

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA -UNESP
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

ROUMANOS GEORGES DIB NETO

COMPORTAMENTO ESTRUTURAL E ELETROQUÍMICO DO MnO SINTETIZADO PELO
MÉTODO HIDROTHERMAL ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS

Presidente Prudente – São Paulo

2022

COMPORTAMENTO ESTRUTURAL E ELETROQUÍMICO DO MnO SINTETIZADO PELO
MÉTODO HIDROTHERMAL ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS

Tese apresentada à Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, para obtenção do Título de Doutor em Ciências e Tecnologia dos Materiais na linha de pesquisa Materiais Poliméricos, Cerâmicos, Híbridos, e Nano Estruturais. (Área de Conhecimento: Ciência de Materiais).

Orientador: Prof. Dr. Silvio Rainho Teixeira

2022

Ficha Catalográfica

Dib Neto, Roumanos Georges.

COMPORTAMENTO ESTRUTURAL E ELETROQUÍMICO DO
MnO SINTETIZADO PELO MÉTODO HIDROTHERMAL ASSISTIDO
POR MICRO-ONDAS, 2022

292 f. : il.

Orientador: Silvio Rainho Teixeira

Tese (Doutorado)-Universidade Estadual
Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2022

FOLHA DE APROVAÇÃO



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Bauru



ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE ROUMANOS GEORGES DIB NETO, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 27 dias do mês de maio do ano de 2022, às 13:30 horas, por meio de Videoconferência, realizou-se a defesa de TESE DE DOUTORADO de ROUMANOS GEORGES DIB NETO, intitulada **COMPORTAMENTO ESTRUTURAL E ELETROQUÍMICO DO MnO SINTETIZADO PELO MÉTODO**

HIDROTHERMAL ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS. A Comissão Examinadora foi constituída pelos seguintes membros: Prof. Dr. SILVIO RAINHO TEIXEIRA (Orientador(a) - Participação Virtual) do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente UNESP, Prof. Dr. FENELON MARTINHO LIMA PONTES (Participação Virtual) do(a) Departamento de Química / Faculdade de Ciências UNESP Bauru, Prof. Dr. GLEISON ANTONIO CASAGRANDE (Participação Virtual) do(a) INSTITUTO DE QUÍMICA / UNIVERSIDADE FEDERAL DO MATO GROSSO DO SUL - UFMS, Prof. Dr. KEURISON FIGUEREDO MAGALHÃES (Participação Virtual) do(a) Departamento de Química / Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, Prof. Dr. VICTOR CIRO SOLANO REYNOSO (Participação Virtual) do(a) Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira - UNESP. Após a exposição pelo doutorando e arguição pelos membros da Comissão Examinadora que participaram do ato, de forma presencial e/ou virtual, o discente recebeu o conceito final APROVADO. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelo(a) Presidente(a) da Comissão Examinadora.


Prof. Dr. SILVIO RAINHO TEIXEIRA

Dedicatória

Dedico este trabalho ao meu pai, Simon Roumanos Dib, que mesmo na sua ausência me deixou grandes ensinamentos através dos seus amigos. Dedico também aos meus avôs, Elzir Cappi, que me ensinou que nesta vida só levamos o nosso conhecimento, e Roumanos Georges Dib, que me ensinou que “a vida é dura com quem é mole”, e ao meu bisavô Antenor Nesta Cappi, que me inspirou com suas “engenhocas”.

“Um trabalho te dá um propósito e um significado. A vida é vazia sem ambos.”

(Stephen Hawking)

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus pela oportunidade de concluir mais uma etapa na minha caminhada de vida e profissional.

Agradeço aos meus orientadores pelas oportunidades de crescimento e superação de desafios, sobretudo ao apoio do meu orientador Silvio Rainho Teixeira que me acolheu e recebeu com carinho e boa vontade.

Agradeço aos meus pais, em especial à minha mãe e ao meu padrasto Gilson que olharam por mim junto de meu pai, Simon Roumanos Dib, no céu.

Agradeço a minha vó Ivete por ter cuidado de mim com muito amor, carinho, oração e Guiné.

Agradeço minha tia Mariana pelo amor, amizade, torcida e pelas esfihas gostosas.

Agradeço minha tia Jamille e meus primos, Camila, Rodrigo e Igor, por me acolherem em Campo Grande com carinho e amizade.

Agradeço a minha linda companheira Isabella que está ao meu lado e não me deixa cair.

Agradeço ao grupo de pesquisa LaMaC/LCGRS pelas parcerias e contribuições.

Agradeço ao meu “companheiro de sala”, Wagner, pelas contribuições e pela amizade neste tempo.

Agradeço a professora Agda pelo acolhimento e carinho com que fui recepcionado.

Agradeço aos laboratórios: Laboratório de Materiais Nanoestruturados para Análises Ambientais e Biológicas e Laboratório de Catálise Organometálica e Materiais (LaCOM) pelas contribuições das análises Raman e FTIR.

Agradeço o companheiro de jornada, Wagner Costa Macedo, que me ajudou a deixar meu trabalho melhor.

“Um trabalho te dá um propósito e um significado. A vida é vazia sem ambos.”

RESUMO

Este trabalho objetiva síntese de óxido de manganês através do método hidrotermal assistido por micro-ondas (HAM), seguida de tratamentos térmicos específicos. O material foi analisado termicamente a fim de visualizar as reações ocorridas durante o tratamento térmico e determinar as temperaturas da reação. As amostras obtidas foram tratadas termicamente, em temperaturas pré-definidas, e analisadas por difratometria de raios X, espectroscopia micro-Raman, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, voltametria cíclica e microscopia eletrônica da varredura. A derivada da curva da calorimetria mostrou que ocorrem reações em seis temperaturas diferentes, em torno de 160, 480, 715, 870, 920 e 1150 °C. Os difratogramas permitiram identificar quatro fases distintas: hausmanita ($\text{MnO.Mn}_2\text{O}_3/\text{Mn}_3\text{O}_4$), $\text{Na}_2\text{Mn}_5\text{O}_{10}$, $\text{Na}_4\text{Mn}_9\text{O}_{18}$ e Mn_5O_8 , dependentes do tratamento térmico. A fase hausmanita está presente em todas as amostras, enquanto que, a fase Mn_5O_8 é identificada na amostra tratada a 480 °C, a fase $\text{Na}_2\text{Mn}_5\text{O}_{10}$ é identificada na amostra tratada a 715 °C e a fase $\text{Na}_4\text{Mn}_9\text{O}_{18}$ nas amostras tratadas a 870 e 920 °C, todas com tamanhos médios de cristalitos em torno de 50 nm. As medidas ciclos voltamétricas avaliaram a capacidade capacitiva dos óxidos de MnO obtidos em diferentes temperaturas e provaram a capacidade de armazenamento de carga em meio ácido para os óxidos obtidos pelo método HAM em eletrodo de pasta de carbono.

Palavras-chave: Hidrotermal, óxido de manganês, hausmanita, nanopartículas.

ABSTRACT

This work aims to synthesize manganese oxides using the microwave-assisted hydrothermal method followed by specific heat treatments. The material was thermally analyzed in order to visualize the reactions that occurred during the heat treatment and to determine the reaction temperatures. The samples obtained were heat treated, at pre-defined temperatures, and analyzed by X-ray diffraction, micro-Raman spectroscopy, infrared absorption spectroscopy, cyclic voltammetry and scanning electron microscopy. The derivative of the calorimetry curve showed that reactions occur at six different temperatures, around 160, 480, 715, 870, 920 and 1150 °C. The diffractograms allowed to identify four distinct phases: hausmanite ($\text{MnO} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3 / \text{Mn}_3\text{O}_4$), $\text{Na}_2\text{Mn}_5\text{O}_{10}$, $\text{Na}_4\text{Mn}_9\text{O}_{18}$ and Mn_5O_8 . Depending on the heat treatment. The hausmanite phase is present in all samples, while the Mn_5O_8 phase is identified in the sample treated at 480 °C, the $\text{Na}_2\text{Mn}_5\text{O}_{10}$ phase is identified in the sample treated at 715 °C and the $\text{Na}_4\text{Mn}_9\text{O}_{18}$ phase in the samples treated at 870 and 920 °C, all with average crystallite sizes around 50 nm. The cyclic voltammetric measurements evaluated the capacitive capacity of the MnO oxides obtained at different temperatures and proved the charge storage capacity in acidic medium for the oxides obtained by the meth HAM in a carbon paste electrode.

Keywords: Hydrothermal, manganese oxide, hausmanite, nanoparticles.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura genérica da hausmanita (Mn_3O_4) (NARAYANI, 2019).	2
Figura 2: Estruturas com diferentes graus de ordenação espacial. Ordem crescente de simetria: MnO, bixbyita e espinélio (adaptado de YE, 2018).....	3
Figura 3: Algumas das polimorfias do MnO_2 (adaptado de CANEPA, 2017).	4
Figura 4: Espectro eletromagnético e a localização dos raios X e raios γ em relação às outras radiações. Na figura, f = frequência; λ = comprimento de onda. Fonte: Google imagens.	12
Figura 5: Foto da autoclave instalada no forno micro-ondas 2,45 GHz, potencial fixo de 1,0 kW e controle de temperatura.....	16
Figura 6: Análise térmica da amostra de MnO sintetizada via HAM. Os eixos para mudança de massa e para derivada de fluxo de calor derivado são indicados. As temperaturas destacadas são aquelas em que a amostra de MnO foi posteriormente tratada termicamente.....	24
Figura 7: Difratoograma de raios X para a amostra de MnO sintetizada via HAM em temperatura ambiente. Atribuições: $\blacklozenge$ = tetragonal Mn_3O_4 (JCPDS 89-4837) e $\bigcirc$ = tetragonal α - MnO_2 (JCPDS 72-1982).....	26
Figura 8: Difratoogramas de raios X das amostras (a) MnO, (b) MnO 160 °C, (c) MnO 480 °C, (d) MnO 715 °C, (e) MnO 870 °C, (f) MnO 920 °C e (g) MnO 1150 °C. Atribuições: $\blacklozenge$ = Mn_3O_4 tetragonal (JCPDS 89-4837), $\bigcirc$ = α - MnO_2 tetragonal (JCPDS 72-1982), $\blacklozenge$ = Mn_5O_8 monoclínico (JCPDS 39-1218), * = $\text{Na}_2\text{Mn}_5\text{O}_{10}$ monoclínico (JCPDS 27-749) e $\bullet$ = $\text{Na}_4\text{Mn}_9\text{O}_{18}$ ortorrômbico (JCPDS 27-750).....	29
Figura 9: Imagens MEV de MnO. A sequência apresenta diferentes magnificações (a) 500, (b)1k, (c) 5k e (d) 10k.....	31
Figura 10: Imagens MEV de MnO em 160 °C. A sequência apresenta diferentes magnificações de (a) 500, (b)1k, (c) 5k e (d) 10k.	32
Figura 11: Imagens MEV de MnO em 480 °C. A sequência apresenta diferentes magnificações de (a) 500, (b)1k, (c) 5k e (d) 10k.	33
Figura 12: Imagens MEV de MnO em 715 °C. A sequência apresenta diferentes magnificações de (a) 500, (b)1k, (c) 5k e (d) 10k.	34
Figura 13: Imagens MEV de MnO em 870 °C. A sequência apresenta diferentes magnificações de (a) 500, (b)1k, (c) 5k e (d) 10k.	35
Figura 14: Imagens MEV de MnO em 920 °C. A sequência apresenta diferentes magnificações de (a) 500, (b)1k, (c) 5k e (d) 10k.	36

Figura 15: Imagens MEV de MnO em 1145 °C. A sequência apresenta diferentes magnificações de (a) 500, (b) 1k, (c) 5k e (d) 10k.	37
Figura 16: Espectro de FTIR do MnO, para as amostras, MnO 160 °C, MnO 480 °C, MnO 715 °C, MnO 870 °C, MnO 920 °C e MnO 1150 °C.....	44
Figura 17: Espalhamento Raman das amostras de MnO, MnO 160 °C, MnO 480 °C, MnO 715 °C, MnO 870 °C, MnO 920 °C e MnO 1150 °C. (a) 300-1200 cm^{-1} , (b) 300-5000 cm^{-1} (c) ampliação em 4300-5000 cm^{-1}	46
Figura 18: Difrátogramas de raio X com o refinamento da estrutura das amostras (a) MnO, (b) MnO 160 °C, (c) MnO 480 °C and (d) MnO 715 °C.....	47
Figura 19: Difrátogramas de raio X com o refinamento da estrutura das amostras (a) MnO 870 °C, (b) MnO 920 °C and (c) MnO 1150 °C.....	48
Figura 20: MEV das amostras (a) MnO, (b) MnO 160 °C, (c) MnO 480 °C, (d) MnO 715 °C, (e) MnO 870 °C, (f) MnO 920 °C e (g) MnO 1150 °C.	52
Figura 21: Voltamogramas cíclicos para o eletrodo branco e para os eletrodos contendo diferentes eletrodos MnO sintetizados em diferentes temperaturas obtidos em solução de HCl 0,1 mol L^{-1} (com atmosfera saturada com N_2) na faixa de potencial entre -0,25 e 1,2 V, v: 50 mV s^{-1} . Varreduras iniciadas em -0,25 V.	54
Figura 22: Voltamogramas cíclicos para o eletrodo MnO sem tratamento térmico obtidos em solução de HCl 0,1 mol L^{-1} (com atmosfera saturada com N_2) na faixa de potencial entre -0,25 e 1,2 V, v: 100 mV s^{-1} . Varreduras iniciadas em -0,25 V. (a) 50 ciclos contínuos e (b) primeiro ciclo e 50 ° ciclo.	55
Figura 23: Voltamogramas cíclicos para o eletrodo contendo a MnO 60° C obtidos em solução de HCl 0,1 mol L^{-1} (com atmosfera saturada com N_2) na faixa de potencial entre -0,25 e 1,2 V, v: 100 mV s^{-1} . Varreduras iniciadas em -0,25 V. (a) 50 ciclos contínuos e (b) primeiro ciclo e 50 ° ciclo.	55
Figura 24: Voltamogramas cíclicos para o eletrodo MnO em 160° C em solução de HCl 0,1 mol L^{-1} (com atmosfera saturada com N_2) na faixa de potencial entre -0,25 e 1,2 V, v: 100 mV s^{-1} . Varreduras iniciadas em -0,25 V. (a) 50 ciclos contínuos e (b) primeiro ciclo e 50 ° ciclo.....	56
Figura 25: Voltamogramas cíclicos para o eletrodo MnO em 480° C obtidos em solução de HCl 0,1 mol L^{-1} (com atmosfera saturada com N_2) na faixa de potencial entre -0,25 e 1,2 V, v: 100 mV s^{-1} . Varreduras iniciadas em -0,25 V. (a) 50 ciclos contínuos e (b) primeiro ciclo e 50 ° ciclo.....	56
Figura 26: Voltamogramas cíclicos para o eletrodo MnO em 715° C obtidos em solução de HCl 0,1 mol L^{-1} (com atmosfera saturada com N_2) na faixa de potencial entre -0,25 e 1,2 V, v: 100 mV s^{-1} . Varreduras iniciadas em -0,25 V. (a) 50 ciclos contínuos e (b) primeiro ciclo e 50 ° ciclo.....	57

- Figura 27:** Voltamogramas cíclicos para o eletrodo contendo a MnO em 920° C obtidos em solução de HCl 0,1 mol L⁻¹ (com atmosfera saturada com N₂) na faixa de potencial entre -0.25 e 1,2 V, v: 100 mV s⁻¹. Varreduras iniciadas em -0,25 V. (a) 50 ciclos contínuos e (b) primeiro ciclo e 50 ° ciclo. 57
- Figura 28:** Voltamogramas cíclicos para o eletrodo MnO em 1150° C obtidos em solução de HCl 0,1 mol L⁻¹ (com atmosfera saturada com N₂) na faixa de potencial entre -0.25 e 1,2 V, v: 100 mV s⁻¹. Varreduras iniciadas em -0,25 V. (a) 50 ciclos contínuos e (b) primeiro ciclo e 50 ° ciclo..... 58
- Figura 29:** (a-g) Voltamogramas cíclicos para os eletrodos contendo as Amostras de 1 a 7 obtidos em solução de HCl 0,1 mol L⁻¹ (com atmosfera saturada com N₂) na faixa de potencial entre -0.25 e 1,2 V, sob diferentes velocidades de varredura. Varreduras iniciadas em -0,25 V. (h) Correlação da média aritmética da densidade de corrente anódica e catódica (obtidas em 0,6 V) com a velocidade de varredura. 60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Fenômenos térmicos para a amostra de MnO no intervalo de temperatura 30 – 1200 °C.....	24
Tabela 2: Mapeamento elementar das amostras de MnO para distribuição de O, Mn e Na. A razão de O/Mn determinada por EDS.	38
Tabela 3: Análise elementar por XRF de amostras de MnO, MnO 160 °C, MnO 480 °C, MnO 715 °C, MnO 870 °C, MnO 920 °C e MnO 1150 °C.	41
Tabela 4: Tamanhos médios de cristalitos das amostras de MnO, MnO 160 °C, MnO 480 °C, MnO 715 °C, MnO 870 °C, MnO 920 °C e MnO 1150 °C e suas respectivas réplicas.	42
Tabela 5: Porcentagens de fase, parâmetros de rede e parâmetros de convergência das amostras de MnO, MnO 160 °C, MnO 480 °C, MnO 715 °C, MnO 870 °C, MnO 920 °C e MnO 1150 °C.	48
Tabela 6: Energia band gap para as amostras MnO, MnO 160 °C, MnO 480 °C, MnO 715 °C, MnO 870 °C, MnO 920 °C e MnO 1150 °C.	50

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

Mn	Manganês
O	Oxigênio
Ba	Bário
K	Potássio
Pb	Chumbo
Na	Sódio
VE	Veículos Elétricos
VEH	Veículos Elétricos Híbridos
HAM	Método Hidrotermal Assistido por Micro-ondas
mL	Mililitro
M	Mol
H	Hidrogênio
GHz	Giga Hertz
kW	Kilo Watt
°C	Grau Célsius
min	Minuto
bar	Unidade de pressão
kV	Kilo Volts
mA	Miliampére
TG	Termogravimetria
CED	Calorimetria Exploratória Diferencial
DRX	Difratometria de Raios X
Å	Ampére
Cu	Cobre
λ	Comprimento de onda
cm	Centímetro
μm^2	Micrômetro quadrado
nm	Nanômetro
m/m	Massa por massa

mol L⁻¹	Mol por litro
mV/s⁻¹	Micro Volts por segundo
FTIR	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho
MEV	Microscopia Eletrônica da Varredura
xK	1000 vezes

Sumário

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	2
2.1 Hausmanita	2
2.2 Capacitores a base de óxidos de manganês	5
2.3 Eletrólitos de suporte	8
2.4 Métodos de síntese de óxidos de manganês	10
3.1 Objetivos específicos	14
4. MATERIAIS E MÉTODOS	15
4.1 Síntese pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas (HAM)	15
3.3 Difratomia de Raios X	17
3.6 Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por energia dispersiva (MEV-EDS)18	
3.7 Espectroscopia ultravioleta visível (UV-Vis)	19
3.6 Espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX)	19
3.7 Voltametria cíclica (VC)	20
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	22
4.2 Identificação das fases por difratometria de raio X (DRX)	25
4.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	30
4.4 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)	43
4.5 Espectroscopia Raman	45
4.7 Caracterização eletroquímica por voltametria cíclica (VC)	52
5. CONCLUSÃO	63
6. BIBLIOGRAFIA	64
Apêndice A – Difometria de Raio X	84
Apêndice B – Espectroscopia de Infravermelho	89
Apêndice C – UV Vis	90

1. INTRODUÇÃO

Por possuírem propriedades elétricas, magnéticas, de adsorção e catalíticas peculiares, além de apresentarem alta energia superficial e reatividade devido às altas áreas superficiais, grande parte dos nanomateriais têm sido amplamente estudados nas últimas décadas. Dentre estes materiais, os nanomateriais provenientes do óxido de manganês apresentam notável importância devido às suas estruturas em formas de túneis, e de seus variados estados de oxidação, que lhes conferem possibilidades de aplicações como na melhoria de armazenamento de energia de baterias, na complementação de células a combustível e no desenvolvimento de supercapacitores (MANIGANDAN, 2015; LIU, 2012; SARAC, 2015; ROBINSON, 2013; WANG, 2012).

Alguns óxidos de manganês apresentam estruturas porosas, com diferentes diâmetros, que estão associadas às diferentes fases deste óxido. Estas estruturas de túneis (constituídas de microporosos e mesoporosos) podem ser obtidas no processo de síntese, seguido (ou não) de tratamentos térmicos. A classificação de acordo com o diâmetro dos poros é geralmente atribuída à IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), na qual os poros que não excedem 2 nm são denominados microporos, os que estão entre 2 e 50 nm, mesoporos e os acima de 50 nm, macroporos e materiais macroporosos com tamanho de poro de 50 a 1.000 nm. (IUPAC, 1994).

Uma das aplicações industriais mais importantes dos óxidos de manganês é a catálise de oxidação. Os óxidos de manganês em combinação com outros elementos de metais de transição servem como catalisadores termicamente estáveis altamente ativos para a oxidação de uma variedade de compostos orgânicos voláteis. Estes catalisadores podem operar a temperaturas significativamente menores que catalisadores comparáveis baseados em metais nobres (BROCK, 1998).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Hausmanita

Óxidos de manganês ocorrem naturalmente como minerais em pelo menos 30 estruturas cristalinas diferentes, proporcionando um sistema de teste para explorar o significado das posições atômicas na eficiência catalítica da oxidação da água, por exemplo (ROBINSON, 2013). Além disso, estes óxidos se formam em diferentes estruturas como a espinélio (spinel – **Figura 1**), em camadas e em túneis unidimensionais, tendo como exemplos a hausmanita, a birnessita e a holandita (**Figura 3**), respectivamente (MARTINEZ, 2009).

A hausmanita Mn_3O_4 ($\text{Mn}^{2+}(\text{Mn}^{3+})_2\text{O}_4$), entre todos os óxidos de manganês, é a fase mais estável. A estrutura do tipo espinélio, é um óxido misto contendo manganês (Mn) com os estados de oxidação +2 e +3. Ela chama a atenção devido seu comportamento oxidante (NARAYANI, 2019). Sua estrutura genérica pode ser observada na **Figura 1**.

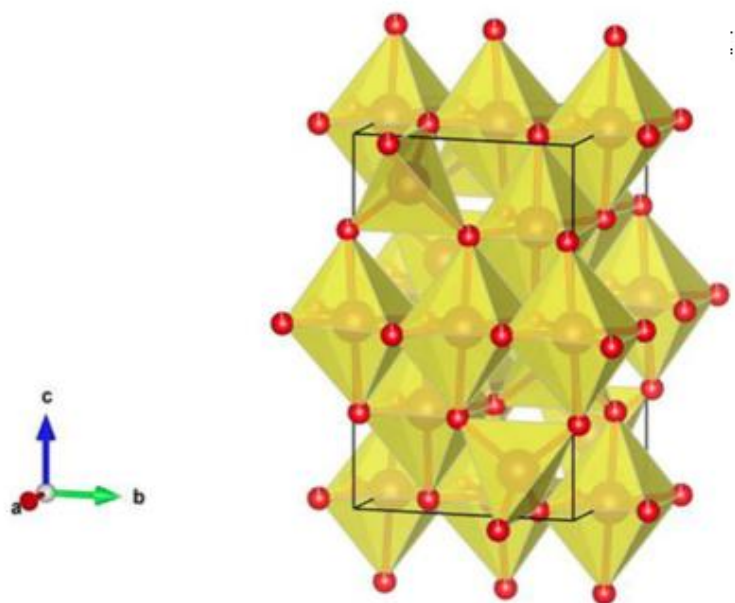


Figura 1: Estrutura genérica da hausmanita (Mn_3O_4) (NARAYANI, 2019).

A fase da hausmanita Mn_3O_4 ($\text{Mn}^{2+}(\text{Mn}^{3+})_2\text{O}_4$) possui uma estrutura do tipo espinélio em que os íons Mn^{2+} ocupam os espaços tetraédricos e os íons Mn^{3+} ocupam os octaédricos. Outra importante fase dos óxidos de manganês, a $\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$, é chamada bixbyita em que os íons Mn^{3+} estão coordenados em octaedro e os íons O^{2-} possuem 4 Mn adjacentes (YE, 2018). Ela apresenta um nível ordenação espacial intermediário entre as fases do MnO (alta simetria) e do espinélio (baixa simetria), como apontado na **Figura 2**, além de apresentar características de adsorção não apresentadas por outros óxidos de manganês. Alguns micro-organismos encontrados e solos específicos, como o *Bacillus* CUA, são capazes de produzir Mn_2O_3 com estrutura bixbyita que, por sua vez, auxilia estes organismos no mecanismo de adsorção do Cu^{2+} , utilizado em processos vitais (ZHANG, 2015).

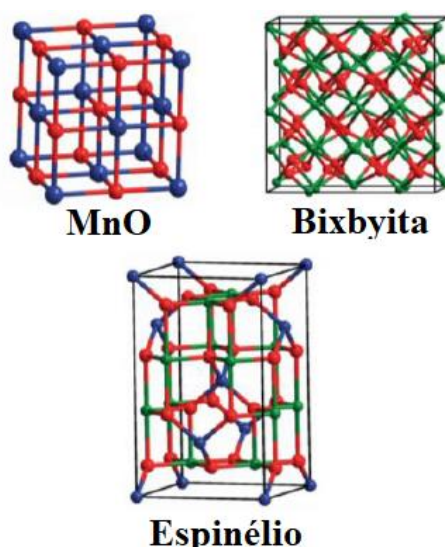


Figura 2: Estruturas com diferentes graus de ordenação espacial. Ordem crescente de simetria: MnO, bixbyita e espinélio (adaptado de YE, 2018).

Diferentemente das estruturas já apresentadas, a birnessita é um mineral comumente encontrado em solos e depósitos de minério. Sua estrutura em camadas bidimensionais consiste de octaedros de MnO_6 e a região entre as camadas é normalmente ocupada por moléculas de água (MARTINEZ, 2009). Sua configuração estrutural pode ser observada na **Figura 3**.

O dióxido de Manganês (MnO_2) é polimorfo e possui muitas estruturas cristalinas como α -, β -, γ -, δ -, λ - R-MnO_2 . As estruturas de túneis podem ser diferenciadas pelos tamanhos destes

túneis e também pelo número de subunidades octaédricas (YE, 2018). O grupo das hollanditas, por exemplo, consistem em clusters MnO_6 octaédricos em cadeias duplas, como também apresentado na **Figura 3**. Estas cadeias são ligadas por canais compartilhados ocupados, geralmente, pelos átomos Ba, K, Pb ou Na, coordenados com os oxigênios das cadeias. Elas podem ter simetria tetragonal ou monoclínica. Semelhante ao grupo das hollanditas, temos o grupo das romanechitas, as quais também são formadas por clusters MnO_6 octaédricos em cadeias. Uma das diferenças que podemos apontar em relação às hollanditas é a presença de cadeias triplas, que apresentam célula unitária de simetria monoclínica (POTTER, 1979).

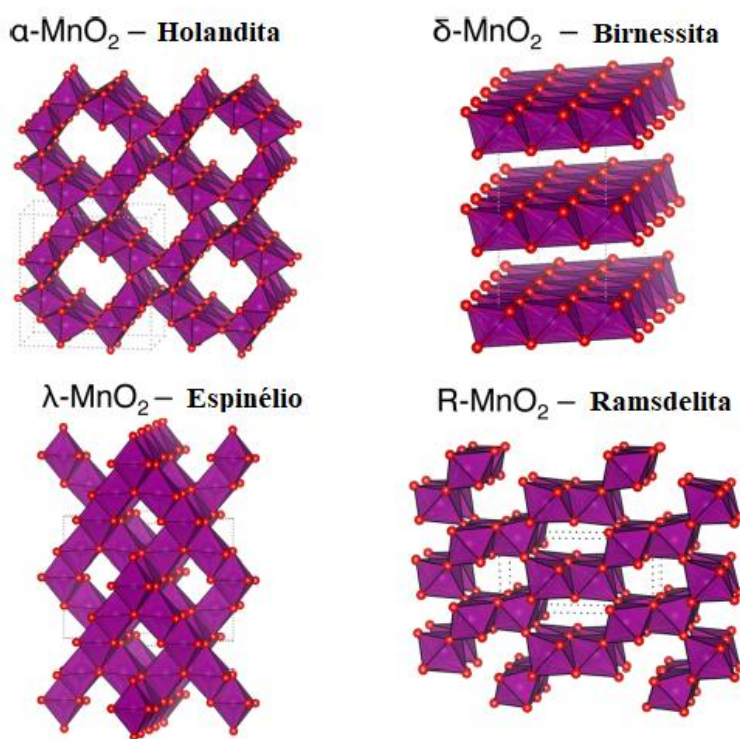


Figura 3: Algumas das polimorfias do MnO_2 (adaptado de CANEPA, 2017).

O Mn_3O_4 nanoestruturado é um forte candidato para obtenção de capacitores eletroquímicos (ABDELAZEZ, 2010). Estes capacitores constituem uma nova classe de materiais de armazenamento de energia, tendo recebido atenção das pesquisas mais recentes devido às suas características notáveis como taxa de descarga de carga rápida, longa vida útil do ciclo e alta densidade de potência (TIAN, 2018).

2.2 Capacitores a base de óxidos de manganês

Supercapacitores eletroquímicos são amplamente aplicados na produção, por exemplo, de banco de memória de computadores e para substituição de baterias nos veículos elétricos (WANG, 2007). Capacitores feitos com camada de óxido de rutênio hidratado possuem excelente desempenho, entretanto, seu custo de produção é relativamente alto, o que desperta o interesse em materiais que possam diminuir este custo e possuir uma química eletrolítica menos danosa ao meio ambiente (WANG, 2018; BROUGHTON, 2004). Devido ao seu caráter ambientalmente favorável e baixo custo de produção, o óxido de manganês é considerado um material promissor para supercapacitores comerciais (QIAO, 2016). Além de fornecer alta capacitância teórica, o MnO_2 mais especificamente, armazena cargas pela reação redox de superfície, é atóxico, baixo custo e facilmente encontrado na natureza (MA, 2018).

Em contraste com as baterias, os supercapacitores têm a vantagem de um alto desempenho de energia que se desenvolve a partir de uma significativa taxa de transferência de carga geral, mas oferece menor capacidade de armazenamento de carga. O mecanismo dos supercapacitores à base de sulfetos de manganês e à base de óxido de manganês são quase semelhantes.

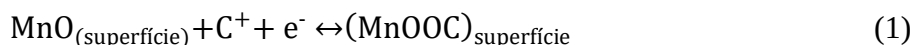
Os supercapacitores à base de manganês apresentam vantagens em comparação com outros. O supercapacitor à base de polímero tem uma taxa de condutividade lenta como estrutura fraca. Os supercapacitores à base de carbono são geralmente pesados e o material muitas vezes fica empilhado camada por camada. Ao contrário, os supercapacitores à base de manganês mostraram maior flexibilidade estrutural e em artigos recentes, foram exibidas as produções de supercapacitores leves e finos. Eles também mostraram capacitância específica maior do que as de carbono ou polímero (MALIK *et al.*, 2021; HEME *et al.*, 2021)

MnO_2 tem sido intensamente explorado como um potencial elemento ativo do eletrodo entre outros óxidos de metais de transição devido à sua disponibilidade abundante, respeito ao meio ambiente e capacitância teórica significativa ($\sim 1400 \text{ F/g}$) (LIU *et al.*, 2018). Além disso, o MnO_2 tem uma janela de potencial operacional mais ampla do que outros óxidos de metais de transição, levando ao aumento da densidade de energia (HUANG *et al.*, 2018). Nanoestruturas porosas tridimensionais de MnO_2 estão ganhando popularidade devido à sua maior área de superfície e menor volume inativo. Essas propriedades são vantajosas para diminuir a resistência

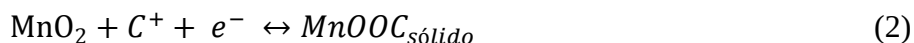
à difusão de íons e melhorar a cinética de transporte, o que pode garantir tanto densidade de energia significativa quanto capacidade de potência do MnO_2 (XIE *et al.* 2013).

No caso de supercapacitores de MnO_2 , notáveis características foram observadas como segue: o desempenho pode ser drasticamente melhorado usando superfícies finas ou nanoestruturas, pois a reação farádica ocorre perto da superfície (YAN *et al.*, 2014). Os problemas de expansão de volume e baixa condutividade do MnO_2 também podem ser resolvidos com a introdução de grafeno, nanotubos de carbono de parede simples e nanotubos de carbono de parede múltiplas com alta área de superfície específica (ZHU *et al.*, 2018).

