidos na estrutura que o K^+ .

Demonstrou-se também, que a maior quantidade de íons estranhos na estrutura facilita a formação de compostos mal cristalizados, dando como consequência a adsorção acentuada de moléculas de água.

Finalmente, através da oxidação de Mn^{2+} com oxigênio gasoso e hidróxido de potássio pôde-se obter criptomelana a pH inferiores a três. O aumento gradativo de pH, até 6, após a formação da criptomelana, levou à obtenção de mistura deste mineral com manganita, hausmanita e nsutita.

Na mesma série de experimentos a diminuição gradativa do pH de 10 a 6 levou à formação da mesma mistura isenta de criptomelana.

Na segunda parte experimental conseguiram-se determinar valores de energia livre de Gibbs de formação de criptomelanas, evidenciando que é uma função linear do conteúdo de MnO_2 da cela unitária, e que os valores de ΔG_f^0 tornam-se menos negativos à medida que n_{MnO_2} aumenta.

A energia livre de formação da criptomelana com fórmula química ideal é de $-856,86 \text{ Kcal.mol}^{-1}$.

Com base nos resultados obtidos construíram-se diagramas de estabilidade da criptomelana e de alguns minerais a ela relacionados, tomando-se o cuidado de representar as criptomelanas com máximo e mínimo conteúdo de potássio.

Concluiu-se, através desses diagramas, que em condições semelhantes às naturais é possível a sequência:

Na natureza, a formação de criptomelana deve ocorrer essencialmente através de mecanismos ligados ao pH inicial.

Em pH acentuadamente ácido ($pH < 3$), onde os íons manganês (II) são estáveis, os resultados experimentais levam a crer que a nucleação pode ocorrer através dos íons H_3O^+ ou H_3O^+ e K^+ . O início desta nucleação, no entanto, ocorre somente com aumento localizado de pH, como por exemplo, no contato de soluções com superfícies de minerais que fornecem íons hidroxilas como produto de hidrólise.

Este tipo de mecanismo em meio ácido é, provavelmente, uma das etapas iniciais da formação de criptomelanas naturais praticamente isentas de potássio, uma vez que estes minerais são encontrados em regiões onde os processos

de alteração estão ligados a elevados regimes pluviométricos e pobres em álcalis.

Na Serra do Navio - Amapá e Mokta - Costa do Marfim, ocorre a caulinita com envólucro de criptomelana. Essa associação parece provar esse mecanismo de formação pois a caulinita é um mineral indicador de pH ácido (Krauskopf, 1972).

Os dados termodinâmicos obtidos experimentalmente pertiram, através de diagramas pH - Eh, definir com aproximação a região de formação de criptomelana a partir de Mn^{2+} em solução, definindo os limites inferiores de estabilidade das criptomelanas.

A criptomelana com composição química média das naturais acha-se inserida nesses limites, dentro das condições supérgenas (pH 4 - 9), o que mostra a viabilidade de sua formação direta e a grande frequência desse mineral nas jazidas manganêsíferas de origem supérgenas.

A análise dos diagramas pode ser realizada sob duas regiões de pH, isto é, abaixo e acima de valores ao redor de 9.

Em $pH < 9$, partindo-se de soluções contendo manganês (II), verifica-se que o aumento do poder oxidante leva primeiramente à formação de nsutita com baixo grau de oxidação. Com o aumento crescente de Eh o mineral formado pode, gradativamente, produzir nsutitas com maiores conteúdos de oxigênio em suas moléculas.

Se o meio apresentar-se fortemente ácido, e com Eh elevado, poderá, conforme visto, iniciar a formação de criptomelanas graças à produção localizada de pH básico. Neste caso, conforme indicam os diagramas, é provável que a nsutita

seja, embora momentaneamente, um dos minerais intermediários na formação da criptomelana. Se o meio contiver íons potássio, o processo de nucleação da criptomelana será facilitado, embora a introdução desse íon na estrutura exija maior potencial de oxido-redução para sua estabilidade.

