



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

TESE DE DOUTORADO

**TRANSFORMAÇÃO DE MINÉRIOS E REJEITOS DE
ÓXIDOS DE Mn DA REGIÃO AMAZÔNICA EM
NANOMATERIAIS COM ESTRUTURA LAMELAR (OL-1)**

Tese apresentada por:

BRUNO APOLO MIRANDA FIGUEIRA

Orientador: Prof. Dr. Rômulo Simões Angélica (UFPA)

Coorientador: Prof. Dr. Herbert Pöllmann (MLU)

BELÉM-PA
2012

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Biblioteca Geólogo Raimundo Montenegro Garcia de Montalvão

F475t Figueira, Bruno Apolo Miranda

Transformação de minérios e rejeitos de óxidos de Mn da região Amazônica em nanomateriais com estrutura Lamelar (OL-1) / Bruno Apolo Miranda Figueira; Orientador: Rômulo Simões Angélica; Coorientador: Herbert Pöllmann – 2012
xi, 89 f.: il.

Tese (doutorado em geoquímica e petrologia) – Universidade Federal do Pará, Instituto de Geociências, Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Belém, 2012.

1. Óxidos de Manganês. 2. Síntese. 3. Nanomateriais. 4. Birnessita. 5. Hollandita. I. Angélica, Rômulo Simões, *orient.* II. Pöllmann, Herbert, *coorient.* III. Universidade Federal do Pará. IV. Título.

CDD 22^a ed.: 620.18932



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

TRANSFORMAÇÃO DE MINÉRIOS E REJEITOS DE ÓXIDOS DE Mn DA REGIÃO AMAZÔNICA EM NANOMATERIAIS COM ESTRUTURA LAMELARES (OL-1)

TESE APRESENTADA POR

BRUNO APOLO MIRANDA FIGUEIRA

Como requisito parcial à obtenção do Grau de Doutor em Ciência na área de
GEOQUÍMICA E PETROLOGIA

Data de aprovação: 09/03/2012

Banca Examinadora:

Prof. Dr. RÔMULO SIMÕES ANGÉLICA
(Orientador-UFPA)

Dr. REINER NEUMANN
(Membro-CETEM)

Prof. Dr. OSCAR J. CHOQUE FERNANDEZ
(Membro-IFPA/PA)

Prof.ª. Dra. VANDA PORPINO LEMOS
(Membro-UFPA)

Prof. Dr. JOSÉ A. MARTINS CORRÊA
(Membro-UFPA)

Belém-PA
2012

AGRADECIMENTOS

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

A Deus, pelo dom supremo da vida.

Agradeço aos meus pais por me ensinarem o valor e a importância do estudo, da ética, honestidade e lealdade.

Aos meus irmãos, Cintya e Djean Figueira, pelo incentivo e amizade.

À minha esposa, sempre presente nas épocas de inverno e primavera que acontecem na minha vida.

À UFPA, pelo suporte necessário a realização desta tese, ao seu quadro de técnicos e professores. E aos funcionários e técnicos do Instituto de Geociências.

Ao DAAD (Serviço Alemão de Intercâmbio Acadêmico) e CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pelo Curso de Alemão no Instituto Eurásia (Berlin) e concessão de bolsa de doutorado sanduíche na Universidade Martin Luther de Halle-Wittenberg (Alemanha).

Ao meu orientador Prof. Dr. Rômulo Simões Angélica, por acreditar no meu trabalho e por me orientar nesses quatro anos.

Ao Prof. Dr. Thomas Scheller pela convivência gratificante com sua lucidez teórica e sua incondicional presteza, principalmente nos momentos difíceis.

A Prof. Dra. Giselle Maria Skelding Pinheiro Guilhon por todo o grande apredizado, apoio e amizade durante a minha iniciação científica.

Ao Prof. Dr. Marcondes Lima da Costa pela oportunidade de viajar a Carajás para coleta das amostras de minério e rejeitos, fundamentais a produção deste trabalho.

Ao meu co-orientador Prof. Dr. Herbert Pöllmann, por sua generosa ajuda, interesse, contribuição e incentivo na realização desta tese.

À Profa. Dra. Karla Schenzel do Instituto de Ciências Agrárias da Universidade de Halle pelas análises na Espectroscopia Raman.

Ao Dr. Daniel Biggemann do Instituto Max Planck pelas análises por Microscopia Eletrônica de Transmissão.

Ao Prof. Dr. José Manuel Rivas por suas sugestões na produção deste trabalho.

Aos colegas e amigos da Universidade Martin Luther, Martin Riedl, Katrin Scholbar, Stefan Stöber, Sabine, Thomas Witzke, Prof. Reinhard Wegner, Herr Thomas Degen, Frau Henner, Frau Steller, Frau Kummer e Frau Becker.

Aos amigos brasileiros (Fernando Contiguiba e Marcus Vasconcelos) e colegas estrangeiros (Felix Yobo, Roman Gravilov e Limon Skider) durante estadia na Alemanha.

Aos amigos e colegas do Instituto de Geociências e Química, em especial a Ana Áurea Barreto Maia, Gilmara Feio, Marlis Requelme, Suyanne Flavia Rodrigues, Glayce da Silva, Sergio Brazão, Cleida Freiras, Natalino Valente, Profa. Kelly, Samara Mescouto e João Batista.

RESUMO

O presente trabalho representa um estudo pioneiro de síntese de óxidos de Mn baseados em materiais com propriedades controladas (estrutura em camada) a partir de novas fontes de Mn: os minérios e rejeitos de óxidos de Mn da Região Amazônica. A primeira parte da pesquisa consistiu na caracterização química e mineralógica dos minerais K-birnessita, K-hollandita e Ba-hollandita, isolados por micropreparação de minérios das minas do Azul (Carajás), Urucum (Mato Grosso do Sul) e Apuí (Amazonas, área em fase de prospecção). Na segunda parte do estudo, amostras de minério da antiga mina de Serra do Navio (Amapá) e rejeitos da Bacia do Azul (Carajás) foram empregadas para a obtenção de um composto similar a K-birnessita (K-OL). Os estudos preliminares de caracterização das matérias primas indicaram a presença das fases nsutita e manganita para o minério, enquanto que para os rejeitos, foram identificadas: caulinita, gibbsita, quartzo, hematita, rutilo, todorokita, pirolusita e K-birnessita. Os materiais de partida foram transformados para a fase Mn_2O_3 (a 550 °C), que após tratamento hidrotermal com 7,5 mol/L de KOH (15 mL) por 4,5 dias, foi convertida para o composto lamelar com cátions K^+ no espaço interlamelar. Os produtos finais apresentaram propriedades semelhantes aos produtos lamelares obtidos por reagentes comerciais descritos na literatura. K-birnessita sintetizada a partir do minério apresentou estabilidade acima de 500 °C. A 650 °C, a fase lamelar sofreu um processo de tunelamento e foi transformada para K-OMS-2, que possui estrutura tipo K-hollandita (criptomelana). K-birnessita obtida a partir dos rejeitos não sofreu tunelamento, mas manteve a estrutura estável acima de 800 °C. Bandas de estiramento das ligações Mn-O dos octaedros MnO_6 foram caracterizadas por espectroscopia Raman e Infravermelho. Na terceira e última parte, o processo de síntese de Na-birnessita (Na-OL), partindo-se dos minérios da Mina do Azul foi avaliado. Inicialmente, os minérios de óxidos de Mn contendo criptomelana, vernadita, nsutita e pirolusita foram transformados em uma única fase, hausmannita (Mn_3O_4), a temperatura de 1000 °C. Através do tratamento hidrotermal de Mn_3O_4 com NaOH, variando-se o tempo, um composto com propriedades similares a Na-OL (Na-birnessita) foi sintetizado. Para alcançar as condições ideais de síntese foram utilizados 0,05 g de Mn_3O_4 ; 5,5 mol.L⁻¹ de NaOH (30 mL); 170 °C e 5,5 dias. O produto lamelar possui excelente grau de cristalinidade, estabilidade termal acima de 650 °C e morfologia em placas. Imagens (nanobelt) com tamanho de cristalito de 200 nm.

Palavras-chave: Óxidos de Manganês, síntese, nanomateriais, birnessita, hollandita.

ABSTRACT

This work represents a novel study about the synthesis of manganese oxides based in materials with controlled properties (structure) from new sources of Mn: ores and residues of manganese oxides from the Amazon Region. The first step of was the chemical and mineralogical characterization of minerals K-birnessite, K-hollandite, and Ba-hollandite isolated by micropreparation from the Azul (Carajás mining district, Pará state), Urucum (Mato Grosso do Sul satate) and Apuí (Amazon state, area under prospecting) mines. In the second step of the study, ore samples from the old mine of Serra do Navio (Amapá state) and residues from Azul (Carajás) were used to obtain a K-birnessite (K-OL) structure. Preliminary studies on the characterization of raw materials indicated the presence of manganite and nsutite phases for the ore, while for the residues, kaolinite, gibbsite, quartz, hematite, rutile, todorokite, pyrolusite and K-birnessite were identified. The starting materials were converted to Mn_2O_3 phase (550 °C), that after hydrothermal treatment with 7.5 mol.L⁻¹ of KOH (15 mL) for 4.5 days, was converted to the lamellar compound with K⁺ cations in the interlamellar space. The final products showed similar properties to the lamellar products obtained by commercial reagents described in the literature. K- birnessite synthesized from the ores was stable up to 500 °C. At 650 °C, the lamellar phase suffered a tunneling process and was transformed to K-OMS-2, which exhibiteds K-hollandite (cryptomelane) type structure. The tunneling process was not observed to K-birnessite obtained from residues, but the structure remained stable up to 800 °C. The Stretching vibrations of the Mn-O bonds in the MnO_6 octahedra were characterized by Raman and IR spectroscopy. On the third and last part, the synthesis of the Na-birnessite (Na-OL) was verified, starting from the ores of the Azul mine. Initially, the manganese oxides minerals containing cryptomelane, vernadite, nsutite and pyrolusite were transformed into a single phase, hausmannite (Mn_3O_4), at the temperature of 1000 °C. By hydrothermal treatment of Mn_3O_4 with NaOH, varying the time, a compound with properties similar to Na-OL (Na-birnessite) was synthesized. To achieve the optimal synthesis conditions were used 0.05 g of Mn_3O_4 , 5.5 mol.L⁻¹ of NaOH (30 mL), 170 °C and 5.5 days. The lamellar product has excellent degree of crystallinity, thermal stability above 650 °C and platy morphology. Images obtained by transmission electron microscopy revealed the presence of nanobelts with crystallite size of 200 nm.

Keywords: Manganese oxides, synthesis, nanomaterials, birnessite, hollandite.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 3. 1- Mapa de localização da Mina do Azul.....	5
Figura 3. 2- Mapa de localização do distrito de Urucum.....	6
Figura 3. 3- Mapa de localização dos depósitos de Manganês esgotados (Serra do Navio).....	6
Figura 3. 4- Mapa de localização do distrito de Apuí	7
Figura 4. 1- Modelo estrutural de manganita	11
Figura 4. 2- Ilustração da estrutura nsutita	12
Figura 4. 3- Camada hexagonal de manganês em nsutita.....	13
Figura 4. 4- Ilustração da estrutura em túnel hollandita.....	14
Figura 4. 5- Ilustração da estrutura de romanechita.....	15
Figura 4. 6- Ilustração da estrutura birnessita com cátions entre as camadas.....	16
Figura 4. 7- Representação esquemática de sítios de adsorção de íons metálicos na região interlamelar de birnessita ao longo do <i>eixo b</i>	17
Figura 4. 8- Reações de transformações de óxido de manganês tipo birnessita.....	18
Figura 4. 9- Processo de síntese para nanotubos de óxidos de Mn através de nanofolhas de birnessita.....	18
Figura 4. 10- Modelo de um depósito sedimentar de manganês em lago de água doce em ambiente de tundra.....	20
Figura 4. 11- Modelo de depósito vulcanogênico de manganês.....	20
Figura 4. 12- Fluxograma de beneficiamento da Mina do Azul.....	21
Figura 4. 13- Imagem das barragens de rejeitos da mina do Kalunga e Azul.....	23
Figura 5. 1- Ilustração das estruturas em camada (A) birnessita, (B) lithioforita.....	28
Figura 5. 2- Difrátograma de raios-X de BIR-AZ e KOL-SG.....	30
Figura 5. 3- Espectro FT-Raman de BIR-AZ e KOL-SG.....	31
Figura 5. 4- Curvas DTA e TG a 20 °C/min de BIR-AZ (a) e KOL-SG (b).....	32
Figura 5. 5- Fotomicrografia eletrônica de varredura de BIR-AZ (a) e KOL-SG (b).....	33
Figura 6. 1- Ilustração da estrutura hollandita	38
Figura 6. 2- Difrátograma de raios-X de UR-01 (a) e AP-01 (b).....	41
Figura 6. 3- Curvas TG/DTA a 15°C/min de UR-01(a) e AP-01 (b).....	43
Figura 6. 4- Mudanças nos padrões DRX das amostras entre 100 e 900°C para UR-01 (a) e AP-01 (b) em condições experimentais dinâmicas. (Cr= criptomelana, Ho=hollandita, Bx=bixbyita, Pt = Platina).....	44

Figura 6. 5- Mudanças nos padrões DRX das amostras a 950 e 1050°C para UR-01 (a) e AP-01 (b) em condições experimentais estáticas. (Cr= criptomelana, Ho=hollandita, Bx=bixbyita, Ha=hausmannita, Pt=Platina).....	45
Figura 6. 6- Fotomicrografia eletrônica de varredura de UR-01 (a) e AP-01 (b).....	46
Figure 7. 1- Illustration of the K-birnessite structure.....	52
Figure 7. 2- XRD Powder pattern of (a) KBirO and KBirR (b). (G=gibbsite; H=hematite; K=kaolinite; M=manganite; N=nsutite; P =pyrolusite; Q=quartz; R=rutile; T=todorokite).....	56
Figure 7. 3- TG/DTA curves of (a) KBirO and (b) KBirR.....	57
Figure 7. 4- FT-IR spectra of (a) KBirO and (b) KBirR.....	58
Figure 7. 5- FT-Raman spectra of (a) KBirO and (b) KBirR.....	59
Figure 7. 6- Scanning electron micrographs of (a) KBirO, (b) KBirR, (c) Mn ore and (d) Mn residues.....	60
Figure 8. 1- XRD pattern of manganese ores.....	71
Figure 8. 2- IR spectrum of manganese ores.....	72
Figure 8. 3- DTA- TG curves of manganese ore in an oxygen atmosphere.....	73
Figure 8. 4- Changes in the XRD pattern for manganese oxide ores between 500 - 990 °C. (C = cryptomelane; V = vernadite P = pyrolusite; Bx = bixbyite; Ha = hausmannite).....	74
Figure 8. 5- X-ray diffractograms of the products obtained at 170 °C at different crystallization periods in hours and days as indicated. The inset is the corresponding 00l peaks for the products.....	75
Figure 8. 6- SEM of (a) manganese ores, (b) Mn ₃ O ₄ , (c) Na-birnessite.....	76
Figure 8. 7- TEM of (a) Na-birnessite; (b) SAED pattern oriented along the [001] zone-axis direction.....	77
Figure 8. 8- FT-IR spectrum of Na-birnessite.....	77
Figure 8. 9- DTA- TG curves of Na-birnessite.....	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 4. 1- Minerais de Mn	8
Tabela 4. 2- Especificações de concentrados de minério de manganês.....	22
Tabela 5. 1- Análise química da amostra BIR-AZ por ICP-MS.....	29
Tabela 6. 1- Composição química de UR-01 e AP-01.....	42
Table 7. 1- Chemical analysis of Mn ore and residues by ICP-MS.....	55
Table 7. 2- FT-IR peak positions and assignment of the lattice vibrations for KBirO and KBirR.....	58
Table 7. 3- FT-Raman band positions and assignments of the lattice vibrations for KBirO and KBirR.....	59
Table 8. 1- Chemical Chemical composition of Manganese ores by XRF.....	71
Table 8.2 – The effect of synthesis conditions on the products.....	75

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	IV
RESUMO	VI
ABSTRACT	VII
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	VIII
LISTA DE TABELAS	X
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	4
3. LOCALIZAÇÃO E ACESSO DAS ÁREAS DE ESTUDO.....	5
3. 1- AZUL, CARAJÁS, PARÁ.....	5
3. 2- URUCUM, MATO GROSSO DO SUL	5
3. 3- SERRA DO NAVIO, AMAPÁ.....	6
3. 4- APUÍ, AMAZONAS.....	7
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	8
5. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE BIRNESSITA POTÁSSICA PELO MÉTODO SOL-GEL UTILIZANDO SACAROSE COMO AGENTE REDUTOR.....	24
6. COMPORTAMENTO TÉRMICO E EVOLUÇÃO DAS FASES DE ÓXIDOS DE Mn COM ESTRUTURA HOLLANDITA DA REGIÃO AMAZÔNICA.....	35
7. CONVERSION OF DIFFERENT BRAZILIAN MANGANESE ORES AND RESIDUES INTO K-BIRNESSITE.....	49
8 HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF Na-BIRNESSITE USING MANGANESE ORE FROM CARAJÁS (AMAZON REGION, BRAZIL) AS Mn SOURCE.....	65
9 CONCLUSÕES.....	82
REFERÊNCIAS.....	84

1 INTRODUÇÃO

Desde a antiguidade os óxidos de manganês são utilizados pela humanidade. As mais antigas referências mostram que a cor preta das pinturas rupestres, atualmente encontradas na França e Espanha, feitas pelo homem que viveu no período Paleolítico Superior (10.000 a 35.000 antes de Cristo) era à base de óxidos de Mn (Chalmin *et al.*, 2004). Já na época dos faraós, o mineral pirolusita, mais conhecido como óxido de manganês, já era empregado na fabricação de vidros (Christie, 2007). Acredita-se também que a alta dureza e a superioridade das armas que os Espartanos utilizaram nas suas grandes batalhas, eram devido ao fato de serem confeccionadas a partir de minério de ferro contendo manganês (Instituto do Manganês, 2012). Já na metade do século XIX, estes compostos foram bastante utilizados para produção de aço Fe-Mn, aplicação que tem se estendido até os dias atuais e consumindo mais de 85 % do minério produzido (Habashi, 1997). Outras aplicações não-metálicas também começaram a empregar os óxidos de Mn, com destaque à produção de baterias no final do século XIX, e que atualmente é o segundo principal mercado consumidor (10 %) dos minérios beneficiados (Instituto do Manganês, 2012).

Apesar da importância histórica e tecnológica, o conhecimento da mineralogia destes óxidos, quando comparados com outros grupos, como os silicatos, por exemplo, ainda é relativamente pequeno. Isto ocorre, principalmente, devido à baixa cristalinidade e variável composição química destes minerais, aspectos que dificultam bastante a sua caracterização, ou mesmo, sua simples identificação. Em um trabalho clássico, Gruner (1943) ainda na década de 40, reportava tais dificuldades: “Poucos grupos de minerais tem causado tanta confusão para mineralogistas e químicos do que os óxidos de manganês”. Na Região Amazônica, por exemplo, detentora dos principais depósitos de alto teor de Mn no Brasil (Mn > 51 %), apesar de intensos trabalhos de pesquisa mineral, geologia e lavra já realizados, poucos trabalhos de detalhamento da caracterização dos minerais de Mn foram realizados. Vale ressaltar também, que tais propriedades, têm limitado bastante o emprego de amostras naturais na síntese de peneiras moleculares e materiais lamelares de óxidos de Mn, bem como sua aplicação em áreas como adsorção e catálise.

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 (2+, 3+ e 4+) ou (3+ e 4+) nos octaedros, cátions mono e divalentes

estão presentes nos túneis e camadas para balanço de carga nestas estruturas. As dimensões destes túneis (que normalmente tem propriedades de peneira molecular) e lamelas octaédricas, são dependentes do caminho sintético e podem ser ajustadas para se adequar a substituição de diferentes metais na estrutura interna, provocando mudança de valência dos íons Mn, assim como vazios estruturais (Suib *et al.*, 2005). Estes materiais modificados apresentam excelente condutividade, alta porosidade e boa estabilidade térmica (Feng *et al.*, 1998; Li e King, 2005; Pasero, 2005; Suib *et al.*, 2005). Tais fatores contribuem para a aplicação destas estruturas no controle da poluição ambiental, como por exemplo, o emprego de birnessita (estrutura em camada) na remoção de metais pesados tóxicos como U, um dos maiores contaminantes da indústria nuclear (Al Attar e Dyer, 2002); ou de criptomelana (estrutura em túnel) na decomposição de óxido nitroso, um dos principais gases responsáveis pelo *smog* fotoquímico de centros urbanos (Gac *et al.*, 2008).

Dentro desse contexto, este trabalho visa realizar um estudo de caracterização química e mineralógica de minerais, minérios e rejeitos de óxidos de Mn, provenientes da Região Amazônica, incluindo estudos de modificação para a obtenção de nanomateriais a partir dos mesmos.

A presente tese foi elaborada seguindo a forma de integração de artigos, que compreenderam os quatro últimos capítulos, conforme descrito a seguir:

No primeiro artigo (capítulo 5), submetido à Revista Eclética Química e intitulado: **Síntese e caracterização de birnessita potássica pelo método sol-gel utilizando sacarose como agente redutor**, foi realizado um estudo de caracterização de birnessita (isolada por micropreparação) proveniente da mina do Azul. A ocorrência deste mineral é muito comum em ambientes terrestres, principalmente em depósitos de óxidos de Mn, mas ainda não havia sido descrita nesta mina. Para efeito de comparação e confirmação da fase natural, o estudo de caracterização foi estendido à fase sintética de birnessita obtida pelo método sol-gel. Neste artigo, destacou-se a espectroscopia Raman para a identificação e caracterização dos compostos em estudo.

No segundo artigo (capítulo 6), submetido à Revista Cerâmica, com o título: **Comportamento térmico e evolução das fases de óxidos de Mn com estrutura hollandita da Região Amazônica**, realizou-se a caracterização de dois minerais, também obtidos por micropreparação, que pertencem ao principal e mais comum grupo de óxidos de Mn da Região Amazônica, o grupo da hollandita. Neste artigo foi dada ênfase a evolução das fases a elevadas temperaturas, estudo realizado através da difratometria de raios-X *in situ*.

O terceiro artigo (capítulo 7), intitulado: **Conversion of Different Brazilian Manganese Ores and Residues into K-Birnessite**, submetido à Revista Applied Clay Science, abordou-se um estudo de síntese do composto lamelar K-birnessita, a partir de amostras de minério, o qual não foi possível obter as fases puras de óxidos de Mn. Neste artigo, amostras de rejeitos da mina do Azul também foram empregadas para obtenção do produto lamelar.

No quarto artigo (capítulo 8), sob o título: **Hydrothermal Synthesis of Na-birnessite using manganese ore from Carajás (Amazon Region, Brazil) as Mn source**, submetido à Revista Materials Characterization, amostras de minério de Mn da mina do Azul, cujos estudos de micropreparação para a obtenção de K-hollandita (criptomelana) mostraram mais de uma fase, foram empregados como matéria prima para a síntese de Na-birnessita.

Dos resultados obtidos procurou-se contribuir para a caracterização dos minerais da Região Amazônica através de metodologia (micropreparação) e técnicas (espectroscopia de infravermelho e Raman) complementares às empregadas por Beauvais *et al.* (1987), Urban *et al.* (1992) e Costa *et al.* (2005), pesquisadores que identificaram ou caracterizaram minerais de óxidos desta região. Uma nova matéria prima (minérios e/ou rejeitos de Mn) também foi proposta para a síntese dos óxidos de Mn.

2. OBJETIVOS

O principal objetivo deste trabalho é avaliar o uso de minérios e rejeitos de manganês da Região Amazônica Brasileira para a produção de novos materiais, após estudos preliminares de caracterização e subsequente modificação.

Isso inclui:

- 1) Caracterizar as seguintes matérias-primas de manganês:
 - Birnessita (Mina do Azul, Pará) e seu composto análogo obtido pelo método sol-gel (confirmação da fase natural)
 - Criptomelana (Mina do Urucum, Mato Grosso do Sul).
 - Hollandita (Apuí, Amazonas).
 - Minérios de Mn (antiga mina de Serra do Navio, Amapá).
 - Minérios da mina do Azul e Rejeitos de óxidos de Mn da bacia do Azul.
- 2) Ilustrar a importância do uso de um número complementar de técnicas analíticas para a caracterização de minerais de óxidos de Mn, obtidos por micropreparação, com destaque a difratometria de raios-X, espectroscopia de infravermelho e Raman, análise térmica diferencial e termogravimétrica, microscopia eletrônica de varredura e transmissão.
- 3) Desenvolver um processo de síntese simples, eficaz e barato para o composto lamelar tipo K-birnessita (K-OL) a partir dos minérios da antiga Serra do Navio e Rejeitos da Bacia do Azul.
- 4) Desenvolver um processo de síntese para o composto lamelar tipo Na-birnessita (Na-OL), partindo-se das amostras de minério mina do Azul.

3 LOCALIZAÇÃO E ACESSO DAS ÁREAS DE ESTUDO

3.1 AZUL, CARAJÁS, PARÁ

A Mina do Azul está localizada na Província Mineral de Carajás, situada na parte sudeste do estado do Pará (Figura 3.1), distante 30 Km da cidade de Parauapebas e 500 Km da capital Belém (Costa *et al.*, 2005). Há três formas de acesso: ferroviário pela estrada de ferro Carajás - Ponta da Madeira, aéreo por meio de vôos diários de Marabá - Carajás ou Belém-Carajás; e terrestre através da rodovia Belém - Parauapebas - Carajás.

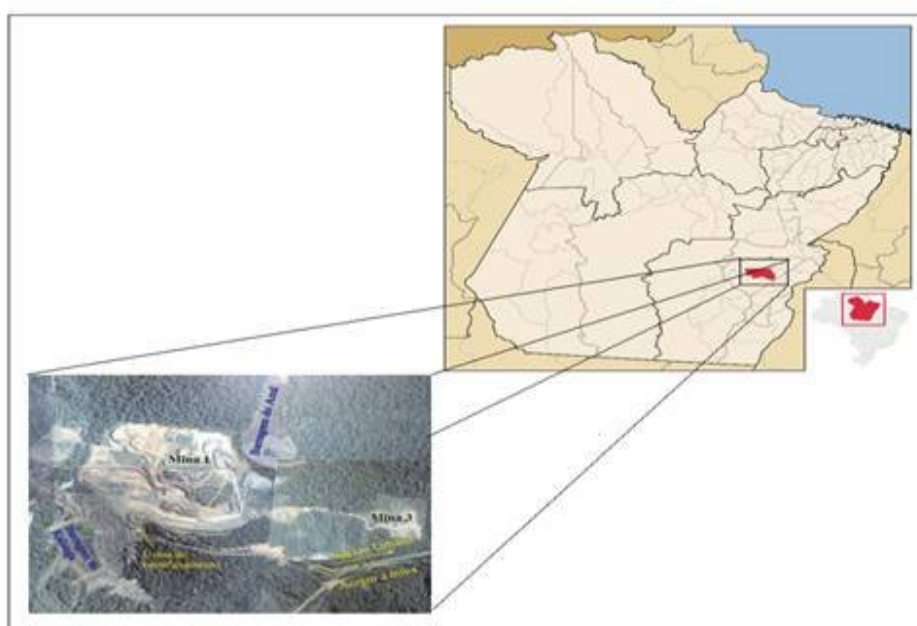


Figura 3.1- Mapa de localização da Mina do Azul
(Fonte: Google e Costa *et al.*, 2005)

3.2 URUCUM, MATO GROSSO DO SUL

A mina de manganês de Urucum pertence à companhia Vale e está situada no distrito de Urucum (Figura 3.2), a cerca de 30 Km da cidade de Corumbá, na fronteira entre Brasil e Bolívia e distante 403 Km da capital Sul Mato-Grossense, Campo Grande (Urban *et al.*, 1992; Campos, 1995).

O acesso terrestre é feito partindo-se de Campo Grande, utilizando-se a BR-262 para se chegar ao município de Corumbá, no qual se passa a utilizar a rodovia estadual MS-228 até o morro do Urucum. Já o acesso aeroviário é possível através de vôos diários de Campo Grande a Corumbá pela empresa aérea Trip.

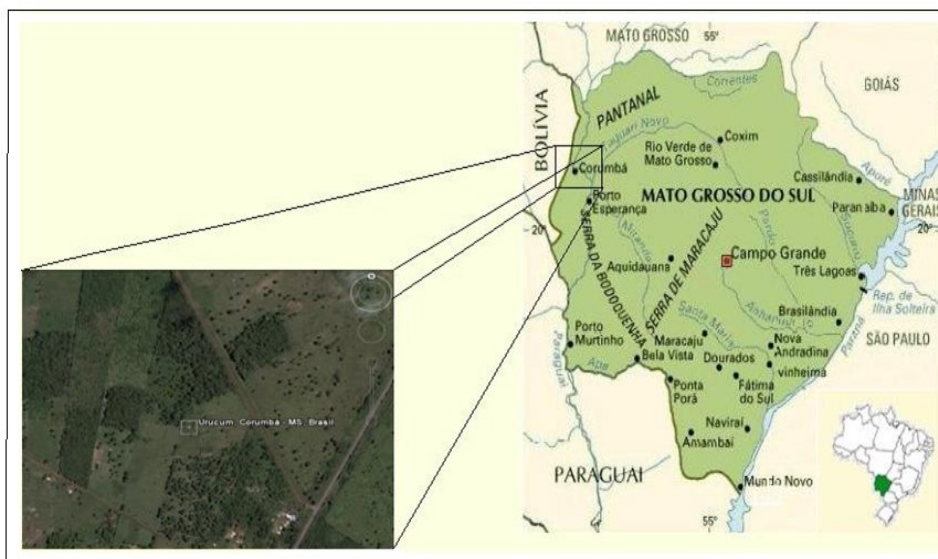


Figura 3.2. Mapa de localização do distrito de Urucum (Fonte: Google).

3.3 SERRA DO NAVIO, AMAPÁ

Os depósitos de Manganês da Serra do Navio localizaram-se no município homônimo, na porção centro sul do estado Amapá e foram conhecidos internacionalmente. Compreenderam áreas exploradas desde 1956, cuja lavra se encontra atualmente paralisada, devido à exaustão dos depósitos (Dardenne e Schobbenhaus, 2003).

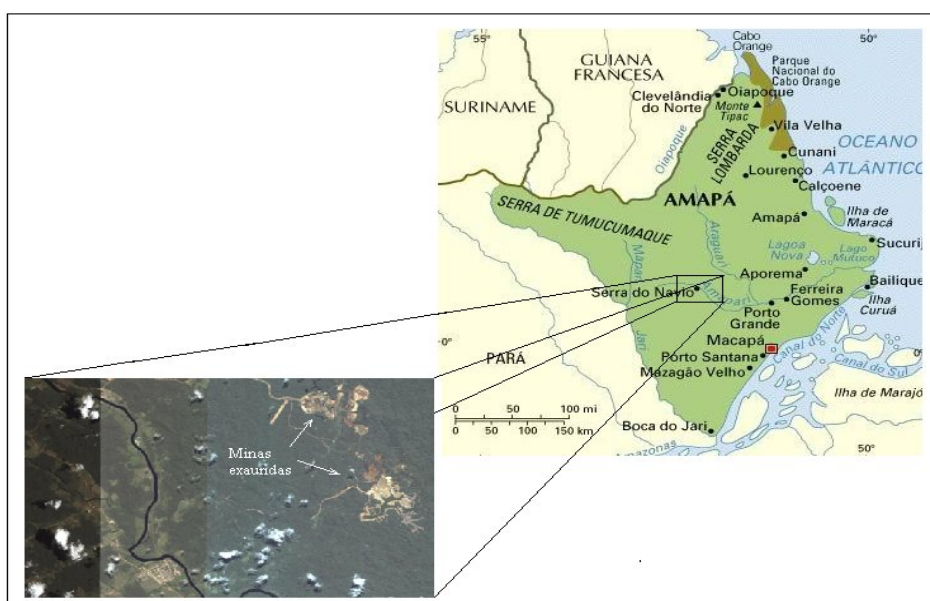


Figura 3.3. Mapa de localização dos depósitos de Manganês esgotados (Fonte: Google).

