

SÍNTESE TERMAL DE PENEIRA MOLECULAR DE ÓXIDO E Mn (K-OMS-2) A PARTIR DE K-BIRNESSITA OBTIDA PELO MÉTODO SOL-GEL

D. S. Rezende¹, B. A. M. Figueira¹, M. C. de Moraes², L. N. da Silva², J. M. R. Mercury³, G. P. de Figueiredo⁴

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

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

RESUMO

Neste trabalho, apresenta-se a síntese termal de peneira molecular com estrutura K-OMS-2 a partir do processo de "tunelamento" de K-birnessita, um óxido de Mn com estrutura em camada. De acordo com os dados obtidos por difratometria de raios-X foi possível monitorar a conversão da estrutura em camada em torno de 550 °C para túnel (K-OMS-2) com sistema tetragonal e grupo espacial I2/m. As principais bandas do espectro de FTIR de K-OMS-2 foram observadas na região de 700, 525 e 470 cm⁻¹ e são referentes ao estiramento Mn³⁺-O e Mn⁴⁺-O na estrutura em túnel. A morfologia do produto identificada por microscopia eletrônica de varredura pôde ser verificada como pseudotetragonal, refletindo externamente o sistema cristalográfico da estrutura criptomelana. Os resultados aqui descritos revelam uma simples rota para a síntese de peneira molecular de óxido de Mn com estrutura K-OMS-2.

Palavras-chave: Peneira molecular, K-OMS-2, birnessita, sol-gel, síntese.

INTRODUÇÃO

Os óxidos de Mn estão entre os sólidos porosos, tais como as zeólitas e outras peneiras moleculares que se destacam por sua estrutura em túnel com

interessante variação nas cavidades intracristalina, que podem ser micro, meso e macroporos. O tamanho do poro desses materiais (especialmente os tamanhos de microporos, que tem dimensões próximas a molecular) são fundamentais as suas propriedades catalíticas de separação e seletividade devido a sua forma e tamanho [1-2].

Dentre as diversas estruturas observadas, pode-se destacar aquelas com estrutura OMS-2 (octahedral molecular sieves) em razão de sua importância científica e tecnológica. Elas são formadas por cadeias duplas compartilhadas através dos vértices de octaedros MnO_6 produzindo esqueletos com seções transversais quadradas. Os largos túneis são parcialmente preenchidos com moléculas de água e/ou cátions tais como K^+ , Na^+ , Ba^{2+} , Pb^{2+} , dentre outros [3].

Óxidos de manganês com estrutura K-OMS-2 possuem várias aplicações e interesse, dentre elas estão: oxidação em catálise, trocadores iônicos, condutores sólido-iônico, imobilizadores de lixo radioativo, alta capacidade de adsorção de SO_2 e SO_3 , com aplicação na remoção de SO_x gerados em fábricas, veículos automotores e caminhões [4-5].

Neste trabalho, reporta-se a síntese de K-OMS-2 a partir do processo termal de “tunelamento” de um produto lamelar tipo birnessita obtido por método sol-gel, empregando-se sacarose como agente redutor.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para a síntese de K-OMS-2, inicialmente se obteve a estrutura lamelar via método sol-gel, proposto por Ching *et al.* [6], mas com aumento de concentração do agente redutor. Em torno de 50 mL da solução de $KMnO_4$ 0,38 M foram adicionados para uma solução de sacarose de $1,7 \text{ mol.L}^{-1}$, que gerou um gel marrom no intervalo de 45 segundos. O gel obtido foi deixado por 2 horas e neste intervalo de tempo, água foi drenada periodicamente por 20 minutos, visto que o gel sofreu sineresis. O gel foi deixado em estufa a $110 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h para obtenção de um xerogel marrom. A calcinação deste xerogel por 2h a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ produziu um material cinza-preto (K-bir/SG) que foi lavado e secado a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ durante a noite. K-OMS-2 foi obtida a partir do tratamento

termal de 2 g de K-bir-SG a 550 °C durante 2 h, baseando-se em informações da literatura. A amostra foi codificada como K-hol.