O processo de armazenamento de carga de eletrodos à base de materiais de MnO_2 constitui adsorção superficial de cátions (C^+) de eletrólitos como K^+ , Na^+ , Li^+ e H_3O^+ e incorporação desses cátions na massa de eletrodo de MnO_2 . Em vez de eletrólitos ácidos ou alcalinos fortes, eletrólitos aquosos neutros são mais frequentemente usados com materiais de eletrodos à base de óxido de manganês, como sulfatos de sódio, potássio, lítio, KCl. Em primeiro lugar, o armazenamento de carga na superfície é obtido pelo processo faradaico que envolve a adsorção/dessorção de prótons e cátions do eletrólito na superfície externa dos eletrodos de MnO_2 . Este processo é descrito pela seguinte reação (ZHANG; XUE, 2013):



Este mecanismo é hipotetizado na variação considerável nas curvas de voltamograma cíclico (CV) e comportamento capacitivo de materiais de eletrodos de MnO_2 na presença de diferentes cátions de metais alcalinos, o que retrata uma atividade relacionada à superfície e é significativa no caso de MnO_2 do tipo amorfo. Em segundo lugar, as reações faradaicas na massa são baseadas na intercalação de cátions eletrolíticos na massa de MnO_2 :

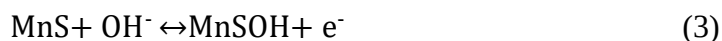


Acredita-se que o último processo seja mais prevalente em MnO_2 de estrutura cristalina. Devido à estrutura de túnel característica do MnO_2 , é provável que o diâmetro dos cátions de metais alcalinos tenha um efeito significativo no mecanismo de armazenamento de carga.

Ambos os mecanismos mencionados são discutidos sob o processo de pseudocapacitância. Os materiais dominados por pseudocapacitância redox de superfície agem de forma semelhante às substâncias à base da capacitância elétrica de dupla camada (CEDC),

com curvas de carga/descarga galvânica (CDG) que são lineares e triangulares e curvas de voltametria cíclica (CV) apresentando uma forma aproximadamente retangular. É importante mencionar que o mecanismo de pseudocapacitância por intercalação não inclui nenhuma transição de fase do material. De acordo com a definição revisada da sociedade eletroquímica, materiais de eletrodos que sofrem transição de fase durante o processo de carga-descarga são agora designados como materiais do tipo bateria (BROUSSE; BÉLANGER; LONG, 2015).

Eletrodos baseados em MnS realizam reações redox superficiais reversíveis entre íons metálicos e íons hidróxido e desenvolvem comportamento de armazenamento de carga na bateria. A reação aqui ocorre como:



Eletrólitos alcalinos devem ser usados para utilizar a reação redox devido à sua contribuição significativa para a reação de oxidação-redução da superfície. Os sulfetos de manganês são materiais de eletrodos necessários em relação à sua capacidade teórica específica, onde apenas alguns materiais de eletrodos constituídos por metais de transição apresentaram mais de 10.000 ciclos de estabilidade cíclica (HUANG *et al.*, 2015).

Tanto em baterias quanto em supercapacitores, o MnO_x foi aplicado como material de eletrodo. As reações envolvidas com eletrodos permanecem parcialmente as mesmas ou semelhantes nos dois tipos de equipamentos, conforme representado pelas Eqs. (2) e (3). Normalmente, MnO_x é usado em cada eletrodo do supercapacitor em uma quantidade menor que algumas dezenas de mg/cm^2 de massa ou algumas dezenas de mm de espessura (ZHANG; CHEN, 2008).

Excelentes eletrodos positivos fabricados com hausmanita foram desenvolvidos para uso em bateria controlando a estequiometria de oxigênio e a área superficial. Os espinélios possibilitam a produção de baterias de íons de lítio de tamanho grande e mais baratas para aplicação em veículos elétricos (VE) e VE híbridos (VEH). Vários tipos de dióxido de manganês, preparados utilizando nanotecnologia (rotas químicas/hidrotermais), têm sido estudados e com resultados que relatam sua alta capacidade de descarga. Segundo Yoshio *et al.* (2009), apesar destes pontos positivos, novas pesquisas devem procurar melhorar sua capacidade de recarga.

Liu *et al.* (2011), atentaram para as vantagens em se utilizar os óxidos de manganês na produção de supercapacitores e sintetizaram o óxido tipo romanechita $\text{Na}_2\text{Mn}_5\text{O}_{10}$ em baixa temperatura. Suas análises comprovaram que este óxido pode ser utilizado em supercapacitores com excelentes resultados e vantagens quando comparado a outros materiais já conhecidos.

2.3 Eletrólitos de suporte

Um componente essencial dos capacitores são os eletrólitos, porque um eletrólito conecta cátodos e ânodos, afetando a transferência de carga ao longo dos ciclos de carga e descarga. As taxas de migração e adsorção química de íons eletrólitos nas interfaces de eletrodos e eletrólitos são controladas pela condutância iônica e atração química para a superfície do eletrodo (WANG; KANG; WEI, 2015). A correspondência de tamanho de íon-túnel em MnO_2 impacta a intercalação e desintercalação sucessiva de íons dentro e dos eletrodos. Além disso, em tensões elevadas, a quebra de eletrólitos limita a faixa de potencial de operação de um supercapacitor, e assim, selecionar um eletrólito adequado é fundamental para definir o desempenho capacitivo e janela de tensão de operação dos eletrodos baseados em MnO_2 .

Para eletrodos à base de MnO_2 , eletrólitos aquosos, de estado sólido e orgânicos, bem como líquidos iônicos (LIs) sem solvente, são comumente usados como eletrólitos. Os eletrólitos aquosos são utilizados com mais frequência, pois podem fornecer maior densidade iônica e menos íons solvatados, o que leva a uma excelente condutividade e potência. Mas, uma desvantagem significativa dos eletrólitos solúveis em água é sua janela de potencial limitada abaixo de 1,2 V, uma vez que as moléculas de água começam a se desintegrar além dessa tensão, resultando em uma saída de energia ruim porque a densidade de energia é diretamente proporcional ao quadrado da tensão de trabalho. Uma faixa mais ampla de tensão de trabalho de 1,5 a 2,0 V pode ser obtida enquanto os eletrólitos orgânicos são empregados, levando a uma densidade de energia 6 a 9 vezes maior do que a experimentada com eletrólitos aquosos (CHEN *et al.*, 2013).

Porém, os eletrólitos orgânicos geralmente têm menor condutividade de íons se comparados aos eletrólitos aquosos, resultando em uma potência reduzida. Além disso, o uso de eletrólitos orgânicos levanta questões ambientais. Eletrólitos iônicos podem ser usados para estender ainda mais a janela de potencial. Usando vários tipos de eletrólitos iônicos, uma tensão

de operação de 3,0 V do supercapacitor assimétrico à base de MnO_2 foi efetivamente obtida com uma densidade de energia de 163 Wh/kg (ZHANG, *et al.*, 2013). No entanto, as implementações de eletrólitos iônicos parecem desafiadoras, uma vez que vários obstáculos, como comportamento altamente viscoso e molhabilidade limitada com materiais eletroativos, ainda precisam ser resolvidos.

As soluções ácidas são consideradas eletrólitos atraentes para serem usados em supercapacitores devido ao seu alto transporte de prótons e à condutividade significativa correspondente de íons. Essas características permitem que os prótons acessem rapidamente as superfícies externa e interna dos eletrodos, resultando em capacidades de carga-descarga muito rápidas e, como consequência, uma grande densidade de potência é obtida. No entanto, o processo redox causado pela protonação do MnO_2 envolve a redução do Mn^{4+} em Mn^{2+} solúvel. A quebra de MnO_2 induzida por ciclagem leva a uma deterioração significativa da capacitância. Filme ultrafino de poli(o-fenilenodiamina) pode ser usado como material de revestimento aos eletrodos, que segue um mecanismo eletroquímico de ativação de prótons para evitar a dissolução do MnO_2 (LONG *et al.*, 2003).

Os processos redox são dependentes do pH e o MnO_2 tem uma faixa de potencial de operação menor quando eletrólito alcalino é utilizado nos supercapacitores do que no caso de eletrólitos neutros (XIE; GAO, 2007). Em eletrólitos alcalinos, o MnO_2 é convertido no produto isolante Mn(OH)_2 . Sistemas alcalinos podem ser ideais para aplicação como eletrólito para óxido de manganês pseudocapacitivo. Já o isolante Mn(OH)_2 desenvolvido, apresenta caráter resistivo, porém, causando significativa passivação através dos eletrodos.

Além disso, transições irreversíveis de MnO_2 entre vários estados de oxidação de Mn por processo redox em NaOH são observados e, portanto, seu uso em supercapacitores por longos períodos de tempo é desencorajado (TOUPIN; BROUSSE; BÉLANGER, 2002). Além disso, foi proposto que o estado de pH influencia a quebra da molécula de água e a liberação de gás, limitando assim a tensão de trabalho. Assim, controlando o pH dos eletrólitos, uma janela de tensão operacional maximizada pode ser alcançada sem sofrer qualquer degradação do eletrodo (HONG; LEE; KIM, 2002).

O desempenho do MnO_2 com eletrólitos neutros tem sido investigado devido às desvantagens observadas com eletrólitos ácidos e alcalinos. Um eletrólito aquoso, 2 mol L^{-1} KCl quando empregado como eletrólito para MnO_2 amorfo (LEE; GOODENOUGH, 1999), tem um

excelente desempenho eletroquímico com uma janela de potencial de trabalho de +0,2 a +1,0 V é observado. Descobertas paralelas são obtidas para outros eletrólitos neutros, como cátions alcalinos (como Na^+ , Li^+) e cátions alcalino-terrosos (como Ca^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+}) (JEONG; MANTHIRAM, 2002). O rápido processo de adsorção superficial e a incorporação desses cátions metálicos na estrutura do túnel podem ser atribuídos às suas excelentes propriedades eletroquímicas. Foi ainda demonstrado que em eletrólitos neutros o MnO_2 pode suportar cerca de centenas de milhares de ciclos de carga e descarga (PENDASHTEH *et al.*, 2015). Significativamente, o uso de eletrólitos neutros moderados não resultaria em problemas de manuseio difícil, como corrosão química e impactos ambientais. O principal problema é a janela de potencial comparativamente pequena causada pela baixa tensão de decomposição da água (1,23 V) (HONG; LEE; KIM, 2002). Até agora, eletrólitos neutros mostraram ser as opções de eletrólitos mais adequadas para materiais eletroativos à base de MnO_2 .

Os eletrólitos orgânicos possuem altas tensões de decomposição, o que melhora significativamente a densidade energética dos sistemas de armazenamento de energia. O uso de um solvente orgânico também resolve o problema da corrosão. Manter uma alta densidade de potência em supercapacitores também é uma preocupação essencial. Os eletrólitos orgânicos, por outro lado, frequentemente têm baixa condutividade iônica, impedindo que os supercapacitores forneçam energia significativa. Esta perda é especialmente perceptível para o MnO_2 devido à sua baixa condutividade eletrônica. Como resultado, novos eletrólitos orgânicos com alta condutividade iônica são a demanda do momento.

2.4 Métodos de síntese de óxidos de manganês

MnO , um óxido de metal binário simples, tem uma estrutura de sal-gema Fm-3m com uma constante de rede de 4,445 Å a 300 K e atraiu forte interesse por sua aplicação como catalisadores (BALDI *et al.*, 1998), realce de contraste para ressonância magnética (MRI) (BALDI *et al.*, 1998), e materiais de baterias íon lítio (JI; ZHANG, 2009). Atualmente, vários métodos têm sido desenvolvidos para a fabricação de nanoestruturas de MnO com formas bem controladas, como nanocristais (BROCK *et al.*, 1999), nanofibras (TIAN *et al.*, 2004) e nanofolhas (OAKI; IMAI, 2007).

Nanocristais monodispersos de MnO foram sintetizados por decomposição térmica de oleato de manganês usando o método de injeção a quente ou decomposição térmica de acetato de manganês na presença de ácido oleico (LI *et al.*, 2009; YIN; O'BRIEN, 2003; PARK *et al.* 2004), prepararam nanoesferas de MnO (tamanhos de 5–40 nm) e nanobastões (diâmetros de 7–10 nm e comprimentos de 30–140 nm) pela decomposição térmica de complexos Mn-surfactante.

Octaedros de MnO em nanoescala foram preparados pela decomposição de oleato de manganês em octadeceno e S em alta temperatura (PUGLISI *et al.*, 2010). Xie e colaboradores fabricaram supercristais (SCs) montados de nanocristais de MnO octaédricos (NCs) (XIE *et al.*, 2009). Na síntese, MnO NCs octaédricos são sintetizados por deposição térmica de $\text{Mn}(\text{OOC}_2\text{H}_5)_2$ assistida por um solvente misto de trioctilamina (TOA) e octilamina (AO), e então SCs cúbicos de microescala construídos por NCs são criados via cristalização direta em etanol. Outras formas incomuns, como nanoclusters, nanocubo e nanofloco, também foram fabricadas (XING *et al.*, 2011; LI *et al.*, 2012). Além da estrutura do sal-gema, o MnO possui outra estrutura cristalina, que é a wurtzita hexagonal. Nam *et al.* (2012) relataram a síntese de wurtzita MnO em um molde de carbono, o que pode oferecer um grau extra de liberdade no projeto de sensores e dispositivos de armazenamento de energia.

Em sua grande maioria, os diferentes processos de síntese possíveis são complexos e/ou caros, além de não serem ecologicamente vantajosos. O método hidrotermal assistido por micro-ondas (HAM) vem ganhando visibilidade para substituir os métodos convencionais por aquecimento indireto (LI, 2012). Entre as principais vantagens deste método estão o tempo – por ser mais rápido se comparado aos outros procedimentos –, sua simplicidade – similar à síntese hidrotermal –, sua facilidade em controlar os tamanhos e as fases dos cristais, dispersão uniforme dos óxidos e um percentual de eficiência muito alto (> 95%) (LIU, 2012).

As radiações micro-ondas, ao interagirem com a matéria, são capazes de causar rotações moleculares (SILVA, 2015), como mostra a **Figura 4**, resultando em um aquecimento direto de soluções com solventes polares e constituídos de moléculas com frequência de ressonância especificamente na região das micro-ondas.

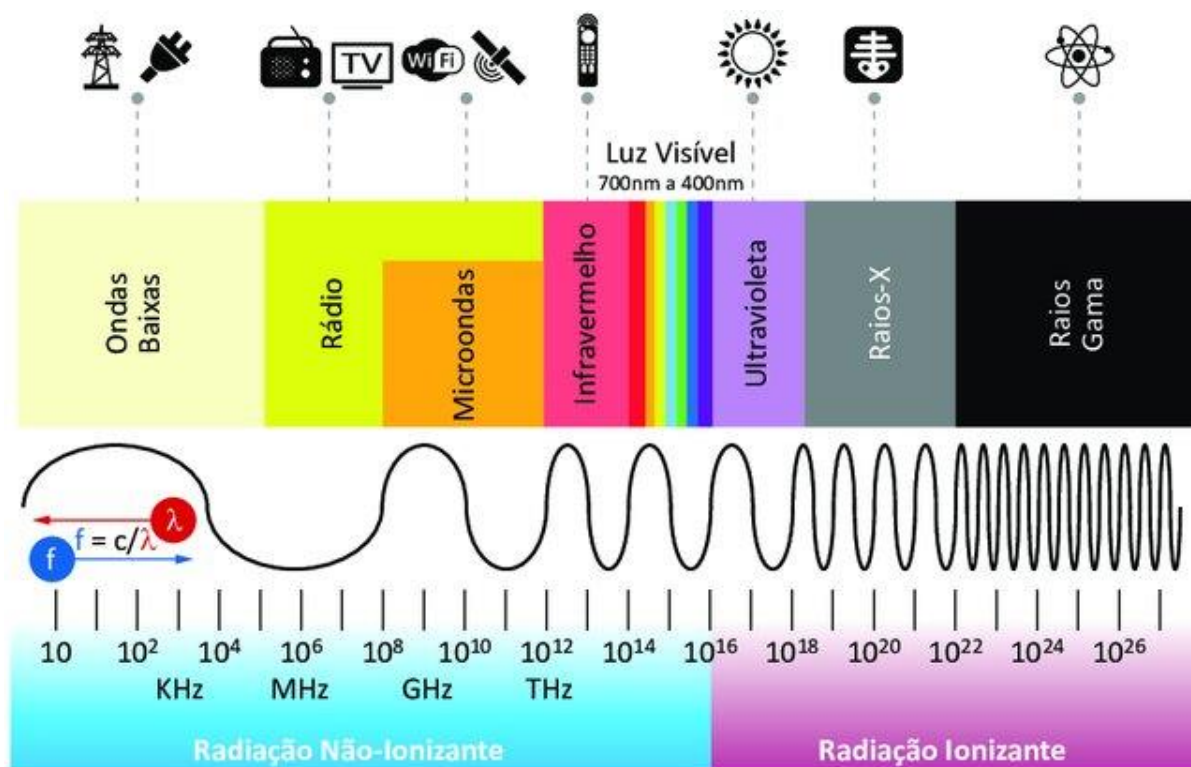


Figura 4: Espectro eletromagnético e a localização dos raios X e raios γ em relação às outras radiações. Na figura, f = frequência; λ = comprimento de onda. Fonte: Google imagens.

A absorção de micro-ondas na maioria dos reagentes polares durante o processo de síntese facilita o aquecimento rápido destes reagentes e diminui o tempo de reação do material final. Reagentes com baixa absorção de micro-ondas podem ser contornados com o uso de precursores alternativos, com melhores propriedades dielétricas ou com outro material susceptor, ou seja, que possa absorver energia eletromagnética e convertê-la em calor. Esta segunda opção não é a mais adequada, uma vez que se este susceptor precisar ser misturado ou estar em contato com os reagentes principais, há risco de contaminação dos produtos (KITCHEN, 2014).

A simplicidade na fabricação dos óxidos e as propriedades aplicáveis fazem deles a principal fonte de exploração de pesquisa. Entre os materiais de estado sólido sintetizados em micro-ondas, os óxidos são a maior classe tendo centenas de compostos sintetizados por métodos que utilizam incidência de micro-ondas documentados na última década. O micro-ondas diminui consideravelmente o tempo de reação e também as temperaturas de reação (KITCHEN, 2014).

Como mencionado, a hausmanita [Mn_3O_4 ou $(\text{Mn}^{2+})(\text{Mn}^{3+})_2\text{O}_4$] é um alótropo do óxido de manganês do tipo espinélio, ou seja, os íons Mn^{2+} se encontram em coordenação tetraédrica e os Mn^{3+} octaédrica distorcida. Tais distorções estruturais são causadas pelo efeito Jahn-Teller (CARDOSO, 2010). Esta fase tem sido muito estudada, tanto teórica quanto experimentalmente, devido à sua configuração única e suas propriedades como extração iônica, adsorção molecular, catálise e propriedades eletroquímicas e magnéticas (MACHINI, 2013).

Em 2018, Moharrer *et al.* (2018) estudaram as propriedades magnéticas das fases do óxido de manganês e observaram seus excelentes comportamentos magnéticos que consistem em tendências de troca, que acontece quando uma fase ferromagnética forma um limite com outra fase antiferromagnética, e contribuição magnética proveniente de spins não compensados nas superfícies das nanopartículas de $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$. A presença de Mn_3O_4 e a interação de Mn^{3+} e Mn^{2+} influenciam as propriedades catalíticas.

Birkner *et al.* (2015) estudaram as entalpias das superfícies das fases de óxido de manganês, hausmanita (Mn_3O_4), bixbyíta (Mn_2O_3) e pirolusita (MnO_2) utilizando calorimetria da solução de óxido fundido a alta temperatura em conjunto com a calorimetria de adsorção de água. Foi determinado que a fase espinélio tem uma energia superficial menor. Foi observado ainda que os equilíbrios de fase de oxidação-redução, em nanoescala, são deslocados para favorecer as fases de menor energia de superfície.

Alonso *et al.* (2013), estudaram os mecanismos cinéticos das duas reações químicas sequenciais de Mn_2O_3 a Mn_3O_4 e depois do MnO . Os resultados experimentais sugerem uma velocidade de reação de ordem n para a conversão de Mn_2O_3 em Mn_3O_4 controlado por difusão para a conversão de Mn_3O_4 em MnO . As energias de ativação para ambas as etapas de redução foram determinadas e comparadas com dados relatados anteriormente.

Hausmanita foi avaliada na aplicação de produção de hidrogênio, esse estudo mostrou que esta fase é uma alternativa viável para esta produção, embora seja menos eficiente, uma vez que requer menor temperatura se comparado à fase do MnO (aproximadamente 550 °C a menos), o que é vantajoso por aumentar a durabilidade dos materiais e dos reatores (BAYÓN, 2016).

Qi *et al.* (2018) sintetizaram via método solvotermal seguido de tratamento térmico, distintamente, as fases monoclinicas Mn_5O_8 , tetragonal Mn_3O_4 e cúbica Mn_2O_3 . As fases foram analisadas por difração raios X e confirmaram as capacidades catalíticas de cada uma das fases distintas e também que a valência mista do óxido de manganês facilita reações redox.

Anh *et al.* (2019) sintetizaram nano-fios de $\text{Na}_4\text{Mn}_9\text{O}_{18}$ através de reações hidrotermais de pó de Mn_2O_3 em diferentes temperaturas, os resultados mostraram uma excelente aplicabilidade eletroquímica do composto em baterias de íon sódio (Na).

Han *et al.* (2006) sintetizaram e caracterizaram os óxidos Mn_3O_4 e Mn_2O_3 e obtiveram nanocristais através de um método simples, suportado em sílica mesoporosa SBA-15 com acetilacetato de manganês (II) obtendo nanocristais de Mn_3O_4 e Mn_2O_3 em SBA-15, estes nanocristais se mostraram excelentes catalisadores durante a oxidação de CO. Yeager *et al.* (2013) sintetizaram a hausmanita em sua fase tetraédrica $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{O}_4]$ e octaédrica $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{O}_4]$ e mediram sua estabilidade através de voltametria cíclica após 10000 ciclos.

Na literatura, alguns trabalhos utilizaram o método HAM para a síntese destes óxidos de Mn, como Machini *et al.* (2013), Silva (2015), Huang *et al.* (2018) e Chen *et al.* (2017), por exemplo. O método HAM reduz consideravelmente o tempo e as temperaturas de reação, tornando a síntese mais rápida e de baixo custo quando comparada aos outros métodos de síntese reportados na literatura (HUANG, 2018; CHEN, 2017).

Inúmeras possibilidades de aplicação do óxido de manganês em suas diversas fases demonstradas na literatura, tornou-se ainda mais interessante e importante o contínuo estudo deste material.

Ainda por estas vantagens, neste trabalho foi sintetizado um tipo de óxido de manganês, utilizando o método hidrotermal assistido por micro-ondas (HAM), que foi transformado, através de tratamentos térmicos, em outras fases com estruturas diferentes, em diferentes aplicações. Estas fases foram identificadas e submetidas a análises físicas e químicas e ensaios eletroquímicos.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivos específicos

- Empregar o método hidrotermal assistido por micro-ondas para a produção de MnO .
- Avaliar a evolução das fases do óxido de manganês sintetizado em função de diferentes temperaturas.

- Caracterizar eletroquimicamente dos óxidos sintetizados e obtidos em diferentes temperaturas por voltametria cíclica

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Síntese pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas (HAM)

Os óxidos de manganês foram sintetizados a partir do procedimento adaptado de Luo e Suib (1996). Primeiramente, foi preparada uma solução de 50 mL a $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de cloreto de manganês tetra-hidratado ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) e 40 mL a 5,5 M de hidróxido de sódio (NaOH) utilizando água destilada ($\sim 2,5 \text{ }\mu\text{S/cm}$). As soluções foram misturadas em um recipiente de Teflon[®] com capacidade para 100 mL utilizando água deionizada até completar o volume do copo. O recipiente foi colocado em uma câmara de reação selada (autoclave – **Figura 5**) instalada dentro de um forno micro-ondas 2,45 GHz com uma potência fixa de 1,0 kW e sistema de controle de temperatura da solução. A taxa de aquecimento foi de $100 \text{ }^\circ\text{C/min}$ e, ao atingir a temperatura de $140 \text{ }^\circ\text{C}$, permaneceu nesta temperatura durante 40 minutos com pressão máxima registrada de 1,0 bar.



Figura 5: Foto da autoclave instalada no forno micro-ondas 2,45 GHz, potencial fixo de 1,0 kW e controle de temperatura.

Após a reação hidrotermal, há formação de um precipitado marrom, cuja solução precursora foi resfriada em banho-maria até atingir a temperatura ambiente. O conteúdo foi transferido para um becker de capacidade de 500 mL agitado constantemente e aerado durante 9 horas. O produto final foi lavado diversas vezes com água destilada até atingir pH 7 e então seco em um forno a 50 °C durante aproximadamente 1 hora.

3.2 Análise Termogravimétrica (TG)

Este precipitado marrom foi submetido à análise térmica (Termogravimétrica (TG) e Calorimetria exploratória diferencial (CED) para identificação das reações durante o tratamento térmico). Foi utilizado um equipamento marca TA Instruments, modelo SDT Q600, com cadinhos de alumina aberto, taxa de aquecimento de 10 °C/min, em atmosfera de ar (100 mL/min). Aproximadamente ~14 mg foi utilizado para a análise de cada amostra. Foi utilizada a derivada (ferramenta do programa de análise de dados do equipamento) da curva CED, para definir os intervalos de reações observados, durante o tratamento térmico da amostra.

Do óxido de manganês sintetizado foram separadas 7 amostras com aproximadamente 0,4 g em pó, cada uma. Cada amostra foi termicamente tratada com taxa de aquecimento de 10 °C/min, em diferentes temperaturas e ao atingir a temperatura específica permaneceu por 1h, em um forno mufla. As temperaturas de reações identificadas pela TG foram, respectivamente: 160 °C, 480 °C, 715 °C, 870 °C, 920 °C e 1150 °C utilizadas para a temperatura da mufla.

3.3 Difractometria de Raios X

Após os tratamentos térmicos, as fases foram identificadas através de difratometria de raios X (DRX). As fases cristalinas foram identificadas utilizando um difratômetro raios X Shimadzu, modelo XRD-6000, com radiação CuK α , 30 kV, 40 mA, erro 0.02°/0.02° entre 10° e 80° (2 θ) do laboratório de materiais cerâmicos (LaMaC) da Unesp/Presidente Prudente e do laboratório de caracterização e gestão de resíduos sólidos (LCGRS) da FCT/UNESP.

Utilizou-se radiação Cu K α_1 ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) e Cu K α_2 ($\lambda = 1,5444 \text{ \AA}$). Os picos de difração das amostras foram catalogados de acordo com as fichas cristalográficas do banco de dados JCPDS-ICDD (Joint Committee on Powder Diffraction Standards – International Center for Diffraction Data) disponíveis em software específico.

A equação de Scherrer, foi desenvolvida em 1918, para calcular o tamanho do nano cristalito (L) por radiação XRD de comprimento de onda λ (nm) a partir da medição da largura total na metade do máximo dos picos (β) em radiano localizado em qualquer 2θ no padrão.

$$B(2\theta) = \frac{K \cdot \lambda}{L \cdot \cos \theta} \quad (4)$$

O fator de forma de K pode ser de 0,62 a 2,08 e geralmente é considerado como cerca de 0,89, mas é geralmente considerada como sendo cerca de 1,0 para partículas esféricas e 0,89 para nanopartículas. Mas, se todos os picos de um padrão vão dar um valor semelhante de L, então $\beta \cdot \cos \theta$ deve ser idêntico. Isso significa que para um tamanho típico de cristalito de 5 nm e $\lambda_{CuK\alpha 1} = 0,15405 \text{ nm}$, o pico em $2\theta = 170^\circ$ deve ser mais de dez vezes maior em relação ao pico em $2\theta = 10^\circ$, o que nunca é observado. O alargamento da linha de raios X fornece valores médios de tamanho de cristalito que na maioria dos casos concordam bastante com os obtidos por TEM;

a grande vantagem da técnica é que os problemas de obtenção de resultados representativos são menos exigentes (ROSS, 2019).

3.4 Espectroscopia Raman

A espectroscopia de espalhamento Raman foi utilizada para complementação dos resultados observados pelos difratogramas. Foi utilizado um espectrógrafo micro-Raman Renishaw modelo inVia acoplado a um microscópio óptico Leica com direção objetiva de 50X a uma resolução espacial de $1\ \mu\text{m}^2$. O espectrômetro acoplado com laser de He-Ne de 630 nm de comprimento de onda, resolução espectral de $4\ \text{cm}^{-1}$ e intervalo de varredura de 200 a $800\ \text{cm}^{-1}$ e pertence ao Laboratório de Materiais Nano-estruturados para Análises Ambientais e Biológicas da FCT/UNESP.

3.5 Espectroscopia de Infravermelho (FT-IR)

As análises foram feitas por um equipamento Perkin Elmer Frontier FT-IR do laboratório LaCOM da FCT/UNESP. Para esta caracterização, as amostras foram misturadas ao KBr em uma proporção de 1:100 e pastilhadas uniaxialmente (carga de 80 kN por 2 min, resultando em pastilhas com diâmetros em torno de 1,3 cm e 3 mm de espessuras), houve uma varredura no intervalo de 250 a $4000\ \text{cm}^{-1}$, com resolução espectral de $4\ \text{cm}^{-1}$ e 128 *scans*.

3.6 Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por energia dispersiva (MEV-EDS)

As imagens MEV-EDS foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura (microscópio Zeiss EvoLS15, a 10 kV e magnitude máxima de 10k) acoplada à espectroscopia dispersiva de energia (espectrômetro x-act Oxford Instruments INCA, contador de tempo de 10 minutos, distância WD de 7,5 mm). As análises foram realizadas sem qualquer pré-preparo das amostras e os pós depositados sobre stub cobre seguida de recuperação de Au. O tamanho das partículas foi obtido utilizando o software ImageJ (Rasband, W.S., ImageJ, U.S. National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, EUA, <https://imagej.nih.gov/ij/>, 1997-2018.). Experimentos foram realizados no laboratório de Anelasticidade e Biomateriais (Unesp/Bauru).

3.7 Espectroscopia ultravioleta visível (UV-Vis)

Os espectros de UV-Vis foram obtidos usando um Perkin Elmer Lambda UV/Vis/NIR 1050, a varredura foi de 800 nm à 250 nm (passos de 1nm) no modo reflectância difusa utilizando uma esfera integradora, realizado pelo laboratório Anelasticidade e Biomateriais (Unesp/Bauru). A determinação do band gap pelo método Wood-Tauc foi obtido a partir dos dados de UV-Vis das amostras de MnO em diferentes temperaturas de tratamento térmico (TAUC; GRIGOROVICI; VANCU, 1966).

A energia band gap de um semiconductor descreve a energia necessária para excitar um elétron da banda de valência para a banda de condução. Uma determinação precisa da energia do band gap é crucial para prever as propriedades foto físicas e fotoquímicas dos semicondutores. Em particular, este parâmetro é muitas vezes referido quando as propriedades fotocatalíticas de semicondutores são discutidas. Em 1966, Tauc propôs um método para estimar a energia do band gap de semicondutores amorfos usando espectros de absorção óptica (TAUC; GRIGOROVICI; VANCU, 1966).

O método de Tauc é baseado na suposição de que o coeficiente de absorção dependente de energia α pode ser expresso pela seguinte equação

$$(\alpha \cdot h \cdot \nu)^{1/\gamma} = B \cdot (h\nu - E_g) \quad (5)$$

onde h é a constante de Planck, ν é a frequência do fóton, E_g é a energia do band gap e B é uma constante. O fator γ depende da natureza da transição eletrônica e é igual a 1/2 ou 2 para as bandas de transição direta e indireta, respectivamente. A energia do band gap é geralmente determinada a partir de espectros de refletância difusa.

3.6 Espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX)

Um espectrômetro de FRX (EDX7000, Shimadzu) com cátodo de Rh como fonte primária de radiação. A varredura adotada cobriu energias características que vão do Na ao U, no

modo qualitativo-quantitativo, em temperatura ambiente em vácuo realizado no laboratório de materiais cerâmicos (LaMaC) da Unesp.

FRX (fluorescência de raios X) é uma técnica analítica não destrutiva usada para determinar a composição elementar de materiais. Os analisadores de FRX determinam a química de uma amostra medindo os raios X fluorescentes (ou secundários) emitidos de uma amostra quando ela é excitada por uma fonte primária de raios X. Cada um dos elementos presentes em uma amostra produz um conjunto de raios X fluorescentes característicos (“uma impressão digital”) que é único para aquele elemento específico, razão pela qual a espectroscopia FRX é uma excelente tecnologia para análise qualitativa e quantitativa da composição do material.

