

# Obtenção de Criptomelana a Partir de $Mn^{2+}$ , e de Outros Minerais Sintéticos de Manganês \*

RAPHAEL HYPOLITO, RUDOLF GIOVANOLI e JOSÉ VICENTE VALARELLI

Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo e Instituto de Pesquisas Tecnológicas S/A, São Paulo, SP, Brasil e Instituto de Química, Universidade de Berna, Berna, Suíça

(Com 9 figuras no texto)

## 1. INTRODUÇÃO

A liberação do manganês de minerais primários, sob a forma de íons hexa-hidratados, 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 seqüência de transformações e paragêneses dos principais minerais de manganês é, de modo geral, tratada através de diagramas pH em função de Eh, sendo que parte desta seqüência foi determinada, experimentalmente, por Bricker (1965) e Giovanoli (1976), com excelentes resultados, uma vez que na natureza, têm-se quadros evolutivos semelhantes aos propostos por esses pesquisadores.

As paragêneses da criptomelana e de alguns outros minerais, também estáveis, no entanto, são estudadas 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, pela oxidação

de  $Mn^{2+}$  com oxigênio no estado gasoso, e também partindo-se de alguns minerais sintéticos de manganês que com ela coexistem na natureza.

## 2. APARELHAGEM

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.

Produtos de algumas experiências foram estudados através de micrografias eletrônicas obtidas através de microscópio eletrônico "Hitachi HU-12 A".

As medidas de pH foram realizadas em potenciômetro "Metrohm" com eletrodos combinados de vidro modelos EA-121 e E-512, respectivamente. As leituras foram efetuadas após calibrações com tampões de pH 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".

## 3. SÍNTESE DA CRIPTOMELANA A 25°C PELA OXIDAÇÃO DE $Mn^{2+}$ COM OXIGÊNIO EM PRESENÇA DE $K^+$

Visando aproximar as condições experimentais de formação de criptomelanas daquelas que ocorrem na natureza, tentaram-se sínteses partindo de soluções contendo íons manganês

\* Aceito para publicação em 10 de maio de 1982.

(II) e potássio. Variaram-se as concentrações hidrogeniônicas pela adição de  $\text{HNO}_3$  e borbulhou-se oxigênio puro à pressão ordinária.

Partiu-se de quantidades previamente calculadas de sal de manganês, com valores de 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 pirocroíta, 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.

Os primeiros quatro diagramas de difração de raios X (Fig. 1) documentam a natureza de alguns produtos dos experimentos com valores elevados de pH inicial. O diagrama

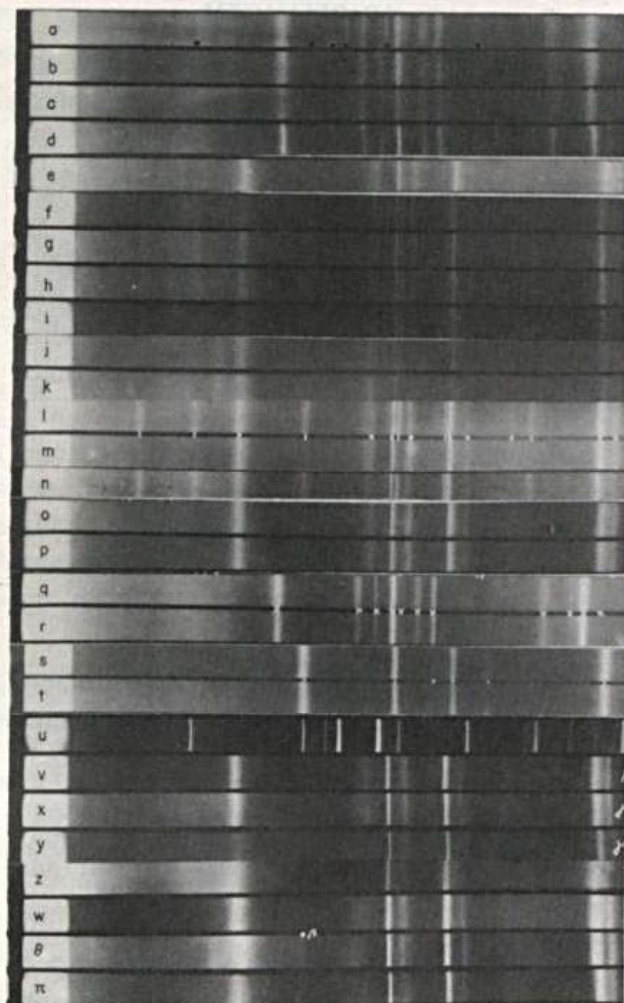


Fig. 1 - Diagramas de difração de raios X. Câmara Assimétrica de Guinier - de Wolff - Radiação  $\text{FeK}\alpha$ .

a mostra uma mistura de manganita com hausmanita, e os diagramas b, c e d mostram somente a manganita.

