



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

MARIA HELOIZA DOS SANTOS LEÃO

**SÍNTESE HIDROTHERMAL DE PENEIRA MOLECULAR Fe-OMS-2 A PARTIR
DE FONTES NATURAIS DE Mn**

SANTARÉM

2020

MARIA HELOIZA DOS SANTOS LEÃO

**SÍNTESE HIDROTHERMAL DE PENEIRA MOLECULAR Fe-OMS-2 A PARTIR
DE FONTES NATURAIS DE Mn**

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

2020



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DO OESTE DO PARÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, PÓS-GRADUAÇÃO E INOVAÇÃO TECNOLÓGICA - PROPPIT
DIRETORIA DE PESQUISA
PROGRAMA INSTITUCIONAL DE BOLSAS DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA

RELATÓRIO TÉCNICO-CIENTÍFICO PIBIC/IBITI

1. IDENTIFICAÇÃO

Bolsista: Maria Heloiza dos Santos Leão

E-mail: heloiza_leao0108@hotmail.com

Telefone: (93) 99175-6110

Título do Plano de Trabalho: Síntese Hidrotermal de Peneira Molecular Fe-OMS-2 a partir de fontes naturais de Mn.

Título do Projeto ao qual está vinculado o plano de trabalho: Síntese Hidrotermal de peneiras moleculares de óxido de Mn a partir de rejeitos da antiga barragem do Kalunga (província mineral de Carajás, Pará) e sua aplicação na remoção de poluentes orgânicos.

Orientador: Bruno Apolo Miranda Figueira

E-mail do orientador: brunoufopa@hotmail.com

Telefone: (91) 98038-8113

Instituto: Instituto de Engenharia e Geociências – IEG.

Bolsa: () PIBIC/UFOPA () PIBIC/FAPESPA (X) PIBIC/CNPq
() PIBITI/UFOPA () PIBITI/CNPq () PIBIC-AF/CNPq () PIBIC-AF/UFOPA
() PIBIC-AF/UFOPA – Indígena () PIBIC-AF/UFOPA - Quilombola

Vigência da bolsa: 01/10/2018 – 31/07/2019

2. INTRODUÇÃO

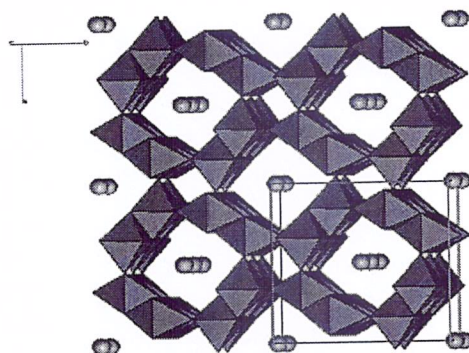
A Região Amazônica Brasileira apresenta um grande potencial mineral de bens metálicos e não metálicos, sendo considerada uma das últimas fronteiras da exploração mineral para a descoberta de depósitos de classe mundial. Atualmente, diversas minas são exploradas na região, de diferentes bens minerais, com destaque à Província Mineral de Carajás (Pará), que detém gigantescas reservas de Fe, Mn, Cu, Ni, dentre outros.

No caso do manganês, a atividade mineral começou ainda nos anos 50, na Serra do Navio, estado do Amapá e as atividades de lavra já estão encerradas. A principal mina de manganês em atividade, atualmente, é a do Azul (Carajás, Pará), pertencente à Companhia Vale. Um aspecto

interessante na cadeia produtiva deste bem mineral é a necessidade de minérios com alto teor de MnO contidos, em geral acima de 50 a 60%, para serem explorados economicamente. Quando o produto apresenta teor abaixo deste valor, ou mesmo granulometria fina, ele é classificado como material estéril e despejado em extensas bacias de rejeitos. [1,2]

Assim como ocorre com os rejeitos de caulim e de alumínio (lama vermelha) localizados na Região Amazônica, que são interessantes fontes para a síntese de nanomateriais tais como zeólitas e hidrotalcitas [3,4,5,6], segundo Figueira et al. (2013a e b), os rejeitos de Mn da atual bacia da Mina do Azul em Carajás (Pará), também podem servir como materiais de partida de baixo custo para a obtenção de nanoestruturas baseadas em óxidos de Mn. [1,2]

