

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS

Programa de Pós-Graduação em Química



Dissertação de Mestrado

**Síntese e caracterização de sistemas catalíticos
compostos por sílicas porosas contendo Mn**

Marcus Andrei Ullmann

Pelotas, 2013

Marcius Andrei Ullmann

**Síntese e caracterização de sistemas catalíticos compostos por sílicas porosas
contendo Mn**

Dissertação apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Química da
Universidade Federal de Pelotas, como
requisito parcial à obtenção do título de
Mestre em Química.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Daniela Bianchini

Pelotas, 2013

Dados de catalogação na fonte:

(Marlene Cravo Castillo – CRB-10/744)

U42s Ullmann, Marcius Andrei


Síntese e caracterização de sistemas catalíticos compostos por sílicas porosas contendo Mn / Marcius Andrei Ullmann; orientador Daniela Bianchini. Pelotas, 2013. 76f. - Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Química. Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos. Universidade Federal de Pelotas. Pelotas, 2013.

1. Manganês 2. SAXS 3. M41S 4. Catálise I. Bianchini, Daniela (orientador) II. Título.


CDD 540

A banca examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação de Mestrado intitulada “Síntese e caracterização de sistemas catalíticos compostos por sílicas porosas contendo Mn”, de autoria de Marcius Andrei Ullmann.

Banca examinadora:



Prof^a. Dr^a. Daniela Bianchini (Orientadora PPGQ – UFPel)



Prof^a. Dr^a. Ione Maluf Baibich (IQ – UFRGS)



Prof. Dr. Wilhelm Martin Wallau (PPGQ – UFPel)

*“Senhor, dá-me
um coração de criança
e uma coragem indomável
de viver como adulto”*

(S.^{ta} Catarina de Sena)

*À Gata Belinha,
que sempre se aninha
aos nossos pés e ronrona feliz.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus, que me deu força e perseverança para a conclusão, com êxito, desta etapa acadêmica.

Agradeço a CAPES pela bolsa concedida e ao Projeto Casadinho (MCT/CNPq/MEC/CAPES – Ação transversal nº 06/2011 – Casadinho/Procad – Processo nº 552197/2011-4) pela oportunidade de intercâmbio institucional. Agradeço a minha orientadora, Professora Daniela Bianchini pelo esmero e auxílio fornecido durante a construção do trabalho ora apresentado, e ao Professor Wilhelm Martin Wallau pela sumária ajuda na correta interpretação de resultados.

Agradeço ao Professor João Henrique Zimnoch dos Santos e a doutoranda Larissa Capeletti pelo uso do laboratório na UFRGS e análises no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, projeto D11A – SAXS1 – 11586), e a Professora Silvana Inês Wolke pelo auxílio e sugestões de testes catalíticos. Ao LabMeQui da UFPel pelas análises de AAS. A Prof^a. Dr^a. Claudia Candida Silva da UEA, pelas análises de difração de raios-X. Aos colegas do Laboratório de Sólidos Inorgânicos (LASIR) pela camaradagem, em especial ao Diogo Silva Correa, que se mostrou companheiro inclusive longe de nossas casas.

Agradeço aos meus Pais e irmão, respectivamente, Siegfried Günther Ullmann, Maria Dolores S. Ullmann e Natã Felipe pelo apoio e confiança. A minha avó, Frida H. Ullmann (*in memorian*), a quem devo lições de vida. Aos meus futuros sogros, Lígia M.^a M. Leal e Rubens Vieira pela motivação e horas de mates prazenteiros. Ao futuro cunhado William Rafael, por sempre estar na torcida. Agradeço ao Billy (*in memorian*) e a Belinha, por serem adoráveis bichinhos de estimação e fazer os dias mais alegres. Por fim e mais importante: agradeço a minha amada Carla Adriana Leal da Cunha, por ser a razão de minha perseverança e companheira de todas as horas.

E como somente neste espaço posso filosofar: a verdadeira fonte de conhecimento é a ciência que nos ocupa a mente fértil e então não pode ser fonte esgotável, entretanto devia encorajar, sim, todo o ser humano a ser homem mutável de acordo com seu ofício ou comércio. Logo, percebe-se que pensar em como o método científico trata ideias é inspirador para o mundo contemporâneo. Hoje, em fim, o planeta suscita mudanças.

RESUMO

Título: Síntese e caracterização de sistemas catalíticos compostos por sílicas porosas contendo Mn.

Autor: Marcius Andrei Ullmann

Orientadora: Prof^a. Dr^a Daniela Bianchini

Sólidos, como as sílicas ordenadas da família M41S, são muitas vezes cogitados para suporte a metais de transição. A família de sólidos M41S possui a vantagem de apresentar dutos e canalículos mesoporosos que podem funcionar como peneira, para selecionar moléculas de acordo com o diâmetro dos poros. O confinamento de reagentes no interior dos poros ajuda a diminuir a energia potencial das moléculas, funcionando como sítios ativos para as reações. O manganês é um metal associado a catalisadores utilizados em processos químicos tais como oxidações de álcoois e aldeídos, o acoplamento oxidativo do metano e a oxidação de CO nos escapamentos automotivos. Para fins de estudo das propriedades do Mn em suportes inertes, sintetizaram-se, através do método sol-gel, amostras com percentuais mássicos distintos de manganês imobilizados em sílica mesoporosa.

Todas as amostras foram avaliadas mediante difração de raios-X, SAXS, AAS, ATR-FTIRS e MEV. Foram, também, analisadas por métodos térmicos como DTG, DSC e H₂-TPR (cujos perfis permitiram o cálculo de AOS). As amostras sintetizadas evidenciaram que matrizes mesoporosas com maiores teores de Mn possuem menores áreas específicas e poros de maior diâmetro. Além disso, o material formado foi indexado no sistema hexagonal, indicando a formação da MCM-41 em todas as amostras, independentemente da quantidade de Mn inoculado. Entretanto, a parcela amorfa de sílica nas amostras aumenta com o aumento no teor de Mn, embora nenhuma relação seja identificada entre a quantidade relativa de Mn/SiO₂ e a perda de água ou desidroxilação das amostras.

Palavras-chave: manganês; SAXS; M41S; catálise.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Dissertação de Mestrado em Química

Pelotas, janeiro de 2013

ABSTRACT

Title: **Synthesis and characterization of catalytic systems constituted of porous silicas containing Mn.**

Author: Marcius Andrei Ullmann

Academic Advisor: Prof^a. Dr^a Daniela Bianchini

Solids, such as ordered M41S family, are often considered for supporting the transition metals. The M41S family has tubules and ducts, with mesoporous, which could play the role of sieves to select molecules according to the diameter of their pores. The reactants are confined in the pores and it also reduces the potential energy of the molecules, acting as active sites for reactions.

Manganese is a metal related with catalysts employed in various chemical processes, such as oxidation reactions of alcohols and aldehydes, the oxidative coupling of methane and the oxidation of CO in automotive exhausts. In order to study the properties of Mn as catalyst in inert supports, samples with different manganese content were immobilized in mesoporous silica and synthesized by the sol-gel method.

All samples were evaluated by XRD, SAXS, SEM, ATR-FTIRS and AAS. These samples were also analyzed by thermal methods, such as DTG, DSC, and H₂-TPR (whose profiles allowed to calculation of AOS). The N₂-adsorption results of the synthesized samples have shown that mesoporous solids with higher contents of Mn have smaller specific surface areas and larger pore diameters. Moreover, the material was indexed in the hexagonal system, indicating the formation of MCM-41 in all samples, regardless of the amount of inoculated Mn. However, the proportion of amorphous silica in the samples increase with the increment of Mn content, although no relationship was observed between the relative amount of Mn/SiO₂ and water loss or samples dehydroxylation.

Keywords: manganese; SAXS; M41S; catalysis.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Master Dissertation in Chemistry

Pelotas, January 2013

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. (a) Dependência da estabilidade do sol com o pH e eletrólitos. (b) Importância do pH e de eletrólitos na morfologia do gel.....	17
Figura 2. Gênese das estruturas de Zeólita A e Faujasita a partir de tetraedros de TO_4	20
Figura 3. Possíveis mecanismos de formação das estruturas M41S	21
Figura 4. Ilustração esquemática e difratogramas de raios-X característicos das estruturas que compõem a família M41S. (a) MCM-41 (razão molar surfactante/ $\text{SiO}_2 < 1$), (b) MCM-48 (razão molar surfactante/ $\text{SiO}_2 \cong 1$) e (c) MCM-50 ($1 < \text{razão molar surfactante}/\text{SiO}_2 < 2$)	22
Figura 5. Procedimentos de síntese das amostras investigadas.....	27
Figura 6. Procedimento de síntese do padrão de MnO_2	28
Figura 7. Difratogramas em baixo ângulo das amostras sintetizadas com diferentes teores de Mn. Todos os gráficos foram atenuados com modelo da “média adjacente”, em 3 pontos para cada janela	34
Figura 8. Indexação da amostra Mn-SiO_2 (2,7 %) no sistema hexagonal.....	36
Figura 9. Perfis de SAXS das amostras sintetizadas com diferentes teores de manganês.....	37
Figura 10. Indexação das amostras com diferentes teores de Mn/SiO_2 na geometria hexagonal.....	39
Figura 11. Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 para as amostras contendo diversas concentrações de Mn introduzidas na sílica porosa da família M41S.....	43
Figura 12. Amostras em ordem crescente de magnificação.....	45

Figura 13. Micrografia da amostra Mn-SiO ₂ (8,2 %), ampliada 5.000 vezes	47
Figura 14. H ₂ -TPR do (a) óxido MnO ₂ obtido pela calcinação direta de KMnO ₄ e das (b) amostras com teor crescente de Mn inoculado a partir de KMnO ₄	49
Figura 15. (a) Termograma da perda de massa (TG) e (b) curva diferencial do termograma (DTG) das amostras investigadas.....	52
Figura 16. Curvas de DSC das amostras com diferentes teores de Mn/SiO ₂	54
Figura 17. Espectros de FT-IR-ATR das amostras silícicas contendo diferentes teores de manganês.....	55
Figura 18. Esquema de difração em um material monocristalino	59
Figura 19. (a) Diagrama esquemático de um microscópio eletrônico de varredura. (b) Detalhe da incidência de elétrons sobre a amostra	61
Figura 20. Diagrama esquemático de um equipamento de quimissorção	63
Figura 21. Calibração do equipamento de H ₂ -TPR: (a) curva de diluição da mistura 5 mol-% H ₂ /N ₂ e (b) curva de calibração para determinação do consumo de H ₂ a partir da área sob as curvas de H ₂ -TPR.....	64
Figura 22. Diagrama mostrando a geometria de uma forma de análise de SAXS ...	65
Figura 23. Diagrama esquemático adaptado, mostrando a disposição dos componentes de um espectrômetro de absorção atômica.....	67
Figura 24. (a) Tipos de isotermas de fisissorção de N ₂ e (b) tipos de histereses nas isotermas de fisissorção de N ₂	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais características das reações catalisadas por metais de transição em meio homogêneo e heterogêneo.....	6
Tabela 2. Propriedades dos reagentes utilizados na síntese.....	26
Tabela 3. Massas em gramas (g) dos reagentes utilizados na síntese dos materiais mesoporosos.....	27
Tabela 4. Rendimentos da síntese dos materiais mesoporosos.....	31
Tabela 5. Massas das amostras <i>pré</i> e <i>pós</i> -calcinação	33
Tabela 6. Parâmetros cristalográficos das amostras investigadas	36
Tabela 7. Parâmetro de cela unitária (a_0) obtido por DRX e SAXS	41
Tabela 8. Dados texturais dos sólidos investigados, obtidos a partir das isotermas de fisissorção de N_2	44
Tabela 9. Teor de Mn das amostras obtido por AAS	48
Tabela 10. Consumo de H_2 e estados médios de oxidação (AOS) do Mn.....	50
Tabela 11. Resultados termogravimétricos em atmosfera de N_2	53

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A_a – Fator de frequência

AOS – *Average oxidation states* (Estados médios de oxidação)

BET – Modelo matemático de Brunauer, Emmett e Teller

BJH – Modelo matemático de Barret, Joyner e Halenda

c – Velocidade da luz (299 792 458 m.s⁻¹)

CCD – *Charge coupled device* (Dispositivo de carga acoplada)

C.C.M. – Concentração Crítica Micelar

d – Distância interplanar

DDTMABr – Brometo de dodeciltrimetilamônio

$\Delta_r H^\theta$ – Entalpia da reação química

DRX – Difração de raios-X

DSC – *Differential scanning calorimetry* (Calorimetria diferencial de varredura)

DTG - *Differential thermogravimetry* (Termogravimetria diferencial)

E_a – Energia de ativação

EDX – *Energy-dispersive X-ray Spectroscopy* (Espectroscopia de fluorescência de raios-X por energia dispersiva)

EXAFS – *Extended X-ray absorption fine structure* (Absorção de raios-X estendida acima das bordas de absorção dos átomos da estrutura)

FT-IR-ATR – *Attenuated total reflectance fourier transform infrared spectroscopy* (Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier por reflectância total atenuada)

γ -Al₂O₃ - Alumina

GNV – Gás natural veicular

hkl – Planos cristalográficos (Índices de Miller)

H₂-TPR – *Temperature-programmed reduction* (Redução termoprogramada)

IPMS – *Infinite periodic minimal surface* (Superfície mínima periódica infinita)

CPTP – Condições padrão de temperatura e pressão (273 K, 1 bar)

MEV – Microscopia eletrônico de varredura

NO_x – Óxidos de nitrogênio

PerBU – *Periodic Building Unit* (Unidades de construção periódicas)

R – Constante universal dos gases ($0,008314 \text{ kJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

RMN – Ressonância magnética nuclear.

