

O MANGANÊS E OS SOLOS DO ESTADO DE SÃO PAULO

POR

J. E. DE PAIVA NETTO

Chefe de Serviço Científico da Secção de
Solos do Instituto Agrônomo do Estado

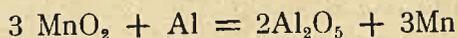
Thése apresentada ao

1.º CONGRESSO DA ASSOCIAÇÃO QUÍMICA DO BRASIL,
realizado em 21 a 26 de Julho de 1941

Vários óxidos de manganês designados pelos nomes de hausmanita Mn_3O_4 , acerdésico ou manganito $Mn_2O_3 \cdot H_2O$, braunita Mn_2O_3 e pirolusito MnO_2 , já eram conhecidos desde longo tempo, porém confundidos com os compostos de ferro.

O pirolusito era conhecido já desde antes de 1740, com o nome de magnésia negra e confundido com o óxido de ferro magnético. Seu nome deriva-se, provavelmente, desta magnésia falsa (1). Com o tempo, Pott (2) demonstrou que não se

tratava de óxido de ferro. Finalmente, Kaine (2), em 1770, reconheceu nêle a presença de um novo metal. Scheele (2) afirmou o fato e, pouco tempo depois, Gahn (2) extraiu o manganês metálico, sendo que esta extração do metal alcançou seu máximo de aperfeiçoamento com o processo de aluminotermia de Goldschmidt (2a).



Com o desenvolvimento da técnica foi-se observando cada vez mais a dispercibilidade do manganês na natureza. Sabe-se, hoje, que esta dispercibilidade ou concentração de Mn, vai de 77% no mineral maganosito (MnO), por exemplo, até mesmo menos de 10⁻⁵ por cento (3) em certas combinações de cálcio. Temos os extremos 7,7.10¹ até 1.10⁻⁵ ou a relação 7,7.10⁶:1. Com referência a êste assunto, são interessantes os trabalhos de Noddak publicados em 1934. Hoje em dia, já se encontra uma bibliografia mais ou menos regular sôbre êste elemento tão importante a todos os processos físicos, químicos e biológicos da natureza.

Atualmente, admite-se que não haja organismo ou micro-organismo que não encerre em seu protoplasma o iônio Mn, e dá-se a êste as propriedades mais importantes imagináveis.

É um elemento de alto poder de reação. Fornece todos os tipos possíveis de ligações em química. Tem uma grande amplitude no seu funcionamento com relação a reduções e oxidações. O lugar que êle ocupa na classificação periódica, atesta estas propriedades.

GEOQUÍMICA DO MANGANÊS

Na composição da crosta terrestre, o Mn entra com quasi 0,1% (4).

TABELA N.º I

Composição química da crosta terrestre (4)

ÁTOMOS	%	ÓXIDOS	%
O	46,46	—	—
Si	27,61	SiO ₂	59,08
Al	8,07	Al ₂ O ₃	15,23
Fe	5,06	Fe ₂ O ₃	3,10
		FeO	3,72
Mg	2,07	MgO	3,45
Ca	2,64	CaO	5,10
Na	2,75	Na ₂ O	3,71
K	2,58	K ₂ O	3,11
Ti	0,62	TiO ₂	1,03
H	0,14	H ₂ O	1,30
P	0,12	P ₂ O ₅	0,29
C	0,09	CO ₂	0,35
Mn	0,09	MnO	0,12
S	0,06	SO ₃	0,03
F, Cl, Br	1,20	—	—
restantes	0,44	restantes	0,38
	100,00		100,00

Nas profundidades da crosta terrestre só se encontram raros minerais ricos em Mn. Encontram-se somente minerais

com Mn nas rochas graníticas, nas seguintes condições: em rochas pegmatíticas ácidas, em algumas gangas ou segregações magmáticas. Tais rochas podem conter até alguns porcentos de Mn (5).

Encontram-se mesmo minerais ricos em Mn na forma de niobatos, tantalatos e tungstatos.

Uma grande parte de nióbio e tungstênio encontra-se ligada ao manganês.

O mineral hübnerita ($MnWO_4$) é encontrado quasi em estado de pureza (6).

Na superfície da terra estes tantalatos, niobatos e tungstatos são muito estáveis. Só se transformam por processos muito especiais de metamorfose e permanecem inalteráveis, mesmo na biosfera.

É bastante conhecido o fato do manganês estar contido também noutros minerais de igual formação: os fosfatos, titanatos, alúmino-férrico e manganosilicatos (mangano-granadas), espinelo, titanossilicatos (3) (astrofilita) e mesmo manganitos.

