

Efecto de la temperatura en la evolución estructural de óxidos de manganeso laminares

Effect of the temperature in the structural evolution of layered manganese oxides

Jaramillo César A.¹; Taborda Gonzalo¹ y Giraldo Oscar H.^{II}

Resumen. Los óxidos de manganeso más conocidos son los laminares o filomanganatos, que están compuestos por láminas octaédricas interconectadas por las aristas; que generalmente contienen en su interior, cationes normalmente de metales alcalinos y alcalinotérreos, junto con moléculas de agua para compensar el exceso de carga negativa, producido por las láminas octaédricas de Mn. En este estudio se han utilizado técnicas como XRD, A.A., área superficial BET y TGA, para observar cuáles son las incidencias de la intercalación de Cu^{2+} , seguida por tratamiento térmico, en óxidos de manganeso laminares (OL-1) tipo birnesita, generados a partir de una reacción redox, entre el Mn^{2+} y el KMnO_4 , en medio básico. En este estudio se puede notar la gran influencia que tienen los cationes intercalados en la región interlaminar, ya que pueden conducir a la formación de diferentes estructuras, bajo tratamientos térmicos específicos, ayudando a perfilar la arquitectura molecular de los óxidos de manganeso.

Palabras clave: óxido de manganeso, intercambio catiónico, tratamiento térmico, láminas octaédricas.

Abstract. The most common manganese oxide is the laminar and the philomanagates, which are composed by octahedral layers linked by edges, that generally contain inside cations, normally alkaline metals and alkaline earth with water molecule compensate the negative charge excess produced for the octahedral layers of Mn. In this study have been used techniques like XRD, A.A., surface area BET and TGA to see what are the implications to enter Cu^{2+} between the layers followed by thermal

I Profesor Departamento de Química, Universidad de Caldas, Manizales, Colombia,

II Profesor, Departamento de Física y Química, Universidad Nacional de Colombia, Sede Manizales. e-mail: ohgiraldo@unal.edu.co

treatment in layered manganese oxides (OL-1) type birnessite, synthesized for a redox reaction, between Mn^{2+} and $KMnO_4$ in alkaline solution. In this study is notorious the big influence that have the interlayered cations into the layers as they can reach the formation of different structures, under specific thermal treatment, helping to the molecular architecture of a material, of the manganese oxide.

Key words: Manganese oxide, cationic exchange, thermal treatment, octahedral layers.

1. INTRODUCCIÓN

La birnesita posee características únicas, como superficie de carga y propiedades redox, las cuales hacen que este material sea altamente reactivo respecto al fenómeno de absorción e intercambio iónico (Qi Feng *et al.*, 1998). La birnesita es utilizada como material de partida para la generación de buseritas, por medio de intercambio con cationes divalentes, tales como Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} y Mn^{2+} , aunque se reporta que estos intercambios fueron menos estables que el generado por el intercambio con Mg^{2+} (Luo *et al.*, 1999). La principal diferencia entre la buserita y la birnesita es el número de capas de hidratación efectiva, ya que la primera fase tiene dos capas de hidratación y la segunda sólo una; esta característica es muy notable en los análisis por XRD, ya que la buserita presenta una distancia interlamina de 10 Å, en cambio la birnesita tiene una distancia de 7 Å. La fase buserita ha sido ampliamente estudiada debido a su transformación, bajo tratamiento hidrotérmico, a fases porosas tipo todorokita, que son catalíticamente activas (Zheng *et al.*, 1997, Stanton *et al.*, 1999). Sin embargo, las transformaciones únicamente bajo condiciones térmicas en buseritas, han sido poco estudiadas. En este trabajo se sintetizaron buseritas intercambiadas con el catión Cu^{2+} y se evaluaron los cambios a nivel estructural los que están sometidas dichas estructuras bajo tratamiento térmico.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Para la preparación de la buserita se utilizaron $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ 99% (Acros Organics-205665000), NaOH 99% (Merck-1.06498.1000), $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (Mallinckrodt-6066) y $KMnO_4$ 99% (Merck-1.05082.1000). Para el intercambio con cobre se utilizó $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 99% (Riedel-de Haen-1293). El agua destilada y desionizada (DDW) fue suministrada por el laboratorio de Química de la Universidad Nacional de Colombia, Sede Manizales.

