

Aplicação da Birnessita Sintética (δ -MnO₂) na Remoção de Contaminantes Orgânicos de Interesse Ambiental

Amanda Faleiro Oliveira*, Renato Rosseto,

**Laboratório de Química Funcional e Polímeros Naturais – Campus Central -
Universidade Estadual de Goiás, Anápolis, Brasil (amanda.faleiro@aluno.ueg.br)*

Resumo: O descarte contínuo de contaminantes orgânicos em corpos hídricos representa um desafio ambiental crescente, uma vez que muitos desses compostos não são eficientemente removidos pelos sistemas convencionais de tratamento. Neste trabalho, foi sintetizada, caracterizada e avaliada a capacidade adsorptiva da birnessita sintética (δ -MnO₂) frente a diferentes contaminantes orgânicos de interesse ambiental em solução aquosa: cristal violeta (CV), alaranjado de metila (AM), p-nitrofenol (pNF) e norfloxacin (NFX). A birnessita foi obtida por rota de redução química e caracterizada por difração de raios X (DRX), espectroscopia no infravermelho (FTIR), microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectroscopia de energia dispersiva (MEV-EDS). As análises confirmaram a formação de uma estrutura lamelar bidimensional típica da fase δ -MnO₂, com baixa cristalinidade. Os ensaios de adsorção indicaram elevada afinidade pelo corante catiônico CV, alcançando capacidade adsorptiva de 163,4 mg g⁻¹ em 2 horas. Em ensaios comparativos de 24 horas, foram observadas remoções superiores a 80% para CV, 21,8% para NFX, 8,5% para pNF e 5,9% para AM. O desempenho diferenciado foi associado às características estruturais e às interações superficiais estabelecidas entre os contaminantes e a superfície da birnessita. Os resultados demonstram que a birnessita sintética apresenta elevada seletividade para espécies catiônicas, destacando seu potencial como adsorvente para aplicações em remediação ambiental.

Palavras-chave: tratamento de águas; sorção seletiva; óxidos lamelares.

INTRODUÇÃO

O crescimento das atividades industriais, agrícolas e urbanas tem intensificado a liberação de substâncias químicas nos corpos hídricos, muitas das quais não são eficientemente removidas pelos sistemas convencionais de tratamento de água e esgoto (Islam et al., 2018). Entre essas substâncias destacam-se os contaminantes emergentes, que abrangem fármacos, pesticidas, produtos de higiene pessoal, desreguladores endócrinos e diversos compostos orgânicos de interesse ambiental. A persistência desses contaminantes no ambiente, associada ao seu potencial de bioacumulação, tem despertado crescente preocupação devido aos possíveis impactos sobre os ecossistemas aquáticos e a saúde humana, incluindo toxicidade crônica, alterações endócrinas e seleção de microrganismos resistentes a antibióticos (Wang et al., 2024).

A busca por tecnologias eficientes, economicamente viáveis e ambientalmente sustentáveis para a remoção desses contaminantes tem se intensificado. Entre as técnicas empregadas destacam-se a fotocatalise, os processos oxidativos avançados, a filtração por membranas, a osmose reversa e a adsorção. Esta última tem recebido atenção especial devido à

simplicidade operacional, elevada eficiência e possibilidade de utilização de materiais de baixo custo. Embora nanomateriais à base de carbono, como nanotubos de carbono e óxido de grafeno reduzido, apresentem elevado desempenho, seu custo de produção ainda limita aplicações em larga escala (Georgin et al., 2025).

Nesse contexto, os óxidos de manganês (MnOx) surgem como alternativas promissoras devido à sua abundância natural, baixo custo e elevada versatilidade química. Esses materiais ocorrem em diferentes formas polimórficas, incluindo α -MnO₂ (hollandita), β -MnO₂ (pirolusita) e δ -MnO₂ (birnessita), sendo amplamente empregados em aplicações relacionadas ao armazenamento de energia, catálise, eletroquímica e remediação ambiental (Hassig et al., 2025).