3.4 APUÍ, AMAZONAS

A área Apuí está localizada no município homônimo, próximo ao rio Aripuanã, sul do estado do Amazonas. Esta ocorrência está sendo trabalhada por pesquisadores da Universidade Federal do Amazonas (Silva *et al.*, 2008), além do trabalho de prospecção realizado por empresas de mineração que detém os direitos minerários da área.

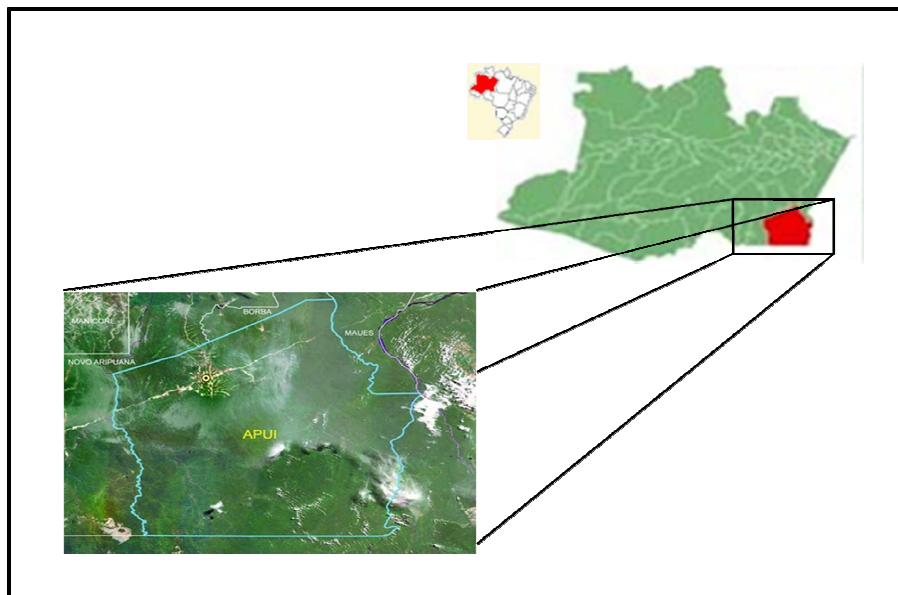


Figura 3.4. Mapa de localização do distrito de Apuí (Fonte: Google).

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 GENERALIDADES

O Manganês é o vigésimo elemento mais abundante na natureza e o terceiro entre os metais de transição (atrás apenas de ferro e titânio). Ele pertencente ao grupo 7 da tabela periódica, que também engloba os elementos tecnécio e rênio que possuem propriedades físicas e químicas similares. Em termos de história, abundância e disponibilidade, é difícil imaginar um grupo mais contrastante do que este. Um bom exemplo pode ser observado em milhões de toneladas de minérios de manganês comercializados anualmente. Por outro lado, tecnécio e rênio são elementos raros naturalmente.

Devido a sua configuração eletrônica, o manganês possui vários estados de oxidação ($2+$ a $7+$), mas que no ambiente se limitam apenas a $2+$ (forma mais estável e móvel), $3+$ e $4+$. Devido a esses diferentes estados de oxidação, ele pode ser encontrado em vários grupos (carbonato, silicatos, óxidos e hidróxidos) e ambientes, como mostra a Tabela 4.1.

Tabela 4.1 Minerais de Manganês

Mineral	Composição	Ocorrência
Birnessita	$\text{Na}_4\text{Mn}_{14}\text{O}_{27} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	Verniz do deserto, depósitos marinhos
Braunita	$3 \text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnSiO}_3$	Rochas metamórficas ricas em Mn, intempérica, hidrotermal, depósitos de ambientes redutores
Rodocrosita	MnCO_3	Dendritos; veios hidrotermais, intemperismo
Rodonita	MnSiO_3	Depósitos de Mn e formações de ferro ricas em manganês
Pirolusita	MnO_2	Pântanos e depósitos marinhos, produto de alteração
Manganita	$\text{MnO}(\text{OH})$	Depósitos marinhos e hidrotermais
Lithioforita	$\text{LiAl}_2\text{Mn}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Verniz do deserto, depósitos marinhos
Hollandita	$\text{Ba}_2\text{Mn}_8\text{O}_{16}$	Dendritos, intemperismo e alteração
Romanechita	$(\text{Ba}, \text{H}_2\text{O})_2\text{Mn}_5\text{O}_{10}$	Dendritos
Todorokita	$(\text{Mn}, \text{Ca}, \text{Mg}) \text{Mn}_3\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Dendritos, intemperismo, alteração, depósitos marinho

(Fonte: Post, 1999; Nesse, 2007)

Estes compostos, especialmente os óxidos de manganês, que estão entre os dez mais abundantes na crosta terrestre, constituem a base para a formação dos minérios deste metal, que de acordo com Habashi (1997) e Enghag (2004) podem ser classificados como de alto (acima de 40 % de manganês) e baixo teor (com 5 a 35 % de Mn).

Reservas mundiais de manganês, conhecidas como corpos de minério trabalháveis, são muito extensas e distribuídas irregularmente, concentrando-se em poucos territórios. Destacando-se neste cenário a África do Sul que detém mais de 70 % destas reservas. Sendo que os principais produtores no ano de 2011 foram os seguintes países: China (24 %), África do Sul (17 %), Austrália (17 %), Brasil (9 %), Gabão (9 %) e Índia (8 %) (Instituto do manganês, 2012).

No Brasil, atualmente, os principais estados produtores de minério de manganês são: Minas Gerais, Bahia, Espírito Santo, São Paulo, Goiás, Mato Grosso do Sul e Pará. Os dois últimos estados citados anteriormente, destacam-se na economia mineral do Mn, uma vez que totalizam mais de 48 % do total das reservas nacionais (DNPM, 2009).

Quanto à aplicação, o manganês pode ser empregado na metalurgia ferrosa, com minerais de manganês conhecidos como metalúrgicos (teor de 35 % de Mn), em ligas de ferromanganês na manufatura de aço. Ele também melhora a força, dureza e resistência da liga a corrosão, além de ser utilizado em aços de alta temperatura, e várias ligas de níquel-cromo e alumínio-manganês. Praticamente toda liga de alumínio e magnésio contém manganês. Outras importantes aplicações deste elemento estão na indústria química, eletroquímica, farmacêutica e alimentícia (Habashi, 1997; Gupta, 2003).

Em relação aos óxidos de manganês, sua utilização também é diversificada nos seguintes setores das atividades industriais: adsorção, baterias, catalisadores ou suporte de catalisadores, detergentes, sensores, dentre outros. Um emprego ainda bastante comum é a utilização de óxido de manganês para tingir os vidrados e descolorir os vidros a base de silicatos que normalmente contém impurezas de ferro (Habashi, 1997; Enghag, 2004).

4.2 GEOQUÍMICA DO MANGANÊS

O manganês ocorre praticamente em todos os tipos de rochas, mas também está presente na forma coloidal em óxidos de manganês, principalmente na maioria dos solos e águas. Embora seja menos abundante do que o ferro e o alumínio (1/50 e 1/25 respectivamente) ele é o mais móvel dos três. Mobilidade que pode ser parcialmente explicada por dois fatores: i) maior solubilidade dos hidróxidos de manganês em relação aos hidróxidos de alumínio e ferro em condições ambientes; ii) menor taxa de oxidação do Mn^{2+} do que Fe^{2+} . É importante ressaltar que esta maior mobilidade ocorre normalmente em solos temperados e sub-árticos, devido ao aumento no conteúdo de matéria orgânica e acidez.

Nestas regiões, ocorre lixiviação do manganês dos solos com transporte do mesmo em formas dissolvidas ou como pequenos colóides em lagos e rios. Por outro lado, em ambientes mais alcalinos com baixo conteúdo de material orgânico como em solos áridos ou tropicais, o Mn^{2+} oxida nestes solos ou forma coberturas imóveis na superfície da rocha no topo do solo, resultando em uma baixa mobilidade do manganês (Glasby, 1977; Burns, 1979; Lindsley, 1991; Nicholson, 1996; Tebo *et al.*, 2004).

Outras fontes conhecidas de manganês, mas com menor extensão são: biogênicas com a decomposição de plantas e animais. E antropogênica através da indústria deste metal e combustão de combustíveis fósseis (Veysseyre *et al.*, 1998; Nadáská *et al.*, 2010).

Quanto ao ciclo geoquímico do manganês, ele ocorre devido ao Mn^{2+} produzido principalmente pelo intemperismo de rochas ígneas e metamórficas. Íons Mn^{2+} são transportados na água, ambiente em que forma complexos com diferentes ligantes, adsorve em partículas superficiais ou tornam-se oxidados em diferentes formas de óxidos e hidróxidos de manganês. O processo de oxidação pode ser autocatalítico, mas comumente a oxidação de manganês é mediada por diversas condições biológicas. Quando as partículas crescem na água, elas eventualmente se movem em direção ao fundo dos lagos e tornam-se parte dos sedimentos e com o tempo elas formam rochas metamórficas ou ígneas em consequência da compressão sedimentar, que completa o ciclo geoquímico para o manganês. Entretanto, se as condições redox forem alteradas, como por exemplo, na presença de uma redoxclina, as partículas de manganês serão reduzidas novamente a íons Mn^{2+} que se difundirão ao longo do gradiente redox até alcançarem condições de re-oxidação e consequentemente formação de partículas de hidróxidos. Este ciclo em torno do limite redox leva a um enriquecimento do manganês em espessuras específicas que podem ser detectadas em lagos naturais. O limite redox é frequentemente encontrado próximo ou dentro dos sedimentos em lagos rasos, já que em lagos mais profundos, com alta concentração de matéria orgânica, ele está presente dentro de colunas de água. Em rios, onde a água é bem oxigenada e está constantemente em movimento, esses limites redox são raros e o manganês está principalmente presente na forma coloidal de partículas hidróxidos, embora Mn^{2+} também possa estar presente dependendo da estação do ano (Glasby, 1977; Burns E Burns, 1979; Lindsley, 1991; Nicholson, 1996; Tebo *et al.*, 2004).

4.3 MINERALOGIA, CRISTALOQUÍMICA E SÍNTESE DE ALGUNS ÓXIDOS DE Mn

A mineralogia do manganês é complexa e bastante diversificada. Os minérios de manganês, de uma forma geral, são formados basicamente por óxidos, hidróxidos, carbonatos e silicatos, com a ocorrência maior ou menor destes grupos estando condicionada ao ambiente geológico. Existem mais de 300 minerais descritos na literatura, sendo que dos óxidos de manganês, não há mais que 40. A seguir serão descritos alguns deles, bem como algumas rotas sintéticas descritas na literatura.

a) Manganita

Este mineral é uma forma reduzida de óxido hidróxido de manganês (γ -MnOOH). Sua estrutura em túnel é formada por oito cátions Mn^{3+} , três oxigênios e três grupos OH^- em octaedros MnO_6 distorcidos (Figura 4.1), gerados pelo efeito Jahn Teller dos cátions Mn^{3+} . Segundo Glausinger *et al.* (1979), dois oxigênios separam os íons Mn^{3+} ao longo das direções a e b , enfraquecendo a interação entre estes íons nestas direções. Manganita foi inicialmente descrita no sistema ortorrômbico por Garrido em 1935 (apud Dasgupta, 1964), mas segundo os estudos posteriores de Bueger em 1936 (apud Champness, 1971), este mineral na verdade ocorre no sistema monoclinico. Os seguintes valores para os parâmetros de cela foram obtidos, para o grupo espacial $\text{B2}_1/\text{d}$: $a = 4.44 \text{ \AA}$, $b = 5.24 \text{ \AA}$ e $c = 5.70 \text{ \AA}$, $\beta = 90^\circ$ (apud Champness, 1971). Glausinger *et al.* (1979) também concluíram que manganita está no sistema monoclinico, assim como Kohler *et al.* (1997), que também descreveram manganita originada da região de Kalahari (África do Sul), mas com grupo espacial $\text{P2}_1/\text{c}$.

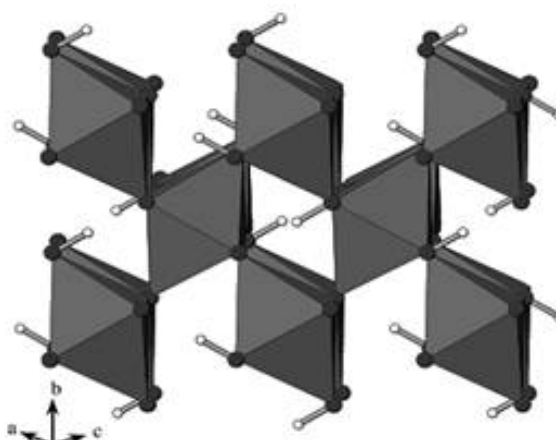


Figura 4.1-Modelo estrutural octaédrico de manganita (Ramstedt *et al.*, 2005).

Para a síntese de manganita, há várias rotas, com destaque para as seguintes: a) síntese de MnOOH pela oxidação de Mn^{2+} ($MnSO_4$) com 30% de H_2O_2 e precipitação forçada pela presença de $0,2 \text{ mol. L}^{-1}$ de NH_3 . Este método é um dos mais clássicos e foi descrito em 1969 por Giovanolli e Luenberger (apud Kohler *et al.*, 1997); b) Sharma e Whittinglam (2001) relatam um método hidrotermal a 170°C por 4 dias com solução de $KMnO_4$ e hidróxido de tetrametil amônio como reagentes químicos; c) Sun *et al.* (2002) citam a obtenção de γ -MnOOH através do surfactante catiônico brometo de cetiltrimetilamônio CTAB (Cetyltrimethylammonium Bromide) a 120°C por 72 h em autoclave; d) Sun *et al.* (2006) descrevem outro procedimento, utilizando-se do reagente brometo de cetiltrimetilamônio com $MnSO_4$ e adição de etilamina posteriormente.

b) Nsutita (γ - MnO_2)

Nsutita é um mineral formado através do intercrescimento de pirolusita e ramsdellita (Figura 4.2). Cristalizado no sistema hexagonal com $a = 9,65 \text{ \AA}$, $c = 4,43 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$, este mineral tem grupo espacial P e fórmula unitária $Mn_{1-x}^{4+} Mn_x^{2+} O_{2-2x}(OH)_{2x}$ ($x = 0,06 - 0,07$) (Faulring, 1965). A estrutura nsutita pode ser descrita como cadeias infinitas de octaedros MnO_6 gerando um zig-zag de túneis alternando a forma pirolusita e ramsdellita com o desenvolvimento de vários defeitos, que podem ser: a) defeito de *De Wolff*, b) micro geminação e c) defeitos pontuais de vazios de Mn^{4+} e presença de cátions Mn^{3+} (Julien *et al.*, 2002; Lamaita *et al.*, 2005). O empilhamento mostrando a alternância dos cátions de manganês nos sítios octaédricos das camadas é mostrado na Figura 4.3.

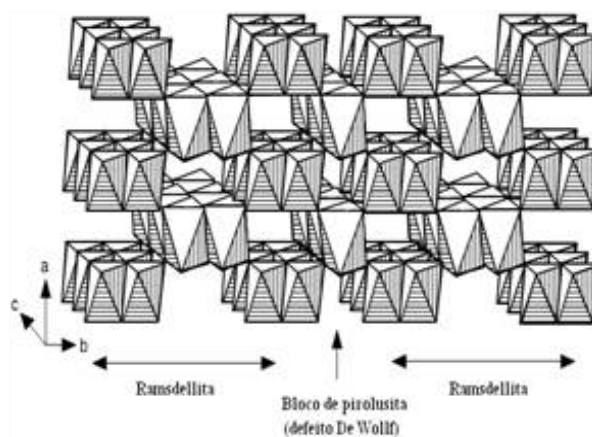


Figura 4.2-Ilustração da estrutura nsutita (Julien *et al.*, 2002)

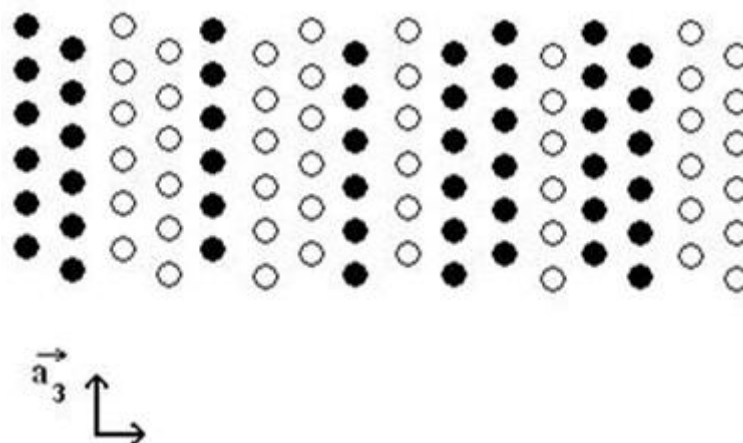


Figura 4.3-Camada hexagonal de manganês de nsutita. Os círculos pretos e brancos representam os sítios preenchidos e não preenchidos com átomos de manganês, respectivamente, dependendo da posição desta camada no empilhamento (Faulring, 1965).

Vários trabalhos foram publicados relacionados ao desenvolvimento de métodos para obtenção de nsutita, com destaque para os seguintes: a) oxidação em fase líquida entre $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ e MnSO_4 sob tratamento termal (Li e Wang, 2003); b) oxidação de MnCO_3 a 500 °C sob fluxo de oxigênio (Lamaita *et al.*, 2005); c) tratamento hidrotermal entre soluções de MnSO_4 , H_2SO_4 e $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ a 120°C com pH neutro (Li *et al.*, 2006); d) tratamento hidrotermal de soluções de MnSO_4 e NaBrO_3 por 16 h a 120 °C (Xie *et al.*, 2009); e) reação entre soluções de MnSO_4 , KMnO_4 e H_2SO_4 a temperatura ambiente por 17 h (Fu *et al.*, 2009).

c) Hollandita (α - MnO_2)

Hollandita é um dos principais minerais de óxidos de manganês. Sua estrutura é formada de octaedros $\text{Mn}^{4+,3+}\text{O}_6$ compartilhados pelos vértices/arestas que formam duplas cadeias ao longo do eixo c com abertura dos túneis em torno de 4,6 Å (Figura 4.4). Dentro dos túneis há presença de cátions mono ou bivalentes e moléculas de água para balancear o acúmulo de carga negativa formado na estrutura tanto pela mista valência do manganês (+3 e +4), como substituição de O^{2-} por OH^- (Ching *et al.*, 1997; Li e King, 2005, Li *et al.*, 2006). Os vários membros do grupo da hollandita são diferenciados pelo cátion presente nos túneis: hollandita (Ba^{2+}), criptomelana (K^+), coronadita (Pb^{2+}), manjiroita (Na^+) e estrociomelana (Sr^{2+}). O sistema cristalino desses minerais varia normalmente entre tetragonal ou monoclinico, com variação também nos grupos espaciais ($I4/m$ e $I2/m$). No caso de sistema tetragonal de corpo centrado $I4/m$, tem-se os parâmetros de retículo dependentes do número

de cátions na estrutura. Por exemplo, quando o mineral tem fórmula $\text{MnO}_2 \cdot 0,3 \text{H}_2\text{O}$ os parâmetros de cela são: $a_1 = a_2 = 9,7799 \text{ \AA}$ e $a_3 = 9,8534 \text{ \AA}$. De acordo com Post *et al.* (1982), os átomos de manganês estão em (8h): $(0, 0, 0)$, $(\frac{1}{2} + , \frac{1}{2} + , \frac{1}{2})$, $(- , - , 0)$, $(\frac{1}{2} - , \frac{1}{2} - , \frac{1}{2})$, $(- , , 0)$, $(\frac{1}{2} - , \frac{1}{2} + , \frac{1}{2})$, $(, - , 0)$, $(\frac{1}{2} + , \frac{1}{2} - , \frac{1}{2})$, com $b = 0,348$ e $c = 0,180$; os átomos de oxigênio são do tipo 2, O (2) e estão em (8 h) com $b = 0,542$ e $c = 0,167$; sendo que os cátions estão em (2b): $(0, 0, \frac{1}{2})$ e $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$. Kijima *et al.* (2004) refinou a estrutura hollandita partindo de várias fontes de radiação e obteve os seguintes parâmetros de cela unitária: $a = 9,777 \text{ \AA}$, $c = 2,8548 \text{ \AA}$ (difração de nêutron), $a = 9,8135$ e $c = 2,8507 \text{ \AA}$ (syncrotron) e $a = 9,8230$ e $c = 2,8547 \text{ \AA}$ (raios-X convencional).

Hollandita não tem composição fixa, variando de acordo com a quantidade de cátions nos canais, o que depende da sua origem. Sato *et al.* (1997) descreveram em seus estudos uma fórmula geral para K-hollandita, $\text{K}_x\text{M}_8\text{O}_{16}$, com x variando entre 1 e 1,5. Quando $x < 2$ considera-se que nos canais, além da presença de cátions K^+ , há também moléculas de água e vacâncias.

Na preparação do composto análogo a criptomelana, OMS-2 (*octahedral molecular sieve*), a literatura descreve uma diversidade de métodos, como por exemplo: a) o método refluxo (Chen, 2002 *et al.*; Deguzman *et al.*, 1994); b) método do estado sólido com alta temperatura-alta pressão (Ringwood *et al.*, 1979; Kesson, 1983); o método sol-gel (Hong *et al.*, 2003), dentre outros.

Há possibilidades da inserção de outros cátions metálicos nos túneis por inserção na estrutura durante a síntese (Deguzman *et al.*, 1994) ou por troca iônica (Dyer *et al.*, 2000; Xia *et al.*, 1999).

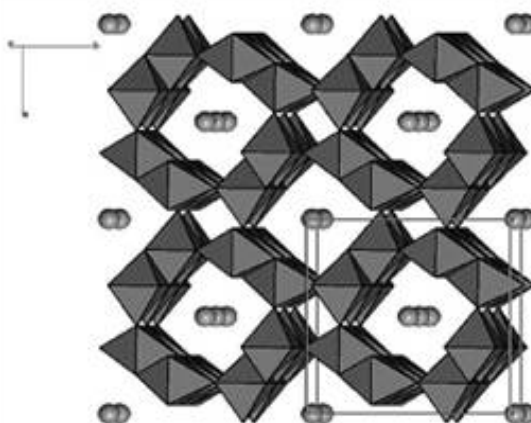


Figura 4.4-Ilustração da estrutura em túnel hollandita(Kijima *et al.*, 2005).

Baseando-se nos estudos de mecanismos de reação de inserção e extração de cátions metálicos na estrutura K-hollandita, os íons K^+ podem ser extraídos por tratamento com 13 mol. L^{-1} de HNO_3 com a obtenção de uma estrutura protonada sem danos a estrutura (Tsuji *et al.*, 2001). Estudos de seletividade catiônica de H-hollandita, mostraram que a estrutura possui alta seletividade de adsorção para os cátions Pb^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} (Tsuji e Komarneni, 1993) e K^+ , Rb^+ , Ba^{2+} e Pb^{2+} (Feng *et al.*, 1995).

d) Romanechita

Romanechita, $(Ba, H_2O)_2Mn_5O_{10}$, assim como hollandita, também é um mineral com estrutura em canais com cátions Ba^{2+} , moléculas de água dentro dos túneis e mista valência do Mn (+3 e +4). Entretanto, neste mineral, há uma abertura maior dos túneis, devido a presença de duplas e triplas cadeias de MnO_6 (Figura 4.5). Sua estrutura foi refinada inicialmente por Wadsley (1953) e re-determinada por Turner e Post (1988). Romanechita é monoclinica, com grupo espacial $C2/m$ e parâmetros de cela unitária $a= 13.929$, $b=2.8459$ e $c=9.678 \text{ \AA}$, $\beta=92.39^\circ$.

Vários trabalhos visando à síntese deste mineral foram feitos através de tentativas de tunelamento da estrutura lamelar birnessita dopada com cátions Ba^{2+} , mas segundo Shen *et al.* (2004), poucos obtiveram êxito, já que sempre houve a presença de impurezas como hollandita e hausmannita. Estes mesmos autores sintetizaram uma estrutura análoga a romanechita com cátions Na^+ (ao invés de Ba^{2+}), porém sem impurezas, através do tratamento hidrotermal de Na-birnessita a 200-240°C por 2 dias. Hu e Doff (2004) também sintetizaram romanechita para estudos de comportamento eletroquímico. Mas diferentemente de Shen *et al.* (2004), este composto foi preparado pela reações entre soluções de $NaNO_3$ e $MnNO_3$ com solução de HNO_3 na presença de glicina.

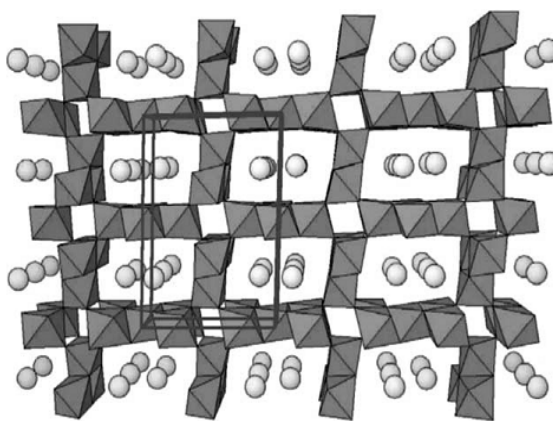


Figura 4.5- Ilustração da estrutura de romanechita (Hu e Doeff, 2004).

e) Birnessita

Birnessita é um dos principais minerais de óxidos de manganês. Sua estrutura sintética é conhecida como OL-1 (octahedral layer). Este composto tem estrutura em camada formada pelo compartilhamento de octaedros MnO_6 pelos vértices ou arestas, tendo mista valência do estado de oxidação do manganês e com cátions e moléculas de água entre as camadas, Figura 4.6. A distância interlamelar em birnessita é tipicamente 7 Å. Através do método de Rietveld, Post e Veblen (1990) refinaram a estrutura de birnessita sintética (K, Na, Mg-birnessita) com sistema monoclinico, grupo espacial $C2/m$ e os seguintes parâmetros de célula: Na: $a = 5.175 \text{ Å}$, $b = 2.850 \text{ Å}$ e $c = 7.337 \text{ Å}$, $\beta = 103.18^\circ$; Mg: $a = 5.049 \text{ Å}$, $b = 2.845 \text{ Å}$, $c = 7.051 \text{ Å}$, $\beta = 96.65^\circ$; K: $a = 5.149 \text{ Å}$, $b = 2.843 \text{ Å}$, $c = 7.176 \text{ Å}$, $\beta = 100.76^\circ$. Mais recentemente Abou-El-Sherbini *et al.* (2002) também refinaram a estrutura de birnessita, mas com sistema hexagonal. Eles obtiveram os seguintes parâmetros: $a = 2.828 \text{ Å}$ e $c = 7.305 \text{ Å}$ para Na-birnessita e $a = 2.845 \text{ Å}$ e $c = 7.309 \text{ Å}$ para K-birnessita.

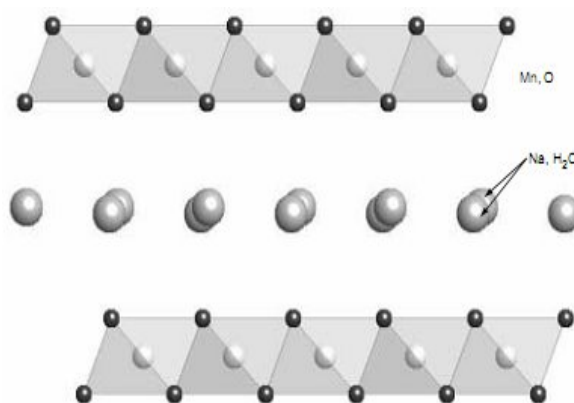


Figura 4.6- Ilustração da estrutura birnessita com cátions Na^+ entre as camadas (Lopano *et al.*, 2007).

Reações de extração/inserção de cátions metálicos ocorrem facilmente nas interlamelas de birnessita através de tratamento ácido e troca iônica, respectivamente. Os óxidos de manganês tipo birnessita podem ser expressos mais especificamente pela fórmula $(A_x)[\square_z\text{Mn}^{\text{III}}_y\text{Mn}^{\text{IV}}_{1-y-z}]\text{O}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, em que (), [], $\square$, e A representam os sítios interlamelares, sítios octaédricos nas folhas MnO_6 , vazios nas folhas MnO_6 e íons metálicos entre as camadas. De acordo com Feng *et al.* (1995), há dois tipos de sítios para os cátions metálicos interlamelares: o sítio A localizado entre as moléculas de água presentes entre as camadas; e sítios B localizados acima e abaixo dos vazios folhas MnO_6 (Figura 4.7). Cátions com raio

iônico grande como Ba^{2+} , Rb^{+} , Cs^{+} , K^{+} ficam localizados no sítio A, enquanto cátions de raio iônico pequeno como Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} ficam localizados no sítio B.

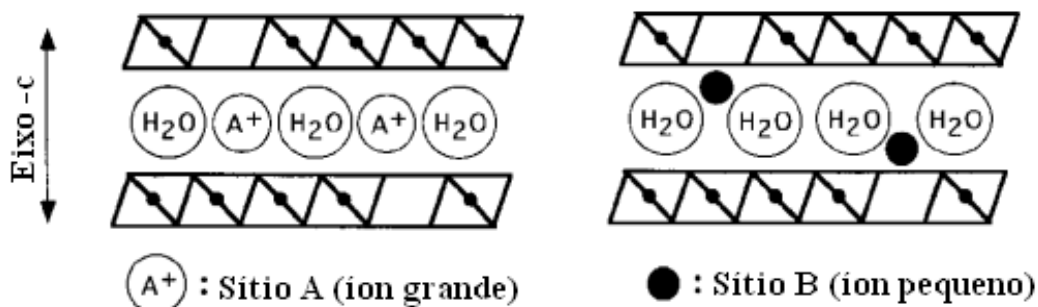


Figura 4.7-Representação esquemática de sítios de adsorção de íons metálicos na região interlamelar de birnessita ao longo do *eixo b*.

Há muitas rotas pra preparar birnessita, geralmente com a presença de cátions alcalinos e alcalinos terrosos entre as camadas. Dentre os vários métodos, pode-se destacar: a) o método pioneiro de Ståli, cuja rota de síntese é feita através da redução de permanganato ou oxidação da fase lamelar pirocroita ($\text{Mn}(\text{OH})_2$) com diferentes agentes redutores ou oxidantes (Yang e Wang, 2002); b) O Método sol-gel, caminho sintético que utiliza diferentes tipos de açúcar ou polialcools como agente redutor (Ching *et al.*, 1997); c) O método de Cornell e Giovanolli (1988), que não utiliza a oxidação da fase pirocroita. O composto lamelar é obtido através de reprecipitação, após uma reação de dissolução de Mn_3O_4 com solução de KOH ; d) O método de Ma *et al.* (2004), também pode ser enfatizado, com a síntese ocorrendo através da reação hidrotermal de Mn_2O_3 com solução de NaOH (10 mol.L^{-1}) por 72 h.

O interesse em birnessita ou seu análogo sintético, dentre outros fatores, está na possibilidade de transformá-la em outras estruturas de óxidos de manganês (túnel ou camada) ou nanotubos, conforme pode ser observado nas Figuras 4.8 e 4.9.