A pirolusita é um óxido de manganês estável em condições oxidantes e teoricamente (em pH menores que 8), pode formar-se a partir de Mn^{2+} (figura 52) ou de nsutitas (figura 54) pelo aumento do potencial de oxido-redução. Entretanto, não se conseguiu a síntese da pirolusita a partir de $\gamma\text{-MnO}_2$, assim como ocorreu com várias tentativas de Bricker (1965) a partir de Mn^{2+} . Giovanoli et al (1976) obtiveram $\beta\text{-MnO}_2$ a partir de $\gamma\text{-MnO}_2$ mas somente em meio fortemente ácido e aquecimento a ebulição. Estes dados levam a concluir que a formação da pirolusita não deve ocorrer a partir de Mn^{2+} em solução, e que sua ocorrência se deve a mecanismos tais, que não envolvam nsutita. A nsutita com baixo grau de oxidação, na ausência de potássio ou de meio fortemente ácido, com aumento de Eh, deve portanto evoluir para graus de oxidação maiores. Provavelmente dê como produto final a ramsdelita (MnO_2), que representa, segundo Hariya (1961), a maior ordem cristalina deste grupo de minerais.

Nos pH superiores a 9, as formações intermediárias de óxidos de manganês hidratados até chegar a hausmanita, parece não deixar dúvida de que é o início das transformações que levam aos óxidos finais estáveis. Nessas condições os diagramas mostram que é possível, com elevação de Eh, a transformação de hausmanita em nsutita e também a sequência

A estabilização do potencial de ôxido-redução do meio permite formar nsutitas com baixo grau de oxidação, como produto final estável.

A transformação $\text{Mn}_3\text{O}_4 - \gamma\text{-MnOOH}$ poderá ocorrer segundo duas possibilidades, uma de caráter cinético (pela qual a transformação $\text{Mn}_3\text{O}_4 - \gamma\text{-MnO}_2$ deve ser suficientemente lenta para propiciar também a reação $\text{Mn}_3\text{O}_4 - \gamma\text{-MnOOH}$) e outra, ligada à primeira, de natureza química, dependendo da ordem de reação. Nesta alternativa o fator dominante é a concentração de reagentes, uma vez que elevadas quantidades de Mn_3O_4 levaria à transformação parcial deste mineral à nsutita e concomitantemente à $\gamma\text{-MnOOH}$.

A transformação $\gamma\text{-MnOOH} - \beta\text{-MnO}_2$ parece depender essencialmente do potencial de ôxidação, sendo que os dados de observações de amostras naturais atestam que a pirolusita se apresenta quase sempre como pseudomórfica da manganita (Ramdohr, 1956, Valarelli, 1967), o que parece confirmar que a origem desse mineral não deve estar associada a soluções iniciais de Mn^{2+} .

Outro caminho para a formação de pirolusita é a partir de groutita (HMnO_2), conforme sugere Valarelli (1967) em estudos realizados com minerais da Serra do Navio - Amapá.

Nos pH elevados é provável que a presença de K^+ possibilite a formação de criptomelana a partir de $\gamma\text{-MnO}_2$.

A associação pirolusita - criptomelana, às vezes em camadas alternadas, pode ser explicada pela formação independente da nsutita-criptomelana e de manganita-pirolusi-

ta em condições ambientais cíclicas. As alternâncias de estações chuvosas e secas, por exemplo, podem impor ao sistema em evolução, condições variáveis de pH com presença ou não de íons potássio, que favoreceriam formação ora de criptomelana (ou de nsutita que passa a criptomelana), ora de minerais intermediários (manganita) que produziriam pirolusita.

A formação de criptomelanas com elevados teores de potássio deve dar-se em condições excepcionais de Eh, afastadas daquelas que ocorrem normalmente no meio natural. A gênese desses minerais deve estar ligada provavelmente, a fatores cinético-estruturais em que o tempo de contato do mineral com soluções ricas em K^+ favorece a substituição paulatina dos íons do túnel, principalmente os H_3O^+ . Estas substituições estão, de modo indireto, ligadas às condições oxidantes pois, como foi verificado experimentalmente, o aperfeiçoamento cristalino pela substituição de Mn(IV) por (II) e (III), leva o mineral a maior aceitação dos íons potássio.