A birnessita (δ -MnO₂) é um óxido lamelar de manganês constituído por folhas bidimensionais formadas por octaedros de MnO₆ compartilhando arestas, entre as quais se encontram moléculas de água e cátions compensadores de carga. Sua estrutura apresenta vacâncias e substituições parciais de Mn(IV) por Mn(III), responsáveis pela geração de carga negativa permanente nas lamelas. Essas

características conferem ao material elevada área superficial, capacidade de troca catiônica e notável atividade redox associada aos pares Mn(IV)/Mn(III) e Mn(III)/Mn(II) (Hassig et al., 2025).

A interação entre contaminantes e a superfície da birnessita pode ocorrer por diferentes mecanismos, incluindo atração ou repulsão eletrostática, troca iônica, complexação superficial e reações de oxirredução. A contribuição relativa de cada mecanismo depende das propriedades estruturais do contaminante, do estado de ionização da molécula e das condições do meio, especialmente do pH. Além de atuar como adsorvente, a presença de sítios redox ativos permite que a birnessita promova transformações químicas em determinados poluentes, ampliando seu potencial para aplicações ambientais (Pang et al., 2017).

Este trabalho teve como objetivo sintetizar e caracterizar estrutural e morfologicamente a birnessita sintética (δ -MnO₂), bem como avaliar preliminarmente sua capacidade e seletividade adsorptiva frente a contaminantes orgânicos pertencentes a diferentes classes químicas, visando compreender o papel das propriedades superficiais do material nos processos de remoção de contaminantes em meio aquoso.

MATERIAL E MÉTODOS

A birnessita foi sintetizada conforme metodologia descrita por Liu et al. (2016). Para isso, uma solução de hidroxilamina cloridrato (NH₂OH.HCl, 0,07 mol L⁻¹) foi adicionada gota a gota (0,7 mL min⁻¹) a uma solução de permanganato de potássio (KMnO₄, 0,10 mol L⁻¹), sob agitação constante e à temperatura ambiente. A reação foi conduzida até a formação de uma suspensão marrom-escura característica. O material obtido foi separado por centrifugação, lavado sucessivamente com água destilada e seco em estufa a 60 °C por 18 h. Após a secagem, o sólido foi desagregado em almofariz e armazenado para posterior caracterização e utilização nos ensaios de adsorção.

A morfologia e a composição elementar do material foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectroscopia por dispersão de energia (MEV-EDS). As características estruturais foram investigadas por difração de raios X (DRX), utilizando radiação CuK α , operando a 40 kV e 40 mA. Os grupos funcionais presentes foram analisados por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) em pastilhas de KBr.

Inicialmente, foi realizado um ensaio exploratório de adsorção com o objetivo de avaliar o desempenho da birnessita frente a diferentes classes de contaminantes orgânicos. Para isso, 50 mg de birnessita foram adicionados a 100 mL de soluções contendo cristal violeta (CV), representando um corante catiônico, alaranjado de metila (AM), representando um corante

aniônico, 4-nitrofenol (pNF), representando um composto fenólico, e norfloxacin (NFX), antibiótico pertencente à classe das fluoroquinolonas.

As soluções de CV, AM e pNF foram preparadas a 100 mg L⁻¹. A de NFX foi obtida pela dissolução de comprimidos comerciais (400 mg de princípio ativo), com diluição posterior até a concentração de trabalho. Todos os ensaios ocorreram em pH próximo de 6 e à temperatura ambiente, com monitoramento por espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) nos tempos de 0, 2 e 24 h.

Diante da maior afinidade observada para o CV, esse corante foi escolhido como molécula modelo para o estudo cinético. Adicionaram-se 25 mg de birnessita a 100 mL de solução de CV a 50 mg L⁻¹, sob agitação e à temperatura ambiente. Aliquotas foram coletadas em 0, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 120, 180 e 240 min e analisadas por UV-Vis.

As concentrações dos contaminantes foram obtidas por interpolação em curvas de calibração construídas em UV-Vis, no comprimento de onda de máxima absorção de cada composto. As curvas apresentaram resposta linear na faixa de trabalho, de acordo com a Lei de Beer-Lambert ($A = aC + b$), de modo que a concentração no tempo t foi calculada por $C_t = (A_t - b)/a$. A capacidade de adsorção no tempo t (q_t) foi então determinada pela Equação 1:

$$q_t = \frac{V(C_0 - C_t)}{m} \quad (1)$$

Sendo: q_t a capacidade de adsorção no tempo t (mg·g⁻¹); C_0 e C_t são, respectivamente, a concentração inicial e no tempo t (mg·L⁻¹); V é o volume da solução (0,1 L) e m = massa da birnessita nos ensaios (g). A razão C_t/C_0 foi usada para avaliar a eficiência de remoção dos contaminantes.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A morfologia da birnessita foi analisada por MEV-EDS. A Figura 1 apresenta as micrografias em duas ampliações ($\times 300$ e $\times 600$).

