

## AVALIAÇÃO TÉRMICA DE SÓLIDOS MESOPOROSOS CONTENDO Mn COM POTENCIAL CATALÍTICO

**ULLMANN, Marcius Andrei<sup>1</sup>; SCHNEID, Andressa da Cruz<sup>2</sup>;  
BIANCHINI, Daniela<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Universidade Federal de Pelotas – [maullmann@hotmail.com](mailto:maullmann@hotmail.com)

<sup>2</sup>Universidade Federal do Rio Grande do Sul – [andressasls@yahoo.com.br](mailto:andressasls@yahoo.com.br)

<sup>3</sup>Universidade Federal de Pelotas – [danielabianchini.ufpel@gmail.com](mailto:danielabianchini.ufpel@gmail.com)

### 1. INTRODUÇÃO

A catálise heterogênea trata de reações cujas velocidades são aceleradas por compostos (geralmente sólidos) em fase distinta daquela do meio reacional, o que apresenta vantagens econômicas e ambientais por sua facilidade de separação e proporcionar a reutilização do material catalítico (DUPONT, 2000). Catalisadores heterogêneos podem ser, eficientemente, empregados para a síntese de moléculas com maior valor agregado (VETRIVEL *et al.*, 2005). Para isso, o “sol-gel” é um método usual para sintetizar materiais porosos contendo metais de transição em sua estrutura (SCHUMACHER *et al.* 1999). Manganês suportado em sílica, obtido pelo método sol-gel, é empregado como catalisador heterogêneo em processos químicos, tais como a oxidação em fase vapor do etilbenzeno (VETRIVEL *et al.*, 2004).

Neste trabalho, foram obtidos catalisadores à base de sílica contendo Mn, cujo metal foi imobilizado durante a síntese na malha ordenada, sem posterior impregnação ou outra forma de inoculação do Mn. Um parâmetro de eficiência para catalisadores é a verificação da temperatura em que se decompõe e se há espécies ativas em sua superfície. Portanto, objetiva-se, além da síntese de suportes silicáticos modificados pela presença do Mn, a avaliação térmica destes sólidos, analisando sua perda de massa entre limites de temperatura definidos e o potencial redutor das espécies de Mn existentes nas sílicas, uma vez que a razão metal/sílica interfere na atividade do catalisador.

### 2. MATERIAL E MÉTODOS

As sílicas porosas foram sintetizadas pelo método sol-gel, o qual consiste em um conjunto de reações de hidrólise e condensação do organosilano com o propósito de formar a estrutura silicática. Permanganato de potássio foi adicionado logo no início do processo a fim de deixar o Mn ocluso na rede de sílica. Uma posterior calcinação eliminou o surfactante utilizado como direcionador (*template*) para a formação dos poros a partir da geração de dióxido de carbono e ordenação do material. O processo foi efetuado em meio básico, o que possibilita a formação de micro ou nano esferas, eliminando a necessidade de peletização do sólido para fins catalíticos em reatores industriais. A proporcionalidade molar de cada reagente utilizado foi:

**1 TEOS:0,4 DDTMABr:386 H<sub>2</sub>O:12,4 NH<sub>4</sub>OH:49 Etanol:X KMnO<sub>4</sub>**

Onde TEOS (tetraetilortosilicato) é o organosilano responsável pela formação da sílica e DDTMABr (brometo de dodeciltrimetilamônio) é o *template*.

Diferentes quantidades metálicas foram introduzidas na rede da sílica. As amostras foram denominadas Mn-SiO<sub>2</sub>(X %), onde X % é o conteúdo relativo de Mn/SiO<sub>2</sub>. Os sistemas catalíticos foram caracterizados quanto à perda de massa e