Finalmente é necessário levar em conta a possibilidade de estenderem-se as considerações feitas em relação às criptomelanas para outros minerais do grupo alfa, uma vez que apresentam comportamentos semelhantes.

É apresentado a seguir, de maneira esquemática, o caminho das reações das criptomelanas e dos principais minerais de manganês supérgenos a elas associados.

9. AGRADECIMENTOS

A realização deste trabalho foi possível graças à concessão de recursos por parte do Conselho Nacional do Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) (Processo Nº 2222.1497/77) e da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (Processo 78/1035 - 06).

O autor deseja destacar e agradecer imensamente o Prof. Dr. Rudolf Giovanoli, da Universidade de Berna, pelas sugestões e também pela preciosa colaboração na obtenção e interpretação de micrografias eletrônicas e difrações de raios-X.

Ao Prof. José Vicente Valarelli, pelo estímulo, sugestões e críticas o autor registra seus melhores agradecimentos.

Aos técnicos-químicos, Manoel Balbino, Regina Vera Nogueira Lemos, Ricardo Silva Cardenete, Joclei Mara Andretta, e à química Giuliana Ratti, cujos auxílios foram de grande valia, os mais sinceros agradecimentos.

Especiais agradecimentos são consignados aos alunos estagiários Newton Sonoki, Ana Candida Martins Rodrigues, Gumerinda I. M. Ramoa e Marli Torres que muito contribuíram na parte experimental deste trabalho.

Ao Prof. Sergio Estanislau do Amaral pela correção e revisão dos textos a mais sincera gratidão do autor.

O autor deseja igualmente externar sua gratidão ao Sr. Jaime de Souza Marcos pelo cuidado dedicado à revelação das fotografias, e aos Srs. Paulo E. Mori, João B. de Souza e André L. E. Mendonça pelo auxílio prestado na obtenção de

difratogramas de raios-X.

Agradecimentos são devidos também a Itacy Kroehne e Walter Loureiro Madeira que com muito esmero cuidaram dos desenhos e gráficos deste trabalho.

Ao Sr. Jayme A. Silva e equipe gráfica pelo traba-lho de impressão.

Os agradecimentos são extensivos a Regina V.N. Le-mos, Marta J. da Silva e a Maria Lúcia Cardozo pela datilo-grafia.

Aos colegas em geral e aos do Departamento de Mine-ralogia em particular, que de uma maneira ou de outra prestigiaram a elaboração deste trabalho.

10. BIBLIOGRAFIA

- Baas Becking, L. G. M., Kaplan, I. R. e Moore D. - 1960 - Limits of the natural environment in terms of pH and oxidation-reduction potenciales. J. Geol., 68, 243-284.
- Basta, E. Z. e Salieb, W. S. - 1971 - Elba manganese ores and their origin, South - eastern Desert, U.A.R. Mineral. Mag. 38, 235 - 244.
- Bittencourt, A. V. L. - 1971 - Contribuição ao estudo genético do minério de manganês de Conselheiro Lafaiete - M. G.: Diss. Mestrado Inst. Geoc. USP.
- Bricker, O. P. - 1965 - Some stability relations in the system $Mn-O_2-H_2O$ at 25°C and one atmosphere total pressure. The Am. Mineral., 50, 1296 - 1354.
- Brunauer, S., Emmett, P. O. e Teller, E. - 1938 - Adsorcion of gases in multimolecular layers. J. Am. Chem. Soc. 60, 309 - 319.
- Burns, R. G. - 1976 - The uptake of cobalt into ferromanganese nodules, soils and synthetic manganese (IV) oxides. Geochim. Cosmochim. Acta 40, 95 - 102.
- Buser, W., Graf, P. e Feitknecht, W. - 1954 - Beitrage zur kenntnis der mangan (II) manganite und des $\gamma-MnO_2$. Helv. Chim. Acta 37, 2322 - 2333.
- Buser, W. e Graf, P. - 1955 - Radiochemische untersuchungen an festkorpern III. Ionen-und isotopenaustauschreak - tionen an mangandioxyden und manganiten, Helv. Chim. Acta, 38, 810 - 829 - N° 92.

