

Preparación y caracterización de óxidos de manganeso no estequiométricos

O. PRIETO Y V. RIVES

Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Salamanca, Salamanca, España.

Se describe la preparación y caracterización fisicoquímica por diversas técnicas (análisis químico elemental, difracción de rayos X, espectroscopía FT-IR, análisis térmico y determinación de superficie específica) de birnesitas de Na, K y Li preparadas por diversos métodos. Asimismo, se han estudiado sus propiedades de cambio iónico, caracterizando las muestras intercambiadas por las mismas técnicas. Se ha encontrado que el intercambio es prácticamente total en el caso del Li, mientras que en el caso de Cu y Mg el porcentaje intercambiado es relativamente bajo.

Palabras claves: birnesita, óxidos de Mn, no estequiometría.

Preparation and characterization of nonstoichiometric manganese oxides

Synthesis and physicochemical characterization (elemental chemical analysis, powder X-ray diffraction, FT-IR spectroscopy, thermal analysis and specific surface area determination) of Na, K and Li birnessites are described. The ionic exchange abilities of these materials have been studied, and the exchanged samples have been characterized following the same experimental techniques. An almost complete ionic exchange has been observed for Li, while exchange for Cu and Mg is rather low, probably because of ionic radii differences.

Keywords: birnessite, Mn oxides, non-stoichiometry.

1. INTRODUCCIÓN

El manganeso es uno de los elementos químicos con distintos números de estados de oxidación de estabilidad similar. En estado sólido forma, además, un gran número de compuestos no estequiométricos, que encuentran aplicaciones en catálisis y también como materiales magnéticos. Entre estos materiales no estequiométricos se encuentran las birnesitas, nombre genérico de óxidos mixtos cuya estructura puede definirse como resultado del apilamiento de láminas de octaedros $[MnO_6]$ que comparten aristas, y en las que el Mn se encuentra en estados de oxidación intermedios +4, +3 e incluso +2. El exceso de carga negativa originado por la presencia de iones Mn en estado de oxidación inferior a +4 se compensa mediante la intercalación, entre las láminas, de cationes, existiendo, además, entre las láminas, moléculas de agua. En la Fig. 1 se recoge esquemáticamente la estructura descrita.

En la naturaleza se han identificado birnesitas en nódulos de manganeso del fondo marino (1-3) y, además se han descrito diferentes métodos de síntesis. Estos materiales, al igual que los silicoaluminatos laminares, presentan también la posibilidad de intercambio iónico de los cationes interlaminares. Por otra parte, la calcinación controlada de estas birnesitas conduce a la formación de óxidos mixtos de Mn con estructuras predefinidas con canales de distinta dimensión transversal (2, 4, 5).

En el presente trabajo se recogen resultados sobre la preparación y caracterización de birnesitas de Na, K y Li (las birnesitas se describen habitualmente por la naturaleza del catión interlaminar), así como de sus propiedades de cambio iónico por Li,

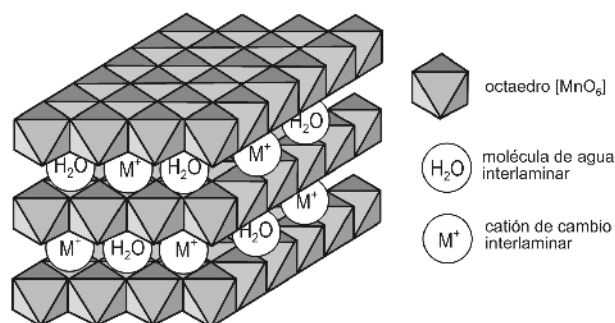


Figura 1. Estructura de la birnesita.

Cu y Mg. Actualmente se está trabajando sobre la evolución térmica de estos compuestos a estructuras tubulares (6).

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1. Preparación de las muestras

Los óxidos de manganeso laminares tipo birnesita utilizados en este trabajo se han preparado mediante dos métodos de síntesis: método sol-gel y método de precipitación. A partir de los obtenidos por el procedimiento sol-gel se obtuvieron, por intercambio iónico, otras muestras con distintos cationes en la interlámina. Todos los reactivos fueron suministrados por Fluka (Suiza) y fueron de la pureza adecuada; los gases fueron suministrados por L'Air Liquide (Valladolid).