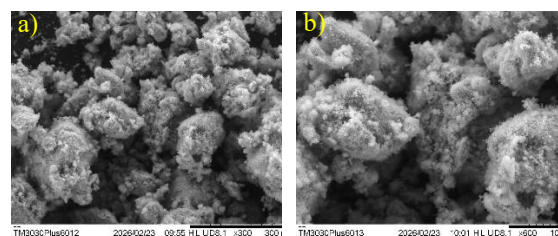


Figura 1. Micrografias eletrônicas de varredura (MEV) da birnessita sintetizada: (a) $\times 300$ e (b) $\times 600$.

As micrografias obtidas por MEV (Figura 1) revelam que o material é constituído por aglomerados tridimensionais de morfologia aproximadamente esférica, com tamanhos heterogêneos e superfície rugosa. Na ampliação de $\times 300$ (Figura 1a), observa-se

a formação de estruturas globulares com aspecto floculado, característica frequentemente reportada para óxidos de manganês de baixa cristalinidade. Em maior ampliação ($\times 600$, Figura 1b), verifica-se que esses aglomerados são formados por microesferas hierárquicas constituídas por placas ou lamelas sobrepostas, conferindo elevada rugosidade superficial. Essa morfologia é consistente com a descrita por Liu et al. (2016) para materiais do tipo birnessita obtidos por redução química do permanganato.

A Figura 2 apresenta o espectro de FTIR da birnessita sintetizada, registrado entre 400 e 4000 cm^{-1} em modo de transmitância.

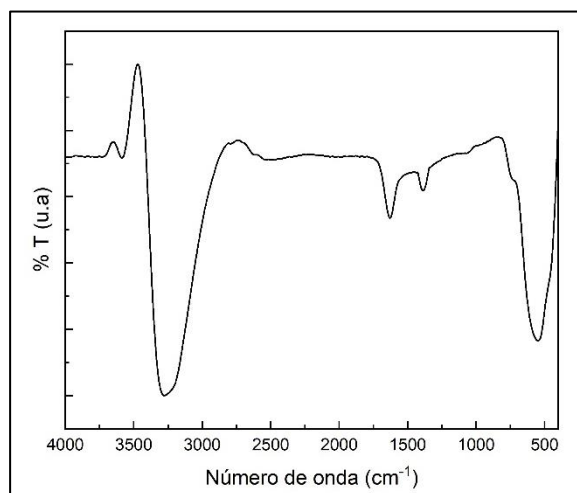


Figura 2. Espectro FTIR da birnessita sintetizada, registrado entre 400 e 4000 cm^{-1} em modo de transmitância.

No espectro de FTIR (Figura 2), a banda larga em 3197 cm^{-1} é atribuída ao estiramento O–H de água e grupos hidroxila unidos por ligações de hidrogênio, e a de 1628 cm^{-1} , à deformação angular H–O–H dessa água adsorvida e interlamelar. As duas indicam o caráter hidratado do material, próprio da estrutura lamelar da $\delta\text{-MnO}_2$ (Min e Kim, 2020). Em número de onda mais baixo, a banda intensa em 568 cm^{-1} corresponde ao estiramento Mn–O dos octaedros $[\text{MnO}_6]$ que formam as lamelas, enquanto a de 808 cm^{-1} pode ser associada a outros modos vibracionais Mn–O (Liu et al., 2016). O perfil é coerente com a birnessita e está de acordo com a caracterização por DRX (Figura 3).

