



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E GEOQUÍMICA**

BRUNO APOLO MIRANDA FIGUEIRA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDOS DE
MANGANÊS: TRANSFORMAÇÃO DE ESTRUTURAS EM
CAMADA PARA ESTRUTURAS EM TÚNEL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Pará – UFPA, como requisito parcial à obtenção de Grau de Mestre em Ciências na área de Geoquímica.

Orientador: Prof. Dr. Thomas Scheller

BELÉM-PA

2007



Universidade Federal do Pará
Instituto de Geociências
Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDOS DE MANGANÊS:
TRANSFORMAÇÃO DE ESTRUTURAS EM CAMADA PARA
ESTRUTURAS EM TÚNEL**

DISSERTAÇÃO APRESENTADA POR

BRUNO APOLO MIRANDA FIGUEIRA

Como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em
Ciências na Área de GEOQUÍMICA E PETROLOGIA.

Data de Aprovação: **24/04/2007**

Comitê de Dissertação:

THOMAS SCHELLER (ORIENTADOR)

VANDA PORPINO LEMOS

HÉRBERT POLLMANN

Belém

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação(CIP)
Biblioteca Geól. Rdº Montenegro G. de Montalvão

- F475s Figueira, Bruno Apolo Miranda
Síntese e caracterização de óxidos de manganês:
transformação de estruturas em camada para estruturas em
túnel / Bruno Apolo Miranda Figueira; Orientador, Thomas
Scheller. – 2007
92 f. : il.
Dissertação (Mestrado em Geoquímica) – Universidade
Federal do Pará, Instituto de Geociências, Programa de Pós-
Graduação em Geologia e Geoquímica, Belém, 2007.
1. Nanomateriais. Óxidos de manganês. 2. Birnessita. 3.
Manganita. 4. Criptomelana. 5. Todorokita. I. Universidade
Federal do Pará. II. Scheller, Thomas, Orient. III. Título.

CDD 20º ed.:661.07

**Aos meus pais (Luiz e Auxiliadora),
Cintya e Djean (irmãos)
e Francislene (minha noiva).**

AGRADECIMENTOS

Desejo expressar meus sinceros agradecimentos às instituições e pessoas que contribuíram, direta ou indiretamente, para a realização deste trabalho.

A Deus, pelo dom supremo da vida.

Ao professor Dr. Thomas Scheller pela confiança, dedicação, competência e excelente orientação pessoal durante toda execução deste trabalho.

Ao Professor Dr. Rômulo Simões Angélica por toda sua sabedoria, paciência e interesse ao repassar os seus conhecimentos.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Ao Professor Dr. Roberto Neves pelas dicas essenciais na elaboração deste trabalho.

Ao Professor Dr. Marcondes da Costa, um exemplo a ser seguido.

Ao Museu Paraense Emílio Goeldi, professor Hilton, pelas preciosas imagens de MEV.

A Eletronorte pelas análises elementares das amostras por ICP-OES.

Ao Centro de Geociências (Lab. de DRX, Lab. de Análises Químicas, Lab. MEV) por análises diversas realizadas.

Aos colegas e amigos do Grupo de Mineralogia e Geoquímica Aplicada: Alciney, Luis Carlos, Aliane, Berredo, Bruno Carneiro, Luiza, André, Patrícia, Gilberto, Evandro, professor Oscar. Assim como outros amigos Aline, Poliana, Roberta, Keila, Gilmara, etc.

Espíritos Grandiosos

Há alguns anos, nas olimpíadas de Seattle, nove participantes, todos com deficiência mental, alinharam-se para a largada da corrida dos 100 metros rasos. Ao sinal, todos partiram, mas com vontade de dar o melhor de si, terminar a corrida e ganhar. Um dos garotos tropeçou no asfalto, caiu e começou a chorar. Os outros oito ouviram o choro diminuíram o passo e olharam para trás. Então viraram e voltaram. Todos eles. Uma das meninas com Síndrome de Down ajoelhou, deu um beijo no garoto e disse:

- Pronto, agora vai sarar!

E todos os nove competidores deram os braços e andaram juntos até a linha de chegada. O estádio inteiro levantou e os aplausos duraram muitos minutos Talvez os atletas fossem deficientes mentais... Mas com certeza, não eram deficientes espirituais...

“Isso porque, lá no fundo, todos nós sabemos, que o que importa nesta vida, mais do que ganhar sozinho é ajudar os outros a vencer, mesmo que isso signifique diminuir os nossos passos...”

“Procure ser uma pessoa de valor, em vez de procurar ser uma pessoa de sucesso”

Albert Einstein

RESUMO

Esta dissertação descreve a preparação, caracterização e aplicação de óxidos de manganês com estrutura em camada tipo birnessita com cátions Na^+ e K^+ entre as camadas. Estas estruturas são formadas a partir de unidades octaédricas de MnO_6 compartilhadas pelas arestas ou vértices, com variação do estado de oxidação do manganês normalmente +3 e +4, gerando vazios na estrutura e uma densidade de carga negativa neutralizada por cátions interlamelares. Neste trabalho, encontram-se descritos os métodos de síntese de birnessita já conhecidos na literatura, o método da redução (K, Na-birnessita) e o método sol - gel (K-birnessita). Estas estruturas lamelares sintetizadas foram aplicadas à obtenção de três estruturas em túnel tipo manganita, hollandita e todorokita através de tratamento termal e hidrotermal. Dentre essas vias de síntese, foram escolhidas e estudadas as mais práticas e eficientes para a preparação destas estruturas lamelares, com a idéia de torná-las acessíveis a quem estiver interessado em estudá-las nos mais diferentes aspectos, em nosso meio. Algumas modificações tiveram de ser feitas com relação aos métodos originais, para adaptá-las às possibilidades e necessidades do laboratório de geociências, UFPA, bem como para contornar os problemas surgidos nas partes experimentais.

Palavras chaves: Nanomateriais. Óxidos de manganês. Birnessita. Manganita. Criptomelana. Todorokita.

ABSTRACT

This work describes the preparation, characterization e application of manganese oxides with layer structure like - birnessite with alkaline ions interlayer Na^+ e K^+ . These structures are made of the octahedron MnO_6 shared by edges and/or corners as basic building block, with oxidation states +2, +3 e +4, giving vacancies in the structure and a resulting negative charge neutralized by interlayer cations. The methods already known in literature to synthesize birnessite were: reduction (K, Na-birnessite) and sol - gel (K-birnessite). Later, this layer structures synthesized were applied to the attainment of structures in tunnel: manganite, K-hollandite, and todorokite. From the synthetic methods, the most practical and efficient for the preparation of layer structures were chosen for study with the idea of making these compounds accessible to those interested in studying their different aspects. Some modifications were introduced into the original synthesizing route in order to adapt it to the possibilities and necessities of laboratory of geosciences, UFPA, as well as to overcome the problems which appeared during the experimental work.

Keywords: Nanomaterials. Manganese oxides. Birnessite. Manganite. Cryptomelane. Todorokite.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 -	Ilustração da estrutura da (a) pirolusita e (b) manganita	23
Figura 2 -	Estrutura da ramsdelita	23
Figura 3 -	Estrutura da nsutita	24
Figura 4 -	Estrutura da hollandita	25
Figura 5 -	Estrutura da romanechita	26
Figura 6 -	Reação modelo da transformação da estrutura birnessita para estrutura em túnel [2x4] por tratamento termal	27
Figura 7 -	Estrutura da Rub – 7	28
Figura 8 -	Estrutura da todorokita	29
Figura 9 -	Estrutura da woodruffita	30
Figura 10 -	Estrutura da chalcophanita	31
Figura 11 -	Estrutura da litiophorita	33
Figura 12 -	Estrutura da birnessita e buserita	34
Figura 13 -	Estrutura da feiknechtita e pyrocroita.....	35
Figura 14 -	Ilustração do caminho sintético de Na-birnessita	37
Figura 15 -	Ilustração do cross-linking para o gel de óxidos de manganês .	39
Figura 16 -	Esquema de síntese de Mg – todorokita.....	41
Figura 17 -	Diagrama esquemático mostrando a síntese sol-gel de K-birnessita.....	45
Figura 18 -	Difratograma de raios-X de Na-birnessita com variação de pH.....	48
Figura 19 -	Difratograma de raios-X de Na-birnessita: NaB1 e NaB2	49
Figura 20 -	Curvas de DTA e TG de NaB1.....	51
Figura 21 -	Curvas de DTA e TG de NaB2.....	52
Figura 22 -	Espectro de IV das amostras NaB1 e NaB2.....	53
Figura 23 -	Fotofotomicrografias (MEV) de NaB1 e NaB2.....	54
Figura 24 -	Diagrama de Rietveld para NaB2 após refinamento.....	55
Figura 25 -	Difratogramas de raios-X das amostras (a) Na-birnessita, (b) Mg-buserita e (c) Mg-todorokita.....	57
Figura 26 -	Curvas de DTA e TG para Mg – todorokita.....	58
Figura 27 -	Espectro de Infravermelho de Mg-todorokita.....	59

Figura 28 - Fotomicrografias eletrônicas de varredura de Mg-buserita e Mg-todorokita	59
Figura 29 - (a) Identificação por raios-X dos produtos obtidos Mg-todorokita e Ba-Mg-todorokita e b) ampliação e comparação do pico mais intenso das amostras indicando as alterações nos parâmetros de cela e tamanhos dos cristalitos durante a incorporação dos íons bário.	61
Figura 30 - Curvas de TG e DTA de Ba-Mg-todorokita e Mg-todorokita.....	63
Figura 31- Espectros de IV de Ba-Mg-todorokita e Mg-todorokita.....	64
Figura 32 - Fotomicrografias eletrônicas de varredura de Ba-Mg-todorokita.....	65
Figura 33 - Difratoograma de raios-X de K-birnessita obtida pelo método sol-gel (KBir/SG) e redução (KBir/ R).....	67
Figura 34 - Curvas de DTA e TG de KBir/ R.....	68
Figura 35 - Curvas de DTA e TG de KBir/SG.....	68
Figura 36 - Espectro de IV de KBir/ R e KBir/SG.....	69
Figura 37 - Fotomicrografias eletrônicas de varredura de KBir/R e KBir/SG.....	70
Figura 38 - Difratoograma de raios-X das fases K-birnessita e K-hollandita.....	71
Figura 39 - Espectro de IV de K-hollandita.....	72
Figura 40 - Fotomicrografias de K-hollandita com aumentos de 3500 X, 2500 X e 1000 X.....	73
Figura 41 - Isoterma de adsorção e desorção de N ₂ a 77 K sobre K-hollandita.	74
Figura 42 - Difratoograma de raios-X da matriz lamelar K-birnessita (KBir/SG) e manganita γ -MnOOH.....	75
Figura 43 - Curvas de DTA e TG de γ -MnOOH.....	77
Figura 44 - Espectro de IV da amostra tipo manganita na região de 4000-400 cm ⁻¹	78
Figura 45 - Fotomicrografias eletrônicas de varredura da manganita com aumentos de (a) 316 x, 900 x e 5000 x.....	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação dos óxidos de manganês com estruturas em camadas ou em túneis e seus dados cristalográficos.....	20
Tabela 2 - Condições de operação do ICP OES	47
Tabela 3 - Dados de difração de raios-X da Na-birnessita (PDF), NaB1 e NaB2.....	50
Tabela 4 - Comparação das constantes de retículo de Na-birnessita (NaB2) com dados da literatura.....	56
Tabela 5 - Dados de difração de raios-X de todorokita, Mg- todorokita (obtida) e Ba-Mg-todorokita.....	62
Tabela 6 - Razão das quantidades de Na, Mg e Ba em relação às quantidades de Mn para os compostos obtidos.....	66
Tabela 7 - Parâmetros de caracterização textural de K-hollandita.....	74
Tabela 8 - Dados de difração de raios-X da manganita obtida na síntese e encontrada na literatura (PDF).....	76

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVOS	17
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1	OS MINERAIS DE MANGANÊS.....	18
3.2	ESTRUTURAS DE CANAIS UNIDIMENSIONAIS	22
3.2.1	Pirolusita e manganita	22
3.2.2	Ramsdelita	23
3.2.3	Nsutita	24
3.2.4	Hollandita	25
3.2.5	Romanechita	26
3.2.6	RUB 7	27
3.2.7	Todorokita	28
3.2.8	Woodruffita	30
3.3	ESTRUTURAS EM CAMADAS.....	31
3.3.1	Chalcophanita	31
3.3.2	Lithiophorita	32
3.3.3	Birnessita e buserita	33
3.3.4	Vernadita	34
3.4	OUTROS ÓXIDOS/HIDRÓXIDOS DE Mn	35
3.4.1	Groutita	35
3.4.2	Feitknechtita e pirocroita	35
3.4.3	Hausmannita, bixbyita e manganosita	35
3.5	SINTESE DOS OXIDOS DE MANGANÊS EM CAMADA E TUNEL - REVISÃO.....	36
3.5.1	Síntese de estrutura tipo birnessita	36
3.5.2	Síntese de estrutura tipo hollandita	39
3.5.3	Síntese de estrutura em túnel tipo todorokita	40
3.5.4	Síntese de estrutura em túnel tipo manganita	41

4	MATERIAIS E MÉTODOS	42
4.1	REAGENTES UTILIZADOS	42
4.2	PROCEDIMENTOS PARA A OBTENÇÃO DAS DIFERENTES MATRIZES DE ÓXIDOS DE MANGANÊS.....	42
4.2.1	Síntese de Na-birnessita	42
4.2.2	Tratamento hidrotermal de Na-birnessita	43
4.2.3	Síntese de Mg-buserita e Mg-todorokita	43
4.2.4	Síntese de Mg-Ba-todorokita	43
4.2.5	Síntese da matriz lamelar K-birnessita via método da redução	43
4.2.6	Síntese de K-hollandita (criptomelana) por tratamento termal	44
4.2.7	Síntese de K-birnessita pelo método sol-gel	44
4.2.8	Síntese de manganita γ-MnOOH	45
4.3	MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO.....	46
4.3.1	Difratometria de raios-X	46
4.3.2	Espectrometria de absorção no infravermelho (IV)	46
4.3.3	Análises termogravimétricas (TG) e termodiferencial (DTA)	46
4.3.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	47
4.3.5	Determinação área superficial específica	47
4.3.6	Análise por espectrometria de emissão ótica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES)	47
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
5.1	ÓXIDOS DE MANGANÊS COM ESTRUTURA TIPO Na-BIRNESSITA.....	48
5.1.1	Caracterização do óxido de manganês tipo Na-birnessita	48
5.1.2	Caracterização do óxido de manganês tipo Mg-todorokita	56
5.1.3	Caracterização do óxido de manganês tipo todorokita dopado com cátions Ba^{2+}	60
5.2	ÓXIDOS DE MANGANÊS COM ESTRUTURA TIPO K-BIRNESSITA.....	66
5.2.1	Caracterização de K-birnessita pelo método da redução e sol-gel	66
5.3	ÓXIDO DE MANGANÊS TIPO K-HOLLANDITA	71
5.3.1	Caracterização de K-hollandita obtida por tratamento termal de KBr/ R	71
5.4	OXI-HIDRÓXIDO DE MANGANÊS TIPO MANGANITA - γ -MnOOH.....	75

5.4.1	Caracterização de γ -MnOOH obtida por tratamento hidrotermal de KBr/SG.....	75
6	CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	81
	REFERÊNCIAS.....	83

1 INTRODUÇÃO

Os óxidos de manganês são compostos com estruturas em camada, tipo argilominerais, e túnel, tipo zeólitas. Devido às características de multivalência do estado de oxidação do Mn (+2, +3, +4) e diversidade estrutural, estes materiais apresentam propriedades importantes que há algum tempo vem sendo estudadas por pesquisadores da área de ciências de materiais interessados em novas estruturas e propriedades. Dentre essas propriedades merecem destaque: alto poder de sorção, troca catiônica, peneira molecular e catálise (FENG; KANO; OOI, 1999a).

Os óxidos de manganês, seja como peneira molecular tipo todorokita (OMS-1) e hollandita (OMS-2) ou camada (OL-1) tipo birnessita, têm encontrado interessantes aplicações devido a sua valência mista, estabilidade termal, área superficial e baixo custo de produção. Preparação, investigação e aplicações *in natura* de materiais OMS-1 e OMS-2 tem sido explorados intensivamente por décadas (FENG; KANO; OOI, 1999a; FENG; YANNAGISAWA; YAMASAKI, 1998; POST, 1999; SUIB et al., 1993; SUIB et al., 1998).

São possíveis substituições nas estruturas interlamelares ou nos túneis por outros íons metálicos por dopagem na solução inicial ou por troca iônica. Óxidos de Mn dopados com cátions metálicos têm provado ser excelentes catalisadores, com alta seletividade e reatividade, já que diferentes localizações de dopagem podem dar diferentes sítios ativos para reações de catálise. Por exemplo, hollandita dopada com prata é um excelente adsorvente de SO₂ bem como catalisador altamente ativo a baixa temperatura para oxidação de CO e NO (LI; KING, 2005).

Para sintetizar material tipo todorokita (OMS-1), óxidos de manganês tipo birnessita e buserita são preparados como precursores com íons Mg²⁺ interlamelares. Para síntese de materiais tipo criptomelana (OMS-2), usualmente utiliza-se estruturas em camada tipo birnessita com cátions K⁺ servindo como pilares na transformação para criptomelana por tratamento hidrotermal ou termal.

Este trabalho faz parte de um estudo inicial do grupo de mineralogia aplicada da UFPA na síntese e caracterização de óxidos de manganês com o intuito de se obter um

embasamento teórico e prático (síntese) para futuras aplicações dos produtos obtidos, como já ocorre com as zeólitas e argilominerais no campo da catálise e adsorção.

2 OBJETIVOS

O principal objetivo deste trabalho é sintetizar, em pequena escala, óxidos de manganês com estruturas lamelares, tipo birnessita, e estruturas em túnel, tipo manganita (1x1), hollandita (2x2) e todorokita (3x3), utilizando diferentes métodos de síntese descritos na literatura, como o Sol-Gel, Redução e Troca Catiônica.

A partir dos produtos obtidos, dopar a todorokita com cátions Ba^{2+} , por troca catiônica, para caracterização, investigação de suas propriedades e comparação com a matriz todorokita.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 OS MINERAIS DE MANGANÊS

Os óxidos de Mn estão entre os sólidos porosos, tais como as zeólitas e outras peneiras moleculares que contêm cavidades intracristalina/estrutura e canais que produzem estruturas de microporos (diâmetro do poro, $D < 2 \text{ nm}$), mesoporos ($2 \text{ nm} < D < 50 \text{ nm}$) e macroporos ($D > 50 \text{ nm}$). O tamanho do poro desses materiais porosos (especialmente os tamanhos de microporos, que tem dimensões próximas a molecular) pode ter importante papel no controle da separação e na seletividade catalítica devido a sua forma e tamanho. A produção de materiais com diferentes microporosidades sempre tem sido objeto de mudança. Peneiras moleculares de óxidos de manganês (sintéticos ou naturais) com estruturas em túneis fazem parte de um grupo promissor de materiais porosos, podendo exibir vários tamanhos de túneis de $2,3 \text{ \AA} \times 2,3 \text{ \AA}$ a $4,6 \text{ \AA} \times 11,5 \text{ \AA}$, que correspondem a diferentes aberturas de microporos, sendo dessa forma excelentes modelos para estudos de materiais sintéticos com porosidade controlada. Além disso, o potencial de aplicações para materiais de óxidos de manganês sintéticos como peneira molecular pode ser expandido pela modificação ou decoração das estruturas em túnel (SUIB et al., 2005).

Quanto a estrutura, a maior parte é formada por “blocos de construção” de octaedros de MnO_6 que estão reunidos pelo compartilhamento dos vértices e/ou arestas em uma larga variedade de arranjos estruturais, enquadrando - se em dois grupos principais: estruturas em túneis ou cadeias/lamelas.

Os óxidos de Mn com estruturas em túneis são formados por cadeias simples, duplas ou triplas compartilhadas através dos vértices do octaedro MnO_6 produzindo esqueletos com seções transversais quadradas ou retangulares. Os largos túneis são parcialmente preenchidos com moléculas de água e/ou cátions (POST, 1999).

Já os óxidos de Mn em camadas, também chamados de filomanganatos, consistem de um empilhamento de folhas ou camadas pelo compartilhamento das extremidades dos vértices de seus octaedros MnO_6 , com cátions (normalmente mono e bivalente) e moléculas de água entre as camadas (POST, 1999).

Esses cátions “convidados” usualmente residem entre as camadas ou dentro dos túneis. Quando óxidos de manganês em camadas são transformados em túnel, os cátions na intercamada permanecem dentro deles (FENG; KANO; OOI, 1999a; POST, 1999). Dessa forma, os tipos e tamanhos dos cátions “convidados” nos óxidos de manganês em camadas se tornam de fundamental importância nos modelos de diferentes tamanhos de túneis durante a síntese das estruturas em túneis (SUIB et al., 2005).

Quanto à aplicação, uma das principais é a transformação hidrotermal dos óxidos de manganês em camadas para obtenção de estruturas em túneis. Devido à diversidade de valência de manganês na estrutura, usualmente (+2, +3 e +4) ou (+3 e +4), um pequeno número de cátions hospedeiros são usualmente requeridos para balanço de carga na maioria dos óxidos de manganês com estruturas em camadas e em túneis (FENG; KANO; OOI, 1999a).

Apesar de existirem abundantemente na natureza, um dos obstáculos da utilização de óxidos de Mn advindos de ocorrências naturais é que, além de conter impurezas, sua composição elementar pode variar de acordo com a localidade de origem. Como resultado desta diversidade, temos a obtenção de propriedades pouco uniformes e irreprodutíveis, logo, à obtenção desses materiais pela via sintética se mostra mais importante e viável (Suib et al, 2006).

Turner e Buseck,¹ 1981 (*apud* FENG; KANO; OOI, 1999a) propuseram que os minerais de óxidos de manganês em túnel e camada podem ser classificados na família pirolusita - ramsdelita com estrutura em túnel (1xn), família holandita - romanechita com estrutura em túnel (2xn) e na família todorokita com estrutura em túnel (3xn), respectivamente. Todas as estruturas contêm infinitas cadeias de unidades de octaedros MnO₆ compartilhadas pelos vértices; os números 1, 2, 3 e n correspondem aos números de octaedros nas unidades de cadeia. As cadeias são ligadas pelo compartilhamento dos vértices para formar estruturas em rede de túnel unidimensionais. Quando $n = \infty$, a rede corresponde a uma estrutura em camada.

¹ TURNER, S.; BUSECK, P.R.; Todorokites: a new family of naturally occurring manganese oxides, *Science*, v. 212, p. 1024 - 1027, 1981.

A tabela 1 mostra os principais óxidos de manganês em túnel e camada de acordo com a nomenclatura proposta por Turner e Buseck (FENG; KANOH; OOI, 1999a)

Tabela 1: Classificação dos óxidos de manganês com estruturas em camadas ou em túneis e seus dados cristalográficos.

