

**Menezesita,
o primeiro heteropolioxoniobato natural.**

Daniel Atencio
Instituto de Geociências Universidade de São Paulo
Rua do Lago, 562
05508-080 São Paulo SP Brasil
datencio@usp.br

Um mineral novo não é somente uma curiosidade, um detalhe científico. Ele pode ter propriedades úteis para a sociedade, aplicações na indústria, no meio ambiente etc. Este é o caso da menezesita, $\text{Ba}_2\text{MgZr}_4(\text{BaNb}_{12}\text{O}_{42})(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, cúbico. O mineral foi coletado no final da década de 1970 na mina de Jacupiranga, em Cajati, Estado de São Paulo, por Luiz Alberto Dias Menezes Filho, que o encaminhou em maio de 2003 para identificação. Foi nomeado em homenagem a Menezes (nascido em 1950), engenheiro de minas, coletor e comerciante de minerais, que também descobriu as primeiras amostras de vários minerais novos do Brasil e estudou os minerais da mina de Jacupiranga (Menezes e Martins 1984). O mineral foi aprovado pela IMA, Associação Mineralógica Internacional (número IMA 2005-023). O estudo deste mineral, com o apoio de projeto FAPESP, é uma colaboração entre Daniel Atencio, José M. V. Coutinho e Viviane C. Ferrari, do Instituto de Geociências da USP (São Paulo), Antonio C. Doriguetto e Javier A. Ellena, da Escola de Farmácia e Odontologia de Alfenas, Minas Gerais, e Yvonne P. Mascarenhas, do Instituto de Física da USP de São Carlos. Sua descrição completa está em preparação. Ocorre em carbonatito com dolomita, como cristais rombododecaédricos marrom avermelhados de até 200 μm . Em Cajati, foram também descritas as primeiras amostras de zirkelita em 1895 e quintinita-2H em 1997. Os minerais associados são dolomita, magnetita, clinohumita, flogopita, estroncianita e tochilinita. A cor do traço é branca e o brilho vítreo; é transparente.

A descoberta deste mineral reveste-se de grande importância por tratar-se do primeiro heteropoliniobato natural. Polioxometalatos, ou simplificadaamente polimetalatos, são compostos com polioxoânions, os quais consistem em agrupamentos de octaedros MO_6 , onde M é usualmente V, Nb,

Ta, Mo ou W. De acordo com o cátion M, são conhecidos por polivanadatos, poliniobatos, politantalatos, polimolibdatos e politungstatos. No centro destes agrupamentos, forma-se uma “gaiola” que pode ou não conter um cátion diferente, denominado heterocátion. Quando presente, o grupo aniônico é chamado de heteropoliânion, dando origem a heteropolimetallatos. Mais de metade dos elementos químicos pode funcionar como

heterocátion. Quando ausente, originam-se os isopoliânions e os isopolimetallatos. Os polimetallatos constituem uma classe numerosa e rapidamente crescente de compostos. Virtualmente todas as propriedades moleculares que influenciam a utilidade de uma classe de compostos podem ser modificadas nos polimetallatos. Estas propriedades incluem composição molecular, tamanho, forma, densidade de carga, potenciais redox (em estado natural e excitado), acidez e solubilidade. Provavelmente, compostos de nenhuma outra classe podem ser tão extensivamente modificados. Eles são muito importantes para a medicina, catálise, ciência dos materiais, geoquímica, processamento de lixo nuclear, fotoquímica e eletroquímica. Têm sido empregados em ampla gama de aplicações que incluem drogas inorgânicas que imobilizam vírus (inclusive os da AIDS), catalisadores homogêneos e heterogêneos, materiais eletro-ópticos e electrocrômicos, ligantes de metais e proteínas, e como blocos de construção para nanoestruturação de materiais.

Com relação aos minerais, são conhecidos alguns polivanadatos (Schindler *et al.* 2000), entre os quais, sherwoodita e pascoita. O primeiro heteropoliniobato de ocorrência natural é a menezesita.

Os primeiros heteropoliniobatos sintéticos foram obtidos por Nyman *et al.* (2002, 2004). Nyman *et al.* (2002) sintetizaram o composto de fórmula $K_{12}[Ti_2O_7][SiNb_2O_{10}] \cdot 16H_2O$, tetragonal, a partir de KOH, Nb_2O_5 , amorfo, tetraetilortossilicato e tetraisopropiltitânio, em autoclave a 220°C por 20h. Os mesmos autores obtiveram $Na_{14}[H_2SiNb_2O_{10}] \cdot 45,5H_2O$, triclínico, a partir de NaOH, Nb_2O_5 , amorfo e tetraetilortossilicato, em autoclave a 220°C por 5 a 8h. Nyman *et al.* (2004), por sua vez, sintetizaram em autoclave a 190°C por 12 a 24h o composto $Na_{16}[SiNb_2O_{10}] \cdot 4H_2O$, cúbico, a partir de NaOH, $Nb_2O_5 \cdot xH_2O$ e tetraetilortossilicato, e $Na_{16}[GeNb_2O_{10}] \cdot 4H_2O$, também cúbico, a partir de NaOH, $Nb_2O_5 \cdot xH_2O$ e tetraetilortogermanato. De acordo com Nyman *et al.* (2004), os grupos aniônicos destes compostos, que apresentam valência 16-,

