

# Síntese e caracterização de óxido hidróxido de manganês do tipo manganita ( $\gamma$ -MnOOH)

## *(Synthesis and characterization of manganese oxyhydroxide manganite ( $\gamma$ -MnOOH) type)*

**B. A. M. Figueira, R. S. Angélica, T. Scheller**

*Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará - UFPA, C.P. 8608, Belém, PA 66075-110  
brunoufpa@yahoo.com*

### Resumo

Óxido hidróxido de manganês ( $\gamma$ -MnOOH) do tipo da manganita foi sintetizado por uma rota simples, em que a chave precursora K-birnessita foi preparada pelo método sol-gel. O tratamento hidrotermal da estrutura lamelar do tipo da birnessita favorece a obtenção de estruturas em túnel, sendo que o tamanho destes túneis depende das condições empregadas na síntese (pH, temperatura e tempo). A comprovação da formação de manganita sob as condições de síntese empregadas foi verificada pelas técnicas de difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, análises termogravimétrica e térmica diferencial e espectroscopia de infravermelho.

**Palavras-chave:** manganita, birnessita, síntese.

### Abstract

*Manganese oxyhydroxide ( $\gamma$ -MnOOH) of the manganite type has been synthesized by a simple route with K-birnessite prepared by the sol-gel method. The hydrothermal treatment of the lamellar birnessite type structure facilitates the formation of tunnel structures where the size of the tunnels depends on the synthesis conditions (pH, temperature and time). The evidence of manganite formation under the synthesis conditions were made by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, thermogravimetry, differential thermal analysis and infrared spectroscopy.*

**Keywords:** manganite, birnessite, synthesis.

## INTRODUÇÃO

Óxidos de manganês com estruturas em túnel e camada constituem uma larga família de materiais porosos, com as estruturas construídas através de unidades octaédricas  $MnO_6$  compartilhadas pelos vértices e/ou arestas. 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 adsorção, troca catiônica, peneira molecular, peneira iônica e catálise [1, 2].

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 estrutural e elementar pode apresentar variações 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 [3, 4].

Das várias estruturas em túnel de óxidos de manganês existentes, destaca-se neste trabalho a estrutura em túnel tipo

manganita, um óxido hidróxido de manganês. Na manganita ( $\gamma$ -MnOOH), cadeias simples de octaedros de  $Mn^{3+}(O,OH)_6$  compartilhados pelos vértices se interligam para formar uma estrutura em túnel (1x1), isomorfa a pirolusita ( $\beta$ - $MnO_2$ ), normalmente com estado de oxidação do manganês 3+ e substituição parcial do oxigênio por hidroxilas gerando uma distorção na estrutura (efeito de Jahn-Teller), como ilustrado na Fig. 1 [1, 2, 5, 6]. Diferentemente, a pirolusita não tem substituição do oxigênio e o estado de oxidação do manganês é 4+. De acordo com a literatura, não há presença de cátions além de hidrogênio nos túneis [1, 6]. A manganita cristaliza no sistema monoclinico, com grupo espacial  $P2_1/c$  [6]. Na natureza, a manganita ocorre preferencialmente em veios de depósitos hidrotermais como cristais aciculares e prismáticos ou produtos de alteração de outros minerais de manganês [1]. O interesse na obtenção de manganita está na sua aplicação em adsorção/co-adsorção de metais de transição como zinco, cobalto, cromo e cádmio; são também amplamente utilizados em baterias, materiais magnéticos e catalíticos [7-15].