Vernadsky (7) afirma que pode muito bem não se tratar só de minerais juvenis, porém, freáticos, originados por algum processo de metamorfose de outras substâncias.

Uma grande parte do Mn juvenil, enriquece misturas isomorficas, principalmente de silicatos, alúminosilicatos, alúminoborosilicatos, ferrosilicatos, aluminatos, fosfatos, titanatos e silicatos complexos de titânio. Grande parte do manganês das rochas eruptivas está ligada ao silício e não ao alumínio. Existem orto e metasilicatos (8).

NOTA I

- (Biosfera
- I (
- (Estratósfera
- II (
- (Geosfera metamórfica
- (Geosfera granítica
- III (
- (Cápsula basáltica

Wadose, para elemento, mineral ou processo que pertencem a Biosfera.

Fredítico, para os fenômenos que compreendem a parte inferior da Estratífesfera e a parte superior da Geosfera metamórfica.

Juvenil, relaciona-se à Geosfera granítica e basáltica.

Esta divisão foi elaborada e introduzida na geologia por F. Pasepny, *The genesis of the ore deposits*, Trans. of Americ. Inst. Min. Eng. 22,149 (1893).

e ————— Suess, *Verhandlung d.. Versammlung d. Ges. d. Naturforscher u. Arzte* 74.134.141. Karlsbad 1902.

No espinelo e alguns alúmino-silicatos, como nas micás, turmalinas e feldspatos o Mn se encontra somente em pequenas concentrações.

O manganês nas rochas está em certa relação com o ferro. A relação do Mn:Fe nas rochas ácidas e básicas, é a seguinte:

Rocha ácida 1 Mn para 100 Fe
 " básica 1 Mn para 30 Fe

Naturalmente há oscilações nestas relações; existem rochas ácidas em que a relação Mn:Fe é de 5 a 20 (9).

Em todo mineral juvenil, o manganês está no estado bivalente. O MnO_2 nunca é nele encontrado. O Mn_2O_3 (manganês trivalente) provavelmente se encontra em algumas granadas (almandina); contudo é raro.

A mais estável e característica espécie de manganês nas rochas juvenis, acha-se nas misturas isomorfas sólidas, no estado bivalente.

Em qualquer espécie de rocha eruptiva, existe manganês; geralmente, não vai além de 0,23% (10).

O manganês médio de todas as rochas é de 0,124% de MnO. Para pontos isolados, este valor varia muito. Assim, para a Europa, é de 0,061%; para os Estados Unidos da América do Norte, é de 0,076% (11).

Existem rochas eruptivas com grande conteúdo em Mn.

Segundo H. Washington e F. Clarke (11), encontrou-se, em uma rocha eruptiva metamórfica da Baía, até 1,9% de Mn.

V. Leinz (12) estudou a Série Gondítica do Paraná. Amostras destas rochas, analisadas por Marysia Fontoura (12), acusaram o seguinte resultado com relação ao MnO.

Actinolito Gondito, rico em Magnetita (Morro do Campeiro Antônio) 10,81% de MnO.

Dannemosito Gondito (Rio Mergulhão) 9,58% de MnO.

O mineral mais rico em Mn, encontrado nas rochas eruptivas, é o astrofilito; um titanossilicato complexo, contendo até 9% de Mn. Este mineral entra principalmente na composição da ganga pegmatítica ou em secreções magmáticas e, às vezes, também, fazendo parte do nefelinosienito (13).

Clarke (4) e Klockman (14), fornecem o seguinte quadro que dá as principais rochas particularmente ricas em Mn e Fe.

TABELA N.º II

(segundo Clarke (4) e Klockman (14))

GRANITO	DIORITO	DIABASE	BASALTO	ANDESITO	GNEISS
	Parte principal				
Quarzo	Plagio-clásio	Plagio-clásio	Plagio-clásio	Plagio-clásio	Quarzo
Biotita	Órtoclásio	Augita	Augita	Hornblenda	Órtoclásio
Orto-clásio	Hornblenda	Biotita	Olivina	Augita	Mica
Plagio-clásio		Pirita		Apatita Magnetita	Apatita
Apatita		Apatita			
Sericita		Magnetita			
Turmalina		Limonita			
Limonita					

Os minerais de manganês que pertencem à biosfera e estratisfera (wadose) mostram-se de forma completamente diferente. O mais espalhado e mais estável é o bióxido de manganês MnO_2 , ou pirolusito (polianito).