A caracterização dos produtos foi realizada por difração de raios X usando um difratômetro X'PERT PRO MPD, da PANalytical, com goniômetro PW3050/60 (Theta/Theta) e com tubo de raios X cerâmico de anodo de Cu ($K\alpha$ 1,56 Å), 2200 W, 60 kV. O detector utilizado foi RTMS, X'Celerator. O espectro de infravermelho (FTIR) foi obtido por pastilha prensada a vácuo contendo 0,200 g de KBr e 0,0013 g de amostra pulverizada e um espectrômetro de absorção molecular na região IV (Perkin Elmer) com transformada de Fourier. Para a obtenção da morfologia de K-OMS-2 (K-hollan), utilizou-se um microscópio da marca LEO-Zeiss, 430 Vp. A amostra foi preparada em lâmina orientada a 25 °C e metalizada com ouro.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Fig. 1 apresenta o difratograma de raios-X da amostra KBir/SG, no qual se observa a presença do material lamelar de óxido de Mn com sistema monoclinico, com grupo espacial C2/m (PDF 87-1497), bem comum a birnessita sintetizada. Também se observa um baixo grau de cristalinidade, apesar de a intensidade ser dependente do efeito de textura (orientação dos microcristalitos), a largura a meia altura dos picos a 7 e 3,5 Å, assim como a pouca definição das reflexões na faixa de 28-65° (2θ), revelam a baixa cristalinidade dos produto. Esta baixa cristalinidade segundo Post e Veblen (1990) está relacionada ao desordenamento estrutural e às posições que os cátions K^+ e as moléculas de água ocupam entre as camadas [7].

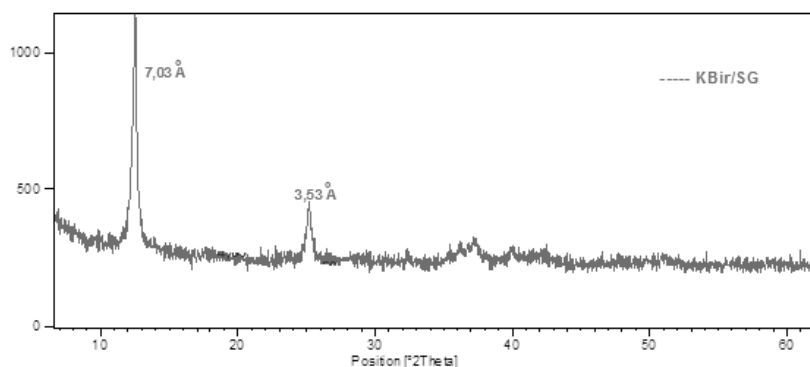


Fig. 1: Padrão de difração de raios-X de KBir/SG.

O produto obtido de tratamento termal de K-Bir/SG acima de 550 °C pode ser observado na Fig. 2. É possível verificar a transformação para a fase em túnel com estrutura hollandita (PDF 42-1348) a partir da presença dos picos mais intensos em torno de 6,9; 18,0; 25,0; 28,64 e 37 ° (2θ), que se referem aos planos (110), (200), (220), (310), (211). A fase obtida possui sistema tetragonal e grupo I2/m.

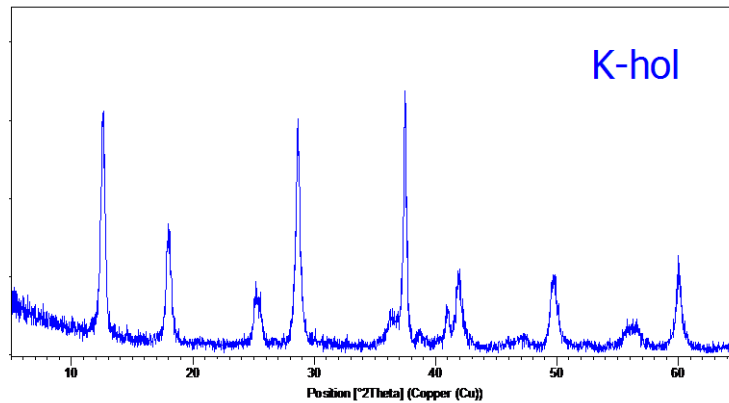


Fig. 2: Padrão de difração de raios-X de K-hol.

O espectro de infravermelho de K-hol é mostrado na Fig. 3. Bandas diagnósticas de K-OMS-2 podem ser identificadas em torno de 700, 525 e 470 cm^{-1} , que são referentes ao estiramento $\text{Mn}^{3+}\text{-O}$ e $\text{Mn}^{4+}\text{-O}$ na estrutura em túnel [8-10]. Tais bandas possuem uma pequena intensidade e definição indicando uma baixa organização das ligações Mn-O neste composto.