3.7 Voltametria cíclica (VC)

A preparação da pasta se deu a partir de uma mistura de 55% (m/m) de pó de grafite, 20% (m/m) de aglutinante (óleo mineral) e 25% (m/m) de óxido de manganês sintetizado pelo método HAM. Adicionou-se aproximadamente 10 mL de hexano e esta mistura foi agitada em um agitador magnético até evaporação completa do solvente. O composto foi colocado em uma extremidade de um tubo de Teflon[®] (0,8 cm de diâmetro interno, 1,0 cm de diâmetro externo e 15 cm de comprimento), compactado por pressão de uma haste de aço inoxidável (0,8 cm de diâmetro e 20 cm de comprimento) e colocado na outra extremidade do tubo contra uma superfície plana e inerte e um fio de cobre de 3 mm como contato elétrico.

O eletrodo foi ativado através de varreduras cíclicas de potenciais em uma célula eletroquímica de 3 eletrodos (auxiliar de platina, eletrodo de referência e eletrodo de trabalho) em solução de ácido clorídrico (HCl) a 0,1 mol L⁻¹. Os voltamogramas cíclicos foram aplicados em diferentes velocidades de varreduras de potenciais (10, 25, 50 e 100 mV/s) através do equipamento potenciostato/galvonostato μ AUTOLAB type III do laboratório de eletroforese no Instituto de Química da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, vinculado ao Grupo de Eletroanalítica, Eletroforese e Microsistemas (GEEMS).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Determinação das temperaturas de tratamento térmico

As amostras de óxido de manganês, sintetizadas utilizando o equipamento de micro-ondas, foram submetidas às análises termogravimétrica (TG) e de calorimetria exploratória diferencial (CED). Termogravimetria é uma análise térmica que indica a variação de massa da amostra de acordo com a temperatura e/ou tempo ao qual a amostra é submetida. A calorimetria indica as reações (exotérmicas ou endotérmicas) sofridas pela amostra, durante o tratamento térmico, através da diferença de energia entre a amostra e um material inerte de referência.

A **Figura 6** mostra os resultados de variação da massa e derivada do fluxo de calor, durante o tratamento térmico, até 1200 °C. Através das derivadas da curva de CED, foram definidas as faixas de temperaturas onde ocorreram os eventos térmicos de cada reação observada.

A **Figura 6** mostra os resultados da análise TG e da análise DTG para a amostra de óxido de manganês preparado a partir do método HAM. A partir da temperatura ambiente, há inicialmente um rápido aumento na massa, uma ligeira diminuição e, em seguida, uma massa lenta, mas rapidamente decrescente entre ~ 100 °C, até 117 °C, são reações acompanhadas de uma perda de massa de 1,34%, que estão associadas à dessorção de moléculas, geralmente moléculas de água, fenômeno comum que ocorre óxido (RAKITSKAYA *et al.*, 2018).

A reação exotérmica relativamente intensa a 204 °C e a reação endotérmica de baixa intensidade a aproximadamente 355 °C estão provavelmente relacionadas aos processos de redução e oxidação de α -MnO₂ e Mn₃O₄, respectivamente (ZAKI *et al.*, 1997). Os processos de oxidação térmica geralmente são acompanhados de perdas de massa, resultantes da interação da amostra tratada com a atmosfera do forno, essa perda de massa na faixa de 117–454 °C foi de aproximadamente 1,60% e também pode estar relacionada à dessorção de hidroxilas ainda presentes na superfície das partículas e a perda de água estrutural (LAGAUCHE *et al.*, 2017). O ganho de peso característico (0,15%) entre 454 - 524 °C pode estar relacionado à redução do óxido de manganês, principalmente durante a transformação de Mn₅O₈ em Mn₂O₃ e Mn₃O₄, onde há uma redução total de íons Mn⁴⁺ em Mn³⁺ (PIKE *et al.*, 2007).

Nas temperaturas, entre 524 °C e 715 °C, as reações indicam a conversão da fase Mn_2O_3 em Mn_3O_4 é resultante do pico presente na temperatura 657 °C e liberação de O_2 , resultando em uma perda de massa considerável, em torno de 2,08%. Finalmente, entre 715–1200 °C, várias reações de baixa intensidade são notadas, provavelmente relacionadas ao movimento de íons como Na^+ na rede cristalina da hausmanita. Essas reações de baixa intensidade, destacam-se apenas os picos em torno de 975 °C, onde há uma nova conversão do Mn_3O_4 para Mn_2O_3 (AMANKWAH; PICKLES, 2009), é mais desejável que neste a temperatura de tratamento térmico fique abaixo de 975 °C (de 870 °C), e é representado por uma reação lenta, uma vez que não há pico proeminente de 700 °C até 1000 °C. Além disso, destacam-se duas reações na faixa de 715 –1200 °C, e uma em torno de 1052 °C (PIKE *et al.*, 2007), característica da segunda conversão da fase Mn_2O_3 para Mn_3O_4 , que neste caso é representada por uma reação endotérmica rápida e outra em torno de 1175 °C, característica da transformação do tetragonal Mn_3O_4 em Mn_3O_4 cúbico (MCMURDIE; SULLIVAN; MAUER, 1950). Nesta mesma faixa, há uma perda de massa de aproximadamente 2,31%, também relacionada à liberação de O_2 . As considerações sobre a análise térmica da amostra de MnO estão resumidas na **Tabela 1**, esses resultados são expressos por (DIB NETO *et al.*, 2022).

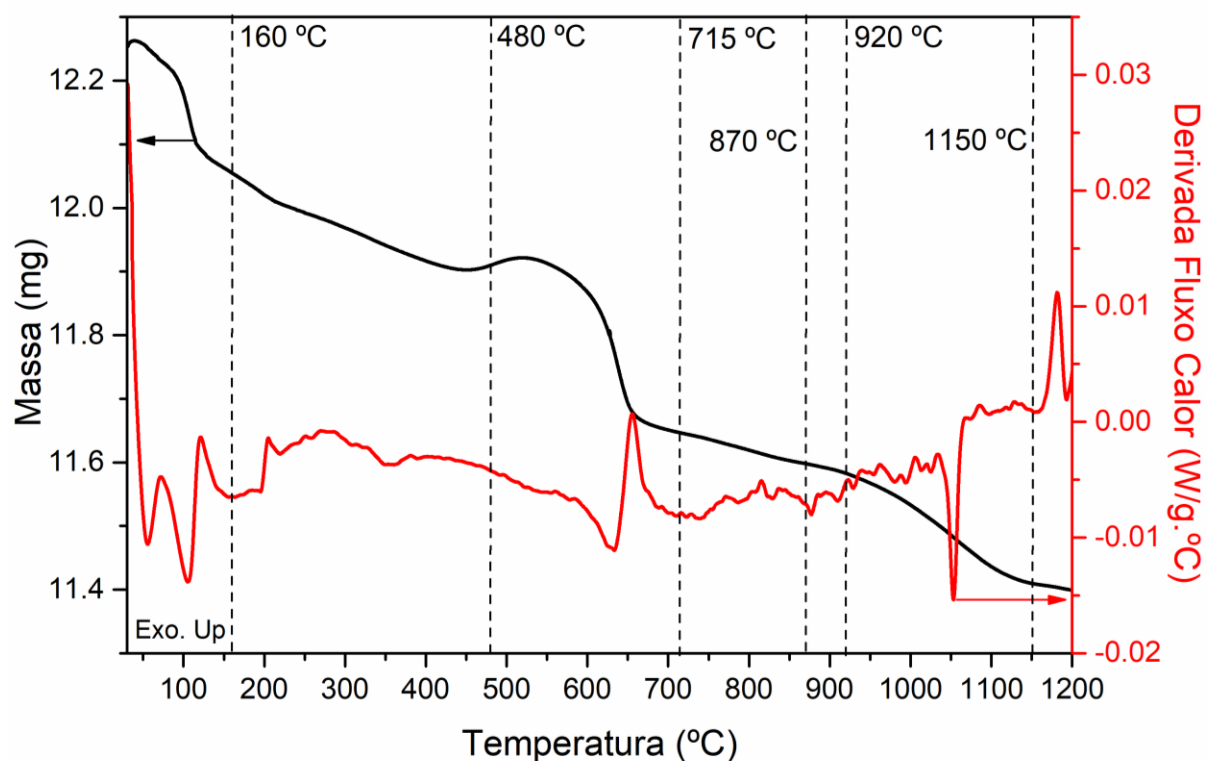


Figura 6: Análise térmica da amostra de MnO sintetizada via HAM. Os eixos para mudança de massa e para derivada de fluxo de calor derivado são indicados. As temperaturas destacadas são aquelas em que a amostra de MnO foi posteriormente tratada termicamente.

Tabela 1: Fenômenos térmicos para a amostra de MnO no intervalo de temperatura 30 – 1200 °C.

INTERVALO TEMPERATURA (°C)	FENÔMENOS TÉRMICOS	TRANSFORMAÇÃO DA FASE
30-117	Dessorção de moléculas, como água, da superfície de partículas de α -MnO ₂ e Mn ₃ O ₄ .	Ausente
117-454	Redução do α -MnO ₂ (204 °C) e oxidação Mn ₃ O ₄ (355 °C). Remoção de água estrutural. Dessorção de hidroxila.	α -MnO ₂ $\rightarrow$ Mn ₃ O ₄ Mn ₃ O ₄ $\rightarrow$ Mn ₅ O ₈

454-524	Redução do Mn_5O_8 .	$\text{Mn}_5\text{O}_8 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3$ $\text{Mn}_5\text{O}_8 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4$
534-715	Oxidação do Mn_2O_3 (657 °C). Liberação de O_2	$\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4$
715-1200	Movimentação iônica na rede estrutural Mn_3O_4 . Redução Mn_3O_4 . Oxidação do Mn_2O_3 (1052 °C). Transformação fase tetragonal Mn_3O_4 para cúbica Mn_3O_4 (1175 °C). Liberação O_2 .	$\text{Mn}_3\text{O}_4 \leftrightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3$ Tetragonal $\text{Mn}_3\text{O}_4 \rightarrow$ Cúbica Mn_3O_4

4.2 Identificação das fases por difratometria de raio X (DRX)

Os padrões de DRX da amostra de MnO (**Figura 7**) mostram a presença de duas fases, Mn_3O_4 tetragonal (hausmanita) (JCPDS 89-4837), com picos bem definidos, indicando alta cristalinidade e $\alpha\text{-MnO}_2$ tetragonal (JCPDS 72-1982), que apresenta picos baixos e largos, indicando baixa cristalinidade.

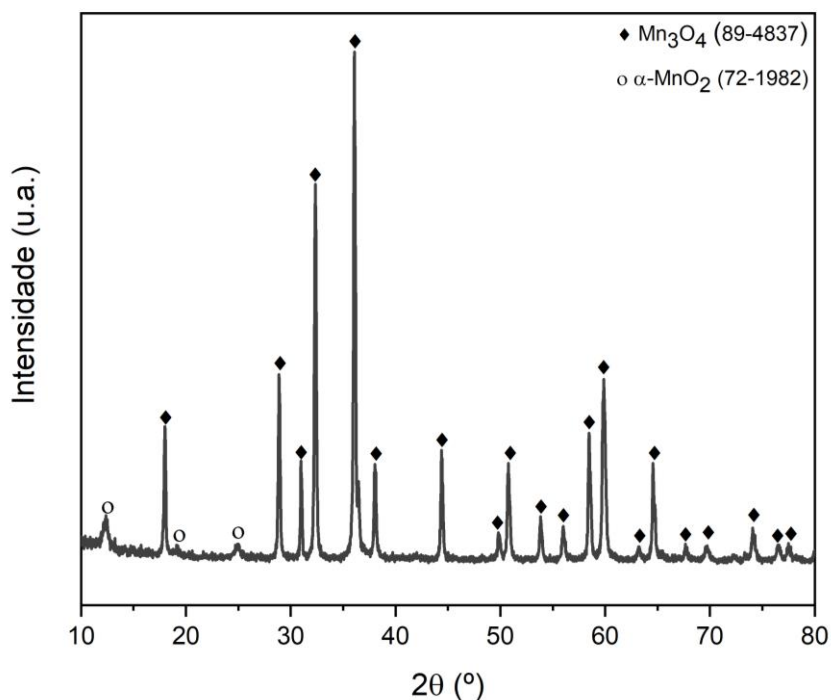


Figura 7: Difratoograma de raios X para a amostra de MnO sintetizada via HAM em temperatura ambiente. Atribuições: $\blacklozenge$ = tetragonal Mn_3O_4 (JCPDS 89-4837) e $\circ$ = tetragonal $\alpha\text{-MnO}_2$ (JCPDS 72-1982).

Apte *et al.* (2006), utilizando nitrato de manganês, etanolamina e etilenodiamina, obtiveram fase tetragonal de hausmanita com alta cristalinidade, mesmo em tempos de irradiação de micro-ondas curtos (1-5 min), porém Li *et al.*, (2012), utilizando KMnO_4 e HCl como precursores, obtiveram estruturas tipo birnessita MnO_2 e $\alpha\text{-MnO}_2$ tetragonal, com 25 min de tempo de síntese e 100 °C e 140 °C, respectivamente, ambos com baixa cristalinidade. Comparando estes resultados com as fases obtidas neste trabalho, é muito importante mencionar o papel dos pré-cursors e parâmetros de síntese durante a utilização do método HAM na preparação de cerâmicas avançadas. Tanto no trabalho de Apte *et al.* (2006) assim como na síntese da amostra de MnO, destaca-se a importância de uma solução hidrotérmica rica em grupos OH^- , que geralmente favorecem a construção da rede cristalina de vários óxidos cerâmicos (BREGADIOLLI; FERNANDES; GRAEFF, 2017; YANG; PARK, 2019), e neste caso, favorecem a cristalização da estrutura hausmanita.

Quando produzido pelo método do líquido iônico, o Mn_3O_4 , como neste trabalho, também possui uma pequena impureza de MnO_2 , sugerindo que o ambiente de síntese onde há alta concentração de hidroxilas é adequado para estabilizar íons manganês e promover a nucleação de Mn_3O_4 , mas pode resultar em fases espúrias (SUKHDEV *et al.*, 2020; BUSSAMARA *et al.*, 2013). Após a dissociação dos precursores e precipitação do cloreto de sódio e hidróxido de manganês, ocorre a oxidação parcial do Mn (Mn^{2+} a Mn^{3+}), com a interação com hidroxilas, resultando na formação da estrutura Mn_3O_4 . Supõe-se que a formação de uma pequena porção de $\alpha\text{-MnO}_2$ seja resultado de um desequilíbrio de carga promovido pela inserção de íons Na^+ (do mineralizador NaOH) nos interstícios do material sintetizado, uma vez que a hausmanita tem capacidade de intercalação reversível para íons de metais alcalinos (DUBAL; JAGADALE; LOKHANDE, 2012)

A **Figura 8** mostra os padrões de DRX da amostra de MnO comparados com os padrões de difração das amostras tratadas a 160 °C, 480 °C, 715 °C, 870 °C, 920 °C e 1150 °C, por 1 h. Essas temperaturas foram definidas para analisar a estrutura da amostra logo após uma faixa de perda de massa indicada pelo termograma. Como esperado, para a amostra de MnO 160 °C (**Figura 8(b)**), as fases $\alpha\text{-MnO}_2$ e Mn_3O_4 ainda estão presentes, porém, os picos localizados a 19° e 25° referentes à fase $\alpha\text{-MnO}_2$ são menos intensos e mais amplos em relação à amostra de MnO, indicando desordem de longo alcance e/ou tamanho de partícula menor da fase $\alpha\text{-MnO}_2$ em torno de 160 °C.

De acordo com a **Figura 6**, sua redução ($\alpha\text{-MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4$) só ocorrerá a 204 °C (ver **Tabela 1** pg. 24). O difratograma da amostra de MnO 480 °C (**Figura 8(b)**), indica a existência de duas fases distintas, Mn_3O_4 , bem cristalizado e Mn_5O_8 monoclinica (JCPDS 39-1218), com baixa cristalinidade. Ainda de acordo com a análise térmica, o processo de oxidação $\text{Mn}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Mn}_5\text{O}_8$ inicia-se em aproximadamente 355 °C, porém, a 480 °C essas duas fases (**Figura A3 apêndice A**) coexistem, devido à consequente redução do Mn_5O_8 metaestável, que inicia em torno de 454 °C (PIKE *et. al.* 2007).

A amostra de MnO 715 °C, a única estequiometria do óxido de manganês presente é a hausmanita (**Figura A4, apêndice A**), embora existam várias transformações de fase em temperaturas intermediárias, o que significa que as temperaturas selecionadas (exceto em 480 °C) coincidem com as temperaturas de estabilidade do Mn_3O_4 . É intrinsecamente observar o surgimento da fase monoclinica $\text{Na}_2\text{Mn}_5\text{O}_{10}$ (JCPDS 27-749), verificada a partir dos picos em

torno de 17°, 19°, 30° e 37°, na amostra de MnO na temperatura de 715 °C (**Figura 8(d)**), e $\text{Na}_4\text{Mn}_9\text{O}_{18}$ ortorrômbico (JCPDS 27-750), verificada a partir do pico em torno de 38°, nas amostras MnO 870 °C e MnO 920 °C (**Figura 8 (e) e (f)**). A presença desses óxidos de manganês com sódio é uma clara indicação de que, mesmo antes dos tratamentos térmicos, íons Na^+ são inseridos em alguns sítios da rede de materiais sintetizados (**Figura A5 apêndice A**).

Como mencionado anteriormente, a existência desses íons dopados provavelmente resultou no desequilíbrio de cargas que permitiu a formação do $\alpha\text{-MnO}_2$ residual logo após a síntese do HAM, bem como em reações endotérmicas de baixa intensidade na faixa de 715 °C-1200 °C, nas curvas da derivada de calor **Figura 6**, que provavelmente estão relacionadas à cristalização das fases $\text{Na}_2\text{Mn}_5\text{O}_{10}$ e $\text{Na}_4\text{Mn}_9\text{O}_{18}$ que, na amostra de MnO 1150 °C (**Figura 8 (g)**), não existem mais – essa é a única amostra que apresenta uma única fase cristalina representada pelo formação do Mn_3O_4 , ainda na forma tetragonal. A existência da fase metaestável Mn_5O_8 nesta faixa de temperatura pode ser confirmada através dos padrões de DRX da amostra de MnO 480 °C (**Figura 8**).

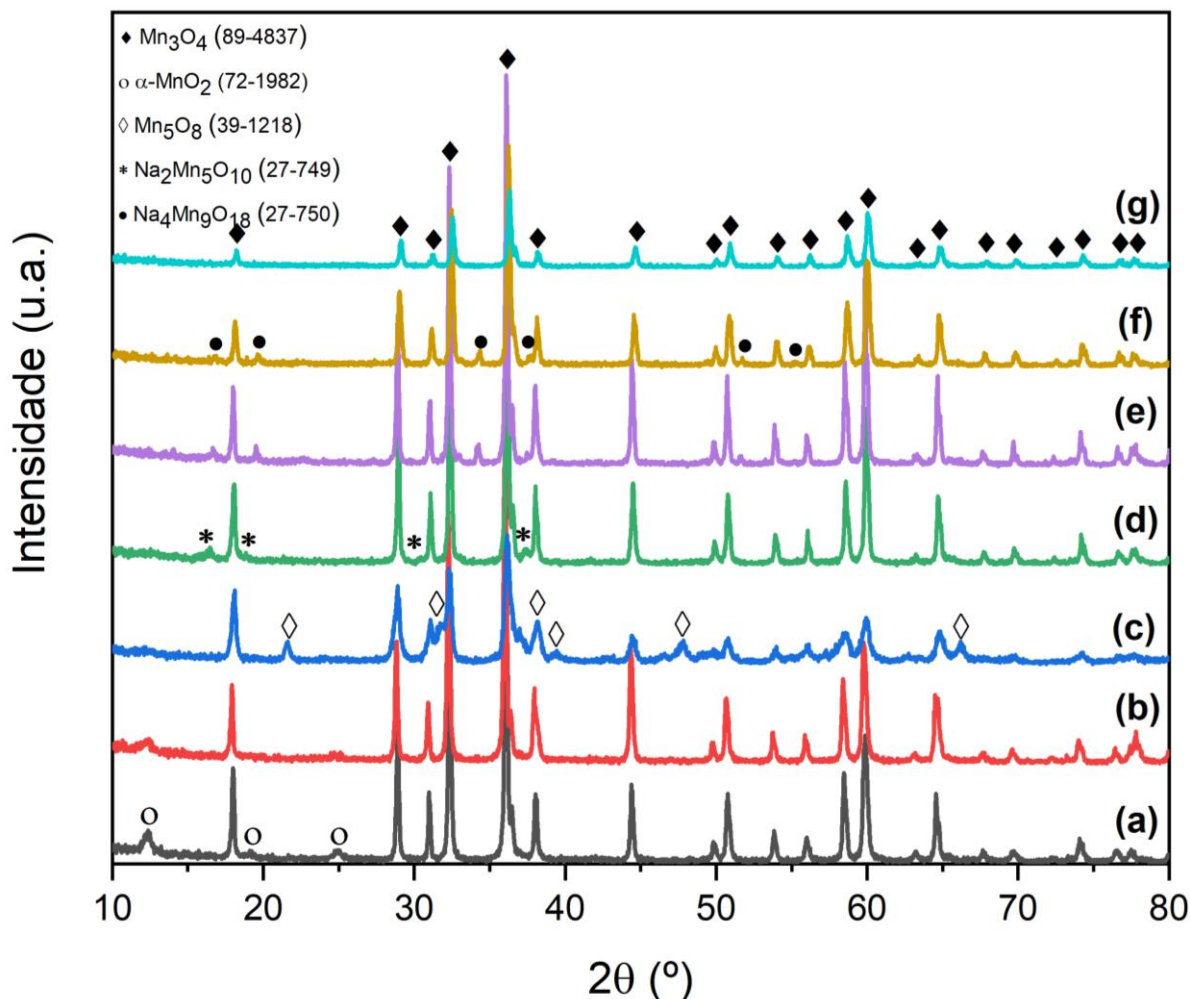
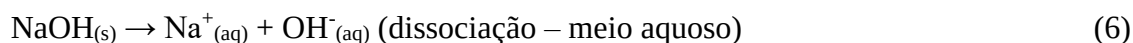
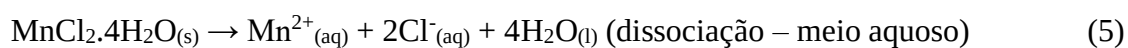
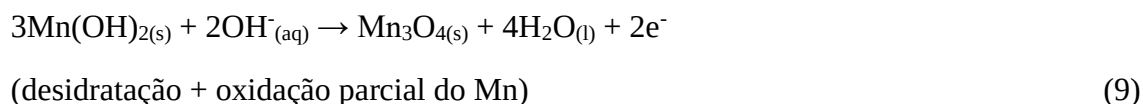


Figura 8: Difratomogramas de raios X das amostras (a) MnO, (b) MnO 160 °C, (c) MnO 480 °C, (d) MnO 715 °C, (e) MnO 870 °C, (f) MnO 920 °C e (g) MnO 1150 °C. Atribuições: ♦ = Mn₃O₄ tetragonal (JCPDS 89-4837), ○ = α-MnO₂ tetragonal (JCPDS 72-1982), ◇ = Mn₅O₈ monoclinico (JCPDS 39-1218), * = Na₂Mn₅O₁₀ monoclinico (JCPDS 27-749) e • = Na₄Mn₉O₁₈ ortorrômbico (JCPDS 27-750).

Essas reações químicas envolvidas na construção da rede cristalina de Mn₃O₄ podem ser resumidas da seguinte forma:





As transformações de fase em relação à variação de temperatura nos óxidos de manganês dependem dos precursores utilizados, da estequiometria, do tamanho das partículas e da morfologia dos materiais sintetizados (SUKHDEV *et al.*, 2020). A temperatura de transição da fase Mn_3O_4 para a fase metaestável Mn_5O_8 , por exemplo, tem uma faixa de até 130 °C (de 350 °C a 480 °C), dependendo principalmente dos precursores utilizados e do tamanho de partícula do material tratado (ATIQUE ULLAH *et al.*, 2017; LEE *et al.* 2014; BAYKAL; KÖSEOĞLU; ŞENEL, 2007). Portanto, para avaliar essas transformações de fase especificamente para o óxido de manganês sintetizado via HAM, a amostra de MnO foi submetida à análise térmica.

4.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), ou *scanning electron microscopy* (SEM), é a mais adequada para analisar microestrutura e morfologia de materiais. O micro volume do material analisado é irradiado por um feixe fino de elétrons. Este feixe interage com uma área da superfície da amostra e emite uma série de radiações que, quando captadas, fornecem informações da amostra como topografia, composição, cristalografia entre outras. Os elétrons secundários são os que mais interessam no caso desta análise, pois são responsáveis pela obtenção de imagens de alta resolução. Os elétrons retroespalhados fornecem imagem característica de variação de composição (SOUZA, 2011).

As imagens MEV das amostras de MnO, de acordo com o tratamento térmico, estão presentes nas **Figura 9-Figura 15**. Para MnO sem tratamento térmico, MnO 160°C, MnO 480°C e MnO 715°C (**Figura 9**, **Figura 10**, **Figura 11**, **Figura 12** respectivamente) as imagens apresentam a aglomeração de pequenas partículas esféricas. Para MnO 870°C e MnO 920°C (**Figura 13** e **Figura 14**, respectivamente) é possível observar a formação de uma agulha fina (apontada com setas) ao lado das pequenas partículas esféricas. A agulha fina possui comprimentos de 19,1 µm e 26,3 µm para MnO 870°C e MnO 920°C respectivamente, sendo a largura aproximadamente a mesma para ambas as amostras (0,65 µm). Após o tratamento

térmico a 920°C, os divisores desaparecem e as partículas de MnO com formas esféricas irregulares emergem para a amostra de MnO 1145°C (**Figura 15**). O tamanho e a forma das partículas não são homogêneos, porém, é possível observar que o tratamento térmico aplicado a esta amostra promove a aglomeração de forma regular apesar da forma das primeiras partículas ser esférica.

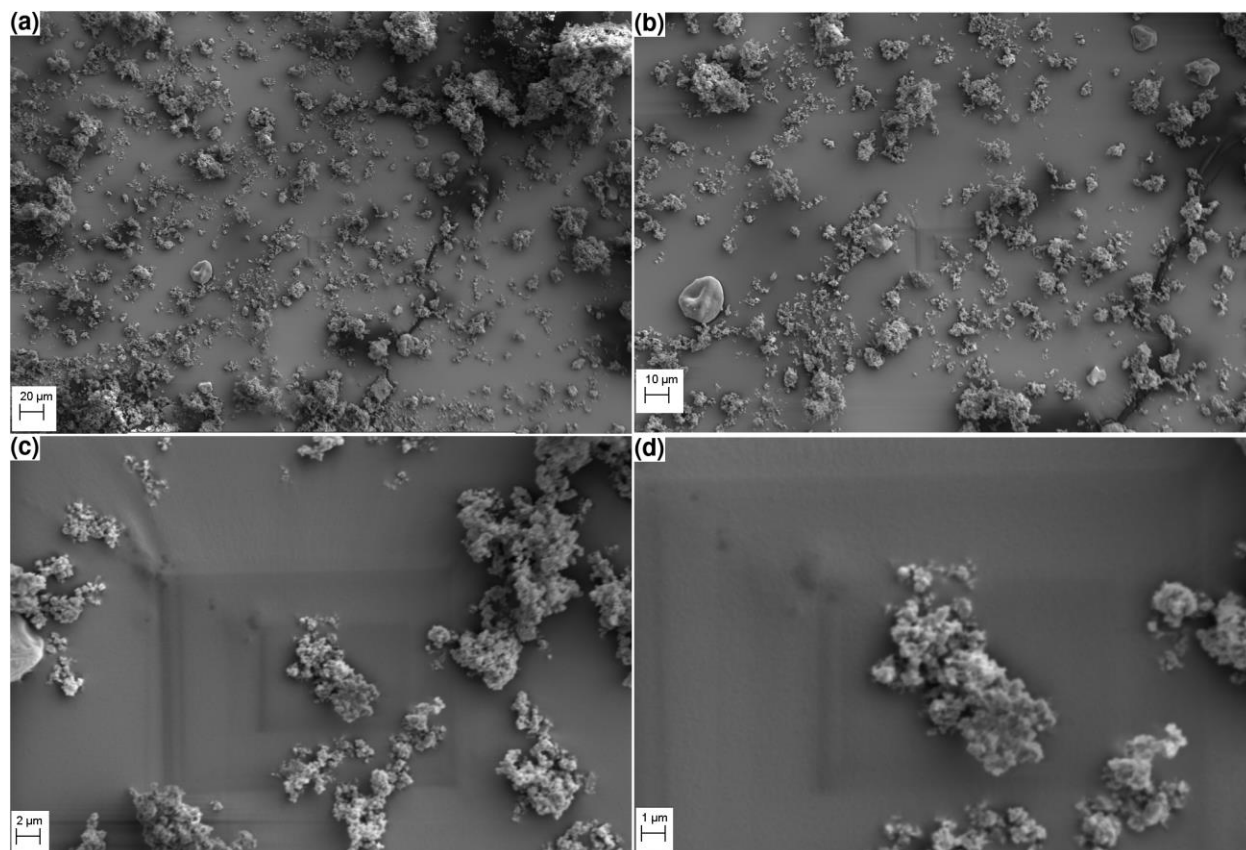


Figura 9: Imagens MEV de MnO. A sequência apresenta diferentes magnificações (a) 500, (b) 1k, (c) 5k e (d) 10k.

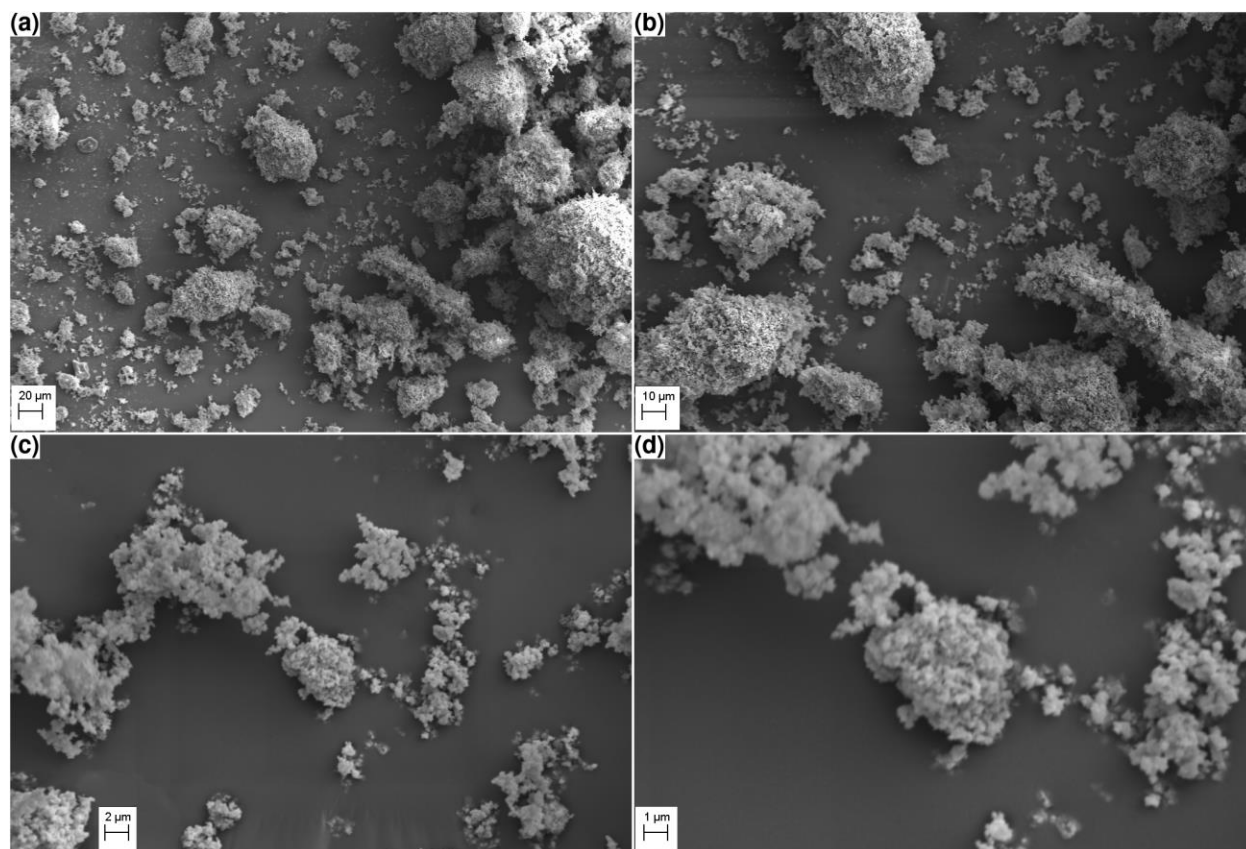


Figura 10: Imagens MEV de MnO em 160 °C. A sequência apresenta diferentes magnificações de (a) 500, (b) 1k, (c) 5k e (d) 10k.