- Butler, G., e Thirsk, H. R. - 1952 - Electron diffraction evidence for the existence and fine structure of a cryptomelane modification of manganese dioxide prepared in the absence of potassium. *Acta Cryst.*, 5, 288.
- Butler, J. N. - 1964 - Ionic equilibrium a mathematical approach - 547 pp., Addison - Wesley Publishing Co., Inc.
- Butler, J. N. - 1973 - Solubility and pH calculations-2^o ed. Addison - Wesley Publishing Co., Inc.
- Bystrom, A. e Bystrom, A. N. - 1950 - The crystal of hollandite, the related manganese oxide minerals, and $\alpha\text{-MnO}_2$. *Acta Cryst.* 3, 146.
- Bystrom, A. e Bystrom, A. N. - 1951 - The positions of the barium atoms in hollandite. *Acta Cryst.* 4, 469.
- Carmody, W. R. - 1959 - Variation of the solubility product constant with ionic strength. *J. Chem. V.* 36, 125.
- Chaberek, S., Jr., Courtney, R. C., e Martell, A. E. - 1952- β -hidroxyethyliminodiacetic acid, pt. 2 of stability of metal chelates. *Am. Chem. Soc. Jour. V.* 74 p.5057- - 5060.
- Cole, W. F., Wadsley, A. D. e Walkley, A. -1947 - An X -ray diffraction study of manganese dioxide *Trans. Electrochem. Soc.* 92, 133 - 158.

- Crerar, D. A., Cormick, R. K. e Barnes, H. L. - 1977 - Geochemistry of manganese : an overview. Geology and geochemistry of manganese. N. 1 ed. I. M. Varentsov Publishing House of Hungarian Academy of Sciences-Budapest.
- Dubois, P. - 1936 - Contribution to the study of manganese. Ann. Chim. 5, 411.
- Faulrig, G. M., Zwicker, W. K. e Forgeng, W. D. - 1960 - Thermal transformations and properties of cryptomelane. Am. Mineral. 45, 946.
- Feitknecht, W. e Marti, W. - 1945 - Über die oxydation von mangan (II) - hydroxyd mit molekularem sauerstoff. Helv. Chim. Acta 28, 129 - 148.
- Fleischer, M. e Richmond, W. E. - 1943 - The manganese oxide minerals a preliminary report. Econ. Geol. 38, 269.
- Fron del, C. e Heinrich, E. W. - 1942 - New data on hetaerolite, hydrohetaerolite, coronadite and hollandite. Am. Mineral. 27, 48.
- Gatow, G. e Glemser, O. - 1961 - Darstellung und eigenschaften von braunsteinen. III (Die ξ -, β - und - α -gruppe der braunsteine, über ramsdellit und über die umwandlungen der braunsteine. Bd. 309. Heft 3 - 4. Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig.

- Garrels, R. M., Thompson, M. E. e Siever, R. - 1960 - Stability of some carbonates at 25°C and one atmosphere total pressure. Am. Journal of Science, V. 258, p.402 - 418.
- Giovanoli, R., Maurer, R. e Feitknecht, W. - 1967 - Zur struktur des γ - MnO_2 . Helv. Chim. Acta, 50, 4 N° 109.
- Giovanoli, R. - 1969 - A simplified scheme for polymorphism in the manganese dioxides. Chimia, 23, 470 - 472.
- Giovanoli, R. - 1976 - Vom hexaquo - mangan zu mangan - sediment - reaktionssequenzen feiteiliger fester manganoxidhydroxide. Chimia 30, N° 2, 102 - 103.
- Giovanoli, R., Feitknecht, W. e Georges, P. - 1976 - Homogene keimbildung und keimwachstum von γ - MnO_2 . Chimia 30, 5, 268 - 269.
- Giovanoli, R. e Brutsch, R. - 1978 - L'échange des ions de transition par le manganate - $10 \text{ \AA}$ et le manganate- $7 \text{ \AA}$. Colloque international du CNRS sur la gènè des nodules de manganèse.
- Giovanoli, R. - 1978 - Cristaloquímica dos minerais de manganês supêrgenos - publicação sob a forma de apostila para o curso de pōs-graduação I.G.- USP, 102pp.
- Glemser, O. e Neve, U. - 1939 - Modifikation des mangandioxyds ber deutsche. Chem. Ges. 72, 1879 - 1881.