2.1.1. MÉTODO SOL-GEL

Se siguió, en esencia, el método propuesto por Ching y col. (7, 8), para preparar birnesitas con potasio o sodio interlaminar. Sobre una disolución acuosa formada tras disolver 5.04 g de Glucosa(+) (0.40 M) en 70 mL de agua destilada se añadieron 100 mL de KMnO_4 (0.27 M) o 100 mL de $\text{NaMnO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ (0.27 M), para preparar las birnesitas de K y Na, respectivamente. La mezcla resultante se agitó vigorosamente hasta la aparición del gel (unos 20 s para la de K y de 40 a 60 s para las de Na) y seguidamente se dejó en reposo. La reacción es exotérmica, formándose inmediatamente un gel de color marrón, que libera agua, al tiempo que se contrae ligeramente; el agua se eliminó del medio mediante decantación durante un período de una hora, aproximadamente. A continuación el gel se secó en la estufa a 110 °C durante una noche, obteniendo un xerogel de color marrón-negro. El xerogel se calcinó en la mufla al aire a 400 °C durante 2 horas. Este tratamiento produce un hinchamiento del sólido, por la combustión de la glucosa, desprendiéndose un olor azucarado. Se obtuvo de este modo un sólido negro-grisáceo con textura de algodón. Se lavó suspendiéndolo en agua y centrifugando, con varias porciones de agua destilada. El sólido así obtenido se secó en estufa a 110 °C.

2.1.2. MÉTODO DE PRECIPITACIÓN

Este método (9-11) se utilizó para preparar birnesitas conteniendo Li, Na y K en la región interlaminar. Se prepararon tres disoluciones formadas, respectivamente, por 5.67 g de KOH (0.86 M), 3.40 g de NaOH (0.85 M) o 3.57 g de LiOH (0.85 M) disueltos en 100 mL de H_2O_2 al 3 % en volumen. Cada una de estas disoluciones fue añadida, por separado, con agitación vigorosa y con precaución, a una disolución formada por 3.75 g de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ (0.03 M) disueltos en 50 mL de agua destilada. La reacción fue inmediata, observándose la aparición de una suspensión de color negro, que se dejó envejecer durante una hora, aproximadamente. Las disoluciones se lavaron por centrifugación con varias porciones de agua destilada, se filtraron y se secaron a temperatura ambiente.

2.1.3. INTERCAMBIO IÓNICO

Este procedimiento se utilizó para la incorporación de Cu, Mg o Li a la región interlaminar de birnesitas preparadas por el método sol-gel. Para ello, se dispersaron 0.5 g de la birnesita en su forma sódica o potásica en 100 mL de disolución 1 M de $\text{M}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ (M=Cu y Mg) o LiCl. La suspensión se agitó magnéticamente durante 24 h, se lavó por centrifugación con varias porciones de agua destilada y los sólidos separados por filtración se secaron en estufa a 100 °C durante toda una noche.

En la designación de las muestras se ha seguido el siguiente criterio: una primera letra indica el método de preparación (S para método sol-gel y P para método de precipitación); a continuación se indica el catión interlaminar, mediante la primera letra de su símbolo químico. Para las muestras preparadas por cambio iónico se indica la de partida, a continuación la letra "I" para indicar el proceso de cambio iónico y, por último, la primera letra del símbolo químico del elemento intercalado por este método.

2.2. Caracterización de las muestras

2.2.1. ANÁLISIS QUÍMICO ELEMENTAL

El contenido en metales fue determinado en el Servicio General de Análisis Químico Aplicado de la Universidad de Salamanca mediante Absorción Atómica, en un aparato Mark 2 ELL-240, tras disgregación de las muestras en ácido clorhídrico.

2.2.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Los difractogramas de difracción de rayos X en polvo (DRX) se han obtenido en un difractómetro Siemens modelo D500, con anticátodo de cobre y monocromador de grafito. Se utilizó la radiación $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.54050 \text{ \AA}$), fijando la corriente en el filamento en 30 mA, una ddp de 40 kV y una velocidad de barrido (2θ) de 2 °/min. Para la identificación de los componentes cristalinos de las muestras, a partir de sus máximos de difracción, se utilizaron las fichas existentes en la base de datos JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

2.2.3. ANÁLISIS TÉRMICOS

Los estudios térmicos realizados han sido el Análisis Térmico Diferencial (ATD) y el Análisis Termogravimétrico (TG). Para el primero de ellos se ha utilizado un equipo Perkin-Elmer DTA 7 y un equipo Perkin-Elmer TG 7 para el segundo, ambos conectados a un ordenador Dell y utilizando el software Pyris, suministrado también por Perkin-Elmer. Los análisis se llevaron a cabo en atmósfera dinámica de oxígeno (20 mL/min) y una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

2.2.4. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR)

Los espectros FT-IR de las muestras se obtuvieron por la técnica de pastilla de KBr y se registraron en un espectrómetro Perkin-Elmer FT-1730, en el intervalo 4000-400 cm^{-1} , registrando 100 barridos (para mejorar la relación señal/ruido) con una resolución nominal de 2 cm^{-1} .