são os grupos com maior carga negativa observada, o que atribui a eles características únicas com relação a ligações metálicas e outras aplicações que envolvam interações eletrostáticas em solução ou em interfaces. A carga do grupo aniônico da menezesita é 22-, ou seja, superior à dos grupos dos compostos de Nyman *et al.* (2004).

Com estudos adicionais, a carga negativa alta destes novos heteropoliniobatos pode ser explorada para maior seletividade ou força de ligação em aplicações que utilizam interação eletrostática entre agrupamentos polimetallatos negativamente carregados e espécies positivamente carregadas ou espécies caracterizadas por regiões positivamente carregadas (i.e. aminoácidos, proteínas, metais, vírus). A introdução de novos membros básicos e altamente carregados nesta família de compostos amplia o potencial destes materiais largamente estudados e aplicados (Nyman *et al.* 2004).

O mineral é isoestrutural com os heteropolitungstatos de fórmula $A_7(AW_{12}O_{42})(OH)_4 \cdot 8H_2O$ [onde A é Mg, Mn, Fe, Co e Ni], estudados por Günter *et al.* (1990) (Tabela 1). A posição “W” de Günter *et al.* (1990) é predominantemente ocupada por Nb na menezesita, “Mg(1)” por Zr, “Mg(2)” é parcialmente ocupada por Mg, “Mg(3)” por Ba. Existem posições adicionais parcialmente ocupadas por Ba e K. Nos compostos sintéticos de Günter *et al.* (1990), hidroxila e água ($OH + H_2O = 12$) foram distribuídas por argumentos de neutralidade eletrônica, mas a menezesita não apresenta (OH). Günter *et al.* (1990) prepararam os heteropolitungstatos citados no parágrafo anterior a partir do aquecimento de suspensões aquosas de metais puros na forma de pó e ácido tungstênico (H_2WO_4) até o ponto de ebulição, sob agitação contínua em ar, durante sete dias, seguido por filtração e secagem em ar a 50°C.

Diferentemente de outros heteropolimetallatos, os heteropoliniobatos são básicos em vez de ácidos, o que significa que podem sobreviver muito mais tempo e possivelmente até mesmo podem prosperar nos ambientes geralmente básicos de lixo radioativo ou neutros como o sangue. Quando estes compostos capturam um vírus, ele não é mais capaz de entrar em uma célula para danificá-la. Heteropoliânions também podem capturar radionuclídeos (actínídeos, como urânio, tório), removendo-os da mistura através de separação de fase para armazenamento mais fácil e mais seguro.

Referências bibliográficas

- Günter, J.R.; Schmalle, H.W.; Dubler, E. (1990) Crystal structure and properties of a new magnesium heteropoly-tungstate, $\text{Mg}_7(\text{MgW}_{12}\text{O}_{42})(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_8$, and the isostructural compounds of manganese, iron, cobalt and nickel. *Solid State Ionics*, 43, 85-92.
- Menezes, L.A.D., Fo. and Martins, J.M. (1984) The Jacupiranga mine, São Paulo, Brazil. *Mineralogical Record*, 15, 261-270.
- Nyman, M., Bonhomme, F., Alam, T.M., Rodriguez, M.A., Cherry, B.R., Krumhansl, J.L., Nenoff, T.M., Sattler, A.M. (2002) A general synthetic procedure for heteropolyniobates. *Science*, 297, 996-998.
- Nyman, M., Bonhomme, F., Alam, T.M., Parise, J.B., Vaughan, G.M.B. (2004) $[\text{SiNb}_{12}\text{O}_{40}]^{16-}$ and $[\text{GeNb}_{12}\text{O}_{40}]^{16-}$: Highly charged Keggin ions with sticky surfaces. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43, 2787-2792.
- Schindler, M., Hawthorne, F.C., Baur, W.H. (2000) A crystal-chemical approach to the composition and occurrence of vanadium minerals. *Canadian Mineralogist*, 38, 1443-1456.
- [Http://www.sandia.gov/news-center/news-releases/2002/mat-chem/mayday.htm](http://www.sandia.gov/news-center/news-releases/2002/mat-chem/mayday.htm)