



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO OESTE DO PARÁ – UFOPA  
INSTITUTO DE ENGENHARIA E GEOCIÊNCIAS – IEG  
BACHARELADO INTERDISCIPLINAR EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA**

**IRLANA COSTA DO MAR**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDO DE MN NANOESTRUTURA EM  
CAMADA (Ca-OL-2) A PARTIR DE MINÉRIOS DA ANTIGA MINA DE SERRA  
DO NAVIO (AMAPÁ)**

SANTARÉM

2016

**IRLANA COSTA DO MAR**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDO DE MN NANOESTRUTURA EM  
CAMADA (Ca-OL-2) A PARTIR DE MINÉRIOS DA ANTIGA MINA DE SERRA  
DO NAVIO (AMAPÁ)**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Bacharelado Interdisciplinar em Ciência e Tecnologia para obtenção do grau de Bacharel em Ciência e Tecnologia na Universidade Federal do Oeste do Pará, Instituto de Engenharia e Geociências.

Orientador: Bruno Apolo Miranda Figueira

SANTARÉM

2016

## SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDO DE Mn NANOESTRUTURADO EM CAMADA (Ca-OL-2) A PARTIR DE MINÉRIOS DA ANTIGA MINA DE SERRA DO NAVIO (AMAPÁ)

I. C.do Mar<sup>1</sup>, B. A. M. Figueira<sup>1</sup>, L. N. da Silva<sup>2</sup>, J. M. R. Mercury<sup>3</sup>

Rua Vera Paz, s/n (Unidade Tapajós), Salé, 68035-110, Santarém, Pará, Brasil.  
brunoufopa@hotmail.com.

1. Universidade Federal do Oeste do Pará, Instituto de Engenharia e Geociências, Santarém-PA.
2. Universidade Federal do Pará, Instituto de Geociências, Belém-PA.
3. Instituto Federal do Maranhão, Departamento de Química, São Luiz-MA.

### RESUMO

Neste estudo, óxido de Mn nanoestruturado em camada, Ca-OL (*octahedral layer*), foi obtido a partir de minérios de Mn da Região Amazônica, os minérios de Mn de Serra do Navio (Amapá, Brasil). A rota sintética desenvolvida utilizou processos químicos de dissolução, precipitação, troca iônica e tratamento hidrotermal, respectivamente. Os resultados indicaram a presença de picos DRX na posição 12,5 e 25° (2θ), confirmando a obtenção de óxido de Mn com estrutura Na-birnessita (Na-OL-1), que após troca iônica com Ca<sup>2+</sup> se transformou em Ca-buserita (Ca-OL-2). Bandas FTIR de vibrações da ligação Mn-O dos octaedros MnO<sub>6</sub> foram identificadas entre 800 a 400 cm<sup>-1</sup> e confirmam os dados obtidos por DRX. O comportamento termal de Ca-OL-2 obtido por TG-DTA mostrou estabilidade termal acima de 850 °C, demonstrando dessa forma, que produtos como minérios podem ser transformados em nanolamelas de óxidos de Mn.

Palavras-chave: Amazônia, minério, síntese, óxidos de Mn, Ca-buserita.

### INTRODUÇÃO

Óxidos de Mn englobam um importante grupo de compostos inorgânicos de origem natural e sintética, que se destacam por sua diversidade estrutural, que normalmente se divide em duas principais famílias, filomanganatos e

tectomanganatos. Os filomanganatos, são compostos estruturados em camada formados na natureza (minerais) a partir do compartilhamento de octaedros de  $Mn^{(3+, 4+)}O_6$  pelos vértices e arestas que geram estruturas em cadeias com *déficit* de carga que é compensado pela presença de cátions mono e divalentes, assim como moléculas de água. Dentro dessa família, pode-se destacar duas estruturas muito interessantes, sob o ponto de vista científico e tecnológico: birnessita e buserita [1-2]

Devido ao seu baixo grau de cristalinidade e presença de impurezas em amostras naturais, que dificultam a sua aplicação tecnológica, estes compostos comumente são sintetizados em laboratórios por diversas rotas sintéticas (sol-gel, processo oxi-redução, síntese termal e hidrotermal, dissolução e precipitação de Mn, etc.) que em sua grande maioria utilizam reagentes comerciais como fonte de Mn [3-5].

O interesse em estruturas como birnessita ou buserita, dentre outros, está na possibilidade de utilizá-las como catalisadores, adsorventes, trocadores iônicos, ou mesmo, transformá-las em outras estruturas de óxidos de manganês (túnel ou camada) ou nanotubos [6-8].