- Gmelin, L. - 1973 - Gmelins Handbuch der anorganischen chemie. (Mangan Teil C 1) Verlag Chemie - G M B H - Weinheim/ Bergstrasse.
- Grandin, G., e Perseil, E. A. - 1977 - Le gisement de mangane^{se} de Mokta (Côte d'Ivoire). Transformations min^{er}alogiques des minerais par action m^{et}eorique. Bull. Soc. G^{eo}l. France, t. XIX, N^o 2, p. 309 - 317.
- Gruner, J. W. - 1943 - The chemical relationship of cryptomelane (psilomelane), hollandite, and coronadite. Am. Mineral. 28, 497.
- Hariya, Y. - 1961 - Mineralogical studies on manganese dioxide and hydroxide minerals. Jour. Fac. Sci. Hokkaido Un., ser., IV, v X, N^o 4, 641 - 703.
- Hem, J. D. - 1963 - Chemical equilibria and rates of manganese oxidation. U. S. Geol. Surv. Water - Supply Pap., 1667 - A, pp. A 1 - A 64.
- Hem, J. D. - 1964 - Deposition and solution of manganese oxides. U. S. Geol. Surv. Water - Supply Pap., 1667 - B, pp B 1 - B 40..
- Hem, J. D. - 1970 - Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water. U. S. Geol. Survey Water-Supply Paper 1473 - 363p.
- Herwett, D. F. e Olivares, R. S. - 1968 - High - potassium cryptomelane from Taparaca Province, Chile. Am. Mineral. 53, 1551 - 1557.

- Horen, A. - 1953 - The manganese mineralization at the Merid Mine, Minas Gerais, Brazil Ph. D. Thesis, Harward Univ.
- Jackson, E. D., Stevens, R. E. e Bowen, R. W. - 1967 - A computer - based procedure for deriving mineral formulas from mineral analyses. U. S. Geol. Surv. Prof. Pap. 575 - c, C 23 - C 31.
- Krauskopf, K. B. - 1972 - Introdução à geoquímica (V.II) Edit. Polígono pp. 311.
- Latimer, W. M. - 1952 - Oxidation potenciales 2 d ed.: New York, Prentice-Hall, 392 pp.
- Levinson, A.A. - 1962 - Birnessite from México. Am. Mineral., 47, 790 - 791.
- Mathieson, A. Mc L. e Wadsley, A. D. - 1950 - The crystal struture of cryptomelane. Am. Mineral. 35, 99.
- McKenzie, R. M. - 1971 - The synthesis of birnessite, cryptomelane, and some other oxides and hydroxides of manganese. Mineral. Mag. 38, 493.
- McMurdie, H. F. e Golovato, E. - 1948 - Manganese dioxide variations. Res. Nat. Bur. Stand., 41, 589.
- Melfi, A. J., Valarelli, J. V., Pedro, G., Levi, F. e Hypōlito, R. - 1973 - Etude sur la formation d'oxydes et d'hydroxides de manganèse par altération experimentale de silicates manganésifères. Acad. Sc. Paris, t. 277, 5 - 8

- 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 and J. V. Hunter). pp. 561 - 624. John Wiley.
- Nagana, C. - 1962 - Potassium - free cryptomelane from Sandur manganese ore deposits, Mysore State India. Acta Univ. Carolinae - Geol., 1, 2, 55 - 59.
- Nair, V. S. K. e Nancollas, G. H. - 1959 - Thermodynamics of ion association, Part VI, Transition metal sulfates. Chem. Soc. (London) Jour., V. 1959 p. 3934 - 3939.
- Otto, E. M. - 1964 - Equilibrium pressures of oxygen over Mn_2O_3 - Mn_3O_4 at various temperatures. Jour. Electrochem. Soc., V. III p. 88 - 92.
- Perrin, D. D. - 1962 - The hydrolysis of manganese (II) ion. J. Chem. Soc., p 2197.
- Perseil, E. A. e Grandin, G. - 1978 - Évolution minéralogique du manganèse dans trois gisements d'Afrique de l'Ouest: Mokta, Tambao, Nsuta. Mineral. Deposita (Berl.) 13, 295 - 311.
- Ramdohr, P. - 1956 - Die manganerze. XX Cong. Geol. Int. México - Symposium sobre yacimientos de manganeso, t 1, 19 - 73.