Há várias rotas de obtenção de manganita, dentre as quais podem ser citadas: síntese pela oxidação de  $Mn^{2+}$  ( $MnSO_4$ ) com 30% de  $H_2O_2$  e precipitação forçada na presença de  $0,2 NH_3$  [16]; método hidrotermal de  $KMnO_4$  e hidróxido

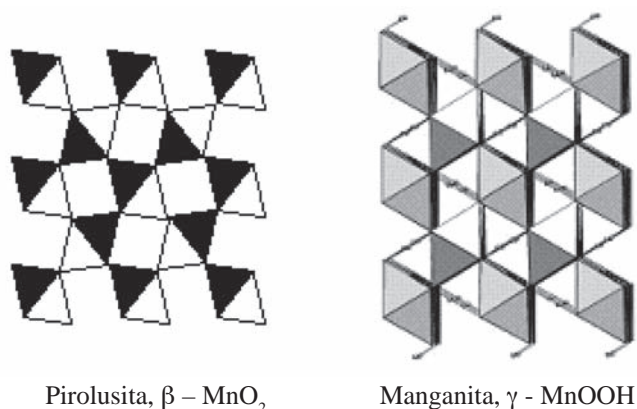


Figura 1: Ilustração das estruturas em túnel de pirolusita e manganita. Unidades octaédricas  $MnO_6$  estão ligadas por vértices e arestas.

[Figure 1: Illustration of tunnel structures of pyrolusite and manganite.  $MnO_6$  units are linked via edges and vertices.]

de tetrametil amônio como reagentes, aquecidos a 170 °C por 4 dias [17]; reação do surfactante catiônico brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) aquecidos a 120 °C por 72 h em autoclave [18], reação do CTAB com  $MnSO_4$  e adição posterior de etilamina [19]; síntese através da reação entre  $KMnO_4$  e etanol sob condição hidrotermal com variação de temperatura e tempo de reação [15].

Diferentes caminhos de síntese são desejáveis já que geram materiais com diferentes propriedades, como variação no tamanho de partículas e defeitos estruturais, proporcionando novos materiais com distintas propriedades catalíticas e eletroquímicas [20].

Este trabalho apresenta a síntese e caracterização da estrutura em túnel 1x1 do tipo manganita, que foi obtida, baseando-se na síntese de pirolusita [21]. Foram ainda realizadas variações dos parâmetros de síntese [21], tais como estrutura com cátions  $K^+$  entre as lamelas de birnessita, tempo, pH e temperatura.

## EXPERIMENTAL

O material lamelar de óxido de manganês do tipo K-birnessita foi preparado pelo método sol-gel [22]. Foram adicionados 50 mL da solução de  $KMnO_4$  0,38 M a uma solução de sacarose 1,4 M, resultando em uma rápida reação exotérmica com formação de um gel de cor marrom, em 45 s. O gel obtido foi deixado em repouso por 2 h e neste tempo a água foi periodicamente drenada por 20 min, visto que o gel é sujeito a sineresis. O gel foi deixado em estufa a 110 °C por 24 h para obtenção de um xerogel marrom. A calcinação deste xerogel por 2 h a 400 °C produziu um material cinza-preto, que foi lavado e secado a 70 °C por 2 h.

A manganita foi preparada por tratamento hidrotermal da K-birnessita obtida anteriormente. Uma quantidade de 0,5 g de K-birnessita foi autoclavada em 20 mL de uma solução tampão de pH 4,5 a 165 °C por 5 dias sob pressão autogênica.

Para verificar a formação de manganita e suas propriedades estruturais, utilizaram-se as técnicas de difração de raios X, análise térmica (ATD/TG), espectroscopia de infravermelho e microscopia eletrônica de varredura.

Os difratogramas dos produtos sintetizados foram obtidos em equipamento Philips PW1050, a 45 kV e 35 mA, com radiação  $Cu-K_{\alpha}$  (1,54060 Å), filtro de Ni, passo de  $2\theta = 1^\circ/\text{min}$ , com varredura  $2\theta$  de 10° a 65°. Os difratogramas foram identificados com base nos padrões PDF-ICDD.

As curvas de análise térmica foram obtidas em um termoanalisador Thermal Sciences PL, com cadinho de alumina com 10 mg de amostra, com varredura na faixa de temperatura ambiente até 1000 °C, e velocidade de aquecimentos 20 °C/min sob atmosfera estática.

