

**TRANSFORMAÇÃO DE REJEITOS DE ÓXIDO DE Mn DA AMAZÔNIA EM  
NANOMATERIAL COM ESTRUTURA BIRNESSITA POTÁSSICA**DOI: <http://dx.doi.org/10.55449/conresol.5.22.V-011>**Ana Cláudia Paiva de Santiago (\*), Maria Heloiza dos Santos Leão, Adriana Mayara Costa dos Santos, Nayara Aparecida Fonseca Couto, Bruno Apolo Miranda Figueira.**

\* Universidade Federal do Oeste do Pará – UFOPA, anaclaudia\_itb@hotmail.com

**RESUMO**

Rejeitos de óxidos de Mn são subprodutos gerados através de beneficiamento industrial cujas propriedades físicas (granulometria < 400 mesh) e químicas (teor de MnO < 35 %) não apresentam valor econômico para o mercado consumidor mineral do Mn. Neste trabalho, após estudos de caracterização química e mineral, rejeitos de Mn foram transformados com sucesso em material lamelar com estrutura birnessita e íons K<sup>+</sup> no espaço interlamelar (Fig.1). O nanomaterial foi caracterizado por difratometria de raios-X, espectroscopia de IV (FTIR), assim como morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e transmissão (TEM). Os resultados indicaram a formação do produto lamelar com cristalinidade bem definida e bandas FTIR Mn-O características e morfologia em folhas apresentados mostraram que um subproduto da indústria mineral de Mn da Amazônia pode ser convertido com sucesso em um produto de grande importância tecnológica em áreas como pilha e baterias, catálise e adsorção, K-birnessita.

**PALAVRAS-CHAVE:** Amazônia, rejeitos, mineração, Mn, transformação, nanomaterial.**ABSTRACT**

Mn oxide tailings are by-products generated through industrial processing whose physical (particle size < 400 mesh) and chemical (MnO content < 35 %) properties do not have economic value for the Mn mineral consumer market. In this work, after chemical and mineral characterization studies, Mn tailings were successfully transformed into lamellar material with birnessite structure and K<sup>+</sup> ions in the interlamellar space (Fig.1). The nanomaterial was characterized by X-ray diffractometry, IR spectroscopy (FTIR), as well as morphological by scanning electron microscopy (SEM) and transmission (TEM). The results indicated the formation of the lamellar product with well-defined crystallinity and characteristic FTIR Mn-O bands and morphology in the presented sheets showed that a by-product of the Amazonian Mn mineral industry can be successfully converted into a product of great technological importance in areas such as cell and batteries, catalysis and adsorption, K-birnessite.

**KEY WORDS:** Amazon, residues, mining, Mn, transformation, nanomaterial**INTRODUÇÃO**

Óxidos de Mn constituem a base mineral de corpos de minério deste elemento na Região Amazônica. Dentre as fases comuns, pode-se citar birnessita, criptomelana, litioforita, todorokita, pirolusita e nsutita. Durante o processamento mineral, o minério é classificado quanto a sua granulometria e teor de MnO (> 35 %), sendo que o sub-produto que não se adequa a esses critérios são considerados inertes/resíduos.

Segundo Figueira et al (2013) e Mendes et al (2019), estes sub-produtos podem ser reutilizados na forma de produtos de valor agregado que são de grande interesse em áreas como catalise, trocadores iônicos, pilhas e baterias. Estes autores mostraram que é possível converter rejeitos de óxidos de Mn em materiais lamelar e espinélio com estrutura Na-birnessita e Li<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub>, respectivamente.

Birnessita é mineral comum de óxidos de manganês da família dos filomanganatos, cuja estrutura é formada por blocos de construção de octaedros MnO<sub>6</sub> compartilhados pelos vértice e bordas gerando folhas octaédricas carregadas negativamente, sendo neutralizadas pela presença de cátions di e monovalentes (e moléculas de H<sub>2</sub>O) no espaço interlamelar das folhas. A birnessita possui propriedades adsorção para íons metálicos, pode ser usada como cátodo de bateria de lítio, além de ser material precursor de óxido de manganês com estrutura em túnel.

**OBJETIVOS**



Neste trabalho, apresenta-se um estudo de síntese e caracterização de nanomaterial com estrutura K-birnessita a partir de rejeitos de óxidos de Mn da Amazônia, após caracterização químico-mineral destes sub-produtos.

## METODOLOGIA

As análises foram realizadas no 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 Cu ( $K\alpha_1$  1,54 Å), modelo PW3373/00, foco fino longo, 2200W, 60kv, com filtro K $\beta$  de Ni. O detector utilizado é do tipo RTMS, X'Celerator.