Óxidos de Mn são formados por “blocos de construção” de octaedros MnO_6 , interligados entre si pelos vértices e arestas, gerando uma larga variedade de arranjos estruturais entre túneis (tipo zeólitas) e camadas (tipo argilominerais). Devido à mista valência do manganês (3+ e 4+) nos octaedros, cátions mono e divalentes 2 estão presentes nos túneis para balanço de carga nestas estruturas, como por exemplo, na estrutura OMS-2 (Figura 1). Esta particularidade destes óxidos de Mn permite a sua aplicação em áreas tecnológicas como catalise, adsorção, troca iônica, pilhas, baterias, dentre outros [7,8,9].



Fonte: Kijima et al. 2005

Figura 1 - Ilustração da estrutura em túnel hollandita

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[8,9]. Essas estruturas em túneis são formadas por cadeias simples, duplas ou triplas compartilhadas através dos vértices do octaedro MnO_6 produzindo estruturas com túneis de seções transversais quadradas ou retangulares. Os largos túneis são parcialmente preenchidos com moléculas de água e/ou cátions [8,11]. Dentre as diversas estruturas observadas, pode-se destacar aquelas com estrutura OMS-2 (peneiras moleculares octaédricas) em razão de sua importância

científica e tecnológica [11].

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 [7].

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. Logo, a obtenção desses materiais pela via sintética se mostra mais importante e viável [12].

Dentro desse contexto, neste trabalho apresenta-se um processo de síntese de peneira molecular com estrutura OMS-2 a partir de rejeitos de manganês da bacia do Kalunga, localizados na Província Mineral do Carajás.

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

O principal objetivo deste trabalho é avaliar o uso de rejeitos de manganês da Mina do Azul (Carajás, Pará) para a produção de nanotúnel de óxido de Mn, após estudos preliminares de caracterização e subsequente modificação.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Caracterização química (ICP-MS) e mineralógica (Difração de raios-X e espectroscopia de Infravermelho) dos rejeitos de Mn localizados na região sul da Bacia do Kalunga (Província Mineral de Carajás).
- b) Conversão das fontes naturais em peneiras moleculares com estrutura OMS-2 a partir de modificações dos processos de síntese (pH, tempo, temperatura).

4. METODOLOGIA

4.1 LOCALIZAÇÃO E COLETA DOS REJEITOS DE Mn

A Mina do Azul está localizada na Província Mineral de Carajás, situada na parte sudeste do estado do Pará, distante 30 Km da cidade de Parauapebas e 500 Km da capital Belém [13]. Há três formas de acesso: ferroviário pela estrada de ferro Carajás - Ponta da Madeira, aéreo por meio de voos diários de Marabá – Carajás ou Belém-Carajás pela empresa aérea Azul ou Gol; e terrestre através da rodovia Belém - Parauapebas – Carajás.

Em relação aos rejeitos, os mesmos se encontram em duas barragens, Kalunga e Azul (Figura 2), próximas a mina de Mn. Neste trabalho, será estudado os rejeitos da bacia do Kalunga, desativada desde o segundo semestre de 1997, e que na atualidade tem a função de fornecer água para a planta de beneficiamento. As amostras foram coletadas manualmente em trabalhos de campo no início de 2009 sob supervisão do Prof. Dr. Marcondes Lima da Costa (UFPA).