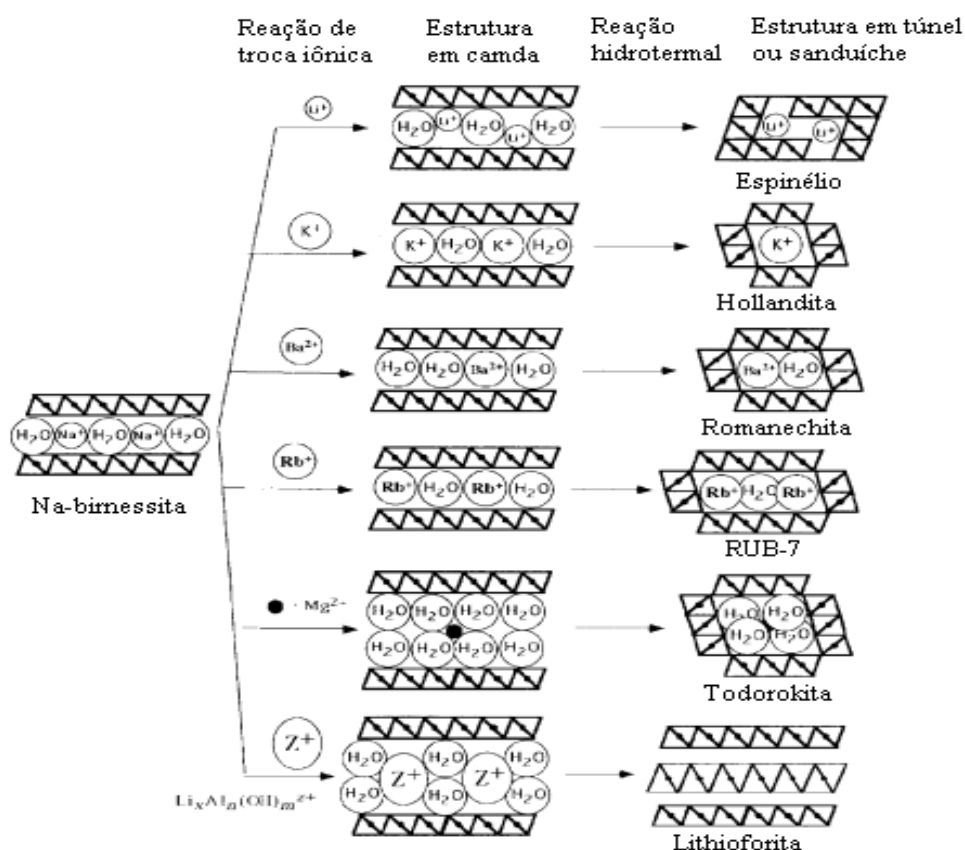


Figura 4.8-Reações de transformações de óxido de manganês tipo birnessita para estruturas em túnel ou sanduíche (Feng *et al.*, 1998).

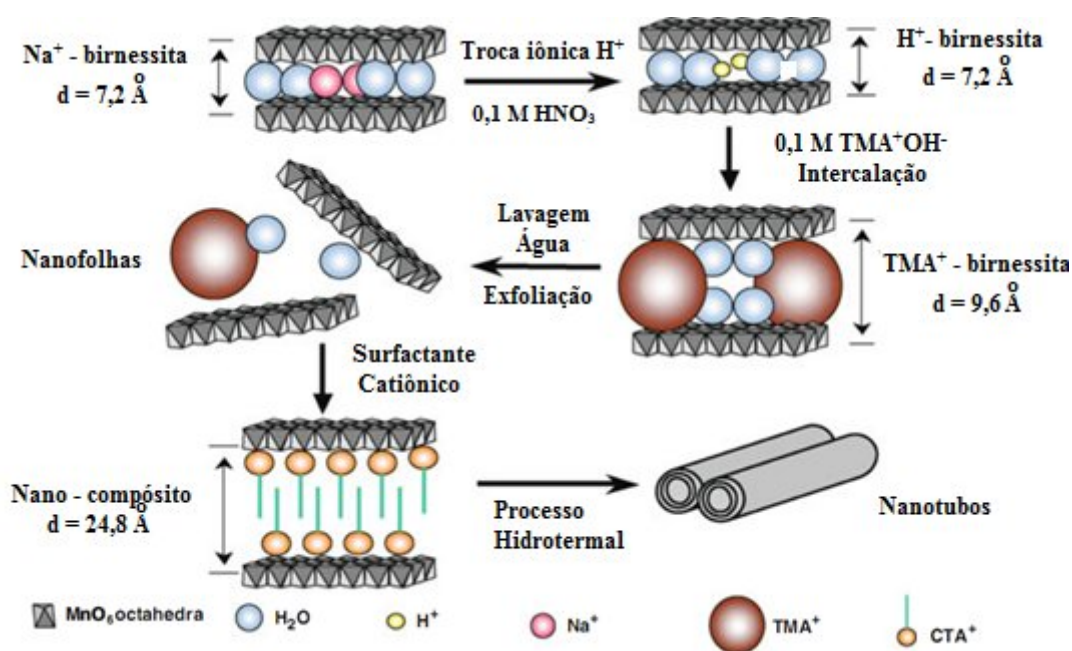


Figura 4.9-Processo de síntese de nanotubos de óxidos de Mn através de nanofolhas de Na-birnessita (Kijima, 2011).

4.4 FORMAÇÃO GEOLÓGICA E EVOLUÇÃO NATURAL DOS ÓXIDOS DE Mn

O manganês se apresenta em 0,12% na crosta terrestre e ocorre majoritariamente sob a forma de dois tipos de minerais:

- os minerais primários, que são os silicatos e também os carbonatos, os quais podem sofrer alterações e dissoluções, produzindo importantes depósitos de manganês.
- os minerais secundários, de menor concentração, que se apresentam sob a forma de nódulo ou de crosta entre os sedimentos de superfície.

Como já descrito anteriormente, o manganês é formado a partir de rochas metamórficas, sedimentares e ígneas. Já os óxidos de manganês, surgem dos resíduos que são produzidos sob um clima tropical do terciário.

O Mn se origina sob a forma Mn^{2+} e está entre os minerais primários, sendo um dos primeiros elementos rejeitados durante a alteração destes minerais. A espécie Mn^{2+} fica em solução até um pH = 6 e potencial de 0,6 V, condições clássicas da maioria dos solos. O Mn^{2+} é mais solúvel que o ferro nas condições citadas anteriormente (o ferro precipita a um pH = 4 para um potencial de 0,6 V) e possui maior mobilidade.

A oxidação se produz nesse caso, preferencialmente entre os ambientes neutros e básicos. A reatividade do manganês está relacionada a diversos processos: à dissolução e à precipitação das fases que são dependentes da oxidação-redução do íon manganês e a solubilização por complexação. Portanto, os óxidos de manganês são o resultado da sedimentação de produtos de oxidação de manganês dissolvidos.

Há duas principais fontes de manganês: erosão dos continentes e vulcanismo do assoalho marinho, configurando dois tipos de materiais: as rochas e os sedimentos marinhos.

Vários processos diagenéticos dos minerais de manganês nos mais diversos ambientes podem ocorrer para a formação de depósitos, que segundo Rodriguez-Dias *et al.* (2005), podem ser classificados de acordo com a forma a seguir:

- a) Sedimentares: cuja formação se deu por meio do acúmulo de manganês em bacias sedimentares, tendo como aspecto característico um comportamento exógeno, considerando-se a presença de crostas de intemperismo resultantes de processos de erosão e diagênese de rochas, conforme ilustrado na Figura 4.10. Nestes ambientes, tanto o ferro como o manganês foram fracionados, transportados via soluções aquosas ácidas, precipitando posteriormente sob forma de óxido e hidróxido (espécies mais estáveis). No Brasil, estes depósitos ocorrem principalmente em Urucum e Mina do Azul (Garcia, 1999).

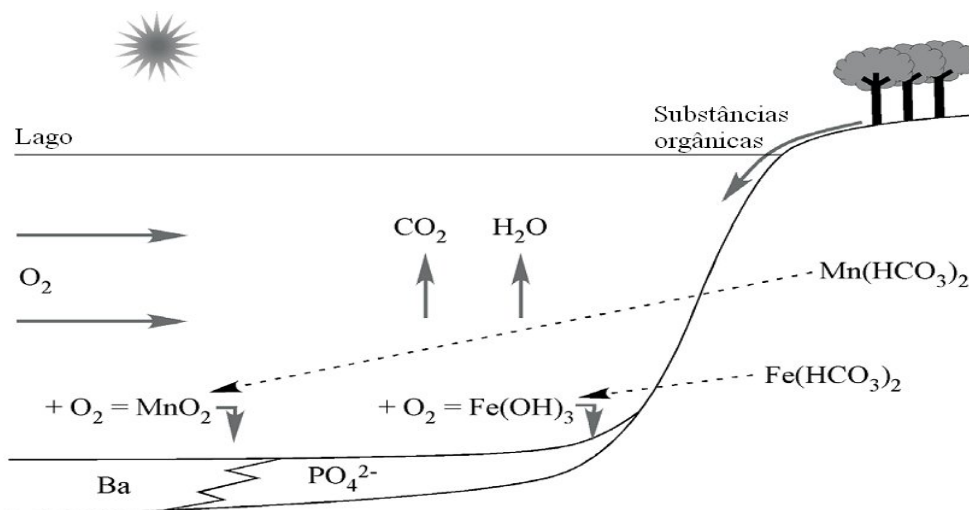


Figura 4.10-Modelo de um depósito sedimentar de manganês em lago de água doce em um ambiente de tundra (Borchert₁₉₈₀, apud Rodriguez-Dias *et al.*, 2005).

b) hidrotermais: são depósitos gerados a partir de mananciais termais de continentes ou do piso oceânico. A Figura 4.11 ilustra um modelo de formação deste tipo de depósito em dorsais oceânicas, em arcos de ilhas e em função do vulcanismo da interplaca oceânica. As presenças de veios, *stockworks* e brechas mineralizadas geradas pelas soluções hidrotermais ricas em manganês são características destes depósitos. A mineralogia destes depósitos é composta principalmente de óxidos de manganês com fluorita, calcita, barita e aragonita.

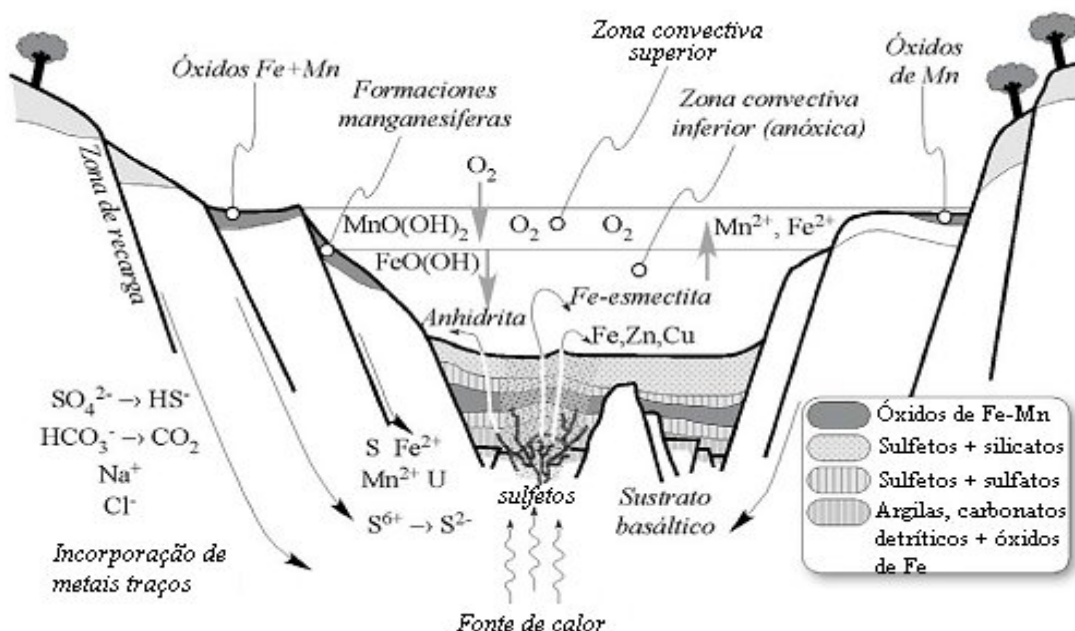


Figura 4.11-Modelo de depósito vulcanogênico de manganês (Borchert₁₉₈₀, apud Rodriguez-Dias *et al.*, 2005).

c) metamorfizados: são desenvolvidos através do metamorfismo regional ou de contato de sequências sedimentares com a presença de mineralizações de manganês já existentes. Uma

transportador de correia para o tambor desagregador (lavagem), já o material retido é descarregado até o silo da britagem primária da linha 2 e segue por meio de um transportador de correia para o tambor desagregador. Após a desagregação o minério sofre peneiramento primário utilizando peneiras vibratórias com dois deques. A fração grossa do primeiro deque do peneiramento, por meio de transportador de correia segue para britagem secundária e o produto da britagem volta para peneiramento primário. A fração passante no primeiro e segundo deque vai para o classificador espiral e a fração grossa, por meio de transportador de correias segue para o peneiramento secundário. A fração grossa do primeiro deque de peneiramento secundário vai para os silos de granulado e a fração passante vai para os silos de granulado médio. A fração grossa do classificador espiral é desaguada em duas peneiras, a fração retida na peneira segue por transportador de correias para o silo de “sinter feed” e a fração fina retorna por bombeamento ao classificador. A fração fina do classificador espiral é disposta na barragem de rejeito do azul.

Outra classificação a que o minério de manganês é submetido está relacionada à composição química, principalmente o teor de manganês nos produtos obtidos descritos anteriormente (Tabela 4.2).

Tabela 4.2 Especificações de concentrados de minério de manganês (Mendes e Oliveira, 1982).

Elementos e/ou compostos	Concentração de minérios de manganês		
	Alto teor de Mn	Médio teor de Mn	Baixo teor de Mn
Mn	46-48 máx	40 mín	35 mín
Fe	8 máx	6 máx	10 máx
SiO ₂ +Al ₂ O ₃	12 máx	15 máx	20 máx
P	0,18 máx	0,30 máx	-----
Cu+Pb+Zn	0,1 máx	0,25 máx	-----

São denominados rejeitos as areias que se originam a partir do processo de beneficiamento. Do ponto de vista industrial este resíduo não apresenta aproveitamento econômico para indústria metalúrgica e não metalúrgica devido principalmente a granulometria fina e aos baixos teores de manganês.

No caso da Mina do Azul, foram construídas duas barragens do Kalunga e do Azul para o armazenamento dos rejeitos (Figura 4.13). A barragem do Kalunga está localizada a cerca de 6 Km a noroeste da mina 1 e desativada desde o segundo semestre de 1998, na atualidade tem a função de fornecer água para a planta de beneficiamento. Já a barragem do

Azul foi instalada para substituir a barragem do Kalunga no começo de 1999 e está situada a cerca de 4 km a nordeste da Mina 1.

Desta maneira, o processo de beneficiamento do minério da mina do azul gera um tipo de rejeito que segundo a ABNT pode ser classificado como não perigoso. Apesar disso, são visíveis as preocupações ambientais e econômicas em relação a estes produtos, uma vez que a construção de bacias de rejeitos pode resultar no desmatamento e imobilização de grandes áreas superficiais, além do custo gerado no processo de transporte deste resíduos (Reis *et al.*, 2005).



Fonte: Bruno Figueira



Fonte: Marcondes L. da Costa

Figura 4.13-Imagem das barragens de rejeitos da mina do Kalunga e Azul.

Capítulo 5

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE BIRNESSITA POTÁSSICA PELO MÉTODO SOL-GEL UTILIZANDO SACAROSE COMO AGENTE REDUTOR

Autores

Bruno Apolo Miranda Figueira

Rômulo Simões Angélica

Marcondes Lima da Costa

Herbert Pöllmann

Karla Schenzel

Submetido a Revista Eclética Química

ECLÉTICA

Química

Araraquara, 16 de Fevereiro de 2012.

Ilmo Sr.
Bruno Figueira

Acusamos o recebimento do trabalho intitulado: "Síntese e caracterização de birnessita potássica pelo método sol-gel utilizando sacarose como agente redutor" de autoria de: Bruno A. M. Figueira, Rômulo S. Angélica, Marcondes L. Costa, Herbert Poellmann K. Schenzel submetido para publicação na revista ECLETICA QUIMICA. Presumimos que o texto seja original e não tenha sido submetido a nenhuma outra revista científica.

O texto recebeu o código **EQ-1207** que deve ser usado em comunicações futuras.

Seguindo o procedimento normal da revista, o texto será enviado para dois assessores que vão avaliar a sua qualidade científica e forma. Tão logo tenhamos a opinião dos assessores, a decisão final sobre a publicação do texto será encaminhada aos autores.

Agradecendo a escolha da revista ECLETICA QUIMICA para a publicação de seus artigos científicos, e nos colocando à disposição para eventuais esclarecimentos despedimo-nos

Atenciosamente



Sidney J.L. Ribeiro
Editor

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE BIRNESSITA POTÁSSICA PELO MÉTODO SOL-GEL UTILIZANDO SACAROSE COMO AGENTE REDUTOR

Bruno A. M. Figueira^{1*}, Rômulo S. Angélica¹, Marcondes L. Costa¹,
Herbert Poellmann² K. Schenzel³

¹ Universidade Federal do Pará, Instituto de Geociências, Rua Augusto
Correa 66075-110, N- 1, Belém-Pará, Brasil.

² Universidade Martin-Luther, Instituto para Ciências Geológicas,
Domstr. 6, D-06108, Halle-Saale, Alemanha.

³ Universidade Martin-Luther, Instituto de Agricultura e Ciências Nutricionais,
Betty-Heimann-Str. 5, D-06120, Halle-Saale, Alemanha.

*bfigueira@ufpa.br

5.1 Abstract

Octahedral lamellar birnessite-type manganese oxide (K-OL), as well its natural analogous collected from the Azul mine (Carajás Province, northern Brazil), have been characterized by chemical analysis, X-ray diffractometry, FT-Raman spectroscopy, Thermal analysis (TG-DTA) and Scanning Electron Microscopy. An interlamellar distance of about 7 Å, typical for layer structure has been observed. Birnessite from Azul has shown to be stable about 550 °C, whereas its synthetic analogous, up 900 °C. FT-Raman bands at 635, 570 and 410 cm⁻¹ were identified and attributed to the Mn-OH and K-O bonds deformations in the birnessite structure.

Keywords: birnessite, sol-gel, Azul mine, thermal stability, Raman spectroscopy

5.2 Resumo

Birnessita natural, proveniente da mina do Azul (Província Mineral de Carajás, Brasil) e seu análogo sintético, obtido pelo método sol-gel, foram estudados por análise química, difração de raios-X, espectroscopia Raman, análise termal (TG-DTA) e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados indicaram a presença dos compostos lamelares com distância de 7 Å, típica de birnessita natural ou sintética. A birnessita do Azul possui estabilidade térmica próximo a 600 °C, enquanto seu análogo sintético, acima de 900 °C. Bandas Raman foram observadas a 635, 570 e 410 cm⁻¹ e atribuídas às deformações Mn-O e K-O na estrutura de birnessita.

Palavras-chaves: birnessita, sol-gel, Mina do Azul, estabilidade termal, espectroscopia Raman

5.3 Introdução

Minerais de óxidos de Mn com estruturas em camada (filomanganatos), incluindo birnessita, lithioforita, vernadita e asbolana, são formados a partir da oxidação (por microorganismos) de soluções ricas em Mn^{2+} , liberado de minerais como biotita, piroxênio e anfibólios (intemperismo) e minerais de Mn como rodocrosita, rodonita, busserita, bixbyita, hausmanita, dentre outros [1-5]. Eles são comuns em depósitos minerais de Mn, sedimentos, nódulos do fundo oceânico, verniz do deserto e solos, sendo responsáveis, em grande parte, pela retenção e disponibilidade de elementos traços nestes ambientes [6-8]. Também desempenham importante papel em diversas reações catalíticas (nódulos de Mn), como por exemplo, oxidação de álcools e CO, redução de NO e decomposição de compostos sulfurosos em ambientes marinhos [9].

Embora vastamente encontrados na natureza, uma das limitações de caracterização e aplicação destes minerais em áreas comuns como adsorção e catálise, como ocorre com os filosilicatos, está relacionada principalmente ao baixo grau de cristalinidade das fases em amostras naturais, que normalmente se encontram intercrescidas entre si e misturadas com outros minerais (óxidos de ferro, alumínio, filosilicatos, dentre outros). Variações na composição química também são bastante comuns. Tais diversidades resultam na obtenção de amostras com propriedades pouco uniformes e irreprodutíveis [8, 10]. Neste sentido, é dada importância à obtenção desses materiais por via sintética.

Um aspecto interessante destes compostos é a sua estrutura, composta basicamente por folhas octaédricas de MnO_6 interligadas entre si pelos vértices e arestas (Figura 5.1). O estado de valência do Mn nestes compostos não é fixo e varia entre 3+ e 4+ nas folhas octaédricas. Esta mista valência gera um *déficit* de carga na camada octaédrica que é compensada pela presença de cátions mono, di e trivalentes no espaço interlamelar ou por uma folha gibbsítica, que forma uma estrutura em sanduíche, como no caso de lithioforita e asbolana [11-12].

No presente estudo é apresentada a síntese e a caracterização de óxido de manganês com estrutura K-birnessita, $K_{0,21}MnO_{2,01} \cdot 0,4 H_2O$, obtido pelo método Sol-Gel. Um estudo comparativo com seu análogo natural proveniente da mina do Azul (Carajás) também é reportado, cuja caracterização química e mineralógica detalhada ainda não foi descrita na literatura.

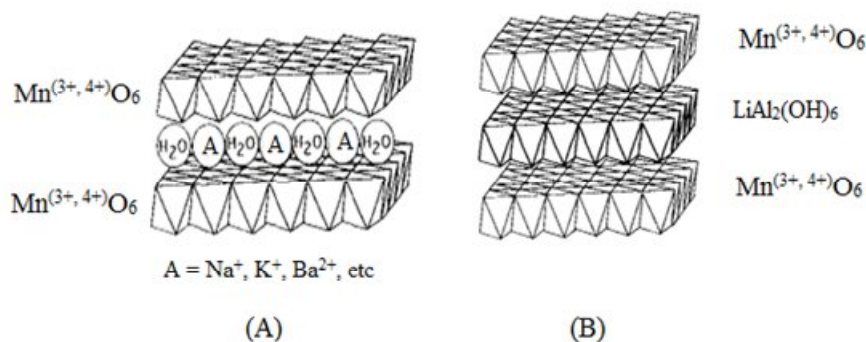


Figura 5.1-Ilustração das estruturas em camada
(A) birnessita; (B) lithioforita [13].

5.4 Materiais e métodos

Birnessita sintética, $\text{K}_{0,21}\text{MnO}_{2,01} \cdot 0,4 \text{H}_2\text{O}$, foi obtida a partir da metodologia descrita por Ching *et al.* (1997), com modificação do agente redutor, sacarose ao invés de glicose [14]. Foram adicionados 50 mL da solução de KMnO_4 $0,38 \text{ mol.L}^{-1}$ para uma solução de sacarose $1,4 \text{ mol.L}^{-1}$, resultando em uma rápida reação exotérmica com formação de um gel marrom no intervalo de 45 segundos. O gel obtido foi deixado por 1 hora e neste intervalo de tempo, água foi drenada periodicamente por 10 minutos, visto que o gel sofre sineresis. O gel foi deixado em estufa a 70°C por 12 h para obtenção de um xerogel marrom. A calcinação deste xerogel por 4h a 550°C produziu um material cinza-preto que foi lavado, secado a 70°C durante a noite e codificado como KOL-SG.

Birnessita natural foi obtida a partir de minérios de manganês da mina do Azul, província mineral de Carajás (Estado do Pará, norte do Brasil). A fase em estudo foi removida dos minérios, usando uma pinça e um microscópio binocular e nomeada como BIR-AZ. As amostras foram caracterizadas usando um difratômetro X'PERT PRO MPD (PW 3040/60), da PANalytical, com Goniômetro PW3050/60 (Theta/Theta) e com tubo de raios-x cerâmico de anodo de Co ($K\alpha$ $1,789 \text{ \AA}$), modelo PW3373/00. O espectro Raman da amostra foi adquirido usando um espectrômetro da Bruker RFS 100. O laser (Nd:YAG), operando a $\lambda_0 = 1064 \text{ nm}$ serviu como fonte de luz para excitação do espalhamento Raman. O espectro foi registrado na frequência de $200\text{-}800 \text{ cm}^{-1}$ usando uma resolução espectral de 4 cm^{-1} . 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 $20^\circ\text{C}/\text{min}$, temperatura inicial e final variando de 25°C a 1100°C , respectivamente. Para os estudos de microscopia eletrônica de varredura, as amostras foram pulverizadas e dispersas em suportes impregnados com grafite e metalizadas com ouro. O instrumento utilizado foi um microscópio da marca

LEO-Zeiss, 430 Vp, em condições de análise utilizando imagens secundárias obtidas a 20 KV, com distância de trabalho de 11 mm. A análise química da amostra KOL-SG foi realizada através de ICP-OES (Varian/ Vista-Pro). As das amostras foram dissolvidas em 5 mL de HCl e diluídas para 100 mL e analisadas para K e Mn, uma vez que não houve a presença de impurezas nas análises por SEM/EDX. Para a amostra natural, a composição química foi obtida através dos resultados obtidos por ICP-MS (*Acme Analytical Laboratories*, Canadá), após decomposição da amostra com metaborato/tetraborato de lítio e dissolução com água régia. A perda ao fogo foi determinada por diferença de massa após calcinação da amostra a 1000 °C. O resultado da análise de Bir-AZ é mostrado na tabela 5.1 e revela um elevado teor de MnO (72,3 %) e H₂O (18,3 %). Outros óxidos ocorrem na amostra tais como Al₂O₃, Fe₂O₃, K₂O, CaO, porém em menor quantidade. A fórmula de birnessita, com base nos resultados da análise química pode ser expressa da seguinte forma: (K_{0,6}Fe_{0,2}Si_{0,07}Al_{0,07}Ca_{0,02})Mn_{6,52}O₁₄(H₂O)_{6,51}.

Tabela 5.1-Análise química da amostra BIR-AZ por ICP-MS.

Óxidos	%
SiO ₂	0,72
TiO ₂	0,01
Al ₂ O ₃	2,56
Fe ₂ O ₃	2,54
MnO	72,30
CaO	0,20
MgO	0,01
Na ₂ O	0,01
K ₂ O	2,43
P ₂ O ₅	0,28
LOI	18,3
Total	99,36

5.5 Resultados e discussões

A Figura 5.2 mostra os difratogramas de raios-X das amostras BIR-AZ e KOL-SG.

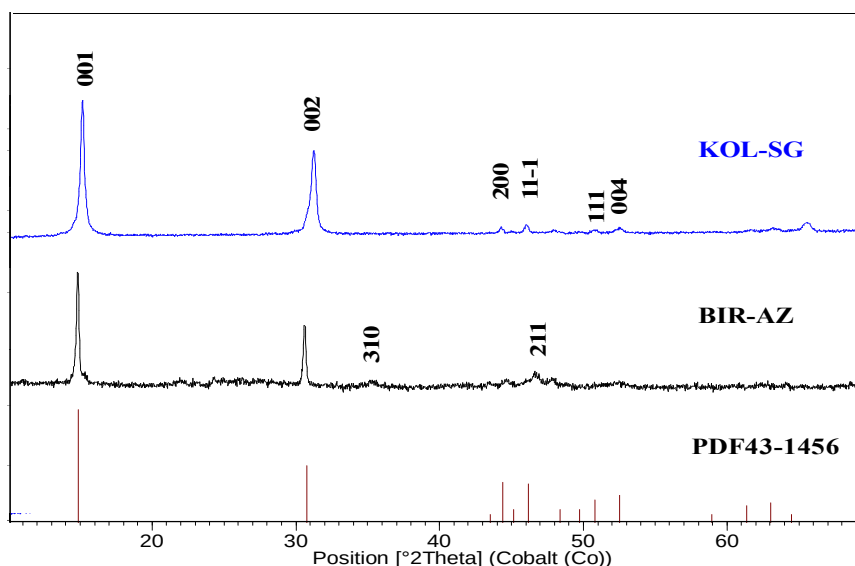


Figura 5.2- Difratograma de raios-X de BIR-AZ e KOL-SG.

Para os dois difratogramas são observados claramente picos $00l$, típicos de compostos lamelares arranjados paralelamente e equidistantes, que neste caso são referentes à presença da fase birnessita, com sistema monoclinico e grupo espacial $C2/m$ (PDF 43-1456). O alto background, alargamento e assimetria dos picos, indicam um baixo grau de ordenamento estrutural das fases presentes. O primeiro pico é particularmente importante, pois representa a distância Mn – Mn das folhas adjacentes, que foi de 7,15 Å para a amostra natural e 6,98 Å para birnessita sintética. BIR-AZ possui picos a 33,3 e 44,9 ° (2θ) que podem ser inferidos aos planos (310) e (211) da fase vernadita (PDF 15-0604), que segundo Chukhrov *et al.* (1980) e Post (1999) é uma variedade de birnessita desordenada no empilhamento das folhas ao longo da direção c [7,8].

Os modos vibracionais de birnessita na espectroscopia Raman foram extensivamente estudados [15-20]. Como descrito anteriormente, birnessita obtida da amostra BIR-AZ e KOL-SG pertence ao sistema monoclinico, grupo $C2/m$, que consequentemente possui simetria espectroscópica C^3_{2h} com nove modos ativos Raman ($3 A_g + 6 B_g$). No presente estudo, apenas sete bandas foram observadas para KOL-SG e BIR-AZ. Segundo Julien *et al.* (2003) e Dias *et al.* (2008), isto ocorre devido a origem das amostras ou às condições experimentais empregadas [15, 18]. Conforme observado na Figura 5.3, os materiais lamelares possuem bandas específicas do produto lamelar próximas a 732, 635 e 570 cm^{-1} ,

que estão relacionadas ao estiramento simétrico de A_{1g} das ligações Mn-O dos grupos MnO_6 nas folhas octaédricas e das vibrações de estiramento E_{2g} de ligações Mn-O-Mn nos planos basais das folhas octaédricas. As bandas em torno de 410 e 375 cm^{-1} são referentes às deformações do estiramento das ligações K-O nos tetraedros KO_4 interlamelares. A banda próxima a 237 cm^{-1} para KOL-SG refere-se aos estiramentos das ligações K-O dos octaedros KO_6 também presente entre as folhas.

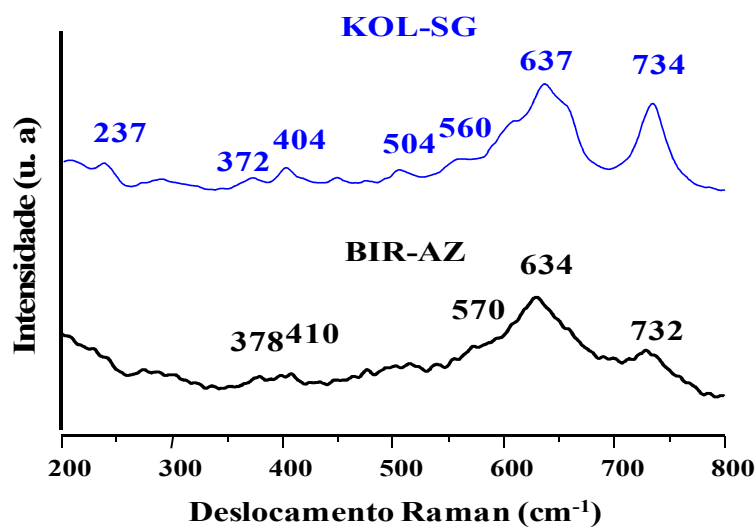


Figura 5.3- Espectro FT-Raman de BIR-AZ e KOL-SG.