Muitos wadoseos mangânicos e outras combinações, transformam-se na zona de decomposição, em pirolusito quasi puro (MnO_2), contanto que fique ileso com relação à matéria orgânica. No último caso, o pirolusito não seria estável e entraria em sua composição uma série de hidratos ricos em manganês e, muitas vèzes, mesmo ferro. Estes últimos são particularmente espalhados na natureza; são o wade e o psilomelano. Não são hidratos simples: o primeiro é sempre combinação coloidal ou amorfa; o segundo chega, comumente, a ser cristalino.

Segundo a natureza físico-química de sua formação, pode apresentar considerável variação na sua composição química.

O manganês, como já dissemos, é um elemento cujas combinações com o oxigênio podem mostrar as propriedades mais variadas possíveis.

Na natureza encontram-se, fàcilmente, os 3 óxidos seguintes: MnO , Mn_2O_3 e MnO_2 . Mais adiante estudaremos mais detalhadamente estês óxidos por serem de particular importância nos fenômenos que se processam no solo.

O wade e o psilomelano transformam-se um no outro. Nas águas naturais, o psilomelano transforma-se lenta, porém, continuamente em wade.

Podemos acrescentar que o wade é estável quando em lugar úmido, enquanto o pirolusito, quando em lugar sêco.

Os wades são misturas extraordinariamente complexas de hidratos de vários óxidos mangânicos, assim como de ácidos complexos ferro-mangânicos.

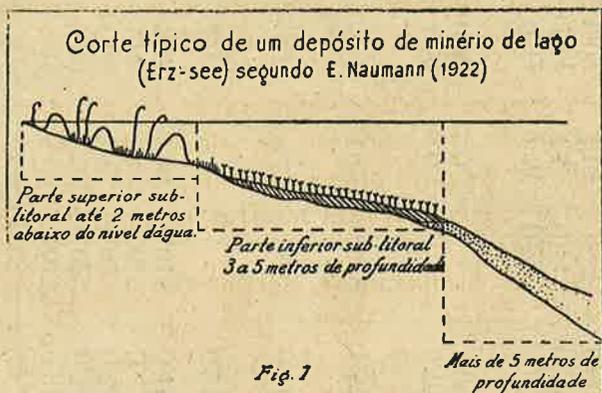
Os wades contêm, muitas vèzes, sais de ferro, manganês, cálcio e bário; podem conter ainda Si, Cu, P, Bo, K, Li, etc.. Sua composição total é importante. Sua formação liga-se estreitamente com as condições físico-geográficas e biológicas.

A limonita e o wade transformam-se, também, um no outro, quando as condições exteriores mudam.

Limonita que —————> Wade que
 contém manganês <————— contém ferro.

Na zona de decomposição de biosfera estes dois elementos estão na sua oxidação máxima. (Fe_2O_3 e MnO_2).

Na época geológica atual, forma-se wade, em grandes quantidades, nos fundos dos oceanos. Nos lagos também se formam grandes quantidades de wadoses mangânicos, mais ou menos ricos em ferro. Naumann (15) imagina o seguinte esquema (fig. 1) para a formação dos wades e outras variedades de deposições de Mn e Fe nos lagos (15).



Diz esse autor, que a deposição do Mn é devida, talvez, à mudança de pH que sofrem as águas carregadas de Mn e Fe, quando entram em contacto com as do lago; isto é facil, porém não parece a única causa. Naumann (15) acha que esta deposição se deve também muito aos microorganismos, principalmente à coccus-bactéria.

No fundo dos oceanos: índico, Atlântico, Antártico e Pacífico, encontram-se milhões de toneladas de concreções wade ferrosos (16).

Vernadsky (7) diz mesmo que as concreções de wade chegam a cobrir dezenas de milhares de quilómetros quadrados do fundo dos mares.

O wade forma, geralmente, grandes concreções, mas também aparece na forma de películas finas, cobrindo conchas,

Tabela No 3 — Análise de Minérios de Mn de Lago, de Pântano e Concreções — (Dorf (1935) (19).