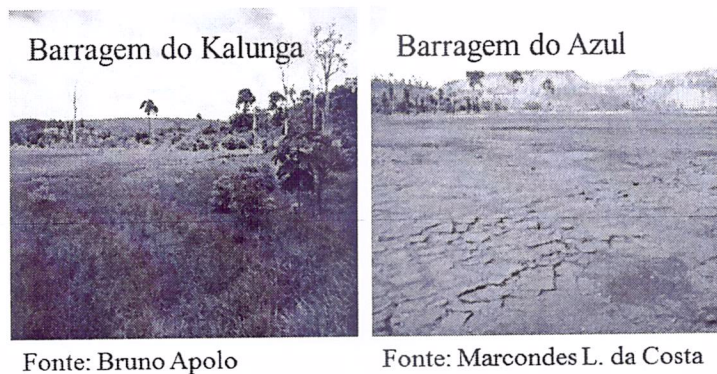


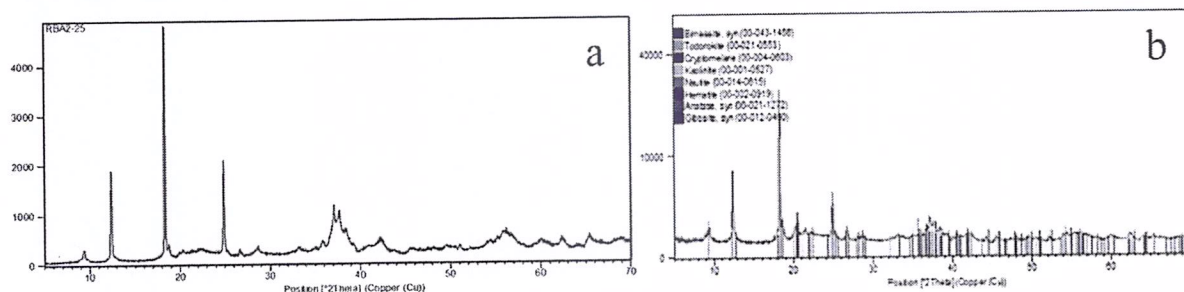
Figura 2: Imagem das barragens de rejeitos da mina do Kalunga e Azul

4.2 TRANSFORMAÇÃO DOS REJEITOS EM NANOMATERIAL

Inicialmente, os rejeitos foram aquecidos a elevada temperatura, e em seguida foram dispersos em solução alcalina para dissolução química, conforme descrito por Cornell e Giovanoli (1988). Utilizou-se esses procedimentos para a conversão em material lamelar com estrutura Fe-OL-1 através de estudos de troca iônica de Na-birnessita com sais de Fe. E por fim foi realizado um tratamento hidrotermal nestes produtos a elevada temperatura, com variação de tempo de 1 a 5 dias para a síntese de Fe-OMS-2.

5. RESULTADOS OBTIDOS

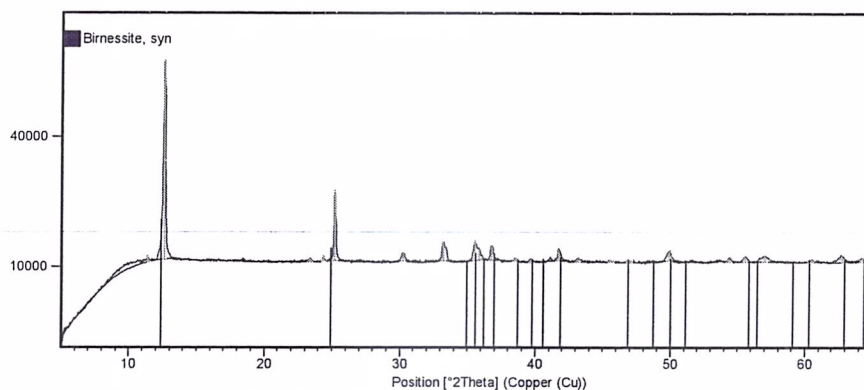
Após análises de caracterização de rejeitos de Mn, os resultados mostraram que os mesmos apresentaram teor químico de MnO acima de 45 % e com os seguintes minerais de Mn: birnessita, criptomelana, todorokita, nsutita e outros (figura 3).



Fonte: Autora

Figura 3: Caracterização de DRX do rejeito de Mn.

