

SÍNTESE DE CRIPTOMELANA

<i>R. HIPÓLITO</i>	<i>R. GIOVANOLI</i>	<i>J. V. VALARELLI</i>	<i>N. T. SONOKI</i>
<i>Departamento de Mineralogia e Petrologia.</i>	<i>Instituto de Química, Universidade de Berna, Suíça.</i>	<i>Departamento de Mineralogia e Petrologia e IPT-S/A.</i>	<i>Bolsista FAPESP (Aluno IG-USP).</i>

ABSTRACT

Cryptomelane was synthesised from several runs by methods whose reproductibility was proved.

The best conditions of temperature and pH for the synthesis, the influence of the digestion time on the degree of crystallinity, and the role of the presence of Zn and K ions in the cryptomelane structure as a function of aging of the mineral in contact with the mother solution, were studied.

By reduction of KMnO_4 with HCl or $\text{Zn}/\text{H}_2\text{SO}_4$, the highest degree of crystallinity was found at temperatures above 60°C in an extended digestion time.

The behavior of constituent ions as a function of digestion time indicates that the crystallinity of the cryptomelane is improved by increasing incorporation of K and Mn (IV) ions and decreasing of Mn (II) content, H_2O and Zn ions.

The probable mechanism of cryptomelane formation is thought to occur under conditions of low pH with K^+ present, nucleation being induced mainly by H_3O^+ .

RESUMO

Foram efetuadas dezenas de sínteses de criptomelanas por métodos de reprodutibilidade testada e comprovada.

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 Zn e K na estrutura da criptomelana em função do tempo de envelhecimento do mineral em contato com a solução nutriente.

As sínteses foram obtidas pela redução de KMnO_4 com HCl e com $\text{Zn}/\text{H}_2\text{SO}_4$, obtendo-se melhor grau de cristalinidade em temperaturas superiores a 60°C e tempo de digestão prolongado.

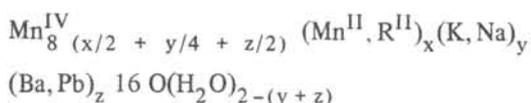
O estudo do comportamento dos íons constituintes da criptomelana em função do tempo de digestão indicou que o aperfeiçoamento cristalino leva a um acréscimo dos íons K, Mn (IV) e diminuição de Mn (II), H_2O e Zn. Este estudo permitiu estabelecer um provável mecanismo de formação da criptomelana, que deve ocorrer em condições de pH baixos e presença de K^+ , sendo a nucleação induzida principalmente através dos cátions oxônios.

Aceito em 24 de maio de 1982

INTRODUÇÃO

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 dominado $\alpha\text{-MnO}_2$ (criptomelana, holandita e coronadita), perfaz, em geral, mais de 80%, sendo a criptomelana o mineral mais comum, seguido pela pirolusita.

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.

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).

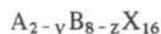
Mathieson e Wadsley (1950) propõem também a fórmula que creem ser a mais adequada para representar a composição química da criptomelana:



onde:

R pode 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 tamanhos médio e pequeno como manganês (IV), ferro (III), manganês (II) ou manganês (III) e zinco e

X são os ânions O^{2-} e OH^- .

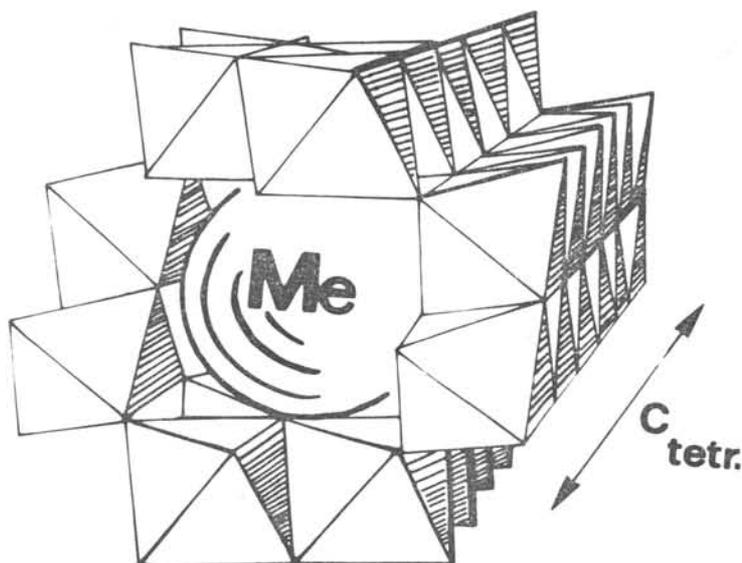


Fig. 1 – Modelo que representa a estrutura dos minerais do grupo $\alpha\text{-MnO}_2$. (Giovanoli, 1978).