PROCEEDÊNCIA	Fe	Mn	SiO ₂	S	P	Substâncias orgânicas perdidas ao fôrno	FORMA DO MINÉRIO
Lago Vidöstern - Suécia	41,9	1,35	15,1	0,017	0,35	—	Minério de lago (granulado como ervilha)
" Bolmen	44,4	0,58	6,70	0,02	0,76	—	" " "
" Nästa	45,3	11,09	5,92	0,02	0,78	—	" " "
" Salen	41,2	1,08	15,88	0,017	0,63	—	" " "
" " "	30,8	1,75	20,80	0,015	0,45	—	Idem (conglomerado)
" " "							" " "
Média dos lagos da Suécia	43,8	3,0	—	—	0,21	—	" (formas diversas)
Média dos lagos da Finlândia	31,8	14,6	—	=	0,41	—	" " "
Lago Madis-Pomme-rânia-Alemanha	26,8	4,81	13,91	0,013	1,57	27,85	" (granulado como ervilha)
Rio Spree em Berlin-Köpenik	32,3	4,16	16,6	—	0,75	22,3	" " "
Idem	44,7	0,92	11,0	—	1,09	20,6	" " "
Oceano Pacifico - 5000 m. prof.	32,5	9,32	9,76	0,23	—	14,40	Conglomerado de Ferro
Idem	6,3	32,34	13,5	0,14	0,27	12,60	" de Manganês
Herrestad - Suécia	54,7	0,09	3,16	—	0,03	—	" de pântano
Bockow - (Mark)	42,0	0	33,2	—	0,30	5,5	" " "
Freienwal de (Mark)	45,4	traços	0,6	—	traços	34,3	" " "
Zielenzög - (Neu Mark)	39,3	"	13,5	—	1,42	23,7	" " "

ossos e pedaços de rochas. Estas concreções chegam a conter 40% de manganês. Foi retirada pela expedição Challenger, uma argila vermelha (Red clay) muito rica em Mn. No oceano Pacífico esta argila contém, em média, até $7,6 \cdot 10^{-1} \%$ de Mn (17). O wade não se forma unicamente na água salgada, isto é, nos mares (18). Numa infinidade de lagos e pantanos da Escandinávia, Finlândia, Norte da Rússia e Norte do Canadá formam-se wade e outras variedades de depósito que tem alguma ligação com as geleiras da era glacial. Dorff (19), organizou uma lista de minérios desse tipo, que dou a seguir (pg. 469).

Seguem, abaixo, os números obtidos por Vogt (20) e Naumann (15) sobre a exploração deste minério na Finlândia e Suécia.

TABELA N.º IV

Média anual da exploração de minérios dos lagos e pântanos na Finlândia e Suécia, segundo Vogt e Naumann (20 e 15)

MÉDIA DOS ANOS	FINLÂNDIA	SUÉCIA
1860 — 1869	cada 38.000 t.	cada 12.400 t.
1870 — 1879	„ 51.500 t.	„ 8.900 t.
1880 — 1889	„ 36.000 t.	„ 3.200 t.
1890 — 1899	„ 60.000 t.	„ 1.400 t.
1900 — 1910	„ rd. 1000.000 t.	„ 2.500 t.
1911 — 1920	não se conhece	„ 34.000 t.

Nas regiões do rio Amazonas formam-se, constantemente, depósitos de wade e psilomelano. Com o tempo os depósitos vão crescendo e então formam-se novas minas de minério (21).

Os minerais wadosos: wade, psilomelano e pirolusito dão as maiores fontes de Mn que conhecemos.

Desta forma, podem-se formar quantidades que ultrapassam a $20 \cdot 10^8$ toneladas deste metal em, relativamente, pequena região. (22).

O processo que observamos, hoje em dia, já vem sem interrupção por todos os tempos geológicos.

Este wade e psilomelano, que, de forma crescente, se vai acumulando, com o tempo transformou-se em rochas sedimentares. Na massa, como que se estivesse vagarosamente separando da hidrosfera, processam-se também, no caminho da diagênese, mudanças químicas. Na superfície da terra o wade transforma-se, finalmente, em pirolusito

Além das concreções de wade e pirolusito, existem outros minerais wadósicos de manganês. Em toda a superfície da terra (biosfera), podem-se formar camadas, manchas, dentrites etc. Estas são formadas pela passagem continuada e vagarosa de águas pobres em wade ou psilomelano por uma superfície. As dentrites não são fenômenos de cristalização; são géis, cujas formas estão condicionadas com forças capilares e também até certo ponto ligadas a processos biológicos. Aquí, em nosso Estado, é frequente encontrar-se dentrites.

A deposição dos óxidos hidratados de manganês, em forma de películas encontra-se cobrindo as pedras nos leitos de quasi todos os nossos rios e ribeirões. Apresentam-se escuras quasi pretas, às vezes, até lusídias, mesmo.

O Mn vinha dissolvido água, provavelmente parte ligada ao húmus e parte em forma de $MnCO_3$. Este fenomeno, encontra-se na Índia, Austrália, etc.