(continuação)					
Mineral ou Composto	Fórmula Aproximada	Sistema Cristalino (Grupo Espacial)	Constantes de retículo (Å)	Estrutura	
Família (1xn)					
Pirolusita (β -MnO ₂)	MnO ₂	Tetragonal (P4 ₂ /mn2)	a=4,39 c=2,87	Túnel (1x1)	
Ramsdelita	MnO ₂	Ortorrômbico (Pbnm)	a=4,53 b=9,27 c=2,87	Túnel (1x2)	
Nsutita (γ -MnO ₂)	[Mn ²⁺ , Mn ³⁺ , Mn ⁴⁺ (O,OH) ₂	Hexagonal	a=9,65 c=4,43	Túneis complexos (1x1)/(1x2)	
LiMn ₂ O ₄		Cúbico(Fd3m)	a=8,25	Túnel (1x3)	
Li _{1,09} Mn _{0,91} O ₂		Hexagonal(R3m)	a=2,85 c=14,26	Lamela (1x∞) d=4,75(Å)	
Vernadita (δ -MnO ₂)	MnO ₂ .H ₂ O.R ₂ O,RO,R ₂ O ₃ (R=Na, Ca, Co, Fe,Mn)	Hexagonal	a=2,86 c=4,7	Lamela (1x∞) d=4,75(Å)	
Família (2xn)					
Hollandita	(R) ₂ [Mn ₈]O ₁₆ .xH ₂ O (R=Ba, K, Na, NH ₄ ⁺)	Tetragonal (I4/m) ou monoclinico (I2/m)	a=9,96;c=2,86 a=9,84;b=5,76 c=9,90; β=90,42	Túnel (2x2)	
Romanechita	(R) ₂ [Mn ₅]O ₁₀ .xH ₂ O (R=Ba, K, Na,)	Monoclinico (A2/m)	a=9,84;c=2,88 b=13,85; β=92,30	Túnel (2x3)	
RUB-7	(R) ₂ [Mn ₆]O ₁₂ .xH ₂ O (R=Rb, K, Na,)	Monoclinico (C2/m)	a=14,19; b=2,85; c=24,34;β=91,3	Túnel (2x4)	
Rb _{0,27} MnO ₂	(Rb) ₄ [Mn ₇]O ₁₄	Monoclinico (A2/m)	a=15,04; b=2,89 =14,64; β=92,4	Túnel (2x5)	

(conclusão)				
Mineral ou Composto	Fórmula Aproximada	Sistema Cristalino (Grupo Espacial)	Constantes de retículo (Å)	Estrutura
Birnessita	$\text{Na}_4\text{Mn}_{14}\text{O}_{27} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e $\text{R}_y\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (R= íons de metais mono- ou divalentes)	Ortorrômbico ou Monoclínico (C2/m)	$a=8,54; b=15,39$ $c=14,26$ $a=5,175; b=2,84$ $c=7,338;$ $\beta=103,19$	Lamela ($1 \times \infty$) $d \approx 7 \text{ \AA}$
Família (3xn)				
Todorokita	$(\text{R})[\text{Mn}_6]\text{O}_{18} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (R= íons metálicos divalentes e, K, Na).	Monoclínico (P2/m)	$a=9,76; c=2,84$ $c=9,55; \beta=94,1$	Túnel (3×3)
Buserita	$\text{Na}_y\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ e $\text{R}_y\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (R= íons de metais divalentes)	Hexagonal	$a=8,41;$ $c=10,01$	Lamela ($2 \times \infty$) $d \approx 10 \text{ \AA}$
Lithiophorita	$[\text{Mn}^{3+}_2, \text{Mn}^{4+}_4\text{O}_{12}][\text{Li}_2\text{Al}_4(\text{OH})_{12}]$	Monoclínico (C2/m)	$a=5,06; b=8,70;$ $c=9,61;$ $\beta=100,7$	Lamela $d \approx 9,5 \text{ \AA}$
Outras Famílias				
$\text{Na}_{0,44}\text{MnO}_2$		Ortorrômbico (Pbam)	$a=9,10;$ $b=26,34;$ $c=2,82$	$\text{MnO}_6/\text{MnO}_5$ Túneis Complexos
$\text{Li}_{0,44}\text{MnO}_2$		Ortorrômbico (Pbam)	$a=8,93;$ $b=24,44;$ $c=2,83$	$\text{MnO}_6/\text{MnO}_5$ Túneis Complexos
$\text{Ba}_2\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$		Tetragonal (I4/m)	$a=18,17;$ $c=2,824$	Túneis Complexos (1×1)x(1×2)
$\alpha\text{-NaMnO}_2$		Monoclínico (C2/m)	$a=5,63; b=2,86;$ $c=5,77;$ $\beta=112,9$	Lamela $d \approx 5,3 \text{ \AA}$
$\alpha\text{-LiMnO}_2$		Monoclínico (C2/m)	$a=5,44; b=2,81;$ $c=5,39; \beta=116$	Lamela $d \approx 4,8 \text{ \AA}$
$\beta\text{-NaMnO}_2$		Ortorrômbico (Pmnm)	$a=2,85; b=6,31$ $c=4,77$	Lamela $d \approx 6,31 \text{ \AA}$
$\beta\text{-LiMnO}_2$		Ortorrômbico (Pmnm)	$a=2,81; b=5,75;$ $c=4,57$	Lamela $d \approx 5,75 \text{ \AA}$
MOMS-1	$\text{Mn}_2\text{O}_3/ \text{Mn}_3\text{O}_4$	Hexagonal	$a=54; c=\infty$	Mesoporo (~ 30 Å)
MOMS-2	$\text{Mn}_2\text{O}_3/ \text{Mn}_3\text{O}_4$	Cúbico (Ia3d)		Mesoporo

Fonte: (FENG; KANOH; OOI, 1999a)

3.2 ESTRUTURAS DE CANAIS UNIDIMENSIONAIS

3.2.1 Pirolusita e manganita (1x1)

Entre os três minerais polimorfos de MnO_2 conhecidos; pirolusita (β - MnO_2) é o mineral mais estável e abundante, os outros são ramsdelita e nsutita. Na pirolusita, cadeias simples compartilham seus octaedros $Mn^{4+}O_6$ vértice-vértice formando uma estrutura contendo túneis de seções transversais quadradas cuja forma é de um octaedro por um octaedro, estrutura 1x1 (Figura 1a). A estrutura é análoga ao rutilo (TiO_2). Com túneis muito pequenos, na pirolusita dificilmente é observado a presença de outras espécies químicas, de acordo com Post (1999) sua composição química diverge levemente de MnO_2 de acordo com análises químicas.

Pirolusita comumente ocorre em depósitos hidrotermais de baixa temperatura ou como reposição posterior de outros minerais de Mn, particularmente ramsdelita e manganita. Assumiu-se já algum tempo atrás que dendritos de óxidos de Mn, e outras camadas, comumente encontradas nas superfícies de rochas tratavam - se de pirolusita, porém estudos espectroscópicos de infra-vermelho revelaram que na maioria das vezes em tais depósitos o que havia mesmo era birnessita e ramsdelita, não sendo observado a presença de pirolusita (RZIHA 1997; POST, 1999).

Outro mineral de óxidos de manganês com estrutura em túneis bem pequenos é manganita. Manganita é um oxihidróxido de manganês γ - $MnOOH$, de grupo espacial $P2_1/c$, $a = 5.304(1)$, $b = 5.277(1)$, $c = 5.304(1)$ Å, $\beta = 114, 38(2)^\circ$, $Z = 4$, sistema cristalino monoclinico. Com uma estrutura similar a pirolusita β - MnO_2 (Figura 1b), manganita é construída a partir de octaedros MnO_6 distorcidos (causado pelo efeito Jahn Teller dos cátions Mn^{3+}), compartilhados pelos vértices, mas com todos os cátions Mn trivalentes e metade dos O substituídos por OH^- (FRITSCH; POST; NAVROTSKY, 1997; KOHLER; ARMBRUSTER; LIBOWITZKY, 1997). Com esta característica única, manganita tem sido enquadrada na classe de novos e interessantes oxidantes que vem chamando a atenção (SUN et al., 2006). Co-adsorção na sua superfície de Cd^{2+} e glifosato (herbicida) (RAMSTEDT et al., 2005), oxidação de Cr^{3+} para Cr^{6+} (JOHNSON; XYLA, 1991; WEAVER; HOHELLA; ILTON, 2002), Zn^{2+} (ZHANG et al., 2004), Co^{3+} (MCKENZIE, 1971), são bons exemplos da importância e aplicação de manganita.

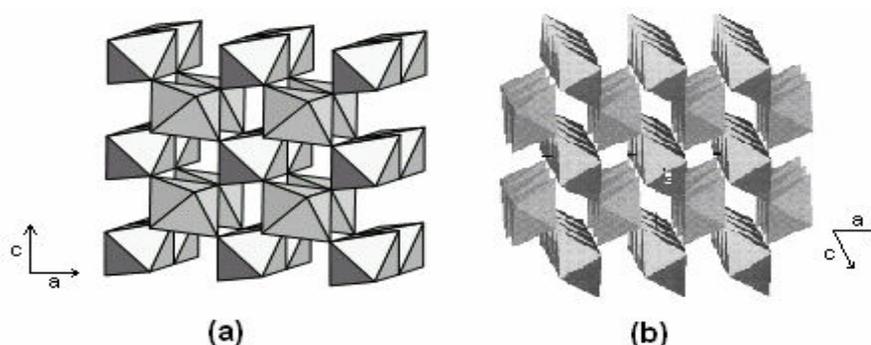


Figura 1: Ilustração da estrutura da (a) pirolusita e (b) manganita – $\gamma\text{-Mn}^{3+}\text{OOH}$

Fonte: (RZIHA, 1997); (BOCHATAY; PERSSON, 2000).

3.2.2 Ramsdelita (1x2)

Na estrutura ramsdelita, os octaedros Mn^{4+}O_6 estão ligados em duplas cadeias, cada cadeia consistindo de duas cadeias adjacentes simples que compartilham os vértices de seus octaedros. As duplas cadeias ligam seus vértices para formar uma estrutura tendo túneis com forma de seções transversais retangulares com octaedros de 1x2 de lado (Figura 2). Os túneis estão geralmente vazios, mas análises químicas comumente revelam pouca quantidade de água, Na e Ca que provavelmente estão localizadas nos canais. Ramsdelita é relativamente um mineral raro, usualmente ocorrendo em depósitos hidrotermais de baixa temperatura. Ramsdelita é isoestrutural com goetita e gibsita (POST, 1999; RZIHA, 1997).

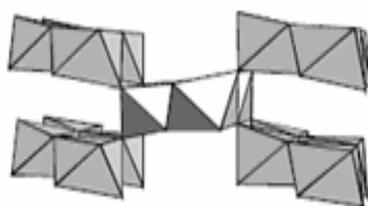


Figura 2: Estrutura de ramsdelita
Fonte: (RZIHA, 1997).

3.2.3 Nsutita (1x1)/(1x2)

Nsutita $\gamma\text{-MnO}_2$ é um importante material catódico para uso em baterias. Este mineral é assim chamado em homenagem a um largo depósito de mineral próximo a Nsuta, Ghana. Embora classificado como um mineral, nsutita é atualmente um intercrescimento entre pirolusita e ramsdelita. Imagens de microscopia de elétron transmissão revelam uma estrutura desordenada consistindo de regiões de fase tipo ramsdelita e áreas que parecem ser intercrescimentos ordenados de pirolusita e ramsdelita. O modelo de estrutura geralmente aceito para nsutita é uma alternância de intercrescimento de ramsdelita e pirolusita (Figura 3), e dessa forma, amostras de nsutita são chamadas na maioria das vezes de misturas de ramsdelita e nsutita (POST, 1999; RZIHA, 1997).

Estudos de microscopia de elétron transmissão também revelaram alguns túneis mais largos do que 1x1 (pirolusita), 1x2 (ramsdelita), 1x3 e 3x3, bem como numerosos defeitos. Análises químicas de nsutita tipicamente mostram pequenas quantidades de Na, Ca, Mg, K, Zn, Ni, Fe, Al e Si e em torno de 2 - 4 % de peso de água. Essas espécies provavelmente estão acomodadas nos largos túneis e o balanço de carga é mantido pela substituição de Mn^{3+} por Mn^{4+} (POST, 1999). Nsutita tem sido encontrada em depósitos minerais no mundo todo, e uma ocorrência foi relatada em nódulos oceânicos de Mn. E secundariamente, como uma substituição mineral que comumente forma-se da oxidação de minerais de carbonato de Mn (RZIHA 1997; POST, 1999).

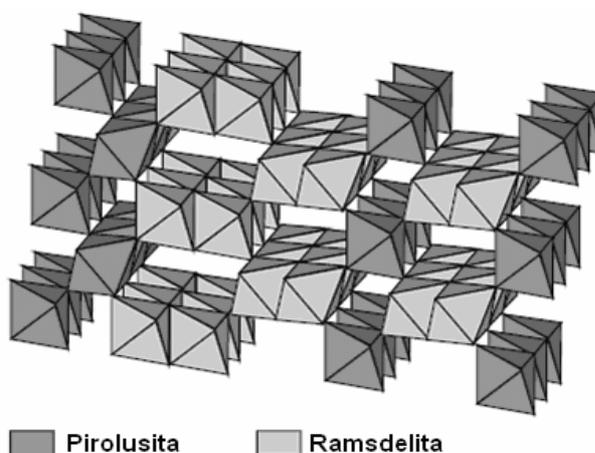


Figura 3. Estrutura idealizada de nsutita
Fonte: (RZIHA, 1997).

3.2.4 Hollandita (2x2)

Hollandita $Ba_xMn_8O_{16}$ foi descrita pela primeira vez por Byström e Byström em 1950 e desde então um largo número de compostos adicionais de hollandita tem sido sintetizado e estudado. Hollandita e criptomelana (α - MnO_2) têm a mesma estrutura, duplas cadeias octaédricas MnO_6 compartilhadas pelos vértices e arestas ao longo da direção [001] para formar aberturas de túnel 4,6 x 4,6 Å (estrutura 2x2). A estrutura esquemática de hollandita ou criptomelana é mostrada na figura 4. Nos túneis, cátions bário são encontrados na hollandita e cátions potássio estão presentes na criptomelana. Estes cátions existem para balancear as cargas negativas geradas pela substituição de O^{2-} por OH^- e variação do estado de oxidação do manganês (+3 e +4) localizados nos sítios octaédricos e estabilizar a estrutura em túnel. As espécies de manganês em hollandita e criptomelana também são multivalente. A média do estado de oxidação varia de 3.8 a 3.9, que é maior do que na birnessita e busserita (POST, 1999; RZIHA, 1997).

De maneira similar a hollandita e criptomelana, coronadita e manjiroita são definidas como hollanditas que contêm, respectivamente, Pb^{2+} e Na^+ nos canais dos túneis (CARTER; WITHER, 2005; CHING et al., 1997; POST, 1999; RZIHA, 1997).

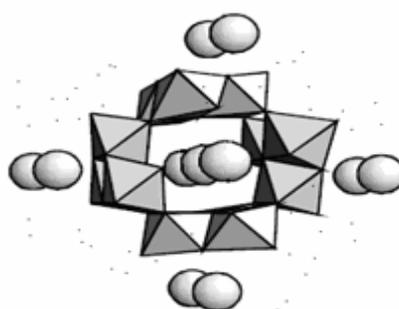


Figura 4: Ilustração da estrutura hollandita com esqueleto em túnel 2x2
Fonte: (RZIHA, 1997).

Óxidos de manganês com estrutura hollandita possuem várias aplicações e interesse, dentre elas estão: oxidação em catálise, trocadores iônicos, condutores sólido-ionico, imobilizadores de lixo radioativo, alta capacidade de adsorção de SO_2 e SO_3 , com aplicação na remoção de SO_x gerados em fábricas, veículos automotores e caminhões (LI; KING, 2005).

3.2.5 Romanechita (2x3)

A estrutura romanechita é construída de duplas e triplas cadeias de octaedros Mn^{4+}O_6 compartilhados pelos seus vértices e interligados para formar largos túneis com seções transversais retangulares, medindo 2x3 octaedros (Figura 5). Os túneis estão preenchidos com cátions Ba e moléculas de água na razão 1:2, sendo que as cargas dos cátions são balanceadas pela substituição de Mn^{3+} por Mn^{4+} . Estudos de difração de raios-X de cristais de romanechita indicam que Mn^{3+} concentra-se no espaço octaedral das triplas cadeias. Romanechita ocorre tipicamente como massas botroyoidal em zonas oxidadas de depósitos ricos em Mn. Simples cristais, pelo menos aqueles largos o bastante para estudos de difração de raios-X, são conhecidos apenas de Schneeberg, Alemanha. Em geral, análises químicas de romanechita desviam-se um pouco da fórmula ideal; análises de eletron microprobe revelam pequenas flutuações na composição de romanechita em torno das diferentes camadas, principalmente na concentração de Ba em relação à Na, K, Ca e Sr (POST, 1999; RZIHA, 1997;).

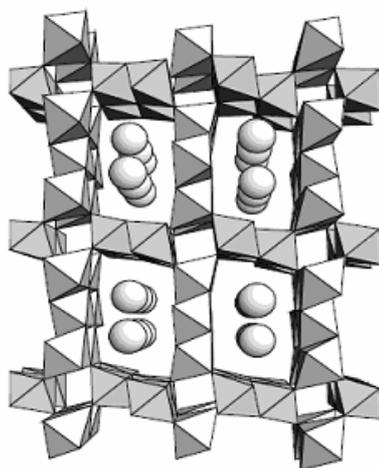


Figura 5. Ilustração da estrutura da romanechita.
Fonte: (RZIHA, 1997).

3.2.6 RUB 7 (2x4)

RUB 7 trata-se de um óxido de manganês alcalino com cristalinidade porosa, nomeado como alk-RUB-7 (alk = Na, K, Rb), com ocorrência ainda não observada na natureza. Sua síntese pode ser feita por tratamento hidrotérmico de alkali-birnessita e soluções hidróxido alcalino a 350 °C e pressão a 2 Kbar (RZIHA et al., 1996); por transformação de Cs-birnessita sob tratamento térmico a 593°C (Figura 6); ou transformação de Na-birnessita por tratamento hidrotérmico a 180 °C em pH = 14, etc. (FENG, 2003; LIU; OOI, 2003; SUIB et al., 2005)

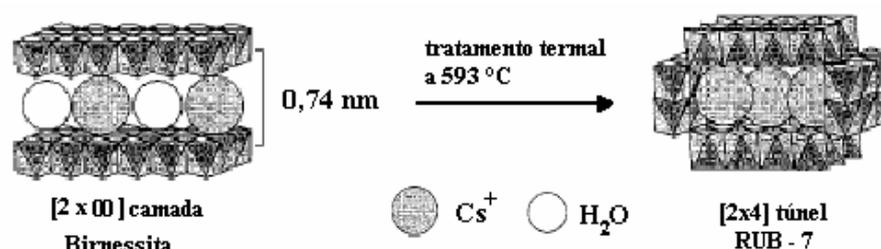


Figura 6: Uma reação modelo da transformação da estrutura birnessita para estrutura em túnel [2x4] por tratamento térmico
Fonte: (FENG, 2003).

Um modelo final para RUB 7 foi desenvolvido e subsequentemente refinado usando a técnica de Rietveld. Rb-RUB 7 é monoclinico com grupo espacial C2/m. Os parâmetros de retículo são $a = 14,191 \text{ \AA}$, $b = 2,851 \text{ \AA}$, $c = 24,343 \text{ \AA}$ e $\beta = 91,29^\circ$. A composição química idealizada é $\text{Rb}_{16}\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$ por unidade de célula. Os íons Rb balanceiam a carga dos íons Mn^{3+} incorporados na estrutura MnO_2 -octaédrica ao invés de Mn^{4+} . A estrutura- MnO_2 de RUB-7 consiste de duplas seqüências de octaedros $[\text{MnO}_6]$ ligados na aresta/vértices interligando com quádruplos octaedros $[\text{MnO}_6]$ em seqüência formando desta forma túneis 2x4 paralelos ao eixo b. O tamanho dos túneis está em torno de $4 \text{ \AA} \times 9 \text{ \AA}$ em diâmetro. Os íons Rb estão localizados dentro dos túneis apresentando uma desordem posicional (Figura 7) (RZIHA; GIES; RIUS, 1996).

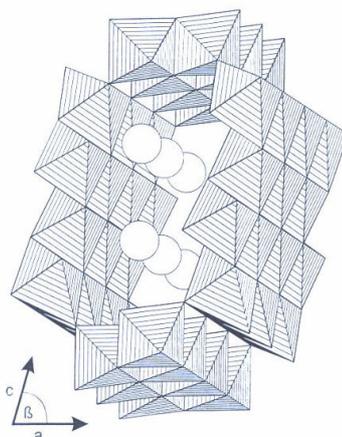


Figura 7: Representação poliedral de Rb-RUB-7. Os íons Rb no túnel representam uma posição média dos átomos alcalinos
 Fonte: (Rziha; Gies; Rius, 1996).

3.2.7 Todorokita (3x3)

Todorokita é um dos mais comuns óxidos de manganês encontrado em depósitos de minérios de manganês, produtos de intemperismo de rochas de manganês e nódulos de manganês marinhos, solos e sedimentos. Desde que este mineral foi encontrado na mina de Todoroki (Japão) em 1934, suas propriedades e origens têm se mostrado muito interessante para muitos pesquisadores (CHUKHROV; GORSHKOV; SIVTSOV, 1979; SIGEL; TURNER, 1983; TURNER; BUSECK, 1981;). Sua estrutura consiste de blocos de construção octaédricos MnO_6 com aberturas em túnel $6,9 \times 6,9 \text{ \AA}$ com estrutura microporosa 3×3 (Figura 8) formando largos túneis. O estado de manganês em todorokita também é multivalente (+2, +3 e +4) com média do estado de oxidação do manganês nestes minerais variando em torno de 3,4 a 3,8. Dentro dos túneis estão incorporados cátions metálicos e moléculas de água. Nas formas naturais de todorokita, os cátions intersticiais são tipicamente Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Na^+ , K^+ . Todorokitas sintéticas são predominantemente preparadas com Mg^{2+} , embora outros cátions divalentes de similar tamanho também sejam usados (CHING; KRUKOWSKA; SUIB, 1999) tais como Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} (PETROVAY; CHING; JORGENSEN, 1997). Com largos túneis citados anteriormente e uma estrutura estável similar a peneiras moleculares porosas, todorokita possui a interessante capacidade de

intercalação e de-intercalação de Li^+ ao longo de seus retículos cristalinos com excelente reversibilidade eletroquímica e estabilidade de reciclo (DUNCAN; LEROUX; CORBEIT, 1998). Seu comportamento de troca - catiônica como nas zeólitas tem importante papel na manutenção do balanço de metais pesados em oceanos e sistemas aquáticos (POST, 1999; SHEN; ZERGER; SUIB, 1993). Ácidos de Lewis e Bronsted localizados na superfície de todorokita oferecem aplicação no campo catalítico da oxidação e dehidrogenação de reações de NH_3 , CO , etanol, etc. Sua adicional aplicação também é promissora em reações ácido-catalítica tal como isomerização e polimerização (SHEN; ZERGER; SUIB, 1993). As características e as propriedades estruturais acima mencionadas de todorokita expressam um foco da recente pesquisa no campo da aplicação e preparação de peneiras moleculares, materiais de eletrodo de baterias recarregáveis, e de produtos de catálises (DUNCAN; LEROUX; CORBEIT, 1998; POST, 1999; SHEN; ZERGER; SUIB, 1993; VILENO; MA; ZHOU, 1999; ZHOU; WANG; CHEN, 1998).

Todorokita natural ocorre em diferentes ambientes numa forma de partículas nanométricas pobremente cristalizadas misturadas com outros minerais de óxidos de manganês, minerais de óxidos de ferro e argilominerais.

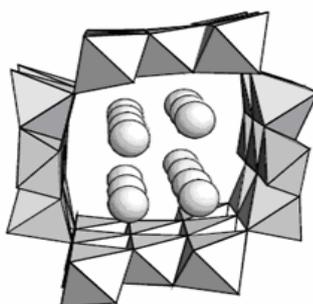


Figura 8: Ilustração da estrutura da todorokita tendo arranjo 3x3
Fonte: (RZIHA, 1997).

3.2.8 Woodruffita (3x4)

De fórmula geral $Zn^{2+}_{x/2}(Mn^{4+}_{1-x} Mn^{3+}_x)O_2 \cdot y H_2O$, $x \sim 0.4$ e $y \sim 0.7$, woodruffita é um mineral de manganês com uma estrutura consistindo de triplas e quádruplas cadeias compartilhando vértices de octaedros $Mn^{4+,3+}-O$ que se ligam para formar largos túneis com seções transversais e forma retangular que medem 3 e 4 octaedros por lado (6,9 x 9,2 Å), os túneis estão preenchidos parcialmente por cátions de Zn e moléculas de água (Figura 9).

Usando a técnica do refinamento de Rietveld, woodruffita tem sistema cristalino monoclinico, com grupo espacial C2/m; mesmas características da estrutura RUB-7 (2x4) e distâncias octaédricas Mn-O similares as estruturas relatadas para todorokita e romanechita; parâmetros de cela unitária: $a = 24,625(1)$ Å, $b = 2,8355(1)$ Å, $c = 9,5381(5)$ Å e $\beta = 94,104^\circ$.

É importante ressaltar que woodruffita é a primeira estrutura construída de cadeias triplas e quádruplas, oferecendo um protótipo para uma nova classe de materiais de peneira molecular com aumento da capacidade em catálise e agente seletivo de troca-iônica (POST et al., 2003).

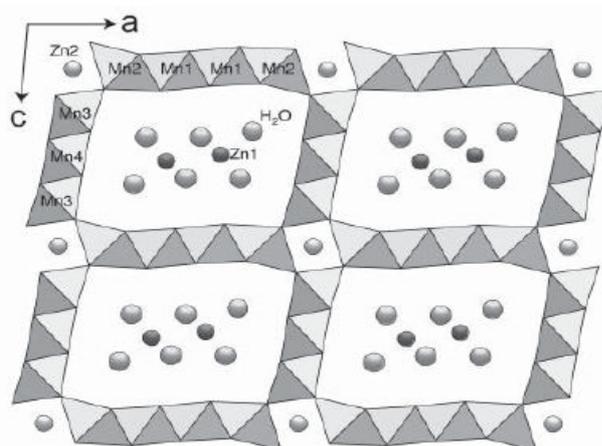


Figura 9. Estrutura idealizada de woodruffita.
Fonte: (POST et al., 2003).

3.3 ESTRUTURAS EM CAMADAS

3.3.1 Chalcophanita

Chalcophanita cristaliza no sistema triclinico com $a = 7,54 \text{ \AA}$, $b = 7,54 \text{ \AA}$ e $c = 8,22 \text{ \AA}$, $\beta = 117,2^\circ$, $\gamma = 120^\circ$, grupo espacial P1. Sua estrutura consiste de uma seqüência de folhas octaédricas MnO_6 ligadas pelas arestas, tais folhas se alternam com camadas de Zn e moléculas de água (Figura 10a). Um de cada sete espaços na camada de manganês está vazio, e os cátions de Zn estão acima e abaixo dos vazios. As moléculas de água formam um empacotamento fechado hexagonal na camada, sendo que de cada sete moléculas uma está ausente (Figura 10b). Minerais recentemente foram descritos com a mesma estrutura que chalcophanita, mas com Mg e Ni substituindo os cátions de Zn. (POST, 1999).

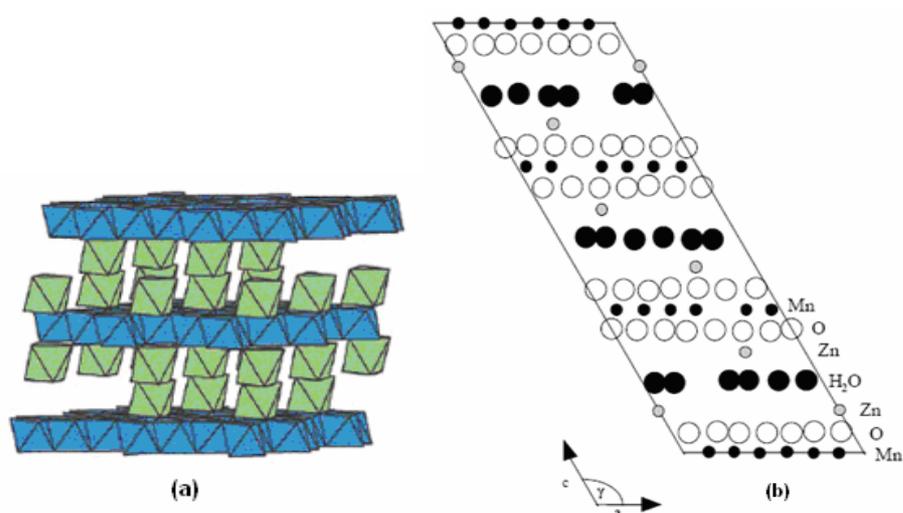


Figura 10: Representação da estrutura de chalcophanita
Fonte: (POST, 1999 (a) e RZIHA, 1997 (b)).

