

269 / symo = 07969J7

Cálculo de Energia Livre de Gibbs de Formação de Criptomelana através de Potenciais de Óxido-Redução

RAPHAEL HYPOLITO¹, RUDOLF GIOVANOLI², JOSÉ VICENTE VALARELLI¹, SILVANIA MARIA NETTO¹ e SANDRA ANDRADE¹

¹Departamento de Mineralogia e Petrologia, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil e ²Laboratório de Microscopia Eletrônica, Universidade de Berna, Berna, Suíça

Manuscrito recebido em 21 de março de 1989; aceito para publicação em 12 de setembro de 1989

ABSTRACT

This work describes the method of synthesis of a compound related to cryptomelane. The way to determine the Gibbs free energy of formation is also outlined and may be used to calculate that of other compounds with non-stoichiometric compositions.

The synthetic cryptomelane was obtained by bubbling O₂ through a MnSO₄ solution at 25°C. The pH was kept at 0.50-3.00 by addition of KOH. During the synthesis, the values of pH and Eh were measured and the activities of ions in equilibrium with the precipitated solid were calculated.

The Eh as function of pH and ion activities can be described by the following equation:

$$Eh = E^{\circ} - 0.125pH - 2.19 \times 10^{-3} \log a_{K^{+}} - 3.20 \times 10^{-2} \log a_{Mn^{2+}}$$

With the aid of Nernst's relation, the free energy of reaction ($\Delta G_R^{\circ} = 1\,263.35 \pm 0.84 \text{ kJmol}^{-1}$) was calculated, as well as the Gibbs free energy of formation of the cryptomelane:

$$\Delta G_{f,298,\text{cry}}^{\circ} = -4\,630.12 \pm 1.20 \text{ kJmol}^{-1}.$$

Key words: criptomelana, energia livre de Gibbs de formação, termodinâmica

INTRODUÇÃO

Dos minerais de manganês, alguns, tendo em vista principalmente as complexidades estruturais e químicas que apresentam, têm suas propriedades termodinâmicas desconhecidas. Dentre estes, encontram-se os óxidos de manganês não estequiométricos pertencentes ao grupo denominado criptomelana ou α -MnO₂. A fórmula química simplificada, deste grupo de minerais, pode ser escrita como AB₈X₁₆, onde A representa íons grandes como potássio, bário, chumbo, etc.; B refere-se a íons de tamanhos médio e pequeno, como Mn(III), Mn(IV), Fe(III), Zn, etc., e X corresponde aos ânions O²⁻ e OH⁻.

Estruturalmente os minerais do grupo α -MnO₂ consistem num arranjo de quatro lados de cadeias duplas de MnO₂ e um cátion (Giovanoli e Brutsch, 1978). A estrutura pode ser visualizada como um túnel cujas paredes ou molduras são octaédros de MnO₆ interligados. Este túnel é estabilizado pelo preenchimento de íons metálicos com raios iônicos entre 1,38 e 0,95 Å: quando o íon é bário o mineral recebe o nome de hollandita, se é chumbo o de coronadita e se potássio o de criptomelana.

No meio natural os minerais deste grupo raramente são encontrados no estado puro e, para estudos termodinâmicos, é necessário que se tenha material com composições química e mineralógica

bem definidas, sendo necessário, portanto, que seja obtido artificialmente.

Neste trabalho é dada a seqüência de preparação e de cálculo para determinação da Energia Livre de Gibbs de formação (ΔG_f°) de um produto sintético análogo a criptomelana contendo em sua composição química manganês(III), manganês(IV), potássio, oxigênio e água.

APARELHAGEM

A identificação mineralógica foi efetuada por câmara de Güinier focalizante, com monocromador de quartzo, segundo P. M. de Wolff, de Enraf-Nonius, Tipo I.

A micrografia eletrônica foi obtida através de microscópio eletrônico "Hitachi HU-12 A".

As medidas de pH e Eh foram realizadas com potenciômetro "Metrohm" utilizando, respectivamente, eletrodo de vidro Modelo EA-121 e eletrodo combinado de platina Modelo EA-217.

O teor do íon potássio foi determinado com espectrofotômetro de chama da Micronal Modelo 262. Para a determinação espectrofotométrica de íons manganês utilizou-se equipamento da Micronal Modelo B 295-II.

SÍNTESE

A síntese de criptomelana para estudos de ΔG_f° deve ser efetuada por método proposto por Hypolito, (1980) e Hypolito *et al.*, (1984) modificado.

Na solução 0,15 M de $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, borbulha-se oxigênio gasoso, em banho termostatzado ($25 \pm 0,5^\circ\text{C}$), ajusta-se o pH, com H_2SO_4 2,25 M, a valor próximo de 0,50.