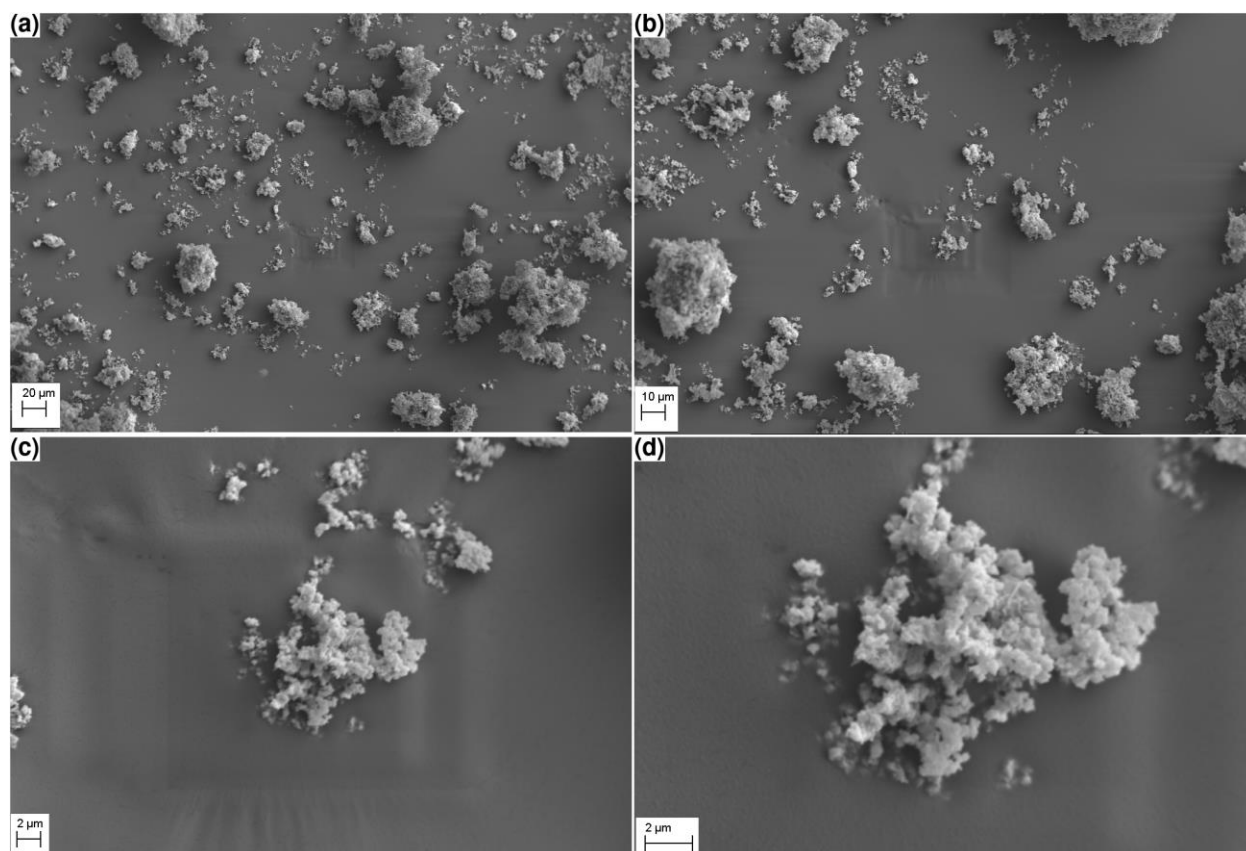


Figura 11: Imagens MEV de MnO em 480 °C. A sequência apresenta diferentes ampliações de (a) 500, (b) 1k, (c) 5k e (d) 10k.

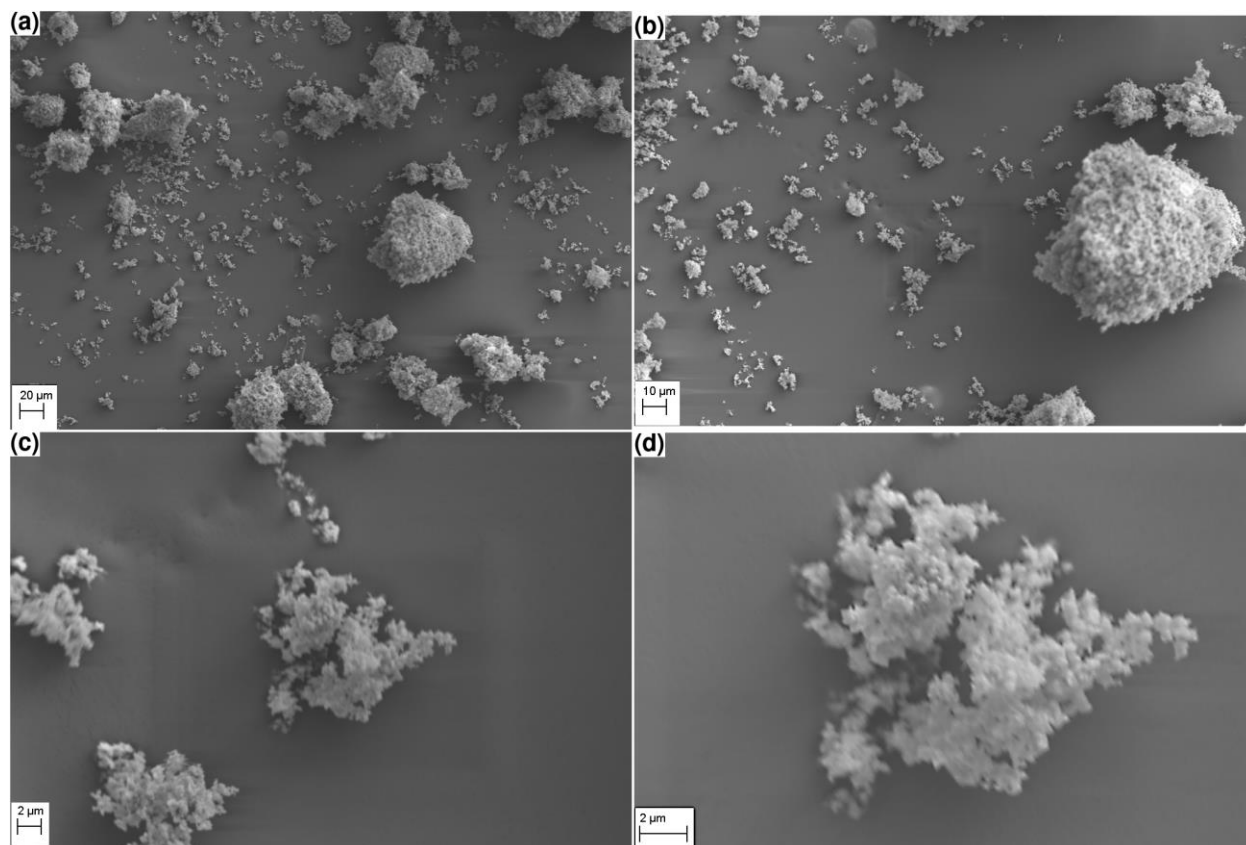


Figura 12: Imagens MEV de MnO em 715 °C. A sequência apresenta diferentes ampliações de (a) 500, (b) 1k, (c) 5k e (d) 10k.

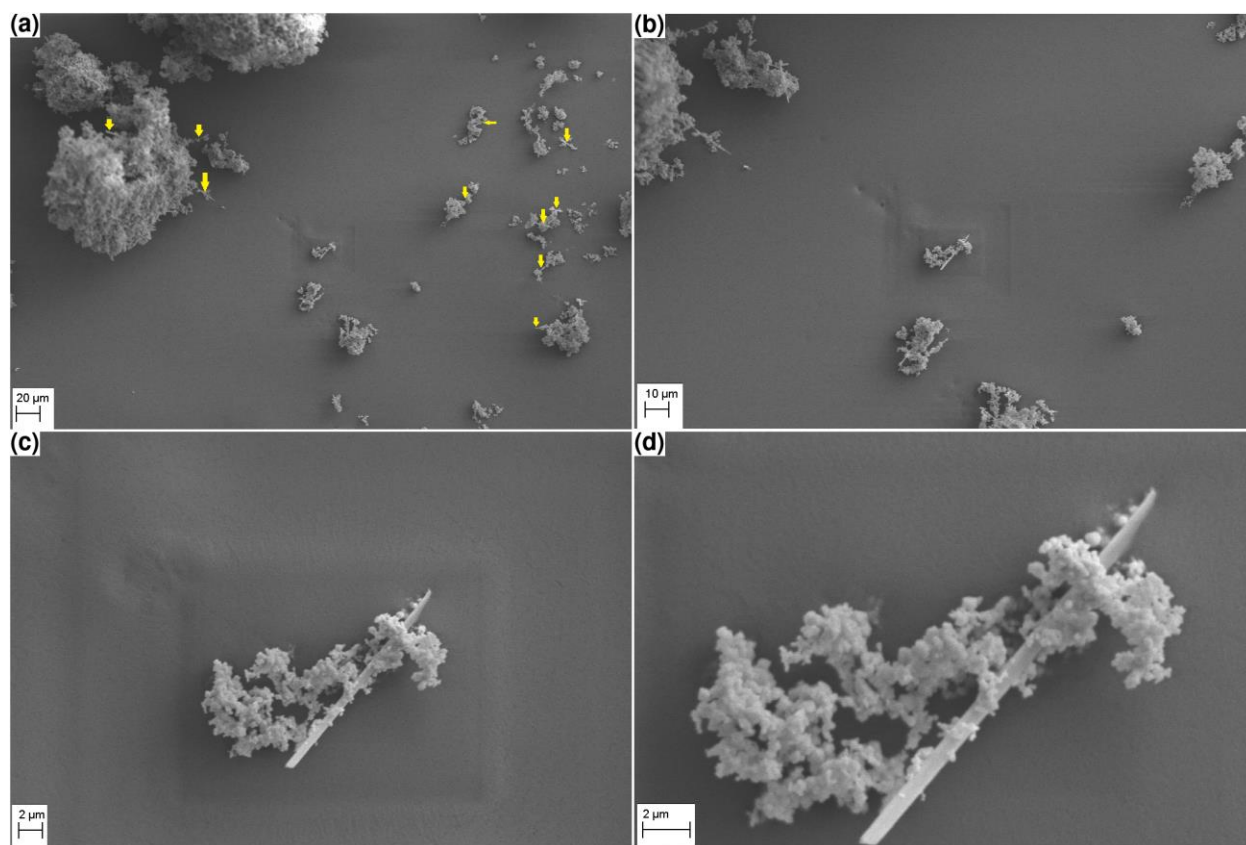


Figura 13: Imagens MEV de MnO em 870 °C. A sequência apresenta diferentes magnificações de (a) 500, (b) 1k, (c) 5k e (d) 10k.

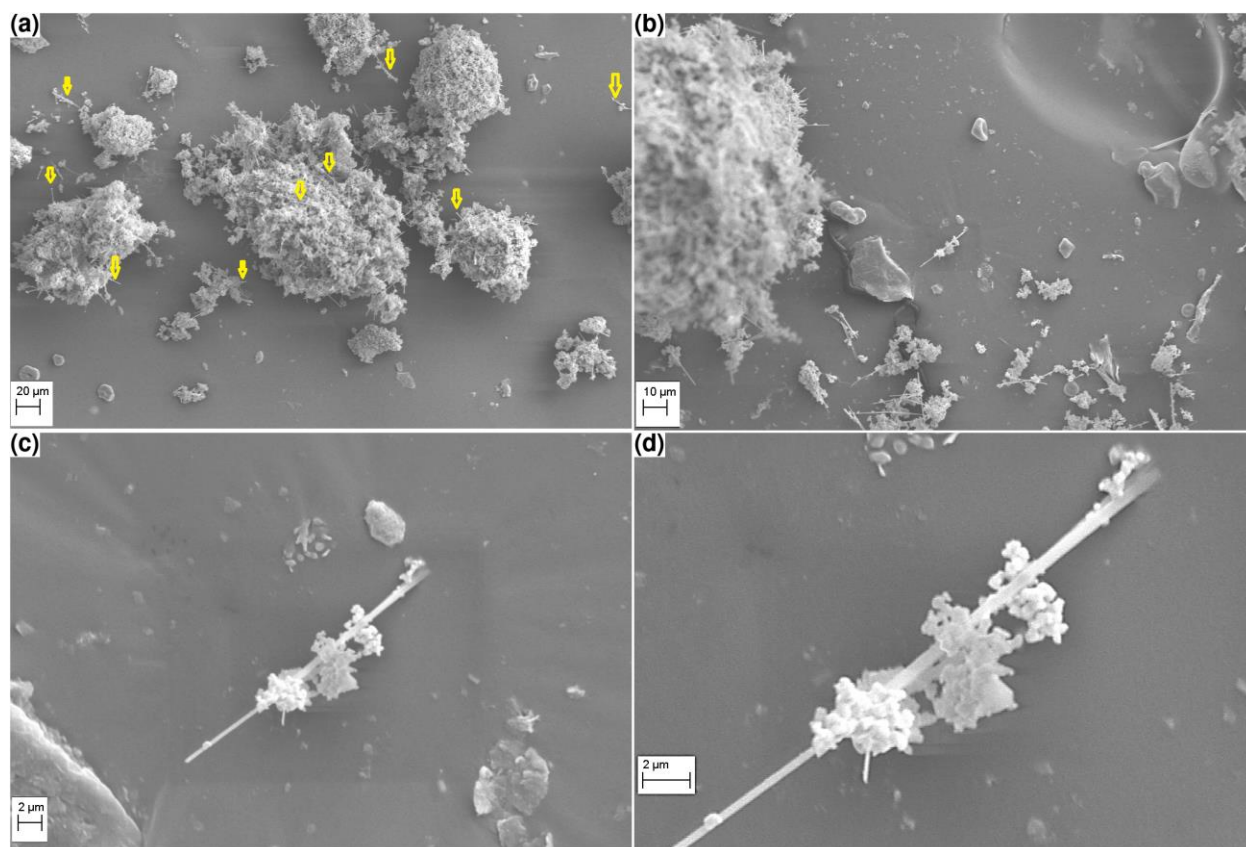


Figura 14: Imagens MEV de MnO em 920 °C. A sequência apresenta diferentes magnificações de (a) 500, (b) 1k, (c) 5k e (d) 10k.

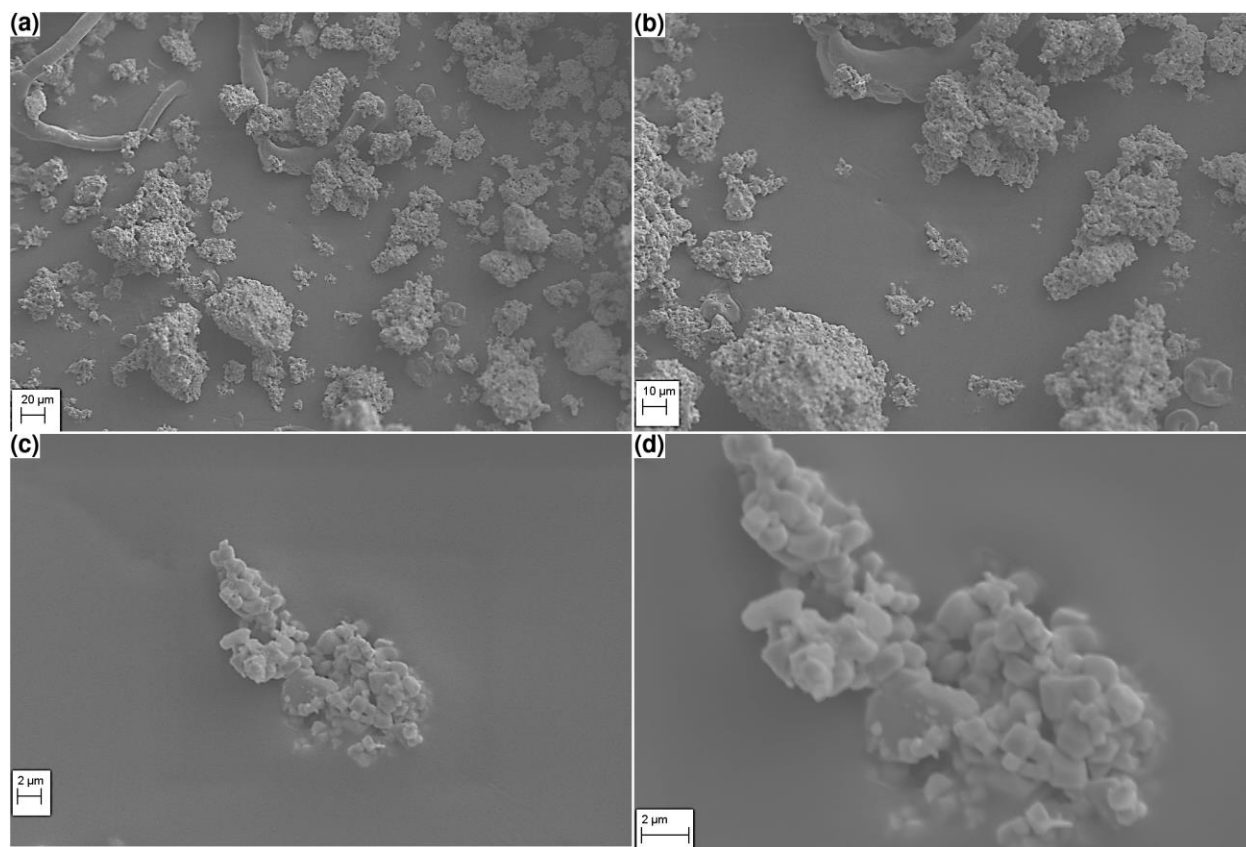
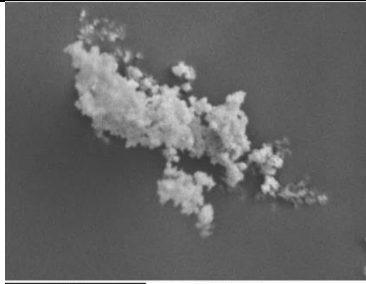
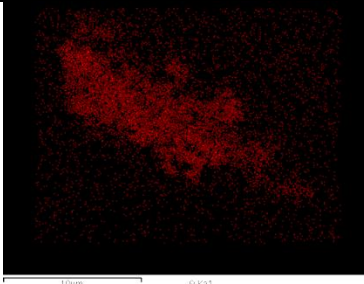
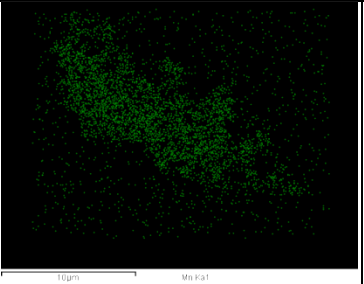
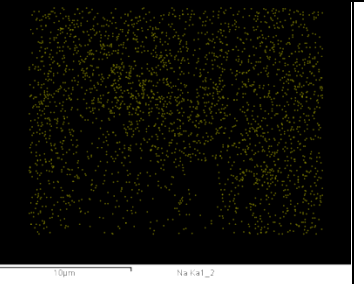
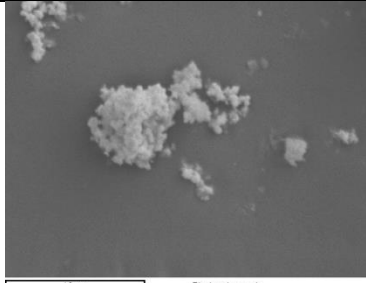
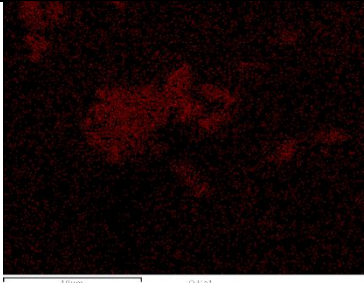
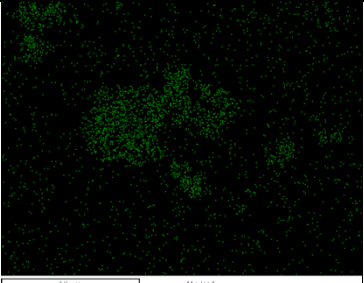
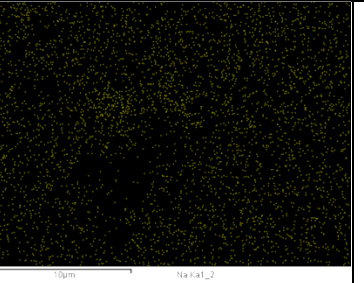
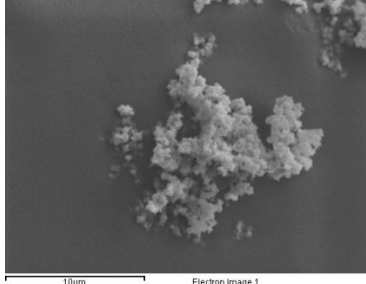
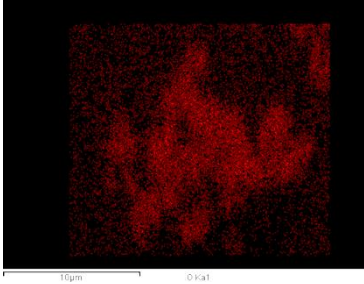
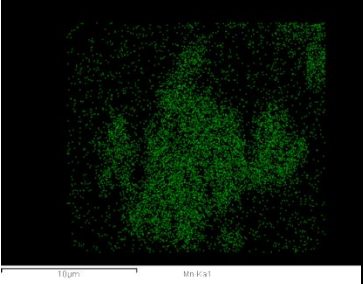
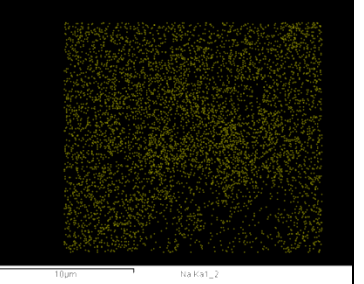
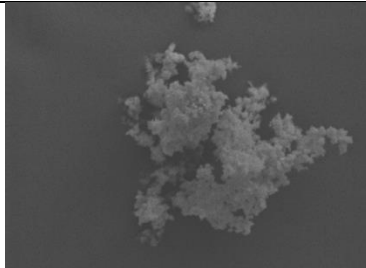
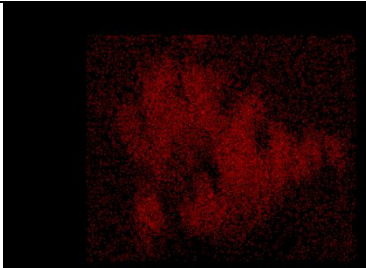
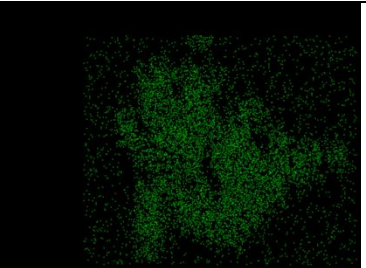
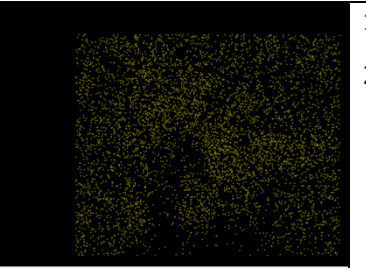
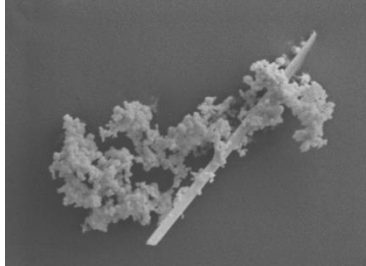
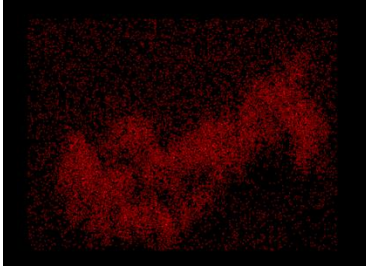
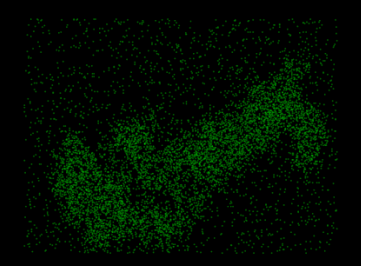
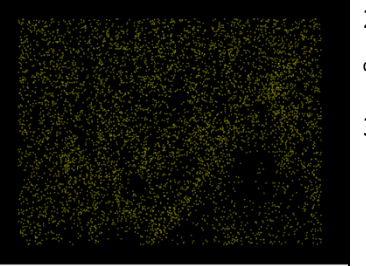
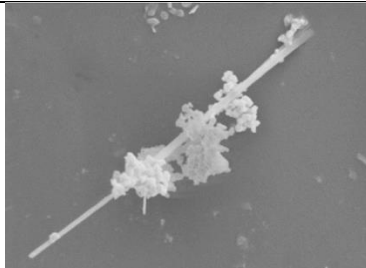
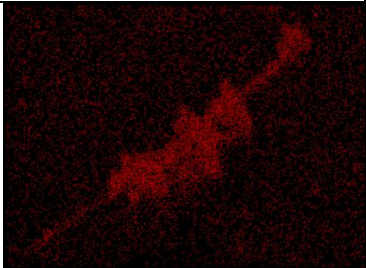
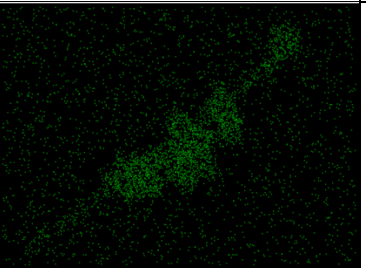
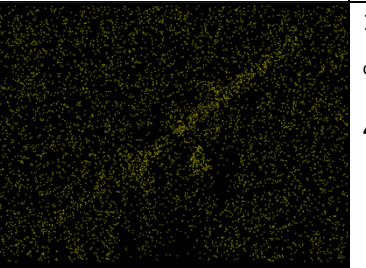
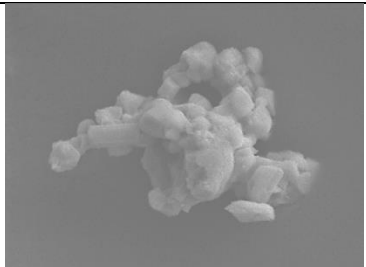
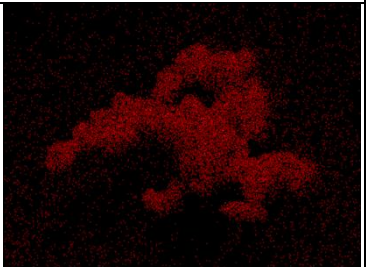
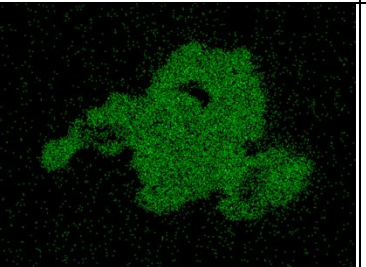
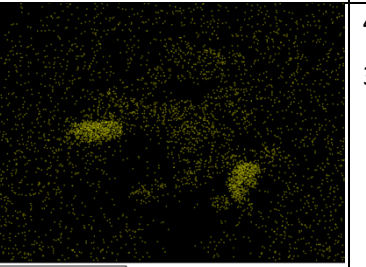


Figura 15: Imagens MEV de MnO em 1145 °C. A sequência apresenta diferentes ampliações de (a) 500, (b) 1k, (c) 5k e (d) 10k.

A **Tabela 2**, apresenta o mapeamento para as amostras de MnO em diferentes temperaturas de síntese, mostra uma distribuição uniforme de Mn e O é vista na imagem de mapeamento elementar. A intensidade das partículas de oxigênio foi maior do que a das partículas de Mn, a medida que a temperatura de tratamento térmico aumenta a quantidade de Mn diminui em relação a quantidade de O. O Na presente nas amostras é proveniente do reagentes utilizadas na síntese do método HAM.

Tabela 2: Mapeamento elemental das amostras de MnO para distribuição de O, Mn e Na. A razão de O/Mn determinada por EDS.

Amostr a	Imagem	Mapeamento			EDS
		O K α 1	Mn K α 1	Na K α 1	O/Mn
MnO					1.4 ^a 5.3 ^b
MnO 160°C					1.8 ^a 2.5 ^b
MnO 480°C					1.7 ^a 2.1 ^b

MnO 715°C					1.3 ^a 2.8 ^b
MnO 870°C					2.0/1.4 ^c 3.6 ^b
MnO 920°C					1.6/1.5 ^c 4.2 ^b
MnO 1150°C					4.7 ^a 3.6 ^b

^a razão atômica determinada sobre um ponto da amostra por EDS; ^b sobre toda a região, ^c um ponto sobre a agulha por fora e por dentro.

A **Tabela 3** mostra os resultados da análise química semiquantitativa via espectrometria de fluorescência de raio X (XRF), realizada em câmara de vácuo no modo qualitativo-quantitativo, de amostras de MnO não tratadas e tratadas termicamente a partir do mapeamento (**Tabela 2**). As porcentagens atômicas das amostras variam de 98,36% a 98,76% (valor médio de 98,50%) para Mn e de 1,24% a 1,79% (valor médio de 1,50%) para Na. Esses resultados são consistentes com a observação das fases $\text{Na}_2\text{Mn}_5\text{O}_{10}$ e $\text{Na}_4\text{Mn}_9\text{O}_{18}$ nos difratogramas e são suficientes para confirmar a presença de Na intersticial nas amostras onde não há cristalização dos óxidos de manganês e sódio. Como mencionado anteriormente, a hausmanita funciona como um composto de intercalação de íons metálicos alcalinos, portanto, é compreensível que, a partir da solução de HAM rica em Na^+ , haja inserção desse íon na rede do material sintetizado. O eletrólito mais utilizado em sistemas capacitivos à base de Mn_3O_4 , são soluções aquosas de Na_2SO_4 , vários estudos relatam a formação de espécies de $\text{Na}_x\text{Mn}_y\text{O}_z$ a partir dessas soluções e esses óxidos são responsáveis pelo comportamento pseudocapacitivo do Mn_3O_4 (DUBAL; JAGADALE; LOKHANDE, 2012; GNANA SUNDARA RAJ *et al.*, 2015; SHEN *et al.*, 2017).

Tabela 3: Análise elementar por XRF de amostras de MnO, MnO 160 °C, MnO 480 °C, MnO 715 °C, MnO 870 °C, MnO 920 °C e MnO 1150 °C.

Amostra	Percentual Atômico (PA%)	
	Mn	Na
MnO	98,39	1,61
MnO 160 °C	98,56	1,44
MnO 480 °C	98,64	1,36
MnO 715 °C	98,48	1,52
MnO 870 °C	98,30	1,70
MnO 920 °C	98,36	1,64
MnO 1150 °C	98,76	1,24

Média do valor	98,50	1,50
-----------------------	--------------	-------------

A **Tabela 4** mostra os tamanhos médios dos cristalitos, calculados a partir do pico mais intenso de cada fase identificada, para amostras de MnO e suas réplicas. Para ambos os conjuntos de amostras, é possível observar que a fase α -MnO₂ é a que apresenta os menores valores para os tamanhos médios (valor médio de 20,6 nm) e a fase Mn₃O₄ é a que apresenta as maiores variações desses valores em relação à tratamento térmico, variando de 28,9 nm a 99,1 nm. Os cristalitos para a fase Na₄Mn₉O₁₈ são ligeiramente maiores que os apresentados pela fase Na₂Mn₅O₁₀ (valores médios de 28,2 nm e 51,8 nm, respectivamente), o que pode estar associado ao maior volume teórico da fase Na₄Mn₉O₁₈. Além disso, para comparação, Rani *et al.* (2018) relatam os tamanhos médios de cristalito de 28,3 nm e 56,6 nm para a fase Mn₃O₄ sintetizada por co-precipitação e sol-gel, respectivamente. Liu *et al.*, (2012) obtiveram nano-compósitos de Mn₃O₄/RGO pelo método HAM com tamanho de cristalito reduzido (em torno de 18,4 nm).

Tabela 4: Tamanhos médios de cristalitos das amostras de MnO, MnO 160 °C, MnO 480 °C, MnO 715 °C, MnO 870 °C, MnO 920 °C e MnO 1150 °C e suas respectivas réplicas.