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

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

A estrutura dos minerais do grupo α - MnO_2 consiste no arranjo de quatro cadeias duplas interligadas de octaedros, conforme pode ser vista na figura 1. 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 1,20 a 1,34 Å.

Na criptomelana o metal que constitui o preenchimento do túnel é o potássio (raio iônico 1,33 Å), na holandita, o bário (1,34 Å), e na coronadita, o chumbo (1,20 Å).

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 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, tem sido efetuadas através de processos por vezes complicados e raras vezes reprodutíveis.

Examinando 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 as temperaturas. Procurando-se determinar as

melhores condições de síntese da criptomelana, tendo em vista a grande heterogeneidade dos métodos, elaboraram-se processos mais simples em condições nas quais os parâmetros pudessem ser controlados.

DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DE SÍNTESES

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 a criptomelana pode 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 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 ao meio nutriente.

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

Para a determinação de melhores condições de temperatura realizaram-se as seguintes experiências: (série com quatro amostras e respectivas paralelas).

Quantidades calculadas de permanganato de potássio, de zinco metálico e de ácido sulfúrico foram colocadas em béqueres e levados em banhos termostatizados a 25, 40 e 60°C e à temperatura de ebulição ($\cong 100^\circ C$). 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. Nas temperaturas de 60 e $\cong 100^\circ\text{C}$ 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 sólido em digestão durante 37 dias, após o que 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

para não se afastar muito das temperaturas reinantes no meio natural mencionado.

INFLUÊNCIA DO TEMPO DE DIGESTÃO

A influência do tempo de digestão na composição da criptomelana sintética foi verificada através de várias séries de experiências. Estas experiências permitem estudar a evolução, com o tempo, dos materiais obtidos pela redução de KMnO_4 com Zn/H^+ e também pela redução com ácido clorídrico.

Através da fórmula de uma criptomelana ideal calculam-se as quantidades de permanganato de potássio e de zinco metálico que deveriam ser utilizadas na síntese de, no mínimo,

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

Amostra	% MnO_2	% MnO	% K_2O	% ZnO	% H_2O^+	% H_2O^-	Tempo (dias)
R-A-1	80,98	4,80	4,59	0,67	4,01	4,75	1
R-A-2	82,90	3,25	5,36	0,42	3,77	4,31	2
R-A-3	81,85	3,94	5,18	0,39	3,70	4,12	4
R-A-4	83,58	2,72	5,91	0,37	3,34	4,21	32
R-A-5	84,57	1,89	5,92	0,31	3,11	4,31	54
R-B-1	83,15	4,69	4,21	0,76	3,93	3,28	1
R-B-2	83,49	4,45	4,89	0,62	3,41	3,13	3
R-B-3	83,01	5,20	4,89	0,54	3,24	3,10	4
R-B-4	82,82	6,02	5,23	0,38	2,66	2,86	11
R-B-5	83,63	5,48	5,33	0,29	2,23	3,04	30
R-B-6	85,25	4,16	5,49	0,17	1,96	2,95	92
R-C-1	82,78	3,62	4,40	0,57	3,95	5,12	2
R-C-2	82,41	3,23	4,71	0,52	3,96	5,40	2,5
R-C-3	83,80	3,08	4,53	0,51	3,34	4,75	5
R-C-4	83,32	2,19	5,07	0,50	3,29	5,50	10
R-C-5	84,26	2,07	5,41	0,48	2,76	4,92	20
R-C-6	84,18	3,17	5,70	0,42	2,35	4,20	30
R-C-7	84,27	2,85	5,76	0,35	2,26	4,49	60
R-C-8	85,56	3,01	5,78	0,27	1,99	3,36	92
R-D-1	81,80	4,11	4,78	0,47	4,23	4,59	1
R-D-2	81,96	3,13	4,90	0,43	4,06	5,52	4
R-D-3	84,00	4,81	5,10	0,36	2,83	2,89	17
R-D-4	82,40	4,61	5,29	0,33	2,36	5,04	30
R-D-5	83,80	5,31	5,82	0,20	1,98	2,89	92

SÍNTESE DE CRIPTOMELANA

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. No estudo da influência do tempo de digestão na composição da criptomelana, cada série de experiências é representada também por diferentes letras, indicando variações de reagentes, guardadas, entretanto, as proporções mínimas