3.3.2 Lithiophorita

Óxidos-hidróxidos de manganês, a lithiophorita contém pequenas quantidades de Li e tem sido conhecida desde o ano de 1870 como lithiophorita, mas por muitos anos ela foi agrupada como uma variedade de óxidos de manganês não diferenciados, referidos coletivamente como “chumaço” ou “psilomelano”. Em 1932, Ramsdell², 1994 (apud POST; APPLEMAN, 1994) mostrou que a lithiophorita era um distinto mineral, e hoje ela é conhecida com larga ocorrência em solos, crostas de Mn em pisos oceânicos, e em zonas de intemperismo em depósitos de minérios de Mn. Lithiophorita é tipicamente encontrada como uma massa fina granular de cristais euhedral relativamente largos (acima de alguns centímetros de diâmetro) (POST; APPLEMAN, 1994). Sua estrutura consiste de um empilhamento de folhas octaédricas de MnO₆ alternando com folhas octaédricas de (Al, Li)(OH)₆ no qual um terço do espaço octaédrico é vago (Figura 11). Na fórmula ideal – LiAl₂[Mn⁴⁺₂Mn³⁺]₂O₆(OH)₆, cátions de lítio preenchem os espaços vazios na camada de Al, e o balanço da carga é mantido pela substituição de um mesmo número de cátions Mn³⁺ por Mn⁴⁺. As camadas deste mineral estão ligadas por pontes de hidrogênio das hidroxilas na camada Al/Li e átomos de oxigênio na folha de Mn (POST, 1999). A estrutura de lithiophorita também pode acomodar significativas substituições de elementos de transição tais como Zn, Co, Cu e Ni (POST; APPLEMAN, 1994).

Extensivas análises de espectroscopia de absorção de Raios-X sugerem que Ni e Cu se concentram na folha Al-OH e Co na camada de Mn. Materiais conhecidos como asbolanos são importantes componentes de certos depósitos de minérios de Mn e são apreciados pela sua estrutura cristalina que é semelhante à lithiophorita, mas com Al substituído por cátions de elementos de transição (POST, 1999).

² Post, J. E.; Appleman, D. E.; Crystal structure refinement of lithiophorite, *Amer. Mineral*, v. 79, p. 370 – 374, 1994.

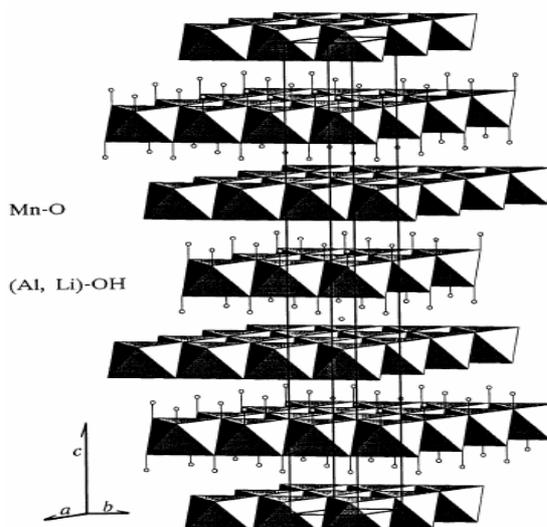


Figura 11: Estrutura cristalina de Lithiophorita
Fonte: (POST; APPLEMAN, 1994).

3.3.3 Birnessita e buserita

Birnessita e buserita são os dois mais importantes óxidos de manganês com estrutura em camada. Ambos consistem de folhas octaédricas de MnO_6 compartilhadas pelas arestas e cátions hidratados trocáveis entre essas folhas. A diferença entre esses minerais em folha está na região interlamelar. Birnessita tem apenas monocamadas de hidratação com uma distância interlamelar de 7 Å enquanto buserita tem duplas camadas de hidratação com uma distância interlamelar de 10 Å (Figura 12). As extras camadas de água em buserita são perdidas sob secagem e aquecimento se transformando na estrutura birnessita. Com um excesso de aquecimento, a estrutura de birnessita sofre desidratação a 100 °C e colapso da estrutura. O estado de oxidação do manganês varia de +4, +3 e +2 com média de 3.5 a 3.9 (CHING et al., 1997; FENG; KANO; OOI, 1999a; POST 1999; RENUKA; RAMAMURTHY, 2000; RZIHA, 1997; SUIB; CAI, 2001; SUN et al., 2002a).

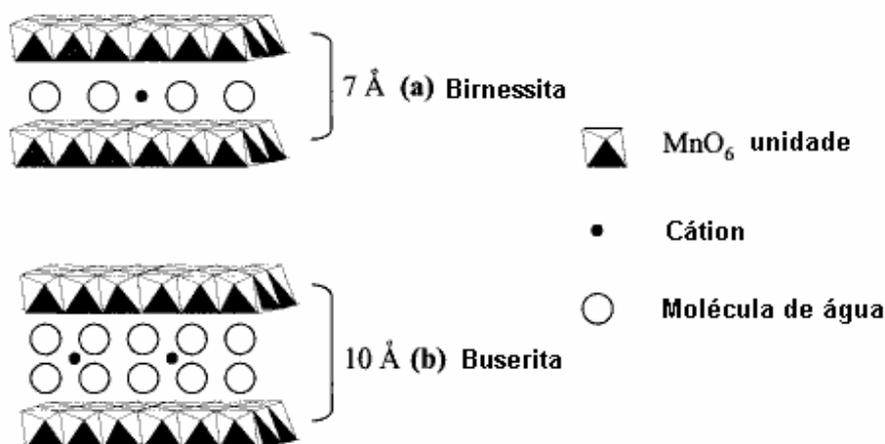


Figura 12: Representação estrutural das estruturas lamelares (a) birnessita e (b) buserita.

Fonte: (Shen, 2006)

3.3.4 Vernadita

Vernadita é uma fase natural de óxido de manganês pobremente cristalina caracterizada por padrões de raios-X com picos largos a 2,46; 1,42; e raramente a 2,2 Å. Vernadita parece ser análoga à fase sintética δ -MnO₂. Análises químicas de amostras de vernadita comumente mostram menor quantidade de K, Ca, Ba e Fe e 15 – 25% de peso de água. A estrutura cristalina de vernadita não é conhecida, entretanto já tem sido proposto que vernadita é uma variedade de birnessita com um empilhamento desordenado das camadas na direção (103, 104), contabilizado desse modo pela ausência de uma reflexão basal na difração de raios-X. A ausência de uma reflexão basal também pode ser o resultado de cristalitos individuais de vernadita que são placas extremamente finas, talvez menos do que 100 Å de espessura, tal que não há reflexões de difração na direção de empilhamento. Vernadita é encontrada em zonas oxidadas de depósitos de minério de Mn e deve ter uma predominância maior em nódulos oceânicos de Mn (POST, 1999).

3.4 OUTROS ÓXIDOS-HIDRÓXIDOS DE Mn

3.4.1 Groutita

Groutita não é um mineral comum, mas algumas vezes está intimamente misturado com pirolusita, para o qual provavelmente está se alterando (POST, 1999).

3.4.2 Feitknechita e pirocroita

Feitknechita é isotípica de pirocroita. Formadas por unidades octaédricas $Mn^{2+}O_3(OH)_3$ e $Mn^{2+}(OH)_6$ compartilhadas pelas arestas, a diferença entre essas estruturas é que o espaçamento d de pirocroita é suavemente mais largo do que na feitknechita com ausência de cátions entre as camadas (Figura 13) (POST, 1999).

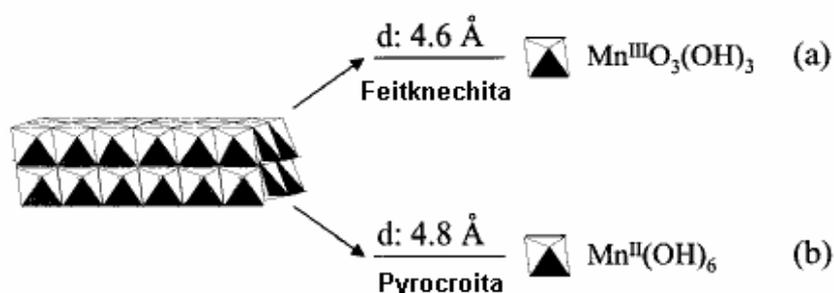


Figura 13: Representação estrutural das estruturas lamelares (a) feitknechita e pirocroita (b).
 Fonte: (Shen, 2006)

3.4.3 Hausmanita, Bixbyita e Manganosita

Hausmanita ($Mn^{2+}Mn^{3+}_2O_4$) tem uma estrutura em espinélio com Mn^{2+} preenchendo os espaços tetraédricos e Mn^{3+} os espaços octaédricos. Hausmanita e bixbyita $[(Mn, Fe)_2]$ tipicamente são encontrados em depósitos hidrotermais ou metamórficos. A quantidade de Fe que pode ser acomodada na estrutura bixbyita é uma função da temperatura, e dessa forma este mineral é um importante

geotermômetro em depósitos de minério de Mn. Manganosita (MnO) é isoestrutural da halita. Ambos minerais são relativamente raros, tipicamente ocorrendo em veios hidrotermais de baixa temperatura em depósitos ricos de Mn (POST, 1999)

3.5 SÍNTESE DOS OXIDOS DE MANGANÊS EM CAMADA E TUNEL - REVISÃO

A seguir é apresentada uma breve descrição e citação de alguns métodos reportados na literatura para síntese de óxidos de manganês em camada e túnel.

3.5.1 Síntese de estrutura tipo birnessita

Estruturas de óxidos de manganês tipo birnessita são mais comuns com cátions alcalinos e alcalinos terrosos interlamelares e podem ser preparados de acordo com o processo redox de precipitação de Giovanoli³⁴, 1970 (apud FENG; KANO; OOI, 1999a). Segundo os autores o método ocorre através de duas etapas: na primeira, uma solução de NaOH de concentração conhecida é adicionada numa solução MnX (X⁻ = Cl⁻, NO₃⁻, etc.) para produzir um precipitado Mn(OH)₂. Na segunda, o precipitado é bombeado com oxigênio ou ar na solução enquanto resfria com vigorosa agitação para oxidar Mn²⁺[Mn(OH)₂] para Mn⁴⁺ e Mn³⁺ (formação de birnessita). A oxidação acompanha a inserção de cátions Na⁺ ou H₂O entre as camadas da estrutura birnessita (Figura 14). Outros cátions interlamelares além de Na⁺ podem ser inseridos no espaço interlamelar através de soluções MOH (M = Li, K, Rb ou Cs) ao invés da solução NaOH.

³ GIOVANOLLI, R.; STAHLI, E.; FEITKNECHT, W.; Über oxidhydroxide des vierwertigen mangans mit schichtengitter: 1. Mitteilung. natriummangan (II, III) manganat (IV), *Helv. Chim. Acta*, v. 53, p. 209 - 220, 1970a.

⁴ GIOVANOLLI, R.; STAHLI, E.; FEITKNECHT, W.; Über oxidhydroxide des vierwertigen mangans mit schichtengitter: 2. Mitteilung: mangan (III)-manganat (IV), *Helv. Chim. Acta*, v. 53, p. 453-464, 1970b.

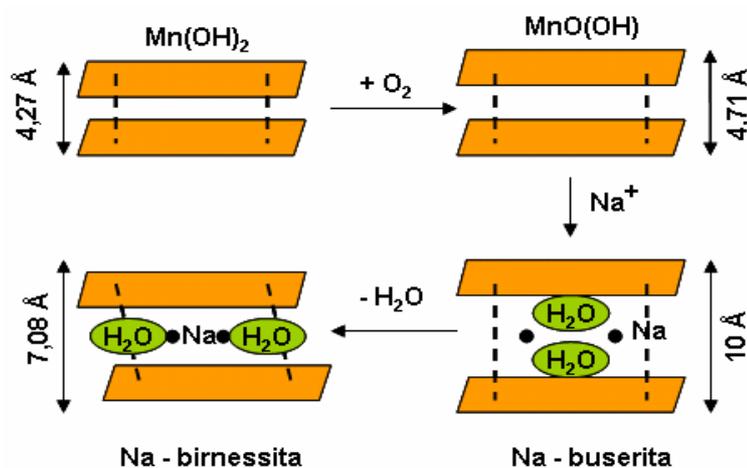
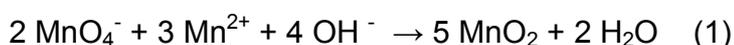


Figura 14: ilustração do caminho sintético de Na-birnessita
 Fonte: (LE GOFF et al., 1995)

De acordo com Suib et al. (1993), a reação do processo de redução pode ser representada conforme a equação 1, neste tipo de síntese o autor ressaltava a importância da razão molar $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ como fator essencial na obtenção dos óxidos de manganês em camada, não devendo ser menor que 0,67.



Outros métodos de preparação de Na-birnessita também são descritos; Nicolas – Tolentino et al. (1999) prepararam a estrutura lamelar através da redução de MnO_4^- por Mn^{2+} em condições básicas na presença de Mg^{2+} (MgSO_4) cuja função é aumentar a estabilidade termal do óxido resultante além de facilitar a oxidação de hidróxido de manganês. E um pH final em torno de 7 para a obtenção do produto com boa cristalinidade. Luo et al. (1998) citaram em seu trabalho a síntese de birnessita pelo processo de precipitação com redução de MnO_4^- por Mn^{2+} , utilizando-se de acetato de manganês ou sulfato de manganês na reação com KMnO_4 , sendo que acetato de manganês foi utilizado para estudo dos efeitos de temperatura, basicidade, razão $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ e sulfato de manganês para o estudo do processo de cristalização. O método de Stähli,⁵ 1968 (apud FENG et al., 2004b) que também é preparado por precipitação em meio alcalino de birnessita, ocorre através de uma solução fria (< 5 °C) de NaOH

⁵ STÄHLI, E. "Über manganate (IV) mit schichten-struktur (PhD Thesis) University of Bern, Switzerland, 1968.

adicionada para uma solução de MnCl_2 com bombeamento de oxigênio na solução, com pH do produto final devendo ficar abaixo de 9.

Ma⁶, 1999 (apud GAO et al., 2001) descreveram o método da redução para obtenção de birnessita, mas com cátions K^+ interlamelares usando álcool na redução de MnO_4^- . Duas soluções foram preparadas, a primeira contendo KOH + etanol e a segunda apenas KMnO_4 . Após a mistura das soluções ocorre a formação de um gel que é agitado e deixado sob repouso por 4 dias. Na lavagem final o autor aconselha o pH da solução final abaixo de 9 para a obtenção de birnessita com alto grau de cristalinidade.

Outro método de síntese de birnessita para preparação de K-birnessita é o sol-gel. Neste método ocorre redução de MnO_4^- por agentes oxidantes como açúcares e poliols (BACH et al., 1991; CHING et al., 1997, HONG et al., 2003; JOTHIRAMALINGAM; VISWANATHAN; VARADARAJAN, 2006; PRIETO; DEL ARCO; RIVES, 2003; SUIB et al., 1995). Entre os vários estudos envolvendo este método podem-se destacar três. Bach et al. (1990) que investigaram a variação de AMnO_4 [A = Li, Na, K, NH_4 , $\text{N}(\text{CH}_3)_4$] na reação com ácido maleico e obtiveram várias fases além de birnessita. Ramalingam, Kamatachi e Sumod (2006) que estudaram a influência do agente redutor na cristalização de birnessita, partindo-se da reação do KMnO_4 com seis carboidratos (dextrose, amido, frutose, galactose, maltose e lactose) e três fenóis dihidricos (catecol, resorcinol e quinol). E Ching et al. (1997) que estudaram a obtenção de birnessita através da reação de KMnO_4 e glicose. Segundo os autores, a gelatinização (redução do MnO_4^-) da solução logo após a reação é provocada pela hidrólise do metal alcóxido através da reação entre íons MnO_4^- e o açúcar. A matriz gel é comumente o óxido de manganês que está *cross-linked* (Figura 15), ou seja, ligado por uma “malha” ou “rede” de fragmentos de açúcar parcialmente oxidados. Após a obtenção do gel, birnessita é sintetizada pela secagem e calcinação deste gel.

⁶ MA, Y.; LUO, J.; SUIB, S. L.; Syntheses of birnessites using alcohols as reducing reagents: effects of synthesis parameters on the formation of birnessites, *Chem. Mater.*, v. 11, p. 1972-1979, 1999.

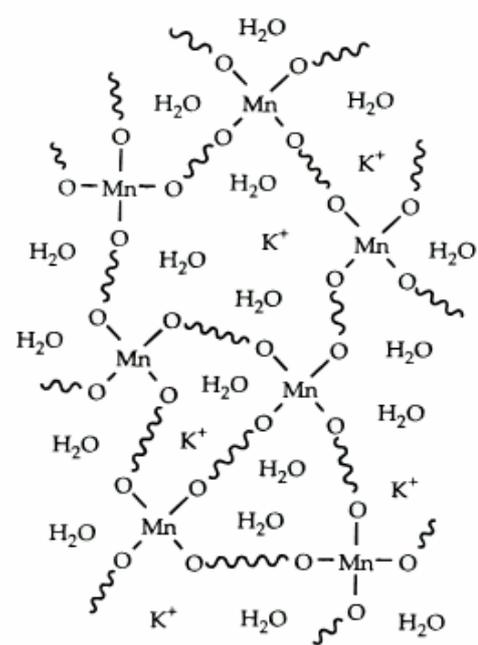


Figura 15: Ilustração do cross-linking para o gel de óxidos de manganês
Fonte: (Ching et al., 1997).

3.5.2 Síntese de estrutura tipo hollandita

Entre as sínteses mais comuns na preparação de materiais tipo K - hollandita pode-se reportar: o método refluxo (CHEN, 2002 et al.; DEGUZMAN et al., 1994; FENG, 1999b), método do estado sólido com alta temperatura-alta pressão (HARTMAN et al., 1998; KESSON, 1983; RINGWOOD et al., 1979) e o método sol-gel (HONG et al., 2003; LIU et al., 2004; SUGANTHA et al.; 2003). Outros cátions metálicos podem ser introduzidos no túnel por troca iônica (DYER et al., 2000; XIA et al., 1999;) ou por inserção na estrutura durante a síntese (CHEN et al., 2002; DEGUZMAN et al., 1994).

3.5.3 Síntese de estrutura em túnel tipo todorokita

Devido ao baixo conteúdo e a dificuldade na separação e identificação de todorokitas naturais, a síntese deste óxido de manganês se torna um importante meio no estudo de sua estrutura, origem e relação de transformação com outros minerais de manganês. Um dos métodos bem comuns de síntese é o de Golden⁷, 1986 (apud CHING; KRUKOWSKA; SUIB, 1999) que originalmente desenvolveram o esquema ilustrado na figura 16, sendo que de acordo Liu et al. (2005), Na-birnessita é a chave precursora na síntese de todorokita, já que ela afeta diretamente a cristalinidade, tamanho de partícula e porosidade da todorokita sintetizada. Na-birnessita é preparada pela oxidação de $Mn(OH)_2$ com O_2 em meio alcalino, posteriormente a estrutura lamelar é induzida à formação de buserita (Mg-buserita) através da troca catiônica com um sal de magnésio (normalmente $MgCl_2$) e então todorokita é obtida por transformação hidrotermal de Mg-buserita a 155 °C. Shen, Zenger e Suib (1993) e Shen, Suib e O'Young (1994) prepararam Mg - birnessita pela oxidação de $Mn(OH)_2$ com $Mg(MnO_4)_2$ em meio alcalino, subsequentemente obtiveram todorokita por transformação hidrotermal de Mg-buserita na faixa de temperatura de 155 -170 °C por 10 - 40 h. Outros diferentes métodos de síntese de birnessita para obtenção de todorokita são citados na literatura (CHING; KRUKOWSKA; SUIB, 1999; LUO; ZHANG; HUANG, 1999;), assim como também a síntese desta estrutura com variação de temperatura (VILENO MA; ZHOU, 1998; VILENO; ZHOU; ZHANG, 1999).

Outros cátions metálicos também podem ser introduzidos no túnel de todorokita por troca iônica (FENG et al., 1995a) ou por inserção na estrutura durante a síntese (CHING; KRUKOWSKA; SUIB, 1999), considerando-se o raio iônico e carga dos cátions a serem trocados.

⁷ GOLDEN, D. C.; CHEN, C. C.; DIXON, J. B; Synthesis of todorokite, *.Science*, v. 231, p 717-719, 1986.

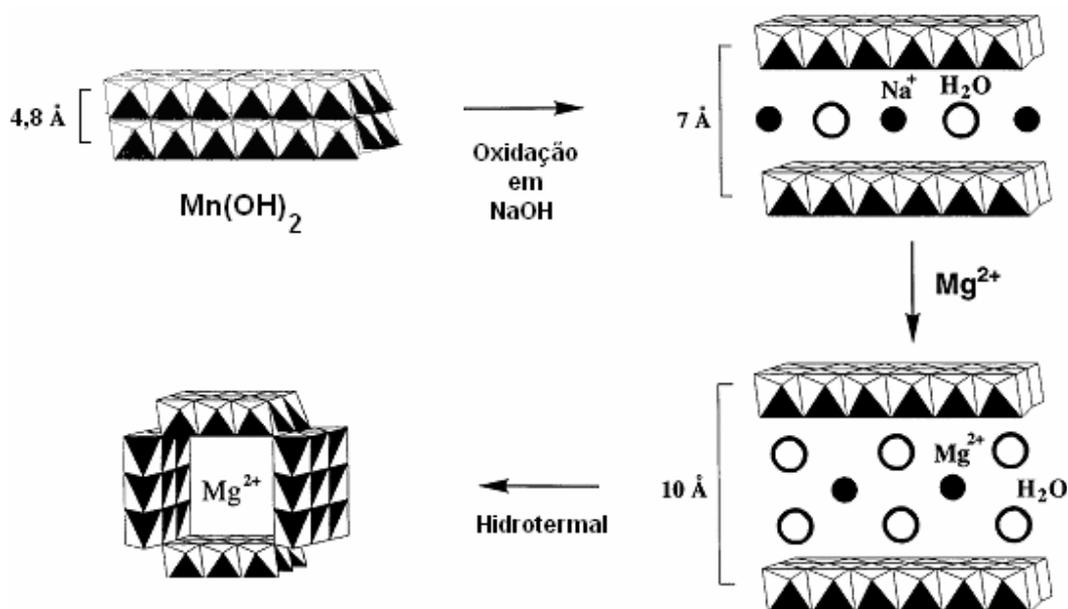


Figura 16: Esquema de síntese de Mg – todorokita.
Fonte: (CHING; KRUKOWSKA; SUIB, 1999)

3.5.4 Síntese de estrutura em túnel tipo manganita

Várias rotas de obtenção de manganita, entre as quais podem ser citadas: a de Giovanoli e Luenberger⁸, 1969 (apud KOHLER; ARMBRUSTER, KIBOWITZKY, 1997), constituindo-se uma das pioneiras, cuja síntese se dá pela oxidação de Mn^{2+} (MnSO_4) com 30% de H_2O_2 e precipitação forçada pela presença de 0,2 NH_3 . Sharma e Whittinglam (2001) relatam um método hidrotermal com KMnO_4 e hidróxido de tetrametil amônio como reagentes a 170°C por 4 dias. Sun et al. (2002b) citam a obtenção de γ - MnOOH através do surfactante catiônico brometo de cetiltrimetilamônio CTAB (Cetyltrimethylammonium Bromide) a 120°C por 72 h em autoclave. Sun et al. (2006) descrevem outro procedimento, utilizando-se do reagente brometo de cetiltrimetilamônio com MnSO_4 e adição de etilamina posteriormente. Outro interessante método e bem mais acessível é relatado por Zhang et al. (2004) através da reação entre KMnO_4 e etanol sob tratamento hidrotermal com variação de temperatura e tempo de reação.

⁸GIOVANOLI, R.; LEUENBERGER, U.; Über die Oxydation von Manganoxidhydroxid, *Helv. Chim. Acta*, v. 52, p. 2333-2347, 1969.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 – REAGENTES UTILIZADOS

- Cloreto de Bário bi hidratado – $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – Merck - PA
- Cloreto de Manganês tetra hidratado – $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - Synth – PA
- Cloreto de Magnésio hexa hidratado – $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - Synth – PA
- Etanol 95% - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ - Merck
- Hidróxido de Sódio - NaOH - Synth - PA
- Hidróxido de Potássio – KOH - Merck PA
- Permanganato de Potássio - KMnO_4 - Synth - PA
- Sacarose - $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ - Merck
- Sulfato de Magnésio – $\text{Mg}(\text{SO}_4) \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ - Synth -PA
- Sulfato de Manganês Hidratado – $\text{Mn}(\text{SO}_4) \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ - Synth - PA

4.2 – PROCEDIMENTOS PARA A OBTENÇÃO DAS DIFERENTES MATRIZES DE ÓXIDOS DE MANGANÊS

4.2.1 Síntese de Na-birnessita

Na presente síntese da matriz lamelar Na-birnessita, com baixo (NaB1) e alto grau de cristalinidade (NaB2), seguiu-se o método descrito por Nicolas-Tolentino et al. (1999) com modificação do método de Giovanoli. Para a síntese, duas soluções foram preparadas. Na solução A, dissolveu-se 1,58 g (10 mmol) de KMnO_4 em 100 mL de solução NaOH 4 M. E na solução B dissolveu-se 5,64g de $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e 2,464 g (1 mmol) de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ em 150 mL de água deionizada.

A solução B foi adicionada gota a gota à solução A por aproximadamente 10 minutos e mantida por 1 h sob agitação vigorosa. Segundo Nicolas-Tolentino et al. (1999) se a solução com presença de MnCl_2 for adicionada a uma taxa muito rápida, ocorre a formação de um precipitado bem escuro que após o tempo de envelhecimento produz algumas impurezas além da fase birnessita. Posteriormente, a suspensão foi deixada sob repouso por 4 dias. Nicolas-Tolentino et al. (1999) sugerem um pH ideal de 7 para a obtenção de birnessita com boa cristalinidade. No entanto, como se desejou

um produto com baixo grau de cristalinidade, o produto foi filtrado e lavado com água deionizada até atingir pH igual a 9,8.