Amostra	Tamanhos médios do cristalito (nm)				
	α -MnO ₂	Mn ₃ O ₄	Mn ₅ O ₈	Na ₂ Mn ₅ O ₁₀	Na ₄ Mn ₉ O ₁₈
MnO	20,9	80,5	-	-	-
MnO 160 °C	19,6	67,2	-	-	-
MnO 480 °C	-	28,9	32,1	-	-
MnO 715 °C	-	77,5	-	26,2	-
MnO 870 °C	-	99,1	-	-	48,6
MnO 920 °C	-	43,5	-	-	57,2
MnO 1150 °C	-	46,5	-	-	-

Amostra (Replica)	Tamanhos médios do cristalito (nm)				
	α -MnO ₂	Mn ₃ O ₄	Mn ₅ O ₈	Na ₂ Mn ₅ O ₁₀	Na ₄ Mn ₉ O ₁₈
MnO	21,3	72,5	-	-	-
MnO 160 °C	20,5	70,7	-	-	-
MnO 480 °C	-	31,9	33,3	-	-
MnO 715 °C	-	72,5	-	30,2	-
MnO 870 °C	-	84,2	-	-	48,2
MnO 920 °C	-	44,6	-	-	53,4
MnO 1150 °C	-	47,8	-	-	-

4.4 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

Os principais modos vibracionais para amostras de MnO, determinados por caracterização FTIR, são mostrados na **Figura 16**, na faixa de 250-750 cm⁻¹. Quatro bandas largas são inicialmente observadas para todas as amostras, indicando sobreposição de modos vibracionais e possíveis quebras de simetria (LI; LI, 2013; GUND *et al.*, 2013; TA *et al.*, 2019) nos aglomerados de MnO_x que podem estar relacionadas à presença de Na nesses materiais, como evidenciado por espectroscopia XRF (**Tabela 3**). Uma banda larga em torno de 300 cm⁻¹ pode ser atribuída a vibrações externas causadas pelo movimento de translação do aglomerado de MnO₆ (GAO; FJELLVÅG; NORBY, 2009; LI *et al.*, 2012). Também é possível notar o modo de acoplamento vibracional característico do trecho Mn–O nos sítios tetraédricos e octaédricos do Mn₃O₄ em torno de 370 cm⁻¹ (RANI *et al.*, 2018; LI; LI, 2013), sugerindo que todas as amostras possuem a fase hausmanita, conforme mostrado nos difratogramas. Uma nítida separação vibracional nesta banda (372 cm⁻¹ e 381 cm⁻¹) é observada para as amostras de MnO 715 °C, MnO 870 °C e MnO 920 °C, que são as mesmas amostras que apresentam a cristalização

na fase de óxido de sódio-manganês. É provável que a presença ordenada de Na^+ ao redor do MnO_4

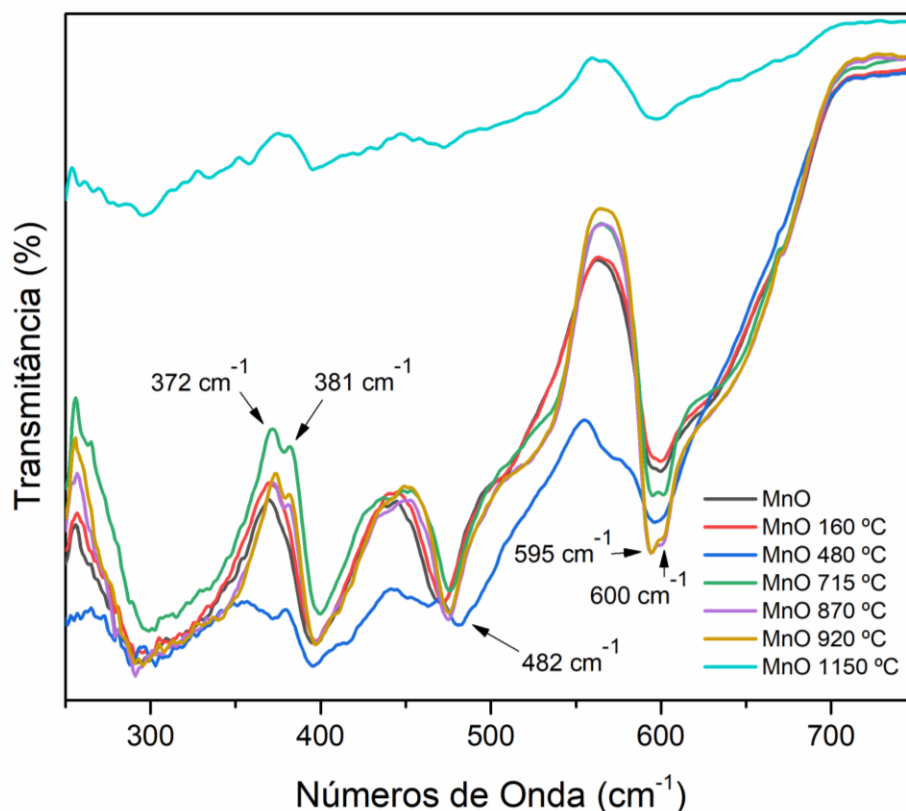


Figura 16: Espectro de FTIR do MnO, para as amostras, MnO 160 °C, MnO 480 °C, MnO 715 °C, MnO 870 °C, MnO 920 °C e MnO 1150 °C.

A banda de absorção em 470 cm^{-1} (mais visível na **Figura B1, apêndice B**) é característica das vibrações de alongamento das ligações $\text{Mn}^{3+}\text{-O}$ nos sítios octaédricos da fase Mn_3O_4 (BOSE; BIJU, 2015). Quando há excesso de vacâncias nessa estrutura, geralmente ocorre oxidação de Mn^{3+} para Mn^{4+} e isso faz com que essa banda se desloque para maiores números de onda, caracterizando a ligação $\text{Mn}^{4+}\text{-O}$ (BOSE; BIJU, 2015). É possível observar esse deslocamento para a amostra de MnO 480 °C, onde a banda se desloca para 482 cm^{-1} , porém, isso é resultado dos íons Mn^{4+} na fase Mn_5O_8 , formados a partir do tratamento térmico.

Uma banda larga em aproximadamente 598 cm^{-1} (flexão de Mn-O do sítio tetraédrico juntamente com vibração de distorção de Mn-O no sítio octaédrico (SACKEY *et al.*, 2021), apresenta outra separação notável (595 cm^{-1} e 600 cm^{-1}) apenas para as amostras MnO 715 °C, MnO 870 °C e MnO 920 °C, mais um indicativo da distorção dos aglomerados de MnO_4 e MnO_6 ,

resultante da presença de Na. É relevante destacar que, embora o $\text{Na}_2\text{Mn}_5\text{O}_{10}$ monoclinico e o $\text{Na}_4\text{Mn}_9\text{O}_{18}$ ortorrômbico sejam conhecidos e atualmente explorados para uso em baterias de sódio iônico (LIU *et al.*, 2011; TA *et al.* 2019), não foi possível encontrar trabalhos que tratassem dos modos vibracionais específicos para esses materiais. Além disso, é importante notar que a diminuição das bandas de absorção está relacionada à menor cristalinidade/qualidade do material (GUND *et al.*, 2013), isso ocorre principalmente na amostra de MnO 1150 °C, concordando com os padrões de difração menos intensos para esta amostra observada na **Figura 8(g)**.

4.5 Espectroscopia Raman

Esta medição se dá a partir de uma resposta à incidência de um feixe monocromático de luz de determinada frequência sobre o material. A maior parte da luz que se dispersa possui a mesma frequência da luz incidente, enquanto uma pequena fração interage com a matéria e apresenta variação de frequência. Esta parcela de luz que dispersa é conhecida como dispersão ou espalhamento Raman e é ela que fornece informações sobre a composição molecular da substância analisada (SALA, 1996).

Para complementar as considerações feitas sobre os modos vibracionais identificados, a **Figura 17** mostra o espalhamento Raman para as amostras de MnO nas faixas 300-1200 cm^{-1} e 300-5000 cm^{-1} (**Figura 17(a)** e **(b)**, respectivamente). É possível observar que, em todas as faixas analisadas, há um evidente decréscimo no background em relação à temperatura de tratamento térmico que supostamente aumenta o tamanho das partículas com o aumento da temperatura. Supõe-se que isso esteja relacionado às emissões luminescentes, que são altamente dependentes do tamanho das partículas (TOUFIQ *et al.*, 2014; HAN *et al.*, 2006). Yang; Park, (2019) relatam duas regiões de absorção principais para nanopartículas de hausmannita, uma maior em torno de 450 nm e uma menor em torno de 650 nm, então é consistente supor que há uma absorção parcial do laser de excitação usado no espalhamento Raman (633. nm) e isso é evidente pelas emissões luminescentes observadas (bandas largas na região do infravermelho, de 300 cm^{-1} a 5000 cm^{-1}). Essa mesma absorção do laser de excitação e consequente emissão na região do infravermelho foi observada por Azzoni *et al.* (1999) para pó de Mn_5O_8 .

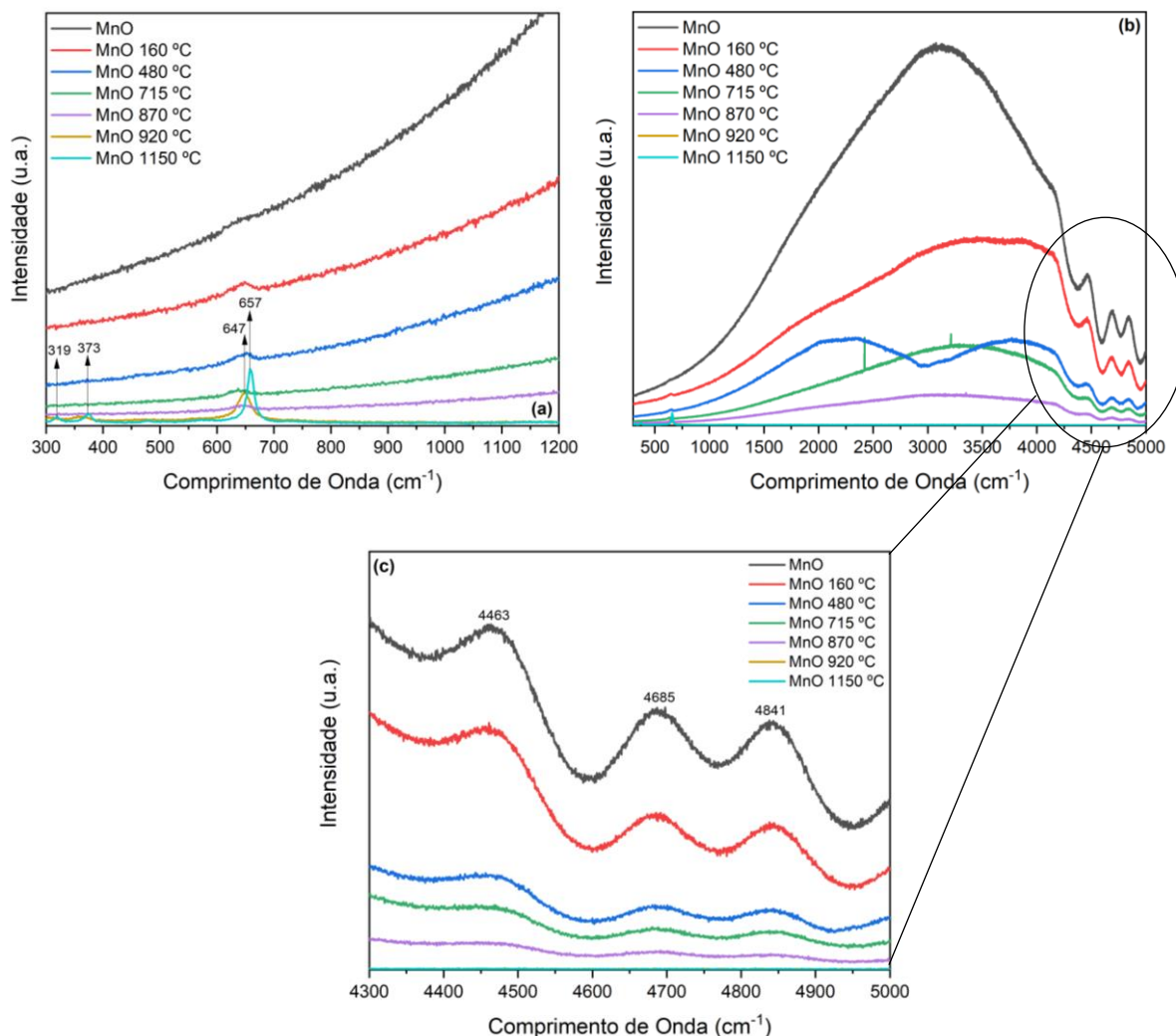


Figura 17: Espalhamento Raman das amostras de MnO, MnO 160 °C, MnO 480 °C, MnO 715 °C, MnO 870 °C, MnO 920 °C e MnO 1150 °C. (a) 300-1200 cm^{-1} , (b) 300-5000 cm^{-1} (c) ampliação em 4300-5000 cm^{-1} .

4.6 Determinação dos parâmetros de redes e percentual

A análise de Rietveld não é um método de solução de estrutura e só pode ser aplicada quando as dimensões da célula e o grupo espacial são conhecidos e quando existe um modelo razoável para a estrutura. A chamada análise de Rietveld é comumente usada para o refinamento de estruturas cristalinas de minerais em forma de pó. Uma estrutura de teste aproximada deve ser conhecida e usada como entrada para o procedimento de refinamento. A estrutura (posições

atômicas) é então refinada comparando o padrão DRX calculado com o padrão observado, e um índice de confiabilidade (fator R) mede a diferença entre os dois padrões (DE VILLIERS; BUSECK, 2003).

Para estimar a porcentagem e os parâmetros de rede das fases identificadas, foi realizado o refinamento da estrutura das amostras sintetizadas via HAM e tratadas pelo método de Rietveld. Seus respectivos difratogramas são mostrados na **Figura 18** e **Figura 19** e os resultados estão resumidos na **Tabela 5**. O Mn_3O_4 tetragonal (CIF 1514115) foi identificado para todas as temperaturas, sua porção nas amostras de MnO e MnO 160 °C se aproxima de 100% (apesar da existência da fase tetragonal $\alpha\text{-MnO}_2$ nestas amostras, não foi levado em consideração no refinamento devido aos picos largos e de baixa intensidade que levam à divergência), diminui para 5,53% em 480 °C, devido à transformação da hausmanita na metaestável fase (monoclínica Mn_5O_8 - CIF 1514100) e, nas seguintes temperaturas, permanece acima de 89%, terminando em 100% para amostra de MnO 1150 °C.

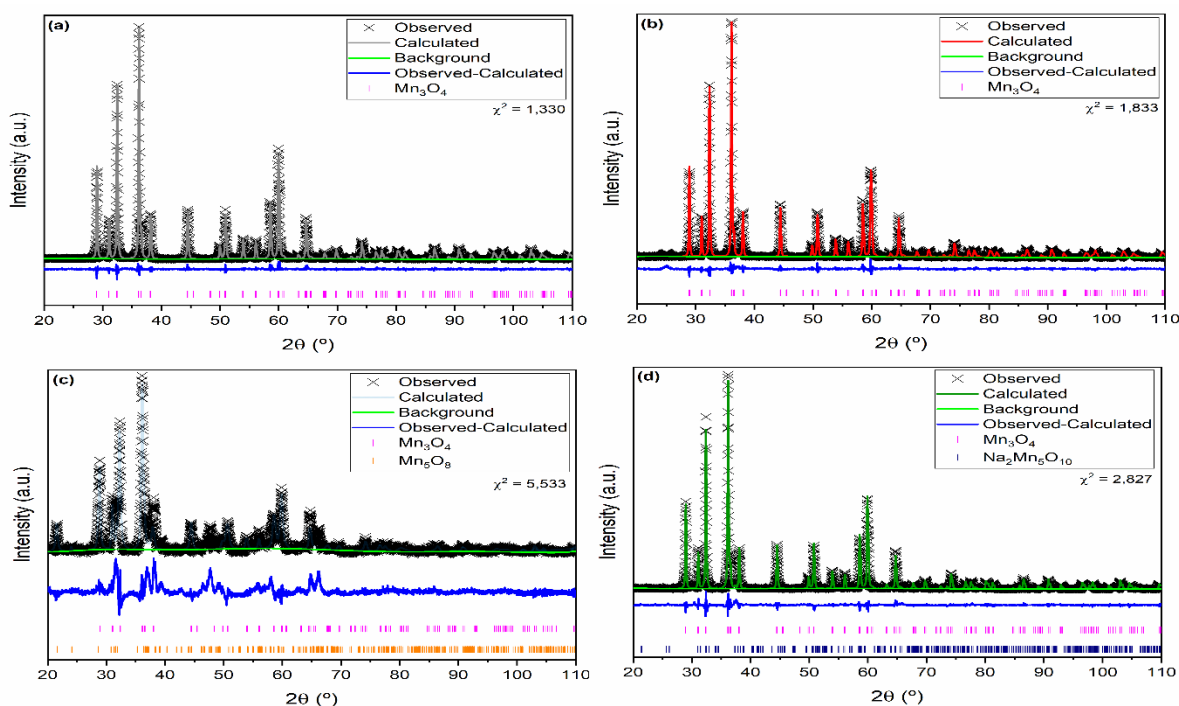


Figura 18: Difratogramas de raio X com o refinamento da estrutura das amostras (a) MnO, (b) MnO 160 °C, (c) MnO 480 °C and (d) MnO 715 °C.

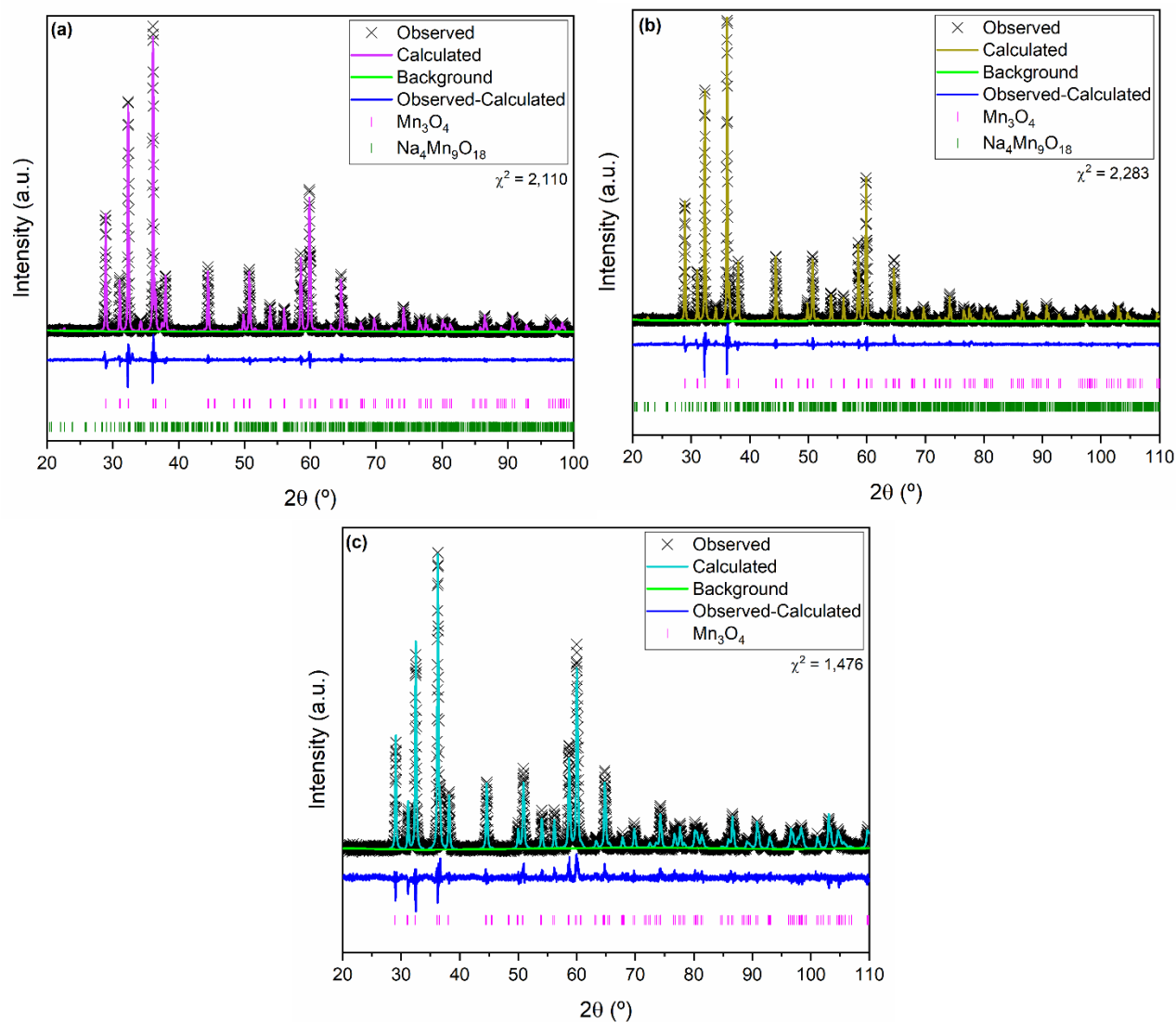


Figura 19: Difratomogramas de raio X com o refinamento da estrutura das amostras (a) MnO 870 °C, (b) MnO 920 °C and (c) MnO 1150 °C.

Tabela 5: Porcentagens de fase, parâmetros de rede e parâmetros de convergência das amostras de MnO, MnO 160 °C, MnO 480 °C, MnO 715 °C, MnO 870 °C, MnO 920 °C e MnO 1150 °C.

Amostra	Percentual da Fase e parâmetros de rede	RWP (%)	R _{EXP} (%)	χ^2
MnO	Tetragonal Mn ₃ O ₄ (~ 100 m/m%)*	3,121	1,766	1,330

	a,b (Å)		c (Å)		V (Å³)					
	5,7698		9,4521		314,67					
MnO 160 °C	Tetragonal Mn ₃ O ₄ (~ 100 m/m%)*						3,516	2,587	1,833	
	a,b (Å)		c (Å)		V (Å³)					
	5,77033		9,4654		315.17					
MnO 480 °C	Tetragonal Mn ₃ O ₄ (5,53 m/m%)			Monoclínico Mn ₅ O ₈ (94,47 m/m%)				10,053	4,274	5,533
	a,b (Å)	c (Å)	V (Å³)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å³)			
	5,7602	9,4885	314,83	10,4530	5,7560	4,8734	276.13			
MnO 715 °C	Tetragonal Mn ₃ O ₄ (98.86 m/m%)			Monoclínico Na ₂ Mn ₅ O ₁₀ (1.14 m/m%)				4,388	2,601	2,827
	a,b (Å)	c (Å)	V (Å³)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å³)			
	5.7626	9.4675	314.40	8.9605	11.0579	2.8053	277.96			
MnO 870 °C	Tetragonal Mn ₃ O ₄ (90.22 m/m%)			Ortorrômbico Na ₄ Mn ₉ O ₁₈ (9.78 m/m%)				3,723	2,563	2,110
	a,b (Å)	c (Å)	V (Å³)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å³)			
	5,7633	9,4684	314,50	9.0986	26,1584	2,8254	672,47			
MnO 920 °C	Tetragonal Mn ₃ O ₄ (89,36 m/m%)			Ortorrômbico Na ₄ Mn ₉ O ₁₈ (10,64 m/m%)				3,865	2,558	2,283
	a,b (Å)	c (Å)	V (Å³)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å³)			

	5,7631	9,4677	314,45	9,1049	26,1970	2,8255	673,94			
MnO 1150 °C	Tetragonal Mn ₃ O ₄ (100 m/m%)							3,249	2,674	1,476
	a,b (Å)		c (Å)		V (Å ³)					
	5,7648		9,4693		314,70					

* A fase α -MnO₂ não foi considerada no refinamento devido aos seus picos largos e de baixa intensidade, não havendo possibilidade de convergência se for levado em consideração.

As energias de band gap indiretos para as fases identificadas nas amostras de MnO foram obtidas por absorção UV-Vis (**Apêndice C- Absorção UV-Vis**) e estão resumidas na **Tabela 6**. De acordo com HOSNY; DAHSHAN, (2012) as energias de band gap para a hausmanita estão entre 2,34 eV e 3,65 eV, porém, esses valores são sensíveis a diversas características, como o tamanho das partículas sintetizadas. Além disso, os band gaps para as fases α -MnO₂ e Mn₅O₈ são geralmente inferiores a 3,30 eV e, para as fases de sódio, estão entre 3,20 eV e 3,60 eV, os resultados observados para as amostras aqui sintetizadas corroboram tanto com os identificados e esses valores de referência. Além disso, é possível observar que a cristalinidade da fase Mn₃O₄ influencia fortemente os valores de band gap, as amostras de MnO 480 °C e MnO 1150 °C, por exemplo, apresentam picos de difração menos intensos para a fase Mn₃O₄ (baixa cristalinidade) e mostram aumento considerável nas energias do band gap (5,92 eV e 7,42 eV, respectivamente).

Tabela 6: Energia band gap para as amostras MnO, MnO 160 °C, MnO 480 °C, MnO 715 °C, MnO 870 °C, MnO 920 °C e MnO 1150 °C.

Amostra	Band Gap (eV)				
	α -MnO ₂	Mn ₃ O ₄	Mn ₅ O ₈	Na ₂ Mn ₅ O ₁₀	Na ₄ Mn ₉ O ₁₈
MnO	2,82	3,15	-	-	-
MnO 160 °C	3,23	3,59	-	-	-
MnO 480 °C	-	5,92	2,79	-	-
MnO 715 °C	-	3,68	-	3,47	-

MnO 870 °C	-	3,78	-	-	3,40
MnO 920 °C	-	3,87	-	-	3,42
MnO 1150 °C	-	7,42	-	-	-

De acordo com o método de síntese e precursores utilizados, um mesmo composto pode apresentar morfologias diferentes. O amostra MnO 160 °C, **Figura 20(b)** apresenta muitas partículas com arestas bem definidas, algumas barras/bastões com seção triangular, com muitas partículas com distintas morfologias e tamanho uniforme, semelhante a **Figura 20(a)**. Para o menor aumento, pode-se observar um conjunto de aglomerados. Tais análises sugerem a fase hausmanita (fase Mn_3O_4) de acordo com os estudos feitos por (RANI *et al.* 2018; LIU *et al.* 2012; YANG *et al.* 2006).

A amostra MnO em 480 °C **Figura 20(c)** apresenta muitos aglomerados, partículas com arestas bem definidas, algumas com forma octaédrica (provavelmente hausmanita) e algumas barras que podem caracterizar a fase Mn_5O_8 , como sugerem (GAO *et al.* 2010; AGHAZADEH *et al.* 2017).

A amostra MnO 715 °C **Figura 20(d)** também apresenta partículas com distintas morfologias e tamanho uniforme, além de barras/tubos, caracterizando pelo menos duas fases distintas, como é observado nos dados de difração de raios-X. Uma destas fases, caracterizada pela presença de partículas em forma de agulhas ou hastes, sugerem a formação da fase $\text{Na}_2\text{Mn}_5\text{O}_{10}$ de acordo com estudos feitos por (LIU *et al.* 2011; TSUDA *et al.* 2001). Ambos os autores sugerem a formação de romanecita com sódio (Na), em concordância com as análises DRX (PDF: 27-0749) feitas por (LIU *et al.* 2011).

As amostras MnO 870 °C, **Figura 20(e)** e 920 °C, **Figura 20(f)** são semelhantes, apresentam barras, partículas com morfologias distintas de tamanhos variados, pequenos cubos, aglomerados e partículas esféricas de tamanhos diferentes. Tais formações, de acordo com (TA *et al.* 2019) sugerem a fase $\text{Na}_4\text{Mn}_9\text{O}_{18}$ em baixas quantidades, como mostra também a análise DRX. De acordo com (TA *et al.* 2019), o prolongamento da reação resultaria em um aumento deste composto.

A amostra MnO 1150 °C, **Figura 20(g)** apresenta partículas com superfícies lisas e algumas com crescimento de fios finos sobre elas. A morfologia e tamanho não foram definidas nem uniformes, algumas partículas apresentam forma octaédrica com as quinas chanfradas. Para esta temperatura, pode ser observado que as partículas aumentam bastante seus tamanhos em relação às outras amostras. Tais análises sugerem a fase hausmanita (fase Mn_3O_4) de acordo com os estudos feitos por (RANI *et al.* 2018; LIU *et al.* 2012; YANG *et al.* 2006).

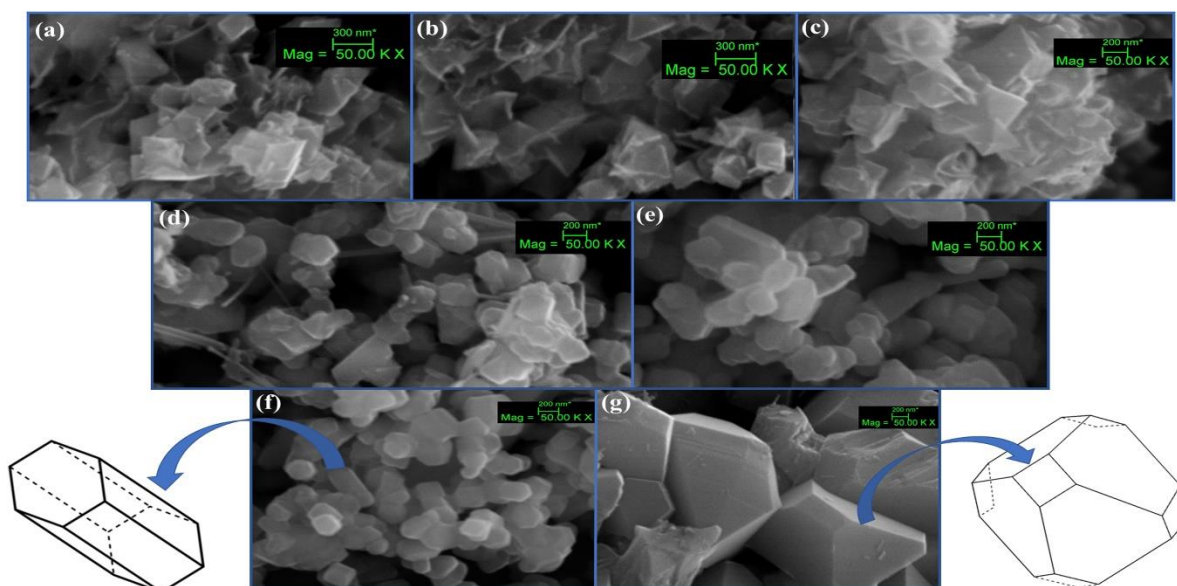


Figura 20: MEV das amostras (a) MnO, (b) MnO 160 °C, (c) MnO 480 °C, (d) MnO 715 °C, (e) MnO 870 °C, (f) MnO 920 °C e (g) MnO 1150 °C.

4.7 Caracterização eletroquímica por voltametria cíclica (VC)

Para caracterizar eletroquimicamente os materiais sintetizados, foram realizados ensaios de voltametria cíclica em solução de ácido clorídrico (HCl) na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$

(eletrólito de suporte) sob atmosfera inerte de N_2 no intervalo de potencial entre 0 e 1,2 V vs. eletrodo de Ag/AgCl (saturado em solução de $\sim 3M$ de KCl). A técnica eletroquímica de varredura cíclica de potencial é muito utilizada para a caracterização eletroquímica dos materiais e para o estudo de reações eletródicas. Um ensaio de voltametria cíclica, basicamente, consiste em monitorar o comportamento da corrente ao aplicar no eletrodo de trabalho, uma variação linear de potencial em função do tempo, dentro de um intervalo de potencial definido. Dessa forma, são registradas resposta do tipo Corrente ou densidade de corrente vs. o potencial (I-E). A taxa em que o potencial é continuamente alterado em função do tempo é chamada de velocidade de varredura (v , dada geralmente em $mV\ s^{-1}$). No intervalo de potencial definido (região de estudo: -0,25 a 1,2 V vs. Ag/AgCl), espera-se que reações redox de espécies eletroativas em solução ou na superfície eletródica ocorram. A partir das curvas I-E é possível obter importantes informações sobre a reversibilidade ou irreversibilidade do processo de transferência de elétrons, resistividade do material eletródico, ocorrência de reações químicas acopladas, fenômenos catalíticos e adsorções (BARD; FAULKNER, 2001).