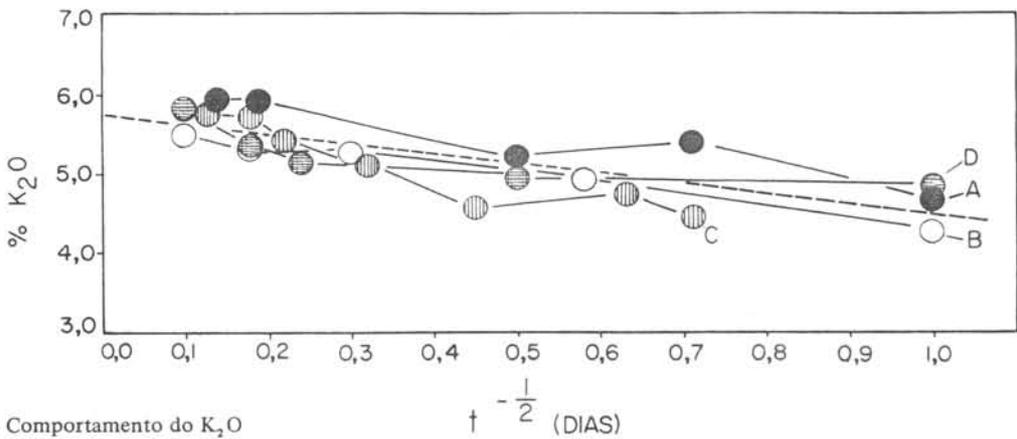
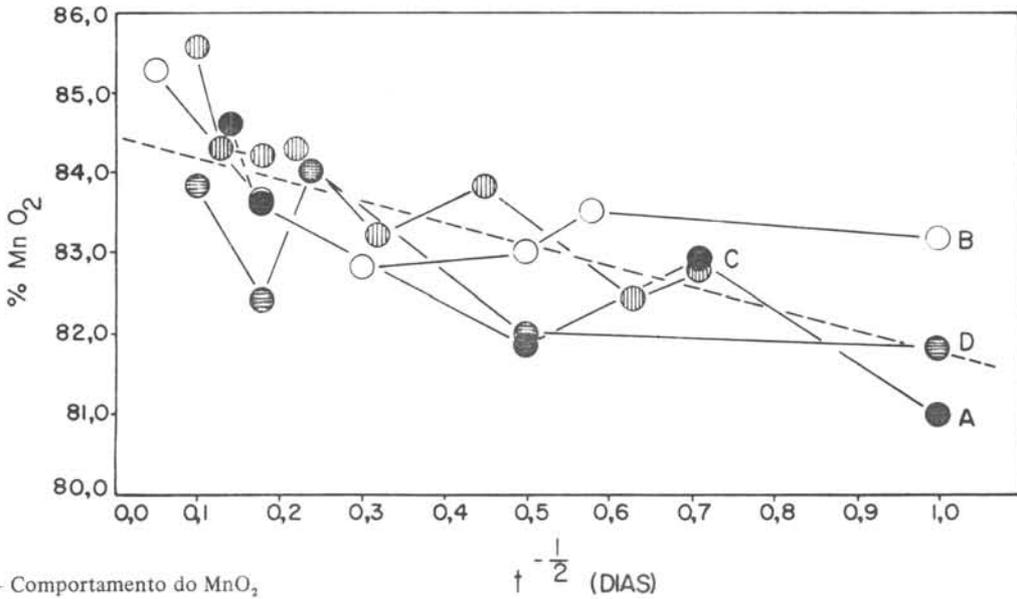
acima referidas.