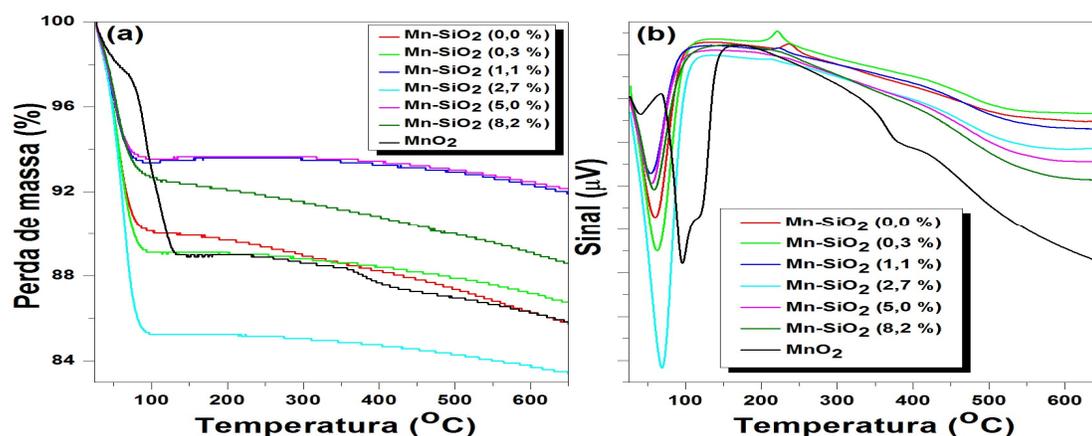
espécies redutíveis, respectivamente, através de Termogravimetria Diferencial (DTG) e Redução Termoprogramada ( $H_2$ -TPR).

As análises de DTG foram realizadas em atmosfera inerte de  $N_{2(g)}$  com fluxo de  $50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ , no intervalo de temperaturas entre 30 e  $650 \text{ }^\circ\text{C}$ , com taxa de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ . Para a realização dessas medidas, foi utilizado um equipamento da marca Shimadzu<sup>®</sup>, modelo DTG-60. Para verificar a redutibilidade de espécies existentes no sólido, foi utilizado um instrumento da marca Quantachrome<sup>®</sup>, modelo ChemBet 3000. O  $H_2$ -TPR foi realizado com fluxo de uma mistura de 5 %  $H_2/N_2$  a  $75 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ , com atenuação em 16 e corrente elétrica do detector de condutividade térmica (TCD) a 150 mA. Em cada TPR foi aplicada uma taxa de aquecimento de  $15 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  e, previamente a cada medida, foi realizada uma etapa de degaseificação (*outgasser*) com fluxo dinâmico de  $N_{2(g)}$  à vazão de 1 bolha por segundo, num período de 1 h. Antes da caracterização por TPR as amostras permaneceram, pelo menos, 12 horas em estufa a  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Também foram realizadas caracterizações texturais para classificação das amostras quanto a sua porosidade, em equipamento da marca Micromeritics<sup>®</sup>, modelo TriStar II 3020. As amostras foram submetidas a um pré-tratamento sob vácuo a  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  por 12 horas. Para o cálculo da área específica foi utilizado o método BET e para o cálculo do diâmetro de poros, o método BJH.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

As análises de DTG (Figura 1) mostram que as amostras perdem de 5,5 a 14,0 % de sua massa nos estágios iniciais de aquecimento, sendo o máximo de perda mássica entre 54 e  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ , como pode ser verificado na Tabela 1. Como a temperatura dessa perda de massa é em torno de  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ , possivelmente, trata-se da perda de água adsorvida nos poros das amostras. VETRIVEL et al. (2004) relata perda de água entre 50 e  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  para sólidos com estrutura e composição semelhante. Quanto ao óxido de manganês ( $MnO_2$ ), percebe-se que a perda é pequena nos estágios iniciais, porém intensifica-se próximo a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ . Essa perda deve ser relativa a água adsorvida na superfície do óxido.



**Figura 1.** (a) Termograma da perda de massa (TG) e (b) curva diferencial do termograma (DTG) das amostras investigadas.