Este trabalho reporta a síntese de óxido de Mn com estrutura em camada tipo Ca-buserita obtido a partir de minérios de Mn da antiga mina de Serra de Navio (Amapá) com base nos estudos de Cornell e Giovanoli [9]

## MATERIAIS E MÉTODOS

A amostra de minério (OREMN) de Mn de Serra do Navio (Amapá) foi coletado em trabalhos de campo quando a mina ainda estava em atividade, meados de 1990. Para o processo de transformação, a amostra foi tratada termalmente até formar uma única fase de óxido de Mn, que após tratamento hidrotermal com solução de NaOH, formou um precipitado marrom (INABIR). Este produto foi secado, adicionado a uma solução de  $CaCl_2 \cdot 4H_2O$  por 12 h a 25 °C e codificado com IBUS. A caracterização dos produtos foi realizada por difração de raios X usando um difratômetro X'PERT PRO MPD, da PANalytical, com goniômetro PW3050/60 (Theta/Theta) e com tubo de raios X cerâmico de

anodo de Cu ( $K\alpha$  1,56 Å), 2200 W, 60 kV. O detector utilizado foi RTMS, X'Celerator. O espectro de infravermelho foi obtido através da mistura de 0,200 g de KBr e 0,0013 g de amostra pulverizada, que foi prensada a vácuo para gerar uma pastilha. Utilizou-se um espectrofotômetro FTIR Bruker Vertex 700. As curvas de TG e DTA foram obtidas num termoanalisador Stanton Redcroft de forno cilíndrico vertical. As análises foram feitas em um cadinho de platina, com aquecimento de 20°C/min, temperatura inicial e final variando de 25°C a 1100°C, respectivamente.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

A caracterização preliminar de OREMN foi realizada por difração de raios-X (DRX) e o resultado é apresentado na Fig. 1. Segundo o padrão obtido, o minério é formado principalmente por nsutita (JCPDS 014-0644), um mineral de óxido de Mn com picos a 22,7; 37,1; 42, 45; 56,2; 62, 22 e 68,77 ° ( $2\theta$ ), que estão relacionados aos planos (120), (131), (300), (160), (421) e (003), respectivamente. Um pico próximo a 37,2 ° ( $2\theta$ ), refere-se a presença de pirolusita (JCPDS 004-0591).

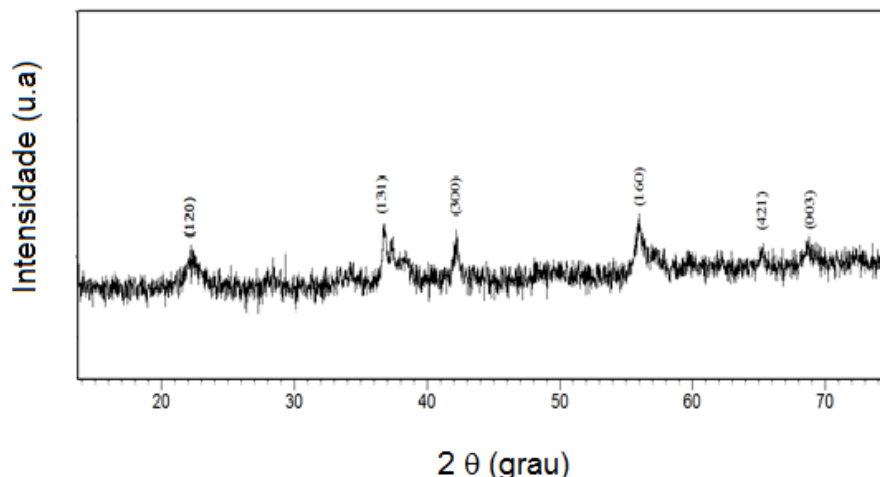


Fig. 1: Padrão de DRX de OREMN.

Para a amostra INABIR (Fig 2a), observa-se picos em 12,5 e 25° ( $2\theta$ ), que são típicos de produtos lamelares de óxidos de Mn e são referentes aos planos (001) e (002) da fase lamelar birnessita (PDF 043-1456) com sistema monoclinico e grupo espacial C2/m e distância de 7 Å entre as camadas. Na

Fig. 2b, pode-se confirmar a expansão da estrutura birnessita, e consequentemente, transformação para Ca-buserita (PDF 032-1128). Os três primeiros picos mais intensos são referentes aos planos (001), (241) e (262), com distância entre as camadas de 9,6 Å e sistema ortorrômbico.