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

A análise química (semiquantitativas) dos rejeitos de Mn foi realizada em espectrômetro de Fluorescência de raios-X Sequencial (Axios Minerals, da Panalytical), equipado com tubo de raios-x cerâmico anodo de Rh. Para a determinação semi-quantitativa dos elementos, foram preparados disco fundidos a partir da mistura de 1 grama da amostra com 8 gramas de tetraborato de lítio, em cadinho de Pt, fundida em Máquina de fusão VULCAN. O material foi colocado num molde da mesma liga para a obtenção do disco de vidro. O resultado da perda ao fogo foi obtido por calcinação de outra alíquota de 1 grama de amostra, em mufla a 1000 °C por 1,5 h.

Para os estudos de MEV as amostras foram pulverizadas e dispersas em suportes impregnados com grafite e metalizadas com ouro. Foram realizadas varreduras em todas as lâminas para a obtenção das imagens. O instrumento utilizado foi um microscópio da marca LEO-Zeiss, 430 Vp, em condições de análise utilizando imagens secundárias obtidas a 20 KV, com distancia de trabalho de 11 mm. Para a análise por microscopia eletrônica de transmissão, foi utilizado um microscópio da marca TECNAI G2-20-FEI, empregando-se um canhão termiônico de filamento de hexaboreto de lantânio (LaB6). Uma tensão de 200 KV foi utilizada e uma resolução de linha de 0,24nm e de ponto 0,10nm. O aumento empregado foi de 25x a 1.100.000x.

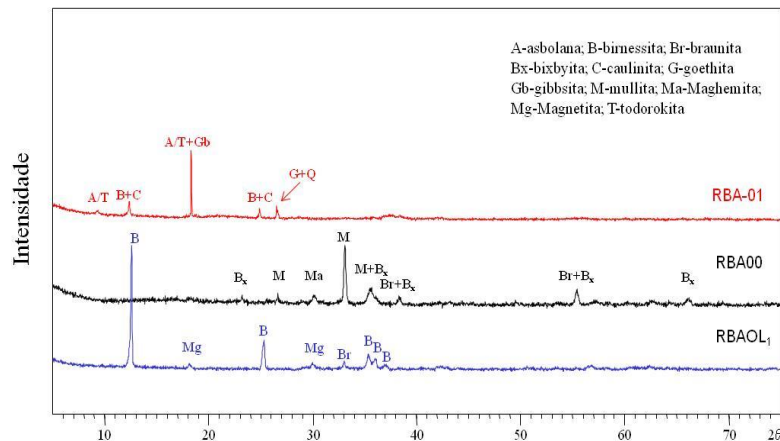
Os materiais de partida empregados neste trabalho foram coletados manualmente em trabalhos de campo em uma barragem de rejeitos de Mn localizada na região Amazônica. Após a coleta, em torno de 3 Kg das amostras foram lavadas, secadas a temperatura ambiente por um dia e fragmentadas em um triturador de mandíbulas móveis da marca Wedag e pulverizadas no moinho de disco de carbureto de tungstênio (da marca Herzog), por 5 minutos. Após os procedimentos de preparação de amostras, os rejeitos foram nomeados como RBA-01.

O composto lamelar birnessita com ions  $K^+$  interlamelares foi sintetizado usando uma modificação do método de Ma et al. (2004). Uma massa de 0,4 g da amostra RBA-01 foi tratada termicamente a 1050 °C por 6 h (para produzir  $Mn_2O_3$ ) e em seguida colocada em uma autoclave contendo uma solução 2,1 mol.L<sup>-1</sup> de KOH (40 mL). Posteriormente, o produto foi deixado sob tratamento hidrotermal por 5 dias a 170 °C. A amostra contendo o precipitado foi lavada várias vezes com água deionizada e seca a 70 °C por 1 hora.

## RESULTADOS

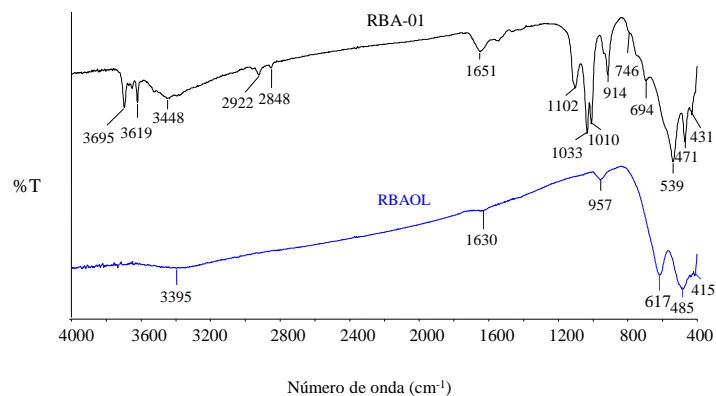
A análise química de RBA-01 foi analisada por FRX e os resultados mostraram uma predominância de MnO (52 % em peso),  $Al_2O_3$  (10,67 % em peso),  $Fe_2O_3$  (9,23 % em peso) e  $SiO_2$  (8,5 %), respectivamente.