As amostras continuam perdendo massa, após a evaporação da água, até  $650 \text{ }^\circ\text{C}$ , o que pode ser atribuído à saída de água por desidroxilação dos grupos silanóis (Si-OH) da superfície da sílica. Não parece haver evidência de que a quantidade de Mn interfira na adsorção de  $H_2O$ , assim como nenhuma relação foi

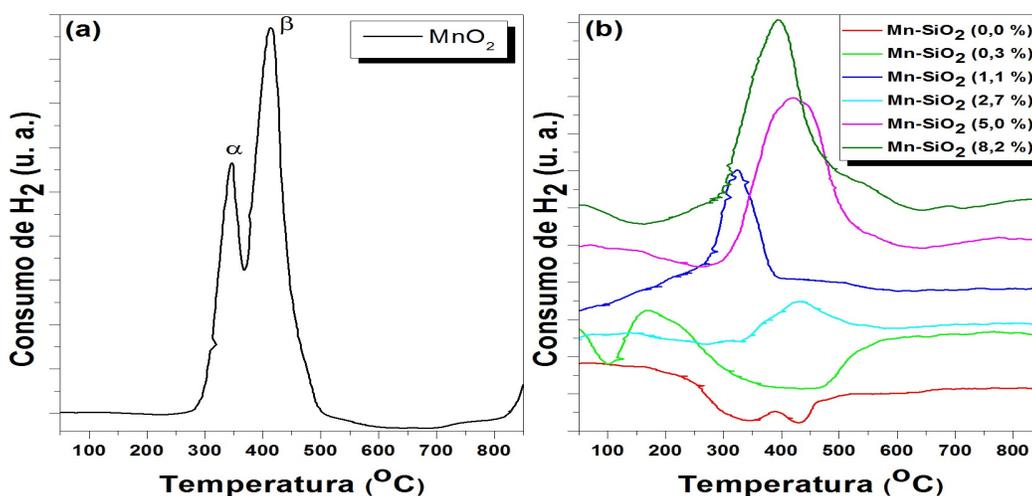
verificada entre a quantidade de Mn e a saída dos grupos OH da superfície. Entretanto, o alto percentual de perda mássica experimentada pode indicar que as amostras são bastante porosas e com grande potencial de adsorção.

**Tabela 1.** Resultados termogravimétricos em atmosfera de N<sub>2</sub>.

Amostras	Perda de massa (%)		T <sub>máx.</sub> (°C)*
	30-150 °C	Total	
Mn-SiO <sub>2</sub> (0,0 %)	9,00	13,45	60,4
Mn-SiO <sub>2</sub> (0,3 %)	10,30	12,88	62,9
Mn-SiO <sub>2</sub> (1,1 %)	5,86	7,39	54,6
Mn-SiO <sub>2</sub> (2,7 %)	13,82	15,72	69,3
Mn-SiO <sub>2</sub> (5,0 %)	5,69	7,21	55,6
Mn-SiO <sub>2</sub> (8,2 %)	6,58	10,79	58,8
MnO <sub>2</sub>	10,21	13,62	96,0

\*T<sub>máx.</sub>: Temperatura onde ocorre o máximo de perda.

Os resultados de redução termoprogramada (Figura 2.b) mostram que as amostras sofrem redução e seu máximo se situa na faixa de 320 a 430 °C. As amostras contendo X=0,0 e X=0,3 % não mostra interação com o gás redutor, devidamente pela ausência ou baixa quantidade de Mn nessas amostras. A amostra X=2,7 % também demonstrou baixa redutibilidade. As demais amostras responderam à redução, cujo consumo de H<sub>2</sub> foi proporcional às quantidades de Mn nas amostras, respectivamente, X=1,1; X=5,0 e X=8,2 %.



**Figura 2.** H<sub>2</sub>-TPR de (a) óxido MnO<sub>2</sub> obtido pela calcinação direta de KMnO<sub>4</sub> e de (b) amostras com teor crescente de Mn inoculado a partir de KMnO<sub>4</sub>.