No deserto, todas as rochas, com o passar dos séculos e por obra dos ventos, cobrem-se de uma camada finíssima de poeira, quasi negra, dando um aspecto de envernizado; é o que se conhece como sendo o afamado verniz do deserto (Wuestenlack). Na composição deste «verniz», o MnO_2 entra, às vezes, até com 77,5% (23).

É interessante a forma como o Mn tem preferência nesta adsorção, por estas superfícies. Assim, vimos que podem e existem outras formas de exteriorização do Mn na biosfera. Além disso, ainda o Mn circula no reino animal e vegetal, em alguns casos, bem intensamente. Alguns detalhes destes processos, estudaremos mais na parte solo-planta, propriamente dita.

A história geo-química do Mn, podemos esquematizar como segue (24). Este esquema de Vernadsky (7), ilustra bem a questão.

CIRCULAÇÃO GEOQUÍMICA PRIMÁRIA DO Mn

Zona wadósica

Zona freática

Zona juvenil

Substância viva



Solução aquosa
de Mn⁺⁺



Mn⁺⁺) → psilo-
wade
Mn⁺⁺⁺) ← melano



prolusito

Nas regiões elevadas, mi-
nerais contendo MnO₂,
Mn₂O₃ e MnO



Carbonatos, Silicatos,
Ferritos, Alumosilicatos
de Mn⁺⁺ e Mn⁺⁺⁺



Nas regiões profundas,
misturas minerais de
isomórficas de Mn⁺⁺

Tantalatos, Niobatos e
Tungstatos de Mn⁺⁺

Misturas isomórficas po-
bre em Mn⁺⁺ (na série
isomórfica de Mg, Zn, Fe..)

Nos silicatos, raros alu-
mosilicatos, Spinel os.

Algumas propriedades dos óxido-hidratos de manganês. É de capital importância o conhecimento de algumas propriedades desses sistemas oxi-hidratos.

O sistema MnO/H₂O (25)

Encontra-se o MnO na natureza como manganosita. Ele cristaliza no mesmo sistema que o NaCl com 4,435 Å como constante de rede especial. O calor de formação do MnO a 20°, e volume constante é 96,2 kcal + 0,7% segundo Roth (26).

O hidróxido Mn(OH)₂ obtém-se decompondo um sal de manganês bivalente por uma solução alcalina ao abrigo do ar. Aplicando-se o NH₄OH não se consegue a precipitação completa do hidróxido, pois forma-se uma reação reversível e também há formação de um complexo mangano-hexa-amino segundo Weitz e Mueller (27). Ainda, pode-se obter o Mn(OH)₂ autoclavando o MnCl₂ em uma atmosfera de hidrogênio a 350° (350 Atm.) (28).

Mn(OH)₂ encontra-se na natureza sob a forma de pi-rocroita; palhetas brancas reluzentes. Ao ar, vão com o tempo escurecendo. Também o hidróxido muito bem lavado e seco é relativamente estável ao ar.

Úmido, ao contrário, oxida-se facilmente em presença de álcali. O Mn(OH)₂ precipitado de fresco, pela ação do (NH₄)₂S, passa a MnS segundo Muck (29). O Mn(OH)₂ fervido em água com S em suspensão, torna-se tiosulfato (30).

Com CuSO₄ decompõe-se, quantitativamente, com a formação de Cu(OH)₂ e MnSO₄ segundo Millberg (31).

A solubilidade do Mn(OH)₂ em água, foi determinada por Sacken e Fritzmann (32), pela medida de condutibilidade elétrica; é a seguinte: 2,15.10⁻⁵ Mol/L. a 18° (33).

Pela titulação eletrométrica de um sol. 1/40 molar de MnCl₂ com n/10 NaOH, Britton (33) determinou o produto de solubilidade.

A precipitação começa após a adição de poucas gotas de soda (pH=8, 41) e termina com o consumo de 1,93 E. de NaOH por Mn,

Forma-se também uma pequena quantidade de sal básico. O produto de solubilidade para o Mn(OH)_2 , precipitado de fresco, foi $[\overline{\text{Mn}^{2+}}] [\overline{\text{OH}^-}]^2$ de $1,3 \cdot 10^{-14}$ a 18° .

O calor de dissolução do Mn(OH)_2 segundo Thomsen (34), é em H_2SO_4 de 26,48 kcal, em HCl e HNO_3 de 22,95 kcal. O calor de ligação de MnO e H_2O é segundo Thomsen 94,77 kcal. (35).