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

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

A 100 ml de solução 0,2 M 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 M de hidróxido de potássio, em quantidade necessária para precipitar 75% de  $\text{Mn}^{2+}$  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 caracterizado mineralogicamente através de difração e microscopia eletrônicas (Figs. 2 e 3). Medidas de sete difratogramas forneceram os seguintes valores médios dos espaçamentos interplanares, em Angstroms: 3,127; 2,408; 2,163; 1,831; 1,541 e 1,423.

Tentou-se ainda, a partir de pH 1,00, elevar 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.

#### 4. OBTENÇÃO DE CRIPTOMELANA A PARTIR DE OUTROS MINERAIS SINTÉTICOS DE MANGANÊS

Estudos experimentais das transformações de minerais de manganês em criptomelana somente são possíveis partindo-se de materiais rigorosamente puros. Assim sendo, sintetizaram-se alguns dos minerais mais representativos, relacionados com a criptomelana, por métodos já utilizados por outros pesquisadores.

##### 4.1. PREPARAÇÃO DE CRIPTOMELANA A PARTIR DE NSUTITA ( $\gamma\text{-MnO}_2$ ) SINTÉTICA

A nsutita, juntamente com a pirolusita, é um dos minerais mais comumente encontra-

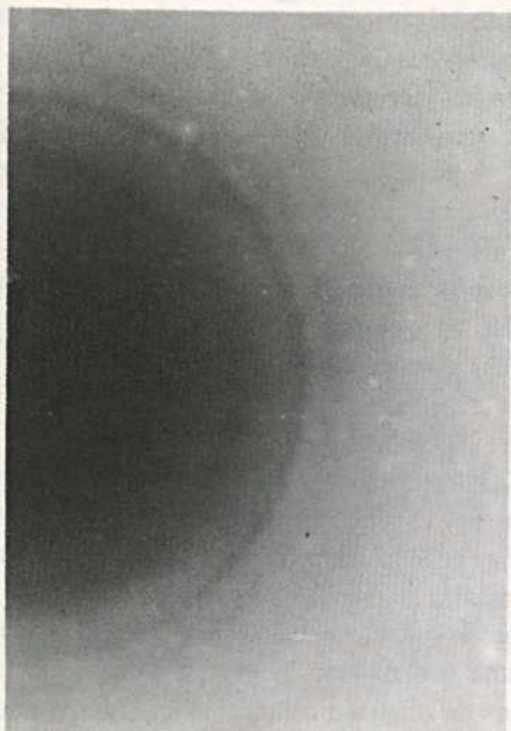


Fig. 2 - Difração Eletrônica de criptomelana (125 kV).

do, ao lado de óxidos de manganês pertencentes ao grupo alfa.

Utilizando o método proposto por Glemser e Neve (1939) e Giovanoli *et al.* (1976), obtiveram-se 25 g de nsutita praticamente

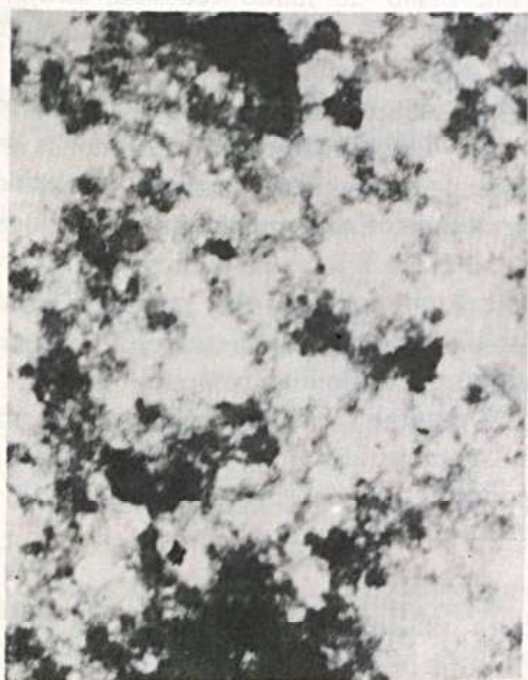


Fig. 3 - Micrografia eletrônica da criptomelana obtida pela oxidação de  $Mn^{2+}$  em presença de  $K^+$ . (10.000 $\times$ ).

pura, contendo apenas, como impureza, traços de amônio-criptomelana (diagrama e).