a. Preparación de buserita: La síntesis de la fase buserita se desarrolló, siguiendo el protocolo descrito por Jian Luo y colaboradores (Luo *et al.*, 1999), en el cual una

solución de $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ se adicionan lentamente, bajo agitación vigorosa, a una solución de NaOH ; seguido a esto, una solución de KMnO_4 es adicionada lentamente al $\text{Mn}(\text{OH})_2$ bajo agitación, produciendo una suspensión de color café oscuro. La suspensión fue envejecida estáticamente a 40°C por 4 días. El producto bien cristalizado fue filtrado y lavado hasta que el pH de la solución filtrada estuvo por debajo de 9.5; cuando se terminó este procedimiento, se obtuvo la fase birnesita. El producto fue transferido a un beaker con 800 mL de DDW bajo agitación por 2 días, obteniendo en este punto de la síntesis la fase buserita. El producto fue filtrado y se bajó su pH con DDW hasta un valor de 9.5 nuevamente, y este material fue usado inmediatamente para el proceso de intercambio iónico (Tolentino *et al.*, 1999) con Cu^{2+} .

- b. Intercambio iónico de la buserita:** A 500 mL de una solución 0.1 M $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ se le adicionaron aproximadamente 20 gr. de buserita hidratada, dejándola bajo agitación por 24 horas a temperatura ambiente. El material fue filtrado, lavado y secado a temperatura ambiente.
- c. Calcinación de buserita-Cu:** La buserita de cobre se colocó en una cápsula de porcelana y se llevó a una mufla donde fue tratada a temperaturas de 100°C , 150°C , 200°C , 500°C y 620°C , por 6 horas en cada caso; terminado este proceso, se retiró y se dejó enfriar en un desecador por un tiempo aproximado de 1 hora. Para cada muestra tratada, se realizó el respectivo XRD.
- d. Caracterización de los materiales:** Los métodos utilizados para la caracterización de los materiales fueron: (1) difracción de rayos X (*XRD*) con un intervalo 2θ de 3 a 70° , a una velocidad de $5^\circ/\text{min}$ y un ancho de muestreo de 0.02° ; (2) espectrofotometría de absorción atómica (*A.A.*) en un equipo Perkin Elmer modelo 3110; (3) análisis termogravimétrico (*TGA*), se utilizó un equipo TA Instruments modelo TGA Q500 con un rango de calentamiento de temperatura ambiente hasta 800°C , y a una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$; (6) análisis del área superficial por el método BET por adsorción de N_2 líquido, evaluado en un equipo Micromeritics Modelo ASAP 2020, a partir de los datos de adsorción de N_2 a 77 K. Los materiales se desgasificaron a temperaturas que variaron entre 150 y 200°C , por un tiempo de 24 horas, hasta una presión residual de $5 \mu\text{mHg}$, en un rango de presión relativa de 0.06 a 0.35.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

- a. Patrones de XRD de buserita-Cu:** En la figura 1(a) se observa la buserita de cobre, en la cual su pico principal y de mayor intensidad se encuentra en $2\theta=9.12^\circ$ (9.67 Å) y un armónico en $2\theta=18.4^\circ$ (4.82 Å); además, se presenta un pico de poca intensidad en $2\theta=12.18^\circ$ (7.26 Å) el que es perteneciente a la fase birnesita (PDF 431456). Cuando el material se calienta a 100°C figura 1(b) se observa, que los picos característicos de la fase buserita disminuyeron considerablemente su intensidad; en cambio, los picos de la fase birnesita aumentaron de manera apreciable, siendo en este punto la fase principal. Este comportamiento es debido a la pérdida de agua interlaminar de la buserita, obteniéndose una conversión reversible hacia birnesita, lo que se observa claramente en el difractograma anterior.