Em relação ao comportamento térmico dos produtos lamelares, birnessita natural (Figura 5.4a) apresenta uma maior perda de massa, em torno de 10,23 % em relação ao produto sintético, com 6,5 % (Figura 5.4b) na faixa de temperatura de 25 à 200 °C. Este comportamento já é esperado, visto que para a obtenção de KOL-SG, foi necessário um tratamento termal de 2h a 400 °C, o que provavelmente diminuiu a quantidade de água no espaço interlamelar. Os dois picos endotérmicos nos intervalos de 520-610 °C, com perda de massa de 5,53 % para BIR-AZ, correspondem a uma perda de água interlamelar mais intensa e, conseqüentemente, decomposição de birnessita e formação da fase bixbyita (Mn_2O_3). Para KOL-SG, observa-se estabilidade termal até 900 °C, como indicado pela presença do pico endotérmico próximo a 905 °C. O último pico endotérmico (perda de 2,4 %) na curva DTA de BIR-AZ, representa a decomposição de Mn_2O_3 para formação de Mn_3O_4 , conforme a seguinte reação: $3 Mn_2O_3 \rightarrow 2 Mn_3O_4 + \frac{1}{2} O_2$ (3 % teórico).

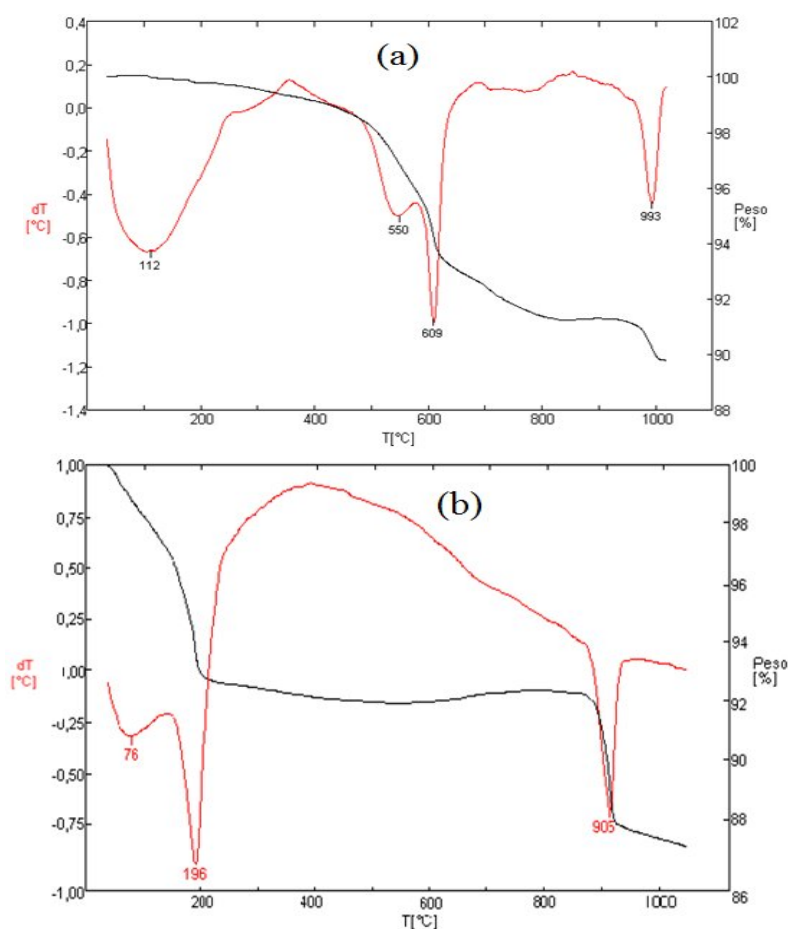


Figura 5.4-Curvas DTA e TG a 20 °C/min de BIR-AZ (a) e KOL-SG (b).

A imagem obtida dos produtos lamelares por microscopia eletrônica de varredura é mostrada na Figura 5.5. Uma morfologia de cristais tipo tabulares pseudo-hexagonais pode ser observada para BIR-AZ (Figura 5.5a), enquanto que KOL-SG se apresenta como glóbulos dispersos não uniformemente formados em uma superfície não planar (Figura 5.5b). Ching *et al* (2004) também observaram a mesma morfologia para birnessita sintetizada pelo método Sol-Gel não aquoso [21]. A forma pseudo-hexagonal do produto natural corrobora com os resultados de birnessita sintética descrita por Cai *et al.* (2002), porém, difere da morfologia vermiforme de birnessita marinha revelada nos estudos de Glover (1977) [22-23].

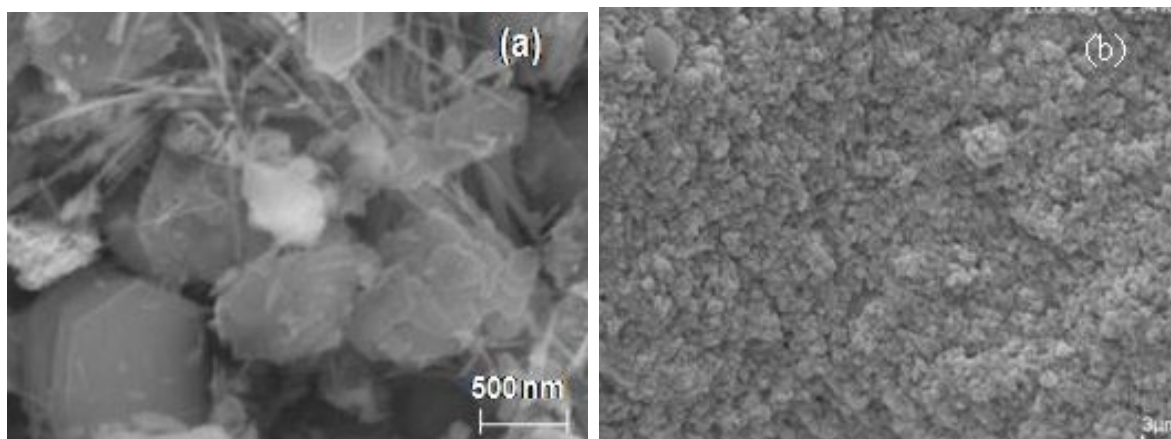


Figura 5.5-Fotomicrografia eletrônica de varredura de BIR-AZ (a) e KOL-SG (b).

5.6 Conclusões

Birnessita natural proveniente da mina do Azul ocorre na forma potássica, com estabilidade termal acima de 550 °C. Enquanto que seu análogo sintético (obtido pelo método sol-gel) mantém a estrutura lamelar a 900 °C. Os produtos aqui descritos apresentam morfologias distintas, embora corroborem com aquelas já descritas na literatura. Bandas específicas na espectroscopia Raman de óxidos de Mn com estrutura lamelar foram observadas em torno de 732, 635, 410 e 237 cm^{-1} .

5.7 Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo auxílio financeiro: bolsa de doutorado do primeiro autor (Processo: 141047/2008-9) e pela bolsa de produtividade em pesquisa do segundo autor (Processos: 304.566/2007-1 e 303.871/2010-5), e ao PROJETO: MINOMAT - DOS MINERAIS AOS NOVOS MATERIAIS: Caracterização de matérias-primas e rejeitos minerais, modificação, síntese e aplicações industriais. Agência/Financiador: EDITAL N° 02/2007 Seleção de Projetos de Pesquisa do Programa de Apoio a Núcleos de Excelência (PRONEX), da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Pará (FAPESPA) e do CNPq.

5.8 Referências

- [1] D. Hillel, Encyclopedia of soils in the environment, Academic Press, New York, 1st edn, 2004, chapter 1.
- [2] A. A. Lenvinson, Amer. Miner. (47) (1962) 790.
- [3] S. J. Kim, Amer. Miner. (76) (1991) 1426.
- [4] B. M. Tebo, B. G. Clement, G. J. Dick, K. J. Murray, D. Parker, R. Verity, S. M. Webb, Annu. Rev. Earth Planet. Sci. (32) (2004) 287.
- [5] S. M. Webb, B. M. Tebo, J. R. Bargar, Amer. Miner. (90) (2005) 1342.
- [6] R. M. Mackenzie, Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde, (131) (1972) 221.
- [7] F. V. Chukhrov, A. I. Gorshkov, E. S. Rudnitskaya, V. V. Beresovskaya, A. V. Sivtsov, Clay and clay minerals (28) (1980) 346.
- [8] J. E. Post, Proc. Natl. Acad. Sci. (96) (1999) 3447.
- [9] M. Nitta, Applied Catalysis (9) (1984) 151.
- [10] S. L. Suib, J. Am. Chem. Soc. (128) (2006) 4570.
- [11] Gaillot, A-C, Tese, Université Joseph-Fourier, Grenoble-I, 2002, chapter 1.
- [12] Grangeon, S. Tese, Université Joseph Fourier, Grenoble, 2008, chapter 1.
- [13] Q. Feng, C. Honbu, K. Yanagisawa, N. Yamasaki, Chem. Letters (1998), 757.
- [14] S. Ching, D. J. Petrovay, M. T. Jorg, S. L. Suib, Inorg. Chem (36) (1997) 883.
- [15] C. Julien, M. Massot, R. Baddour-Hadjean, S. Franger, C. Bach, Solid State Ionics (159) (2003) 345.
- [16] C. M. Julien, M. Massot, C. Poissonon, Spect. Acta Part A (60) (2004) 689.
- [17] A. Ogata, S. Komaba, R. Baddour-Hadjean, J. P. Pereira-Ramos, N. Kumagai, Electrochim. Acta (53) (2008) 3084.
- [18] A. Dias, R. G. Sá, M. C. Spitale, M. Athayde, V. S. T. Ciminelli, Mat. Res. Bull. (43) (2008) 1528.
- [19] D. P. Dubal, D. S. Dhawale, R. R. Salunkhe, C. D. Lokhande, Journal of Alloys and Compounds (496) (2010) 370.
- [20] X. Liu, Q. Chu, X. Wang, X. Zhang, Q. Li, Inorg. Chem. (50) (2011) 2049.
- [21] S. Ching, S. M. Hughes, T. P. Gary, E. J. Welch, Microp. And Mesop. Mater. (76) (2004) 41.
- [22] J. Cai, J. Liu, L. S. Suib, Chem. Mat. (14) (2002) 2071.
- [23] E. D. Glover, Amer. Miner. (62) (1977) 278.

Capítulo 6

COMPORTAMENTO TÉRMICO E EVOLUÇÃO DAS FASES DE ÓXIDOS DE Mn COM ESTRUTURA HOLLANDITA DA REGIÃO AMAZÔNICA

Autores

Bruno Apolo Miranda Figueira

Rômulo Simões Angélica

Marcondes Lima da Costa

Herbert Pöllmann

José Manueal Rivas Mercury

Submetido a Revista Cerâmica

Cerâmica

Recebimento de artigo para publicação na revista Cerâmica.

Número de referência: **1654 (citar sempre este número)**

O artigo

Título: Comportamento térmico e evolução das fases de óxidos de Mn com estrutura hollandita da Região Amazônica

(Thermal behavior and evolution of the Mn oxides phases with hollandite structure from Amazon Region)

Autores: B. A. M. Figueira, R. S. Angélica, M. L. Costa, H. Poellmann, J. M. R. Mercury

foi recebido em 11/02/2012

Uma decisão com respeito à publicação na revista Cerâmica será comunicada assim que recebermos a(s) resposta(s) do(s) relator(es).

Agradecemos a colaboração.

R. Muccillo

Editor

12/02/2012

EDITORES ASSOCIADOS

Dr. J. A. Rodrigues
Depto. de Engenharia de Materiais - DEMA
Universidade Federal de S. Carlos -
UFSCar, C. P. 676
S. Carlos, SP 13565-905

josear@power.ufscar.br

Dr. J. A. Varela
Instituto de Química - IQ
Universidade Estadual Paulista - UNESP
C. P. 355
Araraquara, SP 14.800-900

varela@iq.unesp.br

Dr. A. E. Martinelli
Departamento de Química - DQ
Universidade Federal do Rio Grande do
Norte - UFRN, Campus Lagoa Nova s/n
Natal, RN 59072-970

aemart@uol.com.br

Conselho de Editores (Editorial Board)

E. A. T. Berg - UEPG - PR
C. P. Bergmann - UFRGS - RS
C. E. Borsa - U. Tuiuti - PR
A. H. A. Bressiani - IPEN - SP
J. C. Bressiani - IPEN - SP
J. A. Eiras - UFSCar - SP
D. Gouvêa - USP - SP
J. N. F. Holanda - UENF - RJ
D. Hotza - UFSC - SC
R. G. H. A. Kiminami - UFSCar - SP
P. Kiyohara - USP - SP
F. A. Lameiras - CDTN - MG
E. R. Leite - UFSCar - SP
L. H. Leme Louro - IME - RJ
E. Longo - UFSCar - SP

J. N. F. Holanda - UENF - RJ
R. G. H. A. Kiminami - UFSCar - SP
D. M. A. Melo - UFRN - RN
E. N. S. Muccillo - IPEN - SP
R. M. Nascimento - UFRN - RN
M. C. S. Nóbrega - UFRJ - RJ
V. C. Pandolfelli - UFSCar - SP
J. O. A. Paschoal - IPEN - SP
S. A. Pianaro - UEPG - PR
S. H. Pulcinelli - UNESP - SP
W. de Souza Resende - IBAR - SP
H. G. Riella - UFSC - SC
C. V. Santilli - UNESP - SP
M. Sekler - IPT - SP
C. R. M. Silva - CTA - SP

D. P. F. de Souza - UFSCar - SP
W. L. Vasconcelos - UFMG - MG
C. M. F. Vieira - UENF - RJ
E. D. Zanotto - DEMA - UFSCar - SP
M. Velez - U. Missouri-Rolla - USA
J. L. Baptista - Univ. de Aveiro - Portugal
R. C. Bradt - U. Alabama - USA
J. B. Carda - U. Castellón - Spain
M. S. Castro - U. Mar del Plata - Argentina
J. F. Fernandez - ICV-CSIC - Spain
P. Greil - F-Alexander-U. Erlangen - Germany
A. M. Segadães - Univ. de Aveiro - Portugal
A. Sin - Pirelli Labs - Italy
M. C. Steil - U. Lille - France
E. Traversa - NIMS, Tsukuba - Japan

COMPORTAMENTO TÉRMICO E EVOLUÇÃO DAS FASES DE ÓXIDOS DE Mn COM ESTRUTURA HOLLANDITA DA REGIÃO AMAZÔNICA

Bruno A. M. Figueira^{1*}, Rômulo S. Angélica¹, Marcondes L. Costa¹,
Herbert Poellmann², José Manuel Rivas Mercury³

¹Universidade Federal do Pará, Instituto de Geociências, Rua Augusto Correa
66075-110, N- 1, Belém-Pará, Brasil.

²Instituto de Ciências Geológicas, Universidade Martin-Luther Wittenberg,
Domstr. 6, D-06108, Halle-Salle, Alemanha.

³Instituto Federal do Maranhão, Avenida Getúlio Vargas, 4 - Monte Castelo
65025-001, São Luís – Maranhão, Brasil.

6.1 Abstract

The tunnel-structure manganese oxide minerals, hollandite (Apuí, Amazonas state, Brazil, area in prospection) and cryptomelane (Urucum, Mato do Sul Grosso state, Brazil) were isolated and characterized chemical, mineralogical, thermal and morphologically. The following techniques were employed: scanning electron microscopy-EDS, thermal analysis (DTA-TG), X-ray diffraction with continuous-heating. The empirical formula, were calculated on the basis 16 oxygen gave as $(\text{Ba}_{0,18}\text{K}_{0,12}\text{Ca}_{0,02}\text{Pb}_{0,04})_{0,76}(\text{Mn}_{6,34}\text{Al}_{0,61}\text{Si}_{0,25}\text{Fe}_{0,24}\text{Ti}_{0,08})_{7,54}\text{O}_{16} \cdot 0,4 \text{ H}_2\text{O}$ for hollandite and $(\text{K}_{0,9}\text{Na}_{0,04}\text{Ca}_{0,03}\text{Sr}_{0,04})_{1,04}(\text{Mn}_{7,38}\text{Fe}_{0,28}\text{Al}_{0,27}\text{Si}_{0,08})_8\text{O}_{16}$ for cryptomelane. The SEM investigations allowed the differentiation of the morphologies for hollandite and cryptomelane. The minerals were thermally treated among 100-900 °C and X-ray diffraction patterns *in situ* were collected. The analysis of X-ray diffractions experiments showed that a Hollandite-Cryptomelane mineral has a thermal stability up to 900 °C.

Keywords: hollandite, cryptomelane, Apuí, Urucum, mineral characterization

6.2 Resumo

Minerais de óxidos de Mn com estrutura em túnel, hollandita (Apuí, Estado Amazonas, Brasil, zona em prospecção) e criptomelana (Urucum, Estado do Mato Grosso do Sul, Brasil) foram isolados e caracterizados quanto à composição química, mineralógica, estabilidade térmica e morfologia. As seguintes técnicas foram utilizadas para caracterização: microscopia eletrônica de varredura-EDS, análise térmica (TG-DTA) e difratometria de raios-X estático e com aquecimento contínuo entre 100-900 °C. As seguintes fórmulas empíricas,

calculadas com base em 16 átomos de oxigênios foram obtidas: $(\text{Ba}_{0,18}\text{K}_{0,12}\text{Ca}_{0,02}\text{Pb}_{0,04})_{0,76}(\text{Mn}_{6,34}\text{Al}_{0,61}\text{Si}_{0,25}\text{Fe}_{0,24}\text{Ti}_{0,08})_{7,54}\text{O}_{16} \cdot 0,4 \text{ H}_2\text{O}$ para hollandita e $(\text{K}_{0,9}\text{Na}_{0,04}\text{Ca}_{0,03}\text{Sr}_{0,04})_{1,04}(\text{Mn}_{7,38}\text{Fe}_{0,28}\text{Al}_{0,27}\text{Si}_{0,08})_8\text{O}_{16}$ para criptomelana. Mediante o uso de MEV foi possível diferenciar a morfologia da hollandita e da criptomelana. Os resultados de DRX e TG-DTA mostraram que os minerais apresentaram estabilidade térmica acima de 900 °C.

Palavras-chaves: hollandita, criptomelana, Apuí, Urucum, caracterização mineral

6.3 Introdução

O grupo da hollandita consiste de um grande número de minerais cujos óxidos possuem uma estrutura em túnel formada a partir de octaedros ligados entre si pelas arestas e vértices. Sua fórmula teórica é $\text{A}_x\text{B}_8\text{O}_{16}$ ($0 \leq x \leq 2$), em que A representa os túneis parcialmente preenchidos por cátions mono e divalentes (K^+ , Na^+ , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Sr^{2+}), enquanto B corresponde aos sítios octaédricos onde podem estar presentes os cátions Cr^{3+} , Fe^{3+} , V^{3+} , Mn^{4+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , [1-2]. No caso dos óxidos de Manganês, a estrutura da hollandita é caracterizada por cátions Mn^{4+} nos octaedros em um arranjo 2x2, com adicionais substituições desta espécie por Mn^{3+} , Si^{4+} , Ti^{4+} e Al^3 as quais geram um *déficit* de carga na estrutura, que é compensada pela presença de cátions mono e divalentes (Figura 6.1), como ocorrem com os minerais de hollandita (bário), criptomelana (potássio), coronadita (chumbo), manjiroita (sódio) e estrônciomelana (estrôncio) [3-4].

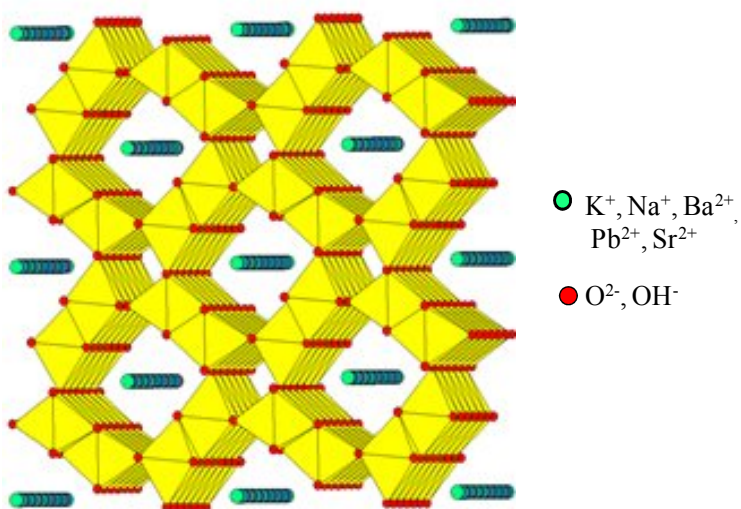


Figura 6.1-Ilustração da estrutura hollandita.

Em ambientes naturais, estes compostos são importantes na geoquímica de metais e não metais, em virtude de sua capacidade em oxidar íons Co^{2+} , Cr^{3+} , As^{3+} para Co^{3+} , Cr^{6+} , As^{5+} , e influenciar na mobilidade e toxicidade destes elementos em solos, sedimentos, depósitos marinhos e terrestres. Eles também participam em atividades catalíticas para a formação de substâncias húmicas em ambientes abióticos [5, 6].

Devido às propriedades físico-químicas dos minerais do grupo da hollandita, diversos processos de síntese têm sido desenvolvidos com o intuito de obter peneiras moleculares, conhecidas como OMS-2 (*octahedral molecular sieves*) com alta estabilidade térmica e propriedades especiais de troca iônica, sorção e redox [7-9].

No presente estudo descreve-se pela primeira vez a ocorrência de hollandita em Apuí (Estado do Amazonas, área em prospecção). Também se descreve a caracterização detalhada de criptomelana, obtida da famosa mina de Mn de Urucum (Mato Grosso do Sul).

6.4 Materiais e métodos

a) Preparação das amostras

As fases em estudo (criptomelana e hollandita) foram isoladas dos minérios de óxidos de Mn provenientes da mina do Urucum (Mato Grosso do Sul) e Apuí (Amazonas, área em prospecção) e codificadas como UR-01 e AP-01, respectivamente. Os minerais foram isolados usando-se pinça de aço inox com o auxílio de um microscópio binocular (Carl Zeiss). Uma pequena quantidade de cada amostra foi cuidadosamente pulverizada em um grau de ágata. O pó obtido foi misturado com acetona e depositado num porta-amostra de silício para formar um fino filme do mineral para posterior análise por difração de raios-X.

b) Análise térmica

As curvas de TG e DTA foram obtidas num termoanalisador Stanton Redcroft de forno cilíndrico vertical, usando-se como porta mostra um cadinho de platina, a uma taxa de aquecimento de $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$, no intervalo de $25-1100^{\circ}\text{C}$.

c) Morfologia

Para os estudos de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e micro-análise por EDS (4 pontos), as amostras foram pulverizadas e dispersas em suportes impregnados com grafite e metalizadas com ouro. O instrumento utilizado foi um microscópio da marca LEO-Zeiss, 430 Vp, em condições de análise utilizando imagens secundárias obtidas a 20 KV, com distância de trabalho de 11 mm.

d) Experimentos de Difração de Raios-X (DRX)

As análises foram realizadas num Difratorômetro de raios-x modelo X'PERT PRO MPD (PW 3040/60), da PANalytical, com Goniômetro PW3050/60 (Theta/Theta) e com tubo de raios-x cerâmico de anodo de Co ($K\alpha_1$ 1,79 Å), modelo PW3373/00, foco fino longo, 2200W, 60kv, com filtro $K\beta$ de Ni. O detector utilizado é do tipo RTMS, X'Celerator. O presente equipamento pertence a Universidade Federal do Pará. A aquisição de dados foi feita com o software *X'Pert Data Collector*, versão 2.1a, e o tratamento dos dados com o software X'Pert HighScore versão 3.0, também da PANalytical.

Para o monitoramento das transformações de fases por DRX *in situ*, foi utilizado um difratômetro X'PERT PRO MPD, modelo PW 3373/00, com tubo de raios-x cerâmico de anodo de Cu ($K\alpha_1$ 1,540598 Å), equipado com câmara de alta temperatura Anton Parr modelo HTK16 com porta-amostra de Pt, da Universidade de Halle (Alemanha). As seguintes condições experimentais foram empregadas: taxa de aquecimento de 5 °C/min, com tempo de patamar de 5 min, na faixa de temperatura de 100-900 °C, no intervalo angular de 10-55° (2 θ), tamanho de passo: 0,017 ° (2 θ), tempo/passo 29 s/°, com resolução temporal de 7 minutos.

Em razão da temperatura dos experimentos descritos anteriormente não ter ultrapassado 900 °C, amostras do material em estudo foram tratadas termicamente a 950 e 1050 °C em cadinho de porcelana num forno elétrico convencional (QUIMIS) a uma taxa de aquecimento de 5 °C/min e 1 hora de patamar em atmosfera normal. O material resultante (15 mg) foi utilizado para estudo por DRX em modo convencional cujos registros foram coletados nas seguintes condições: Voltagem: 40 kV, Corrente: 40 mA, faixa de varredura 5-70°(2 θ), tamanho do passo: 0,017 ° (2 θ) e tempo de contagem: 60 s, fenda divergente 1/8° e anti-espalhamento de 1/4°, Máscara de 10 mm, com rotação do porta mostra.

e) Análise química

A determinação dos elementos maiores (Mn, K, Fe, Ba e Al) nas amostras em estudo foi determinada com base nos estudos de Meisser *et al.* (1999) [4], que obteve a composição química dos minerais de Mn através de micro-análise por SEM-EDS. Os elementos maiores e traços, presentes nas amostras em baixa quantidade, foram determinados por ICP-OES (Plasmaquant 110). O teor de Mn₂O₃ foi calculado de acordo com os trabalhos de Kudo *et al.* (1990) [10].

6.5 Resultados e discussões

O difratograma de raios-X referente às amostras UR-01 e AP-01 são mostrados na Figura 6.2.

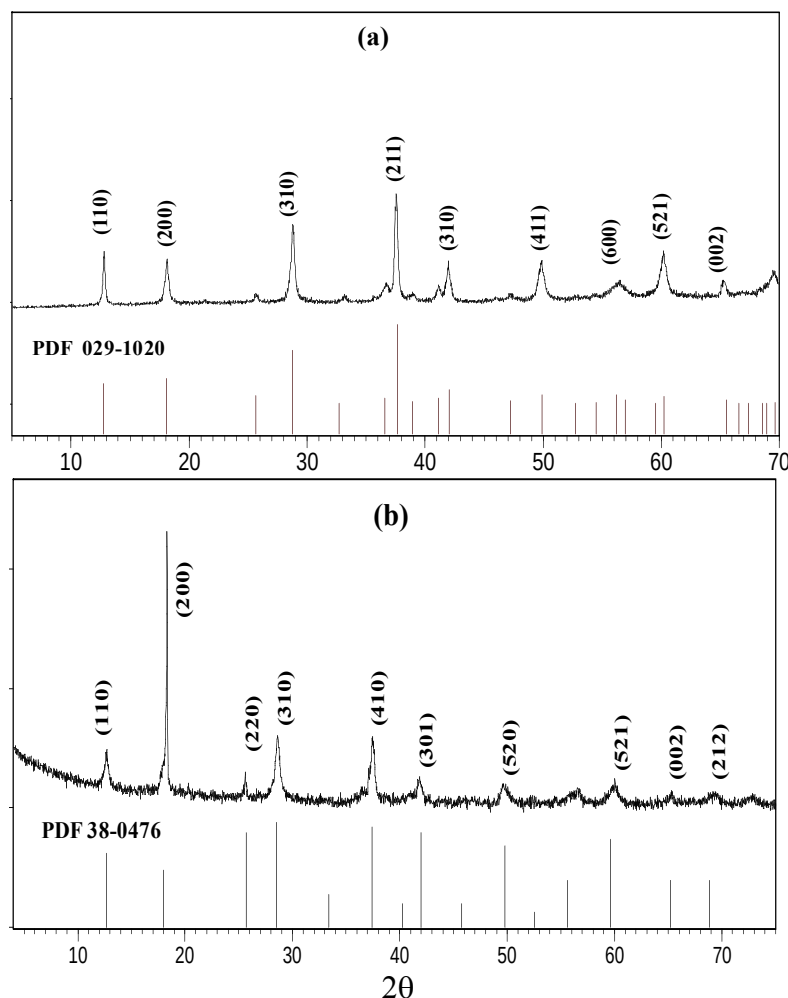


Figura 6.2-Difratograma de raios-X de UR-01 (a) e AP-01 (b).

Todas as reflexões do padrão DRX de UR-01 observados na Figura 6.1a podem ser diretamente indexadas a criptomelana, fase tetragonal (grupo espacial $I4/m$), com parâmetros de cela unitária ($a = 9,80 \text{ \AA}$ e $c = 2,85 \text{ \AA}$), compatíveis com os dados reportados na ficha PDF 29-1020. Os picos mais intensos presentes a $d = 6,92$; $4,89$; $3,46$; $3,10$; $2,39$; $2,15$; $1,82$ e $1,53 \text{ \AA}$ correspondem aos seguintes planos da estrutura de criptomelana (110), (200), (310), (211), (310), (410), (521), respectivamente. Já a amostra AP-01 (Figura 6.1b), apresenta reflexões que sugerem a presença de hollandita monoclinica, com grupo espacial $I2/m$, parâmetros de cela ($a = 10,90 \text{ \AA}$; $b = 2,85 \text{ \AA}$; $c = 9,60 \text{ \AA}$; $\beta = 91,72^\circ$). Estes resultados corroboram com aqueles descritos na ficha PDF 38-0476. Os oito picos mais intensos com espaçamentos d de

6.86, 4.84, 3.47, 3.11, 2.40, 2.15 e 1.54 Å de AP-01 podem ser diretamente indexados aos planos (110), (200), (220), (310), (410), (301), (520) e (521), respectivamente. Segundo Zhang e Suib (1999), a presença dos picos correspondentes aos planos (110), (200) e (310) é um dos principais indicativos da presença deste mineral [11]. A intensidade do pico referente ao plano (200) na amostra AP-01, mais intensa do que observado no padrão PDF (Figura 6.1b), ocorre em função da orientação preferencial de estruturas nanofibrosas como hollandita [12].

As análises elementares das amostras em estudo indicam que as mesmas são compostas predominantemente por Mn, com teor total (em forma de óxido) acima de 80 % em UR-01 e 75 % em AP-01 (Tabela 6.1). Outros elementos também estão presentes, em menor quantidade, com destaque para K, Fe e Al na amostra UR-01 e Ba, Al, Fe, Si, Ti, K e Pb na amostra AP-01.

Tabela 6.1-Composição química de UR-01 e AP-01. Os elementos estão em % de peso.