Na obtenção do espectro FTIR foi utilizada uma pastilha prensada a vácuo contendo 0,2 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 FTIR 1760X, na região 4000-400  $cm^{-1}$  com resolução 4  $cm^{-1}$ .

A morfologia do material sintetizado foi obtida através do microscópio eletrônico Zeiss LEO 1430. A metalização foi feita com equipamento Emitech K550, uma película de ouro de espessura média 15 nm sobre as amostras. As imagens foram geradas por elétrons secundários, com 20 kV, e registradas em alta resolução.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Fig. 2 são apresentados os difratogramas de raios X das amostras sintetizadas antes e depois do tratamento hidrotermal. A Fig. 2a mostra a formação da fase lamelar do tipo birnessita, com estrutura monoclinica e grupo espacial C2/m característica da birnessita sintética [23, 24]. Os picos diagnósticos de birnessita estão em 7,19 e 3,59 Å, relacionados ao espaçamento basal das ordens (001) e (002). O alargamento dos picos (causado pelo desordenamento estrutural) revela o baixo grau de cristalinidade do material sintetizado. Na Fig. 2b pode-se observar a completa transformação da fase do tipo birnessita para manganita (PDF 88-0649), com ausência de outras fases.

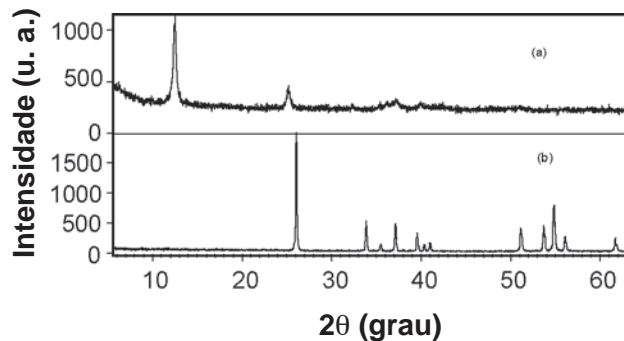


Figura 2: Difratogramas de raios X da matriz lamelar tipo K-birnessita (a) e manganita  $\gamma$  -  $MnOOH$  (b).

[Figure 2: X-ray powder diffraction patterns of lamellar matrix like K-birnessite (a) and manganite  $\gamma$  -  $MnOOH$  (b).]

A Tabela I apresenta os dados de difração de raios X da manganita (PDF 88-0649) e a ficha do padrão de difração de raios X das fases identificadas, para comparação.

Tabela I - Dados de difração de raios X da manganita obtida na síntese e do arquivo PDF.

[Table I - X-ray diffraction data of manganite and from the PDF file.]

Manganita (PDF 88-0649)			Manganita obtida			
h	k	l	d [Å]	I/I <sub>0</sub>	d [Å]	I/I <sub>0</sub>
-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		

A Fig. 3 apresenta as curvas de análise termogravimétrica (TG) e térmica diferencial (ATD) da amostra referente à fase  $\gamma$ -MnOOH [25, 26]. Na curva termogravimétrica verifica-se uma perda inicial de massa de 10,8% entre 350 e 400 °C. Neste mesmo intervalo, na curva de ATD aparece um pico endotérmico próximo a 370 °C, relacionado à reação de oxidação de  $\gamma$ -MnOOH e formação de fase  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> (pirolusita), segundo a equação A. Uma segunda perda de massa em torno de 1,3% é verificada na faixa 530-630 °C com a presença de um pequeno pico endotérmico neste mesmo intervalo referente à transformação da fase  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> para Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, segundo a equação B. E finalmente um terceiro pico é observado na faixa 740-820 °C, que corresponde à reação de transformação de Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (equação C) com perda de peso de 1,7% na curva TG [25, 26].