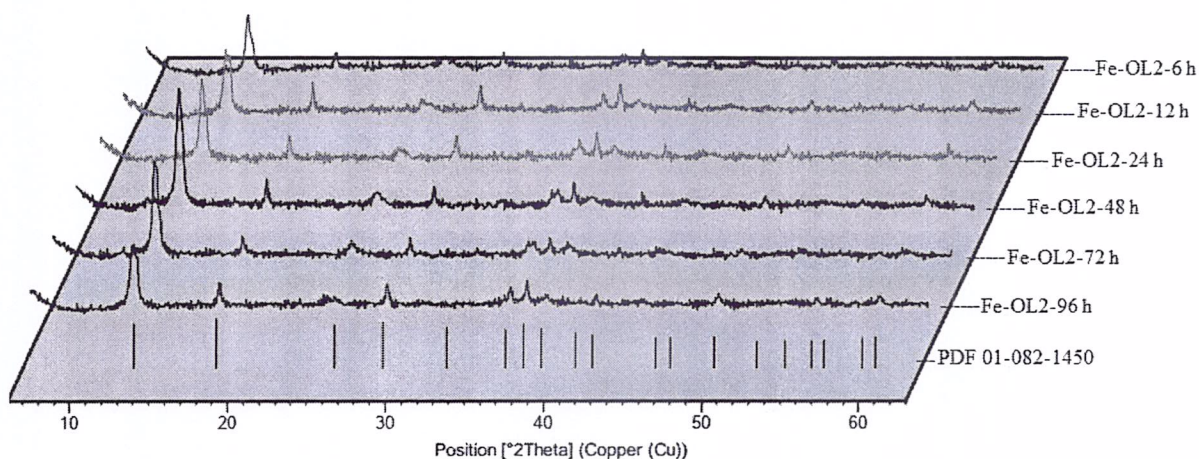
A figura 4 mostra o difratograma do produto lamelar obtido por dissolução química e tratamento hidrotermal. Pode-se observar os picos principais da fase lamelar Na-birnessita, que foi obtida com sistema monoclinico e grupo espacial C2/m. Os picos mais intensos próximos a 7 e 3.5 Å foram identificados e se referem aos planos 00l, comuns em compostos de óxidos de Mn com estrutura birnessita.



Fonte: Autor

Figura 4: Padrão DRX de Na-OL-1

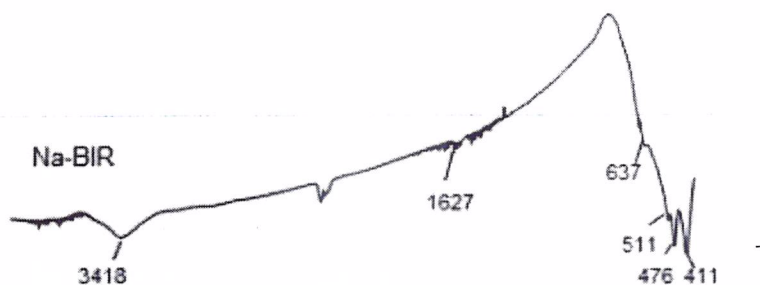
A figura 5 ilustra os padrões DRX das amostras que sofreram tratamento hidrotermal com variação do tempo. Conforme pode ser observado, após tratamento de 6 h já foram identificados picos de Fe-OMS-2 em 12,38; 18,06; 24,86; 28,65; 36,32; 37,51; 38,70; 44,57; 49,69 e 60° (2 theta), sendo assinalados aos planos (110), (200), (220), (400), (211), (330), (231), (411) e (251) com sistema tetragonal (PDF 01-082-1450). O mesmo padrão DRX foi observado para as amostras tratadas em um período maior (12 a 96h), sendo que Fe-OMS-2 a 48 h (Fe-OL2-48 h) mostrou maior grau de cristalinidade.



Fonte: Autora

Figura 5: Padrões DRX das amostras Fe-OL2-6h, Fe-OL2-12h, Fe-OL2-24h, Fe-OL2-48h, Fe-OL2-72h, Fe-OL2-96h.