Óxidos	Criptomelana (UR-01)	Hollandita (AP-01)	(cont.)		
SiO ₂	0,69	2,43	Núm. Cátions na base de 16 Oxigênios		
TiO ₂	0,12	1,16	Mn ⁴⁺	6,58	3,73
Al ₂ O ₃	1,91	5,17	Ti ⁴⁺	0,01	0,08
Fe ₂ O ₃	3,12	3,21	Si ⁴⁺	0,08	0,25
MnO ₂	78,08	53,52	Mn ³⁺	0,80	2,61
Mn ₂ O ₃	8,69	24,31	Al ³⁺	0,27	0,61
CaO	0,27	0,21	Fe ³⁺	0,28	0,24
MgO	0,01	< 0,01	Total (octaedros)		
Na ₂ O	0,18	< 0,01		8,02	7,54
K ₂ O	5,78	1,03	K ⁺	0,90	0,12
BaO	0,29	4,81	Na ⁺	0,04	< 0,01
ZnO	0,14	< 0,33	Ca ²⁺	0,03	0,02
SrO	0,59	< 0,05	Mg ²⁺	0,01	< 0,01
PbO	< 0,01	1,37	Ba ²⁺	0,01	0,18
H ₂ O	-	7,04	Sr ²⁺	0,04	< 0,01
Total	99,88	101,01	Pb ²⁺	< 0,01	0,04
			Zn ²⁺	0,01	< 0,01
			H ₂ O	-	0,4
			Total (túneis)	1,04	0,76

Com base nos resultados da análise química (Tabela 6.1) e de acordo com os estudos de Post *et al.* (1982) e Post e Burnham (1986) [1, 13], pode-se afirmar que os cátions presentes nos túneis de criptomelana em estudo são predominantemente K⁺, embora haja a presença em pequena quantidade de Na⁺, Ca²⁺ e Sr²⁺. O total de íons nos túneis de

criptomelana está em torno de 1,04 que corresponde a 52 %, valor acima da média de ocupação (45 %) para estruturas deste tipo, que se atribui provavelmente a íons adsorvidos à superfície do material [10,14]. Em relação à hollandita, observa-se que a soma dos cátions na estrutura (0,76) equivale a 38 % dos túneis, com predomínio de Ba^{2+} e K^+ numa razão de 3:2, embora também ocorra solução sólida dos íons Ba^{2+} , Ca^{2+} e Pb^{2+} . A estrutura possui aproximadamente 0,4 moléculas de água que preenchem alguns dos sítios não ocupados pelos cátions na estrutura [15]. A fórmula química dos minerais, com base nos resultados da tabela 6.1, pode ser expressa da seguinte forma: $\text{Ba}_{0,18}\text{K}_{0,12}\text{Ca}_{0,02}\text{Pb}_{0,04})_{0,76}(\text{Mn}_{6,34}\text{Al}_{0,61}\text{Si}_{0,25}\text{Fe}_{0,24}\text{Ti}_{0,08})_{7,54}\text{O}_{16} \cdot 0,4 \text{ H}_2\text{O}$ para hollandita e $(\text{K}_{0,9}\text{Na}_{0,04}\text{Ca}_{0,03}\text{Sr}_{0,04})_{1,04}(\text{Mn}_{7,38}\text{Fe}_{0,28}\text{Al}_{0,27}\text{Si}_{0,08})_8\text{O}_{16}$ para criptomelana.

A Figura 6.3 apresenta as curvas TG-DTA de UR-01 (Figura 6.3a) e AP-01 (Figura 6.3b).

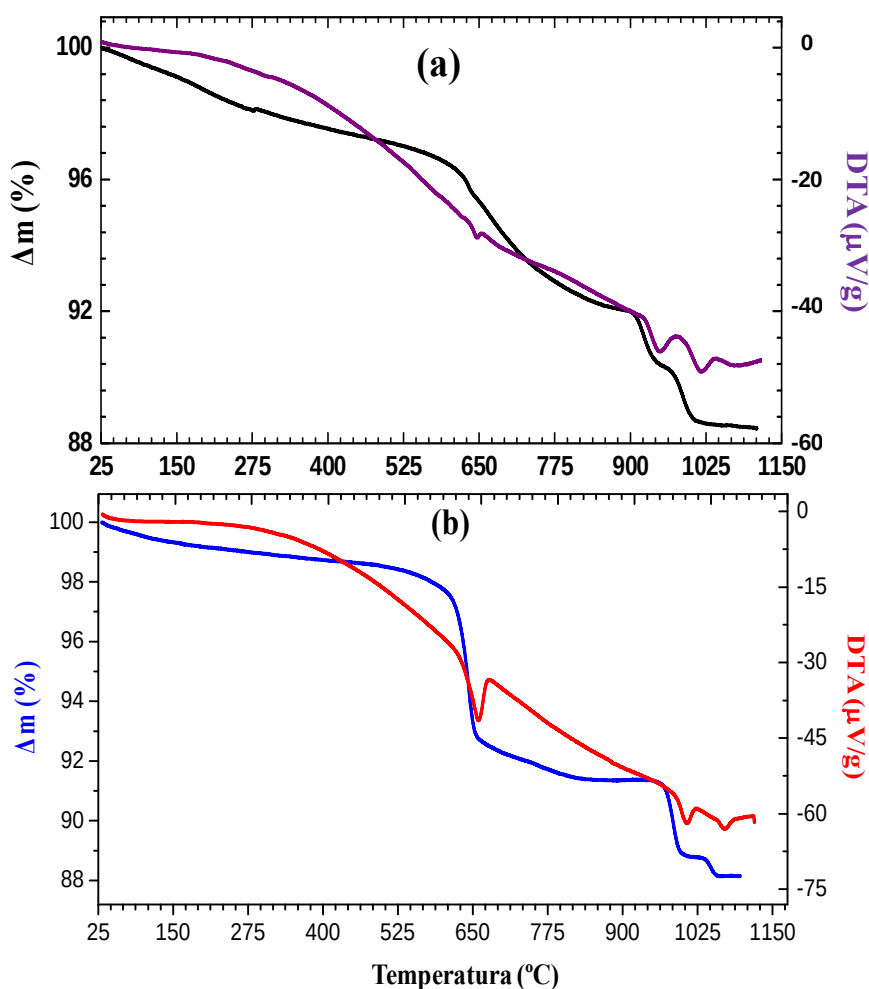
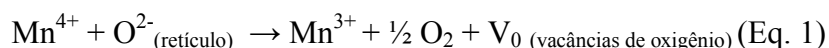


Figura 6.3-Curvas TG/DTA a 15°C/min de UR-01(a) e AP-01 (b).

Nesta se observa que ambas as amostras sofrem três reações endotérmicas. A primeira ocorre na faixa entre 625 e 650 °C, com perda de massa de 4,52 % para UR-01 e 4,80 % para AP-01, que se atribui à redução parcial de Mn (IV) em Mn (III) nos octaedros MnO_6 com perda de oxigênio do retículo (Equação 1), com a formação de vazios e transformação do sistema cristalino tetragonal para monoclinico, da fase criptomelana [10, 11, 16], de acordo coma seguinte equação:



O segundo pico endotérmico próximo a 950 °C, com perda de massa aproximada de 2,48% para UR-01 e 2,57 % para AP-01 é comum em amostras contendo minerais do grupo da hollandita, e está relacionada à transformação destas fases para bixbyita, Mn_2O_3 . O último pico acima de 1000 °C, com perda de 1,76 % (UR-01) e 0,56 % (AP-01), indicam uma incompleta conversão de Mn_2O_3 em Mn_3O_4 (perda de massa teórica 3 %) [17].

O comportamento térmico e a evolução das fases criptomelana e hollandita com a temperatura (100-900 °C) presentes na amostra UR-01 e AP-01 respectivamente, foram monitoradas por difração de raios-X *in situ*, conforme pode ser observado na Figura 6.4 (a-b).

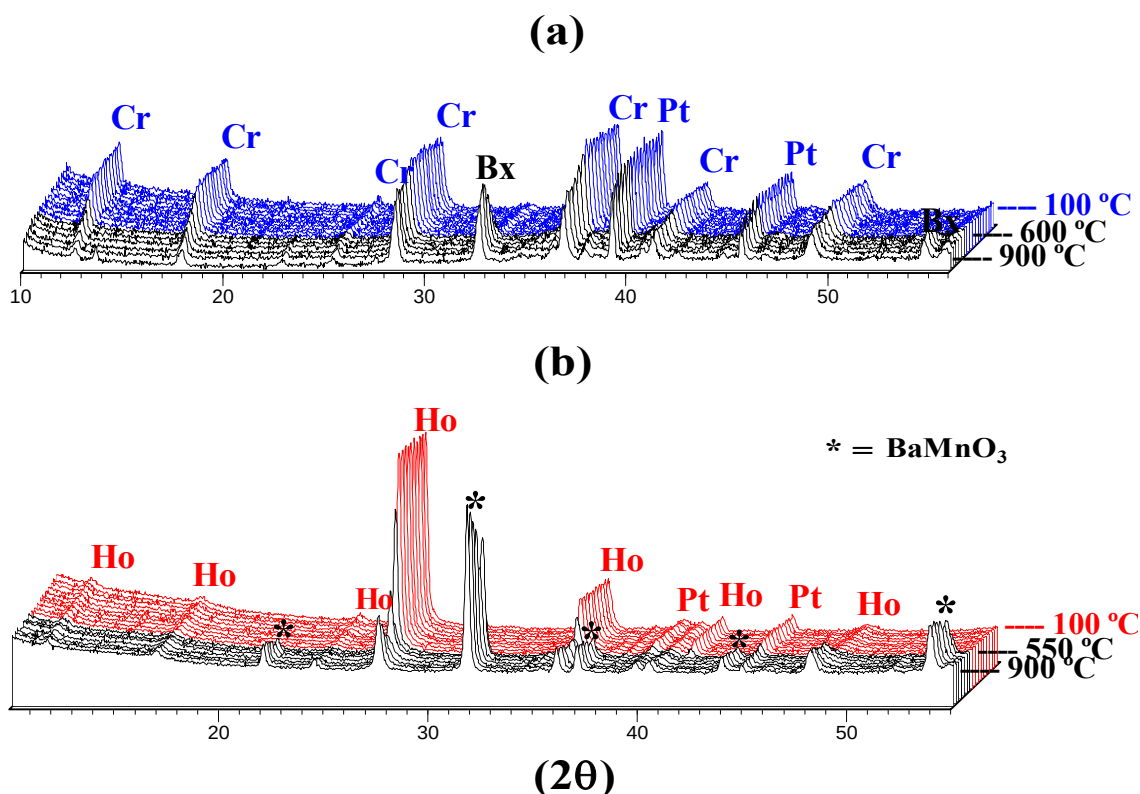


Figura 6.4-Mudanças nos padrões DRX das amostras entre 100 e 900°C para UR-01 (a) e AP-01 (b) em condições experimentais dinâmicas. (Cr= criptomelana, Ho=hollandita, Bx=bixbyita, Pt = Platina).

Na Figura 6.4a é possível observar a manutenção da fase criptomelana no intervalo de 100-550 °C sem danos na estrutura. A partir de 600 °C ocorre a nucleação da fase bixbyita (Mn_2O_3) em 33 ° (2 θ), que aumenta de intensidade enquanto os picos principais de criptomelana a 28 e 37° (2 θ) decrescem consideravelmente até 900 °C. Estes resultados revelam um intenso processo de perda de manganês dos octaedros de criptomelana, e consequentemente, oxidação dos mesmos com a formação de Mn_2O_3 , corroborando com os dados TG-DTA anteriormente discutidos. Em relação à fase hollandita, a estrutura se mantém estável até 500 °C, Figura 6.4b. A 550 °C se verifica o decréscimo do pico principal de hollandita a 28 ° (2 θ) que se estende até 900 °C, enquanto um pico referente a fase BaMnO_3 (PDF 026-0167) é formado a 31,5 ° (2 θ) na mesma faixa de temperatura. Com base nestas informações, pode-se afirmar que a partir de 550 °C, cátions Ba^{2+} são liberados dos túneis, reagem com todos os cátions Mn (ausência de Mn_2O_3) liberados dos octaedros para formar a fase BaMnO_3 .

Para complementar os estudos por DRX, os difratogramas estáticos de criptomelana (UR-01) e hollandita (AP-01) aquecidas a 950 e 1050 °C foram coletados e são mostrados na figura 6.5 (a-b).

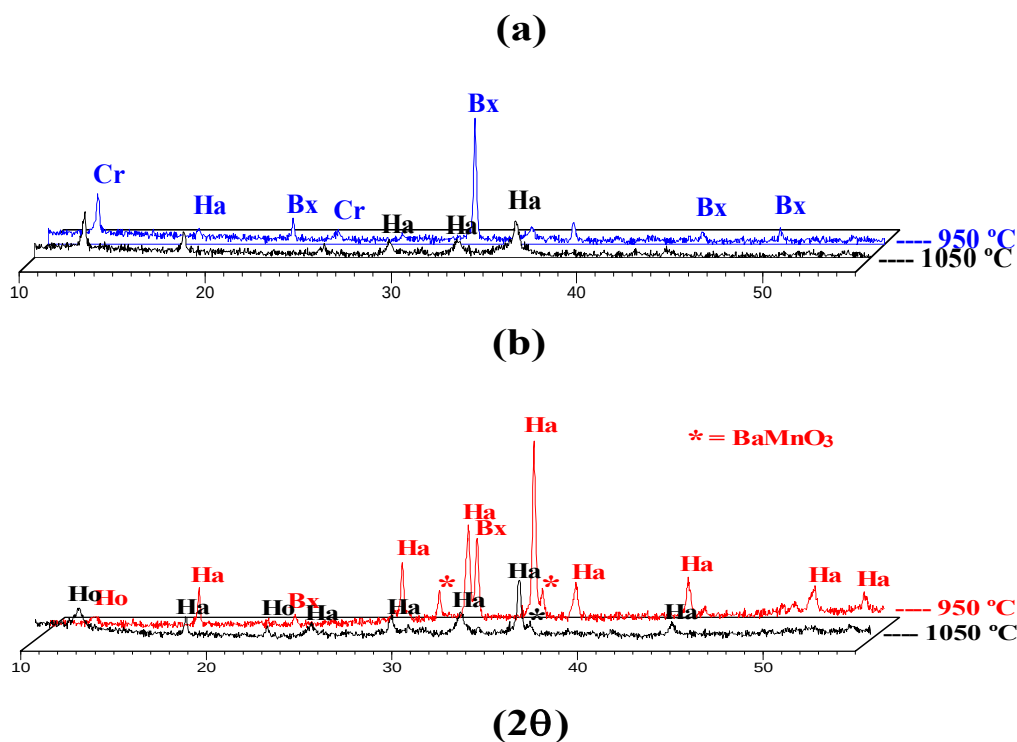


Figura 6.5-Mudanças nos padrões DRX das amostras a 950 e 1050°C para UR-01 (a) e AP-01 (b) em condições experimentais estáticas. (Cr= criptomelana, Ho=hollandita, Bx=bixbyita, Ha=hausmannita, Pt = Platina).

A análise dos experimentos estáticos para criptomelana (Figura 6.5a) mostra que a bixbyita formada a 600 °C permanece estável até 950 °C, porém nesta temperatura, começa a decompor para formar a fase Mn_3O_4 , conversão que se estende até 1050. Acima de 1050 °C, ainda é possível observar picos residuais de criptomelana, o que demonstra que 0,9 % dos cátions K^+ dentro dos túneis, revelados na análise química, estabilizam a rede mantendo a estrutura acima desta temperatura. Hollandita também mostra comportamento térmico similar a criptomelana, com a manutenção da estrutura acima de 1000 °C, como se observa pela presença do pico próximo a 12° (2 θ). Conforme revelado nas análises químicas de AP-01, a presença de 0,76 % de cátions dentro dos túneis ajuda a manter a estrutura a 1050 °C (Figura 6.5b).

A Figura 6.6 exibe as imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras UR-01 (criptomelana) e AP-01 (hollandita). As morfologias presentes indicam que UR-01 (Figura 6.6 a) apresenta-se na forma de aglomerados de criptomelana não uniformes, resultado que contrasta com os cristais aciculares de criptomelana da mina do Azul, descritos e reportados por Costa *et al.* (2005) [18]. Já a amostra AP-01 (Figura 6.6b) revela uma morfologia composta de aglomerados de agulhas nanométricas de hollandita, bastante similar aos resultados reportados na literatura por Ching *et al.* (2002), Ding *et al.* (2005), e Jothiramaligam *et al.* (2006) [19-21].

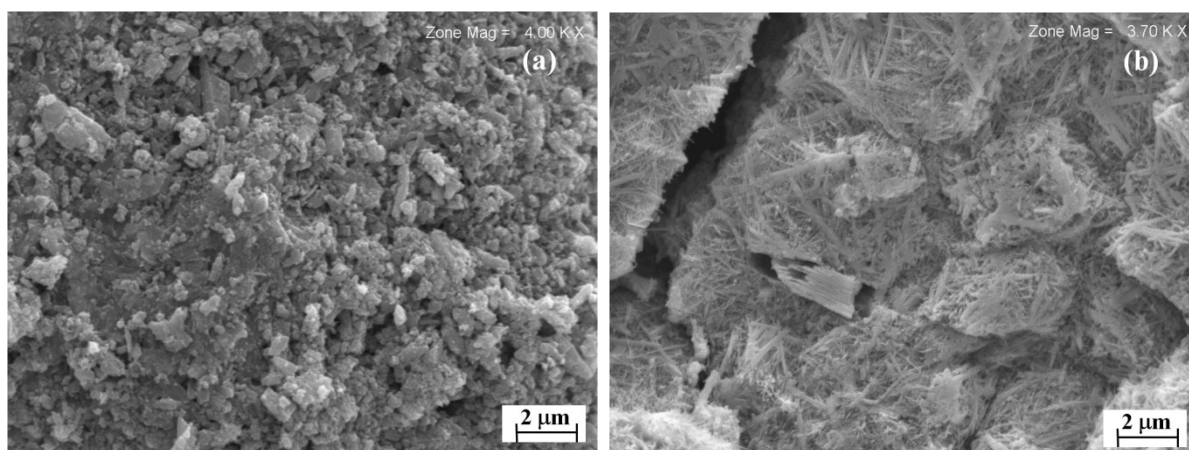


Figura 6.6-Fotomicrografia eletrônica de varredura de (a) UR-01; (b) AP-01.

6.6 Conclusão

Os minerais hollandita e criptomelana foram isolados com sucesso por um método simples de micropreparação. Os resultados por micro-análise indicam a presença majoritária de cátions K^+ nos túneis de criptomelana e Ba^{2+} em hollandita, embora se observe soluções sólidas em pequenas quantidades com cátions Na^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} e Pb^{2+} . Em relação ao comportamento térmico, os minerais apresentam estabilidade térmica acima de 1000 °C. Em torno de 550 °C, os cátions $Mn^{3+,4+}$ e Ba^{2+} são gradativamente removidos dos túneis, sofrem oxidação e formam as fases Mn_2O_3 (criptomelana) e $BaMnO_3$ (hollandita), respectivamente. Criptomelana se apresenta em forma de glóbulos não uniformes, enquanto hollandita em agulhas.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo auxílio financeiro: bolsa de doutorado do primeiro autor (Processo: 141047/2008-9) e pela bolsa de produtividade em pesquisa do segundo autor (Processos: 304.566/2007-1 e 303.871/2010-5), e ao PROJETO: MINOMAT - DOS MINERAIS AOS NOVOS MATERIAIS: Caracterização de matérias-primas e rejeitos minerais, modificação, síntese e aplicações industriais. Agência/Financiador: EDITAL Nº 02/2007 Seleção de Projetos de Pesquisa do Programa de Apoio a Núcleos de Excelência (PRONEX), da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Pará (FAPESPA) e do CNPq.

6.7 Referências

- [1] J. E. Post, C. W. Burnham, *Amer. Miner.* **71**, 1178, (1986).
- [2] M. Pasero, *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **57**, 291, (2005).
- [3] R. G. Burns; V. M. Burns, *Marine Manganese Deposits*, 1st Ed., Elsevier Oceanography Series, Amsterdam (1979) 188.
- [4] N. Meisser, E-A Perseil, J. Brugger, P-J. Chiappero, *Canad. Miner.* **37**, 673, (1999)
- [5] S. M. Webb, B. M. Tebbo, J. R. Bargar., *Amer. Miner.* **90**, 1342, (2005).
- [6] D. Hillel, *Encyclopedia of soils in the environment*, 1st Ed., Academic Press, New York (2004) 433.
- [7] S. L. Brock, N. Duan, Z. R. Tian, O. Giraldo, H. Zhou, S. L. Suib, *Chem. Mat.* **10**, 2619, (1998)
- [8] Q. Feng, K. Yanagisawa, K. Yamasaki, J. Porous Mat. **5**, 153, (1999).
- [9] Q. Feng, H. Kanoh, K. Ooi, J. Mater. Chem. **9**, 319, (1999).

- [10] H. Kudo, H. Miura, Y. Hariya, *Min. Journ.* **15**, 50, (1990).
- [11] Q. Zhang; S. L. Suib, *Chem. Mat.* **11**, 1306, (1999).
- [12] W-N. Li, J. Yuan, S. Gomez, S. L. Suib, *J. Phys. Chem. B* **110**, 3066, (2006).
- [13] Post, J. E., Dreele R. B., Buseck, P. R., *Acta Cryst. B* **38**, 1056, (1982)
- [14] M. Nambu, K. Tanida, *J. Min. Soc. Japan* **14**, 62, (1980).
- [15] A. Byström, A. M. Byström, *Acta Cryst.* **3**, 146, (1950).
- [16] X. Yang, Y. Makita, Z-H, Liu, K. Sakane, K. Ooi, *Chem. Mat.* **16**, 5581 (2004).
- [17] D. L. Bish, J. E. Post, *Amer. Miner.* **74**, 177, (1989).
- [18] M. L. Costa, O. J. C. Fernandez, M. E. R. Requelme, *Caracterização de depósitos minerais em distritos Mineiros da Amazônia*. Brasília: DNPM-CT/Mineral-ADIMB, (2005) 227.
- [19] S. Ching, E. J. Welch, S. M. Hughes, A. B. F Bahadoor, *Chem. Mater.* **14**, 1292, (2002).
- [20] Y-S. Ding, X-F. Shen, S. Sithambaram, S. L. Suib, *Chem. Mat.* **17**, 5382, (2005).
- [21] R. Jothiramalingar, B. Viswanathan, T. K. Varadarajan, *Mater. Chem. and Phys.* **100**, 257, (2006).

Capítulo 7

CONVERSION OF DIFFERENT BRAZILIAN MANGANESE ORES AND RESIDUES INTO K-BIRNESSITE

Autores

Bruno Apolo Miranda Figueira

Rômulo Simões Angélica

Marcondes Lima da Costa

Herbert Pöllmann

Karla Schenzel

Submetido à Revista Applied Clay Science

Dear Mr figueira,

Your submission entitled "Conversion of Different Brazilian Manganese Ores and Residues into K-Birnessite" has been assigned the following manuscript number: CLAY4228.

Your paper will be considered as belonging to the category Research Paper. Please contact us if this is not correct.

Note that the status of your submission, while your paper is under review, is not shown online. We will contact you to inform you of the Editor's decision when this has been received.

Thank you for submitting your work to this journal.

Kind regards,

D. Jones, Administrative Support Agent [30-Mar-11]
Applied Clay Science

CONVERSION OF DIFFERENT BRAZILIAN MANGANESE ORES AND RESIDUES INTO K-BIRNESSITE

B. A. M. Figueira^{a*}, R. S. Angélica^a, M. L. da Costa^a, H. Pöllmann^b, K. Schenzel^c

^a Universidade Federal do Pará, Campus do Guamá. Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica. Rua Augusto Corrêa, 01, 66075-110, Belém-Pará, Brasil.

^b Institut für Geologische Wissenschaften, Martin-Luther Universität Halle-Wittenberg, Domstr. 6, D-06108, Halle-Salle, Germany.

^c Martin Luther University Halle-Wittenberg, Institute of Agriculture and Nutritional Science, Betty-Heimann-Str. 5, D-06120 Halle, Germany.

*Corresponding author: Bruno Apolo Miranda Figueira

E-mail address: bfigueira@ufpa.br

7.1 Abstract

This work describes the first synthesis of birnessite-type manganese oxides, using manganese ores and residues at the old mining site from Serra do Navio (Amapá State, northern Brazil) and Carajás mine (Pará State, northern Brazil). The preparation method involved dissolution of Mn_2O_3 followed by reprecipitation of the layer phase. The product prepared was confirmed to be a single phase, birnessite, that is thermally stable up to 500 °C. At 600 °C, the layer structure synthesized from ores transforms to cryptomelane, a tunnel-type structure. The samples were investigated by using the following techniques: X-ray Powder Diffraction (XRD), Thermal Analysis (DTA-TG), Fourier Transform Infra-Red (FT-IR) and Near Infrared Fourier Transform Spectroscopy (NIR FT-Raman), Scanning Electron Microscopy (SEM/EDS) and elemental analysis.

Keywords: synthesis, K-birnessite, manganese ores and residues

7.2 Introduction

Birnessite is a common manganese oxide mineral found in soils, sediments, and Mn ore deposits. It belongs to the phyllosilicate family, which consists of sheets of edge-shared MnO_6 octahedra separated from each other by water molecules and exchange cations with a basal distance of approximately 7 Å in the dry state (Drits *et al.*, 1997; Post, 1999), as shown in Figure 7.1. Their unique surface charge and cation exchange property turns it as an important phase that influences and regulates the availability of heavy metals in aqueous and

terrestrial environments (Park *et al.*, 2004; Stüben, 2007). Thus, natural and synthetic birnessite have been widely discussed in the literature for use as potential selective sorbents for certain heavy metals (e.g., Ni^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} and Co^{2+}) and radionuclides (e.g., ^{137}Cs , ^{236}Pu , ^{89}Sr , ^{241}Am) (Takamatsu, 1979; Murray *et al.*, 1983; Dyer *et al.*, 2000; Dyer *et al.*, 2003; Zhao *et al.*, 2009). Moreover, it can act as key precursor in the synthesis of manganese oxides with tunnel structures, e.g. cryptomelane and todorokite-type, which exhibit molecular sieves properties (Feng *et al.*, 1998).

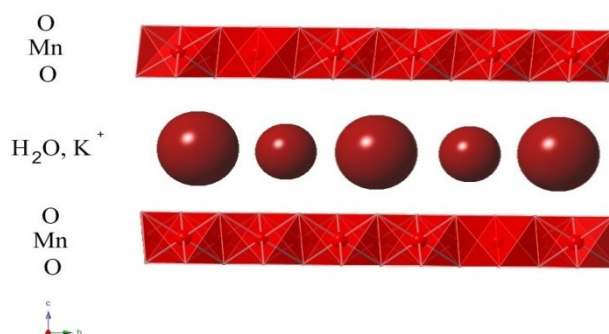


FIG.7.1-Illustration of the K-birnessite structure.

Generally, three main strategies for the synthesis of birnessite-type structures can be used: a) oxidation of Mn^{2+} , b) reduction of MnO_4^- and c) redox reactions of Mn^{2+} and MnO_4^- (Ching *et al.*, 1995; Liu *et al.*, 2004; Cui *et al.*, 2009), always employing commercial reactants as manganese source (MnSO_4 , $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, KMnO_4 , MnCl_2). The use of natural manganese ores or residues as source material in synthesis of birnessite is not described in the literature.

In this work, a lamellar manganese oxide phase with K^+ interlayer (K-birnessite) was obtained via a modified version of Cornell's method (Cornell and Giovanoli, 1988), using manganese samples from two world-famous Mn-mining districts in Brazil: an old mining site of Serra do Navio and manganese residues from the Azul mine (Carajás Mineral Province), as Mn sources. To our knowledge, the current route described to conversion of manganese ores and residues into a lamellar structure has never been reported.

7.3 Materials and Methods

7.3.1 Raw materials and chemical reagents

The manganese residues used in this work were collected from a manganese residues basin located 4 km north of the Azul manganese mine (Para state, Carajás Mineral Province, Brazil). Manganese ore samples came from the old mining site from Serra do Navio, Amapá state, Brazil. Both mining sites are world famous manganese deposits. Prior to its use, samples were hand crushed and ground (1400 rpm, 1 min) using a planetary steel ball mill (RETSCH, model RS1). Mn_2O_3 was obtained by thermal treatment of Mn ore and residues in a muffle furnace at 550 °C (2 hours) and at 650 °C (3 hours), respectively. Potassium hydroxide (Merck) of analytical grade and double distilled water were used in preparing the solutions.

7.3.2 K-birnessite Synthesis

From each starting material, 20 mg of Mn_2O_3 and 30 mL of 7.5 mol. L^{-1} KOH were sealed in a 50 mL autoclave in a Teflon-lined stainless vessel and autoclaved at 170 °C for 4.5 days. The synthesized gray solid was thoroughly washed with deionised water and further dried at 40 °C for 6 hours. The obtained products were referred as to KBirO (synthesized from the ore) and KBirR (from the residues).

7.4 Characterization

a) X-ray Diffraction (XRD) Analysis: All samples were characterized by XRD using a Bruker-D5000 X-ray diffractometer, with Cu $K\alpha_1$ radiation and secondary monochromator, operating at 40 kV/30 mA. The samples were pulverized and mounted into zero background sample holders (obliquely cut silicon crystal). Each diffraction pattern was recorded at a 0.01° 2θ step size and count times of 5 second per step. All patterns were evaluated using X'pert Highscore Plus Program, from Panalytical.

b) Thermal Analysis: The thermoanalytical measurements were carried out with a Seiko 320U TG/DTA thermogravimetric and differential thermal analyser (Seiko Instruments Inc., Chiba, Japan) and an Anton Paar HTK-16 heating chamber (Anton PAAR GmbH, Graz, Austria). A weighed amount (~10mg) of powdered sample was placed into a Pt crucible and heated at a constant rate of 15 °C/min with a temperature range of 25 °C to 900°C. It was used O_2 [UHP (ultrahigh purity)] grade as carrier gas for experiments, and the flow rate of the gas was about 30 mL/min. Thermal data were analyzed using software suppliers with the instruments.

c) FT Infra Red spectroscopy: The IR vibrational signatures of the samples were recorded on a Bruker FTIR Equinox 55 and Bruker model IFS66 spectrometer, respectively. The samples were ground to fine powder and dispersed into KBr pellets (0.3 mg birnessite/300 mg KBr). For each IR spectrum, 256 scans in vacuum atmosphere were employed with a resolution of 4 cm^{-1} . IR spectra were recorded using 55/S OPUS software

d) NIR FT Raman Spectroscopy: NIR FT Raman spectra of the samples were acquired using a Bruker RFS 100 spectrometer equipped with a liquid nitrogen cooled Ge diode as the detector. A Nd:YAG-laser, operating with the exciting line $\lambda_0 = 1064\text{ nm}$ and a maximum power of 1500 mW, served as the light source for the excitation of Raman scattering. All of the FT Raman spectra were recorded over the frequency range $3400\text{--}100\text{ cm}^{-1}$ using an operating spectral resolution of 4 cm^{-1} . The samples were analyzed in terms of KBr pellets fixed on a mirror, which was placed inside the normal sample holder. 180° backscattering geometry was applied. All spectra were averaged over 600 scans using ca. 350 mW laser power at the sample. The measurements were repeated two times for each sample. Depending on the quality of the spectra a software treatment was performed using Bruker software OPUS 4.2/ Raman correction mode.

e) Scanning Electron Microscopy: The SEM images were obtained at an accelerating voltage of 20 kV using a JEOL JSM-6300 scanning electron microscope equipped with a field-emission electron source. The samples were coated with gold on JEOL JFC-1600 auto fine coater.

f) Chemical Analysis: Elemental analyses of manganese ores and residues were carried out using Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy (ICP-MS) (Acme Lab., Canada). Energy dispersive spectrometry (EDS) attached to the 6300 scanning electron microscope was used to determine the composition of the K-birnessite.

7.5 Results and Discussion

The total chemical analyses of the raw materials used in this work are shown in Table 7.1. The results have shown that the major component is MnO (86.07 and 56.19 %), and among the minor components Al_2O_3 (10.19 %), SiO_2 (7.78 %) and Fe_2O_3 (7.35 %) exhibited the highest concentrations in the residues

TABLE 7.1-Chemical analysis of Mn ore and residues by ICP-MS.

Major elements	Raw materials	
	Ore	Residues
Na ₂ O	0.01	0.01
K ₂ O	0.11	1.06
CaO	0.04	0.14
MgO	0.01	0.28
MnO	86.07	56.19
Fe ₂ O ₃ -total	0.68	7.35
Al ₂ O ₃	0.01	10.19
SiO ₂	0.41	7.78
TiO ₂	0.08	0.48
P ₂ O ₅	0.17	0.19
LOI	11.74	15.6
SUM total	99.33	99.27

The XRD results of KBirO and KBirR samples (Figures 7.2 a and b) were very similar and exhibited all the peaks related to the ICDD-PDF 42-1317 pattern, indicating the presence of monoclinic birnessite as the unique Mn phase. The patterns were characterized by two peaks near 7 Å and 3.5 Å related to the (001) and (002) planes. The peak around 7 Å is particularly important, because it represents the Mn-Mn distance between two layers (Ramaligan *et al.*, 2006). The relative weak intensity and broadening of this peak have indicated disordered structural stacking of layers along *c* axes (Ching *et al.*, 1997; Luo, Zhang and Suib, 2000). Moreover, they have suggested that the samples were composed of small crystals with a crystalline size in nanometer scale.