SAXS – *Small-angle X-ray scattering* (Espalhamento de raios-X a baixo ângulo)

SBU – **S**econdary **B**uilding **U**nit (Unidades de construção secundárias)

T – Temperatura absoluta (em Kelvin)

TCD – *Thermal conductivity detector* (Detector de condutividade térmica)

TEOS – Tetraetilortosilicato

TPD – *Temperature-programmed desorption* (Dessorção termoprogramada)

TPO – *Temperature-programmed oxidation* (Oxidação termoprogramada)

XANES - *X-ray absorption near-edge structure* (Absorção de raios-X próximos da borda de absorção dos átomos da estrutura)

XPS – *X-ray photoelectron spectroscopy* (Espectroscopia fotoeletrônica na região de raios-X)

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	VII
RESUMO	VIII
ABSTRACT	IX
LISTA DE FIGURAS	X
LISTA DE TABELAS	XII
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	XIII
SUMÁRIO	XV
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1. A catálise heterogênea	5
2.2. Uma Perspectiva Econômica	6
2.1.1. <i>Acoplamento oxidativo do metano</i>	7
2.1.2. <i>Combustão catalítica do metano</i>	10
2.1.3. <i>Oxidação do monóxido de carbono</i>	11
2.1.4. <i>Oxidação do etilbenzeno e álcool benzílico</i>	13
2.2. Estruturação do Material Mesoporoso	14
2.2.1. <i>A rota sol-gel</i>	15
2.2.2. <i>Mecanismo de formação dos materiais da família M41S</i>	17
2.2.3. <i>Arranjo espacial das peneiras moleculares M41S</i>	21
3. OBJETIVOS	24
3.1. Objetivo geral	24
3.2. Objetivos específicos	24
4. MATERIAIS E MÉTODOS	25
4.1. Síntese do material mesoporoso da família M41S	25
4.2. Ensaio instrumentais	28
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	31
5.1. Massas residuais e rendimentos	31
5.2. Estrutura cristalina através da difração de raios-X	33
5.3. Estrutura cristalina através do espalhamento de raios-X	37
5.4. Caracterização Textural	41
5.5. Caracterização morfológica	45

5.6. Composição química	47
5.7. Redutibilidade e estados médio de oxidação (AOS).....	48
5.8. Decomposição térmica	51
5.9. Espectroscopia na região do infravermelho.....	54
6. CONCLUSÃO	56
7. TRABALHOS FUTUROS	58
8. ANEXOS	59
Anexo 8.1. Difração de raios-X (DRX).....	59
Anexo 8.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	60
Anexo 8.3. Redução termoprogramada (H ₂ -TPR).....	61
Anexo 8.4. Espalhamento de raios-X a baixos ângulos (SAXS)	65
Anexo 8.5. Espectroscopia de absorção atômica (AAS)	66
Anexo 8.6. Modelos envolvidos na fisissorção de N ₂	67
9. REFERÊNCIAS	72

1. INTRODUÇÃO

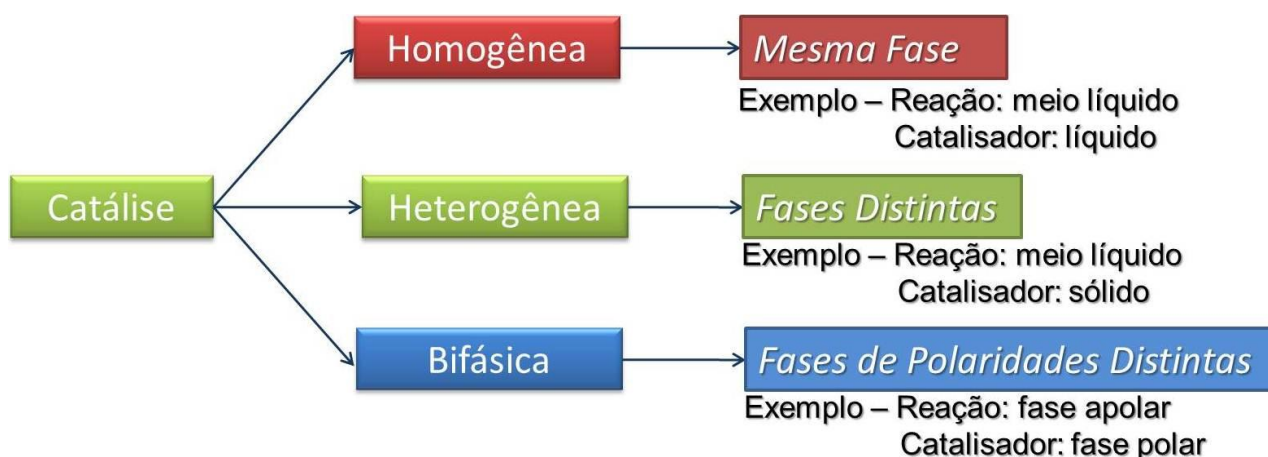
As peneiras moleculares da família M41S despertam o interesse científico por possuírem uma estrutura de mesoporos de 2 a 4 nm de tamanho uniforme, além de uma superfície específica que pode ultrapassar $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.¹

Por isso, estes sólidos são alternativas interessantes para estudos de modificações estruturais, permutas iônicas ou imobilização de metais de transição, a fim de adquirirem atividade catalítica em reações de redução e oxidação que ocorrem em processos industriais. Desse modo, os sólidos com função de suportes para metais de transição passam a ter importância científica e econômica.

A elevada porosidade e alta superfície específica, propriedades desejáveis em bons catalisadores heterogêneos, tornam os materiais da família M41S interessantes para estudos de modificação que os tornem prováveis candidatos a catalisadores. O termo “catálise” cuja semântica, oriunda do grego, significa dissolução, foi cunhado no ano de 1836 por Berzelius.² O conceito moderno de catalisador se refere a um agente cuja finalidade é acelerar uma reação química, não sofrendo, contudo, modificação de sua estrutura cristalina ou molecular. Para tanto, o agente catalítico diminui a energia de ativação do processo reativo, configurando uma via alternativa que modifica a etapa lenta da reação não catalisada; via essa que determina a velocidade.³

O catalisador não altera a composição final do equilíbrio do sistema, modificando tão somente a velocidade com que o sistema atinge o equilíbrio.³

Catalisadores heterogêneos (Esquema 1) são comumente sólidos que permanecem em uma fase distinta do sistema reacional, fornecendo uma superfície que promovem o encontro entre reagentes e facilitam a ruptura e formação de novas ligações químicas, aumentando a velocidade das reações³. Essa superfície pode ser gerada por um intrínseco sistema de dutos e canalículos¹.



Esquema 1. Diferentes processos catalíticos.

No caso de zeólitas, ou materiais mesoporosos semelhantes (e.g., a família M41S), os sítios ativos encontram-se no interior dos poros ordenados desse material e a aproximação forçada entre moléculas dos reagentes, ocorrida pela influência de fortes potenciais eletrostáticos existentes na face interna de canais e cavidades, acarreta o abaixamento da energia de ativação necessária ao fenômeno da catálise. Além disso, em meio líquido, o solvente da reação, ao solvatar o substrato que terá acesso ao sítio ativo no interior dos canais e cavidades das zeólitas, acaba retendo-o. Por conseguinte, o material mesoporoso funciona extraindo da fase líquida as moléculas de substrato somente se houver compatibilidade entre as características de polaridade da zeólita com o próprio substrato.⁴

Existe o interesse suscitado pela indústria acerca da utilização de catalisadores que possam intermediar reações em fase gasosa, como o *acoplamento oxidativo do metano*⁵, onde a disponibilidade de oxigênio durante o processo é controlada através de estruturas nano-organizadas. Nesse tipo de reações ocorre a formação de alcanos e olefinas a partir de uma molécula composta por um único átomo de carbono. Catalisadores baseados em estruturas contendo manganês⁶ parecem promissores para melhorar a eficiência e seletividade desses processos que ainda encontram dificuldades de estabilização do próprio sólido catalítico. A conversão do etileno (C_2H_4) e do próprio metano (CH_4) em CO_2 é uma reação concorrente e faz com que o rendimento seja limitado a 25 % de produtos C_2 (etano – C_2H_6 e etileno – C_2H_4)⁵ o que se torna uma desvantagem na implementação industrial do acoplamento oxidativo do metano e instiga uma evolução científica dessa área emergente da Físico-química Inorgânica.

Há, também, o fato do Brasil possuir uma reserva relativamente abundante de gás natural, sendo que o metano é o principal constituinte dessa mistura (80-90 %) e é o precursor de monômeros atualmente extraídos do petróleo (recurso extinguível) e fonte de hidrogênio molecular, um dos principais meios energéticos alternativos hoje em estudo⁷. Além do que, uma região que possui uma zona rural com criação intensiva de gado e grande volume de produção arrozeira (e.g., Pelotas), poderia aproveitar os excrementos dos animais e a palha do arroz para produzir metano em processos de fermentação biológica em biodigestores⁸, havendo posterior aproveitamento do CH₄ para processos como o acoplamento oxidativo do metano ou para combustão, gerando energia.

A geração de energia a partir da *combustão catalítica do metano* pode ser otimizada através do uso de catalisadores bimetálicos contendo paládio e manganês suportados em sílica ou alumina (*i.e.*, ignitores). Os metais imobilizados nestes suportes permitem a combustão do gás a temperaturas de cerca de 700 °C, sem necessidade de pré-aquecimento, evitando a formação de NO_x. A vantagem de sistemas contendo Mn e Pd é que trabalham abaixo de 1000 °C, temperatura na qual o Pd começa a volatilizar.⁹

Arquitetar um suporte para óxidos mangânicos ou manganosos contribui para a redução de emissões do nocivo monóxido de carbono (CO) pelos escapamentos automotivos, uma vez que sua oxidação total a CO₂ é possível sobre a superfície de MnO₂.¹⁰ Portanto, a indústria automobilística encontra neste processo catalítico um apelo ambiental e a *oxidação do CO* representa uma alternativa para a eliminação de uma grande fração dos gases poluentes emitidos por veículos automotores. Além disso, a eficiência dos catalisadores no processo de oxidação deve ser aumentada em virtude de legislações cada vez mais criteriosas, conquanto haja a emissão de gases pelos automóveis.

Catalisadores contendo Mn também são empregados na conversão de reagentes em produtos de maior valor agregado, tais como a oxidação do etilbenzeno¹¹ e do álcool benzílico¹² em bezaldeído, um intermediário sintético de fármacos, utilizado também na indústria de perfumaria.¹³

As sílicas porosas podem ser 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 de sílica. A solução contendo o metal a ser imobilizado (e.g., MnO₄⁻) é adicionada logo no início do processo e Mn deve ficar

ocluído na rede de sílica, com formação de óxido de manganês (III) ou (IV). Uma posterior calcinação elimina a parte orgânica utilizada como direcionador (*template*) para a formação dos poros e, auxilia na formação destes por geração de dióxido de carbono. O processo é 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. Neste trabalho, o método utilizado para a síntese do suporte foi uma modificação da síntese de Schumacher *et al.*¹⁴, ocorrendo a formação do material mesoporoso em forma de partículas sólidas precipitadas no meio reacional líquido. Diferentes quantidades metálicas foram introduzidas na rede da sílica e avaliadas quanto às propriedades termocatalíticas, morfológicas e texturais, uma vez que a razão metal/sílica interfere na atividade de catalisadores. Diferentes teores de Mn adicionado durante a síntese dos suportes contendo metal de transição devem possibilitar maior entendimento de sua cinética de ação. A investigação das propriedades inerentes à estrutura e disposição espacial, bem como propriedades térmicas do sistema catalítico heterogêneo devem corroborar esse intento, além de direcionar a melhor forma de aplicação em tecnologias como o *acoplamento oxidativo do metano*, a *combustão catalítica do metano* em turbinas de gás para geração de energia, a *oxidação do CO* nos escapamentos de automóveis e/ou *oxidação do etilbenzeno e álcool benzílico*.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. *A catálise heterogênea*

No âmbito inorgânico, existem basicamente três tipos de catálise: a catálise homogênea, a catálise heterogênea e a catálise bifásica. Esta última suscita que o catalisador molecular seja solúvel em uma das fases (*e.g.*, polar) enquanto que os substratos e/ou produtos sejam solúveis na outra (*e.g.*, apolar).¹⁵

Os processos de catálise homogênea ocorrem em uma única fase (geralmente líquida) contendo o precursor catalítico, subprodutos e produtos. Os sistemas heterogêneos, porém, apresentam o precursor catalítico em uma fase (sólida, na maioria dos casos) e os produtos e subprodutos em uma ou mais fases distintas (geralmente líquida e/ou gasosa). É importante ressaltar que no caso dos catalisadores heterogêneos, os precursores não são espécies moleculares discretas, mas partículas metálicas ou óxidos de metais de transição, ou ainda, complexos suportados.¹⁵

As principais características da catálise homogênea e heterogênea, segundo Dupont¹⁵, estão expressas na Tabela 1. Ainda, segundo Dupont¹⁵, o processo catalítico ideal deve envolver, em princípio, as principais vantagens da catálise homogênea (alto rendimento e seletividade, condições reacionais brandas e possibilidade de modular as propriedades estéricas e eletrônicas do catalisador) e aquelas inerentes à catálise heterogênea (facilidade de separação dos produtos do meio reacional e recuperação do catalisador).

Tabela 1. Principais características das reações catalisadas por metais de transição em meio homogêneo e heterogêneo (adaptada da referência 15).

Características	Catálise	
	Homogênea	Heterogênea
<i>Composição do catalisador e natureza dos sítios ativos</i>	Moléculas discretas com sítios catalíticos bem definidos	Entidades moleculares não-discretas e sítios catalíticos não bem definidos
<i>Determinação do mecanismo reacional</i>	Relativamente fácil através do emprego de técnicas espectroscópicas clássicas	Muito difícil
<i>Propriedades do catalisador</i>	Facilmente modificável, seletivo, baixa estabilidade térmica, atua em condições reacionais brandas	Difícilmente modificável, baixa seletividade, termicamente robusto
<i>Separação dos produtos e reciclagem do catalisador</i>	Geralmente muito difícil ou impossível	Geralmente fácil e direto
<i>Problemas difusionais</i>	Geralmente não são importantes	Podem ser limitantes no processo
<i>Reprodutibilidade das reações que catalisa</i>	Elevada	Relativamente baixa

O desafio persiste em desenvolver catalisadores heterogêneos de fácil remoção do meio reacional e com grande possibilidade de reuso por diversos ciclos de reação, além de estender-se às características de maior seletividade e acessibilidade dos sítios ativos por substratos específicos de acordo com a conformação estérica dos catalisadores homogêneos. Isso tudo porque são muitos processos industriais que suscitam a utilização de catalisadores heterogêneos.^{5,9,11,12,16}

2.2. Uma Perspectiva Econômica

O interesse acerca de sólidos mesoporosos, como peneiras moleculares, acopladas às potencialidades do metal de transição manganês, reside em atribuir-

lhes funções que podem favorecer ou mesmo ativar reações de acoplamento⁶ ou combustão⁹, e.g., do metano. Esse gás pode ser produzido artificialmente⁸ e firmar-se como possibilidade de recurso energético renovável, sendo cogitado como biocombustível para suprir necessidades energéticas no presente século.⁷

Entretanto, o metano também pode ser obtido por exploração do subsolo⁷ e o Brasil concentra uma parcela significativa da produção de gás natural do mundo.¹⁷ O CH₄ extraído do gás natural é utilizado para geração de outros produtos considerados *commodities** pela indústria petroquímica¹⁸ ou para a geração direta de energia através de sua combustão, eficientemente conduzida, com catalisadores heterogêneos.

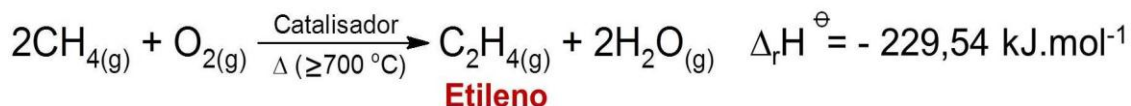
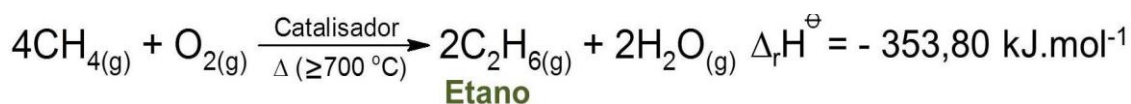
Para exemplificar a utilização dos catalisadores de sílica contendo Mn, ou mesmo, para mostrar a capacidade catalítica desse metal de transição apresentam-se quatro processos cujas reações envolvem a participação do manganês – na condição de óxido/metál catalisador: *acoplamento oxidativo do metano, combustão catalítica do metano, oxidação do monóxido de carbono e oxidação do etilbenzeno e álcool benzílico.*

Estes processos também apresentam problemas. Entretanto, as adversidades podem ser contornadas com estudos que pretendam averiguar a cinética de funcionamento e otimizar os processos catalíticos em sistemas simples onde apenas um metal é suportado no material mesoporoso.