4.2.2 Tratamento hidrotermal de Na-birnessita

Para a obtenção de Na-birnessita com alto grau de cristalinidade, adotou-se o método de Liu e Ooi (2003). 2,5 g da amostra lamelar obtida anteriormente, foram colocadas em 25 mL de uma solução NaOH 4 M em autoclave a 150 °C por 10 dias. O produto final foi lavado e secado a 70 °C durante a noite.

4.2.3 Síntese de Mg-buserita e Mg-todorokita

Mg-buserita e Mg-todorokita foram sintetizadas de acordo com Golden, Chen e Dixon⁹, 1986 (apud CHING; KRUKOWSKA; SUIB, 1999). Para obtenção de Mg-buserita, 10 g de Na-birnessita ainda úmida obtida no item 4.2.1 com pH = 9.8, foram deixados sob agitação em 100 mL de MgCl₂.6H₂O 1 M, a temperatura ambiente por um dia. A suspensão foi filtrada, lavada com água deionizada e secada a 70 °C durante a noite. Posteriormente, 3,5 g de Mg-buserita foram colocados em autoclave a 160 °C por 2 dias (tratamento hidrotermal) para síntese de Mg-todorokita.

4.2.4 Síntese de Ba- Mg-todorokita

Na obtenção de Ba-Mg-todorokita, baseou-se no método de Feng et al (1995a). 2,0 g do produto obtido no item 4.2.3 (Mg-todorokita) foram colocados em solução de BaCl₂ 1 M por um dia para troca iônica. A suspensão foi filtrada, lavada com água deionizada e secada a 70 °C durante a noite.

4.2.5 Síntese da matriz lamelar K-birnessita via método da redução

Dentre os métodos de redução já citados no item 3.5.1, adotou-se o método da redução de MnO₄⁻ por álcool proposto por Ma, Luo e Suib¹⁰, 1999 (apud GAO et al.,

⁹ GOLDEN, D. C.; CHEN, C. C.; DIXON, J. B; Synthesis of todorokite, *Science*, v. 231, p 717-719, 1986.

¹⁰ MA, Y.; LUO, J.; SUIB, S. L.; Syntheses of birnessites using alcohols as reducing reagents: effects of synthesis parameters on the formation of birnessites, *Chem. Mater*, v. 11, p. 1972-1979, 1999.

2001) para preparação de K-birnessita. Duas soluções foram preparadas, solução 1 e 2. Na solução 1 adicionou-se 9,48 g KMnO_4 em 200 mL de água deionizada, enquanto na solução 2 misturou-se 33,6 g de KOH (0,6 mmol) a 92 mL de etanol completando-se um volume de 200 mL com água deionizada. A solução 1 foi adicionada a 2 e deixada sob agitação por uma hora para formação do gel. Posteriormente, o gel obtido foi deixado por 48 h a 80 °C. O produto final foi então lavado com água deionizada até atingir um pH abaixo de 9 e secado a 70 °C por 24 h.

4.2.6 Síntese de K-hollandita (criptomelana) por tratamento termal

K-hollandita foi obtida a partir do tratamento termal a 650 °C durante 2 h de 2,0 g do produto lamelar K-birnessita obtido anteriormente (item 4.2.5), baseando-se em informações da literatura (CHING et al., 1997), reforçada por dados de TG/DTA obtidos do produto lamelar.

4.2.7 Síntese de K-birnessita pelo método sol –gel

A síntese de K-birnessita via sol-gel foi proposta de acordo com o estudo de Ching et al. (1997), com variação do agente redutor que na ocasião escolheu-se a sacarose ao invés de glicose, mesmo sabendo que sacarose em solução sofre hidrólise produzindo glicose e frutose. A Figura 17 ilustra esquematicamente as etapas de síntese. 50 mL da solução de KMnO_4 0,38 M foram adicionados para uma solução de sacarose 1,4 M, resultando em uma rápida reação exotérmica com formação de um gel marrom no intervalo de 45 segundos. O gel obtido foi deixado por 2 horas e neste intervalo de tempo, água foi drenada periodicamente por 20 minutos, visto que o gel sofre sineresis. O gel foi deixado em estufa a 110 °C por 24 h para obtenção de um xerogel marrom. A calcinação deste xerogel por 2h a 400 °C produziu um material cinza-preto que foi lavado e secado a 70 °C durante a noite.

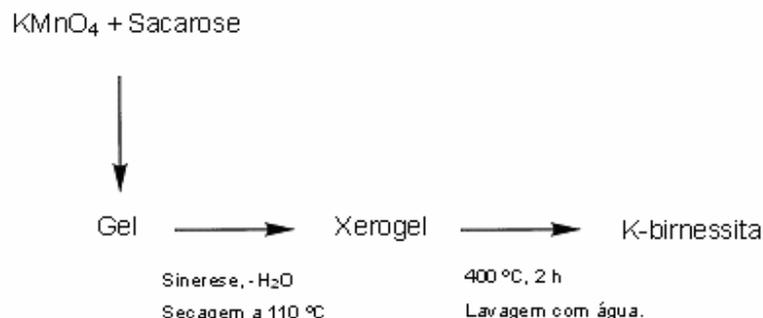


Figura 17: Diagrama esquemático mostrando a síntese sol-gel de k-birnessita.
Fonte: (Suib et al., 1995).

4.2.8 Síntese de manganita γ -MnOOH

Segundo Suib et al. (2005), óxidos de manganês com estrutura em túnel pequeno tipo pirolusita pode ser obtido via tratamento hidrotermal de Na-birnessita com espaçamento lamelar de 5,5 Å num pH = 1. De acordo com o autor, quando a estrutura lamelar é tratada hidrotermalmente, unidades octaédricas MnO₆ de suas camadas começam a sofrer um colapso e enquadramento das moléculas de água dentro das camadas para formar a estrutura em túnel. Dessa forma, quando é aplicado um tratamento hidrotermal com pH extremamente ácido na estrutura lamelar, ocorre um enfraquecimento das ligações Na⁺ e H₂O causado por íons H⁺, além da oxidação total ou parcial de Mn³⁺ para Mn⁴⁺. Como resultado, uma estrutura é formada principalmente por Mn⁴⁺ com poucos cátions necessários entre as camadas para balanceamento de carga durante a formação do óxido de manganês em túnel.

A síntese de manganita se baseou no estudo de Suib et al. (2005), variando-se o método (sol-gel), o cátion interlamelar (K⁺), o espaçamento interlamelar (7 Å) de birnessita (obtida no item 4.2.8), a temperatura (160 °C) do tratamento hidrotermal e a acidez (pH= 4,5), mantendo-se apenas o tempo de tratamento (48 h) e a massa do produto lamelar 0,5 g. O pH = 4,5 foi aplicado com o intuito de evitar a oxidação de Mn³⁺ para Mn⁴⁺ e formação de pirolusita.

4.3 – MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

4.3.1 Difractometria de Raios-X

Os difratogramas de raios-X foram obtidos num difratômetro da Philips (PW 3710) com um anodo de cobre ($Cu\alpha_1 = 1,54060\text{Å}$), com monocromador e gerador de tensão e corrente ajustados para 45 KV, 40 mA, respectivamente. Os registros foram obtidos no intervalo de 5° a 65° com leituras de 2θ para as amostras totais pulverizadas. As identificações dos minerais foram feitas com auxílio dos softwares X'pert e PDF (com banco de dados do ICDD - International Center for Diffraction Data) e para a determinação dos parâmetros de cela unitária foi utilizado o método de Rietveld através do programa Fullprof.

4.3.2 Espectrometria de absorção no infravermelho

Os espectros de infravermelho foram obtidos utilizando-se pastilhas prensadas a vácuo contendo 0,200 g de KBr e 0,0013 g de amostra pulverizada e um espectrômetro de absorção molecular na região IV com transformada de Fourier, Perkin Elmer modelo FT-IR1760 X.

4.3.3 Análises termogravimétricas (TG) e termodiferencial (DTA)

As curvas de TG e DTA foram obtidas eum um termoanalisador Stanton Redcroft que tem um forno cilíndrico vertical, com conversor digital acoplado a um microcomputador. As análises foram feitas em um cadinho de platina, com aquecimento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$, temperatura inicial e final variando de 20°C a 1100°C , respectivamente.

4.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para a obtenção das fotomicrografias das amostras utilizou-se um microscópio da marca LEO-Zeiss, 430 Vp. As amostras foram preparadas em lâminas orientadas a 25°C e metalizadas com ouro.

4.3.5 Determinação de área superficial específica

As análises da área superficial específica, diâmetro médio e volume total de poros foram realizadas em um analisador de adsorção gasosa da marca QUANTACHROME, modelo NOVA 1200. As determinações de área superficial específicas foram obtidas através das isotermas de adsorção com N₂, utilizando o método BET (Brunauer-Emmet-Teller). As medidas de diâmetro médio e volume total de poros serão realizados a partir das isotermas de dessorção com N₂ à 77K, de acordo com o método BJH (Barret-Joyner-Halenda).

4.3.6 Espectrometria de emissão ótica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES)

Para as análises dos elementos no ICP OES, as amostras líquidas foram introduzidas em uma câmara de nebulização ciclônica para conversão das amostras em fino aerossol.

O ICP OES utilizado possuía configuração axial, equipado com uma rádio frequência de 40 MHz e detector de estado sólido tipo CCD que permite realizar medições na faixa de comprimento de onda de 167 nm a 785 nm. A entrada do sistema ótico e o policromador foram purgados com argônio para permitir a realização de leituras em comprimentos de ondas menores que 180 nm.

Na operação do ICP OES foi utilizado gás argônio com pureza mínima de 99,999% (AGA, Recife, Brasil) e nas condições descritas na tabela 2.

Tabela 2. Condições de operação do instrumento.

Parâmetros	
Potencia aplicada (kW)	1,4
Pressão do nebulizador (psi)	180
Fluxo de gás argônio (L min ⁻¹)	
Fluxo de Plasma	15
Fluxo de argônio auxiliar	1,5
Tempo de integração (s)	1
Fluxo da amostra (L min ⁻¹)	3

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ÓXIDOS DE MANGANÊS COM ESTRUTURA TIPO Na-BIRNESSITA

Na figura 18 são apresentados os difratogramas de raios-X das amostras de Na-birnessita sintetizadas pelo método de Nicolas-Tolentino *et al* (1999) (item 4.2.1), obtidas com variação de pH = 13,4; 11,8 e 9,8. A amostra sintetizada no pH = 9,8, apresentou uma melhor pureza em relação aquelas preparadas a alta basicidade, com base nos resultados de DRX. Os materiais preparados no pH 13,4 e 11,8 não foram completamente convertidos a fase lamelar como indicado pela presença de $Mn(OH)_2$ e outras fases não identificadas. $Mn(OH)_2$, que é um precursor na formação de materiais lamelares de manganês, desaparece com a diminuição do pH.

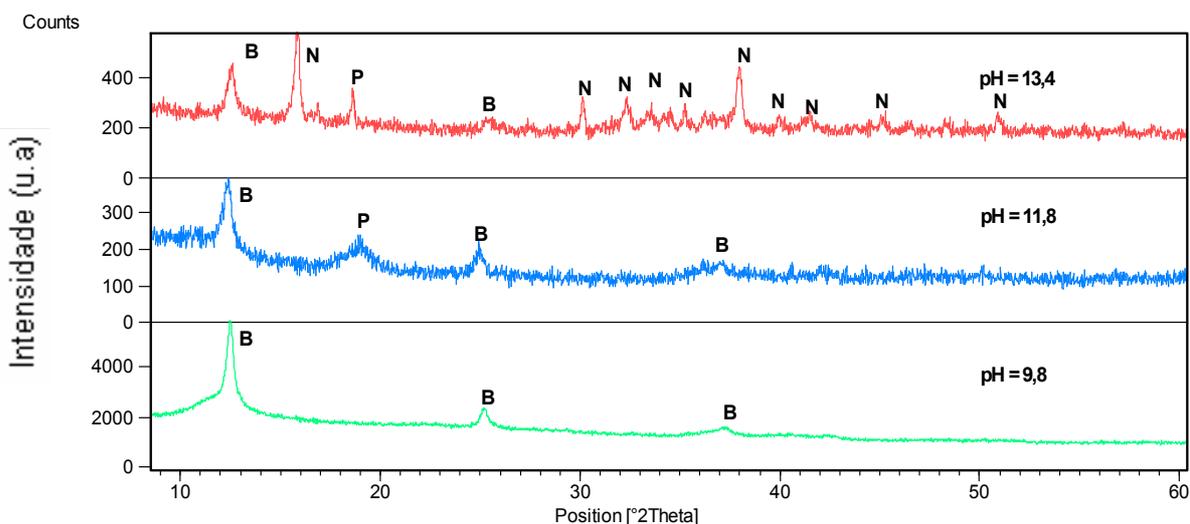


Figura 18: Difratograma de raios-X de Na-birnessita com variação de pH (Legenda: B-birnessita, P-pirocroita e N-outras fases de óxidos e hidróxidos de manganês não identificadas).

Fonte: Do autor

5.1.1 Caracterização do óxido de manganês tipo Na-birnessita

a) Difração de Raios-X

Comparando-se os difratogramas dos materiais NaB1 e NaB2, sintetizados nos item 4.2.1 e 4.2.2 (Figura 19), verifica-se que ambas as fases se formaram com estrutura monoclnica, com grupo espacial C2/m (DRITS *et al.*, 1998; POST; VEBLEN,

1990), bem comum a birnessita sintética. Os padrões de DRX das amostras obtidas antes e depois do tratamento hidrotérmal são mostrados nas figuras 19a e b. Os picos diagnósticos de birnessita estão presentes nas duas amostras, 7,19 e 3,59 Å para NaB1 e 7,11 e 3,57 Å para NaB2, respectivamente, sendo que o pico em torno de 7 Å dá o espaçamento basal entre as camadas. O pico a 4,7 Å em NaB2 (Figura 19b) revela a presença da fase intermediária de birnessita $Mn(OH)_2$.

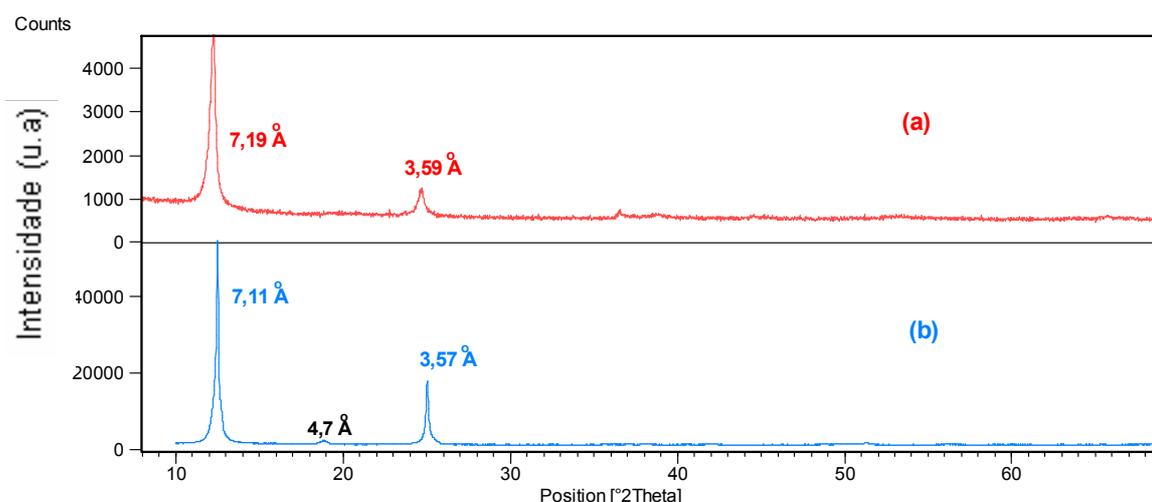


Figura 19: Difratograma de raios-X de Na-birnessita: (a) NaB-1 e (b) NaB-2.
Fonte: Do autor

Em relação à organização estrutural, observam-se algumas diferenças entre os produtos obtidos. A amostra NaB2 mostrou picos de menor largura à meia altura, bem mais definidos e com uma maior intensidade (Figura 19b), revelando assim uma maior definição e organização estrutural em relação à amostra NaB1, cujo alargamento dos picos (causado pelo desordenamento estrutural) e a baixa intensidade levaram a obtenção de um material com menor tamanho de partículas, indicando uma maior área superficial. Dados de área superficial BET determinada para as amostras confirmam uma maior área superficial, apesar de pequena, para amostra NaB1 – 40,37 g/m^2 em relação à NaB2 – 39,47 g/m^2 .

Na tabela 3 estão contidos os dados difratométricos das amostras assim como as fichas dos padrões de raios-X do PDF (Powder Diffraction File) das fases identificadas para efeito de comparação.

Tabela 3 - Dados de difração de raios-X da Na-birnessita (PDF), NaB1 e NaB2.

Na-birnessita (PDF 43-1456)			NaB2		NaB1			
h	k	l	d [Å]	I/I ₀	d [Å]	I/I ₀	d [Å]	I/I ₀
0	0	1	7,14400	100,0	7,11860	100,00	7,19406	100,00
0	0	2	3,57200	27,0	3,57137	64,83	3,59648	14,90
2	0	0	2,51900	14,0	2,52116	4,28	2,46089	3,16
1	1	0	2,48000	2,0	2,43196	5,30	2,31963	1,52
1	1	-1	2,42900	13,0	2,35214	3,80	2,03238	6,60
2	0	-2	2,32400	2,0	2,21772	2,26	1,71506	5,70
1	1	1	2,26500	2,0	2,14729	4,25		
2	0	1	2,22200	5,0	1,87023	2,88		
1	1	-2	2,15400	7,0	1,82039	4,40		
1	1	2	1,93780	1,0	1,78458	7,78		
2	0	2	1,86780	3,0	1,64125	2,84		
1	1	-3	1,82310	4,0				

Fonte: Elaborada pelo autor com base em dados da literatura

b) Comportamento térmico de NaB1 e NaB2

As figuras 20 e 21 apresentam as curvas da análise termogravimétrica (TG) e termodiferencial (DTA) das duas amostras (NaB1 e NaB2). Na figura 20, é dada a curva de análise termogravimétrica de NaB1, o qual se verifica uma perda de massa de 12,6 % com intervalo de temperatura aproximado de 30 a 200 °C. Neste mesmo intervalo, na curva de DTA é observada a presença de dois picos endotérmicos: o primeiro a 65 °C referente à perda de água na superfície e o segundo a 171 °C relacionado à perda de água interlamelar (PRIETO; ARCO; RIVES, 2003). A estrutura lamelar ainda é mantida a 650 °C, sugerindo uma boa estabilidade térmica de NaB1. O aparecimento de um pequeno pico endotérmico próximo a 715 °C, com perda de peso de 2% na curva de TG pode ser assinalado à reação de decomposição com perda de oxigênio e formação da fase amorfa Mn₂O₃ (CHITRAKAR et al., 2001; FRANGER et al., 2002), equação 2.

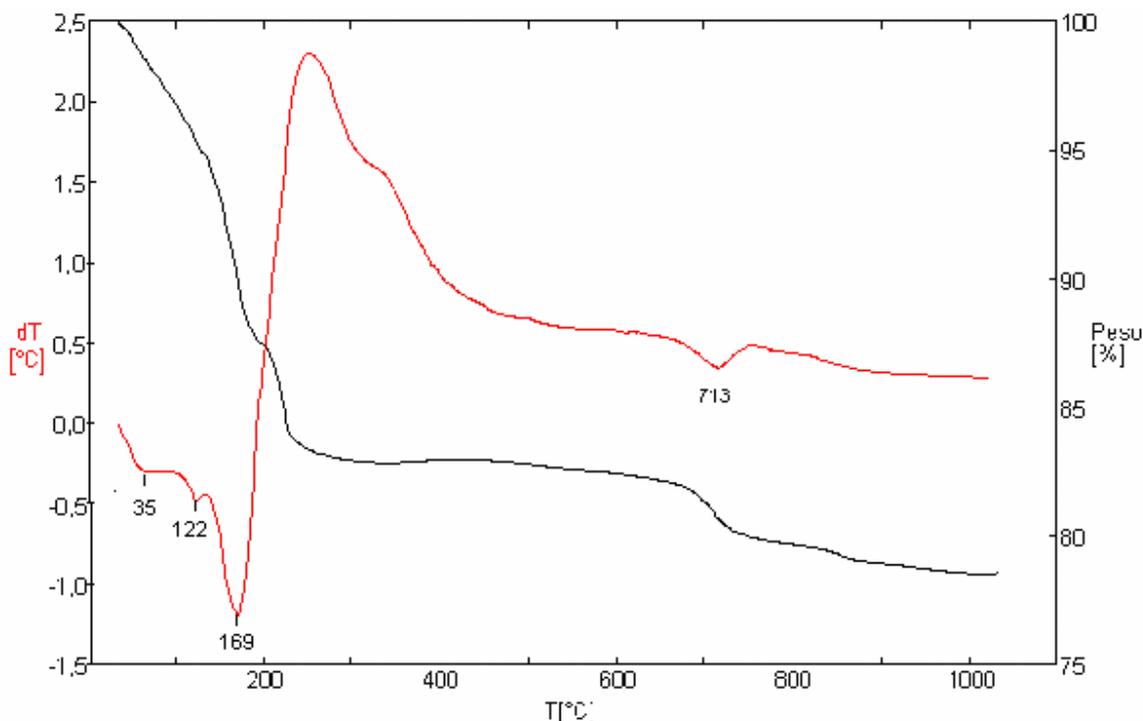
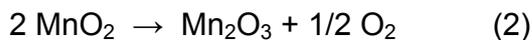


Figura 20: Curvas de ATD (-----) e TG (-----) de NAB-1 obtidas a 20 °C/min.
Fonte: Do autor

A estabilidade térmica da amostra NaB2 é mostrada na figura 21. Comparando-se com a NaB1, observam-se os mesmos picos iniciais referentes às perdas de água adsorvida e interlamelar próximo a 105 e 170 °C, respectivamente, com perda de peso (10%) bem menor na NaB1. Na amostra NaB1 (Figura 20), esses dois picos iniciais se apresentam um pouco mais largos em relação à NaB2 (Figura 21), comportamento que segundo Prieto et al. (2003) está relacionado a um maior conteúdo de água interlamelar na estrutura. Os dados de DRX das amostras NaB1 e NaB2 (Figura 19) reforçam esta sugestão com a distância interlamelar de NaB1 (7,19 Å) maior do que NaB2 (7,11 Å).

Diferentemente da NaB1, é observado um pico próximo a 400 °C que pode ser assinalado a redução de Mn^{4+} para Mn^{3+} com perda de gás oxigênio na amostra NaB2 de acordo com Feng et al. (1995b), referente à transição de fase da estrutura lamelar MnO_2 para Mn_2O_3 . O pico endotérmico relacionado à transformação de fase $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3$ aparece na amostra NaB2 a uma temperatura um pouco menor (630 °C) à

NaB1, com perda de peso em torno de 1,6% (CHITRAKAR et al., 2001; FRANGER et al., 2002).

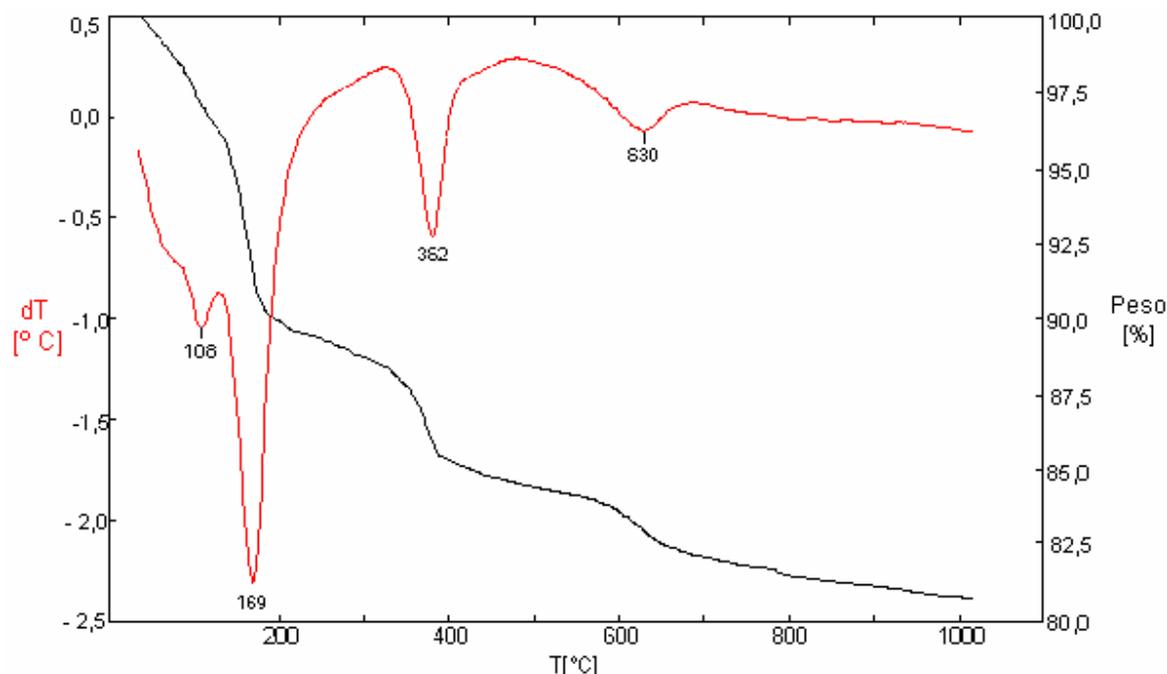


Figura 21: Curvas de ATD (---) e TG (----) de NAB-2 a 20 °C/min.
Fonte: Do autor

c) Espectrometria no Infravermelho

No espectro de infravermelho de NaB1 e NaB2 (Figura 22) as bandas a 3430 e 1642-1625 cm^{-1} podem ser assinaladas as vibrações de estiramento do grupo-OH de moléculas de água (interior das camadas) e água adsorvida, respectivamente (FENG; KANO; OOI, 1999A; YANG; WANG, 2001). As bandas na região de 450 a 800 cm^{-1} são das vibrações de estiramento MnO, sendo que a principal banda é registrada próximo a 525 cm^{-1} , com um “ombro” fino a 470 cm^{-1} e um fraco a 425 cm^{-1} referente ao estiramento Mn-O das camadas octaédricas na estrutura birnessita (PRIETO; ARCO; RIVES, 2003).