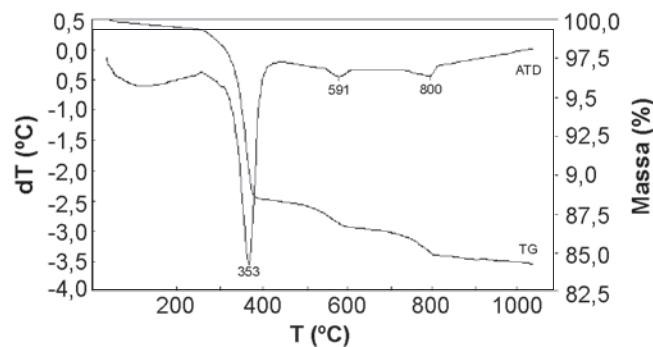
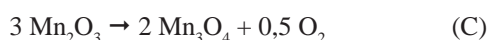
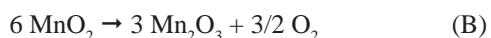


Figura 3: Curvas de análise térmica da manganita sintetizada.  
[Figure 3: Thermal analysis curves of manganite.]

O espectro IV (Fig. 4) apresenta bandas de vibração de Mn<sup>2+</sup>-O de MnO<sub>6</sub> a 592, 489 e 445 cm<sup>-1</sup>. Posteriormente, são observados picos a 1083, 1117, 1149 cm<sup>-1</sup> que são atribuídos aos modos de vibração do estiramento-OH para  $\gamma$ -OH,  $\delta$ -2-OH e  $\delta_1$ -OH, respectivamente. O pico largo em 2631 cm<sup>-1</sup> representa o estiramento -OH da banda de hidrogênio com um comprimento O-H...O em torno de 2,60 Å [3]. O pico a 2054 cm<sup>-1</sup> é atribuído ao estiramento OH da estrutura [6, 15].

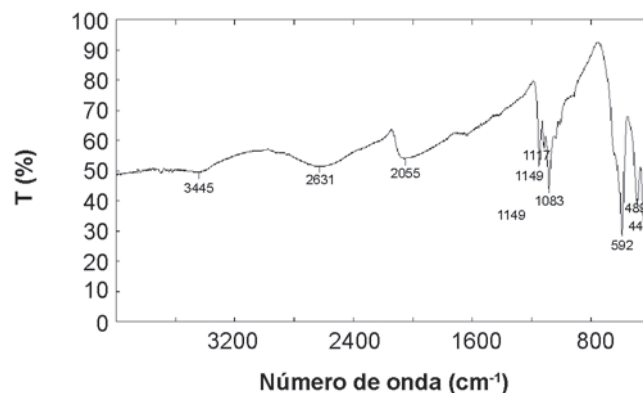


Figura 4: Espectro IV da manganita.  
[Figure 4: IR spectrum of manganite.]

A micrografia da manganita, obtida por microscopia eletrônica de varredura, mostra uma diferença microestrutural com o composto lamelar, K-birnessita, seu precursor. Enquanto que para a K-birnessita a morfologia se apresenta como cristais aciculares dispostos não uniformemente (Fig. 5c), observa-se para a manganita uma microestrutura composta de aglomerados de agulhas dispostos numa superfície não-planar (Figs. 5a e 5b), característica que está de acordo com dados obtidos de manganita apesar do método ser diferente [25]. Fazendo uma análise qualitativa do tamanho dos cristais (Figs. 5a, 5b e 5c), observa-se que o tamanho dos cristais mais desenvolvidos não ultrapassa 10  $\mu$ m.