A Figura 1 apresenta os três difratogramas das amostras envolvidas na síntese do composto lamelar. Por convenção, os rejeitos de óxidos de Mn e seu produto aquecido a 1050° C foram nomeados como RBA-01 e RBA00, assim como o produto sintetizado como RBAOL<sub>1</sub>. Na amostra *in natura* (RBA-01), é possível observar a presença dos picos referentes às reflexões basais 00l do argilomineral caulinita e birnessita com distância lamelar de 7,11 Å. Em seguida, após o tratamento termal desta amostra por 6 horas a 1050 °C fica evidente um colapso das estruturas em camada com a formação de várias fases, principalmente mullita e bixbyita. E posteriormente ao tratamento hidrotermal, observa-se o surgimento das reflexões basais 00l em 12,5 e 25° (2theta) indicando a presença do material com estrutura lamelar K-birnessita (PDF 043-1456) como fase principal na amostra RBAOL. A presença de magnetita (PDF 025-1376) como impureza também foi identificada.



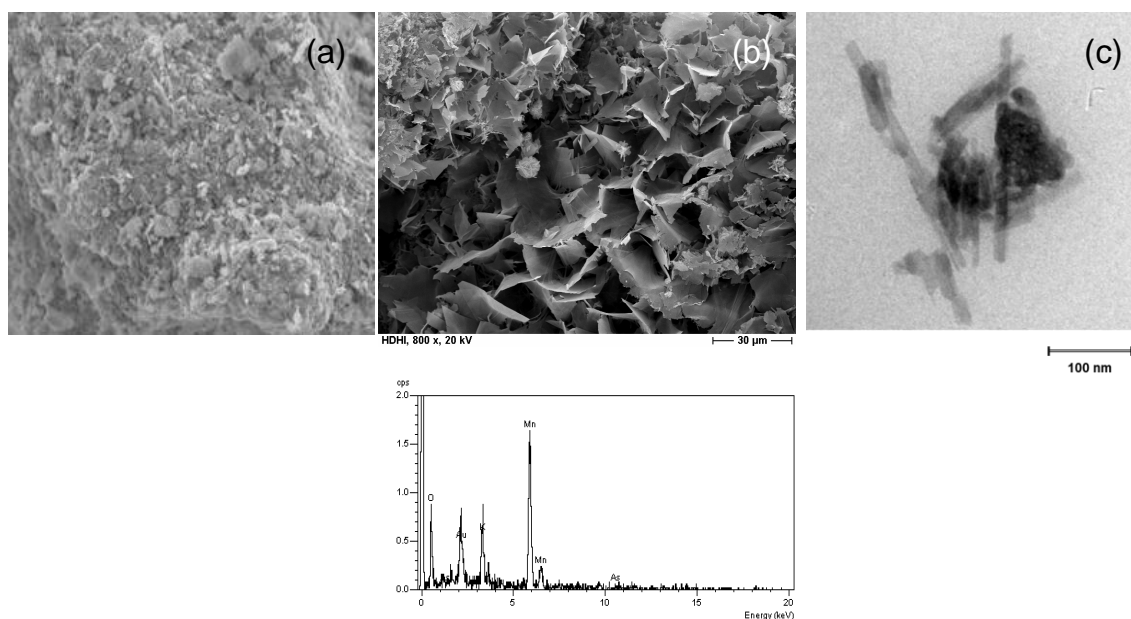
**Figura 1: Difratomogramas de raios-X de RBA-01, RBA00 e RBAOL. Fonte: Autores**

Os espectros de infravermelho das amostras RBA-01 e RBAOL são mostrados na Figura 2. RBAOL contém seis bandas de estiramento, além da ausência das três bandas acima de  $3600\text{ cm}^{-1}$ , que são típicas da vibração Al-O-H de caulinita. As bandas em  $3395\text{ cm}^{-1}$  e  $1630\text{ cm}^{-1}$  podem ser relacionadas às vibrações de água adsorvida na superfície e no espaço interlamelar do composto. A banda em  $957\text{ cm}^{-1}$  provavelmente é do estiramento O-H no retículo da estrutura. As bandas na região de  $800\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ , são das vibrações Mn-O dos octaedros de K-OL (YANG e WANG, 2001; FENG *et al.*, 1995; PRIETO *et al.*, 2003) e também podem ser referentes às vibrações Fe-O de magnetita, descrita no difratograma da amostra. Estes resultados de espectroscopia confirmam os resultados de DRX sobre a completa transformação dos rejeitos de Mn em nanobirnessita.