Adiciona-se, a seguir, às gotas, com agitação, solução 0,70 M de KOH, sendo que a cada adição de base, após estabelecimento de equilíbrio, medem-se os valores de pH e Eh do sistema. Na

TABELA I

Dados Obtidos Durante a Síntese de uma Criptomelana pela Oxidação de Manganês (II)

pH	Eh(V)	E° (V)	$1/\sqrt{t}(\text{min})$
0,60	0,845	0,855	—
0,70	0,840	0,863	0,074
0,80	0,825	0,860	0,028
1,00	0,800	0,860	0,026
1,10	0,782	0,855	0,026
1,18	0,775	0,858	0,025
1,25	0,740	0,831	0,019
1,40	0,760	0,870	0,018
1,70	0,722	0,870	0,018
2,50	0,620	0,868	0,017
2,88	0,570	0,865	0,016
2,92	0,565	0,865	0,016

Tabela I tem-se os dados obtidos durante a síntese da criptomelana, catalogada como S-3, utilizada como exemplo neste trabalho.

Forma-se criptomelana até pH próximo a 3,00. O valor de pH não deve exceder esse valor uma vez que, a partir daí, produz-se uma mistura contendo criptomelana, hausmannita (Mn_2O_3), nsutita ($\gamma\text{-MnO}_2$) e manganita ($\gamma\text{-MnOOH}$) (Hypolito, 1980 e Hypolito *et al.*, 1982).

O sólido obtido é separado por filtração, lavado até ausência de íons sulfato, seco e analisado mineralogicamente por difração de raios X e/ou micrografia eletrônica.

Nas Figuras 1 e 2 tem-se, respectivamente, o diagrama de raios X e micrografia eletrônica da criptomelana sintetizada.

Os íons da solução em equilíbrio com o sólido são analisados quimicamente e seus teores convertidos em atividade. Neste exemplo, utilizou-se a equação de Davies, uma vez que o valor da força iônica foi de 0,332.



Fig. 1 — Diagramas de raios X com raia características de criptomelana: a - S-3; b - padrão.



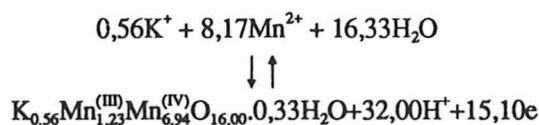
Fig. 2 — Micrografia eletrônica (100 000x) da criptomelana sintética S-3.

Na Tabela II são dados os métodos analíticos utilizados, assim como, os resultados obtidos do produto sintetizado.

CÁLCULOS

Os dados analíticos possibilitam o cálculo do conteúdo atômico da cela unitária do produto sintetizado (Jackson *et al.*, 1967). A Tabela III mostra os dados calculados e o resultado final do conteúdo atômico.

Conhecendo-se a composição química da criptomelana $K_{0,56}Mn_{1,23}^{(III)}Mn_{6,94}^{(IV)}O_{16,00}.0,33H_2O$ é possível escrever sua equação de síntese:



Pode-se, então, aplicar para esta equação a relação de Nernst e, desta forma, determinar o potencial normal de óxido-redução (E°).

$$Eh = E^\circ + \frac{5,92 \times 10^{-2}}{15,10} \log \frac{(a_{H^+})^{32,00}}{(a_{K^+})^{0,56} (a_{Mn^{2+}})^{8,17}}$$

$$Eh = E^\circ - 0,125pH - 2,19 \times 10^{-3} \log a_{K^+} - \\ - 3,20 \times 10^{-2} \log a_{Mn^{2+}}$$

$$a_{K^+} = 0,384 \text{ tons g/l e } a_{Mn^{2+}} = 9,99 \times 10^{-3} \text{ tons g/l}$$

$$E^\circ = Eh + 0,125pH - 6,49 \times 10^{-2}$$

Projetando-se os valores medidos de Eh e pH (Fig. 3) obtém-se uma curva experimental que corresponde com a teórica acima.

TABELA II
Métodos Empregados e Resultados Analíticos Obtidos da Criptomelana Sintética

Óxido	Método analítico	%
MnO ₂	volumetria	69,93
Mn ₂ O ₃	potenciometria	11,26
K ₂ O	fotometria de chama	3,05
H ₂ O ⁺	gravimetria	6,02
H ₂ O ⁻	gravimetria	9,69

TABELA III
Sequência de Cálculo do Conteúdo Atômico da Cella Unitária da Criptomelana S-3

Óxido	%	PM	equiv. óxido	% peso equiv.	equiv. por fórmula	conteúdo atômico
MnO ₂	69,93	86,936	21,734	3,218	27,747	6,94
Mn ₂ O ₃	11,26	157,873	26,312	0,428	3,690	1,23
K ₂ O	3,05	94,179	47,102	0,065	0,560	0,56
<i>fator</i> = 8,622			<i>nH₂O</i> = 0,33			

Os valores de E° para cada par pH/Eh são dados na Tabela I. Por outro lado, a projeção $E^\circ =$