A **Figura 21** mostra e compara os perfis ciclo-voltamétricos obtidos para as amostras sintetizadas sob diferentes temperaturas. De forma geral, são observadas grandes densidades de corrente não-faradáicas que podem ser atribuídas às propriedades pseudo-capacitivas do óxido de manganês bem como da capacitância da dupla camada elétrica (DAWOUD; TAHTAMOUNI, AL; BENSALAH, 2019; SHAN *et al.*, 2017). A região 1 destacada na **Figura 21** pode ser relacionada a região de capacitância da dupla camada elétrica (DAWOUD; TAHTAMOUNI, AL; BENSALAH, 2019; SHAN *et al.*, 2017). De forma geral, ao comparar as correntes capacitivas observadas para as diferentes amostras de óxido de manganês com àquelas apresentadas pelo eletrodo carbônico (branco), os valores de corrente capacitiva sugerem que os materiais sintetizados poderiam ser aplicados na constituição de supercapacitores (ATAHERIAN; LEE; WU, 2010; DAVOGLIO *et al.*, 2018; DAWOUD; TAHTAMOUNI, AL; BENSALAH, 2019; SHAN *et al.*, 2017). Ao analisar a varredura de potencial no sentido positivo (de -0,25 para 1,2 V), a região 2 destacada na **Figura 21** sugere a presença de um pico anódico em torno de 1,0 V vs. Ag/AgCl que pode ser atribuído ao processo de oxidação de espécies Mn^{2+} e/ou Mn^{3+} para estados de maior oxidação juntamente a reação de desprendimento de oxigênio (RDO) (ATAHERIAN; LEE; WU, 2010). Ao analisar a varredura de potencial no sentido negativo (de 1,2 para -0,25 V), um amplo pico catódico pode ser observado em torno de 0,9 V

vs. Ag/AgCl relacionado ao processo de redução de íons de manganês de estado de oxidação elevados para o estado 2+ ou 3+ (ATAHERIAN; LEE; WU, 2010; DAVOGLIO *et al.*, 2018).

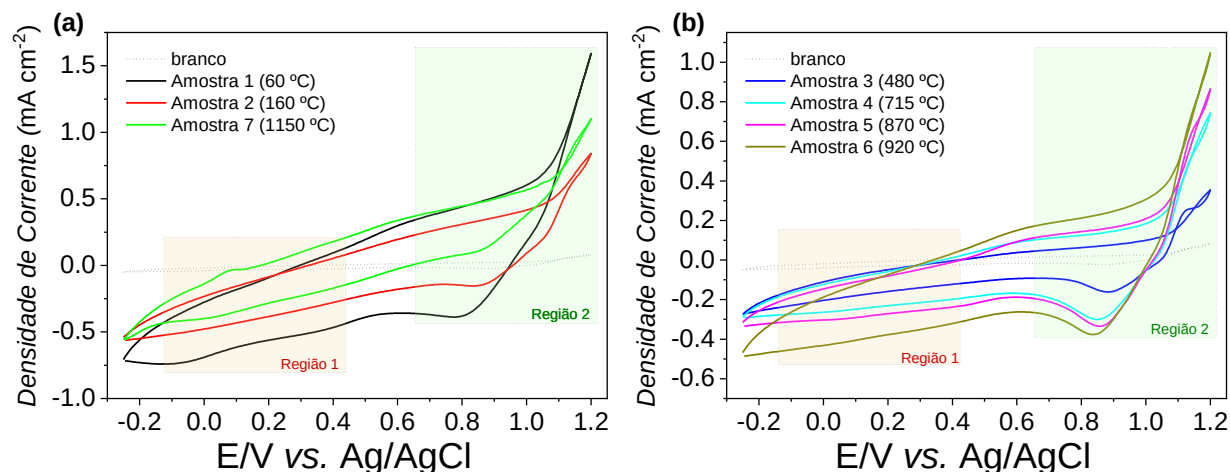


Figura 21: Voltamogramas cíclicos para o eletrodo branco e para os eletrodos contendo diferentes eletrodos MnO sintetizados em diferentes temperaturas obtidos em solução de HCl 0,1 mol L⁻¹ (com atmosfera saturada com N₂) na faixa de potencial entre -0,25 e 1,2 V, ν : 50 mV s⁻¹. Varreduras iniciadas em -0,25 V.

Uma cuidadosa inspeção das correntes obtidas para as diferentes amostras sintetizadas (**Figura 21**) revela que a MnO produzido a 1150 °C apresentou as menores densidades de corrente em comparação com as demais. Por outro lado, o MnO produzido a 160 °C e 920 °C apresentaram as maiores densidades de corrente relacionadas aos picos não-faradáicos para a região 1 e para os picos faradáicos da região 2, em comparação com as demais MnO. Estas significativas divergências observadas nos valores de densidades de corrente para as amostras 1, 6 e 7 podem ser relacionados aos tamanhos de partículas dos óxidos de manganês, conforme observado nas imagens de MEV (**Figura 9 -Figura 15**). Quanto menor o tamanho das partículas, maior será o contato entre a superfície do eletrodo e a solução eletrolítica que, consequentemente, irá contribuir positivamente para que os processos eletroquímicos ocorram, ampliando os valores de densidade de corrente observados (SOUZA *et al.*, 2021).

Com o intuito de avaliar a estabilidade eletroquímica dos MnO obtidos sem tratamento térmico e diferentes temperaturas, ensaios de voltametria cíclica envolvendo 50 ciclos de

varredura de potencial foram realizados e os resultados são apresentados na sequência (**Figura 22**).

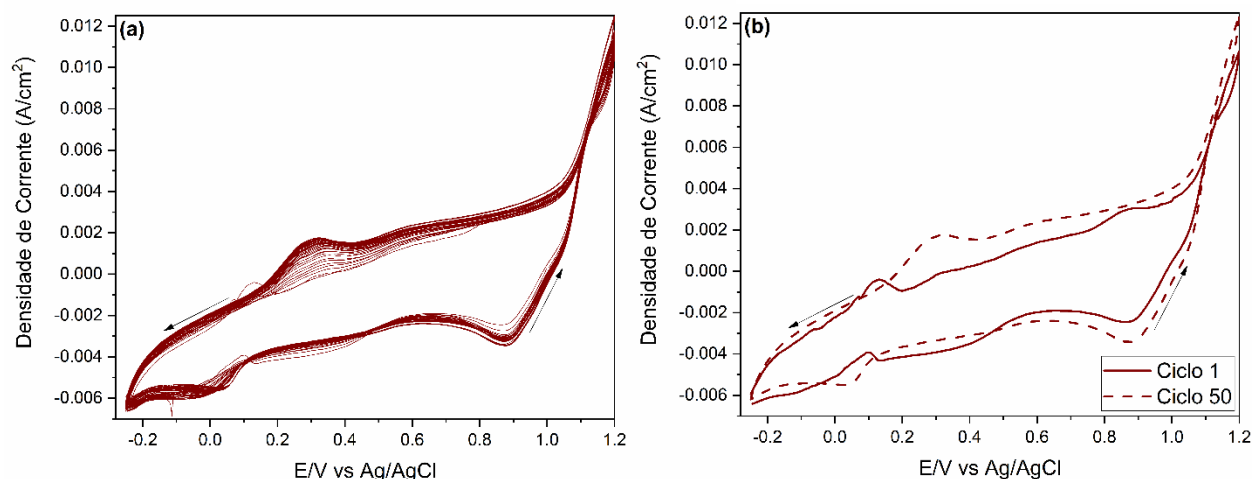


Figura 22: Voltamogramas cíclicos para o eletrodo MnO sem tratamento térmico obtidos em solução de HCl 0,1 mol L⁻¹ (com atmosfera saturada com N₂) na faixa de potencial entre -0,25 e 1,2 V, v : 100 mV s⁻¹. Varreduras iniciadas em -0,25 V. (a) 50 ciclos contínuos e (b) primeiro ciclo e 50 ° ciclo.

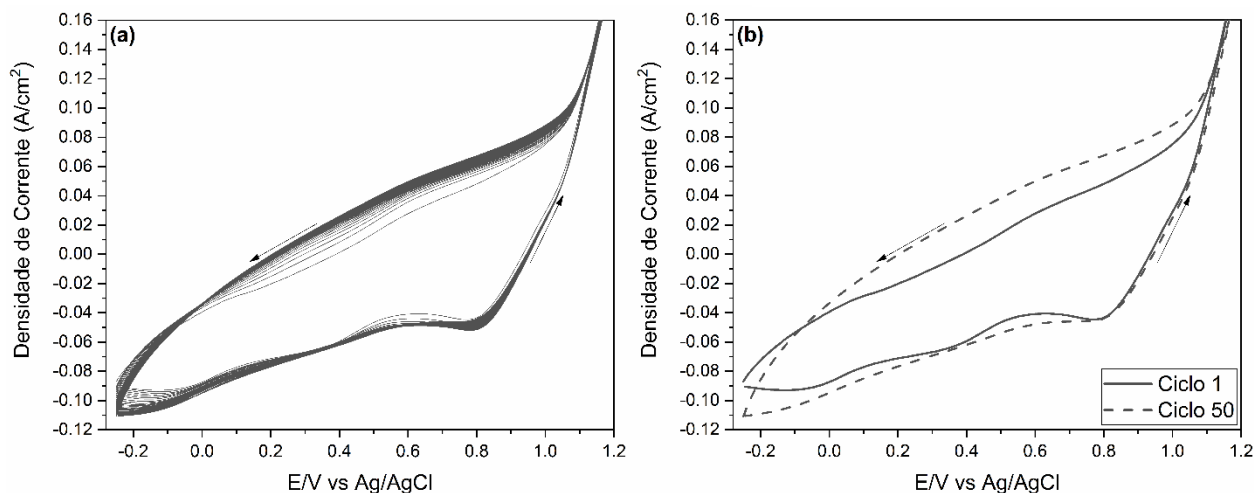


Figura 23: Voltamogramas cíclicos para o eletrodo contendo a MnO 60° C obtidos em solução de HCl 0,1 mol L⁻¹ (com atmosfera saturada com N₂) na faixa de potencial entre -0,25 e 1,2 V, v : 100 mV s⁻¹. Varreduras iniciadas em -0,25 V. (a) 50 ciclos contínuos e (b) primeiro ciclo e 50 ° ciclo.

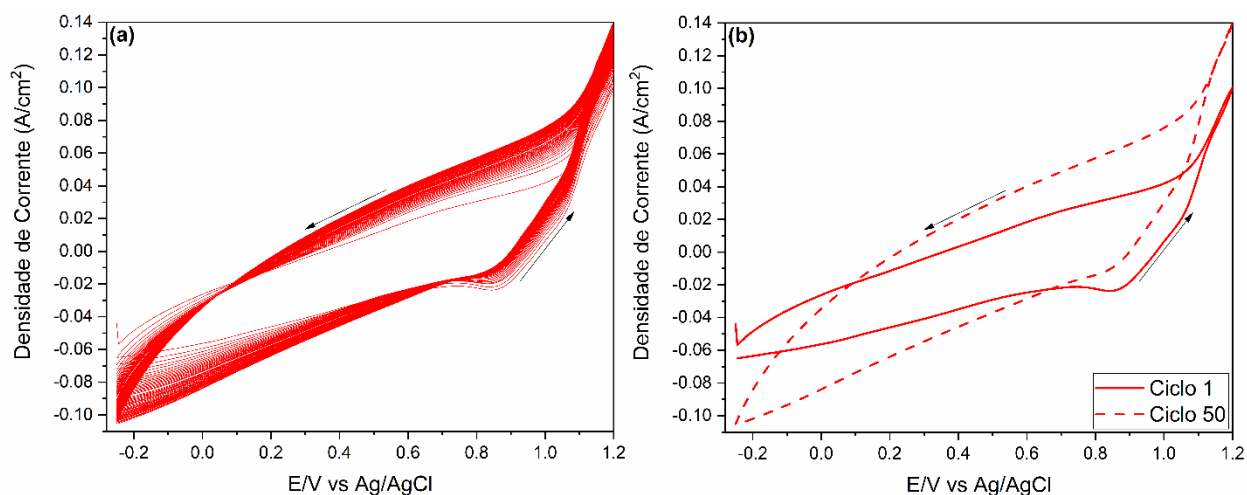


Figura 24: Voltamogramas cíclicos para o eletrodo MnO em 160° C em solução de HCl 0,1 mol L⁻¹ (com atmosfera saturada com N₂) na faixa de potencial entre -0,25 e 1,2 V, v: 100 mV s⁻¹. Varreduras iniciadas em -0,25 V. (a) 50 ciclos contínuos e (b) primeiro ciclo e 50 ° ciclo.

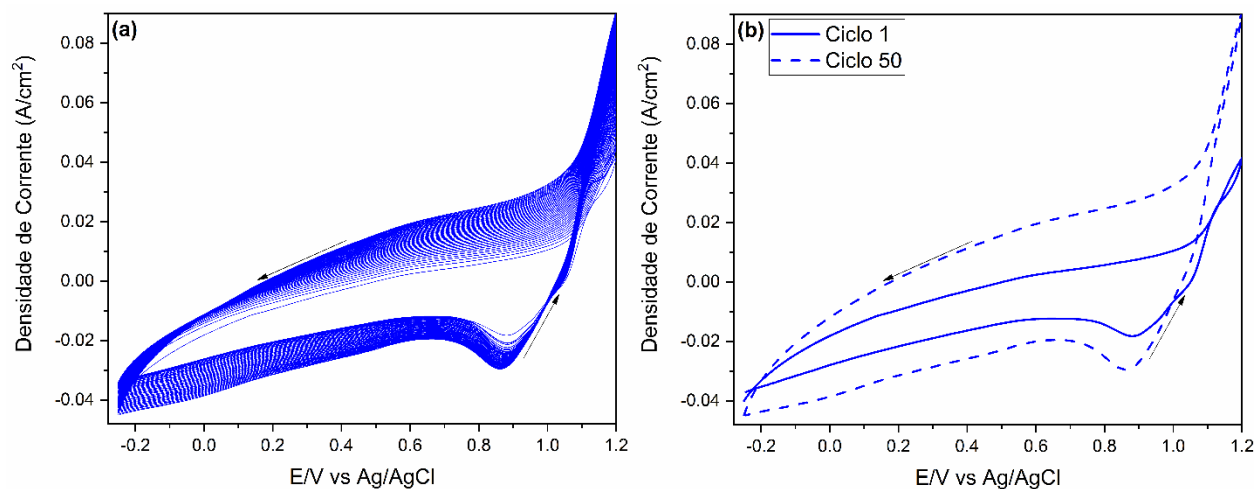


Figura 25: Voltamogramas cíclicos para o eletrodo MnO em 480° C obtidos em solução de HCl 0,1 mol L⁻¹ (com atmosfera saturada com N₂) na faixa de potencial entre -0,25 e 1,2 V, v: 100 mV s⁻¹. Varreduras iniciadas em -0,25 V. (a) 50 ciclos contínuos e (b) primeiro ciclo e 50 ° ciclo.

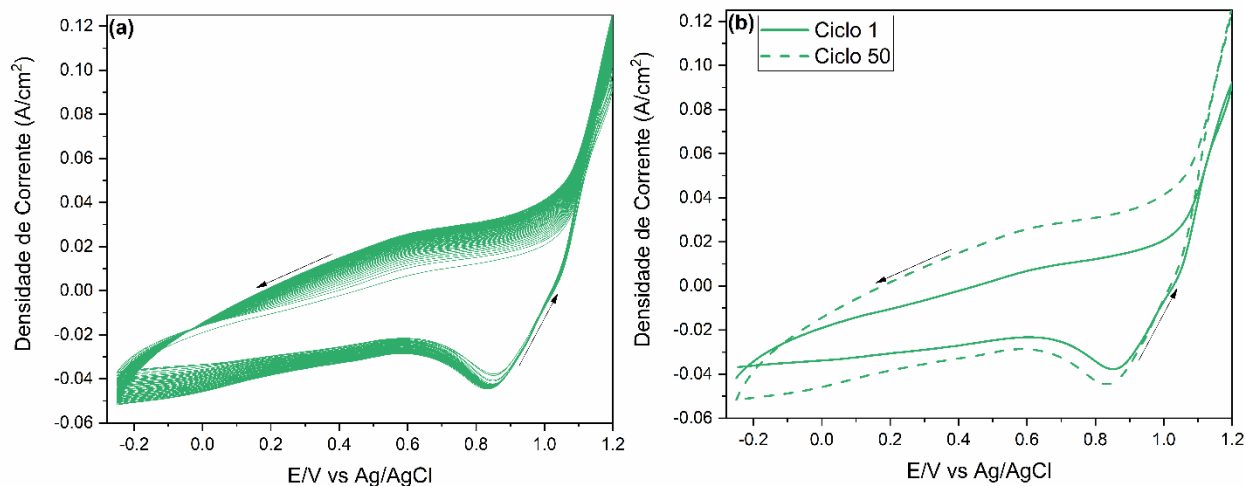


Figura 26: Voltamogramas cíclicos para o eletrodo MnO em 715° C obtidos em solução de HCl 0,1 mol L⁻¹ (com atmosfera saturada com N₂) na faixa de potencial entre -0,25 e 1,2 V, v: 100 mV s⁻¹. Varreduras iniciadas em -0,25 V. (a) 50 ciclos contínuos e (b) primeiro ciclo e 50 ° ciclo.

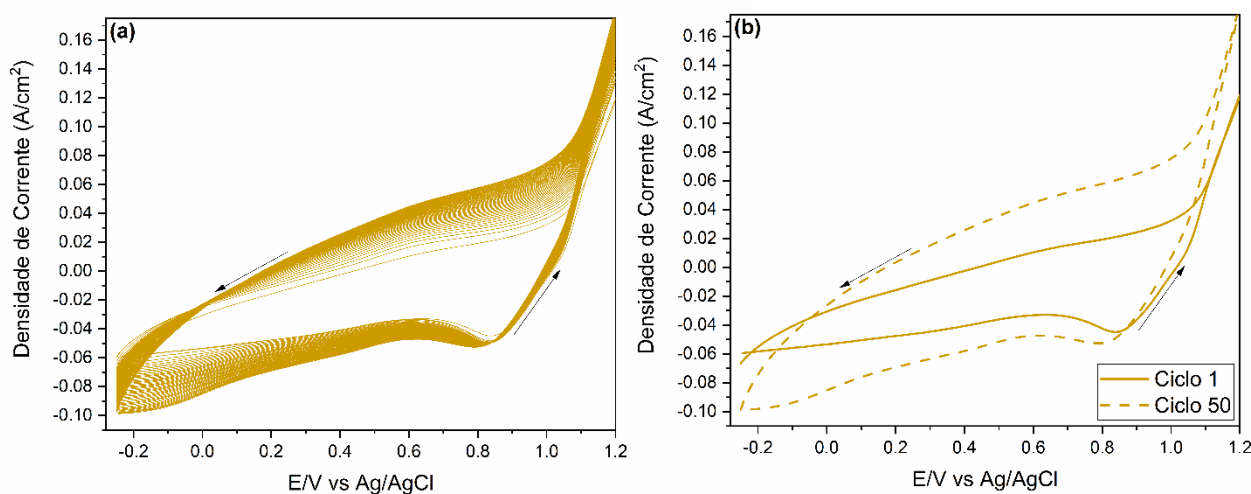


Figura 27: Voltamogramas cíclicos para o eletrodo contendo a MnO em 920° C obtidos em solução de HCl 0,1 mol L⁻¹ (com atmosfera saturada com N₂) na faixa de potencial entre -0,25 e 1,2 V, v: 100 mV s⁻¹. Varreduras iniciadas em -0,25 V. (a) 50 ciclos contínuos e (b) primeiro ciclo e 50 ° ciclo.

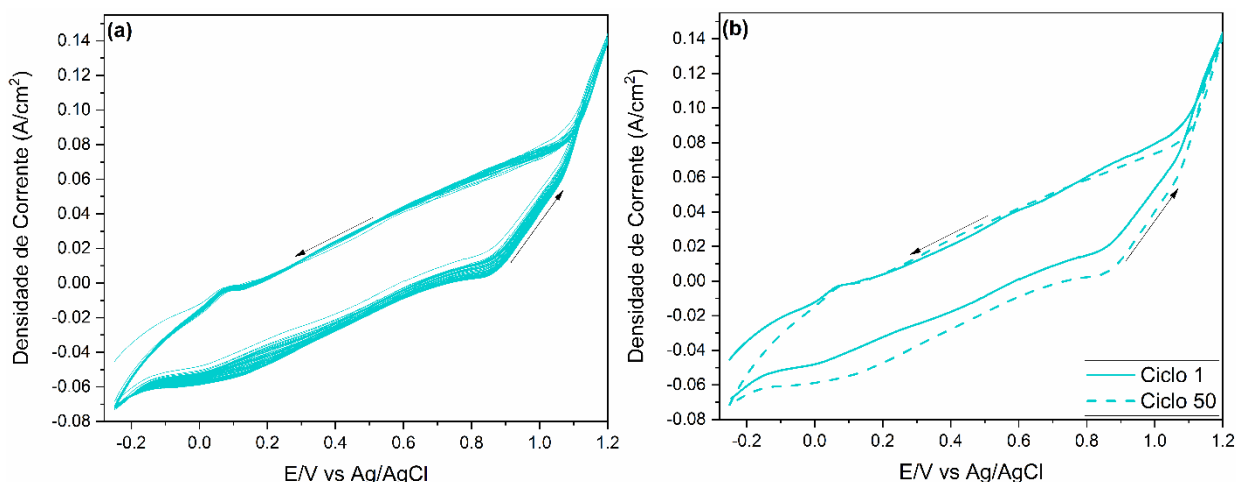


Figura 28: Voltamogramas cíclicos para o eletrodo MnO em 1150° C obtidos em solução de HCl 0,1 mol L⁻¹ (com atmosfera saturada com N₂) na faixa de potencial entre -0,25 e 1,2 V, ν : 100 mV s⁻¹. Varreduras iniciadas em -0,25 V. (a) 50 ciclos contínuos e (b) primeiro ciclo e 50º ciclo

Ao analisar o 1º e o 50º ciclo ciclo-voltamétrico para as diferentes amostras sintetizadas (Figuras 41-48), é possível observar que a MnO seco a 60°, que exibiu curvas com ligeiras alterações nas densidades de corrente, apresentou a maior estabilidade eletroquímica após a ciclagem de potencial. Pequenas alterações nos perfis voltamétricos após longas ciclagens de potencial sugerem a ausência de processos adsorptivos e dessorptivos acoplados na superfície eletródica (BARD; FAULKNER, 2001). Por outro lado, o 50º ciclo voltamétrico para as Amostras 3, 4, 5 e 6 apresentou um significativo aumento nas densidades de corrente capacitivas, sugerindo uma possível ativação superficial à medida que evoluem os ciclos voltamétricos, ou seja, após os 50 ciclos de potenciais, os eletrodos apresentaram uma área eletroquimicamente ativa superior a inicial. Além disso, o valor do potencial onde ocorre a RDO (Região 2) é deslocado para potenciais menores, o que significa um ligeiro melhoramento eletrocatalítico após a ciclagem de potencial. Embora não tenham sido feitas averiguações mais profundas com relação a atividade eletrocatalíticas dos materiais sintetizados, os valores de corrente bem como o potencial de início para a RDO, sugerem uma possível aplicação desses materiais sintetizados para atuarem com eficientes eletrocatalisadores anódicos em eletrolisadores, além disso, estudos prévios da literatura apontam que óxidos contendo mais Mn³⁺ e Mn²⁺ tendem a exibir as mais altas atividades para a RDO (HUYNH *et al.*, 2015; HUYNH; BEDIAKO; NOCERA, 2014). Os

MnO (160° C) e MnO (1150 °C) também apresentaram pequenas diferenças em termos de densidade de corrente entre o 1º e o 50º ciclo ciclo-voltamétrico, no entanto, é possível observar que após 50 ciclos de potencial os voltamogramas apresentam-se mais inclinados, sugerindo um aumento da resistividade eletródica no meio estudado. Uma característica resistiva pode inviabilizar a aplicação destes materiais para a constituição de supercapacitores ou para aplicações eletrocatalíticas.

Para avaliar mais afundo as características capacitivas dos materiais sintetizados, ensaios de voltametria cíclica obtidos em diferentes velocidades de varredura foram registrados. Os resultados são apresentados na **Figura 29**.

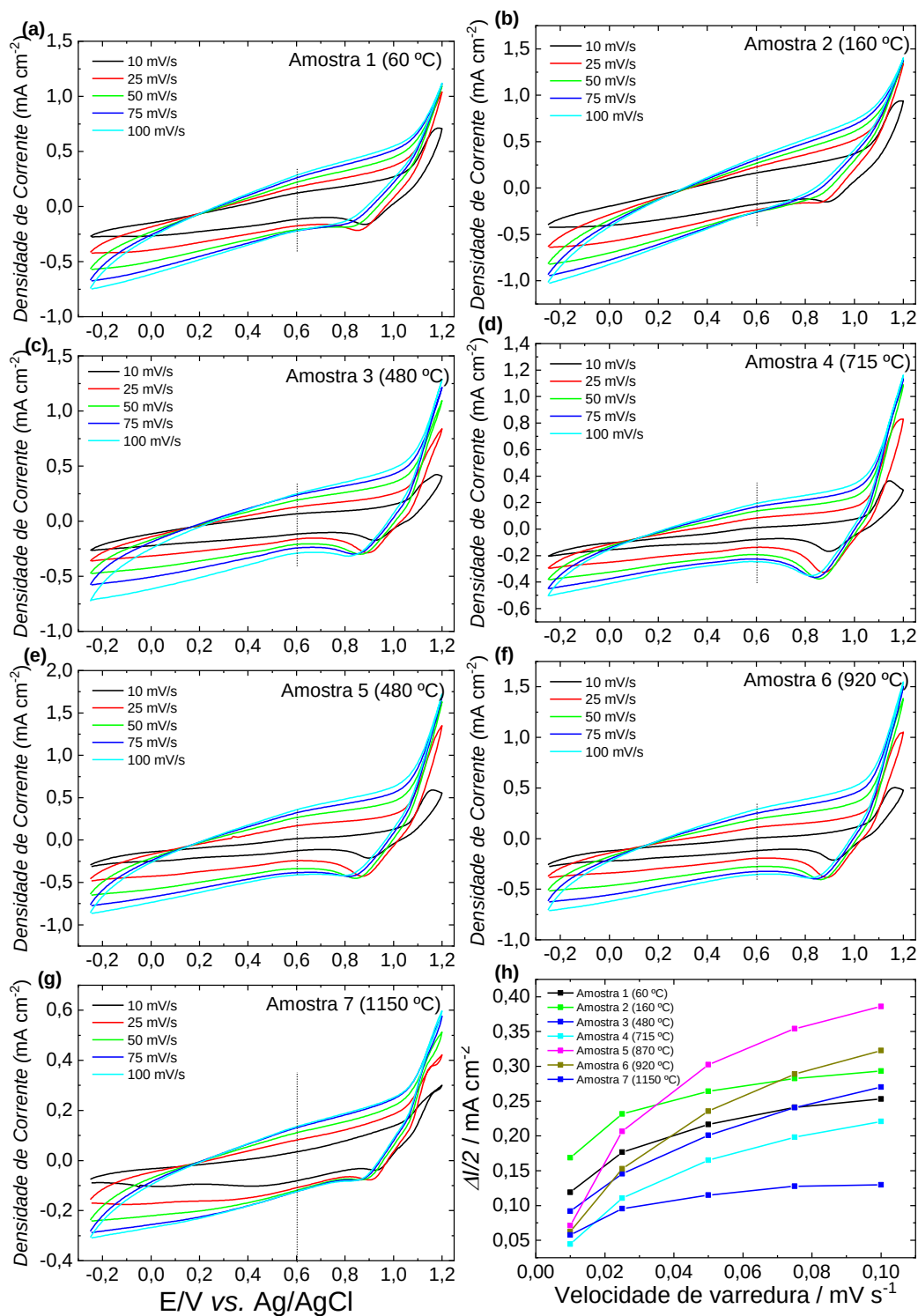


Figura 29: (a-g) Voltamogramas cíclicos para os eletrodos contendo as Amostras de 1 a 7 obtidos em solução de HCl 0,1 mol L⁻¹ (com atmosfera saturada com N₂) na faixa de potencial entre -0,25 e 1,2 V, sob diferentes velocidades de varredura. Varreduras iniciadas em -0,25 V.

(h) Correlação da média aritmética da densidade de corrente anódica e catódica (obtidas em 0,6 V) com a velocidade de varredura.

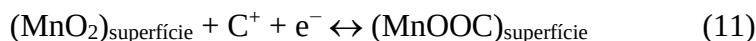
Em geral, a análise dos perfis ciclo-voltamétricos obtidos sob diferentes ν revela que as densidades de corrente aumentam com o aumento de ν . Além disso, com o aumento de ν , o perfil voltamétrico é deformado; o que evidência a influência conjunta das capacitâncias da dupla camada elétrica e pseudo-faradáicas (ZHAO *et al.*, 2017). No entanto, ao averiguar a correlação da densidade de corrente com ν (**Figura 29**), é possível observar claramente que o aumento na densidade de corrente não ocorre linearmente, principalmente para os MnO nas temperaturas de 60, 160, 480, 715 e 1150 ° C. As amostras que apresentaram melhores características de capacitância foram para os MnO em 870 ° C e 920 ° C, reforçando a hipótese que esses materiais sintetizados podem ser eficientemente aplicados em supercapacitores. Para obter mais informações sobre como os produtos são adequados para materiais de eletrodos de supercapacitores, devem ser realizados testes de carga-descarga galvanostáticos inclusive em outros eletrólitos suporte (e.g. Na₂SO₄) para esses materiais sintetizados (ZHAO *et al.*, 2017).

Em geral, a análise dos perfis ciclo-voltamétricos obtidos sob diferentes ν revela que as densidades de corrente aumentam com o aumento de ν . Além disso, com o aumento de ν , o perfil voltamétrico é deformado; o que evidência a influência conjunta das capacitâncias da dupla camada elétrica e pseudo-faradáicas (ZHAO *et al.*, 2017). No entanto, ao averiguar a correlação da densidade de corrente com ν (**Figura 29**), é possível observar claramente que o aumento na densidade de corrente não ocorre linearmente, principalmente para os MnO em 60, 160, 480, 715 e 1150 ° C. As amostras que apresentaram melhores características de capacitância foram para o MnO em 870 ° C ($\sim 4,6 \text{ mF cm}^{-2}$) e MnO em 920 ° C ($\sim 3,76 \text{ mF cm}^{-2}$), reforçando a hipótese que esses materiais sintetizados podem ser eficientemente aplicados em supercapacitores. Para obter mais informações sobre como os produtos são adequados para materiais de eletrodos de supercapacitores, devem ser realizados testes de carga-descarga galvanostáticos inclusive em outros eletrólitos suporte (e.g. Na₂SO₄) para esses materiais sintetizados (ZHAO *et al.*, 2017).

Bakardjieva *et. al.* (2000) reporta a dissolução eletroquímica de óxidos de Mn (III, IV) microparticulados imobilizados em solução levemente ácida (pH 4,4) mostrou ser uma reação muito geral, responsável por picos voltamétricos bem definidos. A dissolução de seis óxidos de

Mn (III, IV) é iniciada pela redução de Mn (IV) a Mn (III) na fase sólida, que é seguida por uma dissolução maciça via redução adicional de Mn (III) a Mn(II) , que finalmente produz Mn^{2+} solúvel, presente na hausmanita.

As reações de pseudocapacitivas (faradaicas) que ocorrem na superfície e na maior parte do eletrodo são os principais mecanismos de armazenamento de carga para óxidos de manganês. A reação faradaica da superfície envolve a adsorção da superfície de casos eletrólitos ($C^+ = H^+$, Li^+ , Na^+ e K^+) no óxido de manganês.



A reação faradaica em termos de massa depende da intercalação dos cátions dos eletrólitos na maior parte dos óxidos de manganês:



Durante os 50 ciclos eletroquímicos os eletrodos de óxido de manganês sofrem um processo de dissolução redutivo quando expostos a eletrólitos levemente ácidos e quase neutros, gerando espécies Mn(II) solúveis, conforme as reações a seguir (WEI *et al.*, 2011).



Portanto, a estrutura do MnO_2 é limitada a eletrólitos aquosos neutros ou básicos, e a capacitância específica diminui nos eletrodos MnO_2 por utilizar cátions de inserção menos desejáveis, como Li^+ , Na^+ e K^+ , em comparação com o processo de inserção rápida H^+ na rede do óxido de manganês.

Esse comportamento está associado ao eletrólito de estudo e a adsorção de espécies H^+ na rede do MnO, de fato o comportamento do supercapacitor é mais evidente essa adsorção em eletrólitos neutros como mostra o estudo Tholkappiya *et al.* (2018) para eletrodos a base de carbono onde o carregamento da dupla camada elétrica tem um tempo considerável devido a mobilidade iônica de íons Na^+ , K^+ ou Li^+ . em solução.