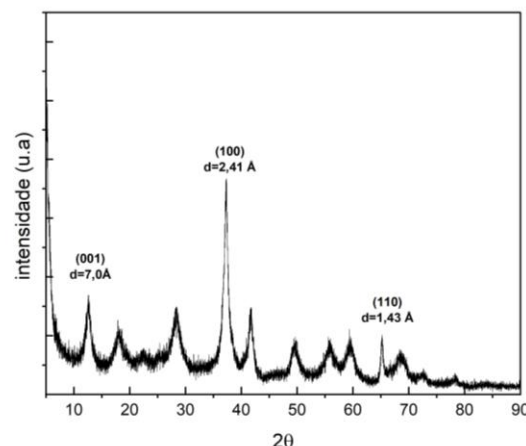


Figura 3. Difratograma de raios X (DRX) da birnessita sintetizada (radiação $\text{Cu K}\alpha$).

O difratograma apresentou a reflexão basal (001) em $2\theta \approx 12,6^\circ$, correspondente a um espaçamento interlamelar de aproximadamente 7,0 Å, valor típico da estrutura lamelar da $\delta\text{-MnO}_2$. Também foram observadas reflexões em $2\theta \approx 37,4^\circ$ e $65,2^\circ$, atribuídas aos planos (100) e (110), respectivamente, além de reflexões menos intensas em aproximadamente $28,4^\circ$ e $41,7^\circ$. O conjunto dessas reflexões é compatível com a estrutura hexagonal da birnessita. A largura dos picos difratométricos indica baixa cristalinidade e reduzida ordem estrutural de longo alcance, características frequentemente observadas em materiais lamelares nanoestruturados obtidos por síntese química (Liu et al., 2016; Min e Kim, 2020).

De forma geral, os resultados de MEV, FTIR e DRX são complementares e confirmam a obtenção de um material do tipo birnessita ($\delta\text{-MnO}_2$), caracterizado por estrutura lamelar, elevada desordem estrutural e morfologia hierárquica tridimensional.

Para avaliar a seletividade de remoção da birnessita frente a contaminantes orgânicos de diferentes classes químicas, foram realizados ensaios de adsorção com cristal violeta (CV), alaranjado de metila (AM), p-nitrofenol (pNF) e norfloxacin (NFX). Os percentuais de remoção e as capacidades de adsorção obtidas após 24 h de contato são apresentados na Tabela 1.

Contaminante	Remoção 24 h (%)	q_e (mg.g ⁻¹)
CV	83,2	166,6
AM	5,9	11,9
pNF	8,5	16,9
NFX	21,8	43,6

Tabela 1. Remoção (%) e quantidade adsorvida (q_e) dos quatro contaminantes sobre birnessita (50 mg; $C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$) em 24 h de contato.

Os resultados evidenciam a elevada seletividade da birnessita por espécies catiônicas. O cristal violeta apresentou remoção de 83,2% e capacidade adsorviva de 166,6 mg g⁻¹, enquanto o alaranjado de metila e o p-nitrofenol apresentaram remoções inferiores a 10%. A norfloxacin exibiu comportamento intermediário, com remoção de 21,8% e capacidade adsorviva de 43,6 mg g⁻¹.

O elevado desempenho observado para o CV está associado à atração eletrostática entre a superfície negativamente carregada da δ -MnO₂ e a carga positiva do corante, além de processos de troca iônica e complexação superficial já descritos para materiais do tipo birnessita (Pang et al., 2017). Esse comportamento é consistente com estudos anteriores que relatam elevada afinidade de nanoestruturas de birnessita por espécies catiônicas em solução aquosa (Belousov et al., 2022).

Por outro lado, o AM apresentou remoção de apenas 5,9%. A baixa adsorção é atribuída principalmente à repulsão eletrostática entre os grupos sulfonato do corante e a superfície da birnessita. Devido às vacâncias estruturais e substituições isomórficas presentes nas lamelas, a δ -MnO₂ apresenta ponto de carga zero (pHPZC) tipicamente reportado na literatura entre 1,5 e 2,5. Assim, em pH próximo à neutralidade, a superfície do material permanece fortemente carregada negativamente, favorecendo a adsorção de espécies catiônicas e dificultando a retenção de espécies aniônicas (Tan et al., 2008; Yan et al., 2021).

O pNF apresentou remoção de apenas 8,5%, resultado compatível com observações da literatura para compostos nitrofenólicos em contato com birnessita. Segundo Jiang et al. (2015), a adsorção dessas moléculas é termodinamicamente desfavorável em pH próximo à neutralidade, uma vez que a forte hidratação da superfície do material limita a formação de interações estáveis entre os grupos funcionais do contaminante e os sítios ativos de manganês.