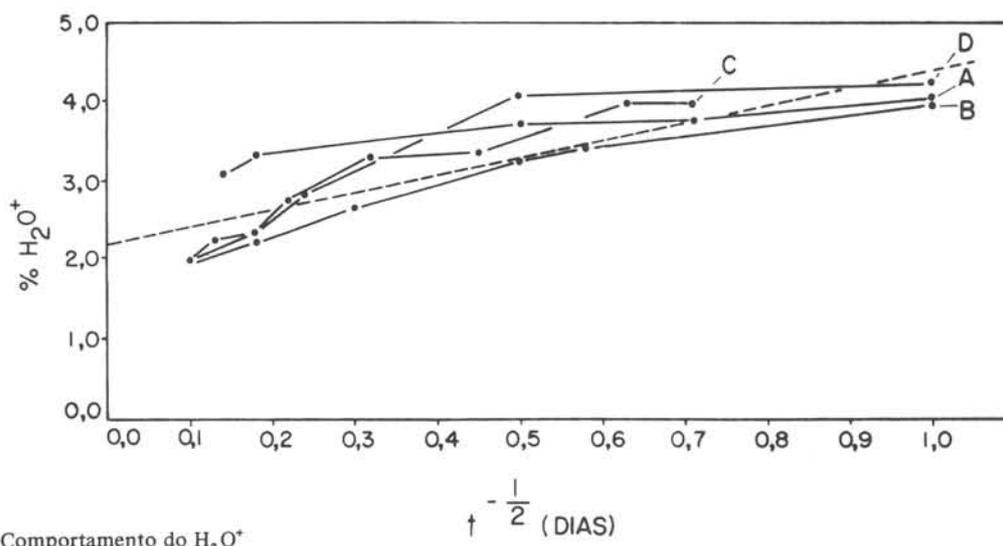
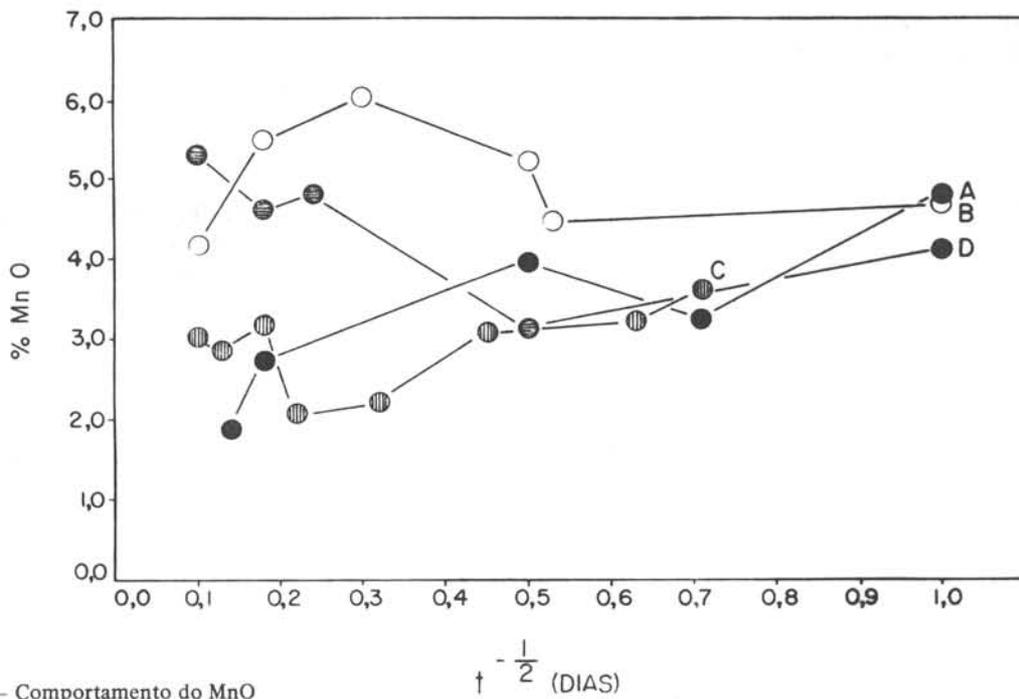
Os sólidos obtidos foram mantidos em contato com as soluções-mães em tempos diferentes que variaram de 1 a 92 dias.

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

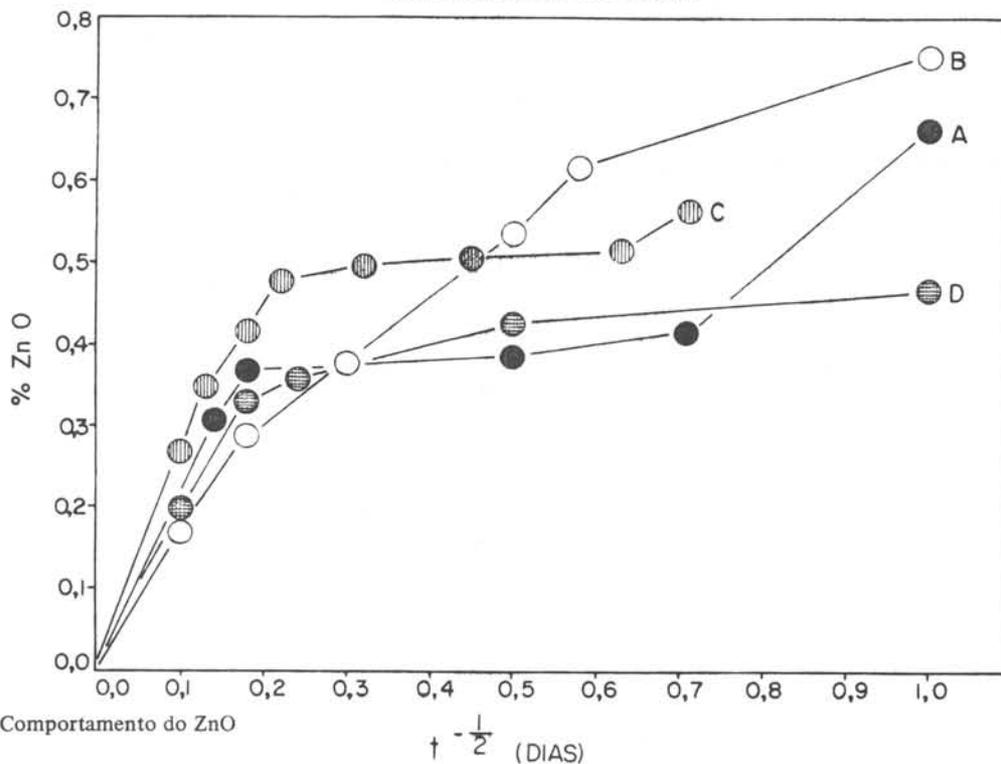
Para se estudar o comportamento dos constituintes de criptomelanas obtidas nos diferentes tempos de digestão, construíram-se gráficos das porcentagens dos óxidos em função do inverso da raiz quadrada do tempo, que são encontrados nas figuras de número 2 (2A a 2E).