2.1.1. Acoplamento oxidativo do metano

O acoplamento oxidativo do metano consiste em uma reação, realizada sobre a superfície de catalisadores heterogêneos, onde ocorre a aproximação de CH₄ e O₂ que, em elevadas temperaturas, formam C₂H₆ como produto primário e C₂H₄ como produto secundário, conforme mostrado no Esquema 2.⁵

* *Commodity* é uma palavra de origem inglesa e, assim como seu plural, *commodities*, tem relação com produtos pouco industrializados, mas com grande valor agregado, comercializados globalmente em cotações da bolsa de valores. Exemplos são os derivados petroquímicos: etano e eteno.¹⁸

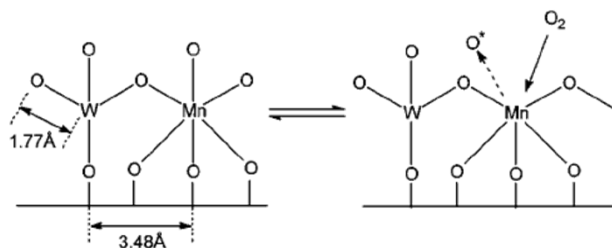


Esquema 2. Condições para produção catalítica de etano e etileno.

O mecanismo da reação inicia-se pela formação de radicais metila ($\text{CH}_3\bullet$) através da remoção de um átomo de hidrogênio do metano sobre o sítio catalítico, que em seguida combina-se na fase gasosa para formar etano, sendo posteriormente desidrogenado a etileno.⁵ Nota-se, também, que a formação de etano é favorecida, pois sua produção resulta em maior dissipação de energia durante a reação química, considerando-se as entalpias de formação de cada produto e reagente nas condições padrão (25 °C, 1 bar) e na fase gasosa.

Os catalisadores mais eficientes no processo de acoplamento oxidativo, descritos pela literatura^{5,6}, são sistemas sólidos bimetálicos suportados em sílica (SiO_2), cuja fórmula é descrita como: $\text{Mn}/\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$. Nesses sólidos, existe predominância de espécies Mn_2O_3 , fato demonstrado por Kou *et al.*⁶, sendo que espécies de Mn^{3+} parecem contribuir para a atividade catalítica.

O modelo proposto por Kou e colaboradores⁶ (Esquema 3) mostra a conversão de O_2 em espécies ativas, esses autores observaram que o manganês parece conduzir eficientemente a geração das espécies ativas de oxigênio (O^*), uma vez que o gás O_2 esteja adsorvido em sua superfície, mas não é muito bom em capturar O_2 do meio quando está conjugado ao W e suportado na sílica. Porém, estudos envolvendo fotoabsorção de raios-X e outras técnicas cristalográficas sugerem que sítios mononucleares de grupos MnO_6 , com geometria octaédrica, não podem existir isoladamente na superfície do suporte de sílica e, portanto, são aliados a grupos tetraédricos de metais de transição, como o tungstênio coordenado a quatro oxigênios (WO_4).⁶



Esquema 3. Modelo proposto por Kou e colaboradores⁶ para a formação de espécies ativas de oxigênio (O^*) em sítios octaédricos de “Mn” na superfície de Mn/Na₂WO₄/SiO₂ (adaptado da referência 6).

A conclusão de Kou *et al.*⁶ é de que centros octaédricos de manganês são responsáveis pelo transporte de oxigênio durante a reação de acoplamento oxidativo, uma vez que os centros tetraédricos do tungstênio no sistema bimetalico são responsáveis pela ativação do metano através da criação de espécies radicalares ($CH_3\cdot$).

Apesar do processo de acoplamento oxidativo do metano a etano e etileno ser altamente exotérmico e favorecido termodinamicamente, existe dificuldade na quebra da primeira ligação C–H, o que implica na reação ocorrer apenas a altas temperaturas ($\geq 700\text{ }^{\circ}\text{C}$). Elevadas temperaturas de reação, por consequência, podem acarretar em: i) ocorrência de reações paralelas ao acoplamento oxidativo; ii) estabilização cinética dos produtos, com possibilidade de reações subsequentes, termodinamicamente favorecidas, a partir desses produtos; iii) limitações de transferência de massa e iv) combustão completa do metano a CO₂ catalisada pelos metais que compõe os reatores industriais, o que inativa o catalisador de leito (e.g., Mn/Na₂WO₄/SiO₂).⁵

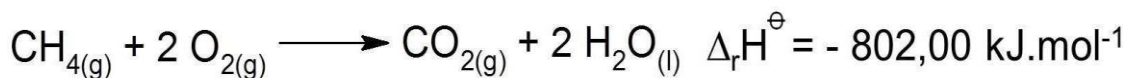
Para solucionar os problemas no acoplamento oxidativo do metano, o entendimento da cinética complexa dos catalisadores à base de manganês deve ser ampliado, uma vez que Mn suportado sobre sólidos porosos parece ser ativo para este tipo de reação, e o próprio acoplamento oxidativo é regido por uma cinética complexa de dinâmica irreversível.¹⁹

2.1.2. Combustão catalítica do metano

Catalisadores a base de Mn vem sendo estudados como alternativas para combustão do metano em turbinas a gás. Esse processo faz uso de um sistema conjugado de manganês e paládio, o que diminui a inflamabilidade (limite de ignição) do metano, resultando em uma baixa temperatura de combustão adiabática para o gás. O efeito reduz as emissões de monóxido de carbono (CO) e outros compostos parcialmente oxidados⁹ e elimina a formação térmica de óxidos de nitrogênio (NO_x)⁹, formados nas turbinas a gás.

As turbinas a gás são sistemas que operam a ciclos abertos, onde o fluido de trabalho é admitido à pressão atmosférica através de um compressor e os gases de escape são eliminados na atmosfera.²⁰

O Esquema 4 mostra a reação de combustão do metano realizada a 25 °C e 1 bar, ou seja, na condição padrão.³



Esquema 4. Reação de combustão do metano na condição padrão.

A combustão realizada com os catalisadores suportados facilita a completa degradação do combustível, gerando quase unicamente CO₂.

Requies *et al.*⁹ verificou a interação diferenciada do gás oxigênio (O₂) com a superfície dos catalisadores Mn-Pd suportados em γ -alumina. Os autores compararam catalisadores do tipo 5Mn-xPd/ γ -Al₂O₃, variando a quantidade de paládio em cada sólido e mantendo constante o teor de Mn. Sob atmosfera oxidante de O₂, o grupo de pesquisa percebeu que a conversão do PdO a outros estados de oxidação é reduzida à medida que diminui o teor de Pd e, que os estados de oxidação do PdO se tornam indistinguíveis com a introdução de Mn, significando que há uma estabilização das espécies de PdO. Perceberam, também, que o catalisador é mais facilmente regenerado na presença concomitante de Mn e Pd, podendo ser utilizado em um maior número de ciclos. As caracterizações realizadas indicam a decomposição de óxidos de manganês durante o aquecimento, *i.e.*, levando Mn₃O₄ à MnO. Isso, segundo Requies *et al.*⁹, indica a presença de espécies de Mn²⁺ e Mn³⁺ no catalisador suportado.

Resultados de atividade dos catalisadores citados, na combustão do metano, levaram Reques *et al.*⁹ a concluir que paládio isolado, suportado sobre alumina, apresenta alta *performance* na conversão do metano, porém, a estabilidade não é garantida. O mesmo é observado para o manganês isolado, sendo que a atividade inicial desse sólido é inferior à do Pd. Uma maior estabilidade é conseguida com os sistemas bimetálicos suportados, explicada pelo fato de não haver redução significativa de espécies de PdO à Pd⁰, devido a maior mobilidade adquirida pelo oxigênio em consequência de existir óxido de manganês, na fase espinélio, na superfície da alumina.

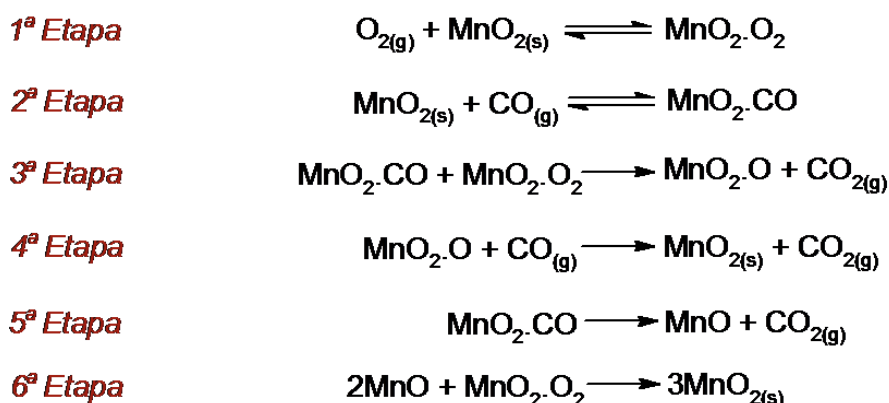
Dessa forma, suportes contendo apenas manganês podem facilitar a compreensão das caracterizações físico-químicas que, por sua vez, podem ser concebidas como melhorias para catalisadores híbridos (bimetálicos).

2.1.3. Oxidação do monóxido de carbono

A oxidação do monóxido de carbono a CO₂ contribui para diminuir as emissões desse poluente tóxico na atmosfera, uma vez que CO é um agente altamente nocivo. Sendo a afinidade de CO pela estrutura das hemácias muito superior à do oxigênio, este composto entra pelas vias aéreas na corrente sanguínea e complexa com a hemoglobina impedindo o transporte de O₂. Portanto, a presença de pequenas quantidades de CO no ar inspirado reduz gradualmente a concentração de O₂ no sangue, resultando em morte por asfixia celular.²¹

Assim, é fundamental a eliminação desse gás dos escapamentos automotivos, onde ele é gerado pela combustão incompleta dos motores à explosão. A implementação de materiais contendo metais de transição na saída desses escapamentos ajuda na conversão de CO a CO₂ e possui vantagens como a eliminação de poluentes, baixo consumo de energia e baixa produção de poluentes secundários, principalmente NO_x. Aliado a isto, na década de sessenta os padrões de exigência da qualidade do ar tornaram-se mais restritivos, sendo óbvio que apenas modificações no motor não seriam suficientes para atingir esses padrões. Então, sistemas auxiliares de conversores catalíticos tornaram-se candidatos prováveis para diminuir a quantidade de resíduos expelidos pelos escapamentos.¹⁰

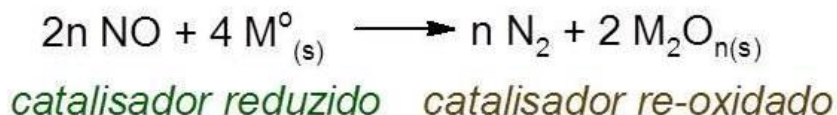
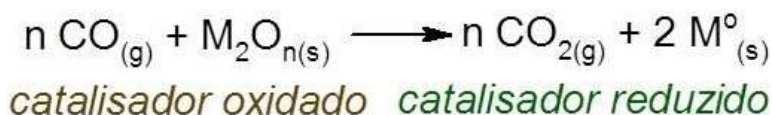
Mais uma vez, os óxidos de manganês mostraram atividade na conversão do monóxido a dióxido de carbono, que embora seja menos nocivo, não é menos poluente. No mecanismo proposto para esta reação, a espécie MnO_2 atua como doador de oxigênio e é regenerada pelo oxigênio do fluxo reagente. O óxido de manganês (II) também age como sítio de reação entre o monóxido de carbono e o oxigênio na fase adsorvida, como demonstrado pela 1ª e pela 6ª equação do Esquema 5. Esse mecanismo proposto é denominado “Mecanismo de Roginskii”.¹⁰



Esquema 5. Mecanismo de Roginskii para conversão de CO a CO_2 (adaptado da referência 10).

Evidencia-se, em geral, que a alta atividade exigida nos processos de oxidação requer metais com a capacidade de assumir mais que um estado de valência (e.g., Mn) e que possam participar de reações redox (Esquema 6).

A redução de espécies como o monóxido de nitrogênio (NO), presente no gás de escapamento automotivo, pelo monóxido de carbono na presença do catalisador sólido, ocorre devido à existência de ambas as espécies poluentes na purga das fontes móveis. É de interesse a constatação feita por McCabe *apud* Rangel *et. al.*¹⁰, de que íons metálicos com três, seis e oito elétrons nos orbitais “d” possuem máxima atividade catalítica, corroborando para a utilização do Mn como catalisador em reações de oxirredução.



Esquema 6. Redução de NO sobre o catalisador sólido, concomitante à oxidação do CO, “n” é o coeficiente estequiométrico (adaptado da referência 10).

A etapa lenta, determinante da velocidade da reação, parece ser a ruptura da ligação oxigênio-catalisador, além de haver uma etapa de oxidação na qual o catalisador participa diretamente da reação pela transferência e restauração do oxigênio estrutural ou através de uma transferência de carga do catalisador.¹⁰

Todavia, a partir do Mecanismo de Roginskii, que indica o deslocamento de O₂ na superfície do catalisador, percebe-se que óxidos de metais de transição são desativados quando usados em sistemas deficientes de oxigênio, uma vez que existe pelo menos uma etapa envolvendo um mecanismo redox, no qual o catalisador participa diretamente da reação.¹⁰

A compreensão das reações que ocorrem na superfície e interior dos poros de catalisadores silicáticos, contendo MnO₂ suportado, pode ser efetuada através de informações físico-químicas, morfológicas e texturais acerca do sólido responsável pelo fenômeno da catálise.

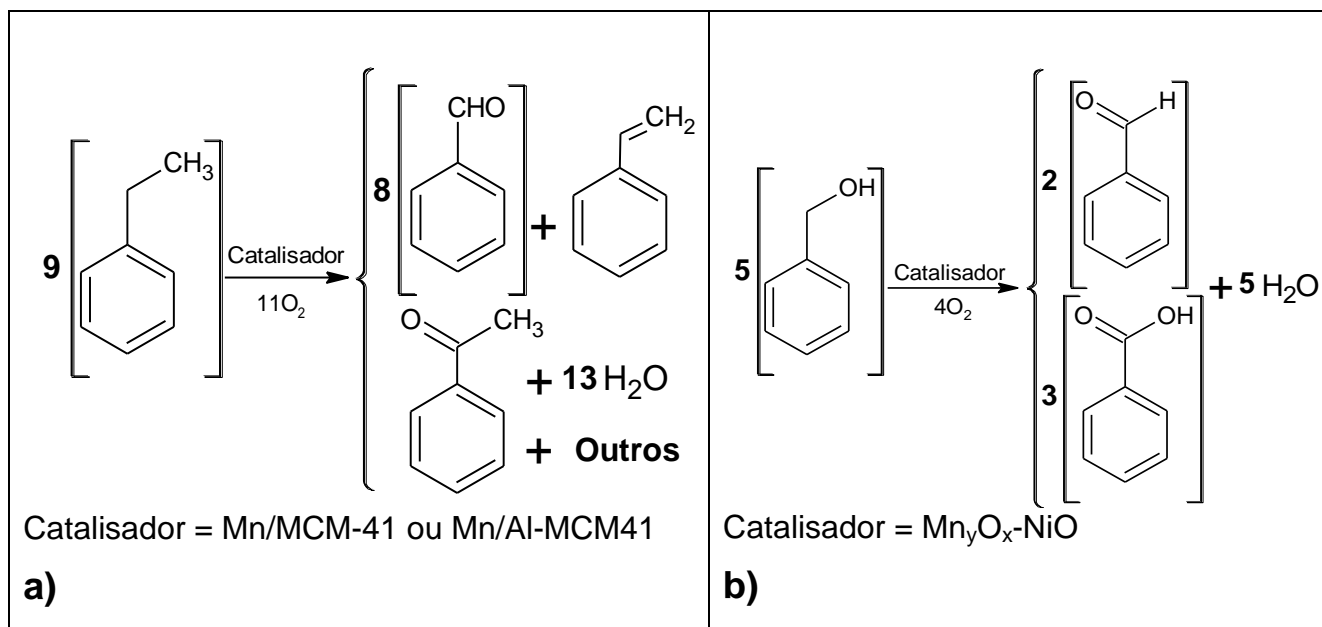
2.1.4. Oxidação do etilbenzeno e álcool benzílico

A oxidação do etilbenzeno foi testada com material mesoporoso MCM-41 e Al-MCM-41 impregnados com um sal de Mn por Vetrieveil *et. al.*¹¹ O teste catalítico foi realizado em reator de leito fixo e vertical. Os produtos líquidos foram analisados por CG. Foi concluído que a oxidação do etilbenzeno com ar livre de CO₂ é possível com todos os catalisadores. A reação é seletiva para acetofenona, em relação à benzaldeído e estireno.