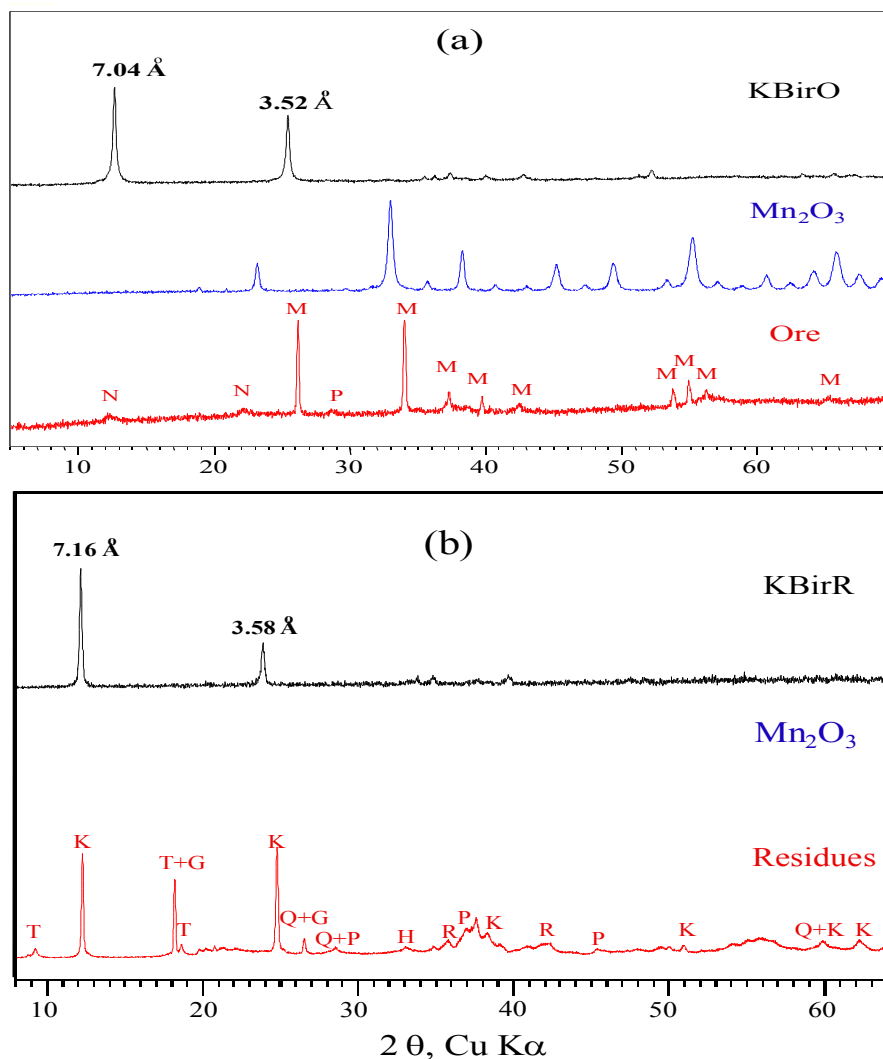


FIG. 7.2-XRD Powder pattern of (a) KBirO and KBirR (b). (G = gibbsite; H = hematite; K = kaolinite; M = manganite; N = nsutite; P = pyrolusite; Q = quartz; R = rutile; T = todorokite).

The thermal behavior of K-birnessites were investigated by TG/DTA analysis and are presented in Figure 7.3. Endothermic peaks were recorded at ~ 145 °C (KBirO, Figure 7.3a) and 155 °C (KBirR, Figure 7.3b), with total loss of mass of 6.63 % and 5.9 %, respectively. These values were due to interlamellar water molecules and hydroxyl groups (Chen *et al.*, 1996). Later, an exothermic peak (~ 0.92 % weight loss) at 600 °C in KBirO was visualized (Figure 7.3a). This peak is ascribed to tunneling of K-birnessite and transformation to tunnel structure cryptomelane-type. The temperature of the transformation to cryptomelane was the same reported by Chen *et al.* (1986) and Rives *et al.* (2003), but higher than Yang, Zhu and Cheng (2007). By contrasting, K-birnessite synthesized of KBirR did not transform to cryptomelane, keeping the layer structure up 800 °C (Figure 7.3b).

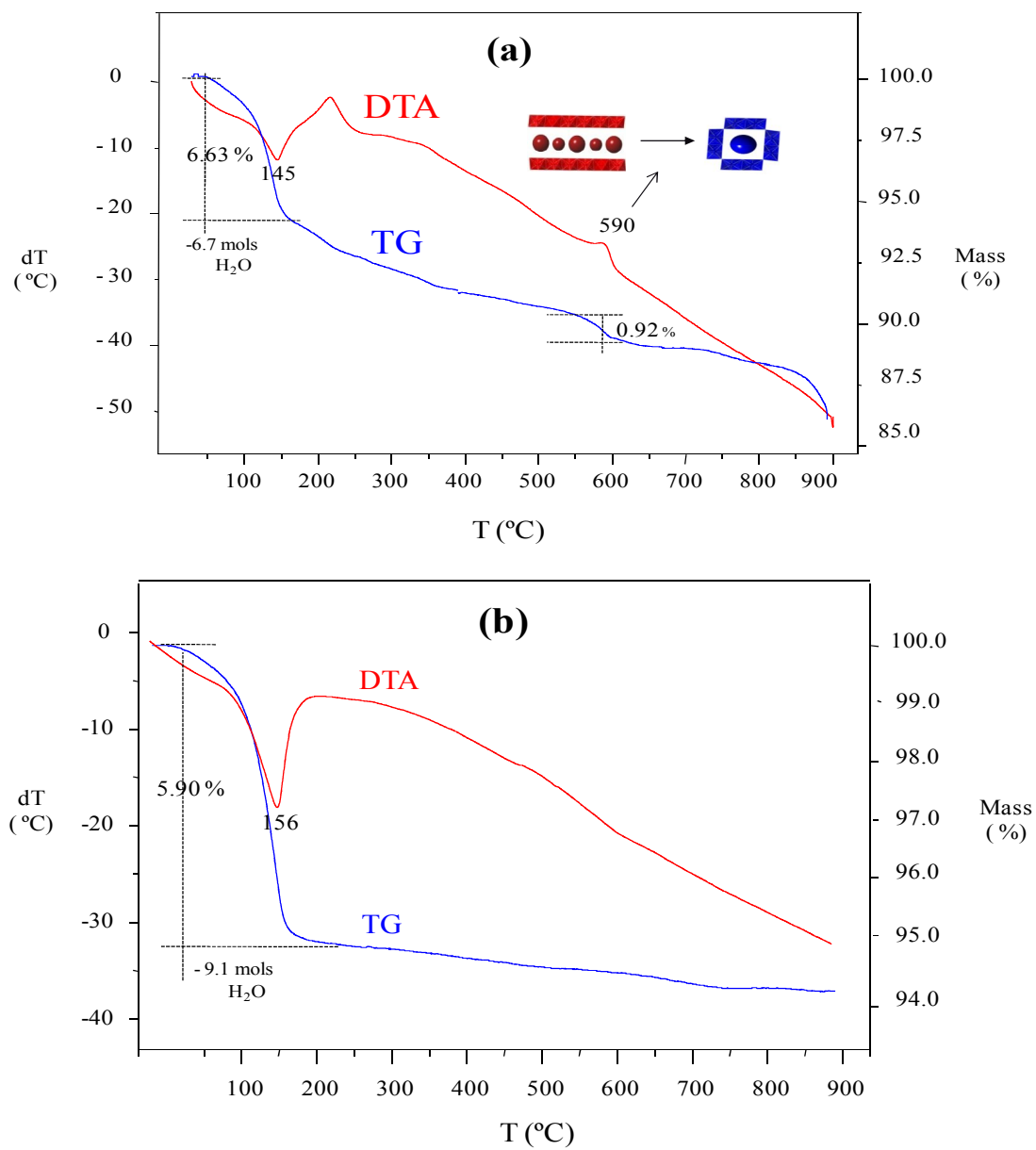


FIG. 7.3-TG/DTA curves of (a) KBiO and (b) KBiR.

The infrared absorption spectra for samples KBirO and KBirR are shown in Figure 7.4 and the position of the main bands and their assignments in Table 7.2.

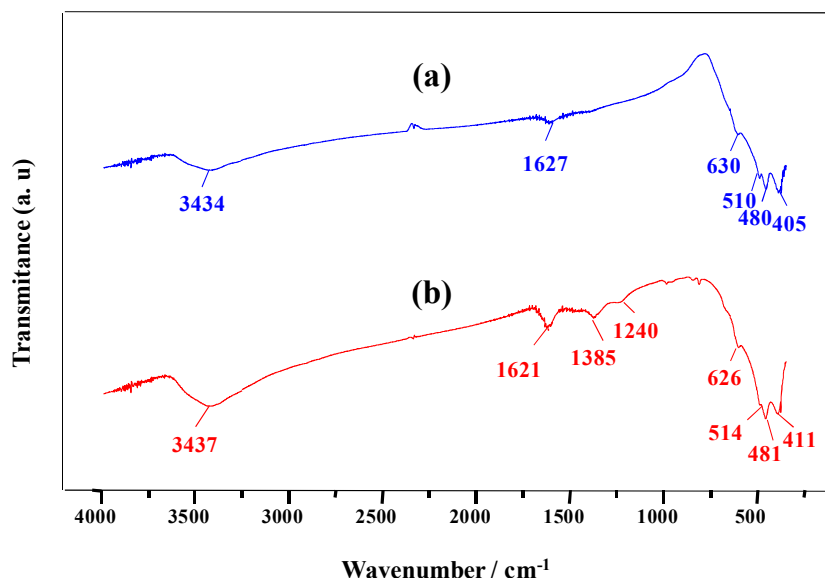


FIG. 7.4-FT-IR spectra of (a) KBirO and (b) KBirR.

TABLE 7.2-FT-IR peak positions and assignment of the lattice vibrations for KBirO and KBirR.

Synthetic K-Birnessite				Assignment
KBirO	KBirR	Yang <i>et al.</i> (2007)	Yang <i>et al.</i> (2004)	Rives <i>et al.</i> (2003)
3434	3437	3429	3439	ν (O-H) (Interlayer)
1627	1621	1628	1637	δ (H ₂ O) (Interlayer)
630	626	-	-	ν_4 (Mn-O ₆)
510	514	513	514	ν_3 (Mn-O ₆)
480	481	478	482	ν_2 (Mn-O ₆)
405	411	413	423	ν_1 (Mn-O ₆)

Around 3400 and 1630 cm^{-1} , both samples exhibited strong, smooth and broad bands identified as the antisymmetric and symmetric stretching modes of interlayer hydrates and hydroxyls groups directly bound with the interlayer K^+ ions (Potter and Rossmann, 1979; Feng *et al.*, 1998; Yang *et al.*, 2004, John and Post, 2006). The shift of these bands (Figure 7.4) has been attributed to ordering of water molecules and their interaction with cations found in the interlamellar space (Aronson *et al.*, 1999, John and Post, 2006).

The bands near 1300, 1150 and 1085 cm^{-1} due to the Mn^{3+} - O modes vibrations as described to Na-birnessite by Yang and Wang (2001) and to H-birnessite by John and Post

(2006) and Ma *et al.* (2008) were absent. However, bands related mostly to Mn^{4+} - O stretching and bending vibrations of the octahedral sheets became visible between 800 - 400 cm^{-1} . The most prominent and diagnostic bands of K-birnessite were at 410, 475 and 510 cm^{-1} (Potter and Rossmann, 1979; Golden, Chen and Dixon, 1987; Yang, Zhu and Cheng, 2007; Cui *et al.*, 2009).

Raman spectra of the KBirO and KBirR are depicted in Figure 7.5, and their peak positions and assignments are listed in Table 7.3.

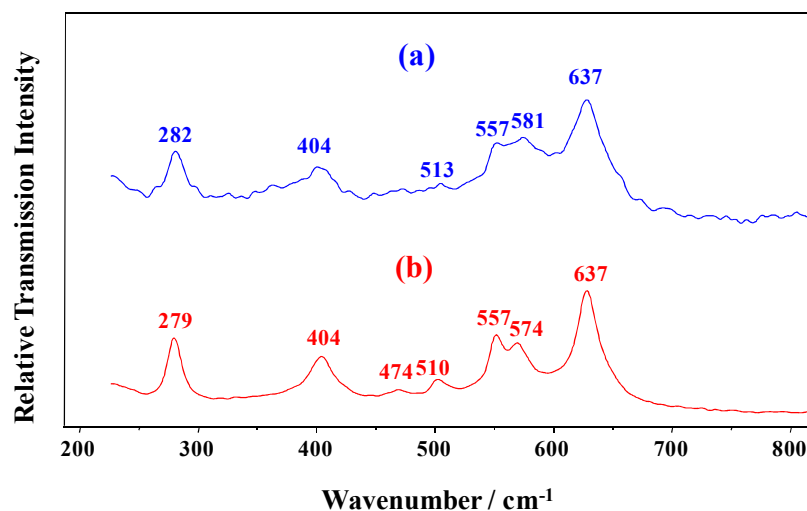


FIG. 7.5-FT-Raman spectra of (a) KBirO and (b) KBirR.

TABLE 7.3-FT-Raman band positions and assignments of the lattice vibrations for KBirO and KBirR.

Synthetic K-Birnessite				Assignment Dias <i>et al.</i> (2008) Julien <i>et al.</i> (2003)
KBirO	KBirR	Liu <i>et al.</i> (2011)	Ogata <i>et al.</i> (2008)	
636	636	634	638	ν_2 (Mn - O) _{groups}
573	582	578	575	ν_3 (Mn - O - Mn) _{sheets}
557	557	558	-	ν_4 (Mn - O - Mn) _{sheets}
508	513	511	498	ν_5 (Mn - O - Mn) _{sheets}
474	-	476	-	ν_6 (K - O) _{tetrahedron}
408	404	411	409	ν_7 (K - O) _{tetrahedron}
279	282	281	-	ν_8 (K - O) _{octahedron}

The major Raman bands can be seen near 280, 405, 575 and 640 cm^{-1} . The first band at 637 cm^{-1} has been assigned to an A_{1g} (ν_2) mode and associated to Mn-O bond of the MnO_6 octahedron groups (Julien *et al.*, 2003; Dias *et al.*, 2008; Ogata *et al.*, 2008; Dubal *et al.*, 2010; Liu *et al.*, 2011). The band observed at 573 cm^{-1} for KBiO and slightly shifted toward 581 cm^{-1} for KBirR might be ascribed to the E_{2g} (ν_3) mode and attributed to the Mn-O-Mn vibrations of MnO_6 . Such shift is believed to be associated to the shortening and

strengthening of Mn-O bond along the *c*-axis direction of sheets of birnessite, revealing stronger framework energy of K-birnessite from KBirR (Franger *et al.*, 2002; Ogata *et al.*, 2008). At 405 cm^{-1} , a broad and intense band can be seen and regarded as the vibrational mode of K-O bonds of KO_4 tetrahedron, while the bands at 281 cm^{-1} , attributed to K-O bonds of KO_6 octahedron interlayers. These results were in good agreement with Julien *et al.* (2003), which reported similar bands to LiO_4 and LiO_6 and Dias *et al.* (2008) to NaO_4 and NaO_6 , respectively.

Figure 7.6 shows SEM images for the obtained compounds and raw materials. The birnessite samples are morphologically similar, showing typical plate morphology (Figures 7.6a and b), in a good agreement with the literature (Ching *et al.*, 1997). It is worth noting that platy particles described were in distinctive contrast to the aggregates of particles with uneven shape from the raw materials samples (Figures 7.6c and d), which suggested that they were entirely converted to uniform products. Chemical analysis have shown a 0.216 K/Mn ratio for KBirR, lower than for KBirO (K/Mn = 0.295). These results explain the formation of cryptomelane in the KBirO sample, whose tunneling reaction for the K-birnessite needs a 0.25 K/Mn ratio (Gaillot *et al.*, 2007).

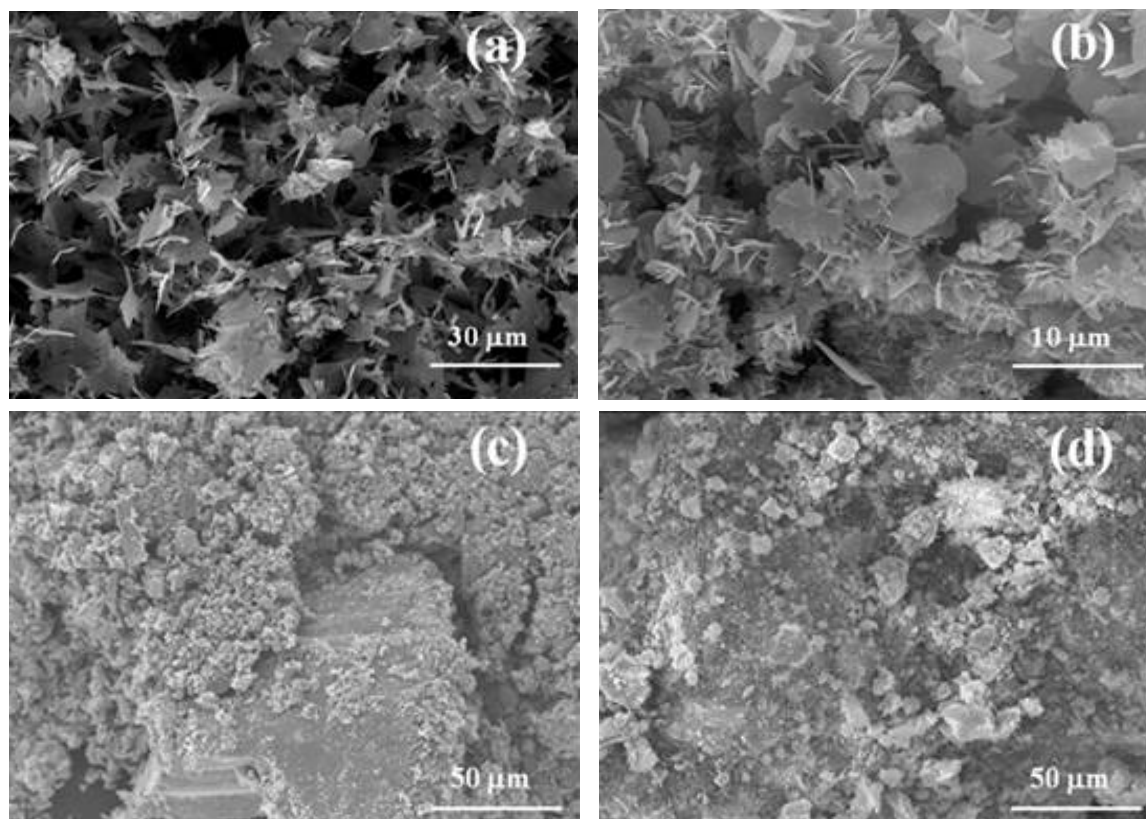


FIG. 7.6-Scanning electron micrographs of (a) KBirO, (b) KBirR, (c) Mn ore and (d) Mn residues.

7.6 Conclusions

The results show that manganese ore and residues can be valid raw materials to obtain K-birnessite by hydrothermal treatment, showing similar properties in comparison with the same products obtained with expensive reactants as starting material (e.g., MnCl_2 or $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$).

Both K-birnessite exhibited thermal stability up 500 °C and different thermal properties.

The lamellar products have indicated diagnostics IR bands at around 410, 475, 510 cm^{-1} and Raman bands nearly 575 and 635 cm^{-1} .

7.7 Acknowledgements

The first author acknowledges the financial support of CNPq (Brazilian National Research Council), under process 290022/2009-6 (PhD Scholarship).

7.8 References

- Post, J. E. 1999. Manganese oxide minerals - crystal structures and economic and significance. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 96, 3447-3454.
- Drits, V. A, Silvester, E, Gorshkov, A.I, Manceau, A. 1997. Structure of synthetic monoclinic Na-rich birnessite and hexagonal birnessite: I. Results from X-ray diffraction and selected-area electron diffraction. *American Mineralogist* 82, 946-961.
- Stüben, D. 2007. Suitability of Mn-oxihydroxides from Karst Caves as filter material for drinking water treatment in Gunung Sewu, Indonesia. *Journal Soil Sediments* 7, 53-58.
- Park, H., Dec, J., Kang, K-H., Bollag, J-M. 2004, Effect of phenolic mediators and humic acid on cyprodinil transformation in presence of birnessite. *Water Research* 38, 2737-2745.
- Takamatsu, N. 1979. Sorption on transition metals on manganese and iron oxides, and silicates minerals. *Journal of the Oceanographical Society of Japan* 35, 36-42.
- Zhao, W., Feng, X., Cui, H., Liu, Fan., Tan, W. 2009. Relationship between Pb^{2+} adsorption and average Mn oxidation state in synthetic birnessite. *Clay and clay minerals* 57, 513-520.

- Murray, J. W., Crowther, D. L., Dillard, J. G. 1983. The mechanisms of Co(II) oxidation on synthetic birnessite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 47, 1399-1403.
- Dyer, A., Pillinger, M., Harjula, R., Amin, S. 2000. Sorption characteristics of radionuclides on synthetic birnessite-type layered manganese oxides. *Journal Materials Chemistry* 10, 1867-1874.
- Dyer, A., Al-Attar, L., Harjula, R. 2003. Uptake of radionuclides on microporous and layered ion exchange materials. *Journal Materials Chemistry* 13, 2963-2968.
- Feng, Q., Yanagisawa, K., Yamasaki, N. 1998. Hydrothermal soft chemical process for synthesis of manganese oxides with tunnel structures. *Journal of Porous Materials* 5, 153-161.
- Liu, X. W., Tan, W. F., Feng, X. H., Liu, F. 2004. Synthesis of birnessite from the oxidation of Mn^{2+} by O_2 in alkaline medium: effects of synthesis conditions. *Clays and Clay Minerals* 52, 240-250.
- Ching, S., Landrigan, J. A., Jorgensen, M. T., Duan, N., Suib, S. L. 1995, Sol-gel synthesis of birnessite from $KMnO_4$ and simple sugars. *Chemistry Materials* 7, 1604-1606.
- Cui, H., Liu, F., Qiu, G., Feng, X., Tan, X. 2009. Birnessite with different average manganese oxidation states synthesized, characterized, and transformed to todorokite at atmospheric pressure. *Clays and Clay Minerals* 57, 715-724.
- Cornell, R. M., Giovanoli, R. 1988. Transformation of hausmannite into birnessite in alkaline media. *Clays and Clay Minerals* 36, 249-257.
- Ramalingam, K., Kamatachi, T., Sumod, P. A. 2006. Synthesis, spectral, thermal and CO_2 absorption studies on birnessite type layered MnO_6 oxide. *Transition Metal Chemistry* 31, 429-433.
- Ching, S., Petrovay, D.J., Jorgensen, M. T., Suib, S. L. 1997. Sol-gel synthesis of layered birnessite-type manganese oxides. *Inorganic Chemistry* 36, 883-890.
- Luo, J., Zhang, Q., Suib, S. L. 2000. Mechanistic and kinetics studies of crystallization of birnessite. *Inorganic Chemistry* 39, 741-747.
- Chen, R., Zavalij, P., Whittingham, M. S. 1996. Hydrothermal Synthesis and Characterization of $K_xMnO_{2.y}H_2O$. *Chemistry Materials* 8, 1275-1280.
- Rives, V., Prieto, O., del Arco, M. 2003. Structural evolution upon heating of sol-gel prepared birnessites. *Thermochimica Acta* 401, 95-109.
- Chen, C., Golden, D. C., Dixon, J. B. 1986. Transformation of synthetic birnessite to cryptomelane. *Clays and Clay Minerals* 34, 565-571.

- Yang, L-X., Zhu, Y-J., Cheng, G-F. 2007. Synthesis of well-crystallized birnessite using ethylene glycol as a reducing reagent. *Materials Research Bulletin* 42, 159-164.
- Potter, R. M., Rossmann, G. R. 1979. The tetravalent manganese oxides: identification, hydration, and structural relationship by infrared spectroscopy. *American Mineralogist* 64, 1199-1218.
- Johnson, E., Post, J. E. 2006. Water in the interlayer region of birnessite: Importance in cation exchange and structural stability. *American Mineralogist* 91, 609-618.
- Aronson, B. J., Kinser, A. K., Passerini, S., Smyrl, W. H., Stein, A. 1999. Syntheses of Birnessites Using Alcohols as Reducing Reagents: Effects of Synthesis Parameters on the Formation of Birnessites. *Chemistry Materials* 11, 949-955.
- Yang, D. S., Wang, M. K. 2001. Syntheses and Characterization of Well-Crystallized Birnessite. *Chemistry Materials* 13, 2589-2594.
- Ma, B., Hou, W., Han, Y., Sun, R., Liu, Z-H. Exfoliation reaction of birnessite-type manganese oxide by a hostguest electrostatic repulsion in aqueous solution. *Solid State Sciences* 10, 141-147.
- Golden, D. C., Chen, C., Dixon, J. B. 1987. Transformation of birnessite to busserite, todorokite, and manganite under mild hydrothermal treatment. *Clays and clay minerals* 35, 271-280.
- Liu, Z-H., Kang, L., Zhang, M., Ooi, K. 2007. IR spectra of manganese oxides with either layered or tunnel structures. *Spectrochimica Acta Part A*. 67, 864-869.
- Julien, C., Massot, M., Baddour-Hadjean, R., Franger, S., Bach, S., Pereira-Ramos, J. P. 2003. Raman spectra of birnessite manganese dioxides. *Solid State Ionics* 159, 345-356.
- Dias, A., Sá, R. G., Spitale, M. C., Athayde, M., Ciminelli, V. S. T. 2008. Microwave-hydrothermal synthesis of nanostructured Na-birnessites and phase transformation by arsenic (III) oxidation. *Materials Research Bulletin* 43, 1528 – 1538.
- Ogata, A., Komaba, S., Baddour-Hadjean, R., Pereira-Ramos, J. P., Kumagai, N. 2008. Doping effects on structure and electrode performance of K-birnessite-type manganese dioxides for rechargeable lithium battery. *Electrochimica Acta* 53, 3084-3093.
- Dubal, D. P., Dhawale, D. S., Salunkhe, R. R., Lokhande, C. D. 2010. Conversion of interlocked cube-like Mn_3O_4 into nanoflakes of layered birnessite MnO_2 during supercapacitive studies. *Journal of Alloys and Compounds* 496, 370-375.
- Liu, X., Chu, Q., Wang, X., Zhang, X., Li, Q. 2011. Buckled layers in $\text{K}_{0.66}\text{Mn}_2\text{O}_4 \cdot 0.28 \text{H}_2\text{O}$ and $\text{K}_{0.99}\text{Mn}_3\text{O}_6 \cdot 1.25 \text{H}_2\text{O}$ synthesized at high pressure: implication for the mechanism of layer-to-tunnel transformation in manganese oxides 50, 2049-2051.

- Franger, S., Bach, S., Farcy, J., Pereira-Ramos, J.-P., Baffier, N. 2002. Synthesis, structural and electrochemical characterizations of the sol-gel birnessite $\text{MnO}_{1.84} \cdot 0.6 \text{H}_2\text{O}$. *Journal of Power Sources* 109, 262-275.
- Gaillot, A-C, Drits, VA, Manceau, A, Lanson, B. 2007. Structure of the synthetic K-rich phyllomanganate birnessite obtained by high-temperature decomposition of KMnO_4 substructures of K-rich birnessites from 1000 °C experiment. *Microporous and Mesoporous Materials* 98, 267-282.

Capítulo 8

HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF NA-BIRNESSITE USING MANGANESE ORE FROM CARAJÁS (AMAZON REGION, BRAZIL) AS Mn SOURCE

Autores

Bruno Apolo Miranda Figueira

Rômulo Simões Angélica

Marcondes Lima da Costa

Herbert Pöllmann

José Manuel Rivas Mercury

Daniel Biggemann

Submetido à Revista Materials Characterization

Ms. Ref. No.: MTL-9634

Title: Hydrothermal Synthesis of Na-Birnessite Using Manganese Ore From Carajás
(Amazon Region, Brazil) as Mn Source

Materials Characterization

Dear Mr bruno figueira,

Your submission entitled "Hydrothermal Synthesis of Na-Birnessite Using Manganese Ore From Carajás (Amazon Region, Brazil) as Mn Source" has been assigned the following manuscript number: MTL-9634.

You may check on the progress of your paper by logging on to the Elsevier Editorial System as an author. The URL is <http://ees.elsevier.com/materialschar/>.

Your username is: brunofigueira

If you need to retrieve password details, please go to:

http://ees.elsevier.com/materialschar/automail_query.asp

Thank you for submitting your work to this journal.

Kind regards,

D. Jones

Administrative Support Agent [30-Mar-11]

Materials Characterization

HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF Na-BIRNESSITE USING MANGANESE ORE FROM CARAJÁS (AMAZON REGION, BRAZIL) AS Mn SOURCE

B. A. M. Figueira^{a*}, D. Biggemann^b, R. S. Angélica^a, M. L. da Costa^a,
H. Pöllmann^c, J. M. R. Mercury^d

^a Universidade Federal do Pará, Campus do Guamá. Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica. Rua Augusto Corrêa, 01, 66075-110, Belém-Pará, Brazil.

^b Universidad Mayor de San Andrés, Carrera de Física, Cota-Cota 27, La Paz, Bolivia.

^c Institut für Geologische Wissenschaften, Martin-Luther Universität Halle-Wittenberg, Domstr. 6, D-06108, Halle-Salle, Germany.

^d Instituto Federal do Maranhão, Avenida Getúlio Vargas, 4 - Monte Castelo 65025-001, São Luís – Maranhão, Brasil.

8.1 Abstract

The main goal of the present work is to report a facile way to synthesis Na-birnessite from manganese ores containing cryptomelane, pyrolusite, vernadite and nsutite, as manganese oxide minerals. After thermal treatment, the raw material converts to a single phase, Mn_3O_4 . Under hydrothermal conditions, dissolution of Mn_3O_4 and reprecipitation as Na-birnessite occurs. The purity and crystallinity of the lamellar product are comparable with those reported in the literature. It is stable at least 650 °C in an oxygen atmosphere and shows a hexagonal platy morphology. X-ray diffraction, Scanning electron microscopy, Transmission electron microscopy, FT-IR spectroscopy, Thermal gravimetry and differential analysis, X-ray fluorescence and Flame atomic absorption spectroscopy analysis were used for characterizing the raw material, as well the as-synthesized products.

Keywords: hydrothermal synthesis, Na-birnessite, manganese ores, Carajás

8.2 Introduction

The phyllomanganate mineral group comprises of a number of layered manganese oxides based on different arrangement of their MnO_6 octahedral layer. Birnessite is by far the most important phase due its scientifically and technological importance [1-5].

Due its intrinsic properties and structure, interest in the study of synthetic birnessite results from their potential use in the field of adsorption, catalysis, sensors and batteries. Therefore, a large number of synthesis processes has been proposed to obtain this material. New routes or changes in synthesis parameters can give potential selective adsorbents for Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , As^{3+} , effective catalysts (oxidation of benzylic and allylic alcohols) and cathode materials for batteries, even as key precursor for the synthesis of nanocomposites, manganese oxide octahedral molecular sieves and nanotubes [6-14].

Although widely found in nature (Mn-rich deposits, ocean nodules, soils, ore veins, sediments, dendrites, among others), manganese oxide structures are not readily synthesized, since their minerals commonly occur as a complex intergrowth of fine-grained, poorly crystalline phases, and usually associated to the other phases (silicates, iron and aluminium oxy-hydroxides, among others) [1, 6].