A nsutita obtida foi utilizada em uma série de seis experiências (A-1 a 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  $\alpha$ - $MnO_2$  ou  $\gamma$ - $MnO_2$  depende da relação  $K^+/Mn^{4+}$  ou seja, se esta relação for maior, ou igual a 1:70, formará criptomelana e, se for menor que esse valor, dará  $\gamma$ - $MnO_2$ .

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 foram realizadas as experiências.

Amostra	$m_K +$ (mg)	Temperatura ( $^{\circ}C$ )
A-1	5	40
A-2	40	40
A-3	60	40
A-4	193	40
A-5	193	60
A-6	193	$\cong$ 100

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

Observaram-se pequenas transformações mineralógicas por difração de raios X. Os diagramas de  $f$  a  $i$  (Fig. 1) mostram os resultados dos experimentos, respectivamente, de A-1 a A-4, após 66 dias de digestão: essencialmente nsutita com traços de criptomelana.

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

Documentação através de microscopia eletrônica permitiu observar que a nsutita, inicial-



Fig. 4 - Micrografia eletrônica de  $\gamma$ - $MnO_2$  puro (20.000 $\times$ ) de aglomerados em forma de ouriços.

mente agregados escuros, com forma de ouriços (Fig. 4), começa a se desagregar após dois dias de digestão.

Após nove dias de contato do sólido com a mistura nítrica observam-se prismas de  $\gamma$ - $MnO_2$ , produtos de desintegração dos ouriços, bem como presença de agulhas finas de

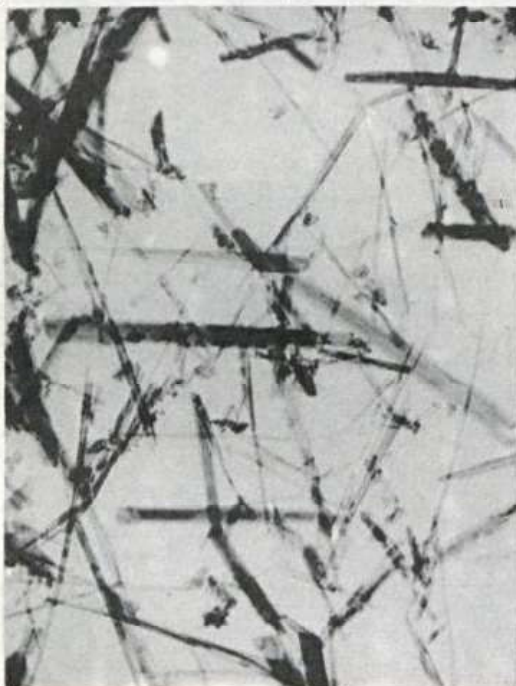


Fig. 5 - Evolução de  $\gamma$ - $MnO_2$  em criptomelana por digestão em mistura potássio nítrica por 66 dias (21.000 $\times$ ).

amônio-criptomelana proveniente da impureza dos materiais de partida.

Após dezesseis dias de digestão os ouriços desintegraram-se totalmente e, ao mesmo tempo em que cristais de  $\gamma$ - $MnO_2$  se aperfeiçoaram, agulhas de criptomelana começaram a desenvolver-se.

Após sessenta e seis dias tornam-se bem nítidas as agulhas finas de criptomelana, em mistura com cristais de  $\gamma$ - $MnO_2$  (Fig. 5).

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

Os estudos, por difração de raios X, dessas amostras evidenciam que na série A-5 (60°C) houve, com o tempo, uma contínua evolução de nsutita a criptomelana (diagramas *j*, *l* e *n*) ao passo que na série R-6 (100°C) tem-se criptomelana somente no diagrama correspondente a 5 dias de digestão (diagrama *k*), desaparecendo nos diagramas de 25 (Fig. 1, *m*) e 57 dias.

Essas transformações foram acompanhadas também por microscopia eletrônica, cuja documentação se encontra em poder dos autores.

Finalmente, com o objetivo de verificar que realmente não se forma criptomelana à temperatura de ebulição, partindo-se de  $\gamma$ - $MnO_2$ , 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  $\gamma$ - $MnO_2$ .