Fig. 2 – Comportamento dos óxidos constituintes de criptomelanas sintéticas, contendo zinco, em função do inverso da raiz quadrada dos tempos de digestão, conforme dados da Tabela I.





SÍNTESE DE CRIPTOMELANA



E - Comportamento do ZnO

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-E-1	79,51	7,69	5,21	3,29	4,30	7
R-E-2	70,23	6,84	6,28	5,75	10,89	13
R-E-3	81,70	8,51	6,15	1,99	1,63	21
R-E-4	85,60	5,22	5,35	2,24	1,59	46
R-E-5	86,62	3,97	5,76	2,08	1,53	55
R-E-6	87,10	3,92	5,92	2,00	1,03	71
R-F-1	74,44	2,54	5,48	6,91	10,61	1
R-F-2	72,63	9,19	4,78	5,95	7,44	3
R-F-3	74,70	7,97	4,99	4,54	7,81	4
R-F-4	84,69	5,21	4,28	3,52	2,27	10
R-F-5	84,59	6,64	5,07	2,83	0,90	30
R-F-6	85,08	6,53	5,18	2,08	1,12	60
R-F-7	87,95	2,90	5,60	2,00	1,51	91
R-F-8	88,73	2,70	6,31	1,45	0,79	140
R-G-1	79,00	7,00	3,27	6,60	4,12	1
R-G-2	83,90	5,70	4,00	4,40	1,99	3
R-G-3	84,12	7,01	3,75	3,76	1,46	4
R-G-4	87,07	4,59	4,22	3,03	1,18	10
R-G-5	86,86	3,13	4,16	3,10	2,73	30
R-G-6	86,84	4,26	4,21	2,48	2,20	60
R-G-7	85,83	5,02	5,39	1,92	1,84	91
R-G-8	86,68	3,76	5,98	1,68	1,93	140

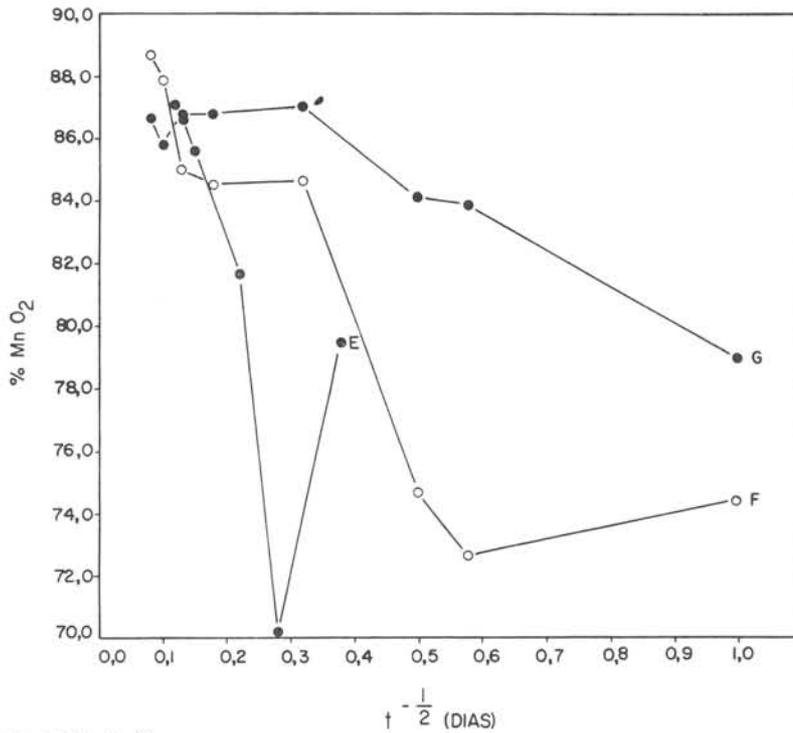
Sínteses de criptomelana pela redução com ácido clorídrico foram obtidas adicionando-se, gota a gota, ácido concentrado às soluções de permanganato de potássio, procurando-se obter no mínimo cinco gramas de sólidos, antes que as soluções perdessem a coloração.