2.2.5. SUPERFICIE ESPECÍFICA Y POROSIDAD

La superficie específica de las muestras, así como sus características de textura superficial, se determinaron a partir de las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a -196 °C, que se registraron en un aparato Gemini, de Micromeritics. Las muestras (0.1 g) fueron previamente desgasificadas por calentamiento a 150 °C durante 2 h en flujo de N_2 en un aparato FlowPrep 060, de Micromeritics. La superficie específica fue determinada por el método BET (12), y también se aplicaron otros métodos para la determinación de la superficie acumulada, superficie t , distribución diferencial de poros, etc. El análisis de las isotermas se llevó a cabo con el programa SAPO 4.5 desarrollado en nuestro laboratorio (13).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Análisis Químico Elemental

Los resultados de análisis químico elemental (metales) para las muestras estudiadas se incluyen en la Tabla I. Las fórmulas incluidas en esta Tabla han sido calculadas sobre la base de una composición MnO_2 . El contenido en agua se ha calculado a partir de los datos de análisis termogravimétrico, incluidos más adelante, y el contenido en oxígeno se ha calculado por diferencia.

TABLA I. RESULTADOS DE ANÁLISIS QUÍMICOS (% PESO) Y SUPERFICIE ESPECÍFICA (MÉTODO BET)

MUESTRA	Mn	K	Na	Li	Mg	Cu	FÓRMULA	S _{BET} (m ² /g)
SK	55.37	7.52					K _{0.1908} MnO ₂ × 0.35 H ₂ O	16
SN	50.87		7.04				Na _{0.3309} MnO ₂ × 0.91 H ₂ O	29
SKIC	53.91	1.37				4.84	K _{0.0357} Cu _{0.0776} MnO ₂ × 0.71 H ₂ O	27
SKIL	57.22	0.47		1.3			K _{0.0116} Li _{0.1796} MnO ₂ × 0.74 H ₂ O	22
SKIM	54.92	5.17			0.72		K _{0.1322} Mg _{0.0296} MnO ₂ × 0.51 H ₂ O	19
SNIC	46.55		0.24			9.16	Na _{0.0118} Cu _{0.1599} MnO ₂ × 1.26 H ₂ O	33
SNIL	53.07		0.10	2.18			Na _{0.0047} Li _{0.3253} MnO ₂ × 1.10 H ₂ O	39
SNIM	52.17		3.50		1.98		Na _{0.1599} Mg _{0.0856} MnO ₂ × 1.19 H ₂ O	33
PK	46.32	10.1					K _{0.3055} MnO ₂ × 0.82 H ₂ O	< 1
PN	47.52		6.57				Na _{0.3306} MnO ₂ × 1.00 H ₂ O	< 1
PL	49.97			2.16			Li _{0.3424} MnO ₂ × 0.94 H ₂ O	51