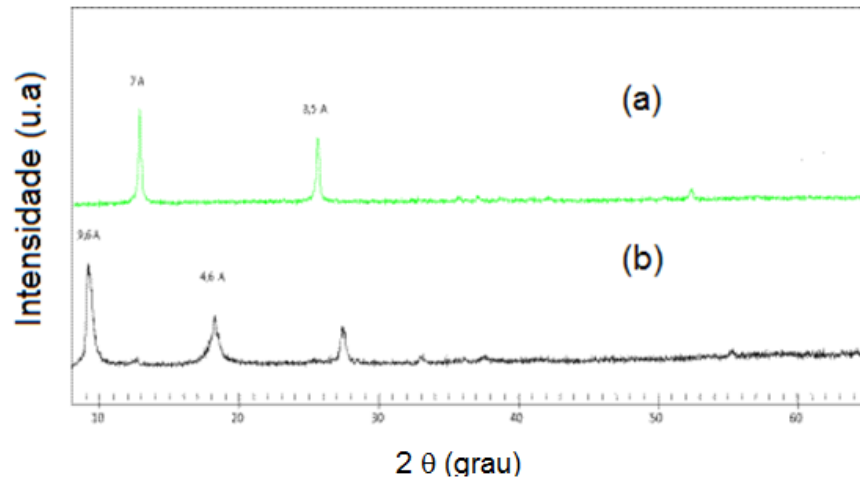


Fig. 2: Padrões de DRX das amostras NABIR (a) e IBUS (b).

O espectro de infravermelho FTIR na faixa de 400-800  $\text{cm}^{-1}$  de IBUS é apresentado na Fig. 3. As cinco bandas mais intensas em torno de 715, 695, 661, 565 e 431  $\text{cm}^{-1}$  podem ser assinaladas às vibrações Metal-Oxigênio tanto nos octaedros  $\text{MnO}_6$ , quanto no espaço interlamelar [10].

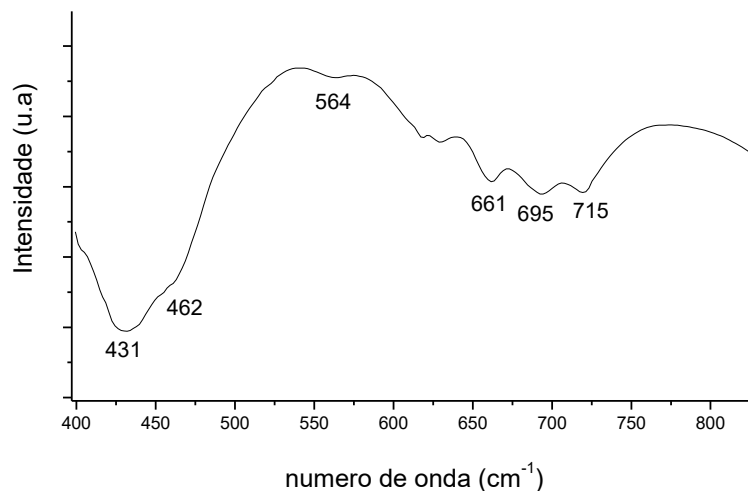


Fig 3.: Espectro no infravermelho FTIR de IBUS.

O efeito do tratamento termal na amostra IBUS foi estudado através das curvas TG/DTA e os resultados são apresentados na Fig 4.

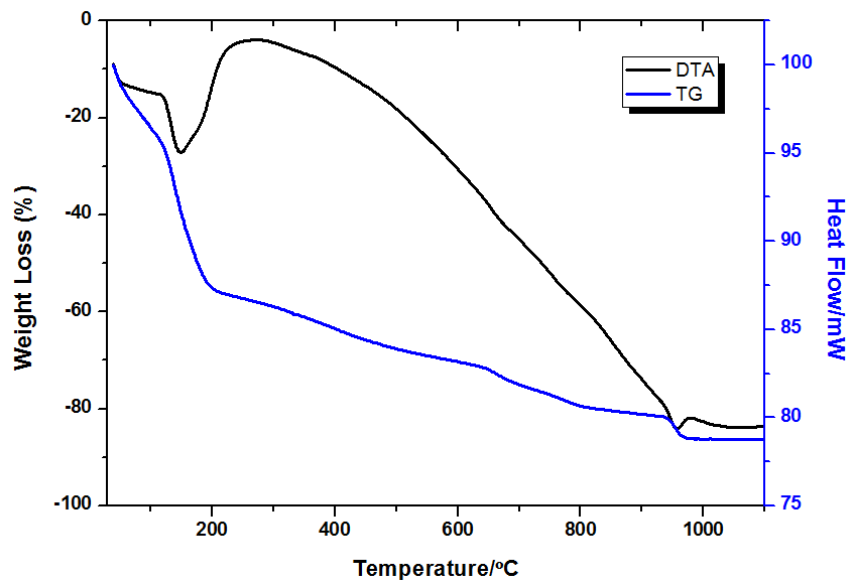


Figura 4: Curvas TG/DTA de IBUS.