**Figura 2: Espectro IV (FTIR) de RBA-01 e RBAOL. Fonte: Autores.**

A caracterização morfológica dos produtos envolvidos na transformação dos rejeitos foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (Fig. 3). Pode-se notar uma mudança morfológica entre as amostras, com RBA-01 (Fig. 3a) apresentando um hábito maciço, irregular, aparentemente anédrico, enquanto a RBAOL (Fig. 3b) já é composta de um aglomerado de cristais em folhas bem definidas dispostas aleatoriamente, morfologia já mencionada anteriormente de birnessita e que também é descrita na literatura ((CHING *et al.*, 1997; LUO *et al.*, 1998; CAI *et al.*, 2002). A composição química analisada por EDS confirmou a presença de Mn e K na amostra, enquanto a morfologia em detalhe por TEM (Fig 3c) revelou claramente um aspecto de placas tabulares com tamanho em média de 50 a 100nm.



**Figura 3 – Fotomicrografias de microscopia eletrônica de varredura de RBA-01(a) e RBAOL (b). Morfologia por microscopia eletrônica de transmissão de RBA-OL (c). Fonte: Autores.**

## CONCLUSÕES

Com base nos resultados de caracterização química e mineralógica, pode-se afirmar que os rejeitos de óxidos de Mn foram transformados com sucesso em um nanomaterial com estrutura K-birnessita caracterizado com uma cristalinidade bem elevada, e morfologia em folhas com tamanhos de 50 a 100 nm.

### Agradecimento:

Os autores agradecem a CAPES (bolsa de mestrado A. C. P. S) e a RIDH-UFOPA pelo suporte técnico científico.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CAI, J.; LIU, J.; SUIB, L. S.; Preparative parameters and framework dopant effects in the synthesis of layer-structure birnessite by air oxidation, *Chem. Mat.*, v. 14, p. 2071-2077, 2002.
2. CHING, S.; PETROVAY, D. J.; JORGENSEN, M. T.; SUIB, S. L.; Sol-Gel Synthesis of Layered Birnessite-Type Manganese Oxides, *Inorg. Chem.*, v. 36, p. 883 – 890, 1997.
3. FENG, Q.; KANO, H.; MIYAI, Y.; OOI, K.; Alkali metals ions insertion/extractions reactions with hollandite-type manganese oxide in the aqueous phase, *Chem. Mat.*, v. 7, p. 148-153, 1995.
4. FIGUEIRA, B. A. M.; ANGÉLICA, R. S.; COSTA, M. L., POELLMANN, H. Conversion of different Brazilian manganese ores and residues into birnessite-like phyllo-manganate. *Applied Clay Science*, v. 86, p- 54-58, 2013.
5. MA, R.; BANDO, Y.; ZHANG, L.; SASAKI, T.; Layered MnO<sub>2</sub> nanobelts: hydrothermal synthesis and electrochemical measurements, *Adv. Mat.*, v. 16, p. 918-922, 2004.
6. MENDES, KAMILA C.; FIGUEIRA, BRUNO A.M.; LAVRA, THAYS C.C.; FERNANDEZ, OSCAR J.C.; GÓMEZ, PIO CALLEJAS; RIVAS MERCURY, J.M. . Hydrothermal synthesis of o-LiMnO<sub>2</sub> employing Mn mining residues from Amazon (Brazil) as starting material. *Materials Letters: X*, v. 2, p. 100012, 2019.
7. LUO, J. et al.. Crystallization of sodium-birnessite and accompanied phase transformation, *Chem. Mater.*, v. 10, p. 1561 - 1568, 1998.
8. PRIETO, O.; DEL ARCO, M.; RIVES, V. Structural evolution upon heating of sol-gel prepared birnessites. *Thermochimica acta*, v. 401, p. 95 – 109, 2003.
9. YANG, D. S.; WANG, M. K. Syntheses and characterization of well-crystallized birnessite. *Chem. Mat.*, v. 13, p. 2589-2594, 2001