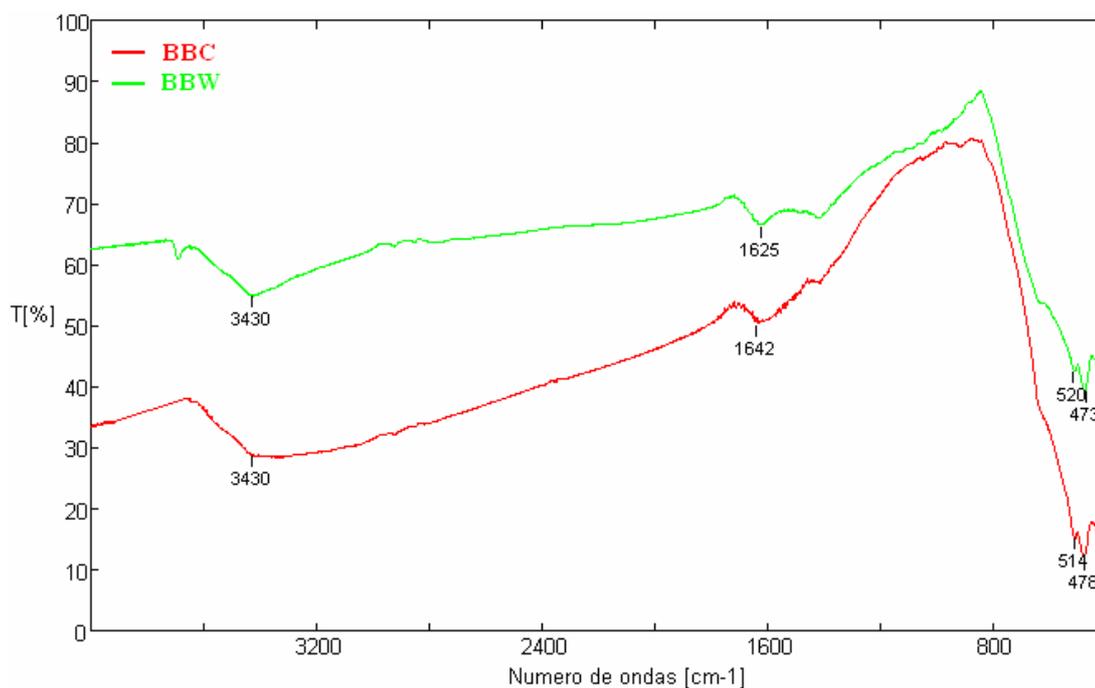


Figura 22: Espectro de IV das amostras NAB-1 e NAB-2 na região de 4000 – 400 cm^{-1} .

Fonte: Do autor

d) Microscopia Eletrônica de Varredura

Na figura 23 são mostradas as fotomicrografias de microscopia eletrônica de varredura das amostras NaB1 e NaB2. Na amostra com baixa cristalinidade (NaB1), a morfologia aparenta um aglomerado de glóbulos formando uma superfície não uniforme (Figura 23a), já relatada por Ching et al. (2002), com amostras de birnessita com K^+ entre as lamelas. Após o tratamento hidrotérmal, uma mudança morfológica é observada na amostra NaB2 com uma morfologia bem diferente da anterior, tipicamente placosa (Figura 23b).

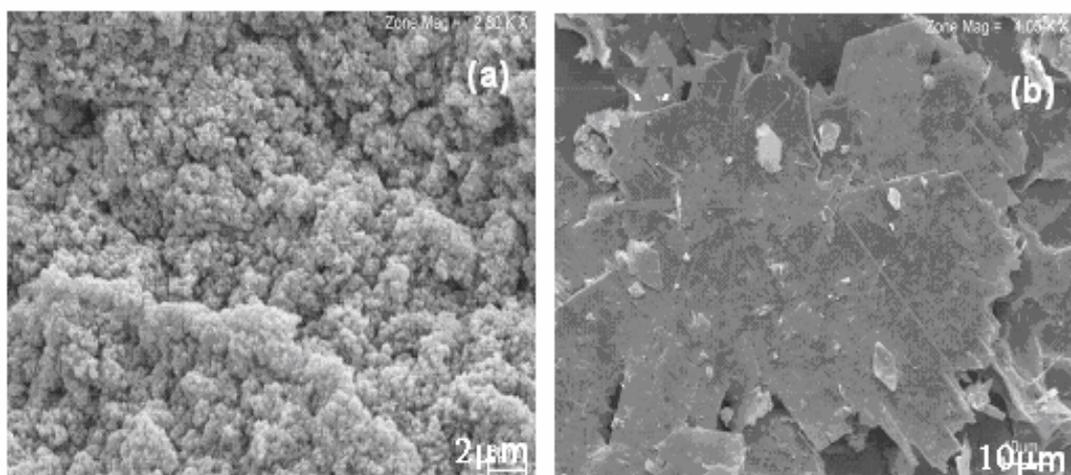


Figura 23: Fotofotomicrografias (MEV) de NaB1 (a) e NaB2 (b).
Fonte: Do autor

e) Determinação da composição elementar de Na-birnessita

Através das análises dos elementos Na e Mn por ICP-OES foi possível fazer uma avaliação da composição elementar das fases lamelares NaB1 e NaB2. De acordo com os dados obtidos foram encontrados as razões atômicas (em mol) 0,29 e 0,48, que correspondem as composições $\text{Na}_{0,29}\text{MnO}_2 \cdot 0,75 \text{H}_2\text{O}$ e $\text{Na}_{0,48}\text{MnO}_2 \cdot 0,6 \text{H}_2\text{O}$.

f) Parâmetros de cela unitária de Na-birnessita (NaB2)

Os parâmetros de cela unitária de Na-birnessita foram obtidos através do método de Rietveld. Este método é fundamentado na simulação do padrão completo de DRX, em que vários grupos de parâmetros são refinados, como por exemplo, a estrutura cristalina e as espécies atômicas que ocupam os sítios da rede. Uma grande quantidade de cálculos está envolvida no método e, dessa forma, programas computacionais como Fullprof, Rietan, XRS-82 entre outros que podem ser baixados no site da União Internacional de Cristalografia são necessários especialmente para isso. Para o refinamento de Rietveld alguns fatores importantes devem ser considerados: i) utilização de dados digitais de intensidade do DRX de boa qualidade, ou seja, os picos de Bragg devem ser graficamente representados por, no mínimo, dez pontos, e o

incremento de 2θ deve ser constante; ii) as informações instrumentais sobre a forma e largura dos picos, os possíveis erros sistemáticos nas suas posições, além de um modelo de parâmetros iniciais da estrutura cristalina do material de interesse também são necessários; III) experiência e habilidade do usuário para selecionar corretamente uma seqüência em que vários grupos de parâmetros são refinados. O perfil do padrão é ajustado, ponto a ponto, ao obtido experimentalmente, através do refinamento de todo o modelo de parâmetros, usando-se o método de mínimos quadrados (SANTOS, 2006, PECHARSKY; VITALIJ, 2005).

A figura 24 mostra o gráfico de Rietveld dos refinamentos realizados com a amostra de Na-birnessita (NaB2). Neste gráfico, as barras verticais (verde) correspondem às reflexões de Bragg da fase presente, os picos experimentais (vermelho), os picos calculados (preto) e as diferenças existentes entre o perfil calculado e o observado (azul). O vão observado na posição 17° e $21(2\theta)$ é referente à exclusão do pico da pirocroita, já que se buscou um refinamento de uma única fase.

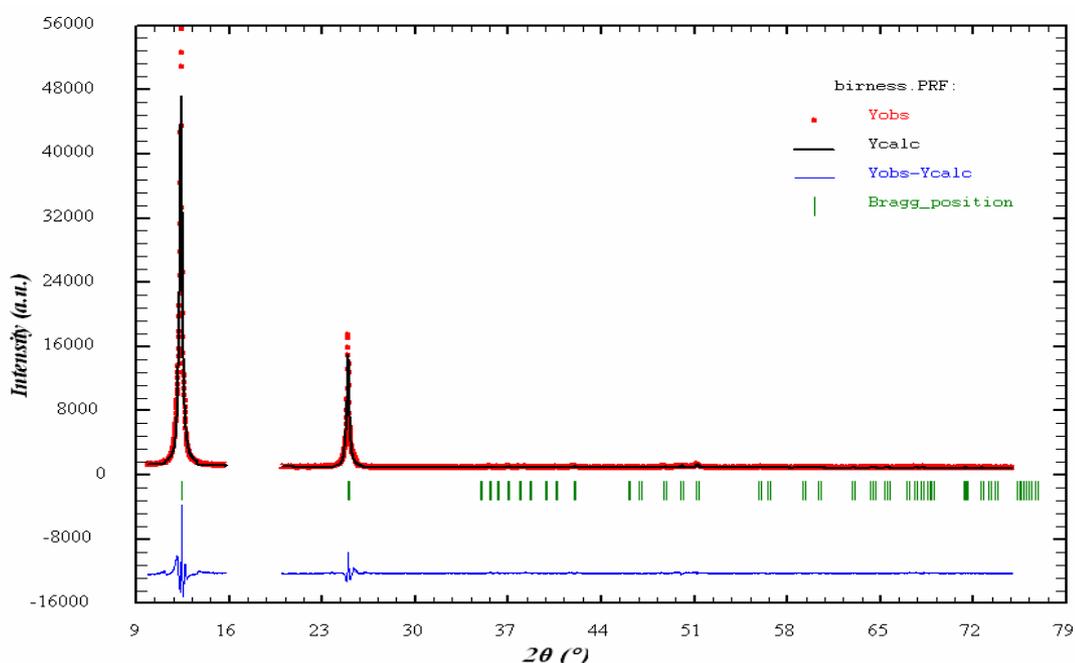


Figura 24: Diagrama de Rietveld para a amostra sintética de Na-birnessita (NaB2) após refinamento dos dados estruturais de célula unitária, background, deslocamento da amostra, W, U e V, posições atômicas, vibração isotrópica, assimetria, orientação preferencial.

Fonte: Do autor

Os dados finais, obtidos no refinamento, para os parâmetros de cela apresentam, comparativamente, boa correlação com os da literatura (tabela 4). As pequenas diferenças encontradas nos parâmetros de cela podem estar relacionadas às condições de síntese do mineral ou a diferentes condições de medidas, tais como, temperatura, calibração e/ou alinhamento do equipamento, dentre outras.

Tabela 4: Comparação das constantes de retículo de Na-birnessita (NaB2) com dados da literatura.

	Kuma et al. (1994)	Post; (1990)	Veblen; Kleinsorge ¹¹ , (<i>apud</i> Rziha; Gies; Rius, 1996)	Rziha (1997)	Neste Trabalho
a (Å) =	5,164	5,175(1)	5,181(3)	5,177(3)	5,182(3)
b (Å) =	2,848	2,850(1)	2,849(2)	2,847(1)	2,848(6)
c (Å) =	7,314	7,337(3)	7,332(6)	7,331(6)	7,329(6)
β (°) =	102,96	103,18(2)	103,25(6)	103,14(6)	103,279(5)

Fonte: Elaborada pelo autor com base em autores citados

5.1.2 Caracterização do óxido de manganês tipo Mg-todorokita

a) Difractometria de raios-X

Depois da troca iônica de Na-birnessita com Mg^{2+} , birnessita com baixa cristalinidade (NaB1) e ausência de outras fases (Figura 25a) foi completamente transformada em Mg-buserita (PDF 32-1128) cujo espaçamento basal foi expandido de 7 Å para 9,7 Å como pode ser observado na figura 25b. A figura 25cc mostra o difratograma de Mg-todorokita sintética que em relação ao difratograma de Mg-buserita possui uma semelhança quanto às posições dos dois primeiros picos que são bem próximas em termos de 2θ , e que chegam a ser diagnósticos tanto para buserita como todorokita. Segundo Ching, Krukowsky e Suib (1999), embora as posições sejam próximas, a intensidade dos picos não é. Na estrutura Mg-buserita o pico mais intenso

¹¹ Kleinsorge, M. Synthese und charakterisierung von manganoxiden mit 2-wertigen kationen. Diplomarbeit. Ruhr-Universität Bochum, p. 148, 1996.

está a 9,7 Å (Figura 25b), enquanto que na Mg-todorokita o pico mais intenso está a 4,8 Å (Figura 25c) com baixa intensidade no pico a 9,6 Å. Outra diferença está no sistema cristalino, sendo o ortorrômbico para buserita e monoclinico para todorokita (PDF 21-0553). O pico próximo a 7,2 Å (Figura 25b) pode ser assinalado a fase birnessita presente.

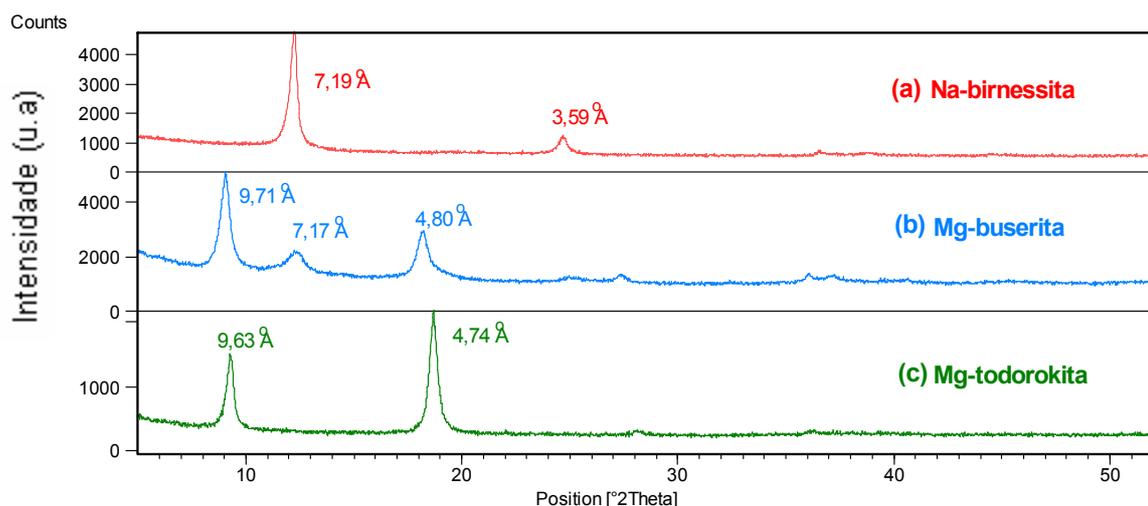


Figura 25: Difractogramas de raios-X das amostras (a) Na-birnessita, (b) Mg-buserita e (c) Mg-todorokita.

Fonte: Do autor

b) Comportamento térmico de Mg-todorokita sintética

A curva de TG e sua curva diferencial de Mg-todorokita são mostradas na figura 26, o qual se observa cinco etapas com perdas de peso nas faixas de temperatura de 30-79, 79-142, 142-191, 191-345, e 345- 615 °C, separadamente. Similar a todorokita natural, Mg-todorokita sintética permanece na estrutura todorokita até 400 °C (BISH; POST, 1989). A perda de massa de 18,2 % no intervalo de temperatura de 55 a 430 °C na curva TG pode ser atribuída à perda de água, tanto de moléculas adsorvidas, quanto de moléculas dentro do túnel, perda que é acompanhada por um pico endotérmico próximo a 345 °C na curva de DTA. O último pico endotérmico próximo a 615 °C corresponde à transformação do óxido de manganês para Mn_2O_3 com liberação de

oxigênio (FENG; YANNAGISAWA; YAMASAKI, 1998) com uma perda de massa de 4,35 % correspondente.

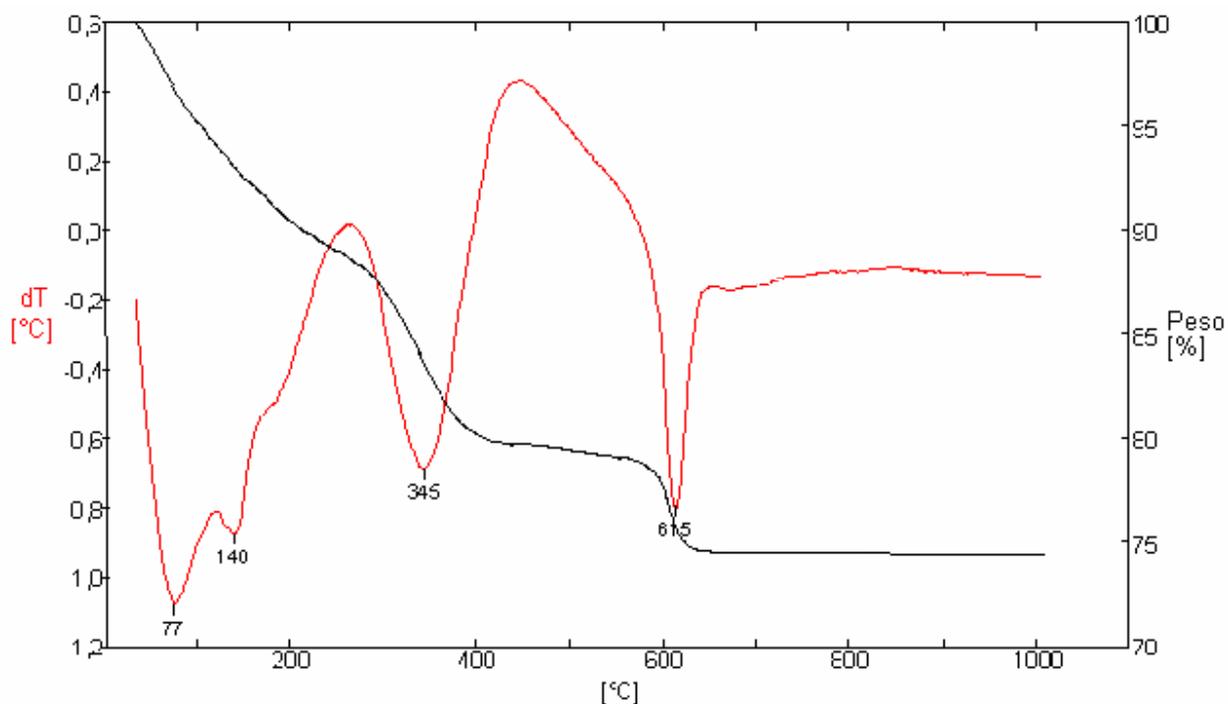


Figura 26: Curvas de ATD (----) e TG (----) para Mg – todorokita a 20 °C/min.
Fonte: Do autor

c) Espectrometria de infravermelho de Mg-todorokita

Na figura 27 observa-se o espectro na região do infravermelho para Mg-todorokita. As bandas na região 3436 e 1633 cm^{-1} são referentes ao estiramento vibracional de O-H, de moléculas de água adsorvidas ou dentro do cristal. As bandas em 741 , 618 , 509 , 475 e 416 cm^{-1} , ou seja, bandas na região abaixo de 800 cm^{-1} são típicas do estiramento vibracional Mn-O na estrutura de todorokita e bem comum nos óxidos de manganês (FENG et al., 1995a; FENG; YANNAGISAWA; YAMASAKI, 1998; AL SHAGEER; ZAKI, 2004; FENG et al., 2004a).

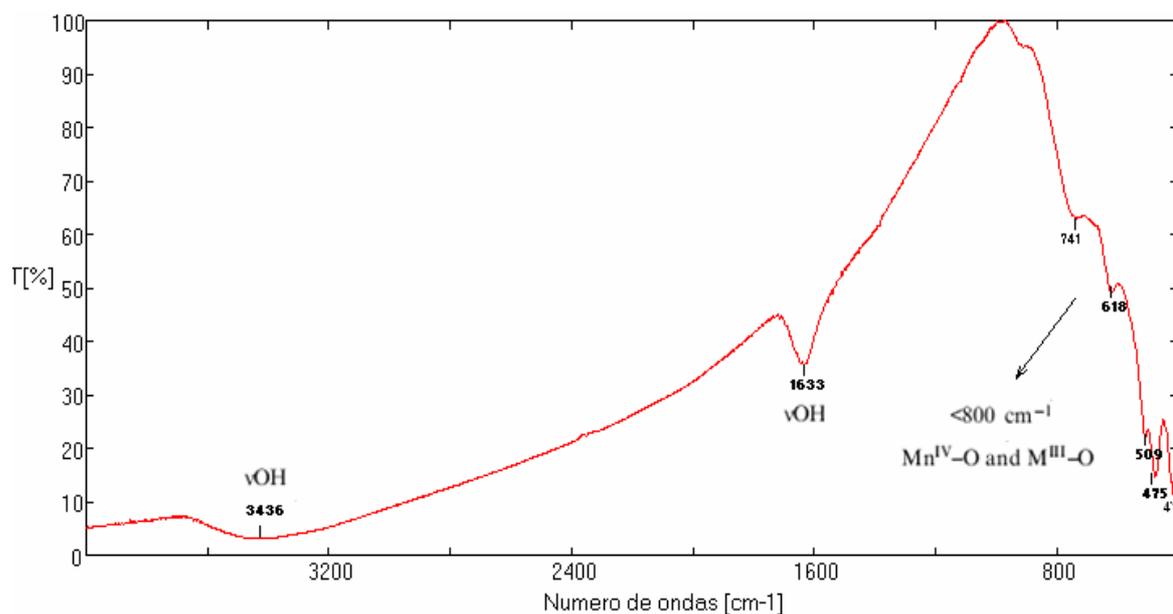


Figura 27: Espectro de Infravermelho de Mg-todorokita.
Fonte: Do autor

d) Microscopia eletrônica de varredura de Mg-todorokita

A Mg-todorokita assim como o seu precursor lamelar Mg-buserita (Figura 28a e b) possuem uma semelhança morfológica composta de aglomerados de placas aciculares já citados por Al Shageer e Zaki (2004), mas morfológicamente diferente da estrutura lamelar chave Na-birnessita precursora de buserita compostas de glóbulos aglomerados não uniformes, já discutidos anteriormente no item 5.1.1 (d).

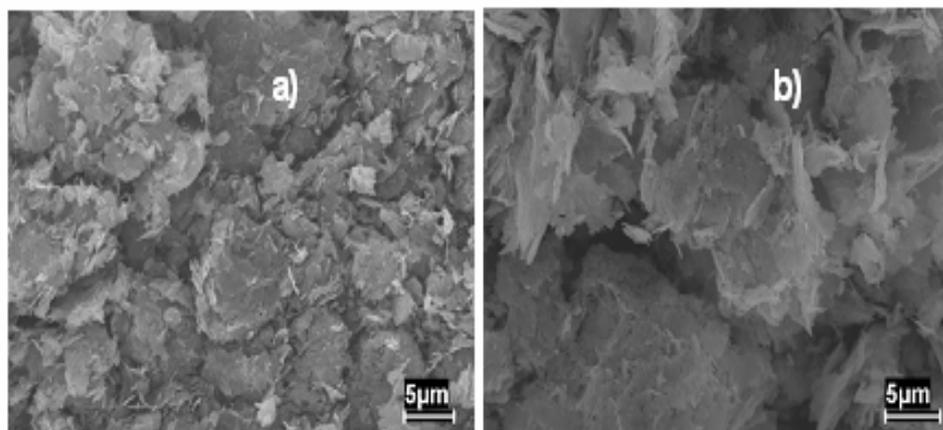


Figura 28 - Fotomicrografias eletrônicas de varredura de Mg-buserita (a) e Mg-todorokita (b).
Fonte: Do autor

e) Determinação da composição elementar

A análise de ICP-OES identificou os elementos presente na amostra de Mg-todorokita e a razão atômica estimada em mol de Mg:Mn e Na:Mn encontrada foi de 0,028; 0,16, respectivamente. Comparando-se com a matriz lamelar Na-birnessita (Na:Mn = 0,29 e Mg:Mn = 0) observa-se uma considerável diminuição de cátions Na na amostra de todorokita. Com base neste valor sugeriu-se que a composição aproximada de Mg-todorokita seja $(\text{Mg}_{0,96}\text{Na}_{0,16})\text{Mn}_6\text{O}_{18} \cdot 12,5 \text{H}_2\text{O}$.

5.1.3 Caracterização do óxido de manganês tipo todorokita dopado com cátions Ba^{2+}

a) Difractometria de raios-X

Os difratogramas de raios-X (Figura 29a) referentes ao produto de reação da matriz Mg-todorokita com cátions Ba^{2+} mostraram a manutenção da estrutura matriz. Na amostra dopada com cátions Ba^{2+} , observou-se uma alteração tanto nas posições relativas como nas larguras dos picos de Bragg (Figura 29b) indicando variações nos parâmetros de cela e na cristalinidade do material, isto é no tamanho dos cristalitos e nas distorções de rede.

Na tabela 5 estão contidos os dados difratométricos das amostras Mg-todorokita e Ba-Mg-todorokita assim como a ficha dos padrões de raios-X do PDF das fases identificadas para efeito de comparação.