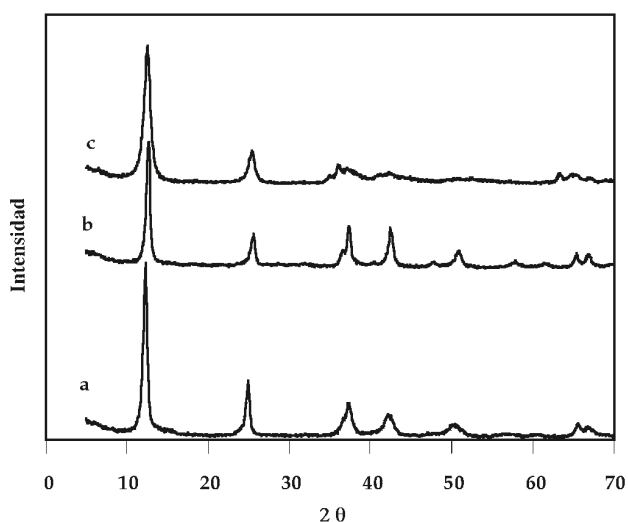


Figura 2. Difractogramas de Rayos X de las muestras a) SN, b) SNIL y c) PL

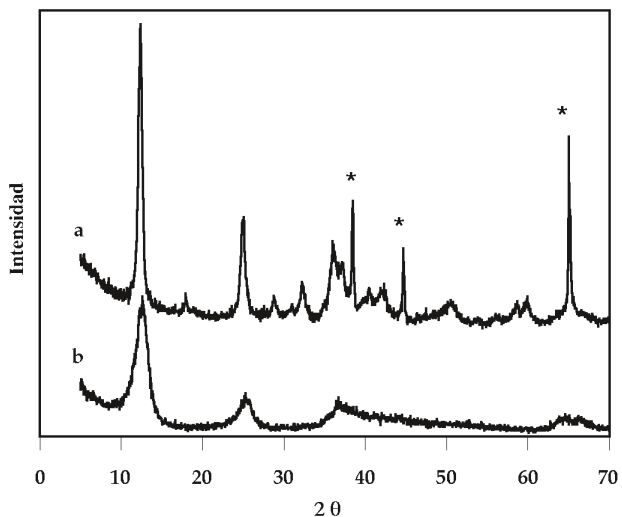


Figura 3. Difractogramas de Rayos X de las muestras a) SK y b) PK * picos correspondientes al portamuestras de aluminio

La cantidad de catión interlamilar puede tomarse como una medida del grado de no-estequiometría de la muestra, con respecto a MnO₂. En el caso de las muestras preparadas por el método sol-gel la cantidad de sodio incorporada es un 50% superior a la de potasio, sin que, en principio, exista ningún tipo de explicación a este hecho, aunque puede estar relacionado con que la turbidez previa a la formación del sol en el caso del sodio aparece más tarde que en el caso del potasio. Alternativamente, podría argumentarse que el menor radio iónico del Na⁺ respecto al K⁺ facilita la expansión de la región interlamilar en el primer caso.

Por el contrario, las muestras preparadas por precipitación presentan contenidos en catión alcalino similares en todos los casos. Por último, en el caso de las muestras intercambiadas hay que resaltar que el intercambio no es nunca total, permaneciendo en todos los casos porcentajes variables del catión alcalino originalmente existente en la birnesita de partida. El intercambio es más efectivo al incorporar Li, menor en el caso de Cu y menos eficiente, todavía, al incorporar Mg. El máximo grado de intercambio alcanzado fue del 99% para la muestra SNIL y el mínimo (31%) para la muestra SKIM.

En principio, no parece existir ninguna relación evidente entre el grado de intercambio y el radio iónico de los iones salientes (Na⁺, K⁺) o entrantes (Li⁺, Mg²⁺, Cu²⁺), aunque el menor radio iónico del Li⁺, menor, incluso, que el de Na⁺ o K⁺, parece facilitar el intercambio por este ion. Por el contrario, Mg²⁺ y Cu²⁺ poseen radios similares en coordinación octaédrica (14) y, sin embargo, el intercambio por Mg²⁺ es siempre menor que el intercambio por Cu²⁺.

3.2. Difracción de rayos X

Los difractogramas de rayos X de polvo de las muestras permitieron identificar las especies cristalinas existentes en las mismas. En las Figs. 2 y 3 se incluyen difractogramas representativos de las muestras preparadas.

El difractograma de la Fig. 2.a corresponde a la muestra con sodio preparada por el método sol-gel. Debe señalarse que, de acuerdo con datos en la bibliografía (8, 15), mientras que el difractograma de la birnesita de potasio preparada siguiendo el procedimiento indicado en el apartado 2.1.1 (es decir, la muestra aquí denominada SK), es similar al incluido en la Fig. 2.a, con un intenso pico estrecho próximo a 7 Å, en el caso de la síntesis por el procedimiento sol-gel de la birnesita sódica se obtienen dos fases, caracterizadas por picos próximos a 7 y 5.5 Å, este último ha sido asignado (15) a la presencia de una fase tipo birnesita, pero deshidratada en la región interlamilar, junto a la muestra hidratada, responsable del máximo de difracción próximo a 7 Å. Sin embargo, tras mantener la muestra sódica en suspensión y agitación en agua durante un día, se consigue la rehidratación interlamilar de la muestra y la consiguiente desaparición del máximo a 5.5 Å, obteniéndose el difractograma incluido en la Fig. 2.a. En el mismo se observan picos muy estrechos e intensos, que sugieren la formación de especies muy cristalinas y de tamaño de partícula apreciable.