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

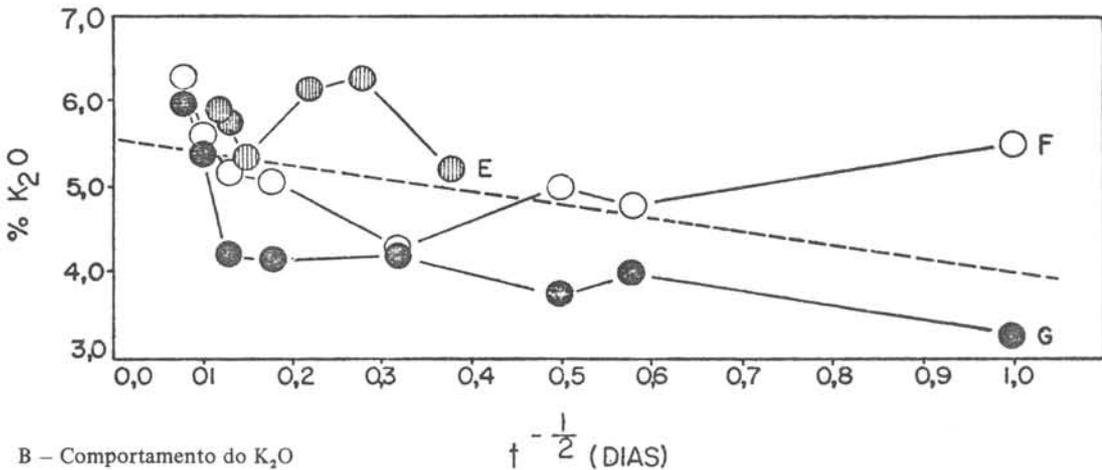
Os materiais obtidos, filtrados, lavados, e secos, foram identificados mineralogicamente e analisados quimicamente.

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

Fig. 3 — Comportamento dos óxidos constituintes de criptomelanas sintéticas, isentas de zinco, em função da recíproca da raiz quadrada dos tempos de digestão, conforme dados da Tabela II.