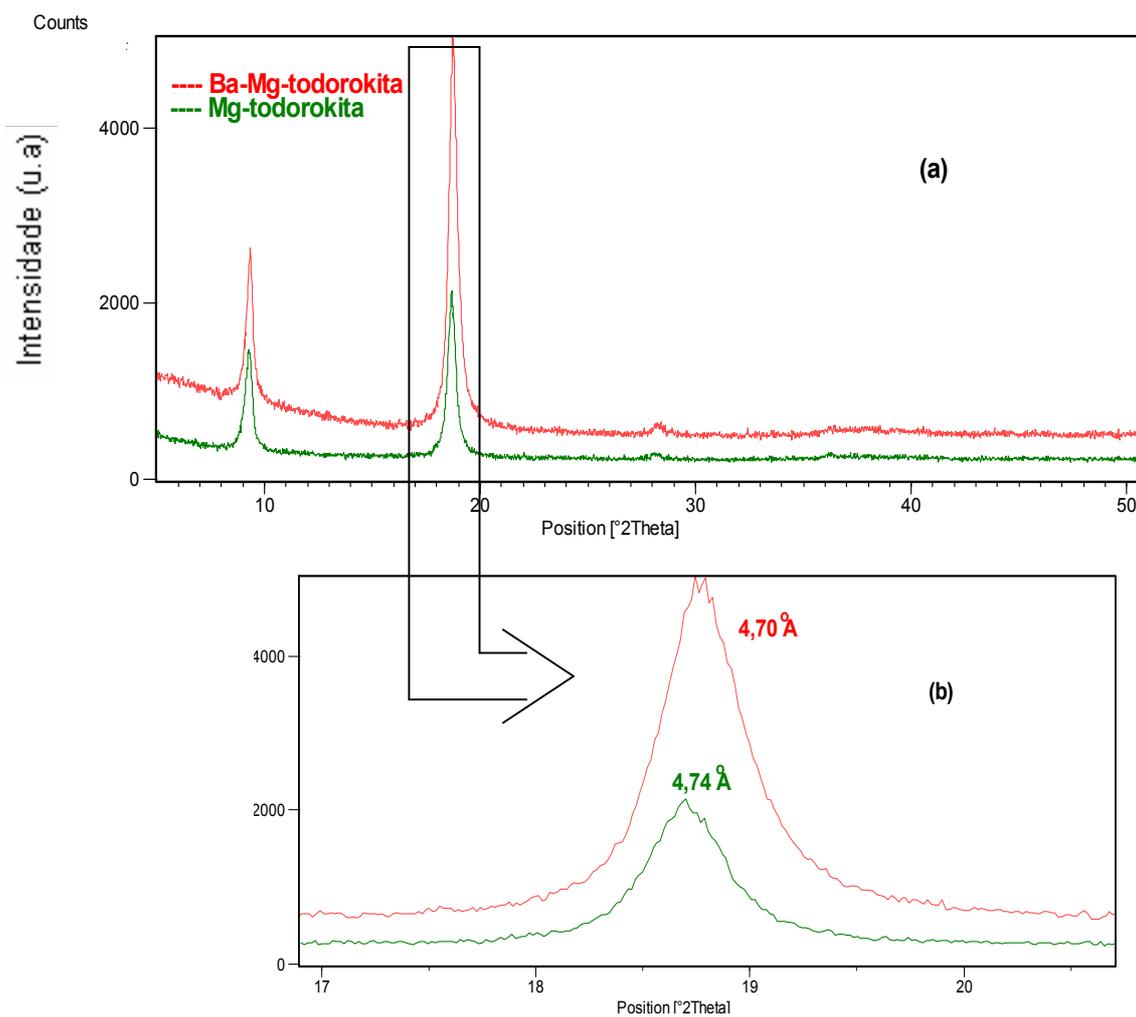


Figura 29. a) Identificação por raios-X dos produtos obtidos Mg-todorokita e Ba-Mg-todorokita. b) ampliação e comparação do pico mais intenso das amostras indicando as alterações nos valores de d durante a incorporação dos íons bário.

Fonte: Do autor

Tabela 5 - Dados de difração de raios-X de todorokita, Mg- todorokita (obtida) e Ba-Mg-todorokita.

Mg-todorokita (PDF 21-0553)		Mg- todorokita (obtida)		Ba-Mg-todorokita (obtida)	
d [Å]	I/I ₀	d [Å]	I/I ₀	d [Å]	I/I ₀
9,40000	80,0	9, 5130	63,25	9,4697	35,51
7,17000	40,0	4, 7436	100,0	4, 7251	100,0
4,74000	100,0	3,1738	9,28	3,1666	7,19
4,30000	10,0	2,4011	2,42	2,3594	1,79
3,19000	10,0				

Fonte: Elaborada pelo autor com base em dados da literatura

b) Comportamento térmico de Ba-Mg-todorokita

A figura 30a apresenta a curva de TG da Ba-Mg-todorokita, nela se observa uma significativa perda de massa de 9,0 % no intervalo de temperatura de 225 – 445 °C referente a perda de água (FENG; YANNAGISAWA; YAMASAKI, 1998). Na curva de DTA, observa-se neste mesmo intervalo um pico endotérmico próximo a 380 °C (Figura 30b). Uma segunda perda também é observada no intervalo de 620 - a 700 °C com um valor aproximado de 4,3 % na curva de TG (Figura 30a), referente a transformação $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4$ (FENG; YANNAGISAWA; YAMASAKI, 1998). Estudos reportados anteriormente para a matriz Mg-todorokita (item 5.1.2 b) e que também são apresentados nas figuras 30a e b para efeito comparativo, indicaram que os mesmos picos endotérmicos ocorrem em temperaturas inferiores (345 e 615 °C) assim como suas respectivas perdas de massa na curva TG (Figura 30b).

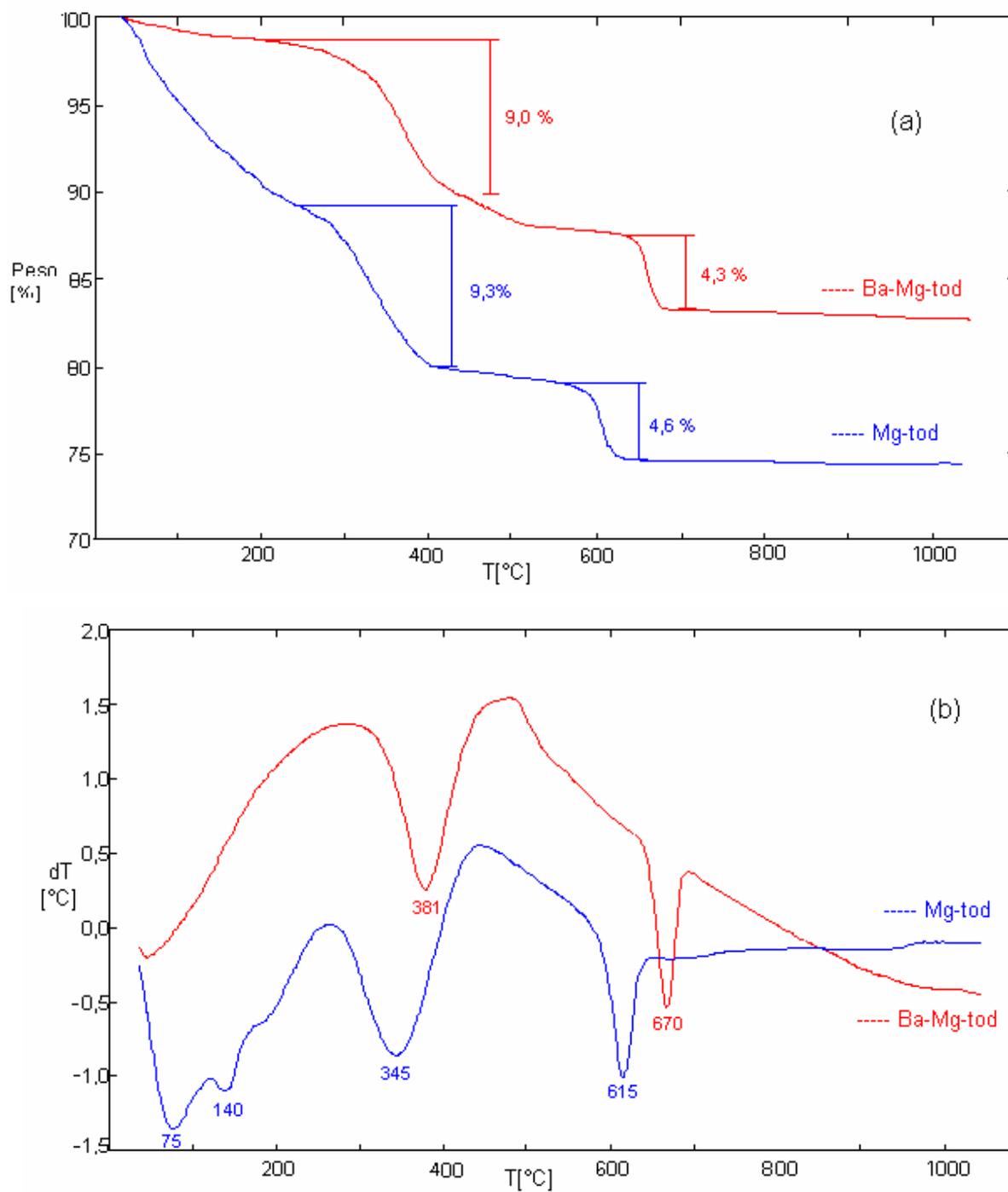


Figura 30: Curvas de TG (a) e ATD (b) de Ba-Mg-todorokita e Mg-todorokita a 20 °C/min.
 Fonte: Do autor

c) Espectrometria de Infravermelho

O espectro de IV de Ba-Mg-todorokita (Figura 31) possui bandas de estiramento Mn – O ($< 800 \text{ cm}^{-1}$) também encontradas na Mg-todorokita (item 5.13.c), o que indica a manutenção do perfil espectral da matriz todorokita mesmo com a presença de bário. Também são observadas as bandas de estiramento O-H referente às moléculas de água adsorvidas e dentro dos túneis em ~ 3400 e 1600 cm^{-1} .

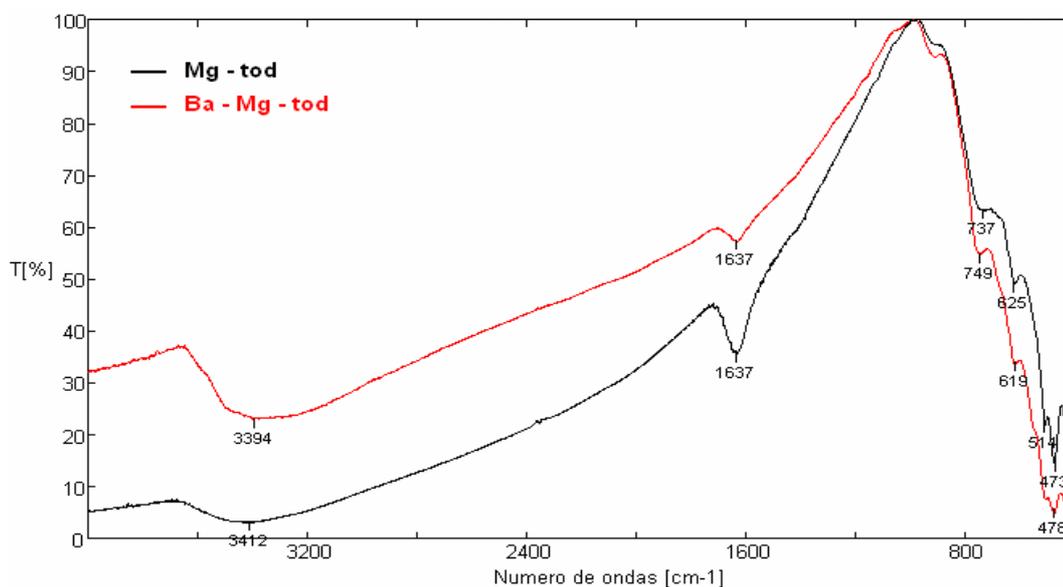


Figura 31: Espectros de IV de Ba-Mg-todorokita e Mg-todorokita.
Fonte: Do autor

d) Microscopia eletrônica de varredura

Quanto à fotomicrografia eletrônica de varredura de Ba-Mg-todorokita não foi observada uma mudança morfológica em relação à matriz Mg-todorokita, ou seja, houve a manutenção da morfologia de placas aciculares (Figura 32).

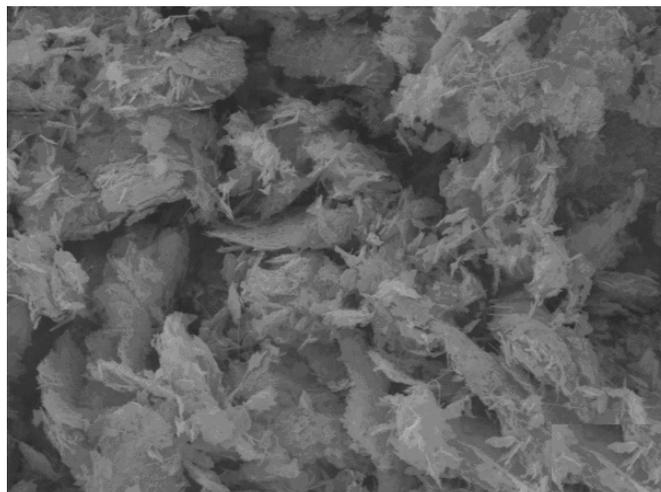


Figura 32: Fotomicrografia eletrônica de varredura com aumento de 2500 X de Ba-Mg-todorokita.

Fonte: Do autor

e) Determinação da composição elementar

As quantidades de íons Na, Mg e Ba foram determinadas por ICP OES. A tabela 6 mostra a razão em moles de átomos Ba, Mg e Na nas amostras envolvidas, para comparação dos cátions existentes antes e depois da troca. De acordo com o valor das cargas dos cátions presentes na troca catiônica deveriam ser trocados dois cátions Na^+ para cada Mg^{2+} e Ba^+ , causando um aumento de entropia, favorecendo a reação. Nota-se que a quantidade de Mg^{2+} (exceto em Na-birnessita) nas amostras de todorokita diminui na amostra Ba-Mg-todorokita com a inserção de Ba^{2+} , além da diminuição já prevista de Na^+ na seqüência: birnessita \rightarrow Mg-todorokita \rightarrow Ba-Mg-todorokita. A fórmula sugerida a partir das quantidades de Na, Mg, Ba e Mn determinadas é $(\text{Ba}_{0,132}\text{Mg}_{0,72}\text{Na}_{0,06})\text{Mn}_6\text{O}_{18} \cdot 4,58 \text{H}_2\text{O}$, assumindo-se a proporção de Mn:O sendo 1:2.

Tabela 6 – Razão das quantidades de Na, Mg e Ba em relação às quantidades de Mn para os compostos obtidos.

Composto	Na/Mn	Mg/ Mn	Ba/ Mn
Na-birnessita	0,290	0	0
Mg-todorokita	0,028	0,160	0
Ba-Mg-todorokita	0,011	0,120	0,022

Fonte: Do autor

5.2 ÓXIDOS DE MANGANÊS COM ESTRUTURA TIPO K-BIRNESSITA

Óxidos de manganês tipo birnessita com cátions K^+ interlamelares também foram estudados. Dois métodos foram utilizados na síntese: Sol-gel e redução. A partir das estruturas obtidas realizou-se um estudo comparativo. A obtenção da estrutura em túnel K-hollandita partindo-se de K-birnessita também foi objeto de síntese e estudo.

5.2.1 Caracterização de K-birnessita pelo método da redução e sol-gel

a) Difractometria de raios-X

Dos difratogramas obtidos pelos dois métodos de preparação de K-birnessita estudados, KBir/SG e KBir/ R (Figura 33) observou-se que os produtos sintetizados levaram ao mesmo sistema monoclinico, com grupo espacial C2/m (PDF 87-1497), bem comum a birnessita sintetizada. Também se observa nas amostras um baixo grau de cristalinidade, apesar de a intensidade ser dependente do efeito de textura (orientação dos microcristalitos), a largura a meia altura dos picos a 7 e 3, 5 Å somado a pouca definição das reflexões na faixa de 2θ -65°, são suficientes para revelar a baixa cristalinidade dos produtos. Esta baixa cristalinidade segundo Post e Veblen (1990) está relacionada ao desordenamento estrutural e às posições que os cátions K^+ e as moléculas de água ocupam entre as amadas. Também é importante observar que KBir/ R possui um maior conteúdo de K^+ e H_2O interlamelares em relação a KBir/SG,

considerando-se um maior espaçamento entre as camadas de KBir/ R ($d = 7,13 \text{ \AA}$) para KBir/SG ($d = 7,03 \text{ \AA}$) como pode ser observado.

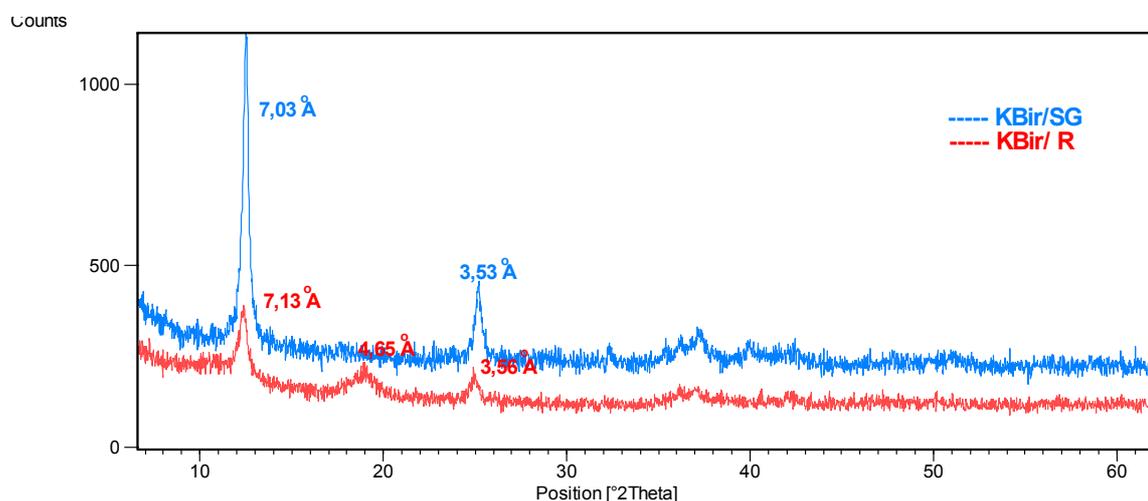


Figura 33: Difratoograma de raios-X de K-birnessita obtida pelo método sol-gel (KBir/SG) e redução (KBir/ R).
Fonte: Do autor

b) Comportamento térmico de K-birnessita

Em relação ao comportamento térmico, KBir/ R apresenta uma maior perda de peso, em torno de 16,8 % (Figura 34), em relação a KBir/SG com 6,5 % (Figura 35) na faixa de temperatura até 200 °C. Este comportamento de KBir/SG já é esperado visto que na obtenção de KBir/SG houve um tratamento termal de 2h a 400 °C diminuindo o teor de água na estrutura. Posteriormente é observado um leve ganho de peso na curva de TG e de um correspondente pico exotérmico na região de 500 a 620 °C de KBir/ R (Figura 34) referente à transformação da fase lamelar para estrutura em túnel K-hollandita (criptomelana). Já nas curvas de DTA e TG de KBir/SG (Figura 35) não é observada a formação de K-hollandita na faixa de temperatura 500-700 °C, resultado que difere de Ching et al. (1997), mas não de Bach (1991), considerando-se o método sol-gel para diferentes açúcares. A explicação para a não-formação de K-hollandita está relacionada ao baixo conteúdo de K^+ e H_2O interlamelares insuficientes à formação desta fase.

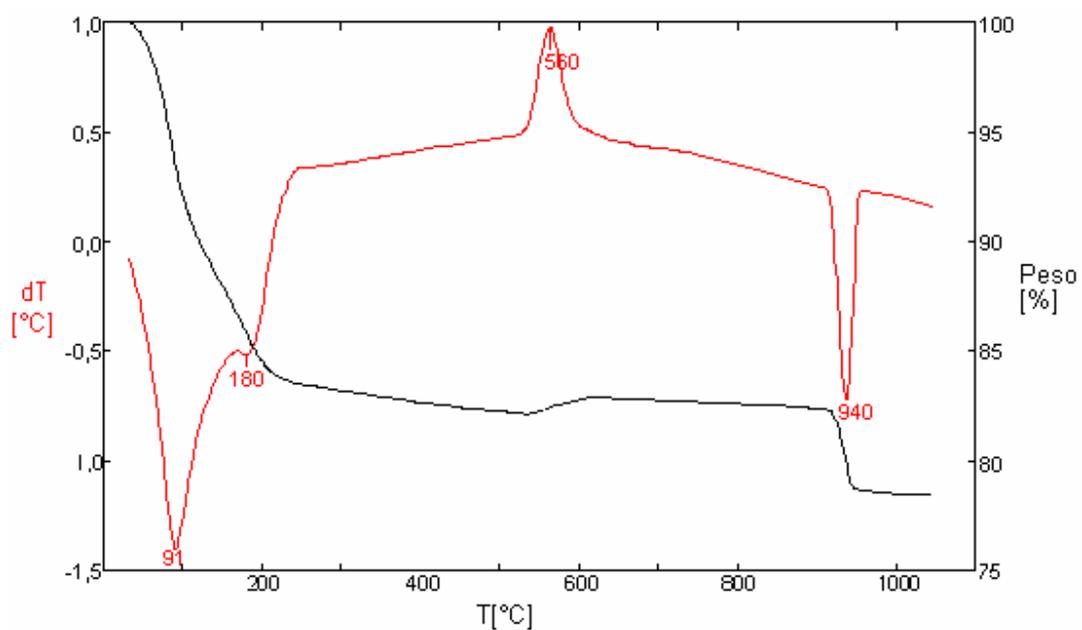


Figura 34: Curvas de ATD (----) e TG (-----) de KBir/ R a 20 °C/min.
Fonte: Do autor

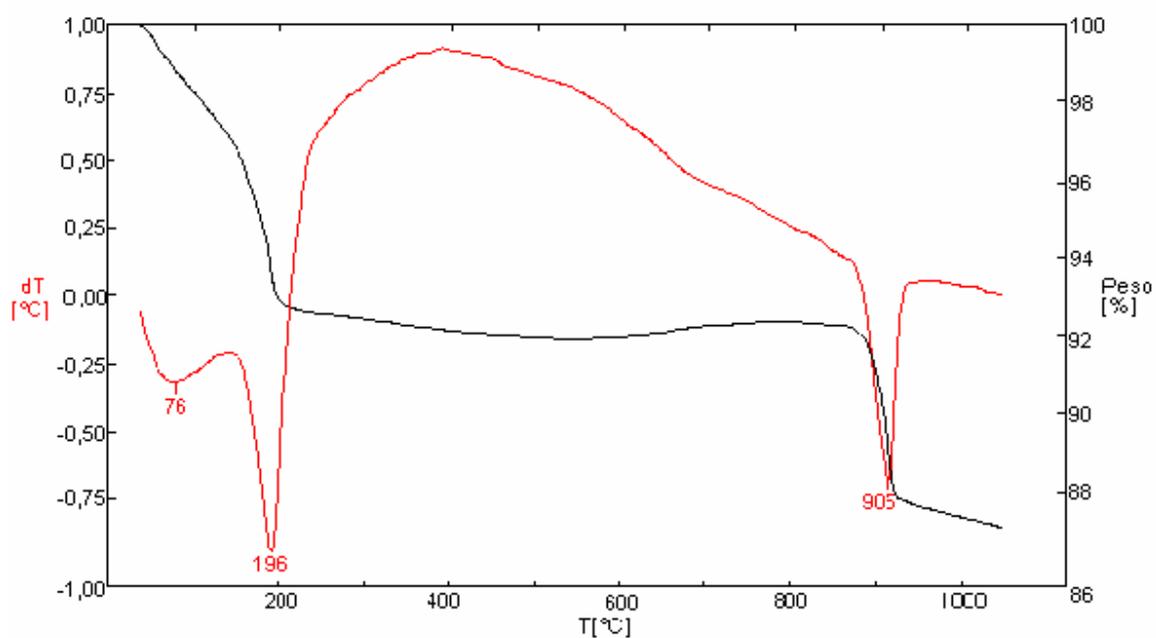


Figura 35: Curvas de ATD (----) e TG (-----) de KBir/SG a 20 °C/min.
Fonte: Do autor

c) Espectrometria de Infravermelho de K-birnessita

Observa-se nos espectros de IV de KBir/SG e KBir/ R (Figura 36) uma semelhança em relação à presença das bandas em 3400 e 1600 cm^{-1} , referentes ao estiramento O–H das moléculas de água adsorvidas ou interlamelares presentes. Também são visualizados modos de vibração de MnO_6 característicos nos óxidos de manganês relacionados ao estiramento $\text{Mn}^{3+,4+}\text{--O}$ abaixo de 800 cm^{-1} . Corroborando com os dados de difração, estas bandas ($< 800 \text{ cm}^{-1}$) tanto em KBir/SG como em KBir/ R indicam, uma desorganização estrutural das K-birnessitas obtidas, dadas as suas baixas definições.

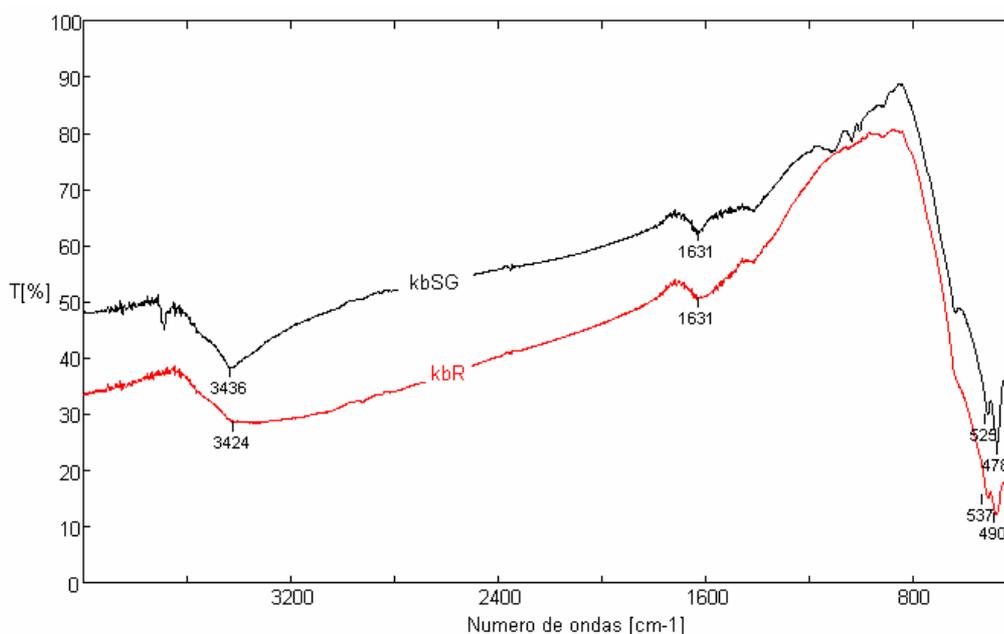


Figura 36: Espectro de IV de KBir/ R e KBir/SG.
Fonte: Do autor

d) Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura de KBir/SG e KBir/ R é mostrada na figura 37a e b. Apesar dos dados de difração de raios-X e espectroscopia de IV serem semelhantes, revelando uma baixa cristalinidade das amostras, as fotomicrografias de varredura revelam que cada método levou a formação de partículas com morfologias

diferentes. Enquanto KBir/ R se apresenta com uma morfologia tipo glóbulos aglomerados em uma superfície não planar (Figura 37a), KBir/SG mostra uma morfologia de placas dispostas aleatoriamente (Figura 37b) coerente com a literatura (CHING et al., 1997).