La estructura cristalina de las birnesitas ha sido ampliamente discutida en la bibliografía (3, 16-20), habiéndose propuesto celdas unidad de tipo monoclinico en la mayoría de los casos (15, 16). Siguiendo las propuestas de Kuma y col. (16), en el

presente trabajo se ha supuesto, para la asignación de los máximos de difracción observados, una estructura monoclinica. Para esta estructura, se cumple que (21) :

$$1/d^2 = (1/\text{sen}^2 \beta) [h^2/a^2 + l^2/c^2 - 2hl \cos \beta / (ac)] + k^2/b^2$$

Por tanto:

$$a = 2 d(200) / \text{sen } \beta$$

$$b = 2 d(020)$$

$$c = d(001) / \text{sen } \beta$$

Los máximos correspondientes a la difracción por los planos (200), (020) y (001) son fácilmente identificables en la mayoría de los difractogramas registrados, por lo que es fácil efectuar una asignación de los máximos a los correspondientes planos atómicos, siempre y cuando se suponga, a priori, un valor para el ángulo cristalográfico β (o bien se calcule también a partir del difractograma experimental). De acuerdo con los datos de Kuma y col. (10), dicho ángulo varía entre 100-103° para las birnesitas de varios cationes monovalentes (Li, Na, K, Cs), y entre 90-94° para birnesitas de cationes divalentes (Mg, Ca, Ni). En nuestro caso, hemos supuesto, para las muestras de cationes alcalinos, un valor de 103°, con lo que se ha podido llevar a cabo la asignación de planos recogida en la Tabla II.

En líneas generales, aunque en los tres casos se registran picos agudos e intensos, el número de picos es mayor en el caso de la muestra preparada por cambio iónico que en las otras dos, presentando una menor cristalinidad la muestra PL, preparada por precipitación.

En la Fig. 3 se incluyen los difractogramas de polvo de las muestras SK y PK. De nuevo, se registra un elevado número de máximos intensos en el caso de la muestra SK, Fig. 3.a, mientras que la muestra preparada por precipitación presenta máximos mucho menos intensos y más anchos; en este último caso no fue posible la evaluación de los parámetros cristalográficos, mientras que para la muestra SK, suponiendo $b=103^\circ$, se obtuvieron los valores $a=5.12 \text{ \AA}$, $\beta=3.14 \text{ \AA}$ y $c=7.33 \text{ \AA}$.

En todos los casos, el máximo próximo a 7 \AA es el más característico de estos materiales, y corresponde a la distancia de separación entre dos láminas consecutivas de octaedros $[\text{MnO}_6]$ que comparten aristas. El valor de espaciado de este máximo variará, por tanto, con el tamaño del catión interlaminar y el grado de hidratación, así como con el grado de noestequiometría que el compuesto presente. Sin embargo, las mayores diferencias están originadas por el distinto grado de hidratación interlaminar.

3.3. Análisis térmicos

En la Fig. 4 se recogen las curvas de análisis termogravimétrico de diversas muestras representativas. Se observa un comportamiento general, aunque con pequeñas diferencias. Hasta unos 200 °C se registra una apreciable pérdida de peso, seguida por una pérdida mucho más suave hasta 400-600 °C. A partir de esta temperatura, el comportamiento es distinto de unas muestras a otras: en unos casos se registran pequeñas ganancias de peso, seguidas, a temperatura muy elevada, de una nueva pérdida de peso y, en otras ocasiones, la ganancia de peso citada no se observa. Debe tenerse en cuenta que el estudio cristalográfico del residuo tras el análisis termogravimétrico (o de una muestra calcinada a 900 °C) indica la presencia casi exclusiva de Mn_3O_4 y algún otro componente minori-

TABLA II. ESPACIADOS (\AA) DE LOS MÁXIMOS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X EXPERIMENTALES Y CALCULADOS Y VALORES (\AA) DE LOS PARÁMETROS A, B Y C DE LAS MUESTRAS SN, SNIL Y PL

SN	SNIL			PL			d exp
	hkl	d cal	d exp	d cal	d exp	d cal	
001		7.177	7.177	6.964	6.964	7.059	7.059
002		3.589	3.569	3.482	3.477	3.530	3.497
201		2.501		2.498		2.534	2.568
200		2.455		2.455	2.455	2.490	2.490
111		2.399	2.406	2.412	2.403	2.434	2.418
111		2.240		2.246	2.236	2.268	
112		2.136	2.142	2.129	2.128	2.150	2.135
112		1.924		1.913	1.904	1.934	
113		1.815	1.816	1.795	1.791	1.814	
113		1.622		1.602	1.592	1.621	
311		1.443		1.447		1.465	1.466
020		1.411	1.422	1.426	1.426	1.436	1.436
021		1.364	1.398	1.397	1.398	1.407	1.390
a		5.039		5.039		5.111	
b		2.822		2.852		2.872	
c		7.366		7.147		7.245	
β		103 °		103 °		103 °	