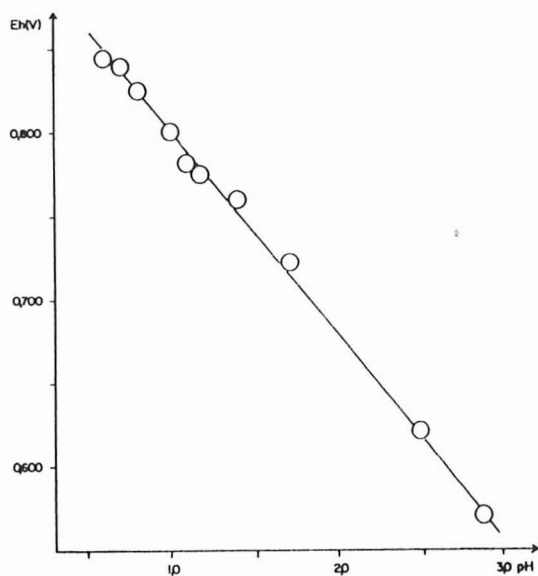


Fig. 3 — Projeção dos valores de Eh(V) e pH medidos durante a síntese da criptomelana S-3. Os tamanhos dos círculos indicam a precisão das medidas.

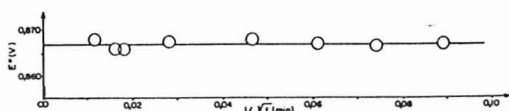


Fig. 4 — Projeção dos potenciais normais de óxido-redução em função do inverso da raiz quadrada do tempo. Os tamanhos dos círculos indicam a precisão das medidas.

$f(t^{-1/2})$ (Fig. 4) permite que se determine, por extrapolação, o valor do potencial normal de óxido-redução (0,867 V) possibilitando, assim, o cálculo da energia livre de Gibbs de reação e de formação da criptomelana sintetizada.

$$\Delta G_R^\circ = \Sigma \Delta G_{f,prod}^\circ - \Sigma \Delta G_{f,reg}^\circ$$

$$\Delta G_R^\circ = nE^\circ F$$

$$\Delta G_R^\circ = 1\,263,35 \pm 0,84 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$\Delta G_{f,crip}^\circ = \Delta G_R^\circ + \Delta G_{f,k^+}^\circ + \Delta G_{f,Mn^{2+}}^\circ + \Delta G_{f,H_2O}^\circ$$

Na Tabela IV têm-se os valores de $\Delta G_{f,298}^\circ$ dos reagentes envolvidos na reação de síntese da criptomelana.

Substituindo-se os valores, obtém-se, para a criptomelana sintetizada, o seguinte valor de energia livre de Gibbs de formação:

$$\Delta G_{f,298,crip}^\circ = -4\,630,12 \pm 1,20 \text{ kJmol}^{-1}$$

TABELA IV
Energia Livre de Gibbs de Formação das Espécies Químicas que Atuam como Reagentes na Síntese da Criptomelana

Espécie	$-\Delta G_f^\circ$	Referência
H ₂ O (l)	237,1	Robie <i>et al.</i> , (1978)
Mn ²⁺ (aq)	228,0	Wagman <i>et al.</i> , (1969)
K ⁺ (aq)	282,5	Robie <i>et al.</i> , (1978)

CONCLUSÃO

O cálculo da energia livre de Gibbs de formação apresentada neste trabalho já foi testado com êxito em grande número de criptomelanas sintéticas, com composições variadas. Os valores obtidos possibilitam o estabelecimento, através de diagramas $Eh = f(pH)$, da gênese desses óxidos, assim como associações (paragênese) com outros minerais de manganês.

A seqüência de cálculo, aqui apresentada em detalhes, pode ser estendida a outros compostos não estequiométricos de manganês.

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*.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- GIOVANOLI, R. & BRUTSCH, R., (1978), L'échange des ions de transition par le manganate - 10 Å et le manganate - 7 Å. *Colloque International du CNRS sur la génèse des nodules de manganèse*.
- HYPOLITO, R., (1980), *Criptomelana - síntese e estabilidade*. Tese de Livre Docência, IGUSP, 160p.
- HYPOLITO, R., GIOVANOLI, R. & VALARELLI, J. V., (1982), Obtenção de criptomelana a partir de Mn^{2+} e outros minerais sintéticos de manganês. *An. Acad. bras. Ci.*, 54, (4): 713-720.
- HYPOLITO, R., VALARELLI, J. V., GIOVANOLI, R. & NETTO, S. M., (1984), Gibbs free energy of formation of synthetic cryptomelane. *Chimia*, 38, 12: 427-429.
- JACKSON, E. D., STEVENS, R. E. & BOWEN, R. W., (1967), A computer-based procedure for deriving mineral formulas from mineral analyses. *U. S. Geol. Surv. Prof. Pap.*, 575-c, C23-C31.
- ROBIE, R. A., HEMINGWAY, B. S. & FISHER, J. R., (1978), Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298,15 K and 1 bar (10^5 Pascals) pressure and higher temperatures. *U. S. Geol. Survey Bull.*, 1452, 456p.
- WAGMAN, D. D., EVANS, W. H., PARKER, V. B., HALOW, I., BAILEY, S. M. & SCHUMM, R. H., (1969), Selected values of chemical thermodynamic properties. *Nat. Bur. Stand (U.S.) Tech. Note* nº 270-4.