O Mn(OH)_2 em solução coloidal, em presença de um colóide protetor, é particularmente estável. Pode-se obter um colóide reversível de Mn (OH)₂, da seguinte maneira :

Junta-se um sal de Mn ++ a uma solução de protalbinato ou lisalbinato de sódio, formando-se um precipitado que é dissolvido em NaOH e dialisado. Depois, pela evaporação, resulta um gel que facilmente se dissolve n'água outra vez (36).

O Mn(OH)_2 precipitado a frio, deixa-se peptisar facilmente pelo H_3PO_4 ; obtem-se, assim, um sol carregado negativamente.

O MnO é facilmente peptisado pelo ácido silícico coloidal, sob a forma de um sol marron-escuro segundo Reifenberg (37).

Os hidrossóis de Mn ++ são muito sensíveis ao ar. A auto-oxidação dos sois, protegidos assim com a oxidação pela H_2O_2 levam os sois a oxidohidratados de Mn ++++ de cor marron-escuro (38).

Com relação ao poder de absorção e poder catalítico do Mn(OH)_2 , sabe-se pouca coisa. É ele é bom absorvente para o As_2O_3 (39).

O Mn(OH)_2 só ou em mistura com outros hidróxidos de catiónio bivalente, agem como catalisadores na formação da metana (CH_4) na mistura de CO e H_2 , segundo Chakravarty (40).

Sistema $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$

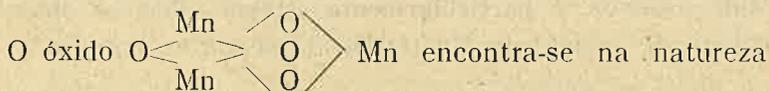
Encontra-se o Mn_2O_3 sob a forma de braunita. Em igual tipo de cristalização, conhece-se a bixbütta. mineral anteriormente conhecido com a fórmula $\text{Fe}^{II}\text{Mn}^{IV}\text{O}_3$. Após pes-

quisas roentgenográficas, ficou provado ser êle um cristal misto de Fe_2O_3 e Mn_2O_3 da constituição $(\text{Fe}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{III}})_2\text{O}_3$ (41).

Em forma de $\text{Mn}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, encontra-se na natureza o manganito.

Um hidrosol de hidróxido pode ser obtido pela oxidação do hidrosol de $\text{Mn}(\text{OH})_2$, por meio de ar ou H_2O_2 .

Sistema $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}$



sob a denominação de hausmanita. Êle se cristalisa no sistema tetragonal. O calor de reação para $3 \overline{\text{MnO}} + 1/2 (\text{O}_2) = \overline{\text{Mn}_3\text{O}_4}$ a 20° C segundo Roth (26) é de 55,2 kcal.

Sistema $\text{MnO}_2/\text{H}_2\text{O}$

Na natureza encontra-se o bióxido de manganês ou peróxido sob a fórmula de MnO_2 . No estado cristalizado, êle se apresenta na natureza denominado pirolusito e polianito. Ambos são de estrutura idêntica, só diferem no tamanho dos grânulos. O tipo de cristalização é o rutilo (42). Kruell (42) obteve o polianito sintético em cristais de 0,02 mm pela decomposição lenta do $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ a 154° e sob pressão de 20 mm.

Os cristais correspondem com o natural: em composição, densidade e estrutura reticular.

Na natureza encontra-se MnO_2 hidratado e com uma parte amorfa; são o wade, o psilomelano e o leptonemático. Êles contêm sempre, como impurezas, óxidos básicos.

Êstes óxido-hidratos, mesmo depois de desidratados, possuem propriedades oxidantes bem fortes. A solubilidade do hidrato em H_2O foi determinada por via analítica por Almkvist (43). O processo foi o seguinte:

Solução de MnSO_4 , foi tratada por NH_3 , e o precipitado, oxidado por H_2O_2 . Ficou êste longo tempo em contacto com

o H_2O à temperatura de 20° ; depois filtrado, e neste, determinada a parte solúvel pelo método do persulfato. É interessante que a solubilidade diminua quando o precipitado envelhece muito. O precipitado em contacto com H_2O , durante 96 horas, deu a solubilidade de 0,53 mgr de MnO_2 por litro; este mesmo precipitado, permanecendo nágua durante 240 horas, baixou a solubilidade para 0,32 mgr.

Isto, aliás, é muito frequente; diminuição de solubilidade pelo envelhecimento do gel.