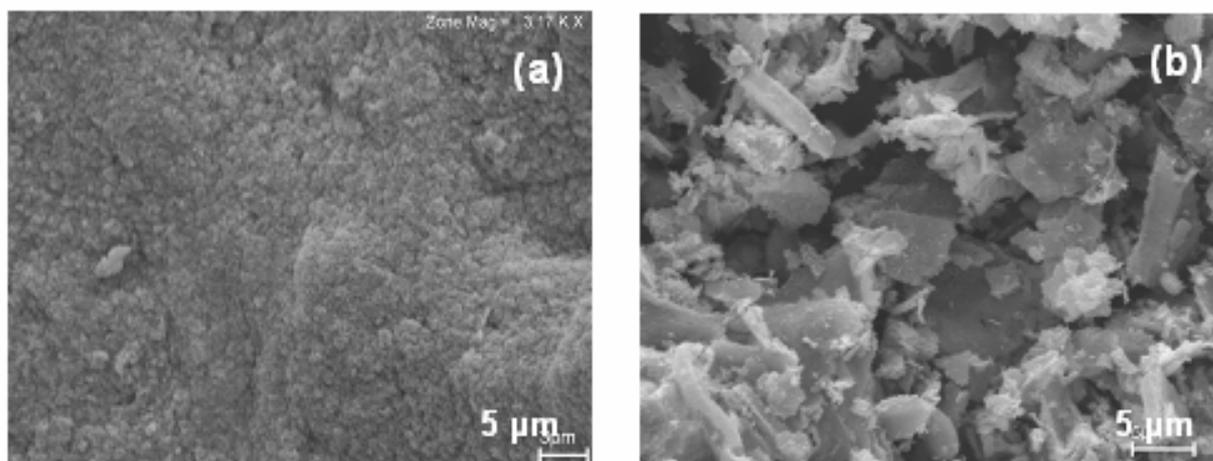


Figura 37: Fotomicrografias eletrônicas de varredura de KBir/ R (a) e KBir/SG (b).
Fonte: Do autor

e) Determinação da composição elementar de K-birnessita

A análise dos elementos K e Mn por ICP OES para KBir/SG e KBir/ R, indicou que as razões atômicas K:Mn encontradas foram 0,12 e 0,41 respectivamente. Tomando-se por base estes valores e dados obtidos de TG sugeriu-se que as composições aproximadas sejam $K_{0,21}MnO_2 \cdot 0,4 H_2O$ e $K_{0,41}MnO_2 \cdot 1,12 H_2O$, respectivamente.

5.3 ÓXIDO DE MANGANÊS TIPO K-HOLLANDITA

5.3.1 Caracterização de K-hollandita obtida por tratamento termal de K-birnessita - KBir/ R

a) Difratometria de raios-X

No tratamento termal de KBir/ R observou-se a transformação da fase lamelar K-birnessita para estrutura em túnel K-hollandita com sistema cristalino tetragonal e grupo espacial I2/m (PDF 42-1348) como observado pelo difratograma dos produtos (Figura 38). Também foi observada além da transformação estrutural, a formação de um produto com baixa cristalinidade e organização a media e longa distância, tendo em vista a baixa intensidade e definição dos picos de K - hollandita.

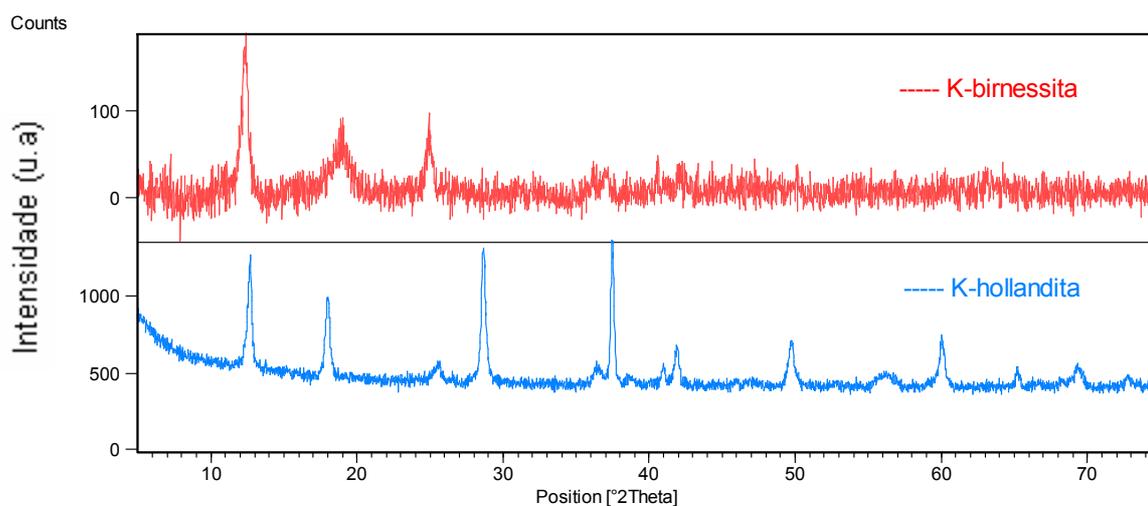


Figura 38: Difrátograma de raios-X das fases K-birnessita e K-hollandita.

Fonte: Do autor

b) Espectrometria de infravermelho de K-hollandita

As principais bandas do espectro de IV de K-hollandita são assinaladas na região ~ 700 , 525 e 470 cm^{-1} referentes ao estiramento $\text{Mn}^{3+}\text{-O}$ e $\text{Mn}^{4+}\text{-O}$ na estrutura em túnel como pode ser verificado na figura 39 (CAI et al., 2001; LIU et al., 2004; LUO et al., 2000; Zhang; Suib, 1999; ZHANG et al., 1997).

Tais bandas possuem uma pequena intensidade e definição indicando uma baixa organização das ligações Mn-O neste composto. Como K-hollandita foi obtida por tratamento termal a 650 °C é de se esperar a ausência da banda em $\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$ assinalada a estiramento OH da água adsorvida, embora seja mantida a banda de estiramento OH das moléculas de água dentro do túnel em $\sim 1630 \text{ cm}^{-1}$.

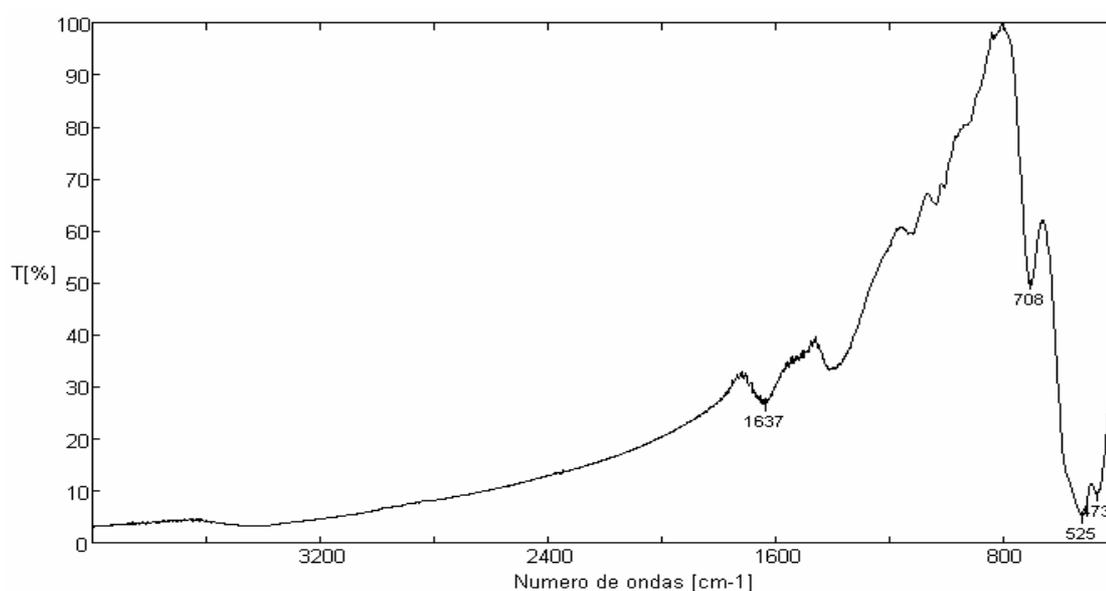


Figura 39: Espectro de IV de K-hollandita.
Fonte: Do autor

c) Microscopia eletrônica de varredura de K-hollandita

As imagens obtidas na micrografia eletrônica de varredura de K-hollandita revelam que o método utilizado na obtenção de criptomelana leva a formação de partículas com uma relativa superfície lisa de aglomerados de agulhas (Figura 40a), conforme já citado na literatura (CHING et al., 2002; LIU et al., 2004). Também são observados corpos aglomerados bem definidos (Figura 40b). E na figura 40c observa-se uma forma tetragonal, refletindo externamente o sistema cristalográfico da estrutura criptomelana.

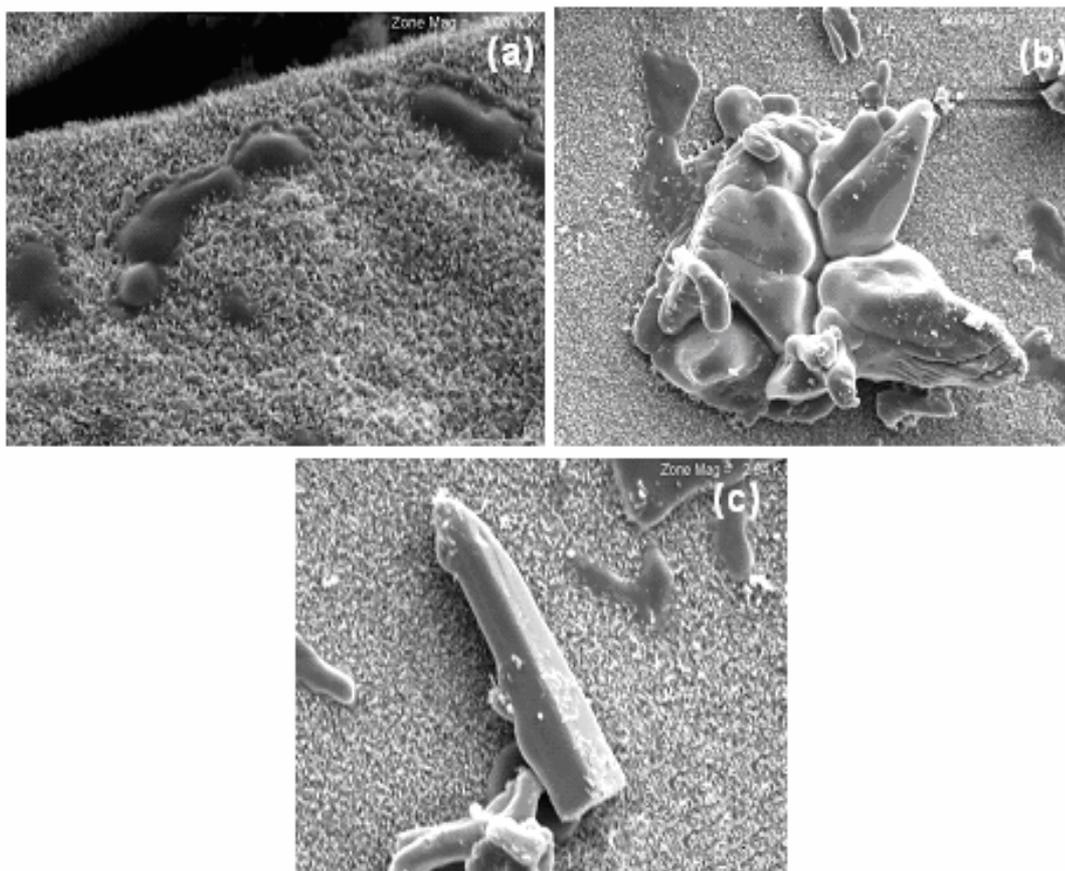


Figura 40: Fotomicrografias de K-hollandita com aumentos de 2500 x (a), 5000 X (b) e 5000 X(c).

Fonte: Do autor

d) Determinação da composição de K-hollandita

A análise dos elementos K e Mn por meio de ICP-OES indicou que a razão molar K:Mn encontrada foi de 0,106 que corresponde à composição aproximada de $K_{0,848}Mn_6O_{16}.xH_2O$.

e) Área superficial e porosidade de K-hollandita

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio de criptomelana são apresentadas na figura 41 e são isotermas do tipo II, características de materiais mesoporosos (KANEKO, 1994; LEOFANTI et al., 1998) assim como de K-hollandita

(LIU et al., 2003; VILLEGAS et al., 2005). Adicionalmente, a curva de dessorção mostra histerese tipo H3 segundo classificação da IUPAC (KANEKO, 1994; LEOFANTI et al., 1998) em pressões relativamente altas ($P/P_0 > 0,5$). Esse comportamento ocorre quando a pressão de equilíbrio na adsorção é maior que a da dessorção. Histereses são muito comuns em materiais mesoporosos e podem ser atribuídas a fatores como condensação capilar de nitrogênio ou estrutura desordenada de poros, que podem ser alongados ou em forma de garrafa (KANEKO, 1994; LEOFANTI et al., 1998).

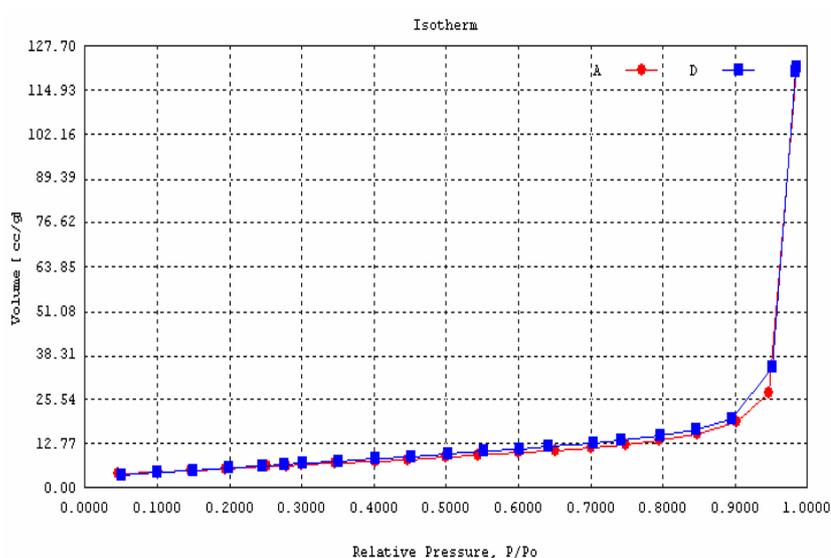


Figura 41: Isoterma de adsorção e dessorção de N_2 a 77 K sobre K-hollandita.

Fonte: Do autor

A análise dos dados de acordo com métodos padrões permite calcular os parâmetros texturais, que são mostrados na tabela 7.

Tabela 7 – Parâmetros de caracterização textural de K-hollandita.

	Área BET (m^2/g)	Volume de poros (cm^3/g)	Média de diâmetro de poro (Å)
K-hollandita	20,82	0,187	$3,59 \times 10^2$

Fonte: Do autor

5.4 OXI-HIDRÓXIDO DE MANGANÊS TIPO MANGANITA - γ - MnOOH

5.4.1 Caracterização de γ -MnOOH obtida por tratamento hidrotérmal de KBir/SG.

a) Difractometria de raios-X

Na figura 42 é apresentado o difratograma do produto obtido por tratamento hidrotérmal de K-birnessita (item 4.2.8), o qual se observa uma completa transformação da fase de K-birnessita para manganita - γ -MnOOH com sistema cristalino monoclinico e grupo espacial P21/c (PDF 88-0649).

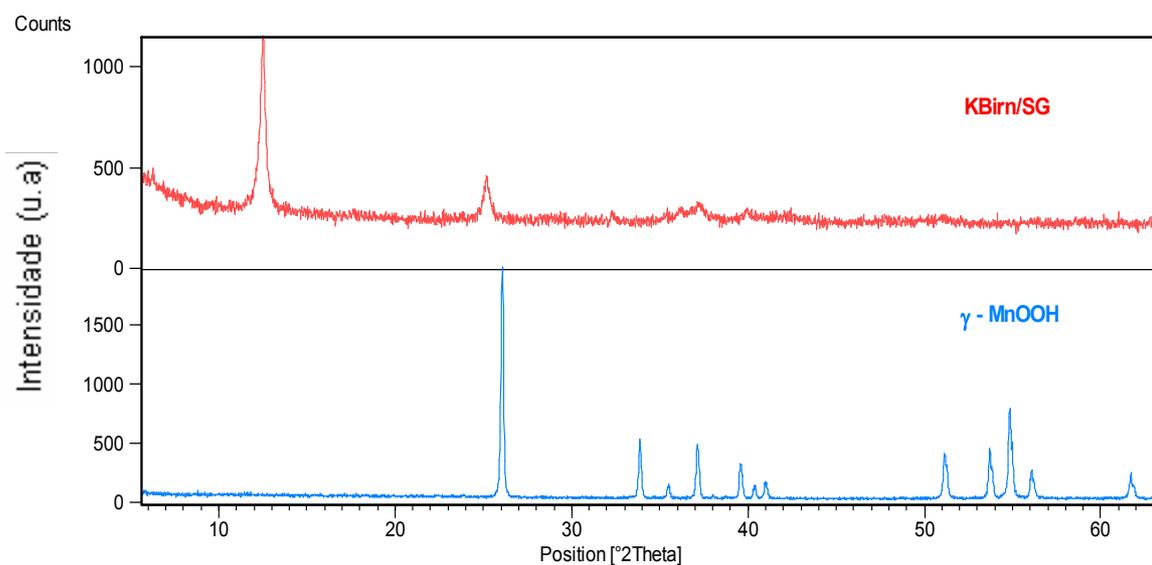


Figura 42: Difractograma de raios-X da matriz lamelar K-birnessita (KBir/SG) e manganita γ -MnOOH.

Fonte: Do autor

A tabela 8 apresenta os dados difratométricos da manganita (PDF 88-0649) assim como a ficha do padrão de raios-X das fases identificada para efeito de comparação.

Tabela 8: Dados de difração de raios-X da manganita obtida na síntese e encontrada na literatura (PDF)

			Manganita (PDF 88-0649)		Manganita obtida	
h	k	l	d [Å]	I/I ₀	d [Å]	I/I ₀
-1	1	1	3,40539	100,0	3,41486	100,00
-1	0	2	2,63850	25,4	2,64467	25,15
1	1	1	2,52395	13,1	2,52498	4,69
0	0	2	2,41552	37,7	2,41998	23,07
-2	1	1	2,36097	0,9	2,36283	0,98
0	2	1	2,31564	0,9	2,27600	14,70
-1	2	1	2,27059	10,0	2,23283	5,10
-2	0	2	2,22893	2,6	2,20156	6,54
2	1	0	2,19635	9,4	1,78515	19,93
-2	1	2	2,05328	0,1	1,70594	20,83
1	2	1	1,94363	0,1	1,67367	37,63
1	0	2	1,87323	0,1	1,63963	11,32
-2	2	1	1,86620	0,3	1,50198	10,37
0	2	2	1,78165	24,4	1,43898	6,52
2	1	1	1,76531	0,8		
-3	0	2	1,70270	9,7		
-3	1	1	1,67071	33,5		
1	3	0	1,65285	0,5		
-1	3	1	1,63623	8,1		
1	3	1	1,50030	10,5		
2	0	2	1,43700	5,9		

Fonte: Elaborada pelo autor com base em dados da literatura

b) Análises termodiferencial e termogravimétrica

A figura 43 apresenta as curvas da análise termogravimétrica (TG) e termodiferencial (DTA) da amostra referente à γ -MnOOH e que estão de acordo com dados da literatura obtido de manganita sintetizada (FOLCH et al., 2005) e natural

(BISH; POST, 1989). Na curva de análise termogravimétrica, verifica-se uma perda inicial de massa de 10,8 % no intervalo de temperatura de 350 a 400 °C. Neste mesmo intervalo, na curva de DTA é observada a presença do pico endotérmico próximo a 370 °C relacionado à reação de oxidação de γ -MnOOH e formação de fase β -MnO₂ (pirolusita), equação 3 (FOLCH et al., 2005). Uma segunda perda de massa em torno de 1,30 % é verificada na faixa de 530-630 °C com a presença de um pequeno pico endotérmico neste mesmo intervalo referente à transformação da fase β -MnO₂ para Mn₂O₃, equação 4. E finalmente um terceiro pico é observado na faixa de 740-820 °C que segundo Bish e Post (1989) e Folch et al. (2005), corresponde à reação de transformação de Mn₂O₃ para Mn₃O₄ (equação 5) com perda de peso de 1,74 % na curva de TG.

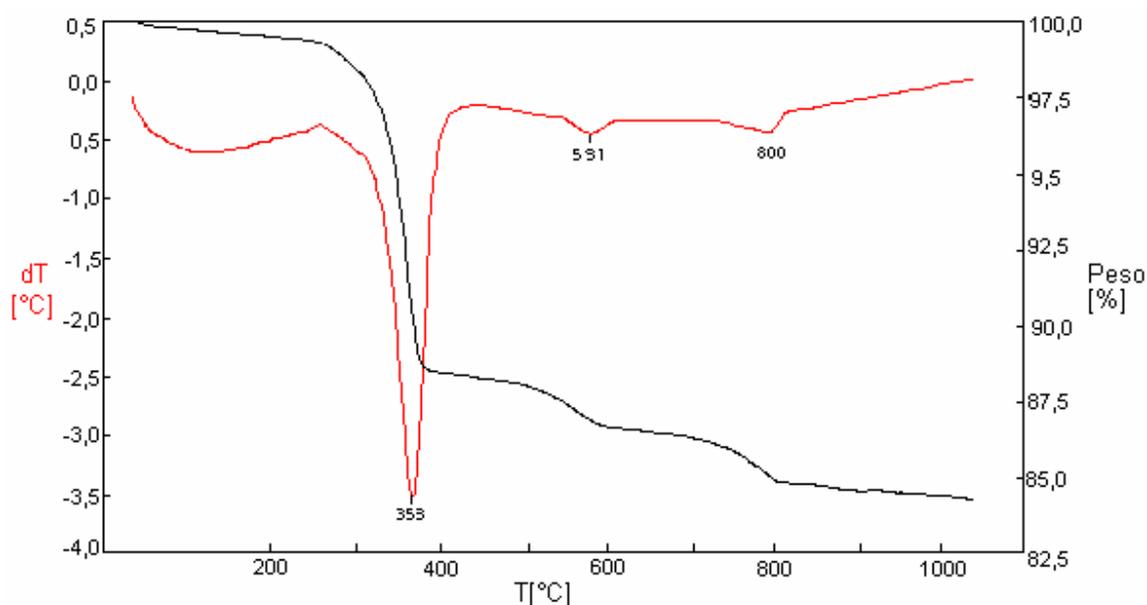
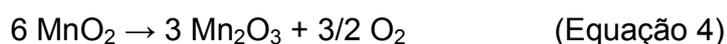
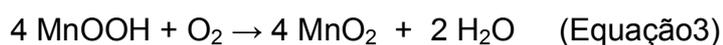


Figura 43: Curvas de ATD (-----) e TG (-----) de γ -MnOOH a 20 °C/min.
Fonte: Do autor

c) Espectrometria no infravermelho de γ -MnOOH

O espectro de IV (Figura 44) apresenta modos de vibração de Mn^{2+} -O de MnO_6 a 592, 489 e 445 cm^{-1} . Posteriormente são observados picos a 1083, 1117, 1149 cm^{-1} que são atribuídos aos modos de vibração do estiramento-OH, respectivamente para γ -OH, δ -2-OH e δ -1-OH. O largo pico em 2631 cm^{-1} está bem próximo ao relatado por Kohler, Armbruster e Libowitzky (1997) que foi de 2600, é muito importante pois representa as bandas de estiramento -OH relacionadas a banda de hidrogênio com um comprimento O-H...O em torno de 2,60 Å. Outro pico a 2054 cm^{-1} também foi relacionado nos estudos de Kohler, Armbruster e Libowitzky (1997) e Zhang et al (2004) que é atribuído ao estiramento OH.