* los índices de Miller en cursiva se refieren a valores negativos

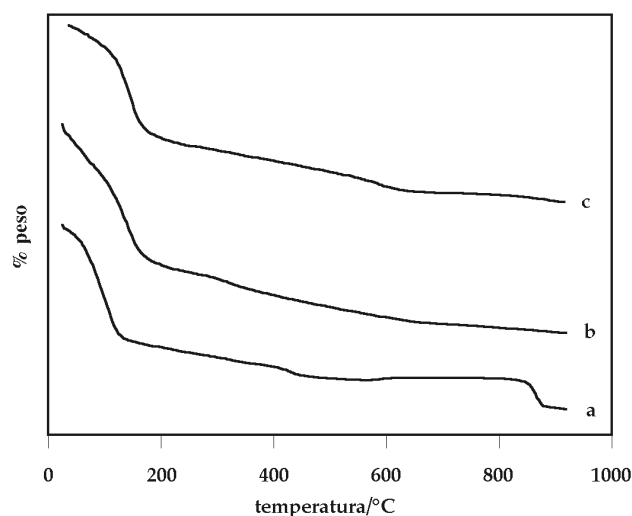


Figura 4. Curvas TG de las muestras a) SN, b) SNIL y c) PL (las curvas se han desplazado verticalmente).

tario de Mn-catión-O. Este hecho indica que, a elevada temperatura, tiene lugar una reducción del Mn desde el estado que presentaba en la birnesita original (algo menor que +4) hasta +2.67 en Mn_3O_4 . La pérdida de peso registrada a temperatura elevada debe por tanto corresponder a este proceso de reducción, mientras que el aumento de peso observado en algunas ocasiones a temperaturas intermedias podría corresponder a la ganancia de oxígeno para formar MnO_2 que, posteriormente, es reducido a Mn_3O_4 . De hecho, las curvas ATD presentan un efecto endotérmico relativamente intenso a 130-200 °C, seguido de un efecto endotérmico, más débil, a 400-500 °C, observándose, en las muestras que presentan ganancia de peso en el TG alrededor de 600 °C, un efecto exotérmico débil próximo o coincidente con esta temperatura.

Queda, por otra parte, por explicar el origen de la pérdida de peso en dos etapas. En principio, podría pensarse que corresponden a la eliminación de agua interlaminar la primera de ellas y a una pérdida de oxígeno la segunda. Desgraciadamente, no fue posible analizar la naturaleza de las especies gaseosas desprendidas durante el proceso de calcinación. Sin embargo, ésta no parece ser la situación real, pues las birnesitas que se han obtenido por el método sol-gel han sido sometidas a calcinación hasta 400 °C. Le Goff y col. (22) han propuesto que, en el caso de birnesitas de Na preparadas por el método sol-gel utilizando ácido fumárico como reductor, los sólidos preparados pierden agua hasta unos 400 °C.

El comportamiento que presentan las otras dos muestras, cuyas curvas TG se incluyen también en la Fig. 4, es ligeramente diferente; la pérdida de peso se prolonga hasta los 600 °C, aproximadamente, y no se observa la ganancia de peso ligeramente por debajo de 600 °C, que presenta la muestra SN (Fig. 4).

Con respecto al origen de las dos pérdidas de peso consecutivas, atribuidas a la eliminación de agua y que se manifiestan como dos etapas de muy diferente pendiente en las curvas TG, Le Goff y col. (22) lo atribuyen a la eliminación de agua y grupos hidroxilo, respectivamente. Sin embargo, esta adscripción presupone una concentración muy apreciable de grupos hidroxilo en unos materiales en los que dichas especies sólo deben encontrarse en la superficie de las partículas. Alternativamente, puede suponerse que la primera pérdida de peso, que transcurre hasta unos 200 °C y es mayoritaria, está originada por la eliminación de moléculas de agua "libres" en la región interlaminar, mientras que la segunda pérdida de peso, por encima de 200 °C, se debe a la eliminación de las moléculas de agua que en la región interlaminar se encuentran coordinando a los cationes interlaminares y cuya eliminación requiere el aporte de más energía (y, por tanto, transcurre a mayor temperatura) que la del agua libre; en cierto modo, el comportamiento sería similar al observado con las zeolitas.