Ao comparar o MnO<sub>2</sub> obtido pela calcinação direta de KMnO<sub>4</sub> (Figura 2.a) e as amostras investigadas (Figura 2.b), cujo metal foi introduzido através da dissolução de KMnO<sub>4</sub>, verifica-se que o óxido de manganês apresenta dois eventos bem definidos de redução, com consumo de H<sub>2</sub> distinto, que poderiam ser atribuídos a pares de espécies com maior estado de oxidação (e. g. Mn<sup>4+</sup> ou Mn<sup>3+</sup>), assim:  $MnO_2/Mn_2O_3 \xrightarrow{+1 \text{ ou } +2e^- / Mn (\alpha)} Mn_3O_4 \xrightarrow{+1e^- / Mn (\beta)} MnO$  (KAPTEIJN, 1994). Por outro lado, as amostras sob investigação evidenciam apenas um evento de redução. Isso pode significar que a síntese propicia a formação de pares de espécies com menor estado de oxidação (e. g. Mn<sup>3+</sup> e Mn<sup>2+</sup>). Como os picos das amostras Mn-SiO<sub>2</sub> (X %) são largos, é possível que

haja um efeito de coalescência dos picos, mascarando os eventos que ocorrem simultaneamente. Desse modo, podem existir as mesmas espécies do óxido nessas amostras, com menor diferença energética por algum efeito do próprio suporte.

A Tabela 2 mostra que as amostras são mesoporosas, ou seja, os poros se situam entre 20 e 500 Å, segundo a IUPAC (SING *et al.*, 1985). Existe, também, uma tendência da superfície específica ( $S_{BET}$ ) diminuir com o incremento de Mn nas amostras. O aumento no diâmetro dos poros ( $d_{BJH}$ ) pode ser devido a defeitos gerados na rede de sílica durante a imobilização do metal e a superfície específica decresce, provavelmente, devido à diminuição da porosidade em amostras contendo maiores teores de Mn/SiO<sub>2</sub>.

**Tabela 2.** Dados texturais do material mesoporoso avaliado.

Mn-SiO <sub>2</sub> (X %)	X=0,0 %	X=0,3 %	X=1,1 %	X=2,7 %	X=5,0 %	X=8,2 %
$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	1063	1102	833	922	627	671
$d_{BJH}$ (Å)	27	26	31	31	33	35

#### 4. CONCLUSÕES

As análises termogravimétricas mostraram que os sólidos perdem uma parcela de sua massa na faixa de 30-150 °C, o que indica evaporação de água e uma razoável capacidade de adsorção devido a sua porosidade. Verificou-se que não parece haver relação entre a dessorção de água e desidroxilação de grupos Si-OH com a quantidade de Mn inoculada nos sólidos.

As medidas de redução termoprogramada evidenciaram que os sólidos com quantidades de Mn maiores que 1% possuem capacidade redutiva, que esta capacidade é maximizada entre 320 e 430 °C, e que ocorre apenas um evento significativo de redução sobre as amostras de Mn suportado em sílica. Entretanto, a largura deste pico é um indício de que pode haver diferentes pares de espécies de Mn nos suportes. As propriedades texturais dos sólidos mostram que as amostras são mesoporosas. Defeitos ocasionados pela inoculação de Mn podem estar gerando poros maiores, por isso, os poros das amostras aumentam quase proporcionalmente ao aumento do teor de Mn.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- DUPONT, J. Economia de átomos, engenharia molecular e catálise organometálica bifásica: conceitos moleculares para tecnologias limpas. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 6, p. 825-831, 2000.
- KAPTEIJN, F. *et al.*, A. Activity and selectivity of pure manganese oxides in the selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 3, n. 2-3, p.173-189, 1994.
- SING, K. S. W *et al.* Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. **Pure and Applied Chemistry**, Great Britain, v. 57, n.4, p. 603-619, 1985.
- VETRIVEL, S.; PANDURANGAN, A. Co and Mn impregnated MCM-41: their applications to vapour-phase oxidation of isopropylbenzene. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Amsterdam, v. 227, n. 1-2, p. 269-278, 2005.
- VETRIVEL, S.; PANDURANGAN, A. Vapour-phase oxidation of ethylbenzene with air over Mn-containing MCM-41 mesoporous molecular sieves. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 264, n. 2, p. 243-252, 2004.