El material calentado a 150°C, figura 1(c) no muestra diferencias significativas respecto al material calentado a 100°C, pero sí se observa que la buserita sigue disminuyendo la intensidad de sus picos, ya que continúa perdiendo agua, generándose birnesita más cristalina (Luo *et al.*, 1999). A 200°C la birnesita pierde cristalinidad, figura 1(d) debido a la degradación que sufre por el efecto de la temperatura y el cambio de fase consiguiente. Cuando el material es calcinado a 500°C se observa la aparición de una nueva fase, denominada Mn_5O_8 (Ferreira *et al.*, 2006, Ren *et al.*, 2008) (PDF 200718); esta fase no se ha estudiado en detalle y se conoce muy poco acerca de sus mecanismos de formación; se tienen reportes de que se forma en un rango de temperatura entre 400°C y 500°C, pero se encuentra mezclada con la fase bixbyita, lo cual hace difícil distinguirlas (Dimesso, 1999). En nuestro caso, esta fase se sintetizó a una temperatura de 500°C, obteniéndola como única fase en el material. El material calcinado a 620°C mostró un cambio de fase drástico, generando en forma pura la fase bixbyita; en este punto la fase Mn_5O_8 , debido al tratamiento térmico, sufre una reducción de los Mn^{4+} a Mn^{3+} , generando el Mn_2O_3 .

Con la evidencia encontrada a partir de los resultados de XRD, se puede afirmar que el tratamiento térmico es una herramienta eficaz para la generación de diferentes fases cristalográficas, de manera estable, y la adición del catión Cu^{2+} permite tener una especificidad alta en el método de síntesis, logrando de esta manera únicamente la fase bixbyita, con una cristalinidad muy aceptable.

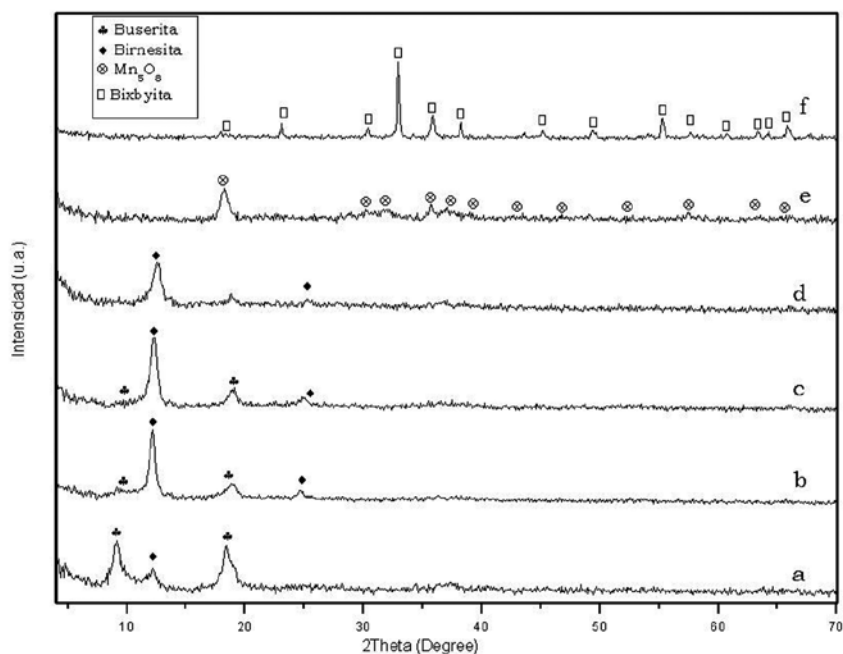


Figura 1. Patrones de difracción de la busserita de cobre y sus tratamientos térmicos: a) Temperatura ambiente, b) 100°C, c) 150°C, d) 200°C, e) 500°C, f) 620°C

- b. Área superficial y características del poro en busserita-Cu.** En la Tabla 1 se observa que el área superficial de la busserita de cobre calcinada disminuye 37% respecto a la busserita de cobre sin calcinar. Todos los materiales presentaron tamaño de poro en el rango de los mesoporos, siendo directamente proporcional al aumento de la temperatura; en contraste, el volumen de poro presenta un comportamiento inverso con la temperatura. El valor de área superficial, encontrado en este estudio, es muy similar al reportado por Dimesso y colaboradores 1999.

Este comportamiento se atribuye al tratamiento térmico al que fue sometido el material, ya que la estructura laminar colapsa sobre los cationes interlaminares de Cu^{2+} , generando una estructura tipo túnel 1x1, denominada bixbyita; esta estructura es muy compacta y no contiene aguas de hidratación, de tal manera que su área superficial se ve disminuida, como se evidencia en la tabla 1.