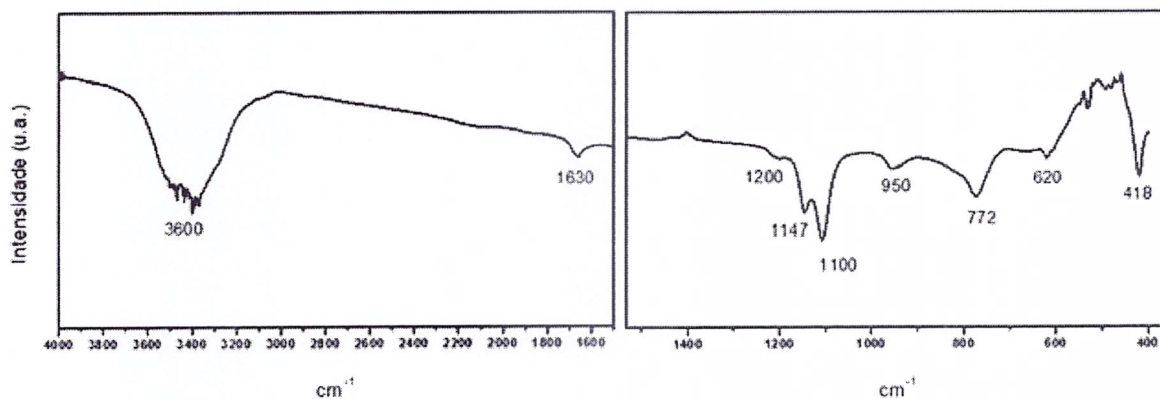
No espectro IV da fase lamelar (figura 6), as bandas a 3418 e 1627 cm^{-1} podem ser assinaladas as vibrações de estiramento do grupo OH de moléculas de água (interior das camadas) e água adsorvida, respectivamente [7,15]. As bandas 637, 511, 476 e 411 cm^{-1} são das vibrações de estiramento MnO. A principal banda é registrada próximo a 525 cm^{-1} , com um “ombro” fino próximo a 470 cm^{-1} e um fraco a 425 cm^{-1} referente ao estiramento Mn-O das camadas octaédricas na estrutura tipo birnessita [16].



Fonte: Autora

Figura 6: Espectro IV de Na-OL-1 na região de 4000 – 400 cm^{-1} .

Em relação a caracterização de Fe-OMS-2 por IV (Figura 7), o material mostrou as principais bandas em 1200, 1147, 1100, 950, 772, 620 e 418 cm^{-1} , que são referentes ao estiramento $\text{Mn}^{3+}\text{-O}$ e $\text{Mn}^{4+}\text{-O}$ dos octaedros MnO_6 de OMS-2. As bandas em 3600 e 1630 cm^{-1} foram identificados estiramentos O-H de moléculas de água presentes dentro do túnel e adsorvidas na superfície.

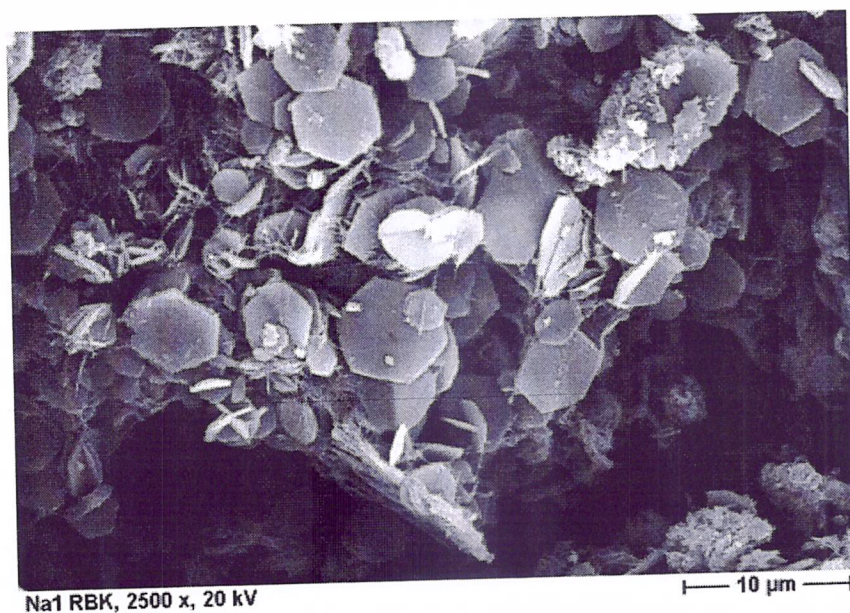


Fonte: Autora.

Figura 7: Espectro IV de Fe-OMS-2 (Fe-OL2-48h).