5. CONCLUSÃO

- O método HAM é viável para a síntese do óxido de manganês e sua reprodutibilidade foi verificada;
- Os resultados de DRX, Raman, FTIR e MEV sugerem a presença de 5 óxidos diferentes a partir de um único processo de síntese e de subsequentes tratamentos térmicos. O método HAM se mostrou eficaz na síntese do óxido de manganês com a fase tetragonal da hausmanita, de forma simplificada e rápida se comparado com outros métodos de síntese encontrados na literatura;
- A partir do refinamento de estrutura foi possível verificar que não há variação considerável dos parâmetros de rede da hausmanita nas temperaturas investigadas;
- Síntese do óxido, obtivemos a partir de tratamentos térmicos as fases Mn_5O_8 (em 480 °C), $\text{Na}_2\text{Mn}_5\text{O}_{10}$ (em 715 °C), e $\text{Na}_4\text{Mn}_9\text{O}_{18}$ (em 870 e 920 °C). Com esses resultados, concluímos que o uso do mineralizador hidróxido de sódio (NaOH) e o tempo de exposição à determinada temperatura influencia na formação das fases;
- O processo de estabilidade eletroquímica do eletrodos de pasta de carbono modificados com MnO em diferentes temperaturas, resultaram na baixa capacidade do material responder a um capacitor devido a rápida inserção do H^+ na rede cristalina do MnO e na dissolução em Mn^{+2} .

6. BIBLIOGRAFIA

ABDELAZEZ, K.; AHMED, M.; ZENG, Q.; WU, K.; HUANG, K. Mn_3O_4 nanoplates and nanoparticles: Synthesis, characterization, electrochemical and catalytic properties. **Journal of Solid State Chemistry**, 183, p. 744-751, 2010.

AGHAZADEH, M.; MARAGHEH, M. G.; GANJALI, M. R.; NOROUZI, P. Preparation and characterization of Mn_5O_8 nanoparticles: a novel and facile pulse cathodic electrodeposition followed by heat treatment. **Inorganic and Nano-metal Chemistry**, 47, p. 1085-1089, 2017.

AHMED, K. A. M.; ZENG, Q.; WU, K.; HUANG, K. Mn_3O_4 nanoplates and nanoparticles: Synthesis, characterization, electrochemical and catalytic properties. **Journal of Solid State Chemistry**, 183, p. 744-751, 2010.

ALONSO, E.; HUTTER, C.; ROMERO, M.; STEINFELD, A.; GONZALEZ-AGUILAR, J. Kinetics of Mn_2O_3 - Mn_3O_4 and Mn_3O_4 - MnO redox reactions performed under concentrated thermal radiative flux. **Energy Fuels**, 27, p. 4884-4890, 2013.

AMANKWAH, R. K.; PICKLES, C. A. Thermodynamic, thermogravimetric and permittivity studies of hausmannite (Mn_3O_4) in air. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 98, n. 3, p. 849–853, dez. 2009.

APTE, S.K.; NAIK, S.D.; SONAWANE, R.S.; KALE, B.B.; PAVASKAR, Neela; MANDALE, A.B.; DAS, B.K. Nanosize Mn_3O_4 (Hausmannite) by microwave irradiation method. **Materials Research Bulletin**, v. 41, n. 3, p. 647–654, mar. 2006.

ATAHERIAN, Fatemeh; LEE, Kuang-Tsin; WU, Nae-Lih. Long-term electrochemical behaviors of manganese oxide aqueous electrochemical capacitor under reducing potentials. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 25, p. 7429–7435, out. 2010.

ATIQUE ULLAH, A. K. M.; FAZLE KIBRIA, A. K. M.; AKTER, M.; KHAN, M. N. I.; TAREQ, A. R. M.; FIROZ, Shakhawat H. Oxidative Degradation of Methylene Blue Using Mn_3O_4 Nanoparticles. **Water Conservation Science and Engineering**, v. 1, n. 4, p. 249–256, mar. 2017.

AZZONI, C. B.; MOZZATI, M. C.; GALINETTO, P.; PALEARI, A.; MASSAROTTI, V.; CAPSONI, D.; BINI, M. Thermal stability and structural transition of metastable Mn_5O_8 : in situ micro-Raman study. **Solid State Communications**, 112, p. 375–378, 1999.

AZZONI, C.B; MOZZATI, M.C; GALINETTO, P; PALEARI, A; MASSAROTTI, V; CAPSONI, D; BINI, M. Thermal stability and structural transition of metastable Mn_5O_8 : in situ micro-Raman study. **Solid State Communications**, v. 112, n. 7, p. 375–378, out. 1999.

BAKARDJIEVA, Snejana; BEZDIČKA, Petr; GRYGAR, Tomáš; VORM, Petr. Reductive dissolution of microparticulate manganese oxides. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 4, n. 6, p. 306–313, 4 jul. 2000.

BALDI, Marco; FINOCCHIO, Elisabetta; MILELLA, Fabio; BUSCA, Guido. Catalytic combustion of C3 hydrocarbons and oxygenates over Mn_3O_4 . **Applied Catalysis B: Environmental**, vol. 16, n. 1, p. 43–51, 6 Mar. 1998.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**. 2 ed. New York: John Wiley & Sons, 2001. p. 833. ISBN: 0-471-04372-9.

BAYKAL, Abdülhadi; KÖSEOĞLU, Yüksel; ŞENEL, Mehmet. Low temperature synthesis and characterization of Mn_3O_4 nanoparticles. **Open Chemistry**, v. 5, n. 1, p. 169–176, 1 mar. 2007.

BAYÓN, A.; O'SHEA, V. A. P.; CORONADO, J. M.; SERRANO, D. P. Role of the physicochemical properties of hausmannite on the hydrogen production via the Mn_3O_4 –NaOH thermochemical cycle. **International Journal of Hydrogen Energy**, 41, p. 113-122, 2016.

BIRKNER, N.; NAVROTSKY, A.; ROCK, P. A. Thermodynamics of manganese oxides: Effects of particle size and hydration on oxidation-reduction equilibria among hausmannite, bixbyite, and pyrolusite. **American Mineralogist**, 97, p. 1291-1298, 2015.

BOSE, Vipin C.; BIJU, V. Structure, cation valence states and electrochemical properties of nanostructured Mn_3O_4 . **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 35, p. 1–9, jul. 2015.

BREGADIOLLI, Bruna Andressa; FERNANDES, Silvia Leticia; GRAEFF, Carlos Frederico de Oliveira. Easy and Fast Preparation of TiO_2 - based Nanostructures Using Microwave Assisted Hydrothermal Synthesis. **Materials Research**, v. 20, n. 4, p. 912–919, 10 abr. 2017.

BROCK, S. L.; DUAN, N.; TIAN, Z. R.; GIRALDO, O.; ZHOU, H.; SUIB, S. L. A review of

porous manganese oxide materials. **Chemical Materials**, 10, p. 2619-2628, 1998.

BROCK, Stephanie L.; SANABRIA, Maria; SUIB, Steven L.; URBAN, Volker; THIYAGARAJAN, Pappannan; POTTER, Donald I. Particle Size Control and Self-Assembly Processes in Novel Colloids of Nanocrystalline Manganese Oxide. **The Journal of Physical Chemistry B**, vol. 103, n. 35, p. 7416–7428, 1 Set. 1999.

BROUGHTON, J. N. B. Investigation of thin sputtered Mn films for electrochemical capacitors. **Electrochimica Acta**, 49, p. 4439-4446, 2004.

BROUSSE, Thierry; BÉLANGER, Daniel; LONG, Jeffrey W. To Be or Not To Be Pseudocapacitive? **Journal of The Electrochemical Society**, vol. 162, n. 5, p. A5185–A5189, 2015.

BUSSAMARA, Roberta; MELO, Wellington W. M.; SCHOLTEN, Jackson D.; MIGOWSKI, Pedro; MARIN, Graciane; ZAPATA, Maximiliano J. M.; MACHADO, Giovanna; TEIXEIRA, Sérgio R.; NOVAK, Miguel A.; DUPONT, Jairton. Controlled synthesis of Mn₃O₄ nanoparticles in ionic liquids. **Dalton Transactions**, v. 42, n. 40, p. 14473, 2013.

CANEPA, P.; GAUTAM, G. S.; HANNAH, D. C.; MALIK, R.; LIU, M.; GALLAGHER, K. G.; PERSSON, K. A.; CEDER, E. Odyssey of multivalent cathode materials: open questions and future challenges. **Chemical Reviews**, 117, p. 4287-4341, 2017.

CARDOSO, C. X.; TEIXEIRA, S. R.; WATANABE, L. S.; TEIXEIRA, M. F. S.; SILVA, R. A.; LONGO, E. Microwave-assisted hydrothermal synthesis and characterization of hausmannite type manganese oxide. *Poster in Editorial Manager for IOP Conference Series: Materials Science and Engineering Manuscript Draft*, 2010.

CHEN, H.; DU, Y.; LU, Q.; YE, H.; DU, D.; LI, J. Microwave-assisted rapid synthesis of $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{ACF}$ hybrid for high efficient As (V) removal. **Chemical Engineering Research and Design**, 121, p. 431-437, 2017.

CHEN, L. Y.; KANG, J. L.; HOU, Y.; LIU, P.; FUJITA, T.; HIRATA, A.; CHEN, M. W. High-energy-density nonaqueous MnO_2 @nanoporous gold based supercapacitors. **Journal of Materials Chemistry A**, vol. 1, n. 32, p. 9202, 2013.

DAVOGLIO, Rogério A.; CABELLO, Gema; MARCO, Jose F.; BIAGGIO, Sonia R. Synthesis and characterization of $\alpha\text{-MnO}_2$ nanoneedles for electrochemical supercapacitors. **Electrochimica Acta**, v. 261, p. 428–435, jan. 2018.

DAWOUD, Hana D.; AL TAHTAMOUNI, Talal; BENSALAH, Nasr. Sputtered manganese oxide thin film on carbon nanotubes sheet as a flexible and binder-free electrode for supercapacitors. **International Journal of Energy Research**, v. 43, n. 3, p. 1245–1254, 10 mar. 2019.

DE VILLIERS, Johan P.R.; BUSECK, Peter R. **Mineralogy and Instrumentation**. *Encyclopedia of Physical Science and Technology*. [S. l.]: Elsevier, 2003. p. 1–27.

DUBAL, D. P.; DHAWALE, D. S.; SALUNKHE, R. R.; FULARI, V.; LOKHANDE, C. D. Chemical synthesis and characterization of Mn_3O_4 thin films for supercapacitor application. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 497, p. 166-170, 2010.

DIB NETO, Roumanos Georges; MACEDO, Wagner Costa; FERNANDES, José Diego; DE SOUZA, Agda Eunice; TEIXEIRA, Silvio Rainho; OLIVEIRA ROCHA, Kleper de; LONGO, Elson. Óxidos de manganês sintetizados pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas: evolução de fase e refinamento de estrutura. **Matéria (Rio J.)** v. 27, n. 3, p. e202248061. DOI: [10.1590/1517-7076-RMAT-2022-48061](https://doi.org/10.1590/1517-7076-RMAT-2022-48061).

DUBAL, D. P.; DHAWALE, D. S.; SALUNKHE, R. R.; PAWAR, S. M.; LOCKHANDE, C. D. A novel chemical synthesis and characterization of Mn_3O_4 thin films for supercapacitor application. **Applied Surface Science**, 256, p. 4411-4416, 2010.

DUBAL, Deepak P.; JAGADALE, Ajay D.; LOKHANDE, Chandrakant D. Big as well as light weight portable, Mn_3O_4 based symmetric supercapacitive devices: Fabrication, performance evaluation and demonstration. **Electrochimica Acta**, v. 80, p. 160–170, out. 2012.

FARAJI, S.; ANI, F. N. Microwave-assisted synthesis of metal oxide/hydroxi composite electrodes for high power supercapacitors – A review. **Journal of Power Sources**, 263, p. 338-360, 2014.

GAO, Tao; FJELLVÅG, Helmer; NORBY, Poul. A comparison study on Raman scattering properties of α - and β - MnO_2 . **Analytica Chimica Acta**, v. 648, n. 2, p. 235–239, ago. 2009.

GNANA SUNDARA RAJ, Balasubramaniam; ASIRI, Abdullah M.; WU, Jerry J.; ANANDAN, Sambandam. Synthesis of Mn_3O_4 nanoparticles via chemical precipitation approach for supercapacitor application. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 636, p. 234–240, jul. 2015.

GUND, Girish S.; DUBAL, Deepak P.; PATIL, Bebi H.; SHINDE, Sujata S.; LOKHANDE, Chandrakant D. Enhanced activity of chemically synthesized hybrid graphene oxide/ Mn_3O_4 composite for high performance supercapacitors. **Electrochimica Acta**, v. 92, p. 205–215, mar. 2013.

HAN, Y. F.; CHEN, F.; ZHONG, Z. Y.; RAMESH, K.; WIDJAJA, E.; CHEN, L. W. Synthesis and characterization of Mn_3O_4 and Mn_2O_3 nanocrystals on SBA-15: Novel combustion catalysts at low reaction temperatures. **Catalysis Communications**, 7, p. 739-744, 2006.

HAN, Yi-Fan; CHEN, Fengxi; ZHONG, Ziyi; RAMESH, Kanaparthi; CHEN, Luwei; WIDJAJA, Effendi. Controlled Synthesis, Characterization, and Catalytic Properties of Mn_2O_3 and Mn_3O_4 Nanoparticles Supported on Mesoporous Silica SBA-15. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 48, p. 24450–24456, 1 dez. 2006.

HEITMANN, A. P.; SILVA, G. C.; PAIVA, P. R. P.; FERREIRA, A. M. Síntese e caracterização de compósito magnético nanoestruturado contendo óxido de manganês para remoção de íons Cd(II) do meio aquoso. **Revista Cerâmica**, 60, p. 429-435, 2014.

HEME, Humayara Naj; ALIF, Md Shah Nuruddin; RAHAT, S.M. Sultan Mahmud; SHUCHI, Sanzeeda Baig. Recent progress in polyaniline composites for high capacity energy storage: A review. **Journal of Energy Storage**, vol. 42, p. 103018, Out. 2021.

HONG, Myoung Shin; LEE, Seok Hyun; KIM, Sun Wook. Use of KCl Aqueous Electrolyte for 2 V Manganese Oxide/Activated Carbon Hybrid Capacitor. **Electrochemical and Solid-State Letters**, vol. 5, n. 10, p. A227, 2002.

HOSNY, Nasser Mohammed; DAHSHAN, A. Facile synthesis and optical band gap calculation of Mn_3O_4 nanoparticles. **Materials Chemistry and Physics**, v. 137, n. 2, p. 637–643, dez. 2012.
HUANG, H.; ZHAO, Z.; HU, W.; LIU, C.; WANG, X.; ZHAO, Z.; YE, W. Microwave-assisted hydrothermal synthesis of Mn_3O_4 /reduced grapheme oxide composites for efficiently catalytic reduction of 4-nitrophenol in wastewater. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, 84, p. 101-109, 2018.

HUANG, Ming; LI, Fei; DONG, Fan; ZHANG, Yu Xin; ZHANG, Li Li. MnO_2 -based nanostructures for high-performance supercapacitors. **Journal of Materials Chemistry A**, vol. 3, n. 43, p. 21380–21423, 2015.

HUANG, Zi-Hang; SONG, Yu; FENG, Dong-Yang; SUN, Zhen; SUN, Xiaoqi; LIU, Xiao-Xia. High Mass Loading MnO_2 with Hierarchical Nanostructures for Supercapacitors. **ACS Nano**, vol. 12, n. 4, p. 3557–3567, 24 Abr. 2018.

HUYNH, Michael; SHI, Chenyang; BILLINGE, Simon J. L.; NOCERA, Daniel G. Nature of Activated Manganese Oxide for Oxygen Evolution. **Journal of the American Chemical Society**, v. 137, n. 47, p. 14887–14904, 2 dez. 2015.

IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry). Recommendations for the characterization of porous solids. **Pure and Applied Chemistry**, 66, p. 1739-1758, 1994.

JEONG, Y. U.; MANTHIRAM, A. Nanocrystalline Manganese Oxides for Electrochemical Capacitors with Neutral Electrolytes. **Journal of the Electrochemical Society**, vol. 149, n. 11, p. A1419, 2002.

Ji, Liwen; ZHANG, Xiangwu. Manganese oxide nanoparticle-loaded porous carbon nanofibers as anode materials for high-performance lithium-ion batteries. **Electrochemistry Communications**, vol. 11, n. 4, p. 795–798, Abr. 2009.

JING, L. L.; LI, Z. F.; XUANHUI, Q. Low temperature hydrothermal synthesis of nano-sized manganese oxide for supercapacitors. **Electrochimica Acta**, 66, p. 302-305, 2012.

JULIEN, C. M.; MASSOT, M.; POINSIGNON, C. Lattice vibrations of manganese oxides Part I. Periodic structures. **Spectrochimica Acta Part A**, 60, p. 689-700, 2004.

KASZOWSKA, Z.; MALEK, K.; SLEZAK, E. S.; NIEDZIELSKA, K. Raman scattering or fluorescence emission? Raman spectroscopy study on lime-based building and conservation materials. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 169, p. 7-15, 2016.

KIM, K.; DANIEL, G.; KESSLER, V. G.; SEISENBAEVA, G. A.; POL, V. G. Basic medium heterogeneous solution synthesis of α -MnO₂ nanoflakes as an Anode or Cathode in half cell configuration (vs. Lithium) of Li-Ion batteries. **Nanomaterials**, 8, p. 01-12, 2018.

LAGAUCHE, Matthieu; LARMIER, Kim; JOLIMAITRE, Elsa; BARTHELET, Karin;

CHIZALLET, Céline; FAVERGEON, Loïc; PIJOLAT, Michèle. Thermodynamic Characterization of the Hydroxyl Group on the γ -Alumina Surface by the Energy Distribution Function. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 31, p. 16770–16782, 10 ago. 2017.

LEE, Hee Y.; GOODENOUGH, J.B. Supercapacitor Behavior with KCl **Electrolyte**. **Journal of Solid State Chemistry**, vol. 144, n. 1, p. 220–223, Abr. 1999.

LEE, Jae Hwa; SA, Young Jin; KIM, Tae Kyung; MOON, Hoi Ri; JOO, Sang Hoon. A transformative route to nanoporous manganese oxides of controlled oxidation states with identical textural properties. **Journal Material Chemistry A**, v. 2, n. 27, p. 10435–10443, 2014.

LI, Qi; WANG, Jian; HE, Yujian; LIU, Wei; QIU, Xiaohui. Growth of Nearly Monodisperse MnO Nanocrystals in a Two-Size Distribution System. **Crystal Growth & Design**, vol. 9, n. 7, p. 3100–3103, 1 Jul. 2009.

LI, Xiuwan; LI, Dan; QIAO, Li; WANG, Xinghui; SUN, Xiaolei; WANG, Peng; HE, Deyan. Interconnected porous MnO nanoflakes for high-performance lithium ion battery anodes. **Journal of Materials Chemistry**, vol. 22, n. 18, p. 9189, 2012.

LI, Yongliang; WANG, Jiajun; ZHANG, Yong; BANIS, Mohammad Norouzi; LIU, Jian; GENG, Dongsheng; LI, Ruying; SUN, Xueliang. Facile controlled synthesis and growth mechanisms of flower-like and tubular MnO₂ nanostructures by microwave-assisted hydrothermal method. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 369, n. 1, p. 123–128, mar, 2012.

LI, Yueming; LI, Xue-Mei. Facile treatment of wastewater produced in Hummer's method to prepare Mn₃O₄ nanoparticles and study their electrochemical performance in an asymmetric supercapacitor. **RSC Advances**, v. 3, n. 7, p. 2398, 2013.

LIU, Bao; SUN, Yinglun; LIU, Li; XU, Shan; YAN, Xingbin. Advances in Manganese-Based Oxides Cathodic Electrocatalysts for Li-Air Batteries. **Advanced Functional Materials**, vol. 28, n. 15, p. 1704973, Abr. 2018.

LIU, Chien-Liang; CHANG, Kuo-Hsing; HU, Chi-Chang; WEN, Wei-Chung. Microwave-assisted hydrothermal synthesis of Mn_3O_4 /reduced graphene oxide composites for high power supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 217, p. 184–192, nov. 2012.

LIU, S.; FAN, C. Z.; ZHANG, Y.; LI, C. H.; YOU, X. Z. Low-temperature synthesis of $\text{Na}_2\text{Mn}_5\text{O}_{10}$ for supercapacitor applications. **Journal of Power Sources**, 196, p. 10502-10506, 2011.

LONG, Jeffrey W.; RHODES, Christopher P.; YOUNG, Amanda L.; ROLISON, Debra R. Ultrathin, Protective Coatings of Poly(o -phenylenediamine) as Electrochemical Proton Gates: Making Mesoporous MnO_2 Nanoarchitectures Stable in Acid Electrolytes. **Nano Letters**, vol. 3, n. 8, p. 1155–1161, 1 Ago. 2003.

LUO, J.; SUIB, S. L. Preparative parameters, magnesium effects, and anion effects in the crystallization of birnessites. **Journal Physical Chemistry B**, 101, p. 10403–10413, 1997.

MA, N.; MA, P.; PHATTTHARASUPAKUNL, N.; WUTTHIPROM, J.; TANGGARNJANAVALUKUL, C.; WUANPRAKHON, P.; KIDKHUNTHOD, P.; SAWANGPHRUK, M. High-performance hybrid supercapacitor of mixed-valence manganese oxide/N-doped graphene aerogel nanoflower using an ionic liquid with a redox additive as the electrolyte: In situ electrochemical X-ray absorption spectroscopy. **Electrochimica Acta**, 271, p. 110-119, 2018.

MACHINI, W. B. S.; MARTIN, C. S.; MARTINEZ, M. T.; TEIXEIRA, S. R.; GOMES, H. M.; TEIXEIRA, M. F. S. Development of an electrochemical sensor based on nanostructured hausmannite-type manganese oxide for detection of sodiumions. **Sensors and Actuators B**, 181, p. 674-680, 2013.

MALIK, Md Tanvir Uddin; SARKER, Aditya; MAHMUD RAHAT, S.M. Sultan; SHUCHI, Sanzeeda Baig. Performance enhancement of graphene/GO/rGO based supercapacitors: A comparative review. **Materials Today Communications**, vol. 28, p. 102685, Set. 2021.

MANIGANDAN, R.; GIRIBABU, K.; MUNUSAMY, S.; PRAVEEN, K. S.; MUTHAMIZH, S.; DHANASEKARAN, T.; PADMANABAN, A.; SURESH, R.; STEPHEN, A.; NARAYANAN, V. Manganese sesquioxide to trimanganese tetroxide hierarchical hollow nanostructures: effect of gadolinium on structural, thermal, optical and magnetic properties. **Crystal Engineering Communications**, 17, p. 2886-2895, 2015.

MARTINEZ, M. T.; LIMA, A. S.; BOCCHI, N.; TEIXEIRA, M. F. S. Voltammetric performance and application of a sensor for sodium ions constructed with layered birnessite-type manganese oxide. **Talanta**, 80, p. 519-525, 2009.

MCMURDIE, H.F.; SULLIVAN, B.M.; MAUER, F.A. High-temperature x-ray study of the system $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Mn}_3\text{O}_4$. **Journal of Research of the National Bureau of Standards**, v. 45, n. 1, p. 35, jul. 1950.

MOHARRERI, E.; HINES, W. A.; BISWAS, S.; PERRY, D. M.; HE, J.; MURRAY, S. D.; SUIB, S. L. Comprehensive magnetic study of nanostructured mesoporous manganese oxide materials and implications for catalytic behavior. **Chemistry of Materials**, 30, p. 1164-1177, 2018.

NAM, Ki Min; KIM, Yong-Il; JO, Younghun; LEE, Seung Mi; KIM, Bog G.; CHOI, Ran; CHOI, Sang-Il; SONG, Hyunjoon; PARK, Joon T. New Crystal Structure: Synthesis and Characterization of Hexagonal Wurtzite MnO. **Journal of the American Chemical Society**, vol. 134, n. 20, p. 8392–8395, 23 Mai. 2012.

NARAYANI, L.; ANGADI, V. J.; SUKHDEV, A.; CHALLA, M.; MATTEPPANAVAR, S.;

DEEPHI, P. R.; KUMAR, P. M.; PASHA, M. Mechanism of High Temperature Induced Phase Transformation and Magnetic properties of Mn_3O_4 crystallites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 476, p. 268-273, 2019.

OAKI, Yuya; IMAI, Hiroaki. One-Pot Synthesis of Manganese Oxide Nanosheets in Aqueous Solution: Chelation-Mediated Parallel Control of Reaction and Morphology. **Angewandte Chemie International Edition**, vol. 46, n. 26, p. 4951–4955, 25 Jun. 2007.

PARK, Jongnam; KANG, Eunae; BAE, Che Jin; PARK, Je-Geun; NOH, Han-Jin; KIM, Jae-Young; PARK, Jae-Hoon; PARK, Hyun Min; HYEON, Taeghwan. Synthesis, Characterization, and Magnetic Properties of Uniform-sized MnO Nanospheres and Nanorods. **The Journal of Physical Chemistry B**, vol. 108, n. 36, p. 13594–13598, 1 Set. 2004.

PENDASHTEH, Afshin; MOOSAVIFARD, Seyyed Ebrahim; RAHMANIFAR, Mohammad S.; WANG, Yue; EL-KADY, Maher F.; KANER, Richard B.; MOUSAVI, Mir F. Highly Ordered Mesoporous CuCo_2O_4 Nanowires, a Promising Solution for High-Performance Supercapacitors. **Chemistry of Materials**, vol. 27, n. 11, p. 3919–3926, 9 Jun. 2015.

PIKE, Jenna; HANSON, Jonathan; ZHANG, Lihua; CHAN, Siu-Wai. Synthesis and Redox Behavior of Nanocrystalline Hausmannite (Mn_3O_4). **Chemistry of Materials**, v. 19, n. 23, p. 5609–5616, 1 nov. 2007.

POTTER, R. M.; ROSSMAN, G. R. The tetravalent manganese oxides: identification, hydration, and structural relationships by infrared spectroscopy. **American Mineralogist**, 64, p. 199-1218, 1979.

PUGLISI, Alessandra; MONDINI, Sara; CENEDESE, Simone; FERRETTI, Anna M.; SANTO, Nadia; PONTI, Alessandro. Monodisperse Octahedral α -MnS and MnO Nanoparticles by the Decomposition of Manganese Oleate in the Presence of Sulfur. **Chemistry of Materials**, vol. 22, n. 9, p. 2804–2813, 11 Mai. 2010.

QI, K.; XIE, J.; FANG, D.; LIU, X.; GONG, P.; LI, F.; HAN, D.; HE, F. Mn₅O₈ nanoflowers prepared via a solvothermal route as efficient denitration catalysts. **Materials Chemistry and Physics**, 209, p. 10-15, 2018.

QIAO, Y.; SUN, Q.; XI, J.; CUI, H.; TANG, Y.; WANG, X. A modified solvo thermal synthesis of porous Mn₃O₄ for supercapacitor with excellent rate capability and long cycle life. **Journal of Alloys and Compounds**, 660, p. 416-422, 2016.

RAKITSKAYA, Tatyana; TRUBA, Alla; DZHYGA, Ganna; NAGAEVS'KA, Anna; VOLKOVA, Vitaliya. Water Vapor Adsorption by Some Manganese Oxide Forms. **Colloids and Interfaces**, v. 2, n. 4, p. 61, 15 nov. 2018.

RANI, B. J.; RAVINA, M.; RAVI, G.; RAVICHANDRAN, S.; GANESH, V.; YUVAKKUMAR, R. Synthesis and characterization of hausmannite (Mn₃O₄) nanostructures. **Surfaces and Interfaces**, 11, p. 28-36, 2018.

RANI, B. J.; RAVINA, M.; RAVI, G.; RAVICHANDRAN, S.; GANESH, V.; YUVAKKUMAR, R. Synthesis and characterization of hausmannite (Mn₃O₄) nanostructures. **Surfaces and Interfaces**, v. 11, p. 28–36, jun. 2018.

ROBINSON, D. M.; GO, Y. B.; MUI, M.; GARDNER, G.; ZHANG, Z.; MASTROGIOVANNI, D.; GARFUNKEL, E.; LI, J.; GREENBLATT, M.; DISMUKES, G. C. Photochemical water oxidation by crystalline polymorphs of manganese oxides: structural requirements for catalysis. **Journal of the American Chemical Society**, 135, p. 3494-3501, 2013.

ROSS, Julian R.H. Catalyst Characterization. **Contemporary Catalysis**: Elsevier, 2019. p. 121–132.

SACKEY, J.; AKBARI, M.; MORAD, R.; BASHIR, A.K.H.; NDIAYE, N.M.; MATINISE, N.; MAAZA, M. Molecular dynamics and bio-synthesis of *phoenix dactylifera* mediated Mn_3O_4 nanoparticles: Electrochemical application. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 854, p. 156987, fev. 2021.

SALA, O. Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho. São Paulo, Ed. da Universidade Estadual Paulista, cap. 2, p. 21-43, 1996.

SARAC, F. E.; UNAL, U. Electrochemical-hydrothermal synthesis of manganese oxide films as electrodes for electrochemical capacitors. **Electrochimica Acta**, 178, p. 199-208, 2015.

SHAN, Xiaoqiang; GUO, Fenghua; XU, Wenqian; TENG, Xiaowei. High purity Mn_5O_8 nanoparticles with a high overpotential to gas evolution reactions for high voltage aqueous sodium-ion electrochemical storage. **Frontiers in Energy**, v. 11, n. 3, p. 383–400, set. 2017.

SHEN, Kuan-Yu; LENGYEL, Miklos; WANG, Louis; AXELBAUM, Richard L. Spray pyrolysis and electrochemical performance of $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ for sodium-ion battery cathodes. **MRS Communications**, v. 7, n. 1, p. 74–77, mar. 2017.

SILVA, G. C.; ALMEIDA, F. S.; DANTAS, M. S. S.; FERREIRA, A. M.; CIMINELLI, V. S. T. Raman and IR spectroscopic investigation of As adsorbed on Mn_3O_4 magnetic composites. **Spectrochimica Acta Part A**, 100, p. 161-165, 2013.

SILVA, J. P. Síntese assistida por micro-ondas e caracterização de óxidos de manganês para aplicação em dispositivos de armazenamento de energia. Tese (Doutorado) – Universidade

Federal de São Carlos, 233 p., 2015.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J. Fundamentals of Analytical Chemistry, *Editora Thomson*, tradução da 8ª edição, Saunders, Philadelphia, p. 673, 2006.

SOUZA, A. E. Fotoluminescência e mecanismo de crescimento em titanatos nanoestruturados. Tese (Doutorado) – Faculdade de Ciências. Universidade Estadual Paulista, 154 p., 2011.

SOUZA, Alan S.; BEZERRA, Leticia S.; CARDOSO, Eduardo S. F.; FORTUNATO, Guilherme V.; MAIA, Gilberto. Nickel pyrophosphate combined with graphene nanoribbon used as efficient catalyst for OER. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 9, n. 18, p. 11255–11267, 2021.

TA, A. T.; NGUYEN, V. N.; LE, H. C.; LE, D. T.; DANG, T. C.; MAN, M. T.; NGUYEN, S. H.; PHAM, D. L. Hydrothermal synthesis of $\text{Na}_4\text{Mn}_9\text{O}_{18}$ nanowires for sodium ion batteries. **Ceramics International**, 45, p. 17023-17028, 2019.

TA, Anh Tan; NGUYEN, Van Nghia; NGUYEN, Thi Tu Oanh; LE, Ha Chi; LE, Dinh Trong; DANG, Tran Chien; MAN, Minh Tan; NGUYEN, Si Hieu; PHAM, Duy Long. Hydrothermal synthesis of $\text{Na}_4\text{Mn}_9\text{O}_{18}$ nanowires for sodium ion batteries. **Ceramics International**, v. 45, n. 14, p. 17023–17028, out. 2019.

TAKEI, T.; DONG, Q.; YONESAKI, Y.; KUMADA, N.; KINOMURA, N. Synthesis and electronic structure of proton-type partially substituted birnessite by period-four transition metal. **Materials Research Bulletin**, 46, p. 1896-1901, 2011.

TAUC, J.; GRIGOROVICI, R.; VANCU, A. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. **Physica Status Solidi** (b), vol. 15, n. 2, p. 627–637, 1966. DOI 10.1002/pssb.19660150224.

THOLKAPPIYAN, R.; NAVEEN, A. Nirmalesh; VISHISTA, K.; HAMED, Fathalla. Investigation on the electrochemical performance of hausmannite Mn_3O_4 nanoparticles by ultrasonic irradiation assisted co-precipitation method for supercapacitor electrodes. **Journal of Taibah University for Science**, vol. 12, no. 5, p. 669–677, 3 Sep. 2018.

TIAN, C.; ZHAO, S.; LU, Q. Self-templated synthesis of mesoporous manganese silicates as an electrode material for supercapacitor. **Ceramics International**, 44, p. 17007-17012, 2018.