Simon (44) ocupou-se muito com a composição do sistema MnO_2/H_2O . Ele o preparou por diversos processos, visando, principalmente, a velocidade da formação do sistema.

Vou citar, resumidamente, estes processos, porquê são por demais interessantes. Simon (44):

1.^o Tratou uma solução de $MnCl_2$ de 50 gr em 500 cc de H_2O pelo NH_3 e Br_2 à temperatura ambiente. Filtrou e lavou o precipitado com H_2O até não dar mais reação de Cl^- e, depois, tratou-o com acetona e o secou. A composição era a seguinte: $MnO_2 \cdot 0,45H_2O$.

2.^o A mesma solução de $MnCl_2$, foi oxidada pelo persulfato de amônio. O precipitado foi lavado com H_2O e com acetona e sêco. A composição foi a seguinte: $MnO_2 \cdot 0,5H_2O$.

3.^o Oxidado o $MnCl_2$ foi, em seguida, diluído e tratado com $(NH_4)_2S_2O_8$, também em solução aguosa e temperatura ambiente. Depois de duas semanas o resíduo foi filtrado, lavado e sêco. A composição era seguinte: $MnO_2 \cdot 0,47H_2O$.

4.^o Este processo foi o de formação mais lenta. Foi obtido pela diálise de hexacloromanganito de potássio à temperatura ambiente. A diálise se processou até que a água externa estivesse isenta de Cl^- . Isto durou mais ou menos oito dias. O preparado foi sêco em dessecador. A sua composição era a seguinte: $MnO_2 \cdot 0,53H_2O$.

5.^o Foi obtido pela hidrólise do Na_2MnO_3 , em água fervendo.

6.º Foi do seguinte modo : decomposição de Na_2MnO_3 pelo HCN isento de água a O^0 . Estes preparados foram obtidos isentos de H_2O .

7.º Foi obtido por oxidação anódica de um sal de Mn^{++} . O preparado obtido, tinha a seguinte composição : $\text{MnO}_2 \cdot \text{O} \cdot 46\text{H}_2\text{O}$.

Por essas experiências, observa-se o caráter líofobo do MnO_2 . O envelhecimento e também a hidratação, segue para a cristalização do composto. Na natureza mesmo, existe a seguinte série: wade — psilomenálio — leptonematito. Êste último, segundo Cornu (45), já é cristalino.

Propriedades coloidais do MnO_2 hidratados

Segundo o peptisante, o hidrosol pode ser carregado positiva ou negativamente. Esta peptisação, torna-se difícil com o envelhecimento do gel. Simon e Fehér (44), obtiveram peptisação com HCl 2n no precipitado fresco. Depois de guardado em frascos, durante 1,5 anos, foi tal o envelhecimento, que não foi mais possível a peptisação.

Propriedades, também muito importantes para o solo, são : catalise e adsorção. Já foi visto acima, que o MnO_2 hidratado, possui propriedades ácidas. O MnO_2 natural, sempre contém óxidos básicos adsorvidos.

O MnO_2 precipitado absorve grande quantidade de bases, tais como KOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ etc. Também os CaCO_3 e BaCO_3 , são adsorvidos com desprendimento de CO_2 .

Soluções neutras de sais Mn^{++} , Ca, Ba e Ag e, mesmo, K_2SO_4 — NaCl, tornam-se visivelmente ácidas devido à hidrólise de adsorção; isto devido à adsorção do álcali, segundo Liepatoff (46).

É interessante a desmanganisação da água (47) por um filtro de pirolusito; mais adiante, esclarecemos a questão.

Um outro problema em relação ao solo, principalmente o biológico, seria a propriedade de adsorção dos MnO_2 hidratados para com os compostos de rádio (48).

Ebler e Bender (48) usaram o MnO_2 para a separação fraccionada dos sais de rádio dos de bário.

Os sais de rádio, são mais fortemente adsorvidos pelo gel de MnO_2 do que os correspondentes de bário.

O MnO_2 precipitado, oxida a benzidina a um corante azul e, em seguida, adsorve este pigmento (49).

Este gel também atúa cataliticamente, decompondo a H_2O_2 (50).

Também atúa da mesma forma, decompondo a solução aquosa de hiperclorito de sódio (51).

Comumente o MnO_2 hidratado não oxida o NH_3 .

Diénert (54), obteve um gel, que, ativado, oxidava quantitativamente o NH_3 , a HNO_2 e depois a HNO_3 .

O MANGANÊS NAS ÁGUAS

A água é um dos veículos mais importantes na mobilidade dos elementos químicos na biosfera.