A oxidação do álcool benzílico é conseguida por intermédio de catalisadores mesoporosos contendo diversos metais, tais como cobre ou rutênio.^{12,22} No entanto, catalisadores baseados em Mn, que apresentam eficiência para oxidação do álcool

benzílico, são comumente auxiliados por um segundo metal.¹⁶ Logo, sistemas bimetalicos são empregados neste tipo de oxidação.

O Esquema 7 ilustra os produtos potencialmente obtidos com a oxidação do etilbenzeno e do álcool benzílico, especificamente.



Esquema 7. a) Oxidação do etilbenzeno. b) Oxidação do álcool benzílico.

2.2. Estruturação do Material Mesoporoso

Na síntese de estruturas ordenadas com potencial catalítico é tão vital conhecer as propriedades físicas dos sólidos porosos quanto suas características químicas, para que seja possível um entendimento da eficiência desse material, bem como a reprodutibilidade nos processos sintéticos utilizados.

É importante entender o mecanismo que leva à formação da estrutura dos materiais da família M41S quanto dos poros nessas sílicas ordenadas, sendo que isto contribui para aperfeiçoar as rotas de síntese existentes, sugerir outras e entender sua cinética e termoquímica. Portanto, os parâmetros físicos estudados corroboram com mecanismos já supostos e permitem afirmar certas particularidades de cada amostra, possibilitando verificar a efetiva incorporação do metal à estrutura e julgar aquela que melhor manifesta seu potencial catalítico.

A seguir, apresenta-se uma breve descrição do que se entende sobre a formação de poros nas estruturas da família M41S e como identificar a orientação

especial das estruturas mais importantes, a fim de classificar o material obtido neste trabalho como MCM-41, MCM-48 ou MCM-50.

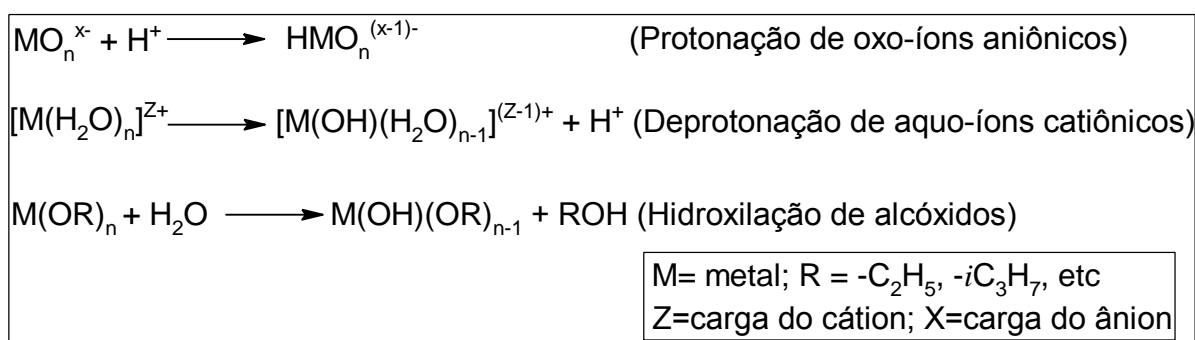
2.2.1. A rota sol-gel

O processo sol gel é utilizado industrialmente a mais de 70 anos na deposição de camadas delgadas de óxidos na superfície de vidros.²³ Para discutir as etapas inerentes ao processo sol-gel, é necessário definir o termo sol (partículas coloidais, com dimensões entre 1 e 100 nm, estáveis em um fluído) e o termo gel (sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais ou cadeias poliméricas, que imobilizam a fase líquida em seus interstícios). A formação do gel se dá pela agregação linear das partículas coloidais ou por soluções que promovem reações de polimerização com interação entre as longas cadeias poliméricas lineares.²³

A química envolvida no método sol-gel é calcada em reações de polimerização inorgânica, cujos precursores usualmente empregados são soluções aquosas de sais inorgânicos ou alcóxidos dissolvidos em solventes orgânicos, havendo a formação de partículas coloidais ou de cadeias poliméricas lineares após ocorrerem reações de hidrólise com subsequente condensação das espécies hidratadas.²³

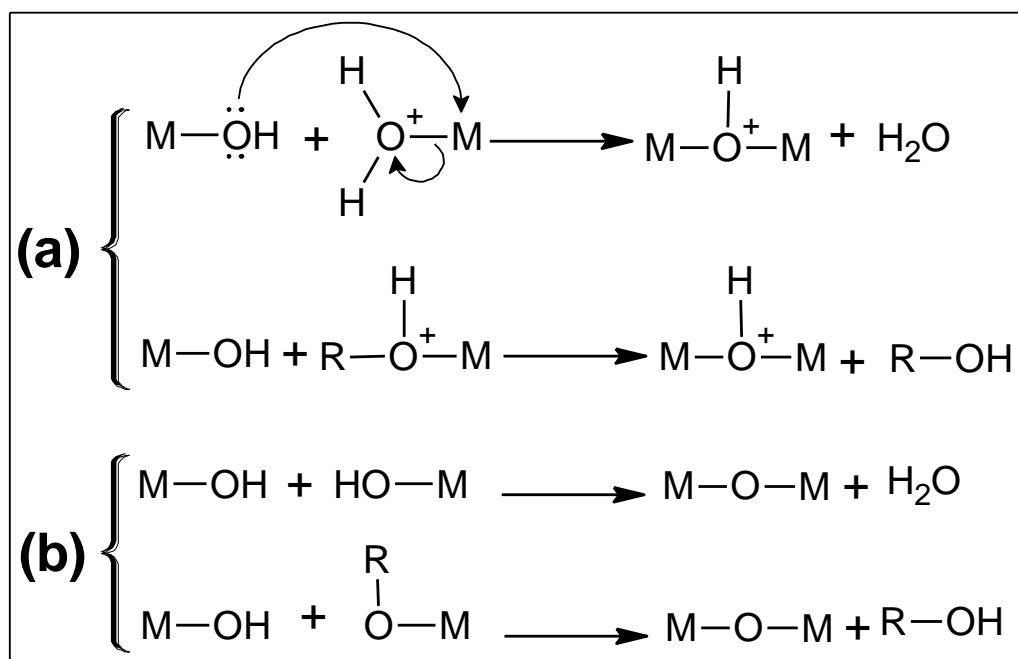
As reações químicas envolvidas no processo ocorrem em duas etapas:

1ª – Hidrólise dos precursores inorgânicos, gerando ligações M-OH, cuja hidroxilação é obtida pela mudança no pH da solução aquosa caso estes precursores sejam oxo-íons e aquo-íons. No caso de precursores do tipo alcóxidos, a hidroxilação é realizada através da adição de água (Esquema 8).²³



Esquema 8. Primeira etapa do processo sol-gel: hidrólise de diferentes precursores (adaptado da referência 22).

2ª – Condensação das espécies hidroxiladas através de **olação** (formação de complexos com átomos de metais ligados a grupos OH através de pontes) e **oxolação** (conversão das hidroxilas em grupos contendo oxigênios, com perda de prótons) (Esquema 9).²³



Esquema 9. Segunda etapa do processo sol-gel: condensação via **(a)** olação ou **(b)** oxolação (adaptado da referência 23).

A etapa de olação ocorre com íons hidratados e se processa como uma substituição nucleofílica, onde a espécie $M-OH$ é o nucleófilo. A oxolação é observada em metais sem ligantes aquo em sua esfera de coordenação, podendo obedecer a uma cinética de substituição nucleofílica dependendo do número de ligantes que o metal possui e, geralmente, é catalisada por ácido ou base, obtendo-se diferentes tipos de agregados em cada meio, pois a oxolação é extremamente dependente do pH. A Figura 1 mostra a dependência do tempo de gelatinização com o pH e a morfologia adquirida pelas partículas como função do pH e da concentração de eletrólitos.²⁴ A oxolação ocorre para o $Si(OH)_4$ e seu controle através da força iônica (concentrações salinas) e do pH ilustra o grande interesse em utilizar precursores à base de silício para a obtenção de sistemas catalíticos auto-organizados.²³

Ambas as etapas de hidrólise e condensação podem ocorrer simultaneamente.

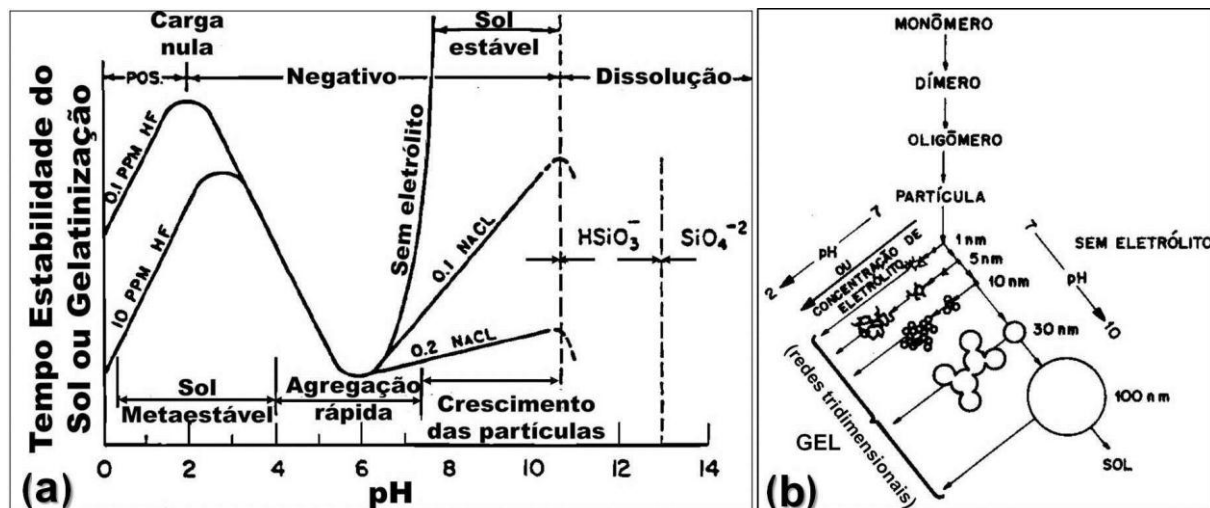


Figura 1. (a) Dependência da estabilidade do sol com o pH e eletrólitos. **(b)** Importância do pH e de eletrólitos na morfologia do gel (adaptada da referência 24).

Na Figura 1 está mostrado que sem eletrólitos, a elevada densidade de cargas superficiais impede a agregação por repulsão eletrostática e que em meio ácido, são obtidos géis poliméricos e em meio alcalino, existe a possibilidade de obter géis particulados.²⁴

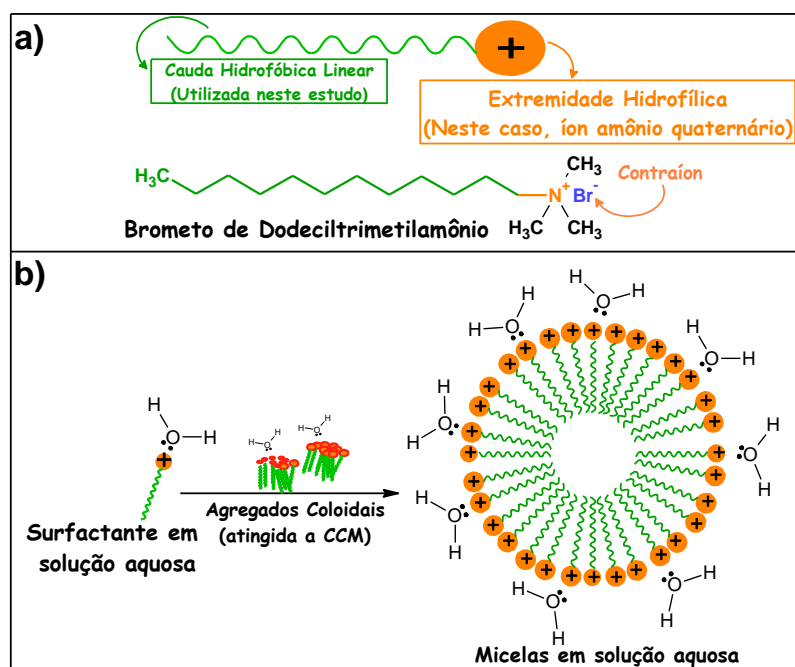
As facilidades de controle morfológico, a boa dispersão das partículas metálicas provindas dos eletrólitos (e.g., NaCl) sobre as matrizes porosas e a homogeneidade na distribuição estatística do diâmetro de poros favorece o emprego do método sol-gel para síntese de catalisadores nanoestruturados.

2.2.2. Mecanismo de formação dos materiais da família M41S

A composição que suporta o metal de transição, neste trabalho, pertence às estruturas da família M41S, cujo mecanismo de formação não está claramente elucidado. Sabe-se que a MCM-41 tem um arranjo hexagonal e unidimensional de poros, enquanto que a MCM-48 possui um arranjo espacial cúbico, tridimensional e com dutos que percorrem todas as direções do sólido. A sigla MCM significa: *Mobil*

Composition Matter - sendo a empresa norte-americana *Mobil* a primeira a idealizar esta estrutura.^{14,25}

O processo de micro ou meso-estruturação da M41S inicia com a solvatação, em água, do surfactante contendo o íon amônio quaternário $[\text{C}_n\text{H}_{(2n+1)} (\text{CH}_3)_3\text{N}]^+\text{X}^-$. Em fase aquosa, a cadeia do surfactante, que possui uma longa cauda hidrocarbônica apolar (hidrofóbica) e um terminal iônico polar (hidrofílico), se organiza em partículas coloidais, conforme sua afinidade com a água. Em seguida, formam-se as micelas a partir dos colóides em solução. Esse processo só é possível devido à capacidade desses compostos reduzirem a tensão superficial e interfacial de soluções diluentes, conforme o Esquema 10.²⁶

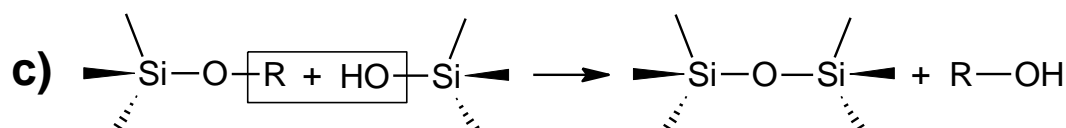
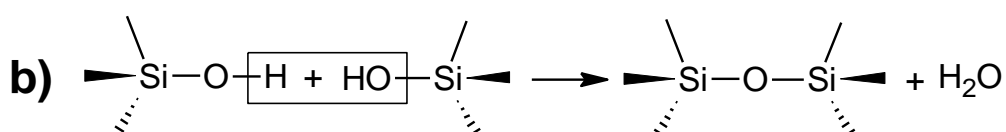
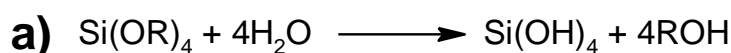


Esquema 10. (a) Molécula de surfactante e surfactante catiônico utilizado. **(b)** Formação da micela.