The main objective of the present study is to confirm that Na-birnessite can be obtained from manganese oxide ores from Azul's mine located in the Amazon Region (Brazil) by a modified (hydrothermal treatment) dissolution- reprecipitation method described by Cornell and Giovanolli (1988) [15]. Particular emphasis is given to the characterization of the raw material.

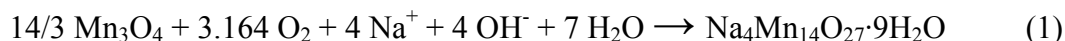
8.3 Materials and Methods

8.3.1 Raw material and chemical reagents

The manganese ores used in this work were collected from the Azul manganese mine located at Pará state, Carajás Mineral Province, northern Brazil. Prior to its use, samples were ground (700 rpm, 30 sec) using a planetary steel ball mill (RETSCH, model RS1). The raw material was converted to single-phase (Mn_3O_4) by heating at 1000 °C in a muffle furnace for 8 hours. Sodium hydroxide (Merck) of analytical grade and double distilled water were used in preparing the solutions.

8.3.2 Na-birnessite Synthesis

Birnessite-type sodium manganese oxide was prepared according to the following reaction (Equation 1) described by Cornell and Giovanoli (1988) [15]:



Approximately fifty milligrams of Mn_3O_4 and 30 mL of 5.5 mol.L⁻¹ NaOH solution were sealed in a 50 mL autoclave in a Teflon-lined stainless vessel and autoclaved at 170 °C for 6 h to 14 days. The gray synthesized solids were thoroughly washed with deionised water and dried at 40 °C for 6 hours.

8.4 Characterization

8.4.1 X-ray Diffraction (XRD) Analysis

All samples were characterized by XRD using a Bruker-D5000 X-ray diffractometer, with Cu K α_1 radiation and secondary monochromator, operating at 40 kV/30 mA. The samples were pulverized and mounted into zero background sample holders (obliquely cut silicon crystal). Each diffraction pattern was recorded at a 0.01° 2 θ step size and count times of 5 second per step. All patterns were evaluated using X'pert Highscore Plus Software, from Panalytical.

8.4.2 Thermal Analysis

In order to evaluate the behavior of manganese ore sample and investigate the complete conversion to a single-phase, the thermal measurements were carried out with a Seiko 320U TG/DTA thermogravimetric and differential thermal analyser (Seiko Instruments Inc., Chiba, Japan) and an Anton Paar HTK-16 heating chamber (Anton PAAR GmbH, Graz, Austria). A weighed amount (~10 mg) of powdered sample was placed into a Pt crucible and heated at a constant rate of 15 °C/min in a temperature range of 25-900°C. It was used O₂ [UHP (ultrahigh purity)] as carrier gas for experiments, and the flow rate of the gas was 30 mL/min. Thermal data were analyzed using software suppliers with the instruments.

8.4.3. Fourier Transform Infra Red spectroscopy

The Fourier Transform Infra Red (FTIR) vibrational spectroscopy signatures of the samples were recorded on a Bruker FTIR Equinox 55 and Bruker model IFS66 spectrometer, respectively. The samples were ground to fine powder and dispersed into KBr pellets (0.3 mg birnessite/300 mg KBr). For each IR spectrum, 256 scans in vacuum atmosphere were carried out with a resolution of 4 cm⁻¹. IR spectra were recorded using 55/S OPUS software.

8.4.4. Scanning Electron Microscopy

The **Scanning Electron Microscopy** (SEM) images were obtained at an accelerating voltage of 20 kV using a JEOL JSM-6300 scanning electron microscope equipped with a field-emission electron source. The samples were coated with gold on JEOL JFC-1600 auto fine coater.

8.4.5. Transmission Electron Microscopy

Low and high magnification Transmission Electron Microscopy (TEM) pictures and selected area diffraction (SAED) patterns were taken using Philips CM20T electron microscope with point resolution of 2.4 Å. All images and diffraction patterns were recorded digitally with a resolution of 1024 x 1024 pixels in a CCD camera.

8.4.6. Chemical Analysis

Chemical analysis of the manganese ore sample, were carried out in triplicate using a sequential X-ray fluorescence (XRF) analysis system (Axios-Minerals), equipped with a wavelength dispersive spectrometer-WDS (PANalytical, Netherlands). Approximately 1 g of the samples was weighed into a Pt-crucible and mixed with 6 g $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ to produce a fused silicate glass disks (3 mm thick). Calibration curves for the major elements were prepared by multiple linear regression and matrix correction techniques. Energy dispersive spectrometry (EDS) attached to the 6300 scanning electron microscope described above and flame atomic absorption spectroscopy (FAAS) using a SOLAAR (Thermo Scientific, Cambridge, UK) were used to determine the composition of the Na-birnessite. The average state oxidation (AOS) was obtained via chemical back titration with oxalic-acid and permanganate. A more detailed procedure has been described elsewhere [16].

8.5 Results and Discussion

8.5.1 Mineralogical and chemical characteristics of the raw material

The XRD pattern of manganese ores from Azul mine is depicted in Figure 8.1. The major peaks are observed at about 28.4 and 60° (2 θ), related to the vernadite (PDF 015-0604), pyrolusite (PDF 024-0735) and cryptomelane (PDF 020-0908) as the major manganese phases. Nsutite may be present, but to a much lesser amount as indicated at 22, 41 and 57° (2 θ). Similar results are shown by Beauvais *et al.* (1987), Costa *et al.* (2005) and Reis *et al.* (2010), who described the manganese mineralogy of Azul mine [17-19].

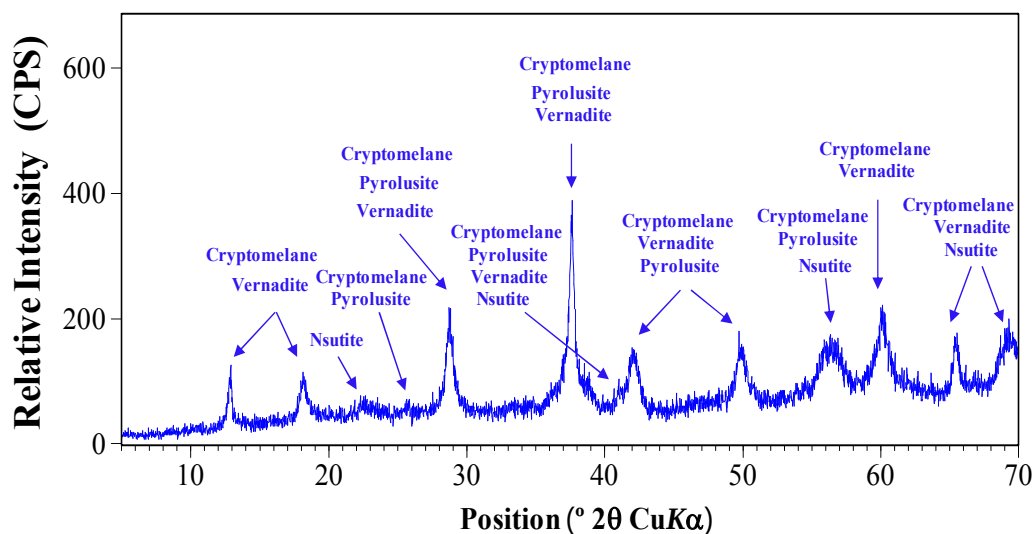


Figure 8.1-XRD pattern of manganese ores.

Table 8.1 presents the chemical composition of manganese ore samples, determined by X-ray fluorescence spectrometry. The raw material is mainly composed of MnO (78.9 wt. %), which may be attributed to the presence of manganese oxide minerals, and consequently, suitable for Na-birnessite production. Other oxides, such as Fe₂O₃ (4.175 wt. %), K₂O (2.65 wt. %), Al₂O₃ (1.275 wt. %), Na₂O (0.18 wt. %) and CaO (0.165 wt. %) occur in lesser amounts and are probably present in tunnels of cryptomelane (major phase) or interlayers of vernadite.

Table 8.1-Chemical composition of Mn ores by XRF.

Major elements (%)	Ore
Na ₂ O	0,180
K ₂ O	2,605
CaO	0,165
MgO	<0,010
MnO	78,995
Fe ₂ O ₃ -total	4,175
Al ₂ O ₃	1,275
SiO ₂	0,480
TiO ₂	<0,010
P ₂ O ₅	0,61
LOI	11,19
SUM total	99,685

The IR spectrum of manganese ores (Figure 8.2) is in accordance with the observations of Potter and Rossmann (1979), Chukhrov (1980), Ostwald (1988), Julien *et al.*

(2004) [20-23]. As cryptomelane, vernadite, nsutite and pyrolusite have quite similar XRD patterns, they can be rather easily differentiated by the position of their bands in the 1600-400 cm^{-1} range. Vernadite, a disordered form of layered-manganese oxide, shows well defined bands at 587, 530, 475 and 420 cm^{-1} , which correspond to the fundamental vibrations of the Mn-O bonds in the MnO_6 sheets [21]. Among the tunnel- manganese oxides, nsutite (intergrowth of the ramsdellite and pyrolusite structures) shows typical stretching vibrations for the Mn-O bonds at 1100, 1031, 587 and 526 cm^{-1} [24]. In fact, the broadening of the band at 530 cm^{-1} may be related to the presence of two nsutite-birnessite bands merging to form a single broad band, as well as with the broadening at 587 cm^{-1} (nsutite-birnessite-cryptomelane). The bands at 1005 and 915 cm^{-1} is prevalent in the spectra of natural pyrolusite but absent in nsutite [25]. The vibration at 718 cm^{-1} is particularly common for the cryptomelane structure [26-27].

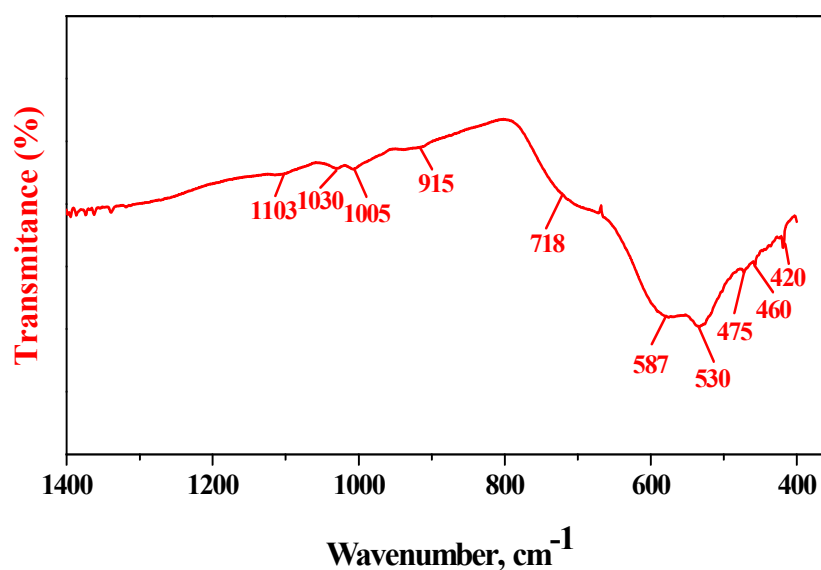


Figure 8.2-IR spectrum of manganese ores.

The purpose of the present thermal study was to evaluate the behavior of manganese ore sample, in order to investigate the complete conversion to a single-phase. Figure 8.3 shows typical DTA-TG curves for manganese oxide ore samples from Azul mine.

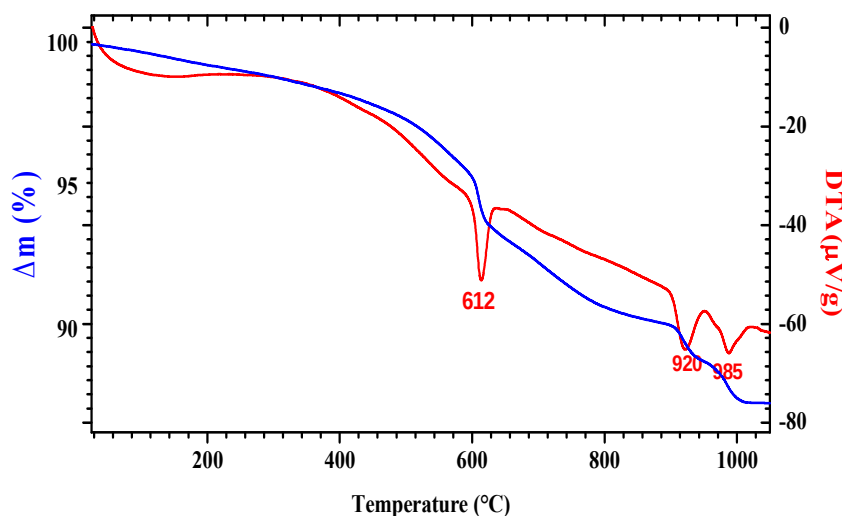
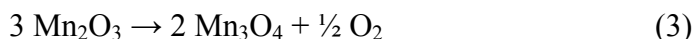
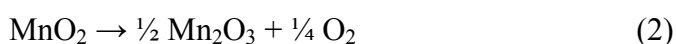


Figure 8.3- DTA- TG curves of manganese ore in an oxygen atmosphere.

The DTA curve in oxygen atmosphere reveals three endothermic events. The first at 612 °C (averaging 2.4 % weight loss), represents the incomplete transformation of manganese ore into bixbyite (Mn_2O_3) phase, due cryptomelane is still present. According to Equation 2, cryptomelane decomposes to bixbyite with a weight loss of about 10 % [28]. The second peak in the DTA curve (1.4 % weight loss), suggests conversion of cryptomelane into bixbyite, and consequently incomplete conversion of bixbyite into hausmannite (Mn_3O_4), as described by Equation 3 [29]. On prolonged heating, manganese ore transforms into single-phase Mn_3O_4 at 985 °C (1.5 % weight loss), as revealed by the DTA curve.



The phase evolutions with temperature of manganese ore sample was following by X-ray diffraction (Figure 8.4): It's clear from the figure 8.4 that manganese oxides minerals, except cryptomelane, collapse to bixbyite at approximately 625 °C. On further heating at 700, 800, 900 and 930 °C an increase of peak intensities of bixbyite is observed, while the remaining cryptomelane slowly collapses. Above 985 °C, crystalline tetragonal hausmannite is present as a single phase, as already described for the DTA results.

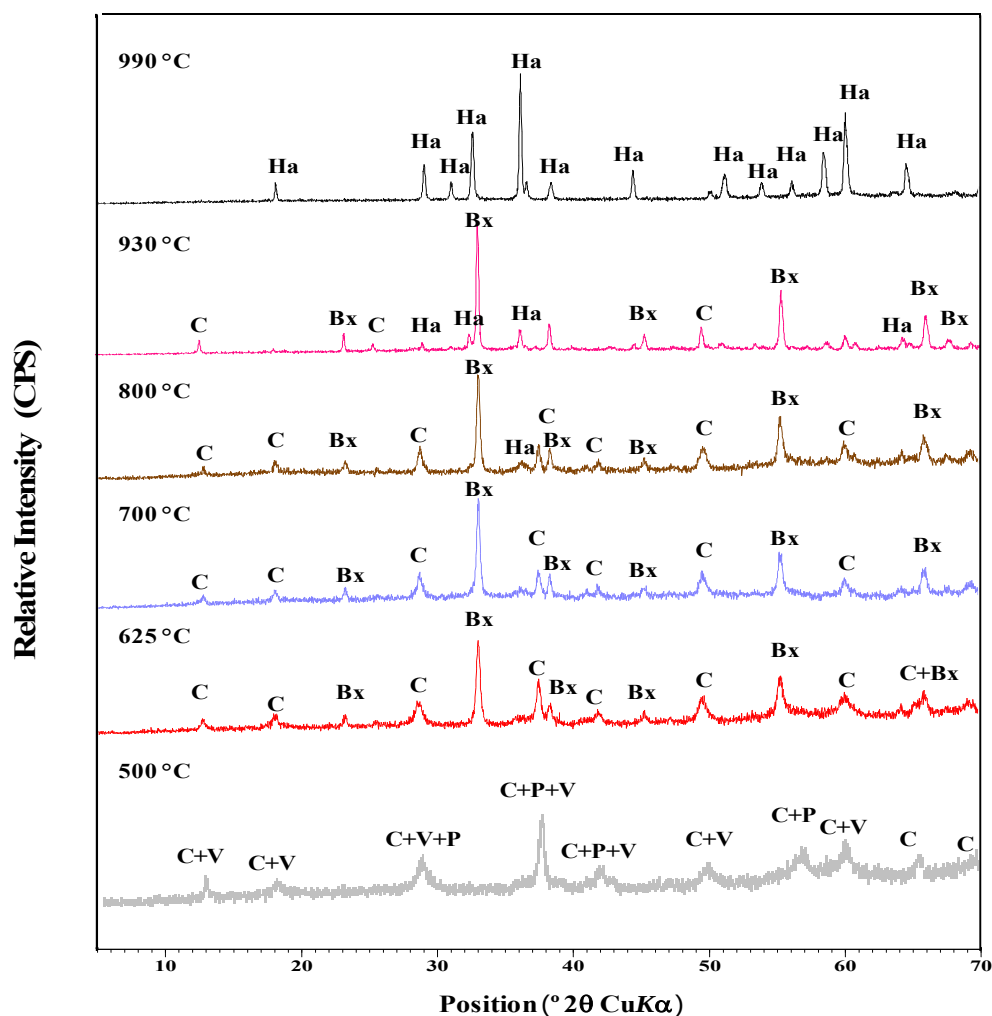


Figure 8.4-Changes in the XRD pattern of manganese oxide ores between 500 - 990 °C. (C = cryptomelane; V = vernadite; P = pyrolusite; Bx = bixbyite; Ha = hausmannite).

3.2 Conversion from Mn_3O_4 into Na-birnessite

The phase transformations of Mn_3O_4 to Na-birnessite also have been studied using X-ray diffraction. Table 8.2 and Figure 8.5 shows phase the evolutions over a period of 6 h to 14 days. One can observe on XRD patterns that the crystallization of the lamellar phase starts after 6 hours and increases gradually (basal planes) thereafter. When the synthesis is continued beyond 1 day, the 00 l reflections split into 7.13 and 6.99 Å to (002) crystal plane, as well 3.56 and 3.49 Å to (004) plane. Morales and co-workers have obtained the same results, but employing Mn_2O_3 as starting material [30]. According to these authors this is indicative of a complex transformation of Na-birnessite into a new phase, probably to α or β -

$\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_{2+y}$, which is formed preferentially by the increases of the Na/Mn ratio and average manganese state (Table 8.2). The lamellar phases obtained on the 5th day is fully crystalline, without impurities (Mn_3O_4), and remains unchanged even after 14 days.

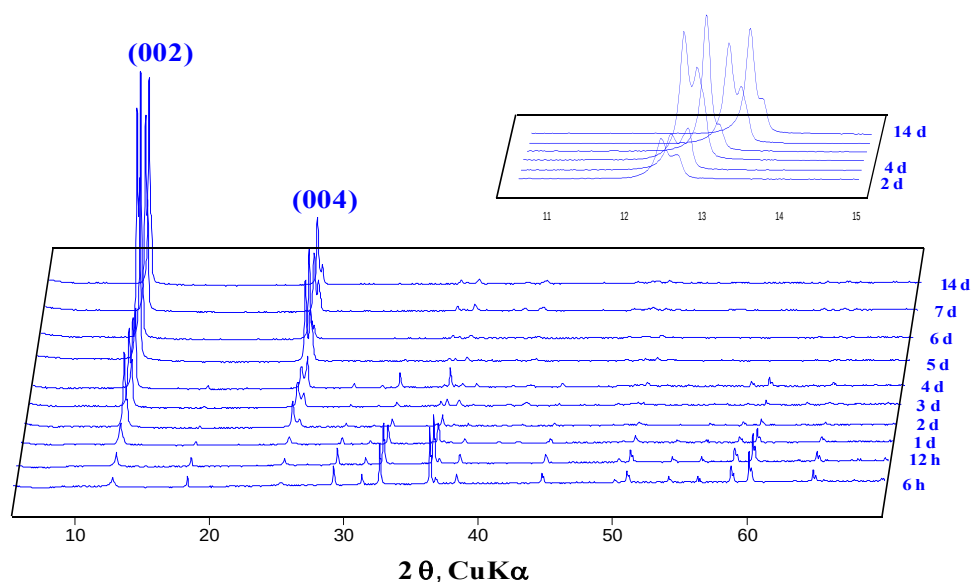


Figure 8.5- X-ray diffractograms of the products obtained at 170 °C at different crystallization periods in hours and days as indicated. The inset is the corresponding (002) peaks for the products.

Table 8.2 – The effect of synthesis conditions on the products.

Time	Na/Mn	AOS*	$d_{(002)}$	$d_{(004)}$
6 hours	0.038	3.030	7.12 Å	3.56 Å
12 hours	0.097	3.060	7.12 Å	3.56 Å
1 day	0.132	3.354	7.13 Å; 6.99 Å	3.56 Å; 3.49 Å
2 days	0.167	3.487	7.12 Å; 7.00 Å	3.56 Å; 3.50 Å
3 days	0.263	3.512	7.11 Å; 6.99 Å	3.56 Å; 3.49 Å
4 days	0.308	3.592	7.11 Å; 6.99 Å	3.55 Å; 3.49 Å
5 days	0.368	3.835	7.11 Å; 7.02 Å	3.56 Å; 3.51 Å
6 days	0.348	3.846	7.12 Å; 7.01 Å	3.56 Å; 3.51 Å; 3.49 Å
7 days	0.431	3.818	7.11 Å; 7.01 Å	3.56 Å; 3.51 Å; 3.49 Å
14 days	0.352	3.853	7.12 Å; 7.02 Å	3.56 Å; 3.51 Å

* Average Oxidation State

Examination under SEM was carried out for visualizing the progress of transformation from starting material (manganese ores) to Mn_3O_4 , and consequently to the as-synthesized Na-birnessite. As observed in Fig. 8.6a, manganese ores do not exhibit well distinct crystal morphology, while Mn_3O_4 (Fig. 8.6b) shows aggregates of euhedral tabular crystal ranging from ~ 3 to $8\ \mu\text{m}$. The morphology of Na-birnessite (Fig. 8.6c) reveals thin and uniform hexagonal platy-like crystals in shape with crystallites of approximately $5\text{-}10\ \mu\text{m}$.

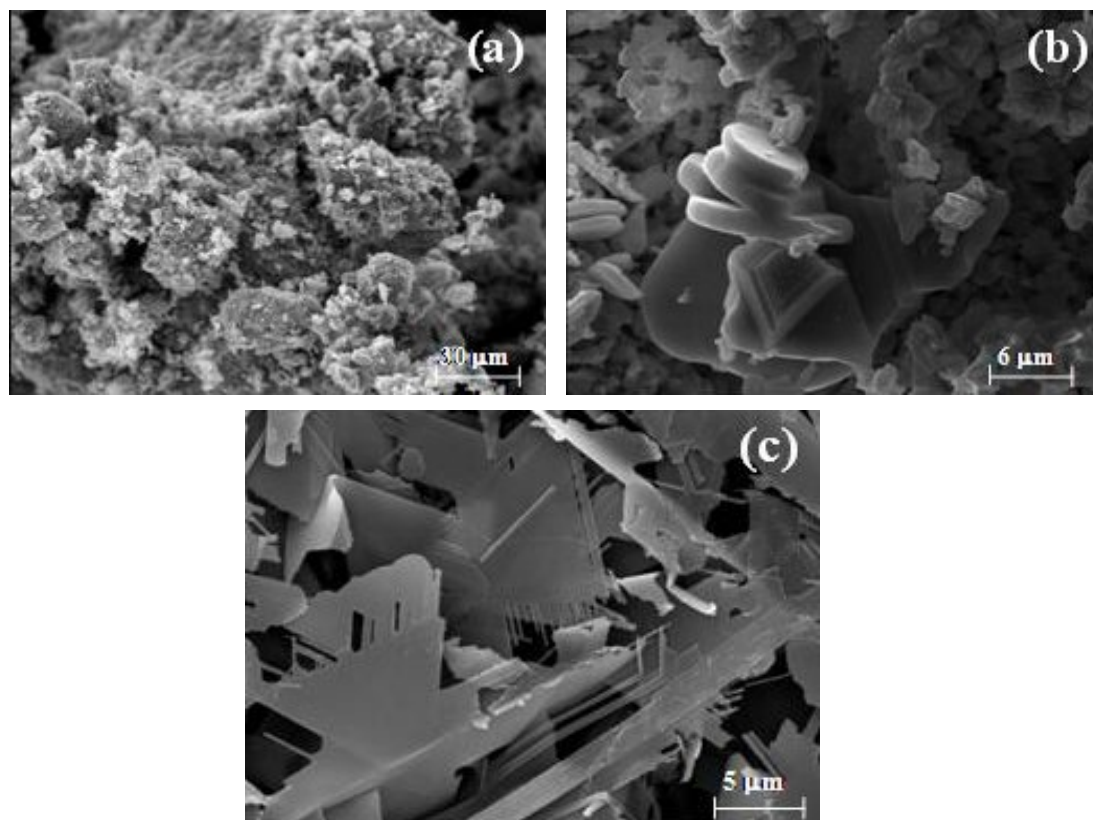


Figure 8.6- Scanning electron micrograph of (a) manganese ores, (b) Mn_3O_4 , (c) Na-birnessite.

Transmission electron micrograph and electron diffraction pattern of Na-birnessite is presented in Figure 8.7. The product shows a characteristic morphology of nanobelt-like crystallites with approximately $100\text{-}200\ \text{nm}$ thickness, and reveals well-crystallized birnessite crystallites (Figure 8.7a). The SAED pattern of Na-birnessite taken along $[001]$ is shown in Figure 8.7b and indicates the well-defined hexagonal arrangement of the nanobelt. According to Ma *et al.* (2004) [31], the weak and streak spots reveal stacking faults on $\{001\}$. By means of XRD, SEM and TEM the presence of Na-birnessite as a single phase can be confirmed.

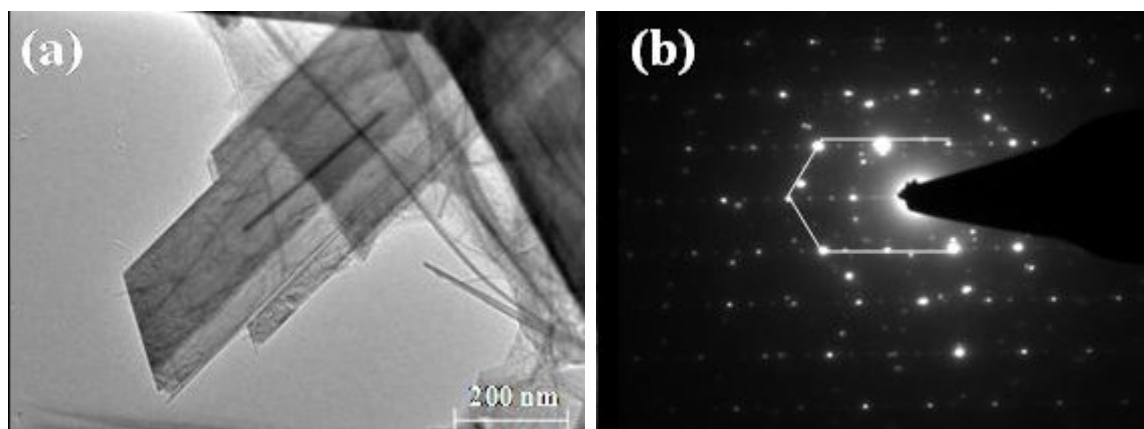


Figure 8.7-TEM of Na-birnessite (a), SAED pattern oriented along the [001] zone-axis direction.

The mid-infrared spectrum for Na-birnessite is presented in Figure 8.8. In the spectrum, two absorptions bands around 3430 and 1634 cm^{-1} are observed which represents the stretching and bending of H-O groups in the lamellar structure [32, 33]. Below 1000 cm^{-1} , the FT-IR spectrum exhibits four main bands at 635 , 510 , 470 and 415 cm^{-1} which can be attributed to the ν_3 , ν_4 , ν_5 and ν_6 modes of MnO_6 octahedra. On the basis of published results [21, 23, 34-35], Na-birnessite exhibits typical bands located near 415 , 475 and 510 cm^{-1} .

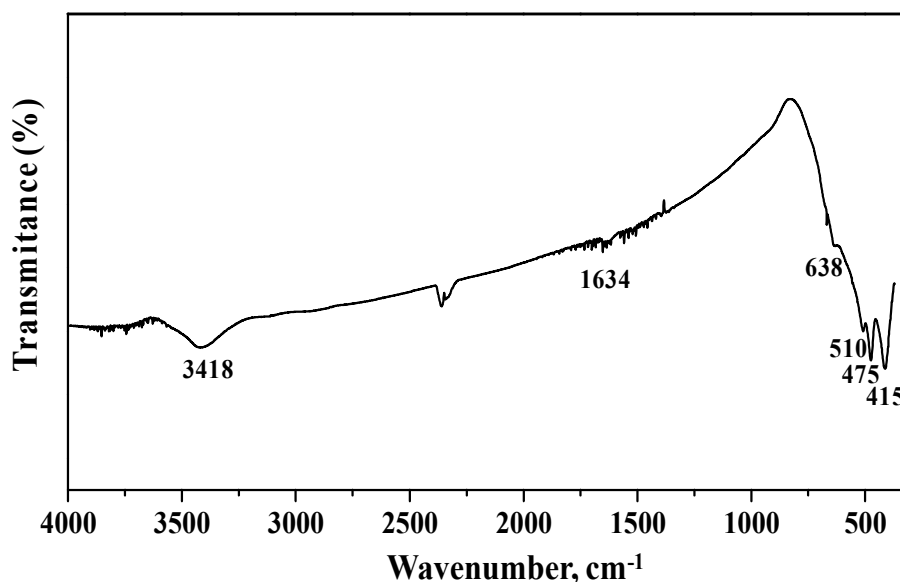


Figure 8.8- FT-IR spectrum of Na-birnessite.

DTA-TG curves for Na-birnessite are presented in Figure 8.9. The first endothermic peak (8.68 % weight loss) between 100 - 150 $^{\circ}\text{C}$ occurs due a single process in which 7.3 molecules of H_2O are released from the material. The remaining 1.7 molecules of H_2O by theoretical calculation are gradually lost between 190 - 630 $^{\circ}\text{C}$. Around 670 $^{\circ}\text{C}$, DTA curve

shows a second thermal event (1.70 % weight loss), where the lamellar structure is converted to bixbyite phase. During heating up to 930 °C, one can observe a common transition of Mn_2O_3 to the next phase, Mn_3O_4 , accompanied by a small endothermic peak (1.55 % weight loss).

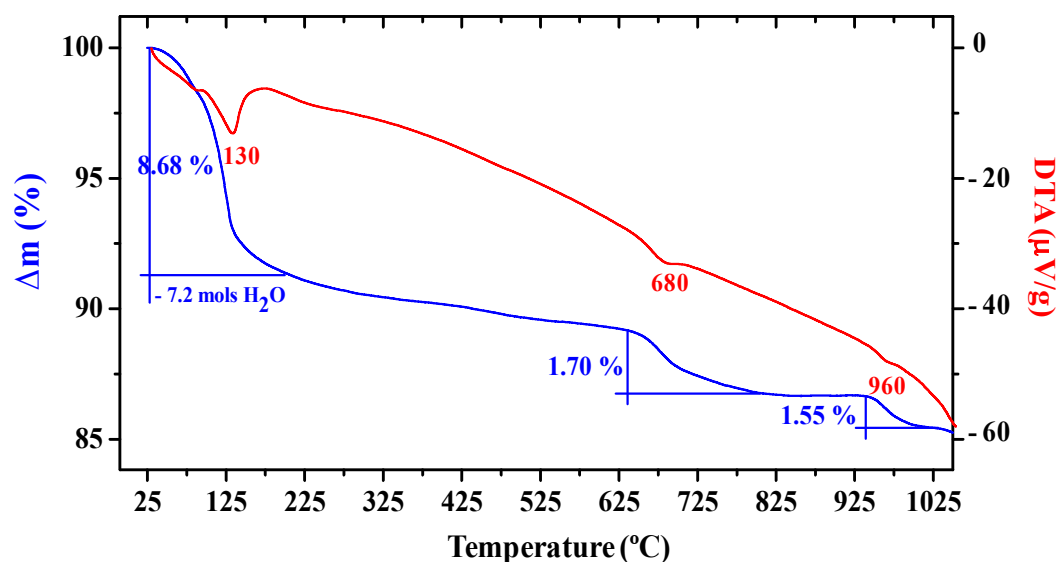


Figure 8.9- DTA- TG curves of Na-birnessite.