A NFX apresentou comportamento intermediário entre os contaminantes avaliados. Mesmo utilizando uma solução preparada a partir de formulação farmacêutica comercial, sujeita à presença de excipientes, observou-se remoção de 21,8%. Como as fluoroquinolonas apresentam comportamento anfotérico e sofrem especiação em função do pH, a retenção da norfloxacin provavelmente envolve mecanismos distintos daqueles observados para os corantes, incluindo a interação/complexação entre grupos carboxílicos e nitrogenados da molécula e grupos Mn–OH presentes na superfície da birnessita (Liu et al., 2023).

Os resultados demonstram que a adsorção na birnessita é fortemente dependente da natureza química do contaminante e das interações superficiais

estabelecidas com o material, evidenciando sua elevada seletividade para espécies catiônicas.

Em função da elevada remoção observada para o cristal violeta, esse contaminante foi selecionado para um estudo cinético mais detalhado. A Figura 4 apresenta os espectros no UV-Vis da solução de CV em função do tempo de contato com a birnessita. A solução inicial (t = 0 min) apresentou uma banda intensa em aproximadamente 575 nm, atribuída à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do sistema cromóforo trifenilmetano característico do cristal violeta (Elmaci et al., 2017).

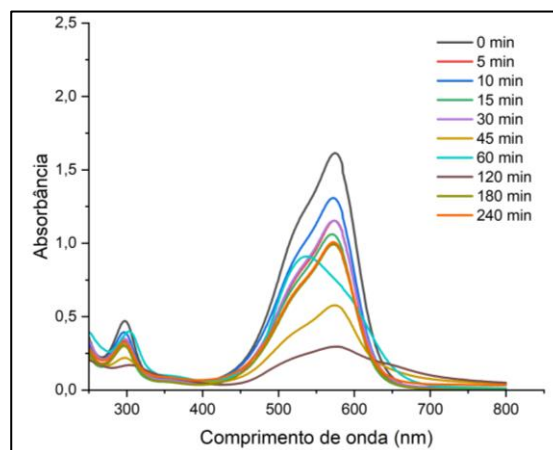


Figura 4. Espectros UV-Vis da solução de cristal violeta ($C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$) em contato com birnessita nos tempos de 0 a 240 min.

Com o aumento do tempo de contato, observou-se uma redução progressiva da intensidade dessa banda, indicando a remoção do corante da fase aquosa. A quantidade adsorvida por unidade de massa de adsorvente q_t (mg.g⁻¹) foi calculada a partir da variação da absorbância relativa (Cossendey et al., 2020), sendo os valores experimentais apresentados na Tabela 2.

Tempo (min)	C/C_0	q_t (mg.g ⁻¹)
5	1,00	≈0
10	0,715	57,1
15	0,811	38,6
30	0,651	69,8
45	0,716	57,4
60	0,358	128,4
120	0,183	163,4
180	0,616	77,5
240	0,625	75,7

Tabela 2. Capacidade adsorvida (q_t) de CV sobre birnessita em função do tempo de contato.

Durante os primeiros 120 min de contato, observou-se aumento contínuo dos valores de q_t , atingindo capacidade máxima de adsorção de 163,4 mg g⁻¹. Nesse período, a remoção do corante alcançou aproximadamente 81,7%, evidenciando a elevada afinidade da birnessita pelo cristal violeta. Esse comportamento pode ser atribuído à elevada área superficial, à estrutura mesoporosa e à grande disponibilidade de sítios ativos presentes no material, favorecendo a rápida adsorção do corante nos estágios iniciais do processo (Rahmat et al., 2019).

Resultados semelhantes foram reportados por Elmaci et al. (2017), que observaram remoções superiores a 95% de CV em até 20 min utilizando sistemas baseados em birnessita e peróxido de hidrogênio, reforçando o potencial desse material para a remoção de corantes catiônicos.

Após 120 min de contato, verificou-se aumento da absorbância da solução e consequente redução dos valores de q_t . Esse comportamento é compatível com um processo de dessorção parcial ou redistribuição do equilíbrio adsorção-dessorção na interface sólido-solução. Segundo Yan et al. (2021), esse fenômeno pode estar relacionado à dissolução parcial de espécies Mn(II)/Mn(III), à alteração da carga superficial do material e à competição por sítios ativos entre moléculas adsorvidas e produtos formados em reações redox superficiais. À medida que os sítios de maior energia se tornam ocupados, moléculas inicialmente retidas por interações eletrostáticas mais fracas podem retornar à solução, resultando na diminuição da quantidade adsorvida observada experimentalmente.