Tabla 1. Análisis de área superficial de los materiales intercalados con el ion Cu^{2+}

Muestra	Área superficial BET (m^2/g)	Volumen de poro (cm^3/g)	Tamaño de poro (Å)
Buserita-Cu	49.53	0.16	130.40
Buserita-Cu Calcinada	31.21	0.11	144.36

c. **Análisis Elemental de la buserita-Cu.** La característica principal de la birnesita es la presencia de Na^+ en su región interlamina, y la ausencia total del catión Cu^{2+} (Tabla 2). Después del intercambio, se observó una disminución de 100 órdenes de magnitud en la relación Na/Mn , y un aumento sustancial en la relación Cu/Mn ; esta relación se mantuvo después de someter el material a tratamiento térmico, lo que puede indicar que estos cationes quedaron inmovilizados en la región interlamina, y después del colapso de cierta parte de la estructura debido al tratamiento térmico, se mantuvieron allí, posiblemente, haciendo parte de la estructura. Gracias al estado de oxidación (3+) del Mn, la estructura laminar sufre distorsiones Jahn-Teller (Tolentino *et al.*, 1999) que favorecen la fácil acomodación de los cationes Cu^{2+} en los sitios de mayor distorsión, estabilizando la estructura y; además, aprovechando la relación carga/radio del Cu^{2+} para acoplar un mayor número de aguas de hidratación, de modo que las láminas se expandan y formen la buserita por generación de una doble capa efectiva de hidratación (Luo *et al.*, 1999; Feng *et al.*, 2007).

Tabla 2. Relaciones molares Na/Mn y Cu/Mn en la buserita-Cu

MATERIALES	Na/Mn	Cu/Mn
Buserita	0.15	0.0
Buserita-Cu	$3. \times 10^{-3}$	0.20
Buserita-Cu calcinada	$3. \times 10^{-3}$	0.20

d. **Análisis termogravimétrico (TGA y DTG) de la buserita-Cu.** En la figura 2 se observa, para el material sin calcinar, una disminución del 5% en peso a 97.3°C , la que puede deberse al agua fisisorbida; se presenta, además, una disminución de peso adicional del 4%, a una temperatura de 190°C , la cual puede ser agua de cristalización. Se observa otra pérdida de peso adicional, de aproximadamente 5%, a una temperatura de 430°C , que puede estar asociada al cambio de fase de buserita a Mn_5O_8 (Fritsch *et al.*, 1998; Pike *et al.*, 2007) causada por la pérdida de agua de cristalización, remoción de grupos hidroxilo (Liu *et al.*, 2005) y pérdida de oxígeno en el material. Finalmente, ocurre una pérdida de peso a 592°C , con un porcentaje adicional de 5%, atribuido al cambio de fase, generado por la

formación de bixbyita (Liu *et al.*, 2005; Feng *et al.*, 1998), producida por una reducción de los estados de oxidación del manganeso en el material y por pérdida de oxígeno; esto se deduce de la ecuación planteada por Ren *et al.*, 2008:

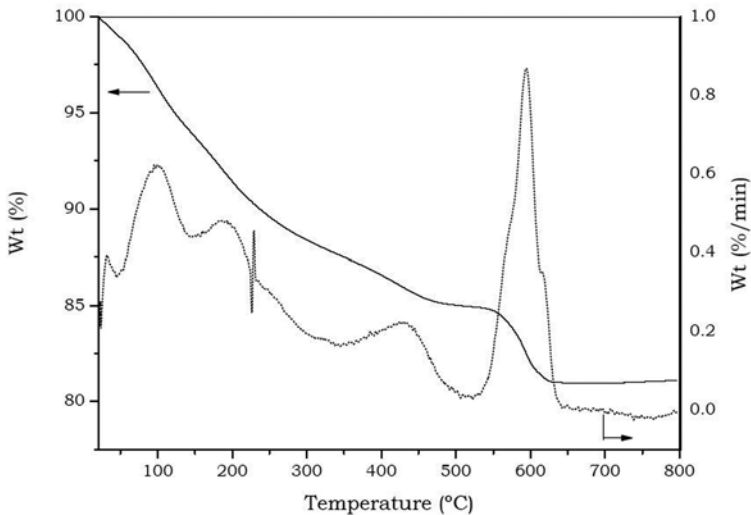


Figura 2. TGA y DTG de la buserita de cobre

En la figura 3, la fase Mn_5O_8 , generada por calcinación de buserita-Cu a 500°C, presenta una disminución del 1% hasta aproximadamente 250°C, lo que puede deberse a la pérdida de agua fisisorbida en la estructura Mn_5O_8 ; (Villegas *et al.*, 2005) y, además, se presenta otra pérdida de peso adicional del 4.5%, a una temperatura de 598°C, la cual se debe al cambio de fase de Mn_5O_8 a Mn_2O_3 en el material (Pike *et al.*, 2007; Villegas *et al.*, 2005) confirmando lo obtenido por XRD y el análisis térmico del precursor buserita-Cu.