8.5 Conclusions

The current study demonstrates that, for the first time, Na-birnessite can be prepared using manganese ores (cryptomelane, pyrolusite, nsutite and vernadite) from Azul mine as starting material. The lamellar product, without impurities, can be readily synthesized by hydrothermal treatment of 50 mg of Mn_3O_4 and 5 mol/L NaOH solution for 5 days at 170 °C. Scanning electron microscopy, Transmission electron microscopy and Fourier Transform Infra Red spectroscopy, indicate that the unique mineral phase present is Na-birnessite. Based on the DTA-TG curves, the lamellar structure exhibits remarkable thermal stability, up to 650 °C.

8.6 Acknowledgements

The first author acknowledges the financial support of CNPq (Brazilian National Research Council), under process 290022/2009-6 (PhD Scholarship).

8.7 References

- [1] Post JE. Manganese oxide minerals-crystal structures and economic and significance. *Proc. Natl. Acad. Sci* 1999; 96: 3447-3454.
- [2] Tebo BM, Clement BG, Dick GJ, Murray KJ, Parker D, Verity R, et al. Biogenic manganese oxides: Properties and mechanisms of formation, *Annu. Rev. Earth Planet. Sci* 2004; 32: 287-328.
- [3] Lanson B, Drits VA, Bougerol-Chaillout C, Gorshkov A, Manceau A. Structure of heavy-metal sorbed birnessite: Part 2. Results from electron diffraction. *Am. Min.* 2002; 87: 1646-1661.
- [4] Auerbach SM, Carrado KA, Dutta PK. Handbook of layered materials. In: Liu J, Durand JP, Espinal L, Garces L-J, Gomez S, Son Y-C, Villegas J, Suib SL, editors. Layered manganese oxides: synthesis, properties, and applications, New York: CRC Press; 2004, p. 475-508.
- [5] Suib SL. Porous Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieves and Octahedral Layered Materials. *Acc. Chem. Res* 2008; 41: 479-487.
- [6] Suib SL, Brock SL, Duan N, Tian ZR, Giraldo O, Zhou H. A Review of Porous Manganese Oxide Materials, *Chem. Mater* 1998; 10: 2619-2628.
- [7] Yin H, Liu F, Feng X, Liu M, Tan W, Qiu G. Co²⁺-exchange mechanism of birnessite and its application for the removal of Pb²⁺ and As³⁺. *J. Hazard. Mater.* 2011; 196:318-326.
- [9] Wang Y, Feng X, Villalobos M, Tan W, Liu F. Sorption behavior of heavy metals on birnessite: Relationship with its Mn average oxidation state and implications for types of sorption sites. *Chemical Geology* 2012; 292: 25-34.
- [10] Kamimura A, Nozaki Y, Ishikawa S, Inoue R, Nakayama M. K-birnessite MnO₂: a new selective oxidant for benzylic and allylic alcohols. *Tetrahedron Letters* 2011; 52: 538–540.
- [11] Renuka R, Ramamurthy S. An investigation on layered birnessite type manganese oxides for battery application. *Journal of Power Sources* 2000; 87: 144-152.

- [12] Liu Z-H, Ooi K, Kanoh H, Tang W, Yang X, Tomida T. Synthesis of Thermally Stable Silica-Pillared Layered Manganese Oxide by an Intercalation/Solvothermal Reaction. *Chem. Mater* 2001; 13: 473-478.
- [13] Feng Q, Kanoh H, Ooi K. Manganese Oxide Porous Crystals. *J. Mater. Chem.* 1998; 9: 319- 333.
- [14] Kijima T. Inorganic and Metallic Nanotubular Materials: Recent Technologies and Applications. In: Feng Q. *Synthesis and Applications of Manganese Oxide Nanotubes*, Heildeberg: Springer; 2011, p. 73-82.
- [15] Cornell RM, Giovanolli R. Transformation of hausmannite into birnessite in alkaline media. *Clay and Clay Minerals* 1998; 36: 249-257.
- [16] Dyer A, Pillinger M, Newton J, Harjula R, Möller T, Amin S. Sorption behavior of radionuclides on crystalline synthetic tunnel manganese oxides. *Chem. Mater.* 2000; 12: 3798-3084.
- [17] Beauvais A, Melfi A, Nahon D, Trescases JJ. Pétrologie du gisement latéritique manganésifère d' Azul (Brésil). *Miner. Deposita* 1987; 22: 124-134.
- [18] Marini OJ, Queiroz ET, Ramos BW (Ed). Caracterização de depósitos minerais em distritos Mineiros da Amazônia. In: Costa ML, Fernandez OJC, Requelme MER. *O depósito de manganês do Azul, Carajás: estatigrafia, geoquímica e evolução geológica*. Brasília; 2005, p. 227-333.
- [19] Reis EL, Faria GL, Araújo FGS, Tenório JAS, Vieira CB, Júnior NS. Characterization of a Brazilian manganese ore typology. *Revista Escola de Minas* 2010; 63: 517-521.
- [20] Potter RM, Rossman GR. The tetravalent manganese oxides: identification, hydration and structural relationships by infrared spectroscopy. *Am. Min* 1979; 64: 1199-1118.
- [21] Chukhrov FV, Gorshkov AI, Rudnitskaya ES, Beresovskaya VV, Sivtsov AV. Manganese mineral: a review. *Clay and clay minerals* 1980; 28: 346-354.
- [22] Ostwald J. Mineralogy of the Groote Eyland manganese oxides: a review. *Ore Geology Reviews* 1988; 4:3-45.
- [23] Julien CM, Massot M, Poisignon C. Lattice vibrations of manganese oxides part i. periodic structures. *Spectrochimica Acta Part* 2004; 60: 689-700.
- [24] Mohapatra BK, Nayak BR, Sahoo RK. Characteristics of nsutite γ -MnO₂ in Goriajhar manganese deposit, Gangpur group, India. *J. Min. Petr. Econ. Geol* 1995; 90: 280-287.
- [25] Beutelspacher H, Van der Marel HW. *Atlas of infrared spectroscopy of clay minerals and their admixtures*, Amsterdam: Elsevier; 1976, p. 271-273.

- [26] Cai J, Liu J, Willis WS, Suib, SL. Framework doping of iron in tunnel structure cryptomelane. *Chem. Mater* 2001; 13:2413-2422.
- [27] Suib SL, Hu B, Chen C-H, Frueh SJ, Jin L, Joesten R. Removal of Aqueous Phenol by Adsorption and Oxidation with Doped Hydrophobic Cryptomelane-Type Manganese Oxide (K OMS-2) Nanofibers. *J. Phys. Chem. C* 2010; 114: 9835–9844.
- [28] Tanaka Y. Extended synthetic study of α -type manganese oxide with porous structure. *J. Porous Materials* 1995; 2:135-140.
- [29] Bish D L, Post JE. Thermal behavior of complex, tunnel-structure manganese oxides. *Amer. Min* 1989; 74: 177-186.
- [30] Morales J, Navas JJ, Tirado JL. Low-temperature hydrothermal formation and ion exchange of hydrated sodium mangantes. *Solid State Ionics* 1990; 44: 125-130.
- [31] Ma R, Bando Y, Zhang L, Sasaki T. Layered MnO₂ nanobelts: hydrothermal synthesis and electrochemical measurements. *Advanced Materials* 2004; 16: 918-922.
- [32] Luo J, Huang A, ark SH, Suib SL, O'Young C-L. Crystallization of sodium birnessite and accompanied phase transformation. *Chem Mat* 1998; 10: 1561-1568.
- [33] Yang X, Makita Y, Liu Z-H, Sakane K, Ooi K. Structural characterization of self-assembled MnO₂ nanosheets from birnessite manganese oxide single crystals. *Chem. Mater* 2004; 16: 5581 5588.
- [34] Feng Q, Yanagisawa K, Yamasaki N. Hydrothermal soft chemical process for synthesis of manganese oxides with tunnel structures. *J. Porous Materials* 1998; 5: 153–161.
- [35] Kanga L, Zhang L, Liu Z-H, Ooi K. IR spectra of manganese oxides with either layered or tunnel structures. *Spectrochimica Acta Part A* 2007; 67: 864–869.

9. CONCLUSÕES

Com base nos resultados de caracterização química e mineralógica de birnessita, hollandita e criptomelana, podem-se estabelecer as seguintes conclusões:

A tentativa de identificação e caracterização dos minerais de óxido de Mn mostrou-se possível através de um simples método de micropreparação utilizando um conjunto de técnicas instrumentais/analíticas, que incluem: Difractometria de Raios-X, Espectroscopia Raman, Análise Térmica Diferencial (DTA) e Termogravimétrica (TG), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microanálise por EDS acoplado ao MEV, complementada por análise química convencional (ICP-MS e ICP-OES).

Birnessita proveniente da mina do Azul ocorre na forma potássica, com provável solução sólida dos cátions K^+ interlamelares com outras espécies, principalmente por Fe^{3+} . O mineral apresentou-se com estabilidade térmica acima de 550 °C, morfologia em placas, bandas diagnósticas de estiramento Mn-O dos octaedros MnO_6 na espectroscopia Raman a 635 e 730 cm^{-1} e fórmula química: $(K_{0.6}Fe_{0.2}Si_{0.07}Al_{0.07}Ca_{0.02})Mn_{6.52}O_{14}(H_2O)_{6.51}$.

K-OL, análogo sintético de K-birnessita obtido pelo método sol-gel, mostrou estabilidade térmica acima de 900 °C e apresentou as seguintes bandas adicionais na Espectroscopia Raman, em comparação com a natural, descritas a seguir: 560 cm^{-1} (vibrações Mn-O dos octaedros), 410 e 375 cm^{-1} (ligações K-O dos tetraedros) e 237 cm^{-1} (ligações K-O dos octaedros), presentes nos espaços interlamelares. Com base nos resultados obtidos, foi possível comprovar a presença de Birnessita na mina do Azul.

Criptomelana, coletada da mina do Urucum foi composta basicamente de íons K^+ , que preencheram os túneis em mais de 85 %, enquanto hollandita, isolada de amostras de Apuí, mostrou-se formada por cátions Ba^{2+} , que preencheram 24 % dos sítios localizados nos túneis. Nesta estrutura foi observada uma maior solução sólida dentro dos túneis, em comparação à criptomelana.

Hollandita e criptomelana mantiveram suas estruturas estáveis acima de 1000 °C. Considera-se que a predominância dos cátions Ba^{2+} (hollandita) e K^+ (criptomelana) nos túneis é fundamental para a estabilidade térmica destes minerais. Através do monitoramento das transformações de fases por DRX *in situ*, observou-se uma notável diferença na evolução das fases na faixa de temperatura entre 500 a 900 °C. Cátions Ba^{2+} foram gradualmente expulsos dos túneis, enquanto os cátions K^+ foram preservados em sua maioria.

Os minerais apresentaram as seguintes fórmulas químicas: $(\text{Ba}_{0,18}\text{K}_{0,12}\text{Ca}_{0,02}\text{Pb}_{0,04})_{0,76}(\text{Mn}_{6,34}\text{Al}_{0,61}\text{Si}_{0,25}\text{Fe}_{0,24}\text{Ti}_{0,08})_{7,54}\text{O}_{16} \cdot 0,4 \text{ H}_2\text{O}$, para hollandita e $(\text{K}_{0,9}\text{Na}_{0,04}\text{Ca}_{0,03}\text{Sr}_{0,04})_{1,04}(\text{Mn}_{7,38}\text{Fe}_{0,28}\text{Al}_{0,27}\text{Si}_{0,08})_8\text{O}_{16}$, para criptomelana.

Em relação aos minérios e rejeitos de Mn estudados, assim como os produtos lamelares obtidos pelos mesmos, as seguintes conclusões foram obtidas:

Foram sintetizados óxidos de Mn com estrutura lamelar, com cátions Na^+ ou K^+ nos espaços interlamelares, a partir de minérios e rejeitos de óxidos de Mn provenientes de depósitos e bacias de rejeitos localizados na Região Amazônica.

O processo de síntese realizado mostrou-se eficiente, barato, simples e independente das características químicas e mineralógicas das matérias primas empregadas. De fato, a composição mineralógica (presença ou não de criptomelana) apenas determinou qual faixa de temperatura a ser utilizada para a obtenção das fases precursoras (Mn_2O_3 ou Mn_3O_4) a serem empregadas na síntese.

O minério de Mn da Serra do Navio, composto por nsutita e manganita, assim como os rejeitos de Mn da mina do Azul, contendo os minerais de manganês todorokita, pirolusita e K-birnessita, foram transformados para a fase Mn_2O_3 . Após tratamento hidrotermal com 7, 5 mol. L^{-1} de KOH por 4,5 dias a 170 °C, foi obtida a fase lamelar K-birnessita, com estabilidade térmica acima de 550 °C, morfologia em placas e bandas típicas do produto lamelar a 635, 550, 405 e 280 cm^{-1} na espectroscopia Raman. A presença dos minerais caulinita, gibbsita, quartzo, hematita e rutilo nos rejeitos de Mn não influenciou na obtenção de K-birnessita.

Com base nos resultados das curvas TG-DTA de K-birnessita obtida do minério de Serra do Navio, verificou-se que o produto lamelar produziu um composto com estrutura tipo peneira molecular, K-OMS-2, através de reação de tunelamento a 650 °C.

O minério de Mn da Mina do Azul, formado por criptomelana, vernadita, pirolusita e nsutita, sofreu decomposição para a fase Mn_3O_4 , que após dissolução com 5 mol. L^{-1} de NaOH a 170 °C por 5 dias, em condições hidrotermais, reprecipitou na forma de Na-birnessita. O produto lamelar apresentou morfologia em placas e cristalitos de 200 nm, estabilidade térmica acima de 650 °C, e bandas diagnósticas de vibrações Mn-O na espectroscopia de Infravermelho a 415, 475 e 510 cm^{-1} . Nos difratogramas de raios-X, a partir de 1 dia, observou-se a presença de dois picos a 7,13 e 6,99 Å, resultado que indicou a presença de mais de uma espécie de composto lamelar, possivelmente com variação na composição química.

REFERÊNCIAS

- Chalmin, E., Vignaud, C., Menu, M. 2004. Palaeolithic Painting Matter: Natural Or Heat-Treated Pigment ?. *Applied Physics A.*, 79:187-191.
- Christie, T. Mineral Commodity Report 7 – Manganese, Nova Zelândia, Instituto de Ciências Geológicas e Nucleares Ltd., 2007.
- Instituto do Manganês, www.manganese.org/about_mn/history, acessado em 9.1.2012.
- Habashi, F. (1st ed) 1997. *Handbook of extractive metallurgy*. Wiley, Weinheim, 2000 pp.
- Gruner, J. W. 1943. The chemical relationship of cryptomelane (psilomelane), hollandite, and coronadite, *Am. Min.*, **28**: 497-506.
- Suib, S. L. *et al.*, 2005. Control of nanometer – scale tunnel sizes of porous manganese oxide octahedral molecular sieve nanomaterials, *Adv. Mat.*, **17**: 805-809.
- Feng, Q., Kanoh, H., Ooi, K. 1998. Manganese Oxide Porous Crystals. *J. Mater. Chem.*, **9**: 319- 333.
- Li, L., King, D. L. 2005. Synthesis and characterization of silver-hollandite and its application in emission control, *Chem. Mater.*, **17**: 4335-4343.
- Pasero, M. 2005. A short outline of the tunnel oxides. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **57**: 291-305.
- Al-attar, L., Dyer, A. 2002. Sorption behaviour of uranium on birnessite, a layered manganese oxide, *J. Mater. Chem.*, **12**: 1381–1386.
- Gac, W., Giecko, G., Patkowska, S., Borowiecki, T., Kepinski, L. 2008. The influence of silver on the properties of cryptomelane type manganese oxides in N₂O decomposition reaction, *Catalysis today*, **137**: 397 - 402.
- Beauvais, A.; Melfi, A.; Nahon, D.; Trescases, J. J. 1987. Pétrologie du gisement latéritique manganésifère d' Azul (Brésil). *Miner. Deposita*, **22**: 124.
- Urban, H.; Stribny, B.; Lippolt, H. J. 1992. Iron and manganese deposits of the Urucum District, Mato Grosso do Sul, Brazil. *Economic Geology*, **87**: 1375.
- 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, 2005. p.227-333.
- Campos, T. S.; Os recursos minerais do Morro de Urucum e o desenvolvimento regional. Dissertação de mestrado em Geociências apresentada ao Instituto de Geociências da Universidade Estadual de Campinas, 1995.

- Dardenne, M.A.; Schobbenhaus, C. 2003. Depósitos Minerais no Tempo Geológico e Épocas Metalogenéticas. In: Geologia, Tectônica e Recursos Minerais do Brasil, L.A.Bizzi, C. Schobbenhaus, R.M.Vidotti e J.H.Gonçalves (Eds.), CPRM, Brasília, p. 365-448.
- Silva, P. M.; Horbe, A. M. C.; Horbe, M. A.; 2008. Geoquímica e Mineralogia de ocorrências manganíferas do Sul do Estado do Amazonas. In: 44º Congresso Brasileiro de Geologia, Curitiba-PR, resumos expandidos em CD-ROM.
- Post, J. E. 1999. Manganese oxide minerals: crystal structures and economic and environment significance. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **96**: 3447-3454.
- Nesse, W. D. (1st ed.) 1999. *Introduction to mineralogy*. Oxford, New York, Oxford, 466 pp.
- Enghang, P. (1st ed) 2004. *Encyclopedia of the elements: Technical data, history, processing and applications*. Wiley, Weinheim, 1309 pp.
- DNPM (2009). Sumário mineral. Manganês. www.dnpm.gov.br. Acessado em 30.1.2012.
- Gupta, C. K. (1st ed) 2003. *Chemical Metallurgy: Principles and Practice*. Wiley, Weinheim, 884 pp.
- Glasby, G. P. (1st ed) 1977. *Marine Manganese Deposits*. Elsevier, Amsterdam, 523 pp.
- Burns, R. G. (1st ed) 1979. *Marine Minerals*. Mineralogical Society of American, Michigan, 380 pp.
- Lindsley, D. H. (1st ed) 1991. *Oxide Minerals: petrologic and magnetic significance*. Mineralogical Society of American, Michigan, 504 pp.
- Nicholson, K. (1st Ed) 1996. *Manganese Mineralization: Geochemistry and mineralogy of terrestrial and marine deposits*. Geological Society Special Publication, London, 346 pp.
- Tebo, B. M.; Clement, B. G.; Dick, G. J. ; Murray, K. J.; Parker, D.; Verity, R.; Webb, S. M. 2004. Biogenic Manganese Oxides: Properties and Mechanisms of Formation. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, **32**: 287.
- Veysseyre, A.; Velde, K.; Ferrari, C.; Boutron, C. 1998. Searching for manganese pollution from MMT anti-knock gasoline additives in snow from central Greenland. *Science of The Total Environment*, **221**: 149-158.
- Nadáská, G.; Lesný, J.; Michalik, I. 2010. Environmental aspect of manganese chemistry. *Hungarian Electronic Journal of Sciences*, **7**: 1-16.
- Glausinger, W. S.; Horowitz, H. S.; Longo, J. M. 1979. Preparation and magnetic properties of manganita. *Journ. Solid State Chem.*: **29**, 117-120.
- Dasgupta, D. R. 1964. Oriented transformation of manganite during heat treatment, *Geological Survey of India*: **49**, 131-139.
- Champness, P. E. 1971. The transformation manganite - pyrolusite, *Min. Mag.*: **38**, 245-248.

- Kohler, T.; Armbruster, T.; Libowitzky, E. 1997. 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*: **133**, 486 - 500.
- Ramstedt, M.; Norgren, C.; Shchukarev, A.; Sjöberg, S. 2005. Co-adsorption of cadmium (II) and glyphosate at the water–manganite (γ -MnOOH) interface. *Journal of Colloid and Interface Science*: **285**, 493–501.
- Sharma, P. K.; Whittingham, M. S. 2001. The role of tetraethylammonium hydroxide on the phase determination and electrical properties of γ -MnOOH synthesized by hydrothermal. *Materials Letters*: **48**, 319–323.
- Sun, X.; Ma, C.; Wang, Y.; Li, H. 2002. Preparation and characterization of MnOOH and β - MnO₂ whiskers. *Inorg. Chem. Commun.*: **5**, 747 - 750.
- Sun, X., Kong, X, Wang, Y., Ma, C., Cui, F., Li, H. 2006. Formation of manganite fibers under the directing of cationic surfactant. *Materials Science and Engineering C* : **26**, 653-656.
- Faulring, G. M. 1965. Unit cell determinations and thermal transformations of nsutite. *Am. Min.*: **50**, 170-179.
- Julien, C.; Massot, M.; Rangan, S. 2002. Study of structural defects in γ -MnO₂ by Raman Spectroscopy. *J. Raman Spectrosc.*: **33**, 223–228.
- Lamaita, L.; Peluso, M.; Sambeth, J. E.; Thomas, H.; Mineli, G.; Porta, P. 2005. A theoretical and experimental study of manganese oxides used as catalysts for VOCS emission reduction. *Catalysis Today*: **107**, 133–138.
- Li, Y.; Wang, X. 2003. Synthesis and formation mechanism of manganese dioxide nanowires/nanorods. *Chem. Eur.Journ.*: **9**, 300-306.
- Li, W-N.; Yuan, J.; SHEN, X.-F; Gomez-Mower, S.; Xu, L.-P; Sithambaram, S., Aindow, M.; Suib, S. L. 2006. Hydrothermal synthesis of structure- and shape-controlled manganese oxide octahedral molecular sieve nanomaterials. *Adv. Funct. Mater.*: **16**, 1247–1253.
- Xie, W.; Changzhen, W.; Zhang, M.; Bai, L.; Yang, J.; Xie, Y. 2009. Environmentally Friendly γ -MnO₂ Hexagon-Based Nanoarchitectures: Structural Understanding and Their Energy-Saving Applications. *Chem. Eur. J.*: **15**, 492 - 500.
- Fu, X.; Feng, J.; Wang, H.; Neng, K. M. 2009. Manganese oxide hollow structures with different phases: Synthesis, characterization and catalytic application. *Catalysis Communications*: **10**, 1844-1848.
- Ching, S.; Petrovay, D. J.; Jorgensen, M. T.; Suib, S. L. 1997. Sol-Gel Synthesis of Layered Birnessite-Type Manganese Oxides. *Inorg. Chem.*: **36**, 883-890.

- Li, W-N, Yuan, J.; Gomez-Mower, S.; Sithambaram, S.; Suib, S. L. 2006. Synthesis of Single Crystal Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieve (OMS) Nanostructures with Tunable Tunnels and Shapes. *J. Phys. Chem. B.*: **110**, 3066-3070.
- Post, J. E.; Von Dreele, R. B.; Buseck, P. 1982. Symmetry and cation displacements in hollandites: structure refinements of hollandite, cryptomelane and priderite, *Acta Cryst. B.*: **38**, 1056-1065.
- Kijima, N.; Ikeda, T.; Oikawa, K. 2004. Crystal structure of an open-tunnel oxide α -MnO₂ analyzed by Rietveld refinements and MEM-based pattern fitting, *Journal of Solid State Chemistry*: **177**, 1258–1267.
- Sato, H.; Yamamura, J-Y; Enoki, T.; Yamamoto, N. 1997. Magnetism and electron transport phenomena of manganese oxide ion exchanger with tunnel structure. *J. Alloys Compounds.*: **262**, 443-449.
- Chen, X.; Shen, Y-F.; Suib, S. L.; O'Young, L. 2002. Characterization of Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieve (M-OMS-2) Materials. *Chem.Mater.*: **14**, 940-948.
- Deguzman, R. N.; Shen, Y-F.; Net, E. J.; Suib, S. L.; O'Young, C. L. 1994. Synthesis and characterization of octahedral molecular sieves (OMS - 2) having the hollandite structure. *Chem. Mat.*: **6**, 815 - 821.
- Kesson, S. E. 1983. The immobilization of cesium in synroc hollandite, *Radioact. Waste Manage. Nucl. Fuel Cycle.*: **4**, 53 - 72.
- Ringwood, A. E.; Kesson, S. E.; Ware, N. G.; Hibberson, W.; Major, A. 1979. Immobilization of high level nuclear reactor wastes in SYNROC. *Nature*: **278**, 219-223.
- Hong, X.; Zhang, G.; Zhu, Y.; Yang, H. 2003. Sol–gel synthesis and characterization of mesoporous manganese oxide, *Mater. Res. Bull.*: **38**, 1695-1703.
- Dyer, A.; Pillinger, M.; Newton, J.; Harjula, R.; Möller, T.; Amin, S. 2000. Sorption behavior of radionuclides on crystalline synthetic tunnel manganese oxides, *Chem. Mater.*: **12**, 3798-3804.
- Xia, G. G.; Ying, Y. G.; Willis, W. S. Wang, J. Y.; Suib, S. L. 1999. Efficient stable catalysts for low temperature carbon monoxide oxidation. *J. Catal.*: **185**, 91-105.
- Kijima, N.; Takashi, Y.; Akimoto, J.; Awaka, J. 2005. Lithium ion insertion and extraction reactions with hollandite-type manganese dioxide free from any stabilizing cations in its tunnel cavity. *Journal of solid state chemistry*: **178**, 2741–2750.
- Tsuji, M.; Tanaka, Y. 2001. Spectroscopy study of a cryptomelane-type manganic acid exchanged by divalente transitions-metal cations, *Chem. Mat. Res.*: **16.**, 108-114.
- Feng, Q.; Kanoh, H.; Miyai, Y.; Ooi, K. 1995. Alkali metals ions insertion/extractions reactions with hollandite-type manganese oxide in the aqueous phase, *Chem. Mat.*: **7**, 148-153.

- Tsuji, M.; Komarneni, S. 1993. Selective exchange of divalent transition metal ions in cryptomelane-type manganic acid with tunnel structure, *J. Mat. Res.*: **8**, 611-616.
- Wadsley, A. D. 1953. The crystal structure of psilomelane, *Acta Cryst.*: **6**, 433-438.
- Turner, S.; Post, J. E. 1988. Refinement of substructure and superstructure of romanechite. *Am. Min.*: **73**, 1155-1161.
- Shen, X.; Ding, Y.; Liu, J.; Zenger, R. P.; Suib, S. L. 2004. Synthesis, Characterization, and Catalytic Applications of Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieve (OMS) Nanowires with a 2x3 Tunnel Structure, *Chem. Mat.*: **16**, 5327-5335.
- Hu, F.; Doeff, M. M. 2004. Electrochemical characterization of manganese oxide cathode materials based on $\text{Na}_{0.4}\text{MnO}_2$, *Journal of Power Sources*: **129**, 296-302.
- Post, J. E.; Veblen, D. R. 1990. Crystal structure of synthetic sodium, magnesium, and potassium birnessite using TEM and the Rietveld method. *Amer. Miner.*: **75**, 477 - 489.
- Abou-El-Sherbini, K.; Askar, M. H.; Schorllon, R. 2002. Hydrated layered manganese dioxide Part I. Synthesis and characterization of some hydrated layered manganese dioxides from $\alpha\text{-MnO}_2$. *Solid State Ionics*: **150**, 407 - 415.
- Lopano, C. L.; Heaney, P. J.; Post, J. E.; Hanson, J.; Komarneni, S. 2007. Time-resolved structural analysis of K- and Ba-exchange reactions with synthetic Na-birnessite using synchrotron X-ray diffraction. *Am. Min.*: **92**, 380-387.
- Yang, D. S.; Wang, M. K. 2002. Syntheses and characterization of well-crystallized birnessite. *Chem. Mat.*: **13**, 2589-2594.
- Cornell, R. M.; Giovanolli, R. 1988. Transformation of hausmannite into birnessite in alkaline media. *Clay and Clay Minerals*: **36**, 249-258.
- Ma, R.; Bando, Y.; Zhang, L.; Sasaki, T. 2004. Layered MnO_2 nanobelts: hydrothermal synthesis and electrochemical measurements, *Adv. Mat.*: **16**, 918-922.
- Kijima, T. (1st Ed) 2011. *Inorganic and metallic nanotubular Materials*. Springer, Berlin, 312 pp.
- Rodriguez-Diaz, A. A.; Villasenor-Cabral, M. G.; Canet, C.; Prol-Ledesma, R. M.; Camprubí, A. 2005. Clasificación de los yacimientos de manganeso y ejemplos de depósitos mexicanos e internacionales, *Boletín de mineralogía*: **16**, 33-42.
- Garcia, M. A. A. O manganês e seus usos industriais. Dissertação de mestrado. Instituto de Geociências, Campinas, 1999.
- Lima, R. M. F.; Vasconcelos, J. A.; Da Silva, G. R. 2008. Flotação aniônica de rejeito de minério de manganês. *Revista Escola de Minas*: **61**, 337-342.
- Sampaio, J. A.; Penna, M.T.M. CV/Mina do azul. Usinas de Beneficiamento de Minérios do Brasil. 2001. p.93-102.

- Mendes, C. M., Oliveira, L. T. 1982. O manganês para fins metalúrgicos. Siderurgia Brasileira e Matérias-Primas. São Paulo: Associação Brasileira de Metais-ABM, 465-489.
- Reis, E. L.; Lima, R. M. F.; Concentração de finos provenientes da planta de beneficiamento do minério de manganês da mineração morro da mina/ rdm por mesa oscilatória. Revista escola de minas, v. 58, 225-229, 2005.



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

PARECER

Sobre a Defesa Pública da Tese de Doutorado de BRUNO APOLO MIRANDA FIGUEIRA

A banca examinadora da tese de doutorado de **BRUNO APOLO MIRANDA FIGUEIRA** intitulada **“TRANSFORMAÇÕES DE MINÉRIOS E REJEITOS DE ÓXIDOS DE Mn DA REGIÃO AMAZÔNICA EM NANOMATERIAIS COM ESTRUTURA LAMELAR (OL-1)”** composta pelos Professores Doutores Rômulo Simões Angélica (Orientador-UFPA), Reiner Neumann (CETEM), Oscar Jesus Choque Fernandez (IFPA), Marcondes Lima da Costa (UFPA) e José Augusto Martins Correa (UFPA), após a apresentação oral e arguição do candidato, emite o seguinte parecer:

O candidato apresentou contribuição relevante ao conhecimento sobre caracterização e síntese de óxidos e hidróxidos de manganês utilizando diversas técnicas analíticas. A apresentação oral foi clara, bem estruturada e de conteúdo relevante, demonstrando conhecimento da literatura e discussão dos dados apresentados. Na arguição o candidato defendeu sua tese e respondeu as várias questões gerais e específicas apresentadas. O documento está bem estruturado na forma de quatro artigos científicos submetidos, sendo dois em periódicos internacionais.

Com base no exposto, a banca examinadora decidiu por unanimidade aprovar a tese de doutorado.

Belém, 9 de março de 2012.

Prof. Dr. Rômulo Simões Angélica (UFPA)

Prof. Dr. Reiner Neumann (CETEM)

Prof. Dr. Oscar Jesus C. Fernandez (IFPA)

Prof. Dr. Marcondes Lima da Costa (UFPA)

Prof. Dr. José Augusto Martins Correa (UFPA)