A parcela inorgânica da M41S (tetraedros de silício ligados pelos átomos de oxigênio) se forma pela rota sol-gel²⁷, a qual é constituída pelas etapas de hidrólise do agente silanizante por ataque nucleofílico da água ao Si (Esquema 11a) e de condensação do ácido silícico formado (Esquema 11b) ou do próprio organossilano

* Na fórmula molecular citada, n é o número de carbonos da cadeia alquilada. No presente estudo, utilizaram-se cadeias com 12 átomos de carbono. X refere-se ao contra-íon, que pode ser um halogênio aniônico ou um grupo hidroxila. Para este trabalho, utilizaram-se estruturas surfactantes onde um ânion brometo (Br^-) atuou como contra-íon.

com grupos silanóis já existentes (Esquema 11c), para estruturação da rede polimérica de $[-O-Si-O-]$, com eliminação de água ou álcool da estrutura monomérica original, conforme descrito no item 2.2.1.²⁷ O ácido silícico formado pela eliminação da água é passível de polimerização através de cargas $-O^-$. O processo é sucintamente mostrado no Esquema 11.



Esquema 11. Etapas da rota Sol-Gel: **a)** Hidrólise do agente silanizante. Formação dos tetraedros de Si interligados pelos oxigênios por meio de condensação **b)** do ácido silícico ou **c)** do organossilano (adaptado da referência 27).

As estruturas de materiais assemelhados às zeólitas se ligam através de um átomo de oxigênio comum para formar anéis, que são as unidades básicas de construção, visualizadas na Figura 2. Estas unidades são, por sua vez, constituídas de tetraedros (genericamente: TO_4 , onde T pode ser Si, Al, P, Ni, Co, etc.) cujas estruturas possuem o átomo T cercado de quatro átomos de oxigênio localizados nos vértices. A Figura 2 mostra a unidade básica de construção, que é conhecida como Unidade de Construção Secundária (**Secondary Building Unit – SBU**) e geram unidades periódicas chamadas de Unidades Periódicas de Construção (**Periodic Building Unit – PerBU**), que dão origem aos arranjos tridimensionais das superestruturas contendo os canais de dimensões moleculares, possibilitando às estruturas sintetizadas sua utilização como *Peneiras Moleculares*. Estas peneiras funcionam, então, selecionando moléculas que podem incorporar-se em seus canais, excluindo aquelas com diâmetro maior que esses dutos.⁴ O mecanismo de

crescimento descrito permite um entendimento de como os sólidos da família M41S se desenvolvem, apesar de seu mecanismo de crescimento ser distinto.

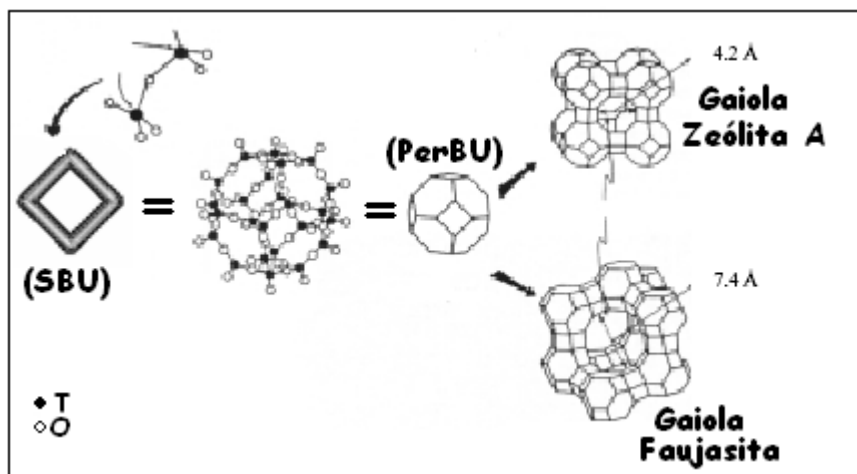


Figura 2. Gênese das estruturas de Zeólita A e Faujasita a partir de tetraedros de TO_4 (adaptada da referência 4).

Para a formação das estruturas M41S, existem duas hipóteses: a primeira baseia-se nos estudos desenvolvidos por Cheng *et al.*²⁸, onde a presença de uma alta concentração do surfactante indica que se formam, inicialmente, os arranjos hexagonais, cúbicos ou lamelares da fase micelar do cristal líquido, seguida pela precipitação do silicato adicionado em torno da estrutura formada.²⁶

A segunda possibilidade é, em parte, evidenciada pela baixa concentração de surfactante utilizada em alguns estudos (porém, não abaixo da Concentração Crítica Micelar – CCM), onde apenas uma interação entre o silicato e as micelas formadas na solução permite explicar a geração de formas micelares cilíndricas que devem seguir a uma livre organização dos agregados silicato-micelares, culminando em uma fase estruturada. Dessa forma, é provável que ocorra a polimerização dos ânions silicato sobre a superfície das micelas do surfactante, formando cilindros de silicatos micelares, que se agregam para formar os núcleos hexagonais, no caso da MCM-41, ou cúbicos, no caso da MCM-48. Como o meio em que a reação se processa é básico, espécies aniônicas são favorecidas e isto contribui para que a polimerização siga um caminho semelhante à condensação.²⁶

A Figura 3 mostra uma representação das duas possibilidades²⁵. O sólido finalmente formado servirá de suporte, neste trabalho, para o óxido de manganês.

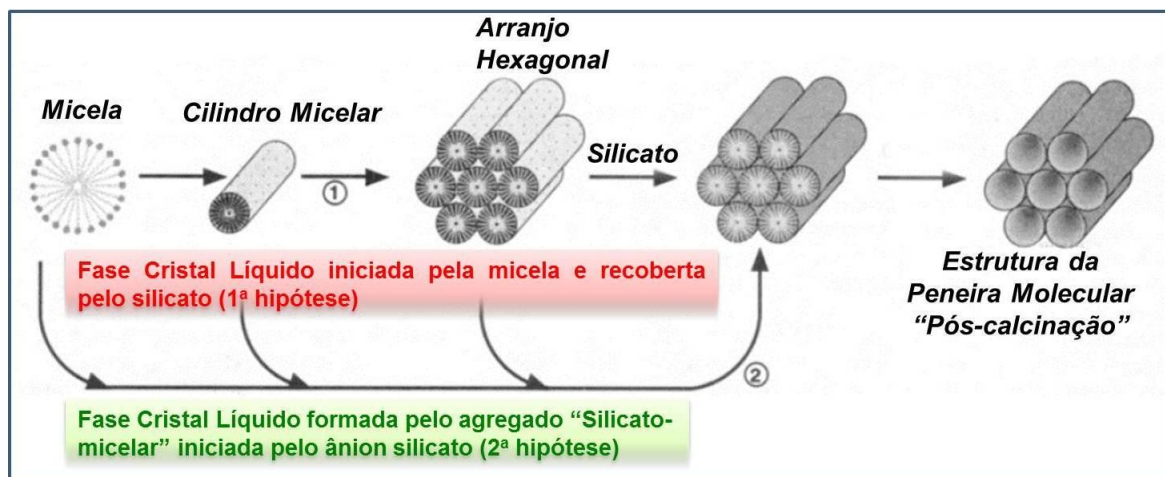


Figura 3. Possíveis mecanismos de formação das estruturas M41S (adaptada da referência 25).

2.2.3. Arranjo espacial das peneiras moleculares M41S

As estruturas conhecidas da família de sólidos silicáticos M41S são três tipos de sílicas cristalinas que possuem geometrias espaciais distintas. A MCM-41 possui uma estrutura cristalina hexagonal, confirmada por picos característicos quando submetida à difração de raios-X (DRX), indicando os planos cristalográficos (hk0) que a identificam, bem como as distâncias interplanares típicas, mostradas na Figura 4a. A MCM-48 possui estrutura cúbica, cuja geometria $1a\bar{3}d$ é confirmada pela presença de picos característicos aos planos (hkl), mostrados na Figura 4b, com as respectivas distâncias interplanares típicas. A MCM-50 possui estrutura lamelar, inferida pela presença de picos característicos aos planos cristalográficos (h00), mostrados na Figura 4c, juntamente com as distâncias interplanares. Cabe ressaltar que as distâncias interplanares correspondem à distância entre os planos cristalinos e depende do comprimento da cadeia alquilada do surfactante (*template*).^{25,29}

Cada estrutura pode ser obtida variando a razão molar de surfactante/sílica. Quando a razão é mantida abaixo de 1, observa-se a formação de MCM-41. Quando esta razão chega próxima de 1, a fase cúbica é produzida. A síntese da fase lamelar, MCM-50, é conseguida com uma razão maior do que 1. Para razões muito próximas de 2, a estrutura característica da família M41S é perdida e é formada,

provavelmente, uma fase amorfa conhecida como octâmero orgânico $[C_{12}H_{25}(CH_3)_3N]SiO_{2,5}]_8$, identificada por técnicas de ressonância.²⁵

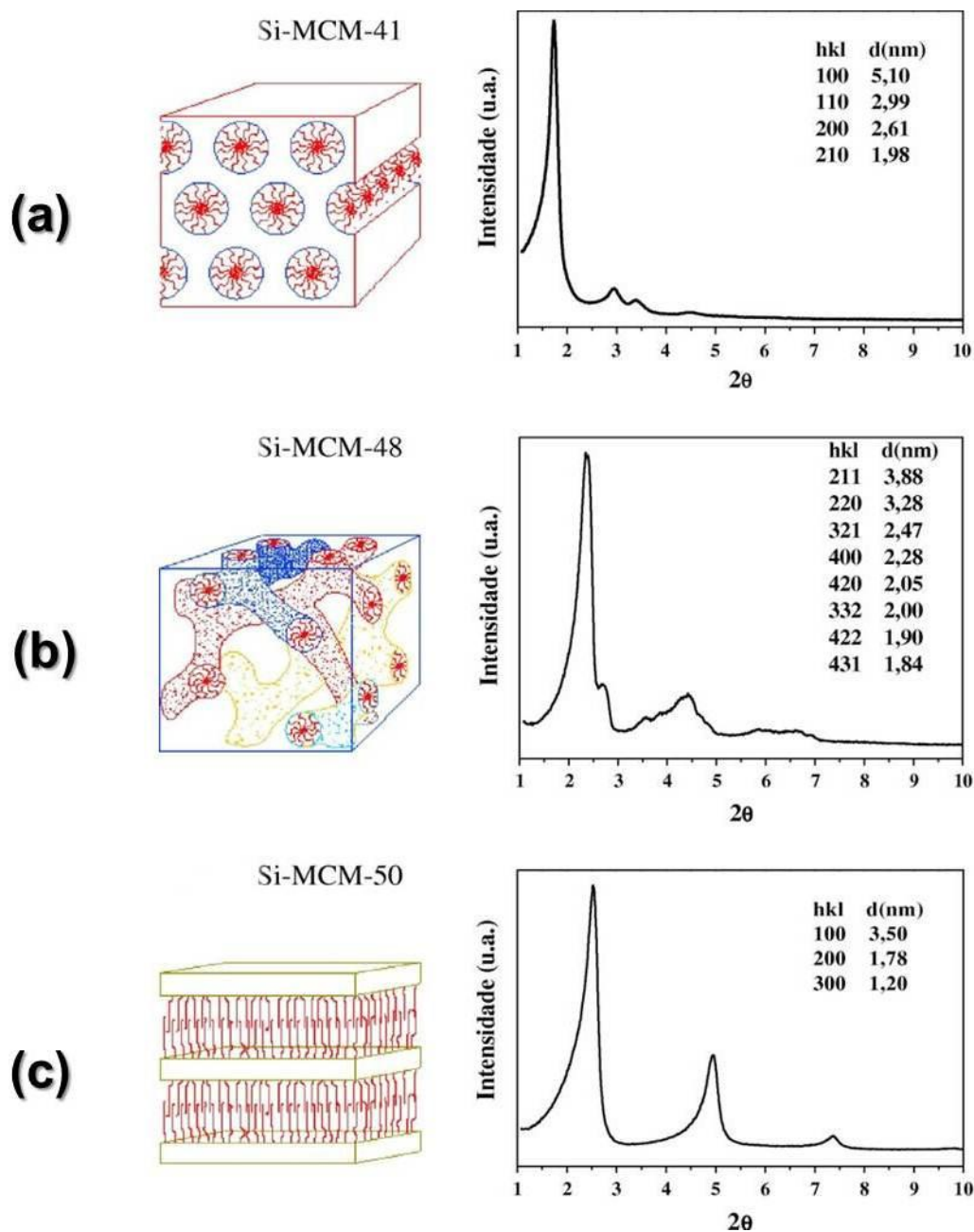


Figura 4. Ilustração esquemática e difratogramas de raios-X característicos das estruturas que compõem a família M41S. **(a)** MCM-41 (razão molar surfactante/SiO₂ < 1), **(b)** MCM-48 (razão molar surfactante/SiO₂ ≅ 1) e **(c)** MCM-50 (1 < razão molar surfactante/SiO₂ < 2) (adaptada da referência 29).

A MCM-41 possui poros unidimensionais, ao longo de uma direção espacial. A MCM-48 possui poros tridimensionais, cujo surfactante gera dutos nas três direções

do espaço e a MCM-50, possui poros bidimensionais formados pelo surfactante ao longo de duas direções no espaço.^{14,29}

A Figura 4 mostra os dutos das estruturas, preenchidos pelo surfactante, antes da calcinação, sugerindo que as estruturas se formam durante a síntese, sendo a calcinação necessária somente para a eliminação do direcionador orgânico.

É possível obter teoricamente a estrutura dos materiais da família M41S. Por exemplo, a estrutura da MCM-48 pode ser eficientemente modelada por uma “Superfície Mínima Periódica Infinita” (IPMS).³⁰

Poder-se-ia pensar que a não formação ou a pequena cristalinidade atingida por materiais da família M41S é devida ao tamanho da cadeia carbônica do surfactante; quando ela é muito curta, não consegue formar a Superfície Mínima Periódica Infinita necessária para a obtenção da estrutura ordenada. A afirmação é calcada na hipótese de que a pequena cadeia lateral do surfactante não possui entalpia suficiente para compensar o fluxo entrópico positivo, visto que o processo de compensar de algum modo o fluxo positivo de entropia é o efeito termodinâmico capaz de gerar estruturas cristalinas mais ordenadas.³¹

3. OBJETIVOS

3.1. *Objetivo geral*

Síntese de suportes silícicos, esféricos, de material mesoporoso, cuja modificação estrutural com manganês deve apresentar propriedades catalíticas ou de adsorção. Visa-se, ainda, realizar investigações acerca do processo de síntese e imobilização, de modo a identificar espécies seletivas para reações de oxidação, geradas na superfície ou interior dos poros do suporte.