TIAN, Zhibin; FENG, Qi; SUMIDA, Naoto; MAKITA, Yoji; OOI, Kenta. Synthesis of Manganese Oxide Nanofibers by Selfassembling Hydrothermal Process. **Chemistry Letters**, vol. 33, n. 8, p. 952–953, Ago. 2004.

TOUFIQ, Arbab Mohammad; WANG, Fengping; JAVED, Qurat-Ul-Ain; LI, Quanshui; LI, Yan; KHAN, Matiullah. Synthesis, characterization and photoluminescent properties of 3D nanostructures self-assembled with Mn_3O_4 nanoparticles. **Materials Express**, v. 4, n. 3, p. 258–262, 1 jun. 2014.

TOUPIN, Mathieu; BROUSSE, Thierry; BÉLANGER, Daniel. Influence of Microstructure on the Charge Storage Properties of Chemically Synthesized Manganese Dioxide. **Chemistry of Materials**, vol. 14, n. 9, p. 3946–3952, 1 Set. 2002.

WANG, G.; ZHANG, L.; ZHANG, J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. **Chemistry Society Reviews**, 41, p. 797, 2012.

WANG, J.; XU, Y.; CHEN, X.; DU, X. Electrochemical supercapacitor electrode material based on poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/polypyrrole composite. **Journal of Power Sources**, 163, p. 1120-1125, 2007.

WANG, Jiajia; TAO, Han; LU, Tingting; WU, Yuangen. Adsorption enhanced the oxidase-mimicking catalytic activity of octahedral-shape Mn_3O_4 nanoparticles as a novel colorimetric chemosensor for ultrasensitive and selective detection of arsenic. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 584, p. 114–124, fev. 2021.

WANG, M.; YAN, Q.; XUE, F.; ZHANG, J.; WANG, J. Design and synthesis of carbon nanotubes/carbon/fiber/reduced graphene oxide/ MnO_2 flexible electrode material for supercapacitors. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, 119, p. 29-35, 2018.

WEI, Weifeng; CUI, Xinwei; CHEN, Weixing; IVEY, Douglas G. Manganese oxide-based materials as electrochemical supercapacitor electrodes. **Chem. Soc. Rev.**, vol. 40, no. 3, p. 1697–1721, 2011.

WU, Zhengcui; YU, Kuai; HUANG, Yaobin; PAN, Cheng; XIE, Yi. Facile solution-phase synthesis of $\gamma\text{-Mn}_3\text{O}_4$ hierarchical structures. **Chemistry Central Journal**, v. 1, n. 1, p. 8, dez. 2007.

XIAO, W.; ZHOU, P.; MAO, X.; WANG, D. Ultrahigh aniline-removal capacity of hierarchically structured layered manganese oxides: trapping aniline between interlayers. **Journal of Materials Chemistry A**, 3, p. 8676, 2015.

XIE, Shuifen; ZHOU, Xi; HAN, Xiguang; KUANG, Qin; JIN, Mingshang; JIANG, Yaqi; XIE, Zhaoxiong; ZHENG, Lansun. Supercrystals from Crystallization of Octahedral MnO Nanocrystals. **The Journal of Physical Chemistry C**, vol. 113, n. 44, p. 19107–19111, 5 Nov. 2009.

XIE, Xiaofeng; GAO, Lian. Characterization of a manganese dioxide/carbon nanotube composite fabricated using an in situ coating method. **Carbon**, vol. 45, n. 12, p. 2365–2373, Out. 2007.

XIE, Xiaoying; ZHANG, Chen; WU, Ming-Bo; TAO, Ying; LV, Wei; YANG, Quan-Hong. Porous MnO_2 for use in a high performance supercapacitor: replication of a 3D graphene network as a reactive template. **Chemical Communications**, vol. 49, n. 94, p. 11092, 2013.

XING, Ruijun; LIU, Gang; QUAN, Qimeng; BHIRDE, Ashwinkumar; ZHANG, Guofeng; JIN, Albert; BRYANT, L. Henry; ZHANG, Angela; LIANG, Amy; EDEN, Henry S.; HOU, Yanglong; CHEN, Xiaoyuan. Functional MnO nanoclusters for efficient siRNA delivery. **Chemical Communications**, vol. 47, n. 44, p. 12152, 2011.

YAN, Jian; SUMBOJA, Afriyanti; WANG, Xu; FU, Chaopeng; KUMAR, Vipin; LEE, Pooi See. Insights on the Fundamental Capacitive Behavior: A Case Study of MnO_2 . **Small**, vol. 10, n. 17, p. 3568–3578, Set. 2014.

YANG, Guijun; PARK, Soo-Jin. Conventional and Microwave Hydrothermal Synthesis and Application of Functional Materials: A Review. **Materials**, v. 12, n. 7, p. 1177, 11 abr. 2019.

YANG, L. X.; LIANG, Y.; CHEN, H.; MENG, Y. F.; JIANG, W. Controlled synthesis of Mn_3O_4 and MnCO_3 in a solvothermal system. **Materials Research Bulletin**, 44, p. 1753-1759, 2009.

YE, Z.; GIRAUDON, J. M.; GEYTER, N.; MORENT, R.; LAMONIER, J. F. The design of MnO_x based catalyst in Post-Plasma Catalysis configuration for Toluene abatement. **Catalysts**, 8, p. 01-32, 2018.

YEAGER, M. P.; DU, W.; WANG, Q.; DESKINS, A.; SULLIVAN, M.; BISHOP, B.; SU, D.; XU, W.; SENANAYAKE, S. D.; SI, R.; HANSON, J.; TENG, X. Pseudocapacitive Hausmannite nanoparticles with (101) facets: synthesis, characterization, and charge-transfer mechanism. **ChemSusChem**, 6, p. 1983-1992, 2013.

YIN, Ming; O'BRIEN, Stephen. Synthesis of Monodisperse Nanocrystals of Manganese Oxides. **Journal of the American Chemical Society**, vol. 125, n. 34, p. 10180–10181, 1 Ago. 2003.

YOSHIO, M.; NOGUCHI, H. Positive Electrode: Manganese Oxides, Saga University, Elsevier B.V., Saga, Japan, p. 307-317, 2009.

YOUSEFI, T.; GOLIKAND, A. N.; MASHHADIZADEH, M. H.; AGHAZADEH, M. High temperature and low current density synthesis of Mn_3O_4 porous nano spheres: characterization and electrochemical properties. **Current Applied Physics**, 12, p. 544-549, 2012.

ZAKI, M.I.; HASAN, M.A.; PASUPULETY, L.; KUMARI, K. Thermochemistry of manganese oxides in reactive gas atmospheres: Probing redox compositions in the decomposition course $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{MnO}$. **Thermochimica Acta**, v. 303, n. 2, p. 171–181, out. 1997.

ZHANG, J.; DU, J.; WANG, H.; WANG, J.; QU, Z.; JIA, L. A novel mild route to hausmannite Mn_3O_4 nanocubes at room temperature and its catalytic performance. **Materials Letters**, 65, p. 2565-2567, 2011.

ZHANG, S. W.; CHEN, G. Z. Manganese oxide based materials for supercapacitors. **Energy Materials**, vol. 3, n. 3, p. 186–200, Set. 2008.

ZHANG, Xuan; ZHAO, Dandan; ZHAO, Yongqing; TANG, Pengyi; SHEN, Yinglin; XU, Cailing; LI, Hulin; XIAO, Yu. High performance asymmetric supercapacitor based on MnO_2 electrode in ionic liquid electrolyte. **Journal of Materials Chemistry A**, vol. 1, n. 11, p. 3706, 2013.

ZHANG, Yuanjian; XUE, Dongfeng. Recent Advances in MnO_2 : Chemical Synthesis and Supercapacitance. **Materials Focus**, vol. 2, n. 3, p. 161–173, 1 Jun. 2013.

ZHANG, Z.; LAI, J.; YIN, H.; FENG, X.; TAN, W.; LIU, F. Absorption mechanisms of Cu^{2+} on a biogenic bixbyite-like Mn_2O_3 produced by *Bacillus* CUA isolated from soil. **Geochemical Transactions**, 16, p. 2-9, 2015.

ZHAO, Xiaoyu; HOU, Yongdan; WANG, Yanfei; YANG, Libin; ZHU, Liang; CAO, Ruge; SHA, Zuoliang. Prepared MnO_2 with different crystal forms as electrode materials for supercapacitors: experimental research from hydrothermal crystallization process to electrochemical performances. **RSC Advances**, v. 7, n. 64, p. 40286–40294, 2017.

ZHU, Jianbo; YOU LONG XU; HU, Jun; WEI, LiPing; LIU, Jiaojiao; ZHENG, Maosheng. Facile synthesis of MnO_2 grown on nitrogen-doped carbon nanotubes for asymmetric supercapacitors with enhanced electrochemical performance. **Journal of Power Sources**, vol. 393, p. 135–144, Jul. 2018.

Apêndice A – Difometria de Raio X

Os difratogramas das **Figuras A1-A7** apresenta as respectivas fases para cada amostra de MnO temperatura de síntese (Figura A1) e para as diferentes temperaturas de tratamento térmico (**Figuras A2-A7**) e sua fase distintas obtidas pelo espectros de raio X.

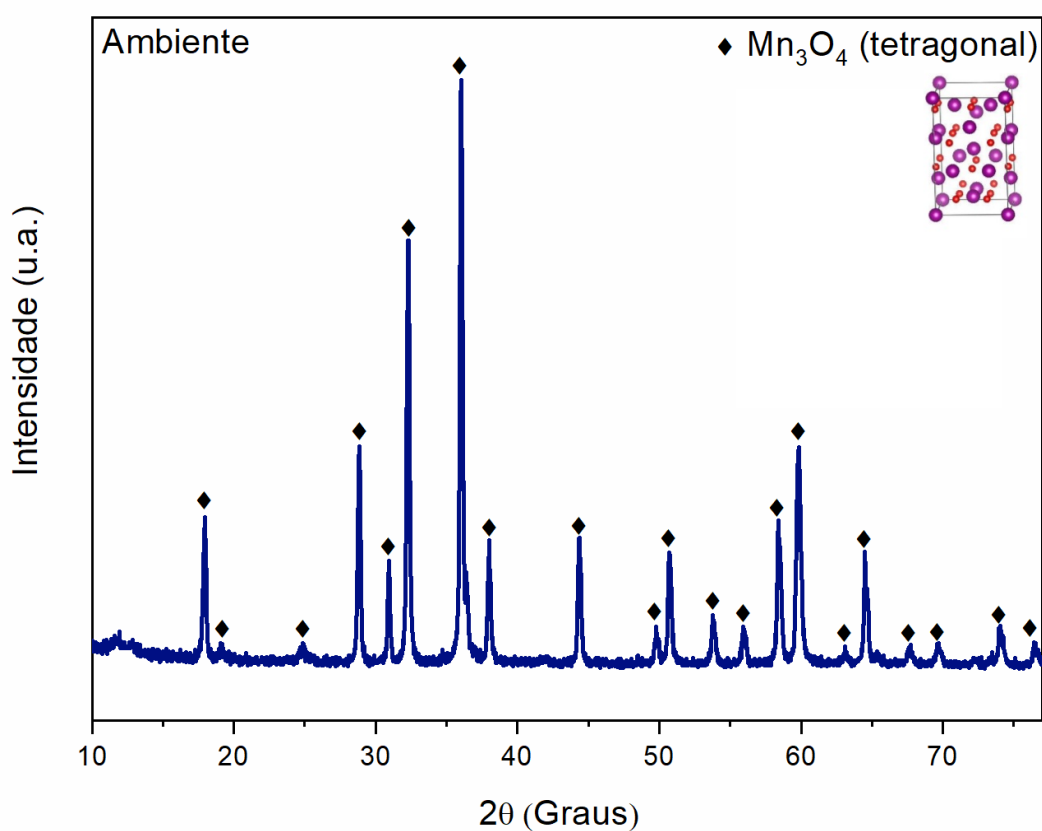


Figura A1: Difratoograma de raios X do MnO sem tratamento térmico. Fase tetragonal.

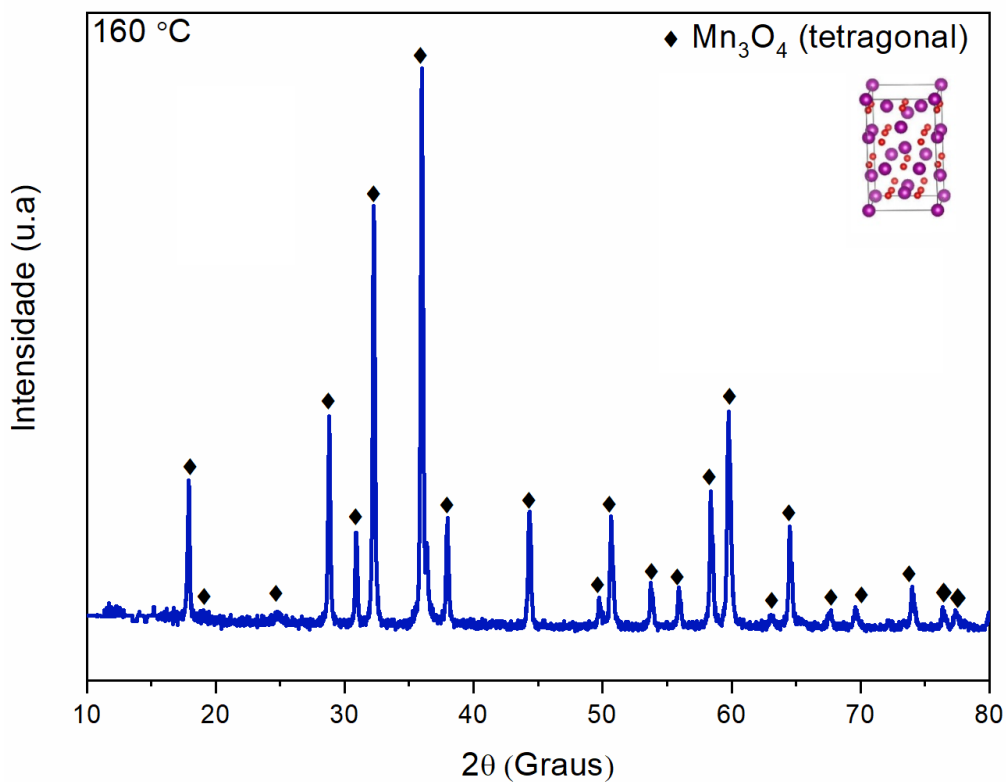


Figura A2: Difratoograma de raios X do MnO sintetizado com tratamento térmico em 160 °C.

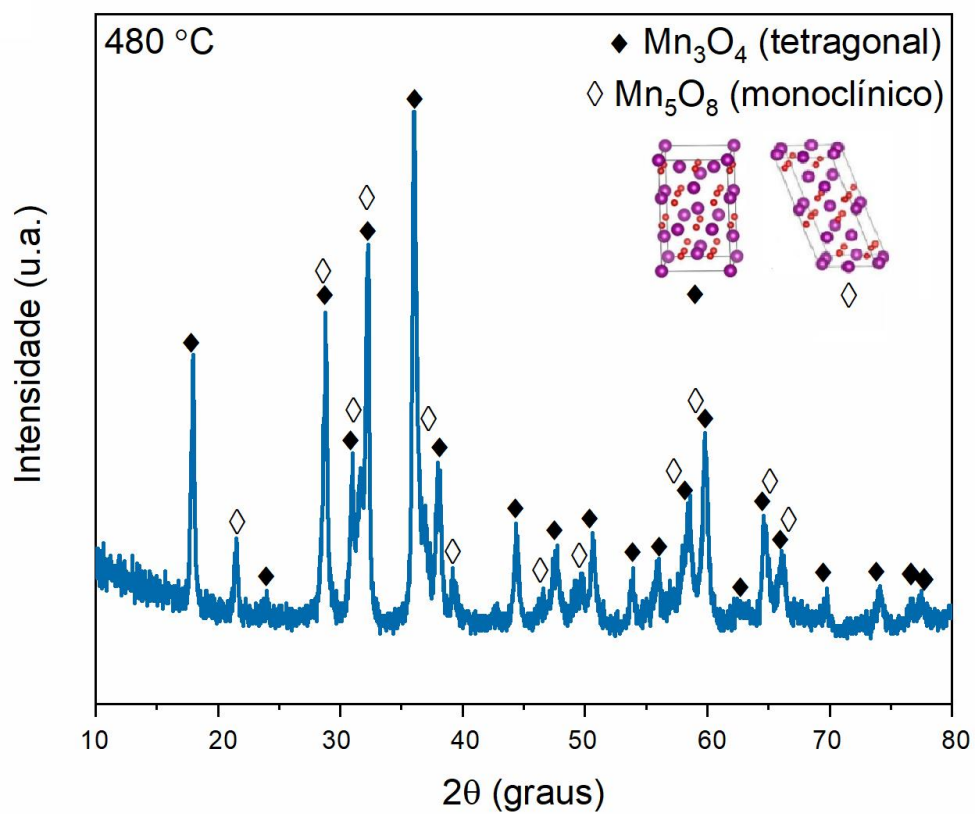


Figura A3: Difratoograma de raios X do MnO sintetizado com tratamento térmico em 480 °C.

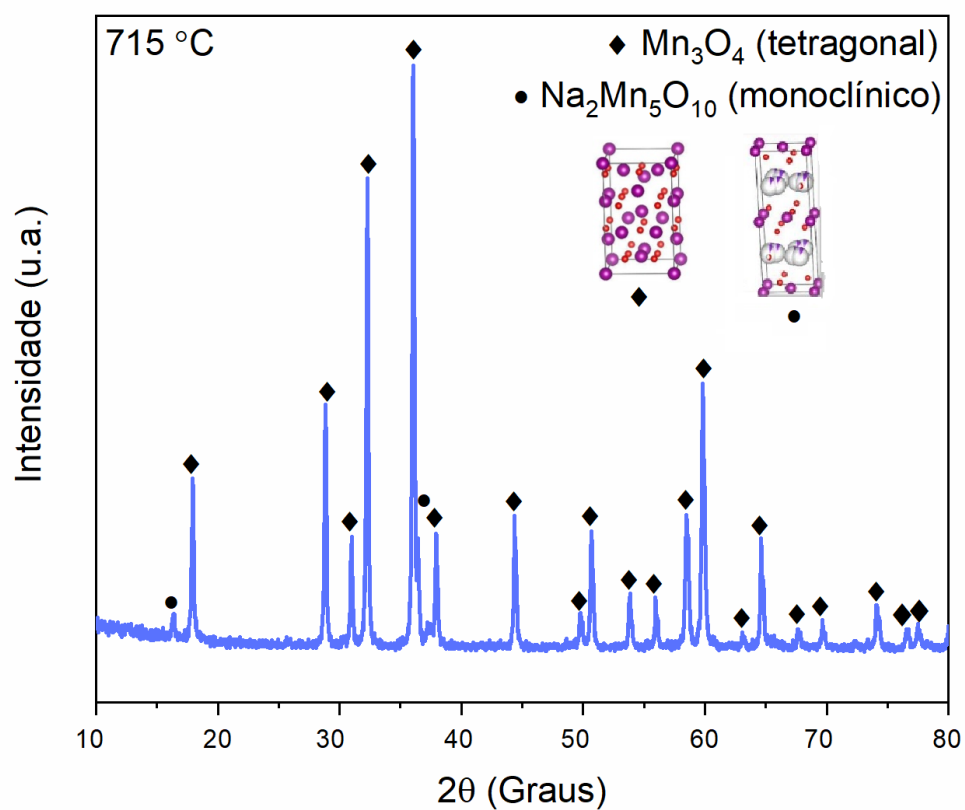


Figura A4: Difratoograma de raios X do MnO sintetizado com tratamento térmico em 715 °C.

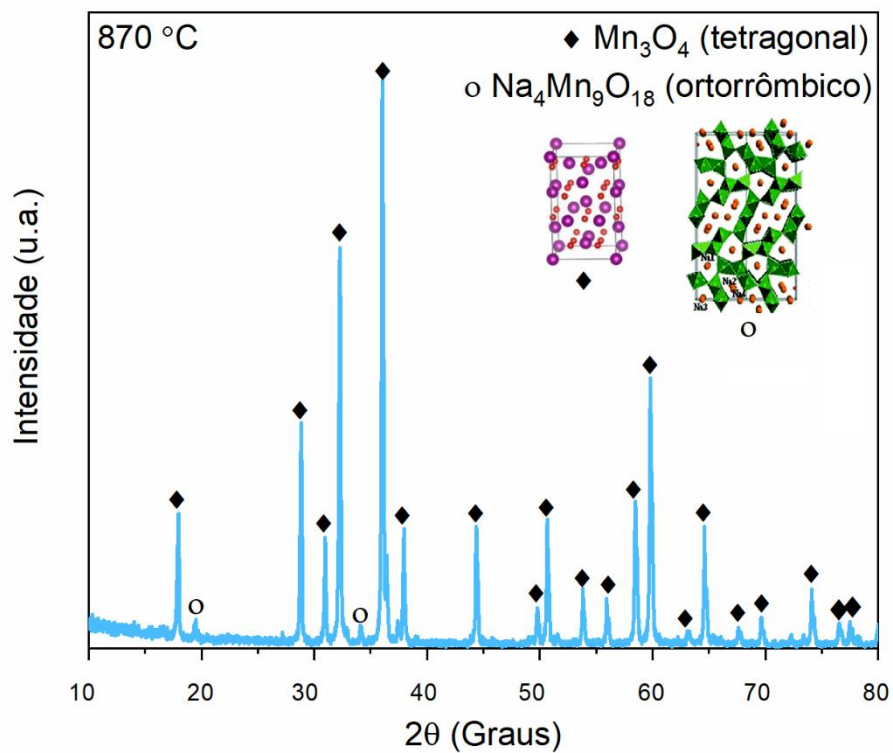


Figura A5: Difratograma de raios X do MnO sintetizado com tratamento térmico em 870 °C.

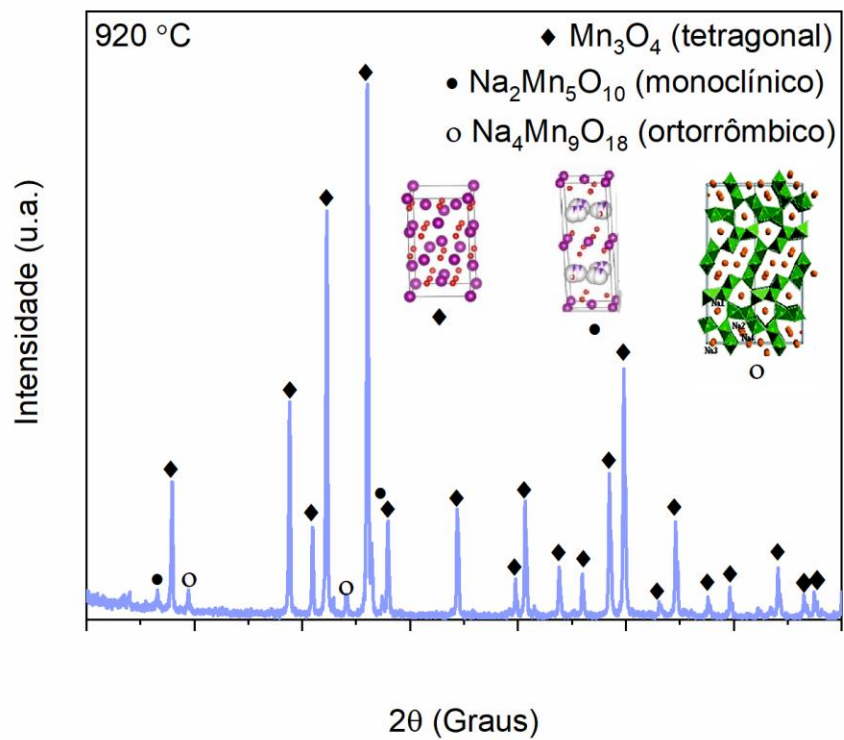


Figura A6: Difratoograma de raios X do MnO sintetizado com tratamento térmico em 920 °C.

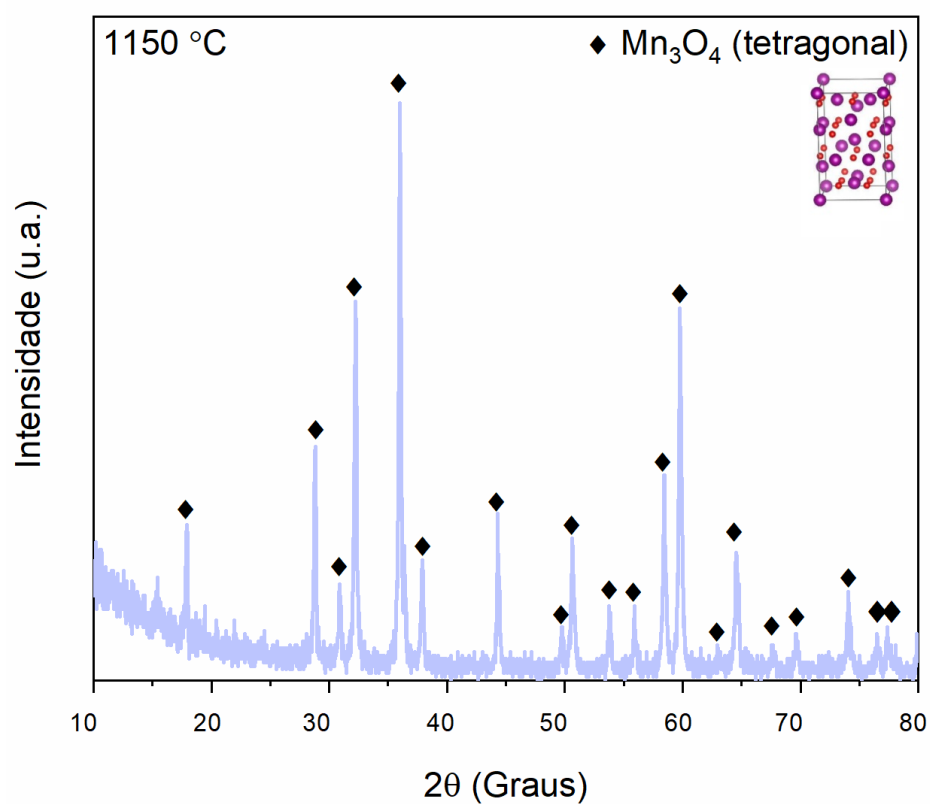


Figura A7: Difratoograma de raios X do óxido de manganês sintetizado pelo método HAM e tratado a 1150 °C.

Apêndice B – Espectroscopia de Infravermelho

O espectro de FT-IR, **Figura B1** para a amostra de MnO sintetizada a 140 °C obtida pelo método HAM, a amostra não sofreu nenhum tratamento térmico em mufla.

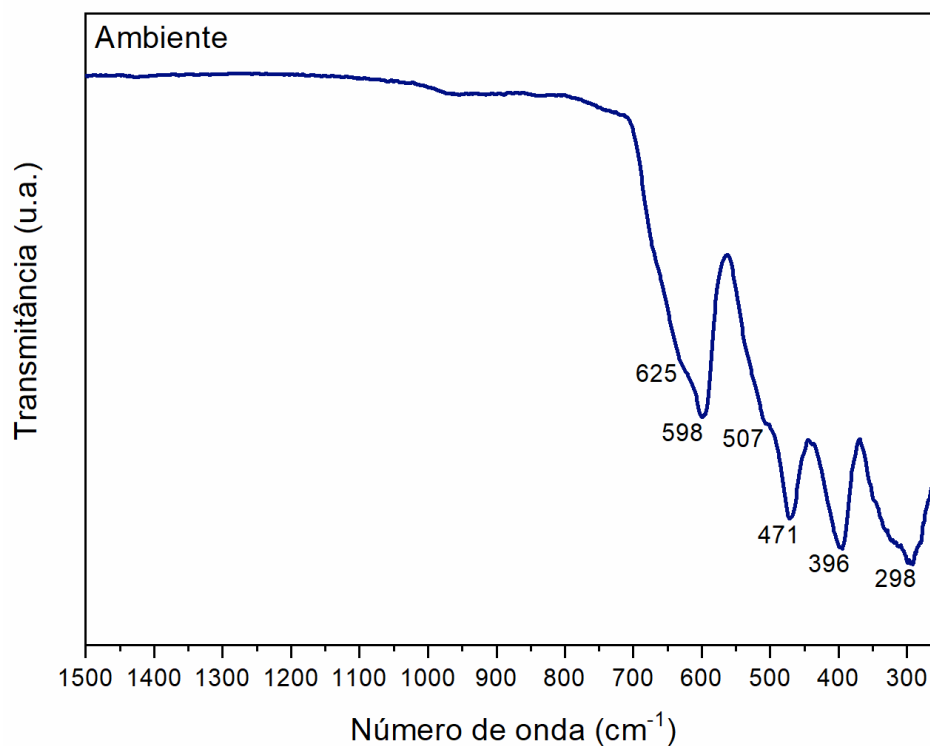


Figura B1: Espectro de infravermelho do MnO sem tratamento térmico obtida pelo método HAM.

Apêndice C – UV Vis

A band gap indiretos para as fases identificadas nas amostras de MnO foram obtidas por absorção UV-Vis como apresentado na figura abaixo os cálculos foram realizados pelo método de extrapolação Tauc.

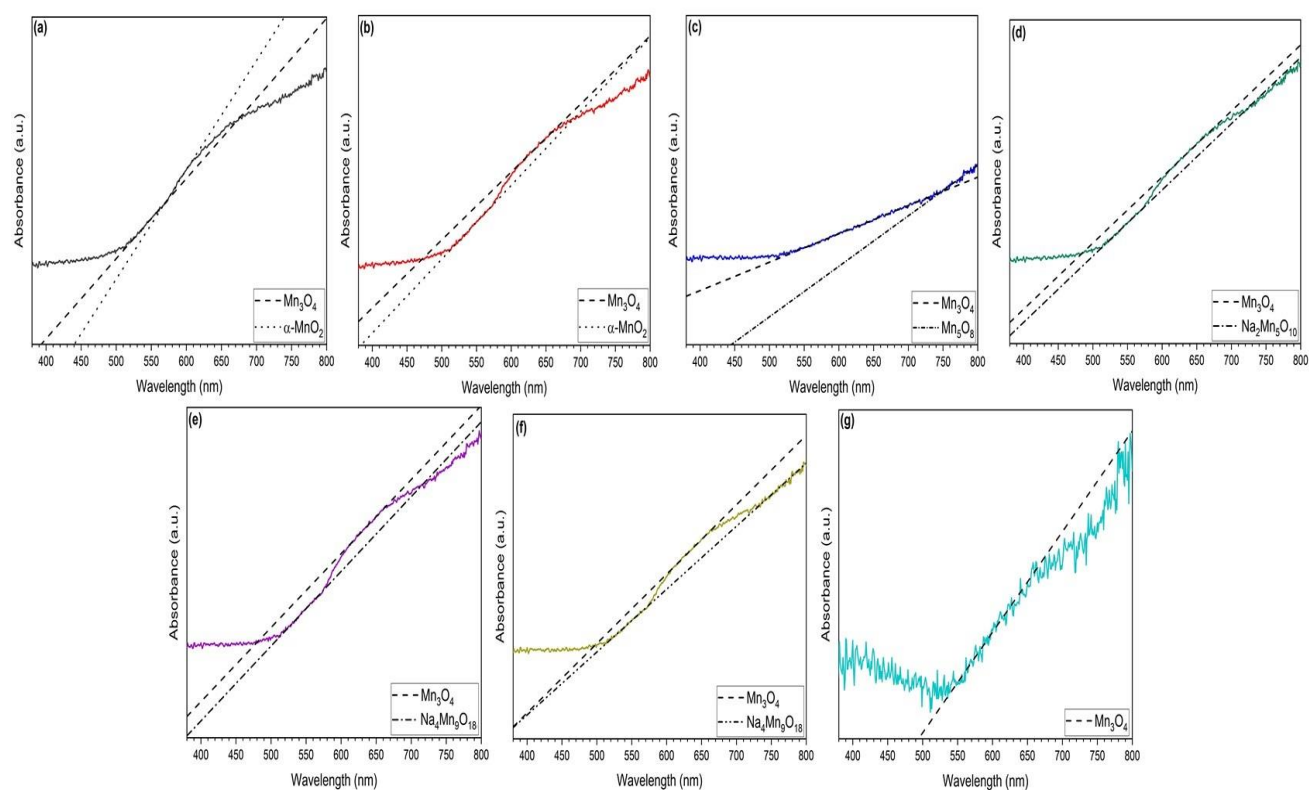


Figura C1: Espectro de absorção de UV-Vis das amostras (a) MnO, (b) MnO 160 °C, (c) MnO 480 °C, (d) MnO 715 °C, (e) MnO 870 °C, (f) MnO 920 °C and (g) MnO 1150 °C.