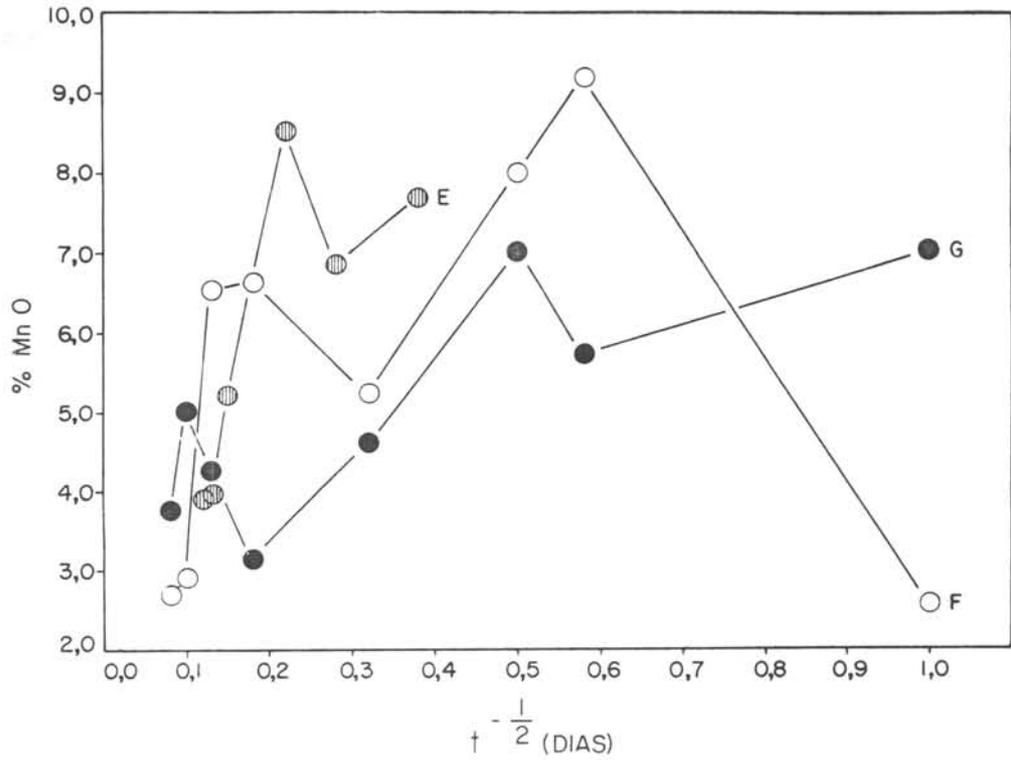


A - Comportamento do MnO₂

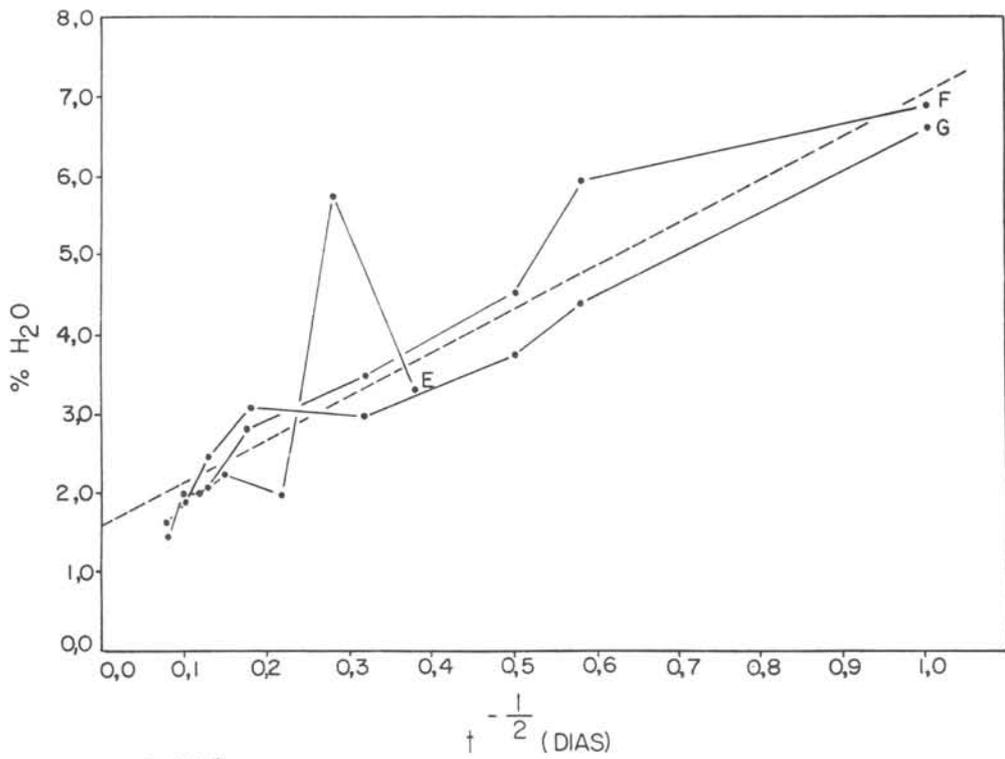


B - Comportamento do K₂O

SÍNTESE DE CRIPTOMELANA



C - Comportamento do MnO



D - Comportamento do H₂O*

VARIAÇÃO DOS TEORES DE REAGENTES

A fim de verificar 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.

A influência da solução nutriente conten-

do excesso de íons zinco foi estudada partindo-se de mistura contendo permanganato de potássio 0,054M, ácido sulfúrico 0,5M e 15 g de zinco metálico em grãos. A mistura foi mantida a 60°C durante 17 dias.

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

Uma síntese realizada com excesso ainda maior de zinco metálico, produziu criptomelana (catalogada como R-O) 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-O contendo íons zinco.

MnO ₂	80,25%	ZnO	0,67%
MnO	5,32%	H ₂ O ⁺	6,42%
K ₂ O	6,26%	H ₂ O ⁻	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-B-4 e R-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 criptomelana mal cristalizadas. As composições químicas das criptomelanas obtidas encontram-se na tabela IV.

Tabela IV – Composição química de criptomelanas obtidas pela redução de KMnO₄ com HCl e excesso de Zn²⁺.

Amostras	%MnO ₂	%MnO	%K ₂ O	%ZnO	%H ₂ O ⁺	%H ₂ O ⁻	Tempo (dias)
R-S-I	68,42	2,12	1,39	9,87	6,23	11,99	13
R-S-II	75,51	2,04	2,50	7,97	1,18	10,77	30
R-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, comprovada através de difrações de raios X.

Experimentos para o estudo da influência de solução nutriente com excesso de íons potássio foram efetuadas com solução de permanganato de potássio 0,054M, em meio sul-

fúrico 0,50M. Nesta mistura 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 K₂O e ZnO das criptomelanas obtidas acham-se na tabela V.