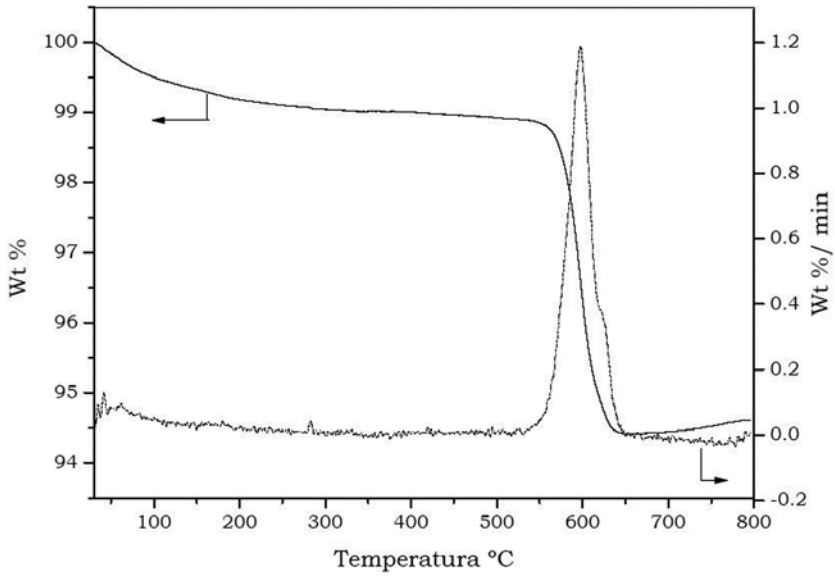


Figura 3. TGA y DTG de la buserita de cobre calcinada

Finalmente, las transformaciones de fase estudiadas se pueden esquematizar como se muestra en la figura 4.

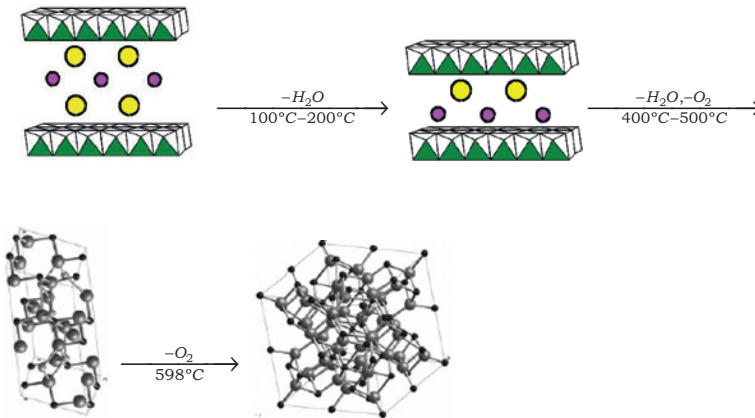


Figura 4. Transformaciones de fase por tratamiento térmico de buserita-Cu.

4. CONCLUSIONES


Se logró sintetizar de manera estable el precursor, que en este caso es la birnesita; además, se logró un intercambio catiónico muy significativo con el Cu^{2+} , pudiendo generar de esta manera la fase buserita-Cu, la cual sufrió diferentes transformaciones debido a las variaciones de temperatura. El tratamiento térmico a 500°C generó el Mn_5O_8 como única fase, siendo un material intermedio entre la birnesita de cobre y la bixbyita. El tratamiento térmico a diferentes temperaturas genera cambios significativos en la estructura cristalográfica del material, induciendo la formación de nuevas fases.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a COLCIENCIAS, bajo el marco del programa de *Jóvenes Investigadores*, y a la Vicerrectoría de Investigaciones y Postgrados de la Universidad de Caldas por el soporte económico; a C. A. Jaramillo. Los autores también agradecen a la Dirección de Investigaciones de la Universidad Nacional de Colombia, sede Manizales (DIMA) por el apoyo a la investigación, y al Laboratorio de Magnetismo y Materiales Avanzados de la Universidad Nacional de Colombia, sede Manizales, por las medidas de TGA.