- Ramette, R. W. - 1956 - Meaningful solubility studies in elementary quantitative analysis. Journal of Chemical Education, 33, Nº 12.
- Ramsdell, L. S. - 1932 - An X-ray study of psilomelane and wad. Am. Mineral. 17, 143.
- Ramsdell, L. S. - 1942 - The unit cell of cryptomelane. Amer. Min. 27, 611.
- Rezende, N. P. - 1978 - O manganês no mundo e no Brasil -VII Simpósio Brasileiro de Mineração. Geologia e Metalurgia, 42, 6 - 133.
- Ribeiro Filho, E. - 1968 - Geologia da região de Urandi e das jazidas de manganês Pedra Preta, Barreiro dos Campos e Barnabê, Bahia - Tese de Livre-Docência - Fac. Fil. Ciências e Letras da Universidade de São Paulo.
- Richmond, W. E. e Fleischer, M. - 1942 - Cryptomelane a new name for the commonest of the "psilomelane" minerals. Am. Mineral. 27, 607.
- Rieman, W., Neuss, J. D. e Naiman, B. - 1951 - Quantitative Analyses - 3ª ed., Mc Graw - Hill Book Co., Inc..
- Robie, R. A., Hemingway, B. S. e Fisher, J. R. - 1978 - Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298, 15 K and 1 Bar (10^5 Pascals) pressure and at higher temperatures. U. S. Geol. Survey Bull. 1452, 456 p.

- Ruetschi, P., Giovanoli, R. e Burki, P. - 1975 - The electrochemistry of $\gamma\text{-MnO}_2$; Symposium on Manganese Dioxide, The Electrochemical Society, Cleveland, Ohio, p.7.
- Shannon, R. D. e Prewitt, C. T. - 1969 - Effective ionic radii in oxides and fluorides. Acta Cryst. B 25, 925 - 946.
- Sorem, R. K. e Cameron, E. N. - 1960 - Manganese oxides and associated minerals of the nsutita manganese deposits, Ghana, West Africa. Econ. Geol., 55, 278 - 310.
- Stumm, W. e Morgan, J. J. - 1970 - Aquatic chemistry - 583pp. - Wiley - Interscience.
- Stumm, W. e Giovanoli, R. - 1976 - On the nature of particulate manganese in simulated lake waters. Chimia, 30 Nº 9.
- Valarelli, J. V. - 1967 - O minério de manganês da Serra do Navio-Amapá. Tese de Doutorado: Fac. Filos. Ciências e Letras da Universidade de São Paulo.
- Valarelli, J. V., Bernardelli, A. e Berziegel, W. R. - 1978- Aspectos genéticos do minério de manganês do Azul. XXX Congr. Bras. Geologia, 4, 1670 - 1679.
- Valarelli, J. V. e Hypólito, R. e Weber, F. - 1980 - The manganese ore deposit of Azul, Brazil. Anais do 26º Congresso Geológico Internacional, Paris.

Valarelli, J. V., - 1980 - Informação verbal.

Wagman, D. D., Evans, W. H., Parker, V. B., Halow, I., Bailey, S. M., e Schumm, R. H. - 1969 - Selected values of chemical thermodynamic properties. Nat. Bur. Stand.(U.S.) Tech. Note Nº 270 - 4.

Watanabe, T. e Kato, A. - 1960 - The minerals of the Noda-Tamagawa mine, Iwatē Prefecture, Japan. Mineral. Jour., 3, 30 - 41.

Weiss, S. A. - 1977 - Manganese : The other uses. Metal Bulletin Books Ltd. pp 360.

White, D. E., Hem, J. D. and Waring, G. A - 1963 - Chapter F. chemical composition of subsurface waters. U. S. Geol. Surv. Prof. Pap., 440 F.