SÍNTESE DE CRIPTOMELANA

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-M-1	4,78	0,47	1
R-M-2	4,78	0,40	3
R-M-3	4,90	0,43	4
R-M-4	5,29	0,33	30
R-M-5	5,82	0,20	92

CONCLUSÕES

As experiências de síntese de criptomelana fornecem 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 sínteses da criptomelana pela redução de permanganato de potássio, com zinco metálico em meio sulfúrico e com ácido clorídrico, mostraram-se viáveis.

As experiências preliminares mostraram que, em tempos de digestão equivalentes, o grau de cristalinidade das criptomelanas sintetizadas a temperaturas superiores a 60°C é maior. Mostraram também que, em experimentos realizados a baixas temperaturas, são exigidos tempos de digestão prolongados para se obter material cristalino.

Nas sínteses, o maior tempo de digestão conduz sempre à purificação dos minerais.

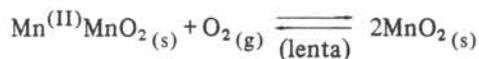
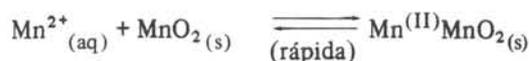
A composição química das criptomelanas obtidas pela redução com hidrogênio no estado nascente mostrou variações mais ou menos uniformes com o tempo de digestão (figura 2). No caso da redução com ácido clorídrico obtiveram-se comportamentos mais heterogêneos mostrando, entretanto as mesmas tendências.

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 na moldura aos íons manganês (IV), o que se verifica pelos seus comportamentos antagônicos (figuras 2A e B e 3A 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 nutriente, 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 à 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 redução do permanganato de potássio com ácido clorídrico e sal de zinco, do que àquelas 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 ao daquela 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 oxônios impedindo colapsos estruturais.

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 $\alpha\text{-MnO}_2$ 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 condições de pH baixo e presença de íons potássio são essenciais para a formação da criptomelana, 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 de íons potássio deve atingir valor máximo em criptomelana com composição química ideal.

A extrapolação de 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 química 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).

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

AGRADECIMENTOS

A realização deste trabalho foi possível graças à concessão de recursos por parte do Conselho Nacional do Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq – Processo 2222.1497/77) e da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (Processo 78/1035-06).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BRICKER, O.P. – 1965 – Some stability relations in the system Mn-O₂-H₂O at 25°C and one atmosphere total pressure. *The Amer. Mineral.*, 50, 1296-1354.
- BURNS, R.G. – 1976 – The uptake of cobalt into ferromanganese nodules, soils and synthetic manganese (IV) oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta* 40, 95-102.
- BYSTROM, A. e BYSTROM, A.N. – 1950 – The crystal of hollandite, the related manganese oxide minerals, and α -MnO₂. *Acta Cryst.* 3, 146.
- DUBOIS, P. – 1936 – Contribution to the study of manganese. *Ann Chim.* 5, 411.
- FLEISCHER, M. e RICHMOND, W.E. – 1943 – The manganese oxide minerals a preliminary report. *Econ. Geol.* 38, 269.
- GIOVANOLI, R. – 1976 – Vom Hexaquo – Manganmzu Mangan – sediment – Reaktionssequenzen feinteiliger fester Manganoxidhydroxide. *Chimia* 30, nº 2, 102-103.
- GIOVANOLI, R. – 1978 – Cristaloquímica dos minerais de manganês supérgenos. Publicação sob a forma de apostila para o curso de pós-graduação IG. – USP, 102 pp.
- GRUNER, J.W. – 1943 – The chemical relationship of cryptomelane (psilomelane), hollandite, and coronadite. *Amer. Mineral.*, 28, 497.
- MATHIESON, A. Mc L. e WADSLEY, A.D. – 1950 – The crystal structure of cryptomelane. *Amer. Mineral.*, 35, 99.
- MCKENZIE, R.M. – 1971 – The synthesis of birnessite, cryptomelane, and some other oxides and hidroxides of manganese. *Mineral. Mag.* 38, 493.
- NAGANA, C. – 1962 – Potassium – free cryptomelane from Sandur manganese ore deposits, Mysore State India. *Acta Univ. Carolinae - Geol.*, 1, 2, 55-59.
- REZENDE, N.P. – 1978 – O manganês no mundo e no Brasil – VII Simpósio Brasileiro de Mineração. *Geologia e Metalurgia*, 42, 6-133.
- SHANNON, R.D. e PREWITT, C.T. – 1969 – Effective ionic radii in oxides and fluorides. *Acta Cryst. B* 25, 925-946.
- STUMM, W. e MORGAN, J.J. – 1970 – *Aquatic Chemistry* – 583 pp. Wiley Interscience 2nd. Ed.
- WEISS, S.A. – 1977 – Manganese: The other uses. *Metal Bulletin Books Ltd.* pp. 360.