A síntese das sílicas porosas esféricas originará sólidos com ordenação característica dos materiais da família M41S, funcionalizados com manganês, via método sol-gel.

3.2. *Objetivos específicos*

- a) Obter amostras de sílica esférica, semelhante à MCM-48, através do método sol-gel;
- b) Funcionalizar a malha de sílica do material com espécies de óxidos de manganês, gerados durante a síntese;
- c) Estudar as propriedades químicas, morfológicas e texturais dos sólidos gerados;
- d) Investigar a natureza e a atividade catalítica das espécies existentes nos catalisadores e a estabilidade térmica do material mediante diferentes procedimentos termoanalíticos.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Síntese do material mesoporoso da família M41S

A preparação das microesferas de sílica mesoporosas com estrutura cúbica seguiu a rota sol-gel, segundo metodologia adaptada de Schumacher *et al.*¹⁴, cujos estudos partiram das otimizações realizadas por Stöber *et al.*³² O primeiro passo para a formação dos *clusters* agregados foi a dissolução do surfactante de cadeia alquilada de 12 carbonos (DDTMABr, Merck®) na quantidade calculada de água, levando em consideração a concentração mínima para a ocorrência de associação coloidal* das partículas micelares, que ocorre com determinado número de moléculas do íon supracitado.³³ O fenômeno ocorre com a chamada concentração crítica micelar (C.C.M.), a qual é determinada para cada tipo de surfactante em função de sua concentração e da temperatura do sistema.³³

Junto à água e ao surfactante foi adicionado o agente mineralizante, o hidróxido de amônio (NH₄OH – 29 %), adquirido da Merck®.

Para a modificação pela inclusão do metal à sílica, nas proporções relativas de 0,5 %, 2,0 %, 5,0 %, 9,0 % e 15,0 %, em massa de Mn/SiO₂; o sal deste metal (*i.e.*, permanganato de potássio - KMnO₄, Merck®) foi introduzido no balão juntamente com o surfactante.

A mistura permaneceu em balão de fundo redondo (volume do balão = 500 mL), sob agitação magnética, durante 30 minutos. Após este período, as seguintes etapas foram realizadas:

- Adição de todo volume calculado de etanol ao reativo de síntese, a fim de aumentar a solubilidade do tetraetilortosilicato (TEOS) em solução aquosa;
- Agitação magnética por mais 15 minutos;
- Incorporação da quantidade de TEOS (Si(OCH₂CH₃)₄) (adquirido da Merck®) à solução. Esse tetraalcóxido, precursor do ácido silícico, é responsável pela formação do gel cuja estruturação resultará na sílica mesoporosa;

* As dispersões coloidais são sistemas nos quais as partículas possuem tamanho entre 1 nm a 1 µm, pequenas demais para serem vistas a olho nu, porém maiores que as moléculas em si. Os colóides micelares são agregados de moléculas que coordenam sua cauda apolar de forma a estruturarem um conglomerado esférico denominado *micela*.

- Agitação uniforme por aproximadamente 2 horas. Durante esse período pré-determinado, formou-se uma suspensão de aspecto leitoso branco na síntese sem Mn e marrom clara na síntese com o metal.
- Filtração com auxílio de um sistema a vácuo, composto por kitassato, bomba de vácuo e funil de Büchner. O sólido depositado sobre o papel-filtro (*Watman*® #42, porosidade do papel = 8 μm) foi abundantemente lavado com água até findar a formação de espuma no filtrado;
- Secagem do sólido a 90 °C em estufa durante a noite;
- Pesagem e calcinação em forno mufla a 530-560 °C durante 6 h;
- Resfriamento em dessecador;
- Última averiguação das massas.

A Tabela 2 mostra algumas propriedades dos reagentes utilizados na síntese.

Tabela 2. Propriedades dos reagentes utilizados na síntese.

Precursor	Fórmula	Massa Molar (g.mol^{-1})	Densidade (g.ml^{-1})
<i>Água</i>	H ₂ O	18,015	0,998
<i>Amônia</i>	NH _{3(aq)}	35,046	0,900
<i>Brometo de Dodeciltrimetilamônio</i>	DDTMABr	308,341	---
<i>Etanol</i>	EtOH	17,031	0,809
<i>Permanganato de Potássio</i>	KMnO ₄	158,034	2,710
<i>Tetraetilortossilicato</i>	TEOS	208,328	0,934

Os átomos de Mn foram introduzidos na estrutura da sílica durante o procedimento que leva a formação do sol. Anteriormente à calcinação, as amostras foram levemente desagregadas com a espátula, para garantir a completa degradação da parcela orgânica oclusa nos poros (*template*).

As sínteses foram realizadas à pressão e temperatura ambientes, sob agitação magnética branda, em volume total de solução igual a 360 mL, e as proporções molares dos reagentes comuns a todas as sínteses foram:

1 TEOS:0,4 DDTMABr:386 H₂O:12,4 NH₄OH:49 Etanol.

A quantidade de TEOS utilizada para a síntese foi definida a partir de rendimentos teóricos determinados em torno de 2,0 g para a amostra do suporte

(MCM-48). A quantidade de surfactante adicionada deve satisfazer a razão molar DDTMABr/TEOS = 0,4 segundo a literatura^{14,25,34}. As informações referentes a massas e concentrações dessa síntese estão dispostas na Tabela 3.

Segundo a literatura³⁵, a degradação térmica de KMnO_4 gera MnO_2 , motivo pelo qual se utilizou esse composto como referência para cálculos teóricos.

Tabela 3. Massas em gramas (g) dos reagentes utilizados na síntese dos materiais mesoporosos.

Amostra	TEOS	H ₂ O	NH ₄ OH	Etanol	DDTMABr	KMnO ₄
<i>Mn-SiO₂ (0,0 %)</i>	6,9346	231,4689	26,0357	75,1392	4,1055	0,0000
<i>Mn-SiO₂ (0,3 %)</i>	6,9346	231,4689	26,0357	75,1392	4,1055	0,0158
<i>Mn-SiO₂ (1,1 %)</i>	6,9346	231,4689	26,0357	75,1392	4,1055	0,0633
<i>Mn-SiO₂ (2,7 %)</i>	6,9346	231,4689	26,0357	75,1392	4,1055	0,1582
<i>Mn-SiO₂ (5,0 %)</i>	6,9346	231,4689	26,0357	75,1392	4,1055	0,2848
<i>Mn-SiO₂ (8,2 %)</i>	6,9346	231,4689	26,0357	75,1392	4,1055	0,4747

A Figura 5 ilustra, com um esquema infográfico, a síntese das seis amostras cujas propriedades foram investigadas.

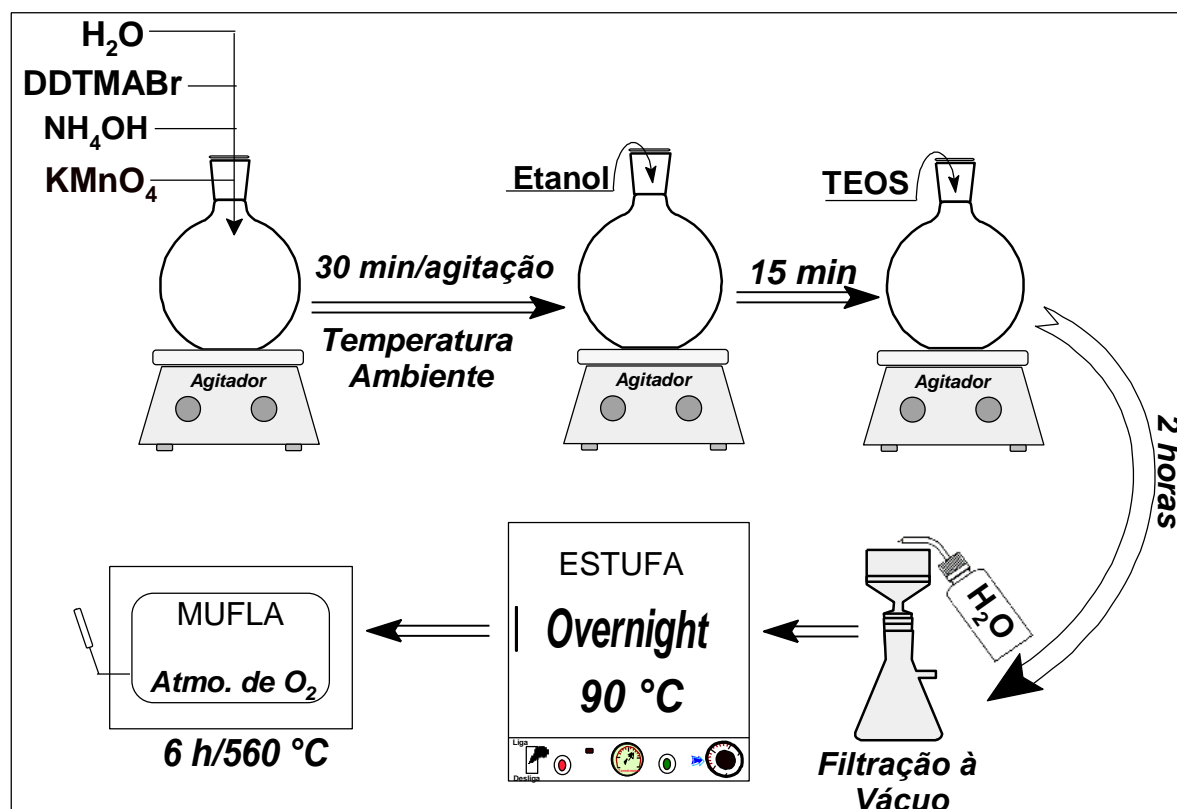


Figura 5. Procedimentos de síntese das amostras investigadas.

Foram sintetizados, também, 1,3043 g de dióxido de manganês (IV), MnO_2 , pela calcinação direta de $\text{KMnO}_{4(s)}$, em condições semelhantes às demais amostras. O intervalo de calcinação variou de 520 a 550 °C. O sólido obtido foi utilizado como padrão comparativo para as análises realizadas. A Figura 6 mostra, ilustrativamente, o procedimento adotado.

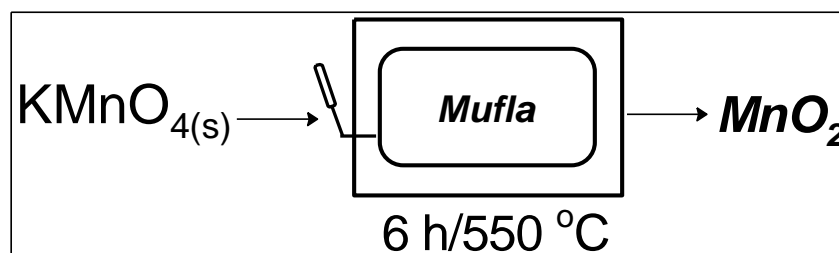


Figura 6. Procedimento de síntese do padrão de MnO_2 .

4.2. Ensaios instrumentais

As amostras sintetizadas foram submetidas à caracterização pelas técnicas descritas abaixo:

a) Difração de raios-X (DRX): Os ensaios foram executados em Difratorômetro de Raios-X Shimadzu® RX 6000, usando radiação $K\alpha$ do Cu ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$), voltagem de 30,0 kV, corrente de 30,0 mA, cujo modo de escaneamento foi contínuo e com velocidade de 0,5 grau/min. As amostras foram levemente desagregadas com bastão de vidro e o pó foi acondicionado no porta-amostra de vidro, sendo prensada neste com uma lamínula de vidro. As análises foram realizadas na Universidade do Estado do Amazonas (UEA) pela Profª. Drª. Claudia Candida Silva.

b) Espalhamento de raios-X a baixos ângulos (SAXS): As medidas foram realizadas nas linhas de SAXS D2A e D11A do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, Campinas, SP, Brasil), pela doutoranda Larissa Capeletti, utilizando $\lambda = 1,488 \text{ \AA}$. O feixe de raios-X foi monocromatizado por um monocromador de silício e colimado por um conjunto de fendas definindo uma geometria tipo *pin-hole*. O feixe incidente foi detectado em duas distâncias diferentes para a amostra em relação ao detector: 496,1 mm e 1653,1 mm, com o intuito de aumentar a faixa coletada do vetor de espalhamento (q). Para a análise, a amostra foi colocada diretamente no porta-amostra de aço inoxidável e coberta com fita de

poliamida tipo *Kapton*[®]. As medidas foram executadas a temperatura ambiente. Pó de behenato de prata foi utilizado como padrão de calibração para as distâncias detector-amostra, para a inclinação e para a posição do feixe direto. Correções da transmissão, da radiação de fundo e da fita de poliamida tipo *Kapton*[®] foram realizadas na imagem 2D.

c) Fisissorção de N₂: Foram realizadas caracterizações texturais para classificação das amostras quanto a sua porosidade e análise de sua superfície específica para classificação da isoterma, em equipamento da marca *Micromeritics*[®], modelo TriStar II 3020. As amostras foram submetidas a um pré-tratamento sob vácuo a 200 °C por 12 horas. Foram usados em torno de 40 pontos de adsorção e 27 pontos de dessorção. As análises foram realizadas nos laboratórios da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

d) Espectroscopia de absorção atômica (AAS): Para as medidas de AAS, utilizou-se um espectrômetro de absorção atômica *Perking Elmer*[®], modelo AAnalyst 100; com comprimento de onda $\lambda = 279,5$ nm. O preparo da amostra consistiu na dissolução de cerca de 10 mg da amostra com 50 μ L de HNO₃ bidestilado, 50 μ L de HF (P.A.) e 25 μ L de H₂O₂ (P.A.). A amostra foi digerida em micro-ondas caseiro, da marca *Panasonic*[®], modelo NN-ST571WRUK, de frequência = 2.450 MHz. A potência utilizada foi média, por 2 min. Ao final do processo a amostra foi aferida a 2 mL. Foram feitas diluições para que a concentração de Mn se encontrasse dentro dos limites da curva de calibração do equipamento. As análises foram realizadas no laboratório de metrologia química da Universidade Federal de Pelotas (UFPel)

e) Microscopia eletrônica de varredura (MEV): O microscópio eletrônico de varredura utilizado é da marca *Jeol*[®], modelo JSM 6060. A tensão de aceleração por ele utilizada é de 20 kV. Para microscopia, desagregaram-se com espátula os grumos maiores de sílica. As amostras foram dispersas em etanol (aproximadamente 7 mL) e agitadas manualmente com vigor e em ultrassom *Ultra-Cleaner*[®], modelo USC-1600, de potência igual a 135 W, por 60 min. Foram depositadas 2 a 3 gotas da dispersão sobre substrato de silício, com auxílio de microseringa. As lâminas de Si contendo as amostras foram secas ao ar. Por fim, as amostras foram metalizadas pelo método de *sputtering* com camada de 15 – 20 nm de Au por 40 s. A metalizadora *Bal-Tec*[®], modelo SCD-050 foi ajustada para corrente

de 40 mA. As análises foram realizadas nos laboratórios da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

f) Redução termoprogramada (H_2 -TPR): Para verificar a redutibilidade de espécies existentes no sólido, utilizou-se o equipamento da *Quantachrome Instruments*[®], modelo ChemBet 3000, no intervalo de temperaturas entre 30 e 955 °C, operando com fluxo de adsorvato* de 75 cm³ min⁻¹, com corrente elétrica do TCD de 150 mA e atenuação do sinal em 16. O adsorvato era uma mistura gasosa de 5 % em mol de H_2/N_2 (adquirido da *White Martins*[®]). Em cada H_2 -TPR foi aplicada uma taxa de aquecimento de 15 °C min⁻¹ e, previamente a cada medida, foi realizada uma etapa de degaseificação (*outgasser*) com fluxo dinâmico de $N_{2(g)}$, com vazão de uma bolha por segundo, num período de 1 h a 200 °C. Antes da caracterização por H_2 -TPR, as amostras permaneceram, pelo menos, 12 horas em estufa a 90 °C.