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

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

Os diagramas de raios X *o* e *p* mostram raios características do  $\gamma$ - $MnO_2$  em ambas as experiências, em concordância com dados de microscopia eletrônica.

#### 4.2. TENTATIVAS DE OBTENÇÃO DE CRIPTOMELANA A PARTIR DE MANGANITA SINTÉTICA

Síntese de criptomelana, por oxidação de manganês (II) em mistura com hidróxido

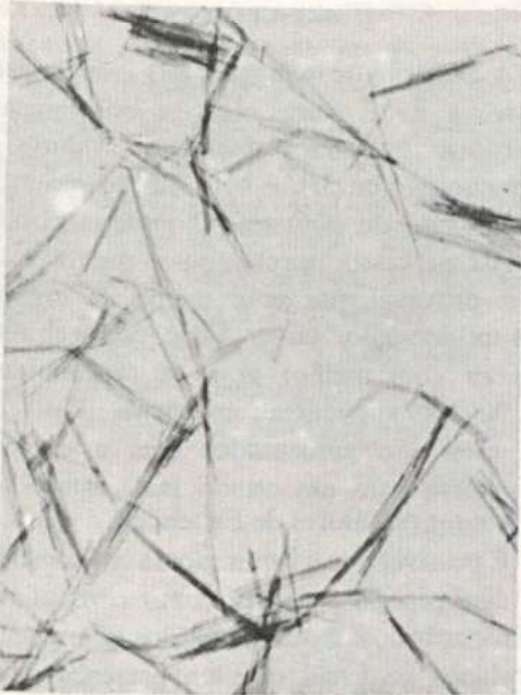


Fig. 6 – Micrografia eletrônica da manganita 9-C (21.000 $\times$ ).

de potássio e oxigênio gasoso, pode produzir, conforme já foi visto, em valores de pH elevados, manganita ou este mineral em mistura com hausmanita.

Como este mesmo método conduziu, em meios com valores de 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).

Através de duas preparações (9-c e 9-c-1), obtiveram-se manganitas puras, conforme comprovam os diagramas de raios X *q* e *r*.

Um grama da manganita (Fig. 6) 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 termostático 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 (diagrama 1s).

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

O material foi coletado, e novamente identificado por raios X (diagrama *t*), mostrando tratar-se de pirolusita pura.

#### 4.3. 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 G-2, que foi estudada mineralogicamente através de difração de raios X (*u*) e de microscopia eletrônica (Fig. 7). Os resultados obtidos mostraram tratar-se de hausmanita praticamente pura.

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.

O diagrama de difração de raios X  $\theta$  mostra a transformação total de hausmanita

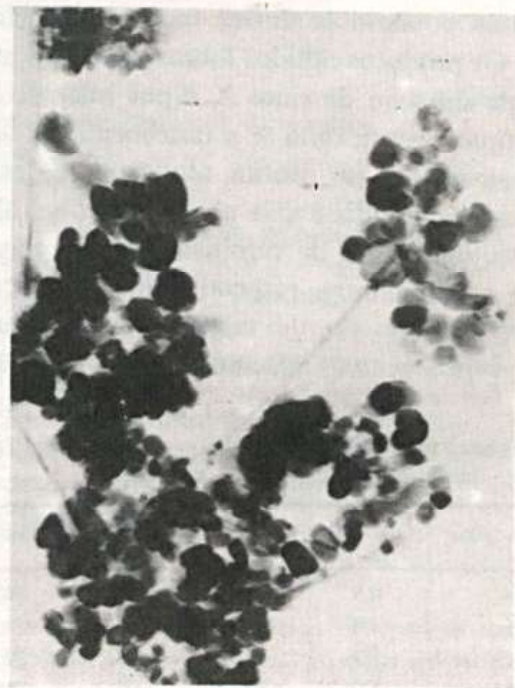


Fig. 7 – Micrografia eletrônica de hausmanita sintética (G-2) praticamente pura, com algumas agulhas de manganita (40.000 $\times$ ).