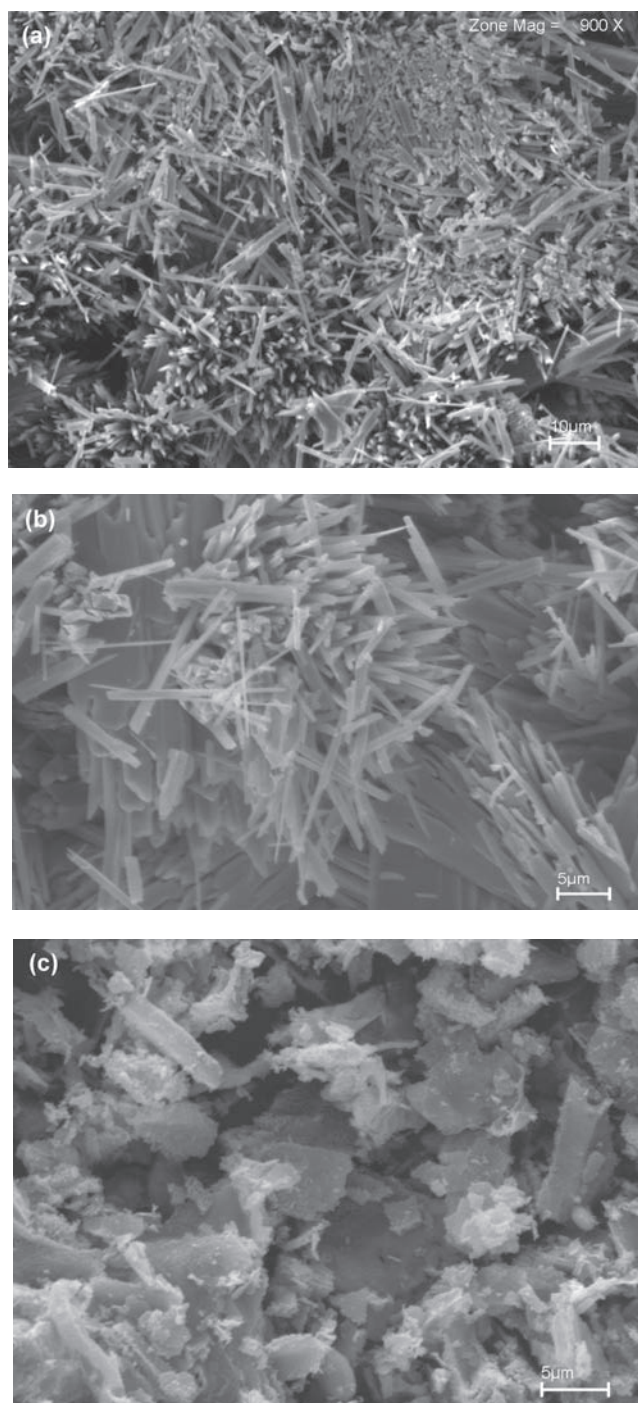


Figura 5: Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura de manganita (a e b) e K-birnessita (c).

[Figure 5: Scanning electron microscopy micrographs of manganite (a and b) and K-birnessite (c)].

## CONCLUSÃO

O método proposto de obtenção de manganita por tratamento hidrotermal de birnessita se mostrou adequado, baseando-se na sua simplicidade e reprodutibilidade. Não foram observadas outras fases (impurezas) de acordo com as técnicas empregadas, o que permite a sua aplicação em

adsorção e catálise. A análise térmica e de infravermelho comprovaram a presença de manganita; no entanto, a pirolusita, sua estrutura isomorfa, não foi encontrada. Analisando as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura, observou-se uma mudança de morfologia, indicando que o tratamento hidrotermal aplicado modificou a forma original do produto lamelar.

## AGRADECIMENTOS

Ao Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica do Instituto de Geociências da UFPA, onde esse trabalho foi realizado na forma de uma Dissertação de Mestrado, e ao CNPq pelo suporte financeiro (Bolsa de Mestrado ao primeiro autor e de produtividade em pesquisa ao segundo).