g) Termogravimetria diferencial (DTG): As análises de DTG foram realizadas em atmosfera inerte de $N_{2(g)}$ com fluxo de 50 cm³ min⁻¹, no intervalo de temperaturas entre 30 e 650 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. Para a realização dessas medidas, foi utilizado um equipamento da marca *Shimadzu*[®], modelo DTG-60.

h) Calorimetria diferencial de varredura (DSC): As análises de DSC foram realizadas em atmosfera inerte de $N_{2(g)}$ com fluxo de 50 cm³ min⁻¹, no intervalo de temperaturas entre 25 e 250 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. Para a realização dessas medidas, foi utilizado um equipamento da marca *Shimadzu*[®], modelo DSC-60.

i) Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier por reflectância total atenuada (FT-IR-ATR): As análises de espectroscopia na região do infravermelho foram realizadas em equipamento da marca *Bruker*[®], modelo Alpha-P, específico para operar com reflectância total atenuada em cristal de diamante. A resolução utilizada foi de 4 cm⁻¹ com 32 scans. A região varrida foi de 4000 a 500 cm⁻¹ com leitura efetuada em modo de transmitância. As análises foram realizadas nos laboratórios da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

* *Adsorvato* é a molécula sonda que irá se adsorver física ou quimicamente a uma superfície (neste trabalho, o adsorvato é a mistura gasosa H_2/N_2 nas análises de H_2 -TPR e $N_{2(g)}$ nas análises de fisissorção de N_2). *Adsorvente* é a superfície, geralmente sólida, onde o adsorvato se adere (neste trabalho, os adsorventes foram o padrão MnO_2 e as amostras de sílica mesoporosa).

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Massas residuais e rendimentos

Os rendimentos obtidos (experimental e teórico) estão dispostos na Tabela 4 e revelam que o material foi obtido em quantidade significativa, concordando com resultados encontrados na literatura para materiais assemelhados³⁴ e demonstrando que a síntese é bastante satisfatória em termos econômicos, pois a obtenção do produto impregnado é garantida por, pelo menos, 80 % de rendimento percentual líquido.

Tabela 4. Rendimentos da síntese dos materiais mesoporosos.

Amostra	Massa Estequiométrica (g)	Massa Experimental (g)	Rendimento Percentual (%)
<i>MnO₂</i>	1,3043	1,1078	84,93
<i>Mn-SiO₂ (0,0 %)</i>	2,000	1,9105	95,52
<i>Mn-SiO₂ (0,3 %)</i>	2,0134	1,9714	97,91
<i>Mn-SiO₂ (1,1 %)</i>	2,0537	1,8739	91,25
<i>Mn-SiO₂ (2,7 %)</i>	2,1341	1,8949	88,79
<i>Mn-SiO₂ (5,0 %)</i>	2,2416	1,9273	85,98
<i>Mn-SiO₂ (8,2 %)</i>	2,4026	1,9249	80,12

Em todos os casos não foi suprimida a quantidade de K₂O gerada. Isto significa que o rendimento percentual de MnO₂ refere-se à soma dos óxidos produzidos (*i.e.*, MnO₂ +K₂O).

Durante a síntese, percebeu-se uma mudança de coloração das amostras contendo Mn, sendo que elas passaram de violeta claro, cor conferida pelo KMnO₄, a um roxo bastante escuro e, finalmente, ao marrom escuro.

A coloração marrom é típica de espécies Mn⁴⁺ e colorações mais escuras podem ser advindas de sistemas mistos Mn²⁺/Mn³⁺, como no óxido misto Mn₃O₄. A mudança de coloração é comum às soluções e compostos de Mn devido à variedade de estados de oxidação que o Mn pode assumir.³⁵

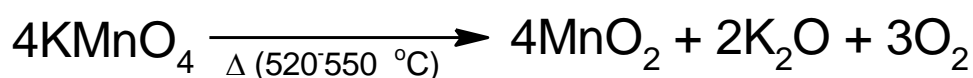
A solução da síntese padrão de Mn-SiO₂ (0,0 %) permaneceu incolor e a adição de TEOS a esta solução gerou sólidos em suspensão.

A solução que gerou a sílica Mn-SiO₂ (0,3 %), passou por diversas colorações após a adição de NH_{3(aq)}. A dissolução de KMnO_{4(s)}, nesta amostra, foi lenta, havendo a formação de grumos após a adição de TEOS, que se tornaram flocos homogêneos durante as 2 h de síntese. Os flocos dissiparam-se formando dispersões coloidais. Esse fenômeno poderia ser atribuído à desagregação de partículas da sílica ou a formação de oligômeros de sílica, com baixa massa molar.

Nas amostras Mn-SiO₂ (1,1 %), Mn-SiO₂ (2,7 %), Mn-SiO₂ (5,0 %) e Mn-SiO₂ (8,2 %) notou-se que a adição de etanol favoreceu a mudança de coloração e que a tonalidade marrom das amostras era tão mais escura quanto maior o percentual relativo de Mn/SiO₂. A coloração pode ser um reflexo da crescente formação de MnO₂ em meio básico³⁶, na presença de etanol, que facilita a redução do metal pela oxidação do álcool.

As massas resultantes da pós-calcinação para os sólidos obtidos estão dispostas na Tabela 5 e mostram que houve significativa perda de material volátil para todas as amostras. Parece que existe um padrão para a perda mássica dos sólidos, atingindo um máximo de perda com 5,0 % de Mn/SiO₂ e decrescendo em concentrações maiores de Mn incorporado à sílica porosa.

O KMnO₄ é convertido em óxido e voláteis segundo a reação do Esquema 12 (*i.e.* para a amostra MnO₂), cujos coeficientes estequiométricos foram utilizados em todas as conversões necessárias. É possível que o manganês já esteja incorporado à sílica como outra espécie antes da calcinação, e a formação dos óxidos se dê por mecanismo diverso desse que ora apresenta-se.



Esquema 12. Equação química considerada para decomposição térmica do KMnO₄.

Tabela 5. Massas das amostras *pré* e *pós*-calcinação.

Amostra	Massa pré- calcinação (g)	Massa pós- calcinação (g)	Percentual de perda mássica (%)
<i>MnO₂</i>	1,5009	1,1078	26,19
<i>Mn-SiO₂ (0,0 %)</i>	3,5645	1,9105	46,40
<i>Mn-SiO₂ (0,3 %)</i>	3,6497	1,9714	45,98
<i>Mn-SiO₂ (1,1 %)</i>	3,6166	1,8739	48,19
<i>Mn-SiO₂ (2,7 %)</i>	3,6712	1,8949	48,38
<i>Mn-SiO₂ (5,0 %)</i>	3,6552	1,9273	47,27
<i>Mn-SiO₂ (8,2 %)</i>	3,5749	1,9249	46,16

A perda mássica de 26,19% para a amostra MnO₂ pós-calcinação corresponde unicamente à eliminação de O₂ pela decomposição do permanganato de potássio. Para as amostras de sílica mesoporosa (M41S), corresponde também à decomposição térmica do direcionador orgânico.

Uma percentagem em torno de 50 % de perda mássica para os sólidos pós-síntese indica que a porosidade desse material deve ser relativamente alta, uma vez que perdas grandes de voláteis são esperadas para materiais da família M41S.³⁷

Se for considerado apenas o percentual de voláteis comparado com sínteses descritas na literatura, com e sem a adição do metal, cogita-se que as amostras deste trabalho provavelmente possuam porosidade menor que aquelas sintetizadas por outros grupos de pesquisa.^{34,37}

5.2. Estrutura cristalina através da difração de raios-X

Os difratogramas de raios-X (Figura 7) sugerem a formação de material ordenado em todas as concentrações de manganês adicionadas ao sol de partida.

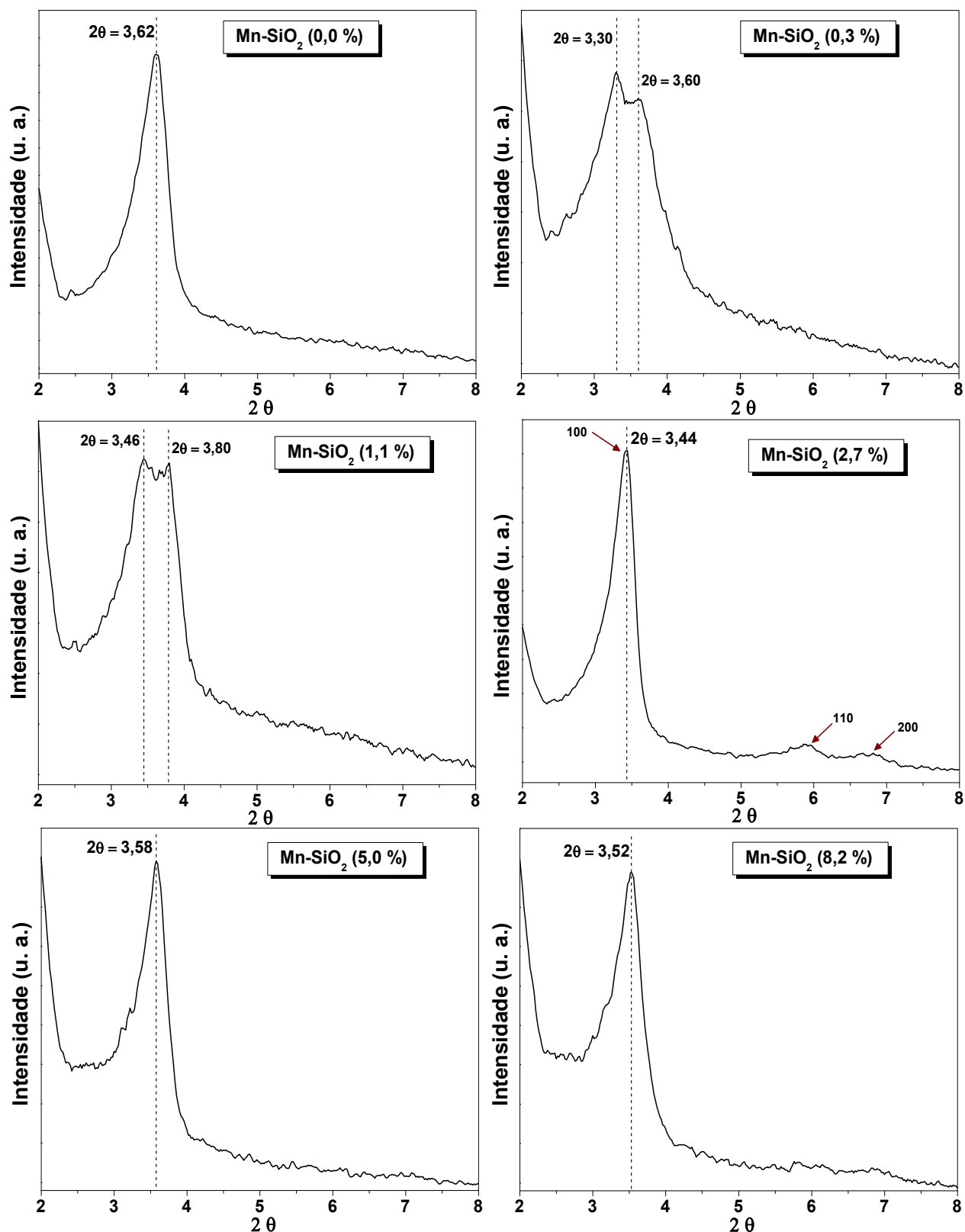


Figura 7. Difratogramas em baixo ângulo das amostras sintetizadas com diferentes teores de Mn. Todos os gráficos foram atenuados com modelo da “média adjacente”, em 3 pontos para cada janela.

Nos difratogramas da Figura 7, é identificado um padrão de difração semelhante ao do material ordenado da família M41S, sendo impossível definir uma geometria dentre as citadas, conforme perfis mostrados na literatura.^{25,34} Entretanto, ao comparar as amostras contendo Mn com o padrão Mn-SiO₂ (0,0%), verifica-se certo deslocamento do pico de maior intensidade para valores menores de 2θ . Também se verifica um deslocamento para valores maiores de 2θ quando se compara os valores dos picos nos gráficos com dados dispostos na literatura^{14,25,38,39}, que apontam um valor de 2θ próximo a 2,30 para o surfactante cloro ou bromo cetiltrimetilamônio.

Os efeitos de deslocamento de picos podem ser atribuídos a interferências externas ou da própria amostra, advindas da forma como foi sintetizada (e.g., tamanho da cadeia alquilada do surfactante utilizado).²⁵ Interferências causadas por tensões residuais da estrutura, geradas por alongamento ou diminuição das ligações entre átomos da rede, podem resultar em mudança da posição do ângulo de Bragg. Se a tensão residual diminui os espaços entre os planos cristalográficos, o ângulo de Bragg é deslocado para valores maiores de 2θ .⁴⁰ Como o padrão sem Mn (Mn-SiO₂ (0,0 %)) também apresenta o deslocamento no ângulo de Bragg, não é possível que unicamente o metal tenha causado o efeito, mas também, o emprego de surfactante com cadeia alquilada de 12 carbonos (DDTMABr). Sendo que a literatura faz amplo uso de surfactante com cadeia alquilada de 16 carbonos (cloro ou bromo cetiltrimetilamônio).^{14,25,38,39}

Formações de massas amorfas podem ter surgido durante a síntese. Distorções da rede ordenada podem ter gerado, também, desdobramentos de pico como aqueles observados nas amostras Mn-SiO₂ (0,3 %) e Mn-SiO₂ (1,1 %).

Indexando os parâmetros cristalográficos da amostra Mn-SiO₂ (2,7 %) no sistema hexagonal (Figura 8) percebe-se que uma reta muito bem ajustada é obtida. A regressão linear aponta para a formação de MCM-41, nesta amostra específica. Entretanto, como Mn-SiO₂ (2,7 %) é a única amostra cujo difratograma apresenta três picos bem definidos, ela é a única que pode ser submetida à indexação. Nada mais pode ser concluído sobre as demais amostras pela técnica de difração de raios-X.