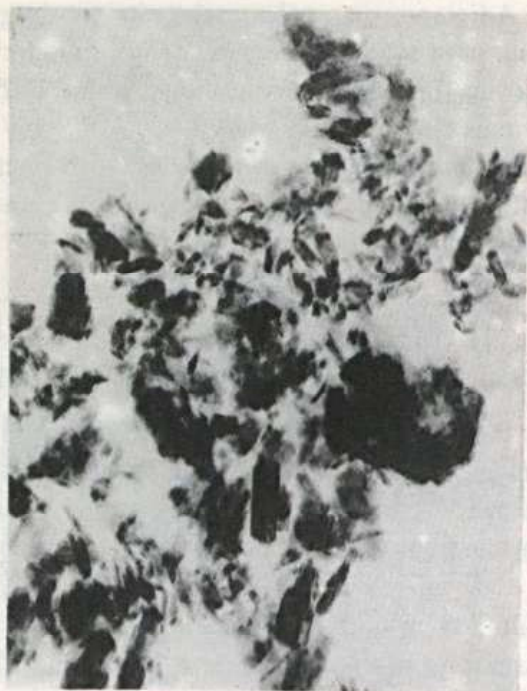


Fig. 8 - Micrografia eletrônica do produto de transformação de hausmanita em, essencialmente, nsutita com impureza de pirolusita (40.000 x).

em nsutita com traços de pirolusita, vista também na micrografia eletrônica da Figura 8.

Efetuararam-se, também, experiências (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 I.

Os produtos obtidos foram estudados através de difração de raios X e por microscopia eletrônica, verificando-se a transformação total de hausmanita em nsutita, sendo que na experiência G-2-F (diagrama  $\pi$ ) obtiveram-se, além de nsutita, traços de pirolusita. Os diagramas de  $v$  a  $\pi$  mostram, respectivamente, os resultados de difração de raios X dos produtos dos experimentos relacionados na Tabela I.

TABELA I

Condições Experimentais Utilizadas nas Tentativas de Transformação de  $Mn_3O_4$  em Criptomelana

Amostras	$m_K$ (g)	HNO <sub>3</sub>	T(°C)	Tempo (h)
G-2-A	0,5	pH = 0	60	290
G-2-B	5,0	pH = 0	60	290
G-2-C	0,5	6M	60	290
G-2-D	5,0	6M	60	18
G-2-D <sub>1</sub>	5,0	6M	60	290
G-2-F	5,0	6M	≈ 100	55

## 5. CONCLUSÕES

A oxidação de manganês (II), com oxigênio gasoso, a 25°C, para obter-se criptomelana, mostrou-se possível somente em valores de 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 meios de 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 oxônio e potássio formam núcleos cristalinos que passam a se desenvolver.

O aumento gradativo de pH até 6, após a formação da criptomelana, levou à obtenção de mistura deste mineral com hausmanita, hausmanita e nsutita.

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  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>,  $\gamma$ -MnOOH e Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

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

A transformação de hausmanita 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 levaram 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 pirolu-

sita, 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, 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 oxônios. Este fenômeno de nucleação dá-se com aumento local de pH, motivado pela alteração de minerais (hidrólise) ou por outros processos.

Finalmente, baseando-se nos estudos anteriores em que se obteve criptomelana pela redução de  $KMnO_4$  (Hypolito, 1980) e nos dados experimentais deste trabalho, pode-se construir um diagrama (Fig. 9) de seqüência de transformação da criptomelana, sugerindo também possíveis associações.