3.4. Espectroscopía FT-IR

Los espectros FT-IR de todas las muestras preparadas son muy similares. En la Fig. 5 se han representado los correspondientes a las muestras SK y SNIC. Están dominados por una intensa banda, muy ancha, centrada a 3500-3400 cm^{-1} , debida a la vibración de tensión O-H de las moléculas de agua interlaminar; la anchura de esta banda está originada por el establecimiento de enlaces por puente de hidrógeno de distinta fuerza entre estas moléculas de agua y los aniones óxido laminares. Al mismo tiempo, parte de estas moléculas de agua estarán coordinando a los cationes interlaminares y no se puede descartar la presencia de una pequeña fracción de grupos hidroxilo en la superficie externa de las láminas. La vibración de deformación angular de las moléculas de agua se registra como una banda de intensidad baja a unos 1640 cm^{-1} . Por último, una banda múltiple de gran intensidad a unos 500 cm^{-1} , se debe a las vibraciones de tensión de los enlaces Mn-O en las láminas (8). Por último, cabe señalar la presencia de una banda a 916 cm^{-1} que sólo se registra en los espectros de las muestras que contienen cationes alcalinos o alcalinotérreos interlaminares, pero que desaparece en el caso de las muestras intercambiadas con Cu^{2+} . El origen de esta banda no queda suficientemente claro, y no existen datos en la bibliografía que permitan una asignación de la misma.

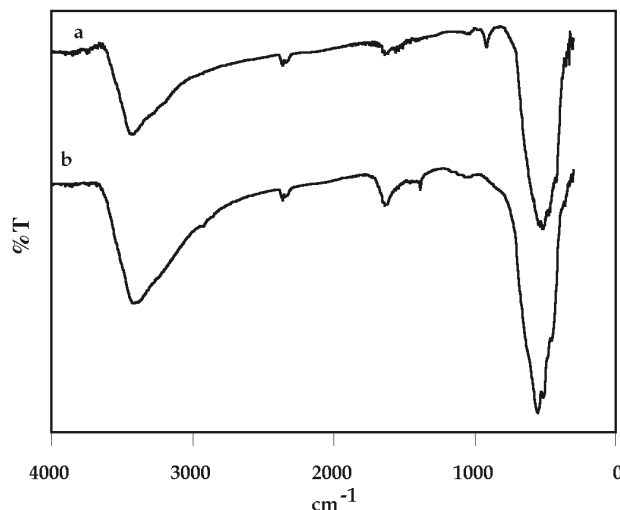


Figura 5. Espectros de Infrarrojo de las muestras a) SK y b) SNIC (las curvas se han desplazado verticalmente).

3.5. Superficie específica y porosidad

Las birnesitas son materiales con un escaso desarrollo superficial, en general, probablemente debido a que su síntesis se ha llevado a cabo a temperaturas relativamente altas, necesarias, por ejemplo en el caso de los materiales preparados por el método sol-gel, para la combustión del exceso de azúcar que no ha reaccionado. Los valores de superficie específica obtenidos por el método B.E.T. para las muestras preparadas se incluyen en la Tabla I.

Los valores para las muestras preparadas por el método sol-gel fueron de $22 \pm 7 \text{ m}^2/\text{g}$, y valores del mismo orden, aunque en un intervalo ligeramente mayor, se obtuvieron para las muestras intercambiadas. El comportamiento de las muestras preparadas por precipitación resultó bastante anómalo, a la vez que los valores fueron extremadamente pequeños para las muestras obtenidas con K y Na, mientras que el valor máximo se alcanzó para la muestra que contiene Li. En ningún caso se observó el desarrollo de microporosidad.

4. CONCLUSIONES

El grado de no estequiometría de los materiales con estructura tipo birnesita preparados en este trabajo, determinado a partir del contenido en catión interlaminar, depende del método de síntesis utilizado; así, para el método sol-gel el contenido en Na es mayor que en K, los preparados por precipitación no presentan grandes diferencias, y por cambio iónico disminuye en el sentido $\text{Li} > \text{Cu} > \text{Mg}$. La pureza cristalina es mayor en el caso de los sólidos obtenidos por el método sol-gel que por precipitación, siendo menor la dependencia de la naturaleza del catión interlaminar, aunque en el caso del sodio se obtienen dos fases con espaciados distintos. Sólo el método de precipitación es válido para preparar birnesitas con Li interlaminar. Los cambios observados en las curvas de análisis térmicos ponen de manifiesto procesos de oxidación-reducción durante la descomposición térmica, debido al carácter no estequiométrico de estos sólidos. Puede, por tanto, concluirse, que el método sol-gel es el más adecuado para la obtención de fases cristalográficamente puras de birnesita, salvo en el caso de las birnesitas de Li, que sólo pueden prepararse por precipitación.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la financiación por parte de la DGIS (PB96-1307-C03-01) y CICYT (IN96-0252).