BIBLIOGRAFÍA

- Qi Feng, H.K.a.K.O. 1998. *Manganese oxides porouscrystals*. Journal of materials Chemistry, 9: p. 319-333.
- Jian Luo, Q.Z., Aimin Huang, Oscar Giraldo, and Steven L. Suib. 1999. *Double-Aging Method for Preparation of Stabilized Na-Buserite and Transformations to Todorokites Incorporated with Various Metals*. Inorg. Chem., 38: p. 6106-6113.
- Zheng-Rong Tian, Y.-G.Y., and Steven L. Suib, C. L. O'Young. 1997. *Effect of Mg^{2+} Ions on the Formation of Todorokite Type Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieves*. Chem. Mater, 9: p. 1126-1133.
- Fakhreia A. Al-Sagheer a, M.I.Z. 2004. *Synthesis and surface characterization of todorokite-type microporous manganese oxides: implications for shape-selective oxidation catalysts*. Microporous and Mesoporous Materials 67: p. 43-52.
- Eleane Nicolas-Tolentino, Z.-R.T., Hua Zhou, Guanguang Xia and Steven L. Suib. 1999. *Effects of Cu^{2+} Ions On the structure and reactivity of todorokite- and cryptomelane-type Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieves* Chem. Mater., 11: p. 1733-1741.
- Yuan-Gen Yin, W.-Q.X., Yan-Fei Shen, and Steven, L. Suib. 1994. *Studies of Oxygen Species*

- in Synthetic Todorokite-like Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieves*. Chem. Mater., 6: p. 1803-1808.
- Stanton Ching, K.S.K., Steven L. Suib. 1999. *A new synthetic route to todorokite-type manganese oxides*. Inorganica Chimica Acta, 294: p. 123–132.
- Odair P. Ferreira, L.O., Ricardo Romano, and Oswaldo L. Alves. 2006. *One-Dimensional Nanostructures from Layered Manganese Oxide*. Crystal Growth & Design, 6: p. 601-606.
- L. Dimesso, L.H., H. Hahn. 1999. *Synthesis of nanocrystalline Mn-oxides by gas condensation*. Solid State Ionics, 123: p. 39–46.
- Tie-Zhen Ren, Z.-Y.Y., Weikang Hu, Xiaodong Zou. 2008. *Single crystal manganese oxide hexagonal plates with regulated mesoporous structures*. Microporous and Mesoporous Materials 112: p. 467-473.
- xiong Han Feng, L.M.Z., Wen Feng Tan, Fan Liu, Ji Zhen. 2007. He, *Adsorption and redox reactions of heavy metals on synthesized Mn oxide minerals*. Environmental Pollution, 147: p. 366-373.
- S. Fritsch, J.S., A. Rousset, and G.U. Kulkarni, *low-temperature oxidation of Mn₃O₄ hausmannite*. Materials Research Bulletin, 1998. 33: p. 1185–1194.
- Jenna Pike, J.H., Lihua Zhang, and Siu-Wai Chan. 2007. *Synthesis and Redox Behavior of Nanocrystalline Hausmannite (Mn₃O₄)*. Chem. Mater., 19: p. 5609-5616.
- B. Liu, P.S.T., R. P. Williams and S. W. Donne. 2005. *Thermal characterization of chemically reduced electrolytic manganese dioxide*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 80: p. 625-629.
- QI FENG, K.Y.A.N.Y., *Hydrothermal Soft Chemical Process for Synthesis of Manganese Oxides with Tunnel Structures*. Journal of Porous Materials, 1998. 5: p. 153-161.
- Josanlet C. Villegas, L.J.G., Sinue Gomez, Jason P. Durand, and Steven L. Suib. 2005. *Particle Size Control of Cryptomelane Nanomaterials by Use of H₂O₂ in Acidic Conditions*. Chem. Mater., 17: p. 1910-1918 

Referencia	Fecha de recepción	Fecha de aprobación
Jaramillo P. César A. ; Taborda O. Gonzalo y Giraldo O. Óscar H. Efecto de la temperatura en la evolución estructural de óxidos de manganeso laminares. Revista Tumbaga (2011), 6, 43-52	Día/mes/año 11/08/2011	Día/mes/año 18/08/2011