De forma geral, os resultados confirmam a elevada afinidade da birnessita por contaminantes catiônicos e demonstram que sua eficiência adsorptiva está diretamente relacionada às características estruturais e eletrônicas da superfície do material.

CONCLUSÃO

Os resultados de caracterização por MEV, FTIR e DRX confirmaram a obtenção de um material compatível com a estrutura lamelar da birnessita (δ -MnO₂), apresentando morfologia hierárquica, baixa cristalinidade e características estruturais típicas dessa fase de óxido de manganês.

Os ensaios de adsorção demonstraram elevada afinidade da birnessita pelo cristal violeta, evidenciando sua capacidade de remover eficientemente espécies catiônicas em meio aquoso. O estudo cinético indicou rápida adsorção nos estágios iniciais do processo, seguida por alterações no equilíbrio adsorção-dessorção em tempos mais longos de contato.

A avaliação de contaminantes pertencentes a diferentes classes químicas demonstrou que a

seletividade da birnessita está diretamente relacionada às características superficiais do material e à especiação química dos adsorbatos. Os resultados reforçam a importância das interações eletrostáticas na adsorção de espécies catiônicas e indicam que mecanismos complementares, como a complexação superficial, podem contribuir para a retenção de moléculas de diferentes classes químicas.

O comportamento observado está associado ao baixo ponto de carga zero da δ -MnO₂, que confere carga negativa à superfície em pH próximo à neutralidade, favorecendo a adsorção seletiva de compostos catiônicos. Dessa forma, a birnessita mostrou-se um material promissor para aplicações em remediação ambiental, especialmente na remoção de contaminantes cuja retenção seja governada por interações eletrostáticas.

Por fim, estudos futuros envolvendo o efeito do pH, isoterma e modelos cinéticos de adsorção, bem como a avaliação da estabilidade e regeneração do material, serão importantes para ampliar a compreensão dos mecanismos de interação e do potencial de aplicação da birnessita no tratamento de águas e efluentes.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos à PrP/UEG pelos fomentos: Convocatória nº 20/2023 em Segurança Hídrica da UEG (Processo SEI nº 202300020023360) e Pró-programas 01/2023 (processo SEI 202300020011096). Ao Centro de Análises, Inovação e Tecnologia em Ciências Naturais e Aplicadas da UEG – CAItec pelas análises realizadas e suporte.

REFERÊNCIAS

- BELOUSOV, A. S.; SULEIMANOV, E. V.; PARKHACHEVA, A. A.; FUKINA, D. G.; KORYAGIN, A. V.; KOROLEVA, A. V.; ZHIZHIN, E. V.; GORSHKOV, A. P. Regulating of MnO₂ photocatalytic activity in degradation of organic dyes by polymorphic engineering. **Solid State Sciences**, v. 132, art. 106997, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2022.106997>. Acesso em: 02 jun. 2026.
- COSENDEY, T. de A.; NEVES, A. A.; MIRANDA, L. A.; QUEIROZ, M. E. L. R.; OLIVEIRA, A. F.; REIS, E. L.; GABRIEL, L. W. Application of a Chemometric Method to Interpret Spectrophotometric Data Obtained for Degradation of an Organic Dye in Water Using Manganese Oxide. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 31, n. 7, p. 1413-1423, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20200026>. Acesso em: 26 maio 2026.