BIBLIOGRAFÍA

1. R. M. McKenzie. "The synthesis of birnessite, cryptomelane and some other oxides and hydroxides of manganese". *Miner. Mag.* **38**, 493-502 (1971).
2. D. C. Golden, J. B. Dixon y C. C. Chen. "Ion exchange, thermal transformations and oxidizing properties of birnessite". *Clays Clay. Miner.* **34**, 511-520 (1986).
3. J. E. Post y D. R. Veblen. "Crystal structure determinations of synthetic sodium, magnesium and potassium birnessite using TEM and Rietveld method". *Am. Miner.* **75**, 477-489 (1990).
4. R. N. DeGuzman, Y. F. Shen, E. J. Neth, S. L. Suib, C. L. O'Young, S. Levine y J. M. Newsam. "Synthesis and characterization of octahedral molecular sieves (OMS-2) having hollandite structure". *Chem. Mater.* **6**, 815-821 (1994).
5. Q. Feng, K. Yanagisawa y N. Yamasaki. "Transformation of manganese oxides from layered structures to tunnel". *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1607-1608 (1996).
6. O. Prieto. "Preparación, caracterización y evolución estructural con la calcinación de óxidos mixtos de manganeso". Universidad de Salamanca. Tesis Doctoral (en preparación), (2000).
7. S. Ching, J. A. Landrigan, M. L. Jorgensen, N. Duan y S. L. Suib. "Sol-gel synthesis of birnessite from KMnO_4 and simple sugars". *Chem. Mater.* **7**, 1604-1606 (1995).
8. S. Ching, D. J. Petrovay, M. L. Jorgensen y S. L. Suib. "Sol-gel synthesis of layered birnessite-type manganese oxides". *Inorg. Chem.* **36**, 883-890 (1997).
9. Q. Feng, K. Yanagisawa y N. Yamasaki. "Synthesis of birnessite-type lithium manganese oxide". *J. Ceram. Sci. Jp.* **104**, 897-899 (1996).
10. Q. Feng, E.H. Sun, K. Yanagisawa y N. Yamasaki. "Synthesis of birnessite-type sodium manganese oxides by solution reaction and hydrothermal methods". *J. Ceram. Sci. Jp.* **105**, 564-568 (1997).
11. Q. Feng, K. Yanagisawa y N. Yamasaki. "Synthesis of birnessite-type potassium oxide". *J. Mater. Sci. Lett.* **16**, 110-112 (1997).
12. S. Lowell. "Introduction to powder surface area". John Wiley & Sons, New York, 1979.
13. V. Rives. "A computer program for analyzing nitrogen adsorption isotherms on porous solids". *Adsorption Sci. Tech.* **8**, 95-104 (1991).
14. J. E. Huheey, E. A. Keiter and R. L. Keiter. "Inorganic Chemistry: Principles of structure and reactivity", 4^a ed. Harper Collins College Publishers, 1993.
15. S. L. Brock, N. Duan, Z. R. Tian, O. Giraldo, H. Zhou y S. L. Suib. "A review of porous manganese oxide materials". *Chem. Mater.* **10**, 2619-2628 (1998).
16. K. Kuma, A. Usui, W. Palawsky, B. Gedulin y G. Arrhenius. "Crystal structure of synthetic 7 Å and 10 Å manganates substituted by mono- and divalent cations". *Miner. Mag.* **58**, 425-447 (1994).
17. V. A. Drits, E. Silvester, A. I. Gorshkov y A. Manceau. "Structure of synthetic monoclinic Na-rich birnessite and hexagonal birnessite: I. Results from X-ray diffraction and selected-area electron diffraction". *Am. Miner.* **82**, 946-961 (1997).
18. E. Silvester, A. Manceau y V. A. Drits. "Structure of synthetic monoclinic Na-rich birnessite and hexagonal birnessite: II. Results from chemical studies and EXAFS spectroscopy". *Am. Miner.* **82**, 962-978 (1997).
19. V. A. Drits, B. Lanson, A. I. Gorshkov y A. Manceau. "Substructure and superstructure of four-layer Ca-exchanged birnessite". *Am. Miner.* **83**, 97-118 1998.
20. (a) A. Manceau, A. I. Gorshkov y V. A. Drits. "Structural chemistry of Mn, Fe, Co and Ni in manganese hydrous oxides: Part I. Information from XANES spectroscopy". *Am. Miner.* **77**, 1133-1143 (1992). (b) "Structural chemistry of Mn, Fe, Co and Ni in manganese hydrous oxides: Part II. Information from EXAFS spectroscopy and electron and X-ray diffraction". *Am. Miner.* **77**, 1144-1157 (1992).
21. M. A. P. Gay. "The crystalline state". Oliver & Boyd. Edimburgh, 1972.
22. P. Le Goff, N. Baffier, S. Bach, J. P. Pereira-Ramos y R. Messina. "Structural and electrochemical characteristics of a lamellar sodium manganese oxide synthesized via sol-gel process". *Solid State Ionics* **61**, 309-315 (1993).