Nas águas naturais, o Mn acha-se, ou na forma de íonio bivalente, seja como bicarbonatos, seja como combinações com ácidos húmicos, ou em suspensões ou soluções coloidais de MnO , $MnO.H_2O$ ou MnO_2 .

As águas dos rios, segundo cálculo de Murray (52), transportam, anualmente, $7,8.10^6$ de toneladas de manganês, em forma de Mn, para os oceanos.

Cálculos de Clarke (53), na mesma questão, são da ordem de $2,73.10^9$ de toneladas por ano. Contudo, nas águas dos mares, não das grandes profundidades, só existem traços deste elemento. Quantitativamente ainda não foi dosado.

Nas águas profundas, já existe em maiores quantidades.

As quantidades pequenas, são devidas, em grande parte, ao pH, igualmente mais alto nestas águas do que nas dos rios.

Nas águas ácidas, os sais de Mn são sempre mais estáveis; com pH 8,41, êles já começam a precipitar na forma de oxidohidratatos.

Os compostos químicos, contribuem muito na solubilização do Mn: veremos isto mais adiante.

É de grande importância, a quantidade de manganês nas águas, quer seja para a indústria, economia doméstica ou para a irrigação.

Assim, nas destilarias e fábricas de licôres, as águas não devem conter senão traços de Mn (54).

O Mn dá combinações com os albuminoides, formando compostos escuro azulados, que produzem uma turbidez depreciativa ao produto.

Na fabricação do gêlo, as águas não devem conter mais do que 0,2 g de MnO por litro, pois do contrário, o produto se apresenta colorido de amarelo e, às vêzes, mesmo de marron. Nos países frios, existe grande indústria de lavagem e preparação de penas de aves, para fazer cobertas e travessieiros. As águas para êstes tratamentos, devem ser quasi sem manganês; pois, do contrário, o produto fica escuro e depreciado.

Nas indústrias fotográficas, principalmente na fabricação de films e chapas, o manganês nas águas, chega ao extremo de nocividade. É mesmo impossível a obtenção dêstes produtos, se as águas não forem isentas de Mn.

Também nas fábricas de tecidos, nas tinturarias e nas secções de alvejamento dos tecidos, o Mn é particularmente nocivo. As águas para esta indústria, não devem conter mais do que 0,05 mg de Mn por litro.

As águas para o provimento de cidades, não devem conter mais do que 0,1 mg de MnO por litro. Na Alemanha não é permitido concentração além dêsse teor. Também grandes quantidades de manganês nestas águas, danificam os encanamentos. Existe uma série de manganobactérias que produzem incrustações, a ponto de completo entupimento dos canos.

Como exemplos desta ordem, podemos citar o que se deu nos serviços de águas de Breslau em 1906 e mais tarde, também em Dresden.

Foi preciso adotar, também na aparelhagem do tratamento das águas, um sistema de desmanganisação para desviar tal empecilho.

Tillmann (55) estudou bem este assunto; suas experiências sobre desmanganisação das águas são bem interessantes; êle observou que se podia desmanganisar as águas com camadas filtrantes de pirosulito (MnO_2).

Este mesmo autor, observou que o fenômeno se processa em duas fazes: 1.^a adsorção do Mn bivalente e 2.^a oxidação dêste a MnO_2 . Assim, a ação dos filtros não diminúe.

Conseguiu mesmo uma fórmula para tal processo de adsorção. Esta adsorção, não segue proporções estequiométricas.

A equação é a seguinte (55):

$$\frac{x}{m} = \text{c.a.} \frac{1}{b}$$

x = quantidade adsorvida

m = quantidade do adsorvente

c = concentração final em Mn, depois da adsorção

a e b constantes.

Esta adsorção, dá-se, provàvelmente, com o Mn nas formas de bicarbonato, de sulfato ou mesmo de hidróxidos.

As experiências de Tillmann (55), mostram que deve ser na forma de íonio Mn^{++} e nunca na de sal de MnO_2 .

A adsorção processa-se de duas formas. Uma de caráter puramente físico, isto é, de tensão de superfície, como acontece com o Argon e o Carvão. A outra é talvez de ligações químicas, de troca entre reagentes, tal como acontece no tratamento da dureza dágua pelas permutitas.

Provàvelmente, gosam de importantes propriedades os sais básicos de Mn^{++} .

É bem conhecido, que a adsorção do Mn está em estreita correlação com o pH. Nêste ponto, é de capital interesse o conteúdo em CO_2 da água.

(Continúa no próximo número)