Na figura 8 é mostrada a fotomicrografia de microscopia eletrônica de varredura das amostra Na-OL-1 após o tratamento hidrotermal. Nota-se uma morfologia de placas dispostas

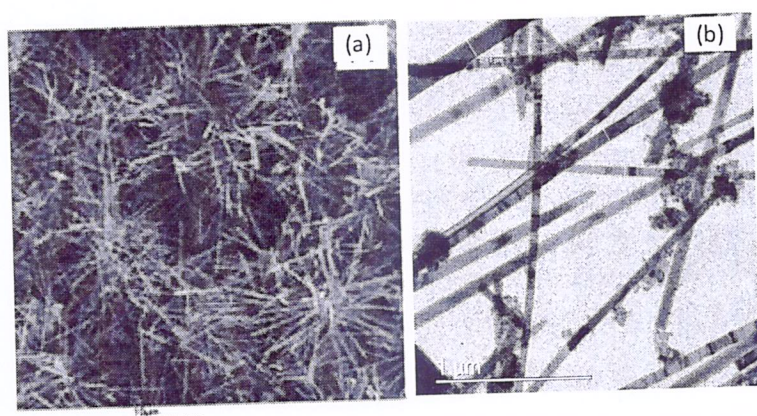
aleatoriamente [17].



Fonte: Autora

Figura 8: Microscopia Eletrônica de Varredura de Na-OL-1.

A morfologia da amostra referente a Fe-OMS-2 foi investigada por microscopia eletrônica de varredura e transmissão (Fig 9). Conforme observado por MEV, a estrutura Fe-OMS-2 é formada por agulhas com tamanho em torno de 10 μm. Para a investigação por TEM uma morfologia de bastões foi identificada com variação de largura entre 50 e 110nm. Essa morfologia já foi observada por outros autores que obtiveram esta estrutura, mas com reagentes comerciais [17].

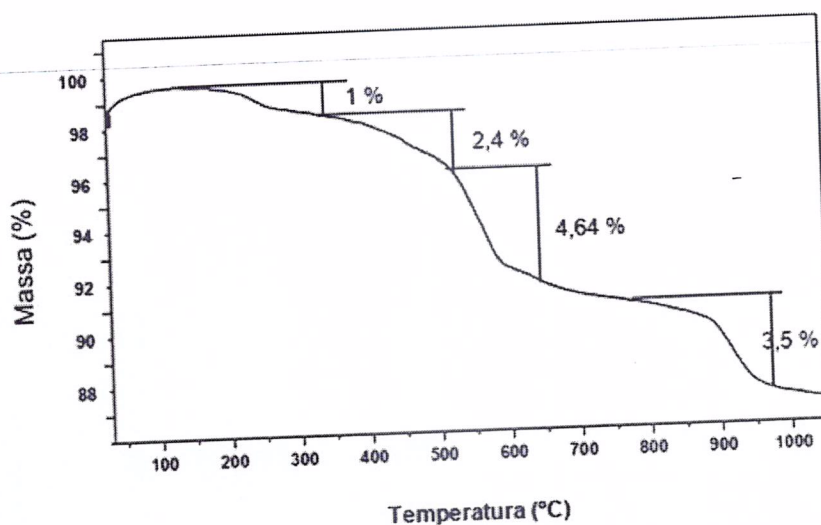


Fonte: Autora

Figura 9: Fotomicrografias por MEV (a) e HRTEM (b) de Fe-OMS-2.

O estudo do comportamento termal de Fe-OMS-2 foi realizado através de curva TG apresentada na Figura 10. Pode-se observar que a estrutura em túnel presente na amostra sofreu

quatro principais perdas e uma elevada estabilidade térmica, mantendo-se acima de 500°C. A primeira perda, que finaliza próximo a 350°C com valor próximo a 1% refere-se a perda de água adsorvida de dentro dos canais, a segunda com valor de 2,4% de massa de redução parcial de Mn (IV) para Mn (III), baseando-se nos estudos de YANG et al, (2004). A terceira perda de massa com valor de 4,64% no intervalo entre 550-650°C, indicou uma transformação gradual de OMS-2 em Mn_2O_3 , sendo que esta última fase permanece estável até aproximadamente 890-1000°C, intervalo em que aparece outra perda de massa de 3,5%, relacionada a transformação de Mn_2O_3 para Mn_3O_4 .



Fonte: Autora

Figura 10: Curva TG de Fe-OMS-2 (Fe-OL2-48h).