observa-se que a amostra apresenta um intenso pico exotérmico próximo a 190 °C referente a perda de água adsorvida e interlamelar da estrutura e formação de uma estrutura análoga a Ca-birnessita com distância de 7,15 Å. A perda de água interlamelar se mantém até 860 °C, acima desse intervalo ocorre um segundo evento exotérmico, que se refere a transformação da estrutura lamelar à fase  $Mn_2O_3$  [11].

## CONCLUSÕES

Minério de Mn de oxido de Mn pode ser utilizada como matéria-prima para a produção de material lamelar com estrutura Ca-Buserita. O produto possui elevada cristalinidade, bandas diagnósticas na espectroscopia de IV (FTIR) em 715, 695, 661, 565 e 431  $cm^{-1}$  e elevada estabilidade termal.

## AGRADECIMENTOS

À UFOPA e Capes/Fapespa - Apoio Financeiro. Aos professores Dr. Marcondes da Costa (PPGG/UFPA), Rômulo Angélica (PPGG/UFPA) e Cláudio Remédios (PPGF/UFPA) pelo apoio técnico.

## REFERÊNCIAS

- [1] Post, J. E. 1999. Manganese oxide minerals: crystal structures and economic and environment significance. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 96: 3447-3454.
- [2] Feng, Q.; Kanoh, H.; Ooi K. Manganese Oxide Porous Crystals. *J. Mater. Chem.*, v. 9, p. 319- 333, 1998.
- [3] Suib, S. L. Control of nanometer – scale tunnel sizes of porous manganese oxide octahedral molecular sieve nanomaterials. *Adv. Mat.*, v. 17, p. 805-809, 2005.
- [4] Ching, S. et al. Nonaqueous Sol-gel syntheses of microporous manganese oxides. *Chem. Mat.*, v. 14, p. 1292-1299, 2002.
- [5] DeGuzman, R.N.; Shen, Y.-F.; Neth, E.J.; Suib, S.L.; O'Young, C.-L; Levine, S.; Newsam, J.M.; "Synthesis and Characterization of Octahedral Molecular Sieves (OMS-2) Having the Hollandite Structure", *Chem.Mater.*, v.6, p.815-821, 1994.
- [6] FENG, Q.; YANAGISAWA, K.; YAMASAKI, K.; Hydrothermal Soft Chemical Process for Synthesis of Manganese Oxides with Tunnel Structures, *J. Porous Mat.*, v. 5, p. 153-161, 1999.
- [7] 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.
- [8] AL-ATTAR, L.; DYER, A.; Sorption behaviour of uranium on birnessite, a layered manganese oxide, *J. Mater. Chem.*, v. 12, 1381–1386, 2002.
- [9] CORNELL, R. M.; GIOVANOLLI, R.; Transformation of hausmannite into birnessite in alkaline media, *Clay and Clay Minerals*, v. 36, p. 249, 1988.
- [10] JULIEN, C. M.; MASSOT, M.; POISIGNON, C.; Lattice vibrations of manganese oxides part i. periodic structures, *Spectrochimica Acta Part*, v. A 60, p. 689–700, 2004.



[11] GONZALES, C.; GUTIERREZ, J. I.; GONZALES-VELASCO;  
Transformations of manganese oxides under different thermal conditions.  
Journal of thermal Analysis, v. 47, p. 93-102, 1996.

#### ABSTRACT

In this study, layered nanostructured Mn oxide, Ca-OL (octahedral layer), was obtained from Mn ores of Serra do Navio (Amapá, Brazil). The developed synthetic route used dissolution chemical processes, precipitation, ion exchange and hydrothermal treatment, respectively. The results showed the presence of DRX peaks in the position 12,5 and 25° (2 theta), confirming Mn oxide Na-birnessite-type structure (Na-OL-1) obtainment which transformed into Ca-buserite (Ca-OL-2) after Ca<sup>2+</sup> ion exchange. Infrared spectroscopy (FTIR) bands of the MnO<sub>6</sub> octahedrons Mn-O vibrational bond were identified in the range of 800 to 400 cm<sup>-1</sup> which confirmed the DRX data obtained. The Ca-OL-2 thermal behavior obtained by TG-DTA showed thermal stability above 850 °C, thus exhibiting that products as ores can be transformed into Mn oxides nanolayers with high thermal stability.