## REFERÊNCIAS

- [1] J. E. Post, Proc. Natl. Acad. Sci. **96**, 7 (1999) 3447.
- [2] Q. Feng, H. Kanoh, K. Ooi, J. Mater. Chem. **9**, 2 (1999) 319.
- [3] S. L. Suib, M. Aindow, J. C. Hanson, Y-S. Ding, X-F. Shen, J. Am. Chem. Soc. **128**, 14 (2006) 4570.
- [4] X. Wang, Y. Li, J. Chem. Eur. **9**, 1 (2003) 300.
- [5] S. Fritsch, J. E. Post, A. Navrotsky, Geochim. Cosmochim. Acta **61**, 13 (1997) 2613.
- [6] T. Kohler, T. Armbruster, E. Libowitzky, J. Solid State Chem. **133**, 2 (1997) 486.
- [7] G. Pan, Y. Qin, X. Li, T. Hu, Z. Wu, Y. Xie, J. Colloid Interface Sci. **271**, 1 (2004) 28.
- [8] R. M. McKenzie, Geoderma **8**, 1 (1971) 29.
- [9] C. A. Johnson, A. G. Xyla, Geochim. Cosmochim. Acta **55**, 10 (1991) 2861.
- [10] R. M. Weaver, M. F. Hochella, E. S. Ilton, Geochim. Cosmochim. Acta **66**, 23 (2002) 4119.
- [11] M. Ramstedt, C. Norgren, A. Shchukarev, S. Sjöberg, J. Colloid Interface Sci. **285**, 2 (2005) 493.
- [12] S. H. Kim, S. J. Kim, S. M. Oh, Chem. Mater. **11** (1999) 557-563.
- [13] G. H. Lee, S. H. Huh, J. W. Jeong, B. J. Choi, S. H. Kim, H-C. Ri, J. Am. Chem. Soc. **124** (2002) 12094-12095.
- [14] J. Li, Y. J. Wang, B. S. Zou, X. C. Wu, J. G. Lin, L. Guo, Q. S. Li, Appl. Phys. Lett. **70** (1997) 3047-3049.
- [15] W. Zhang, Z. Yang, Y. Liu, S. Tang, X. Han, M. Chen, J. Crystal Growth **263** (2004) 394-399.
- [16] R. Giovanoli, U. Leuenberger, Helv. Chim. Acta **52** (1969) 2333-2347.
- [17] P. K. Sharma, M. S. Whittingham, Mater. Lett. **48** (2001) 319-323.
- [18] X. Sun, C. Ma, Y. Wang, H. Li, Inorg. Chem. Comm. **5** (2002) 747-750.
- [19] X. Sun, X. Kong, Y. Wang, C. Ma, F. Cui, H. Li, Mater. Sci. Eng. **26** (2006) 653-656.
- [20] S. L. Suib, S. L. Brock, N. Duan, Z. R. Tian, O. Giraldo, H. Zhou, Chem. Mater. **10** (1998) 2619-2628.
- [21] S. L. Suib, X. F. Shen, Y. S. Ding, J. Liu, J. Cai, K.

- Laubernds, R. P. Zenger, A. Vasiliev, M. Aindow, *Adv. Mater.* **17** (2005) 805-809.
- [22] S. Ching, D. J. Petrovay, M. T. Jorgensen, S. L. Suib, *Inorg. Chem.* **36** (1997) 883-890.
- [23] V. A. Drits, B. Lanson, A. I. Gorshkov, A. Manceau, *Am. Miner.* **83** (1998) 97-118.
- [24] J. E. Post, D. R. Veblen, *Am. Miner.* **75** (1990) 477-489.
- [25] B. Folch, J. Larionova, Y. Guari, C. Guérin, C. Reibel, *J. Solid State Chem.* **178** (2005) 2368-2375.
- [26] D. L. Bish, J. E. Post, Thermal behavior of complex, tunnel-structure manganese oxides, *Am. Miner.* **74** (1989) 177-186.
- (*Rec.* 02/08/2007, *Rev.* 07/11/2007, *Ac.* 14/12/2007)