A partir dos resultados de caracterização obtidos, pode-se concluir que os rejeitos da mineração da Amazônia podem ser utilizados como matéria prima de baixo custo para a produção de nanomaterial com estrutura Fe-OMS-2.

6. PUBLICAÇÕES TÉCNICO-CIENTÍFICAS.

Ainda não foram publicados.

7. PRINCIPAIS PROBLEMAS E DIFICULDADES PARA A REALIZAÇÃO DAS ATIVIDADES

Infraestrutura inadequada de laboratório para desenvolvimento dos trabalhos.

8. REFERÊNCIAS

- [1] Figueira, B. A. M., Angelica, R. S., da Costa, M. L., Pöllmann, H., Schenzel, K. Conversion of different Brazilian Manganese Ores and Residues into K-birnessite. *Applied Clay Science* v. 86, p. 54-58, 2013a.
- [2] Figueira, B. A. M., Angelica, R. S., da Costa, M. L., Pöllmann, H. Hydrothermal synthesis of Na-birnessite-type material using ores from Carajás (Amazon Region, Brazil) as Mn source. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 179, p. 212-216, 2013b.
- [3] Maia, A. A B.; Neves, R. F.; Angélica, R. S. Utilização de rejeito de caulim da Amazônia na síntese da zeólita A. *Cerâmica*, v. 53, p. 319-324, 2007.
- [4] Maia, A. A B.; Neves, R. F.; Angélica, R. S. Use of industrial kaolin waste from the Brazilian Amazon region for synthesis of zeolite A. *Clay Minerals.*, v 46, p. 127-136, 2011.
- [5] Cunha, M. V. P. O; Corrêa, J. A. M. Synthesis and characterization of layered double hydroxides from red mud. *Cerâmica*, v. 57, p. 85-93, 2011.
- [6] Rebelo, M. M. ; Cunha, M. V. P. O. ; Corrêa, J. A. M. Hidróxidos Duplos Lamelares à base de Escória de Alto Forno. *Quím. Nova*, v. 35, p. 883-888, 2012.
- [7] Feng, Q.; Kanoh, H.; Ooi K. Manganese Oxide Porous Crystals. *J. Mater. Chem.*, v. 9, p. 319-333, 1999.
- [8] POST, J. E. Manganese oxide minerals: crystal structures and economic and environment significance. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, v. 96, p. 3447-3454, 1999.
- [9] 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.
- [10] Kijima, N.; Ikeda, T.; Oikawa, K. Crystal structure of an open-tunnel oxide \square -MnO₂ analyzed by Rietveld refinements and MEM-based pattern fitting, *Journal of Solid State Chemistry*: 177, 1258–1267, 2005.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] Costa, M. L.; Fernandez, O. J. C.; Requelme, M. E. R.; O depósito de manganês do Azul, Carajás: estatigrafia, geoquímica e evolução geológica. In: MARINI, O. J.; QUEIROZ, E. T.; RAMOS, B. W. (Ed). *Caracterização de depósitos minerais em distritos Mineiros da Amazonia*. Brasília: DNPM-CT/Mineral-ADIMB, 20005. p.227-333.

[14] Cornell, R. M., Giovanoli, R. 1988. Transformation of hausmannite into birnessite in alkaline media. Clays and Clay Minerals 36, 249-257.

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

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

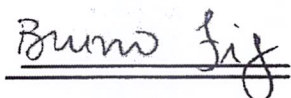
[17] CHING, S. et al. Sol-gel synthesis of layered Birnessite type manganese oxides. Inorg. Chem., v. 36, p. 883 - 890, 1997.

[18] LI, W-N. et al.; Hydrothermal synthesis of structure- and shape-controlled manganese oxide octahedral molecular sieve nanomaterials, Adv. Funct. Mater., v. 16 , 1247–1253, 2006.

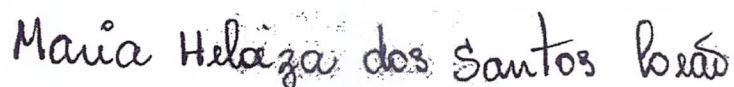
9. ANEXOS

10. PARECER DO ORIENTADOR

Santarém, 02 de agosto de 2019.



Assinatura do orientador



Assinatura do bolsista