- ELMACI, G.; OZGENC, G.; ATAKAY, M.; SALIH, B.; ZUMREOGLU-KARAN, B. Degradation of Crystal Violet Dye from Waters by Layered MnO₂ and Nanocomposite-MnO₂@MnFe₂O₄ Catalysts. **Hacettepe Journal of Biology and Chemistry**, v. 45, n. 4, p. 573-580, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.15671/hjbc.2018.199>. Acesso em: 26 maio 2026.
- GEORGIN, J. A.; RAMOS, J. C.; OLIVEIRA, J. S.; DEHMANI, H.; MESSAOUDI, N.; MEILI, L.; FRANCO, D. Critical Review of the Advances and Current Status of the Application of Adsorption in the Remediation of Micropollutants and Dyes Through the Use of Emerging Bio-Based Nanocomposites. **Sustainability**, v. 17, n. 5, p. 1932, 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/su17052012>. Acesso em: 26 maio 2026.
- HASSIG, M. Q.; WALTER, A. D.; MORRIS, V. R.; ZHU, Y.; IBRAHIM, A. M. H.; GORDON, A.; IBRAHIM, M. A.; CHENG, H.; BADR, H. O.; BARSOUM, M. W. Colloidal Stability, Sedimentation, and Aggregation of Crystalline Two-Dimensional Crumpled Birnessite Flakes, Their Dye Adsorption and Immune Cell Response. **Langmuir**, v. 41, n. 12, p. 4482-4490, 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.4c03802>. Acesso em: 26 maio 2026.
- ISLAM, M. A.; MORTON, D. W.; JOHNSON, B. B.; MAINALI, B.; ANGOVE, M. J. Manganese oxides and their application to metal ion and contaminant removal from wastewater. **Journal of Water Process Engineering**, v. 26, p. 264-280, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.10.018>. Acesso em: 26 maio 2026.
- JIANG, J.; GAO, Y.; PANG, S.-Y.; LU, X.-T.; ZHOU, Y.; MA, J.; WANG, Q. Understanding the role of manganese dioxide in the oxidation of phenolic compounds by aqueous permanganate. **Environmental Science & Technology**, v. 49, n. 1, p. 520-528, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/es504796h>. Acesso em: 31 maio 2026.
- LIU, L.; LUO, Y.; TAN, W.; ZHANG, Y.; LIU, F.; QIU, G. Facile synthesis of birnessite-type manganese oxide nanoparticles as supercapacitor electrode materials. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 482, p. 183-192, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.07.077>. Acesso em: 26 maio 2026.
- MIN, S.; KIM, Y. Physicochemical Characteristics of the Birnessite and Todorokite Synthesized Using Various Methods. **Materials**, v. 13, n. 10, p. 2446, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/min10100884>. Acesso em: 26 maio 2026.
- PANG, J.; FU, F.; DING, Z.; LU, J.; LI, N.; TANG, B. Adsorption behaviors of methylene blue from aqueous solution on mesoporous birnessite. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 77, p. 168-176, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.04.041>. Acesso em: 26 maio 2026.
- RAHMAT, M.; REHMAN, A.; RAHMAT, S.; BHATTI, H. N.; IQBAL, M.; KHAN, K. S.; BAJWA, S. Z.; RAHMAT, R.; NAZIR, A. Highly efficient removal of crystal violet dye from water by MnO₂ based nanofibrous mesh/photocatalytic process. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 8, n. 6, p. 5149-5159, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.08.038>. Acesso em: 26 maio 2026.
- TAN, W. F.; LU, S. J.; LIU, F.; FENG, X. H.; HE, J. Z.; KOOPAL, L. K. Determination of the point-of-zero charge of manganese oxides with different methods including an improved salt titration method. **Soil Science**, v. 173, n. 4, p. 277-286, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1097/SS.0b013e31816d1f12>. Acesso em: 28 maio 2026.
- WANG, P.; ZHANG, X.; ZHANG, X.; DU, P.; ZHOU, B.; MENG, F.; WEI, C.; ZHOU, L.; WEN, G.; WANG, Y. Manganese oxide catalytic materials for degradation of organic pollutants in advanced oxidation processes: a review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 66, art. 106048, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.106048>. Acesso em: 26 maio 2026.
- YAN, G.; WANG, P.; LI, Y.; QIN, Z. et al. Adsorption-Oxidation Mechanism of δ-MnO₂ to Remove Methylene Blue. **Adsorption Science & Technology**, v. 2021, art. 3069392, 12 p., 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1155/2021/3069392>. Acesso em: 26 maio 2026.
- ZHANG, H.; HUANG, C. H. Oxidative transformation of fluoroquinolone antibacterial agents and structurally related amines by manganese oxide. **Environmental Science & Technology**, v. 39, n. 12, p. 4474-4483, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.106048>. Acesso em: 26 maio 2026.