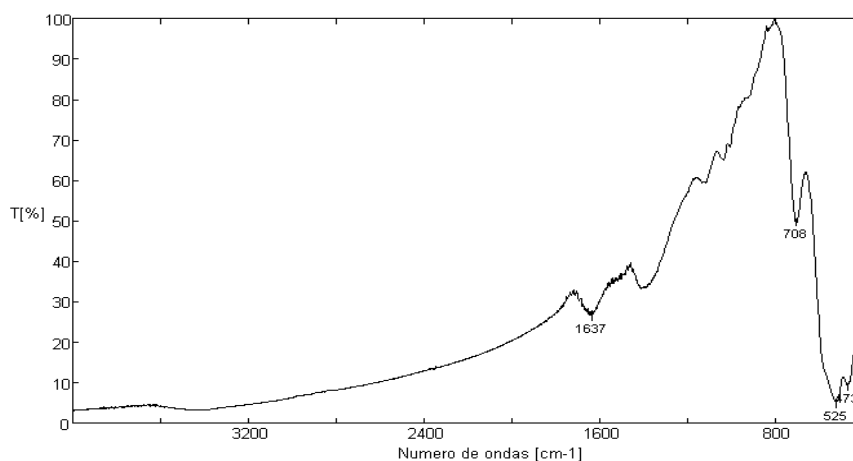


Fig. 3: Espectro de IV de K-hol.

A imagem obtida na micrografia eletrônica de varredura de K-hol revela que o método utilizado na obtenção de K-OMS-2 leva a formação de partículas com aglomerados de agulhas. Morfologia já descrita de K-OMS-2 obtida por outros métodos [11-12].

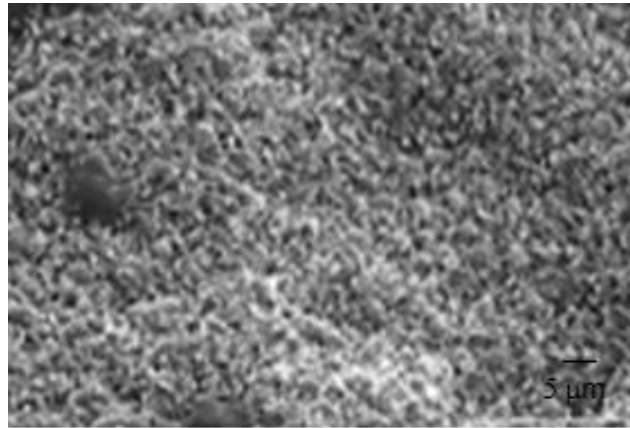


Fig. 4: Morfologia da amostra K-hol obtida por MEV.

CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir que peneira molecular de óxido de Mn com estrutura K-OMS-2 pode ser facilmente obtida por “tunelamento” de K-birnessita gerada a partir do método sol-gel.

REFERÊNCIAS

- [1] Post, J. E. 1999. Manganese oxide minerals: crystal structures and economic and environment significance. Proc. Natl. Acad. Sci., 96: 3447-3454.
- [2] Suib, S. L. Control of nanometer – scale tunnel sizes of porous manganese oxide octahedral molecular sieve nanomaterials. Adv. Mat., v. 17, p. 805-809, 2005.
- [3] DEGUZMAN, R. N. et al. Synthesis and characterization of octahedral molecular sieves (OMS – 2) having the hollandite structure. Chem. Mat., v.6, p.815 - 821, 1994.
- [4] FENG, Q.; KANO, H.; OOI K. Manganese Oxide Porous Crystals. J. Mater. Chem., v. 9, p. 319- 333, 1999.

- [5] FENG, Q.; YANAGISAWA, K.; YAMASAKI, K.; Hydrothermal Soft Chemical Process for Synthesis of Manganese Oxides with Tunnel Structures, *J. Porous Mat.*, v. 5, p. 153-161, 1999.
- [6] CHING, S. et al. Sol-gel synthesis of layered Birnessite type manganese oxides. *Inorg. Chem.*, v. 36, p. 883 - 890, 1997.
- [7] POST, J. E.; VEBLEN, D. R. Crystal structure of synthetic sodium, magnesium, and potassium birnessite using TEM and the Rietveld method. *Amer. Miner.*, v. 75, p. 477 – 489, 1990.
- [8] CAI, J. et al. Framework doping of iron in tunnel structure cryptomelane. *Chem. Mater.*, v. 13, p. 2413-2422, 2001.
- [9] LIU, J. Effects of alkali metal and ammonium cation templates on nanofibrous cryptomelane-type manganese oxide octahedral molecular sieves(OMS-2). *J. Phys. Chem. B*, v.107, p. 9185-9194, 2003.
- [10] LUO, J. et al. Total oxidation of volatile organic compounds with hydrophobic cryptomelane-type octahedral molecular sieves. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 35 - 36, p. 209-217, 2000.
- [11] CHING, S. et al. Nonaqueous Sol-gel syntheses of microporous manganese oxides. *Chem. Mat.*, v. 14, p. 1292-1299, 2002.
- [12] LIU, J. et al. Size control, metal substitution, and catalytic application of cryptomelane nanomaterials prepared using cross-linking reagents. *Chem. Mater.*, v.16, p. 276-285, 2004.