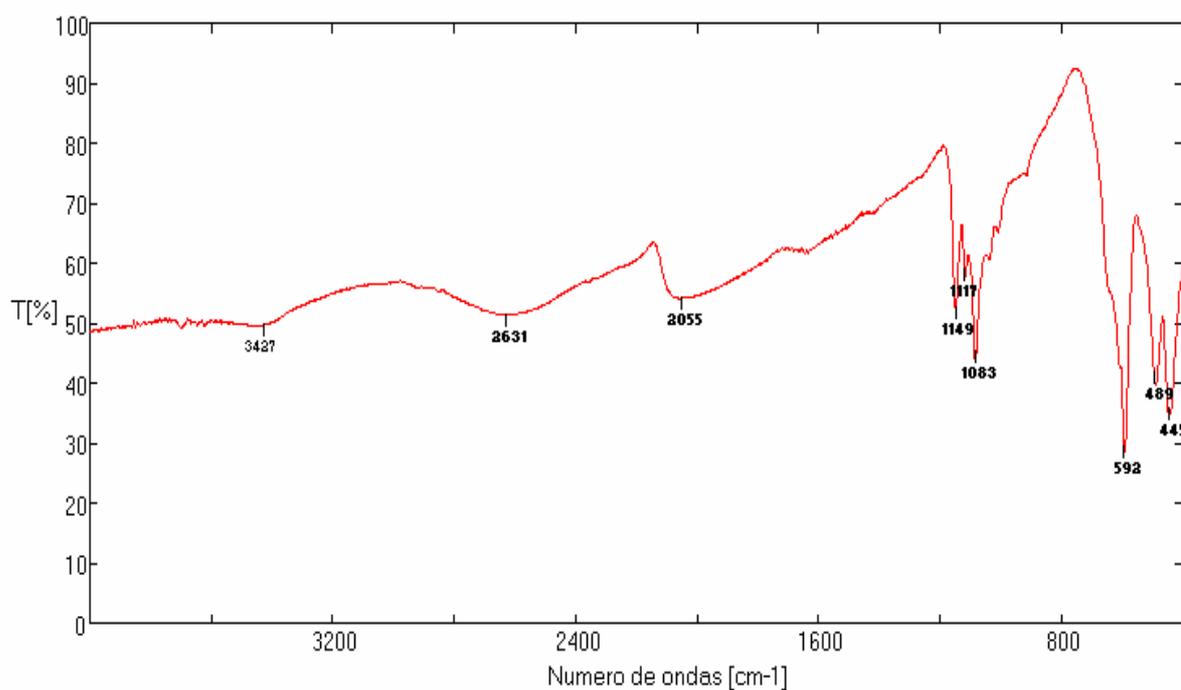


Figura 44: Espectro de IV da amostra tipo manganita na região de 4000-400 cm^{-1} .

Fonte: Do autor

d) Microscopia eletrônica de varredura de γ -MnOOH

A fotomicrografia da manganita obtida (Figura 45a) mostra uma diferença microestrutural com o composto lamelar, K-birnessita (Figura 37b), seu precursor,

enquanto que para K-birnessita a morfologia se apresenta com uma morfologia de placas aciculares dispostas não uniformemente, para a manganita se observa uma microestrutura composta de aglomerados de agulhas dispostos numa superfície não-planar (Figura 45a, b e c) característica que está de acordo com dados na literatura obtidos de manganita apesar do método ser diferente (FOLCH et al., 2005).

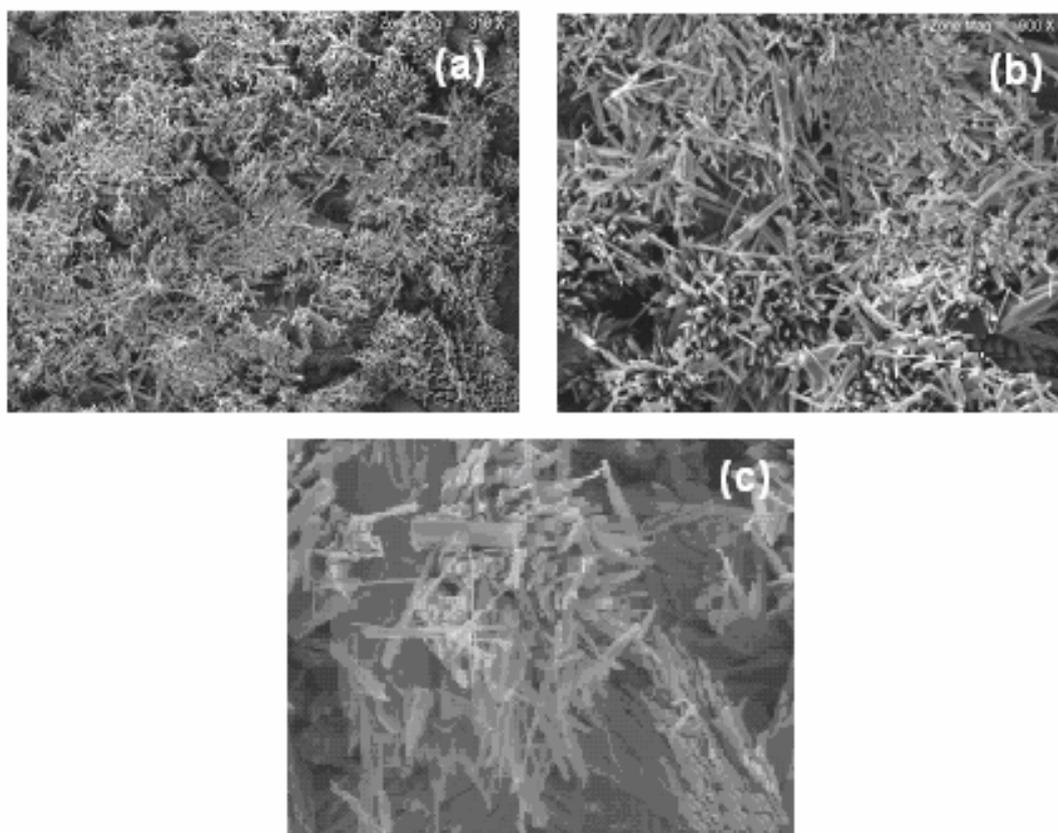


Figura 45: Fotomicrografias eletrônicas de varredura da manganita com aumentos de (a) 316 x (b) 900 x e (c) 5000 x.

Fonte: Do autor

6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Comparando os resultados com os objetivos, pode-se afirmar que os óxidos de manganês com estruturas em camada e em túnel foram preparados com êxito e as caracterizações corroboram com suas identidades.

Com base nos resultados obtidos, as seguintes conclusões podem ser relacionadas:

Na-birnessita com baixo grau de cristalinidade e ausência de outras fases (estrutura desordenada), foi obtida pelo método redox de precipitação com pH do produto final igual a 9,8. A obtenção da mesma estrutura com alto grau de cristalinidade também foi possível por tratamento hidrotermal de 10 dias em solução de NaOH 4M. Assim, é viável a aplicação de Na-birnessita com baixa cristalinidade na obtenção da estrutura em túnel todorokita.

As amostras sintéticas de todorokita (Mg-todorokita), dopada com ions bário, apresentaram uma alteração tanto nas larguras dos picos de Bragg como nas posições relativas, indicando variações nos parâmetros de cela (tamanho dos cristalitos) e na cristalinidade do material (distorções de rede) ou tamanho de cristalito.

O comportamento térmico de Ba-Mg-todorokita mostrou que a incorporação de ions bário promove um aumento da temperatura da última endoterma (563 – 630 °C) referente ao colapso da estrutura e formação de uma nova fase, indicando um aumento da estabilidade da estrutura.

Foi possível sintetizar K-hollandita via tratamento termal de K-birnessita obtida pelo método da redução. Mas foi inviável a sua obtenção quando se aplicou um tratamento termal em K-birnessita obtida pelo método sol-gel com sacarose como agente redutor na síntese desta estrutura lamelar.

Manganita pura foi sintetizada através do tratamento hidrotermal de K-birnessita obtida no método sol-gel, na temperatura constante de 160°C, tempo de 48 h com um pH = 4,5.

Como sugestões para futuros estudos podem ser citados os seguintes itens:

a) Em termos das possibilidades de síntese dos minerais de manganês

- estudo cinético da cristalização de birnessita.
- obtenção e comparação das propriedades de criptomelana pelo método de sol-gel e termal.
- estudo do efeito de íons NH_4^+ na estrutura e reatividade de birnessita, K-hollandita e todorokita.
- Refinamento das estruturas obtidas pelo método de Rietveld.

b) Em relação a aplicação dos produtos de síntese:

- Aplicação de Na-birnessita e Mg-todorokita como adsorventes alternativos para remoção de cátions pesados como Cr, Cu, Pb, Ni e Co através de filtração adsortiva.
- Reações de intercalação de íons keggin em Na-birnessita para obtenção de óxidos de manganês tipo litioforita para aplicação em solos na remoção de cromo.
- Aplicação do óxido de manganês tipo manganita na adsorção de metais Zn^{2+} e Cd^{2+} .

REFERÊNCIAS

Al SHAGEER, F.A.; ZAKI, M. I. Synthesis and surface characterization of todorokite-type microporous manganese oxides: implications for shape-selective oxidation catalysts. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 67, p. 43-52, 2004.

BACH, S. et al. Sol-gel synthesis of manganese oxides. *Journal Solid State Chemistry*, v. 88, p. 325-333, 1990.

BACH, S. et al. Birnessite manganese dioxide synthesized a sol-gel process: a new rechargeable cathodic material for lithium batteries. *Electrochimica Acta*, v. 36, p. 1595-1603, 1991.

BISH, D. L.; POST, J. E. Thermal behavior of complex, tunnel-structure manganese oxides. *American Mineralogist*, v. 74, p. 177-186, 1989.

BOCHATAY, L.; PERSSON, P. Metall on coordination at the water manganite (g-MnOOH) interface: II. An EXAFS study of Zinc (II). *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 229, p. 593-599, 2000.

CAI, J. et al. Framework doping of iron in tunnel structure cryptomelane. *Chem. Mater.*, v. 13, p. 2413-2422, 2001.

CARTER, M. L.; WITHERS, R. L. A universally applicable composite modulated structure approach to ordered $Ba_xM_yTi_{8-y}O_{16}$ hollandite-type solid solutions. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 175, p. 1903-1914, 2005.

CHEN, X. et al. Characterization of Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieve (MOMS-2) Materials. *Chem.Mater.*, v.14, p. 940-948, 2002.

CHING, S.; KRUKOWSKA, K. S.; SUIB, S. L. A new synthetic route to todorokita -type manganese oxides, Inorg. *Chim. Acta*, v. 294, p. 123 -132, 1999.

CHING, S. et al. Nonaqueous Sol-gel syntheses of microporous manganese oxides. *Chem. Mat.*, v. 14, p. 1292-1299, 2002.

CHING, S. et al. Sol-gel synthesis of layered Birnessite type manganese oxides. *Inorg. Chem.*, v. 36, p. 883 - 890, 1997.

CHITRAKAR, R. et al. Synthesis of layered-type hydrous manganese oxides from monoclinic-type LiMnO_2 . *J. Solid State Chem.*, v. 160, p. 69 - 76, 2001.

CHUKHROV, F. V.; GORSHKOV, A. I.; SIVTSOV, A. V. New data on natural todorokitas. *Nature*, v. 278, p. 631-632, 1979.

DEGUZMAN, R. N. et al. Synthesis and characterization of octahedral molecular sieves (OMS – 2) having the hollandite structure. *Chem. Mat.*, v.6, p.815 - 821, 1994.

DRITS, V. A. et al. Substructure and superstructure of four-layer Ca – exchanged birnessite. *Amer. Miner.*, v. 83, p. 97 - 118, 1998.

DUNCAN, M. J.; LEROUX, F.; CORBEIT, J. M. Todorokite as a Li insertion cathode: Comparison of a large tunnel framework MnO_2 structure with its related layered structure. *Journal of Electrochemical Society*, v. 145, p. 3746-3757, 1998.

DYER, A. et al. Sorption behavior of radionuclides on crystalline synthetic tunnel manganese oxides, *Chem. Mater.*, v. 12, p. 3798-3804, 2000.

FENG, Q. Synthesis of ^{133}Cs -birnessite and transformation reaction to (2x4) tunnel structure by heat treatment. *J. Mater. Sci. Lett.*, v.22, p.999-1001, 2003.

FENG, Q.; KANO, H.; OOI K. Manganese Oxide Porous Crystals. *J. Mater. Chem.*, v. 9, p. 319- 333, 1999a.

FENG, Q.; YANNAGISAWA, K.; YAMASAKI, N. Hydrothermal Soft Chemical Process for Synthesis of Manganese Oxides with Tunnel Structures. *Journal Porous Materials*, v. 5, p. 153-161, 1998.

FENG, Q. et al. Hydrothermal soft chemical synthesis of NH_4^+ form of hollandite-type manganese oxide. *J. Mater. Sci. Lett.*, v.18, p. 1375 -1378, 1999b.

FENG, Q. et al. Hydrothermal synthesis of lithium and sodium manganese oxides and their metal ion extraction insertion reactions, *Chem. Mater.*, v. 7, p. 1226-1232, 1995b.

FENG, Q. et al. Metal ion extraction insertion reactions with todorokite-type manganese oxide in the aqueous phase, *Chem. Mater.*, v. 7, p. 1722-1727, 1995a.

FENG, X. H. et al. Synthesis of birnessite from oxidation of Mn^{2+} by O_2 in alkali medium: effects of synthesis conditions, *Clay and Clay Minerals*, v. 52, p. 240 - 250, 2004b.

FENG, X. H. et al. Synthesis of todorokite at atmospheric pressure, *Chem. Mater.*, v. 16, p. 4330-4336, 2004a.

FOLCH, B. et al. Synthesis of MnOOH nanorods by cluster growth route from $[Mn_{12}O_{12}(RCOO)_{16}(H_2O)_n]$ ($R = CH_3, C_2H_5$). Rational conversion of MnOOH into Mn_3O_4 or MnO_2 nanorods, *Journal of Solid State Chemistry*, v.178, p. 2368-2375, 2005.

FRANGER, S. et al. Synthesis, structural and electrochemical characterizations of the sol-gel birnessite $MnO_{1.84} \cdot 0.6H_2O$, *Journal of Power Sources*, v. 109, p. 262-275, 2002.

FRITSCH, S.; POST, J. E.; NAVROTSKY, A. Energetics of low-temperature polymorphs of manganese dioxide and oxyhydroxide, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 61, p. 2613-2616, 1997.

GAO, Q. et al. Preparation of nanometer-sized manganese oxides by intercalation of organic ammonium ions in synthetic birnessite OL-1, *Chem. Mater.*, v. 13, p. 778 - 786, 2001.

HARTMAN, J. S. et al. A Cs magic angle spinning nuclear magnetic resonance study of cesium environments in barium hollandites and Synroc, *J.Mater. Res.*, v.13, p. 22-27, 1998.

HONG, X. et al. Sol-gel synthesis and characterization of mesoporous manganese oxide, *Mater. Res. Bull.*, v. 38, p. 1695-1703, 2003.

JOHNSON, C. A.; XYLA, A. G. The oxidation of chromium (III) to chromium (VI) on the surface of manganita (γ -MnOOH), *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 55, p. 2861-2866, 1991.

JOTHIRAMALINGAM, R.; VISWANATHAN, B.; VARADARAJAN, T. K. Synthesis and structural characterization of copper incorporated manganese oxide OMS-2 materials synthesized via potassium birnessite, *Mat. Chem. and Phys.*, v.100, n. 2-3, p.257-261, 2006.

KANEKO, K. Determination of pore size and pore size distribution 1. Adsorbents and catalysts, *Journal of Membrane Science*, v. 96, p. 59 - 89, 1994.

KESSON, S. E. The immobilization of cesium in synroc hollandite, *Radioact. Waste Manage. Nucl. Fuel Cycle*, v. 4, p.53 - 72, 1983.

KOHLER, T.; ARMBRUSTER, T.; LIBOWITZKY, E. Hydrogen bonding and Jahn – Teller distortion in groutite, α - MnOOH, and manganite, γ -MnOOH, and their relations to the manganese dioxides ramsdellite and pyrolusite. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 133, p. 486 - 500, 1997.

KUMA, K. et al. Crystal structure of synthetic 7 Å and 10 Å manganates substituted by mon- and divalent cations. *Mineralogical Magazine*, v. 58, p. 425-447, 1994.

LE GOFF, P. et al. Synthesis, ion exchange and electrochemical properties of lamellar phylloanganates of the birnessite group. *Mater. Res. Bull*, v. 31, p. 63-75, 1995.

LEOFANTI, G. et al. Surface area and pore texture of catalysts. *Catalysis Today*, v. 41, p. 207-219, 1998.

LI, L.; KING, D. L. Synthesis and characterization of silver-hollandite and its application in emission control. *Chem. Mater.*, v. 17, p. 4335-4343, 2005.

LIU, Z-H.; OOI, K. Preparation and alkali-metal ion extraction/insertion reactions with nanofibrous manganese oxide having 2x4 tunnel structure. *Chem. Mater.*, v. 15, p. 3696-3703, 2003.

LIU, J. Effects of alkali metal and ammonium cation templates on nanofibrous cryptomelane-type manganese oxide octahedral molecular sieves(OMS-2). *J. Phys. Chem. B*, v.107, p. 9185-9194, 2003.

LIU, J. et al. Size control, metal substitution, and catalytic application of cryptomelane nanomaterials prepared using cross-linking reagents. *Chem. Mater.*, v.16, p. 276-285, 2004.

LIU, Z-H. et al. Studies on the formation of todorokite-type manganese oxide with different crystalline birnessites by Mg^{2+} templating reaction. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 285, p. 239-246, 2005.

LUO, J.; ZHANG, Q.; HUANG, A. Double-aging method for preparation of stabilized Nabuserite and transformations to todorokites incorporated with various metals. *Inorg. Chem.*, v. 38, p. 6106-6113, 1999.

LUO, J. et al. Crystallization of sodium-birnessite and accompanied phase transformation, *Chem. Mater.*, v. 10, p. 1561 - 1568, 1998.

LUO, J. et al. Total oxidation of volatile organic compounds with hydrophobic cryptomelane-type octahedral molecular sieves. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 35 - 36, p. 209-217, 2000.

MA, Y.; LUO, J.; SUIB, S. L. Syntheses of birnessites using alcohols as reducing reagents: effects of synthesis parameters on the formation of birnessites. *Chem. Mat.*, v. 11, p. 1972-1979, 1999.

LANSON, B.; MANCEAU, A.; DRITS, V. A. Structure of heavy metal sorbed birnessite. Part III. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 66, p. 2639-2663, 2002.

MCKENZIE, R. M. The sorption of some heavy metals by the lower oxides of manganese, *Geoderma*, v. 8, p. 29 -35, 1971.

NICOLAS – TOLENTINO, E.; et al.; Effects of Cu^{2+} ions on the structure and reactivity of todorokite – and cryptomelane – type manganese oxide octahedral molecular sieves. *Chem. Mat.*, v.11, p.1733-1741, 1999.

PECHARSKY, V.; ZAVALIJ, P. *Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials*, Nova York: Springer, 2005. 731 p.

PETROVAY, D. J.; CHING, S.; JORGENSEN, M. T. Sol-gel synthesis of layered Birnessite type manganese oxides. *Inorg. Chem.*, v. 36, p. 883 - 890, 1997.

POST, J. E. Manganese oxide minerals: crystal structures and economic and environment significance. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, v. 96, p. 3447-3454, 1999.

POST, J. E.; APPLEMAN, D. E. Crystal structure refinement of lithiophorite, *Amer. Mineral*, v. 79, p. 370 – 374, 1994.

POST, J. E.; VEBLEN, D. R. Crystal structure of synthetic sodium, magnesium, and potassium birnessite using TEM and the Rietveld method. *Amer. Miner.*, v. 75, p. 477 – 489, 1990.

POST, J. E. et al. Woodruffite: A new Mn oxide structure with 3 x 4 tunnels. *Amer. Miner.*, v. 88, p. 1697-1702, 2003.

PRIETO, O.; DEL ARCO, M.; RIVES, V. Structural evolution upon heating of sol-gel prepared birnessites. *Thermochimica Acta*, v. 401, p. 95 – 109, 2003.

RAMALINGAM, K.; KAMATCHI, T.; SUMOD, P. A. Synthesis, spectral, thermal and CO₂ absorption studies on birnessites type layered MnO₆ oxide, *Transition Metal Chemistry*, v. 3, p. 429–433, 2006.

RAMSTEDT, M.; et al. Co-adsorption of cadmium (II) and glyphosate at the water-manganite (γ -MnOOH) interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 285, p. 493–501, 2005.

RENUKA, R.; RAMAMURTHY, S. An investigation on layered birnessite type manganese oxides for battery applications. *Journal of Power Sources*, v. 87, p. 144-152, 2000.

RINGWOOD, A. E. et al. Immobilization of high level nuclear reactor wastes in SYNROC. *Nature*, v.278, p. 219-223, 1979.

RZIHA, T. Synthese, charakterisierung und kristallchemie von manganoxidphasen. 1997. 164 f. Tese (Doutorado) - Faculdade de Geociências, Bochum, 1997.

RZIHA, T.; GIES, H.; RIUS, J. RUB-7, a new synthetic manganese oxide structure type with a 2x4 tunnel. *European Journal of Mineralogy*, v. 8, p. 675-686, 1996.

SANTOS, C.O.P. *Aplicações do método de Rietveld*. Disponível em: http://www.labcacc.iq.unesp.br/publicacoes/aplic/Aplicacoes_do_Metodo_de_Rietveld.pdf. Acessado em: 29 out. 2006.

SHARMA, P. K.; WHITTINGHAM, M. S. The role of tetraethylammonium hydroxide on the phase determination and electrical properties of γ -MnOOH synthesized by hydrothermal. *Materials Letters*, v. 48, p. 319–323, 2001.

SHEN, Y. F.; ZERGER, R. P.; SUIB, S. L. Manganese oxide octahedral molecular sieves: Preparation, characterization and application. *Science*, v. 260, p. 511-515, 1993.

SHEN, Y. F.; SUIB, S. L.; O'YANG, C. L. Effects of inorganic cation templates on octahedral molecular sieves of manganese oxide. *J. of Amer. Chem. Soc.*, v.116, p. 11020-11029, 1994.

SHEN, X. Multi-functional porous mix-valent manganese oxide nano-materials and ruthenium/titanium dioxide for magnetic, electronic, and catalytic applications. 2006 206 f.Tese (Doutorado) - Universidade de Connecticut, 2006.

SIGEL, M. D.; TURNER, S. Crystalline todorokite associated with biogenic debris in manganese nodules. *Science*, v. 219, p. 172-174, 1983.

SUGANTHA, M. et al. Nanostructured MnO₂ for Li batteries. *Int. J. Hydrogen Energy*, v. 28, p. 597-600, 2003.

SUIB, S. L.; CAI, J. Preparation of layer structure birnessite by air oxidation: synthetic factors and framework dopant effects. *Inorg. Chem. Comm.*, v. 4, p. 493 -495, 2001.

SUIB, S. L. et al. Control of nanometer – scale tunnel sizes of porous manganese oxide octahedral molecular sieve nanomaterials. *Adv. Mat.*, v. 17, p. 805-809, 2005.

SUIB, S. L. et al. Manganese oxide octahedral molecular sieves: preparation, characterization and applications. *Science*, v. 260, p. 511-515, 1993.

SUIB, S. L. et al. A review of porous manganese oxide materials. *Chem. Mater.*, v. 10, p. 2619 – 2628, 1998.

SUIB, S. L. et al. In situ synthesis of mixed-valent manganese oxide nanocrystals: an in situ synchrotron X-ray diffraction study. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 128, p. 4570-4571, 2006.

SUIB, S. et al. Sol-Gel synthesis of birnessite from KMnO_4 and simple sugars. *Chem. Mater.*, v. 7, p. 1604-1606, 1995.

SUN, X.. et al. A facile method to prepare layered manganese oxides with large interplanar spacing. *Materials Research Bulletin*, vol. 37, p. 331-341, 2002a.

SUN, X. et al. Formation of manganite fibers under the directing of cationic surfactant. *Materials Science and Engineering*, v. 26, p. 653-656, 2006.

SUN, X. et al. Preparation and characterization of MnOOH and β - MnO_2 whiskers. *Inorg. Chem. Commun.*, v. 5, p. 747 - 750, 2002b.

TURNER, S.; BUSECK, P. Todorokite: a new family of naturally occurring manganese oxides. *Science*, v. 212, p. 1024-1027, 1981.

VILENO, E., MA, Y., ZHOU, H. Facile synthesis of synthetic todorokite (OMS-1), co-precipitation reactions in the presence of a microwave field. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 20, p. 3-15, 1998.

VILENO, E.; ZHOU, H.; ZHANG, Q. Synthetic todorokite produced by microwave heating: An active oxidation catalyst. *Journal of Catalyst*, v. 187, p. 285-297, 1999.

VILLEGAS, J. C. et al. Particle size control of cryptomelane nanomaterials by use of H_2O_2 in acidic conditions, *Chem. Mater.*, v. 17, p. 1910-1918, 2005.

YANG, D. S.; WANG, M. K. Syntheses and characterization of well-crystallized birnessite. *Chem. Mat.*, v. 13, p. 2589-2594, 2001.

WEAVER, R. M.; HOCELLA, M. F.; ILTON, E. S. Dynamic processes occurring at the $\text{Cr}^{3+}_{\text{aq}}$ - manganite ($\gamma\text{-MnOOH}$) interface: Simultaneous adsorption, microprecipitation, oxidation/reduction and dissolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.66, p.4119-4132, 2002.

XIA, G. G. et al. Efficient stable catalysts for low temperature carbon monoxide oxidation. *J. Catal.*, v. 185, p. 91-105, 1999.

ZHANG, Q.; SUIB, S. L. Transformation of cryptomelane-type manganese oxides to oxygen deficient systems by microwave-induced oxygen evolution. *Chem.Mater.*, v. 11, p. 1306-1311, 1999.

ZHANG, W. et al. Controlled synthesis of Mn_3O_4 nanocrystallites and MnOOH nanorods by a solvothermal method. *Journal of Crystal Growth*, v. 263, p. 394-399, 2004.

ZHANG, Q. et al. Synthesis of cryptomelane-type manganese oxides by microwave heating. *Chem.Mater.*, v. 9, p. 2090-2095, 1997.

ZHOU, H.; WANG, J. Y.; CHEN, X. Studies of oxidative dehydrogenation of ethanol over manganese oxide octahedral molecular sieve catalysts. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 21, p. 315-324, 1998.