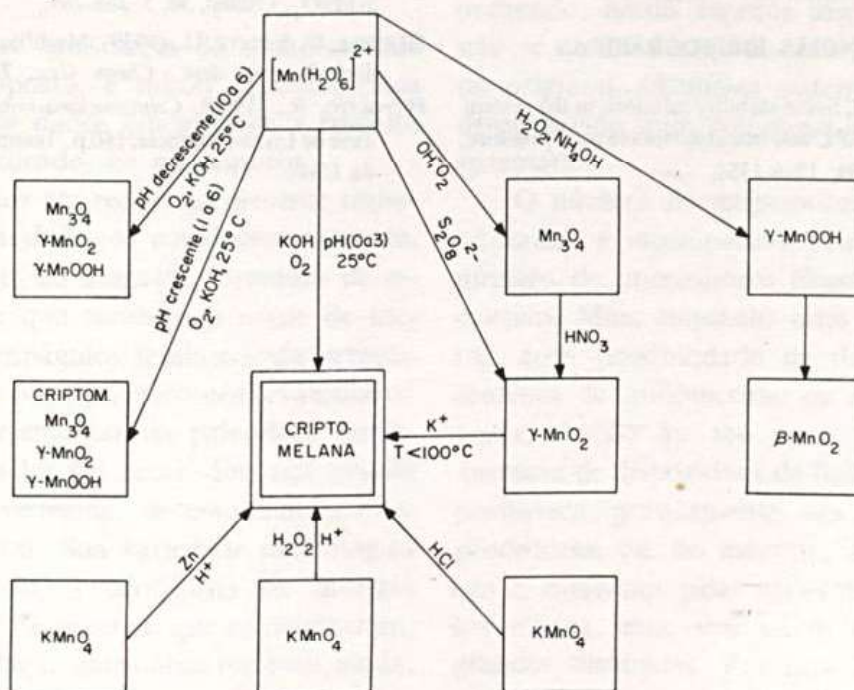


Fig. 9 - Esquema das seqüências de reações para formação de criptomelana e outros minerais de manganês.

6. AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi realizado graças à concessão de recursos por parte da *Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo* e do *Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq)*.

7. RESUMO

Neste trabalho obteve-se criptomelana pela oxidação de  $Mn^{2+}$  a 25°C, com oxigênio gasoso, em pH com valores iniciais menores que 3, e adição gradativa de KOH.

Em meio ácido, contendo  $K^+$ , obteve-se transformação de nsutita ( $\gamma-MnO_2$ ) em criptomelana, e de hausmanita ( $Mn_3O_4$ ) em nsutita. A manganita ( $\gamma-MnOOH$ ) produziu pirolusita ( $\beta-MnO_2$ ) e não se transformou em criptomelana, mesmo com excesso de  $K^+$ .

Baseando nos dados experimentais, verificou-se que o início da nucleação ocorre somente com aumento localizado de pH, que no meio natural se dá, provavelmente, no contato da solução com superfície de minerais que fornecem íons  $OH^-$ , como produto de hidrólise. Uma vez formada a criptomelana, se o pH se elevar, poderá ocorrer também formação de manganita, hausmanita e nsutita. Se o pH inicialmente é elevado, e a seguir diminuído gradativamente, a criptomelana poderá formar-se através da nsutita, se o meio contiver  $K^+$ .

8. SUMMARY

Synthetic cryptomelane was obtained by oxydizing,  $Mn^{2+}$  ions with oxygen, at 25°C, initial pH lesser than 3 and gradual addition of KOH in the solution.

The nucleation takes place only by local increase of pH which in natural medium may be represented by the

contact between the solution and hydrolized minerals producing OH ions.

The cryptomelane already nucleated will coexist with manganite, hausmannite and nsutite which will be formed by increasing pH.

On high pH departing solutions, the nsutite is first formed in the solutions containing K ions, by decreasing pH, although the nsutite may be later transformed to cryptomelane.

By acidic treatment of synthetic minerals such as nsutite, hausmannite and manganite, in the presence of K ions, cryptomelane, nsutite and pyrolusite, respectively, were obtained. Under the same conditions manganite and pyrolusite were not transformed to cryptomelane.

### 9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BRICKER, O.P., (1965), Some stability relations in the system Mn-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O at 25°C and one atmosphere total pressure, *Am. Mineral.*, **50**, 1296-1354.
- BUSER, W., GRAF, P. & FEITKNECHT, W., (1954), Beiträge zur Kenntnis der Mangan(II)Manganite und des  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>, *Helv. Chim. Acta*, **37**, 2322-2333.
- FEITKNECHT, W. & MARTI, W., (1945), Über die Oxydation von Mangan(II)Hydroxyde mit molekularem Sauerstoff., *Helv. Chim. Acta*, **28**, 129-148.
- GIOVANOLI, R., MAURER, R. & FEITKNECHT, W., (1967), Zur Struktur des  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>, *Helv. Chim. Acta*, **50**, 4, n.º 109.
- GIOVANOLI, R., (1976), Von Hexaquo-Mangan zum Mangan-Sediment-Reaktionssequenzen feinteiliger fester Manganoxidhydroxide, *Chimia*, **30**, (n.º 2), 102-103.
- GIOVANOLI, R., FEITKNECHT, W. & GEORGES, P., (1976), Homogene Keimbildung und Keimwachstum von  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>, *Chimia*, **30**, 5, 268-269.
- GLEMSE, O. & NEVE, U., (1939), Modifikation des Mangandioxyds. *Ber. deut., Chem. Ges.*, **72**, 1879-1881.
- HYPOLITO, R., (1980), *Criptomelana-síntese e estabilidade*. Tese de Livre-Docência, 160 p., Instituto de Geociências da USP.