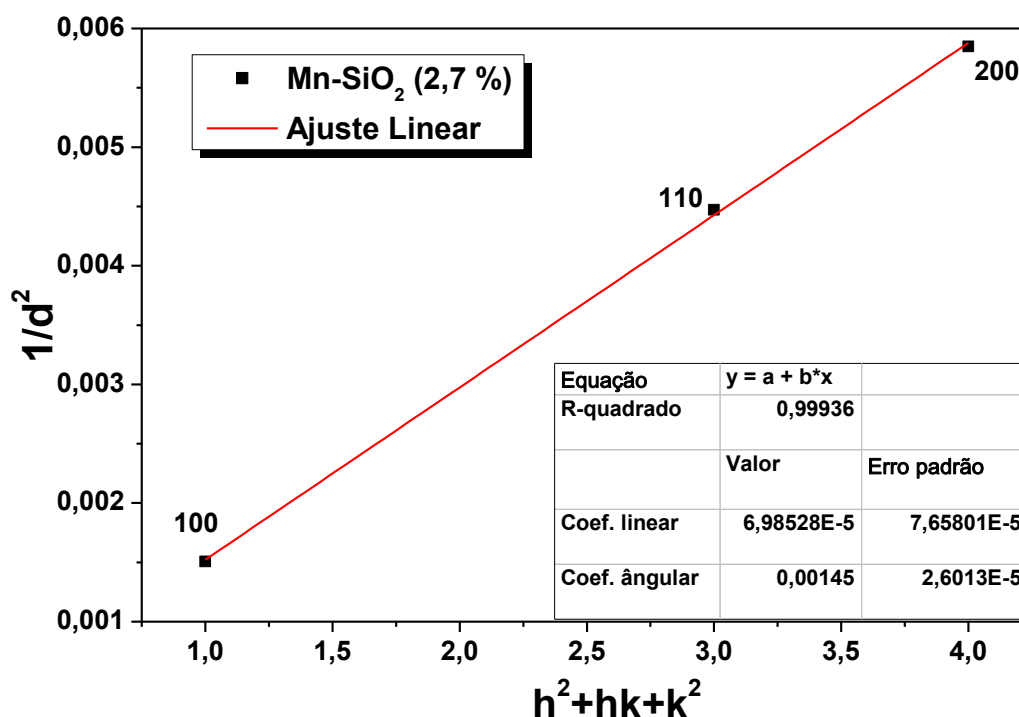


Figura 8. Indexação da amostra Mn-SiO₂ (2,7 %) no sistema hexagonal.

A Tabela 6 mostra os parâmetros cristalográficos das amostras investigadas a baixos ângulos de difração. A distância interplanar ($d_{(100)}$) foi calculada considerando a lei de Bragg ($n\lambda = 2d_{(100)} \sin\theta$; $n = 1$ e $\lambda_{(K\alpha Cu)} = 1,5418 \text{ \AA}$), na orientação (100) que mostra a maior intensidade de difração para a MCM-41. O parâmetro de cela unitária (a_o) foi estimado fazendo uso da equação $a_o = d_{(100)} \times 2/\sqrt{3}$, admitindo a formação de MCM-41 em todos os casos.^{41,42} Todos os dados foram extraídos dos difratogramas.

Tabela 6. Parâmetros cristalográficos das amostras investigadas.

Amostra	2 θ	$d_{(100)}$ (Å)	a_o (Å)
Mn-SiO ₂ (0,0 %)	3,60°	24,5	28,3
Mn-SiO ₂ (0,3 %)	3,30°	26,8	30,9
Mn-SiO ₂ (1,1 %)	3,46°	25,5	29,5
Mn-SiO ₂ (2,7 %)	3,43°	25,8	30,3*
Mn-SiO ₂ (5,0 %)	3,58°	24,7	28,5
Mn-SiO ₂ (8,2 %)	3,54°	25,0	28,8

*Valor obtido da inclinação da reta na Figura 8, que corresponde a $4/(3a_o^2)$.^{34,40}

A introdução de Mn na estrutura parece expandir a cela unitária, se a amostra com 0,0 % de Mn for comparada com as demais amostras (Tabela 6). Entretanto, as diferentes concentrações de manganês incorporadas à sílica mesoporosa parecem causar uma leve diminuição no parâmetro a_0 .

5.3. Estrutura cristalina através do espalhamento de raios-X

Os perfis de espalhamento de raios-X a baixo ângulo (Figura 9) confirmam a formação de material ordenado em todas as concentrações de manganês adicionadas ao sol de partida.

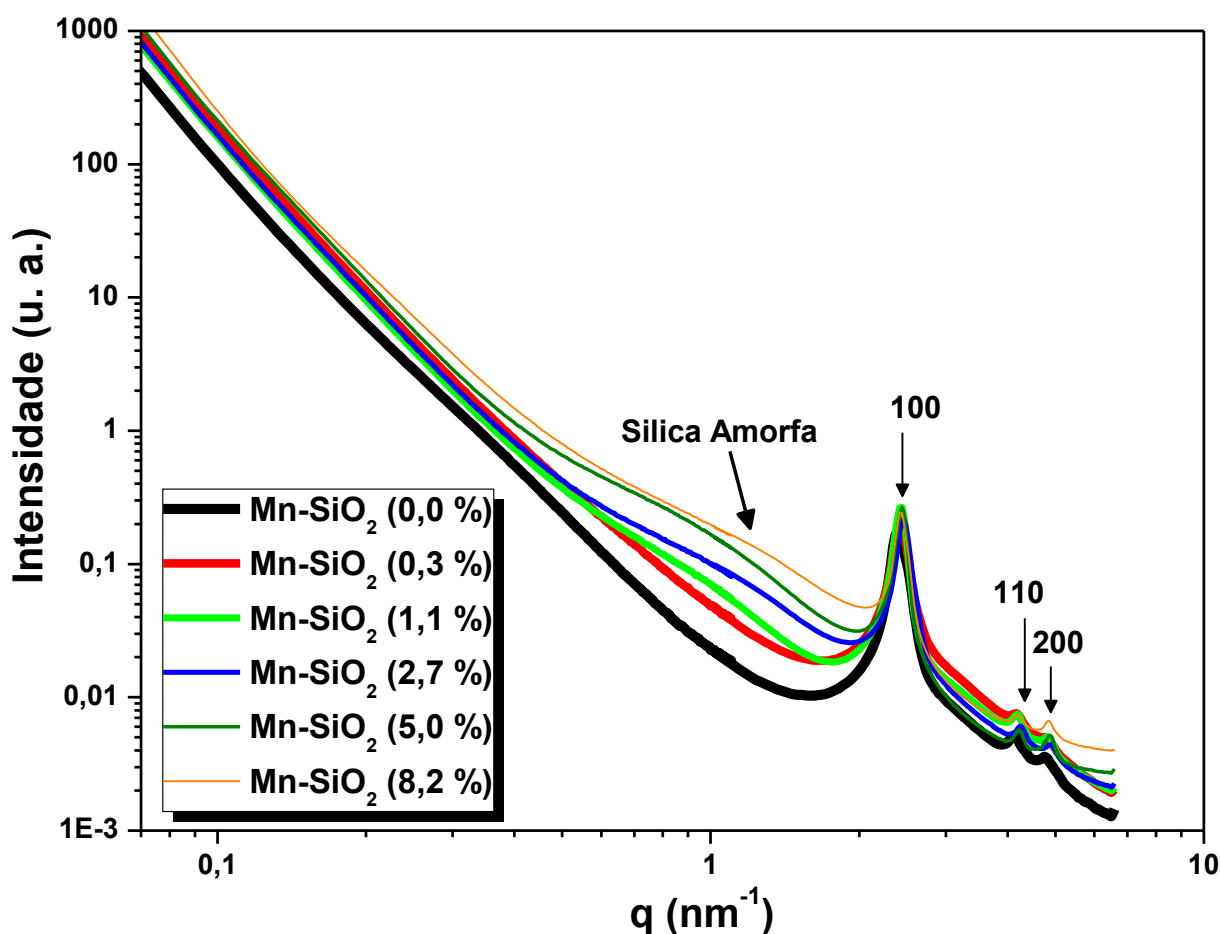


Figura 9. Perfis de SAXS das amostras sintetizadas com diferentes teores de manganês.

Os perfis de SAXS revelam um aumento da parcela amorfa de sílica com o aumento da fração relativa de Mn/SiO₂.⁴³ O vetor de espalhamento (q) indica que a estruturação hexagonal se dá em dimensões bastante reduzidas, pois os padrões de espalhamento são revelados a altos valores de q , na cauda do espectro.

Fazendo uso da equação $d = 2\pi/q$ foi possível determinar a distância interplanar (d) que se utilizou nos gráficos de indexação para a técnica de SAXS.⁴⁴ A Figura 10 mostra que todas as amostras resultaram em uma reta ao correlacionar-se o quadrado do recíproco da distância interplanar com os índices de Miller ajustados por h^2+hk+k^2 . As retas resultantes da indexação dos picos indicados na Figura 9 confirmam o arranjo semelhante à MCM-41, ou seja, a geometria hexagonal.

A correlação do pontos é muito boa e próxima da unidade. Nos gráficos onde essa correlação é a unidade, justifica-se que somente três pontos podem gerar uma falsa perfeição do ajuste linear.

O processo de indexação dos picos de SAXS corrobora, então, os resultados de DRX e, surpreendentemente, revelam a geometria MCM-41, mesmo quando as massas de reagentes adicionadas foram ajustadas para obtenção da MCM-48. A interconversão de estruturas da família M41S não é incomum. A formação do sólido é condicionada a muitas variáveis, principalmente, às concentrações do surfactante e de reagentes que afetam o fator de empacotamento do tensoativo (e.g., moléculas de co-solventes entre as cadeias do surfactante).^{24,45,46}

Como não foram testadas hipóteses, pode-se apenas especular fatores que direcionaram a formação da MCM-41 em detrimento da MCM-48:

- Água destilada contaminada com íons que favoreçam a MCM-41;
- Vidraria contaminada com agente que favoreça a estrutura da MCM-41;
- Variações do volume de etanol (co-solvente);
- Oxidação do etanol pelo KMnO_{4(aq)} durante a síntese;
- Favorecimento entrópico da estrutura unidimensional hexagonal.

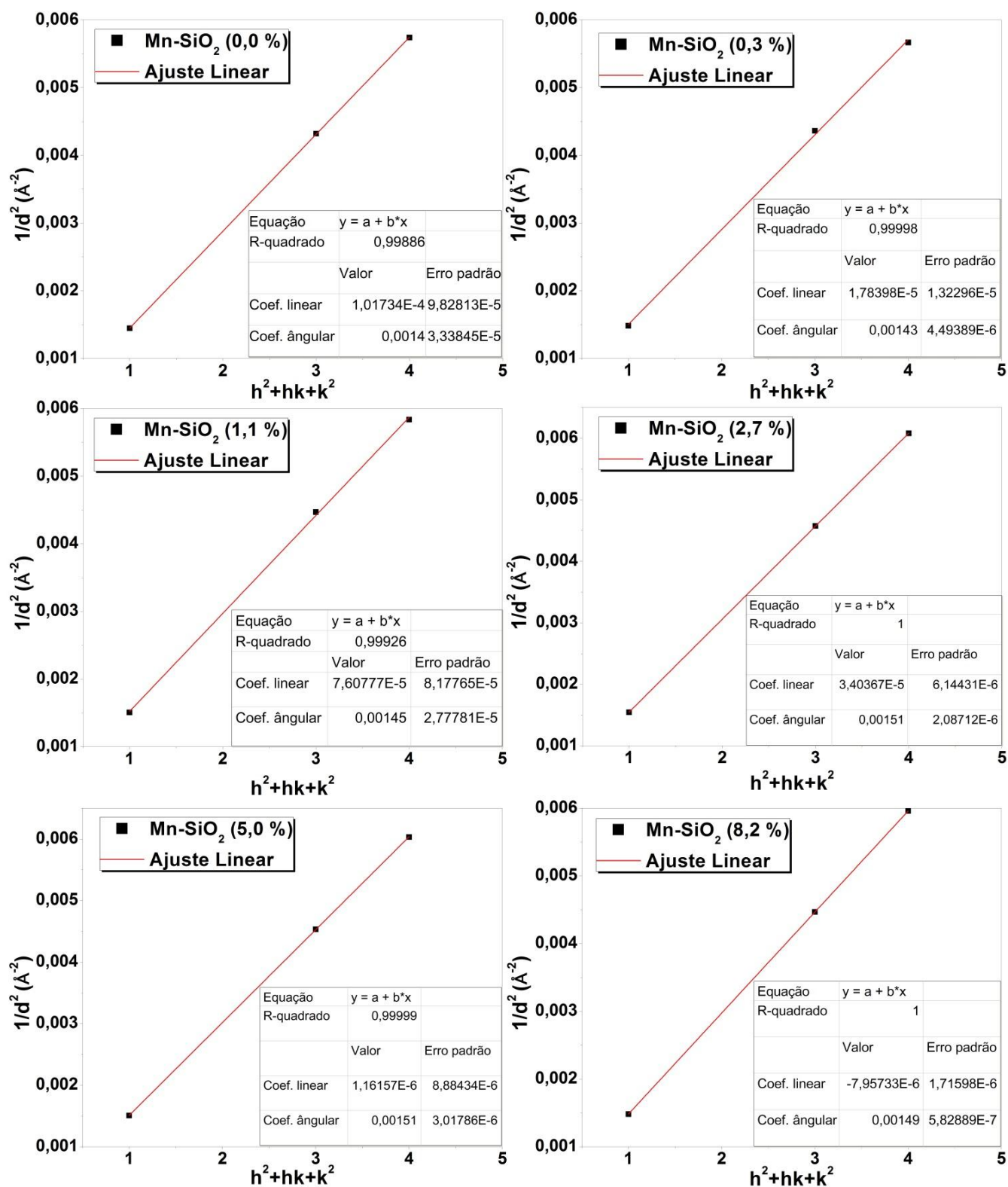


Figura 10. Indexação das amostras com diferentes teores de Mn/SiO₂ na geometria hexagonal.

O sistema cristalino hexagonal apresenta proporcionalidade entre $1/d^2$ e (h^2+hk+k^2) representada pela Equação 1.³⁴

Equação 1.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3a_0^2} (h^2+hk+k^2) + \frac{1}{c^2}$$

A partir da Equação 1 e da inclinação das retas da Figura 10, é possível determinar o parâmetro de rede a_0 , pois comparativamente a uma equação de reta, o coeficiente angular pode ser utilizado para calcular o valor de a_0 (Equação 2).³⁴

Equação 2.

$$\text{Coef. angular} = \frac{4}{3a_0^2}$$

A Tabela 7 mostra a comparação entre o parâmetro de rede a_0 obtido com as análises de DRX e SAXS para cada amostra. Os valores de a_0 obtidos por DRX foram calculados a partir do pico de maior intensidade apresentado pelo difratograma, referente ao plano (100), exceto para a amostra Mn-SiO₂ (2,7 %), cuja indexação permitiu o uso do coeficiente angular da reta.

As análises de SAXS mostram que o parâmetro de rede a_0 tende a diminuir com o aumento da incorporação de Mn à sílica. A redução do eixo cristalográfico a_0 revela uma contração da cela unitária e consequente diminuição da distância entre os centros dos poros. A redução de a_0 pode estar atrelada a redução da espessura dos poros ou diminuição do diâmetro de poros. Como existe a possibilidade de haver formação de mesoporos irregulares ou macroporos provindos da coprecipitação de Mn_yO_x, é provável que a diminuição observada para a_0 advenha da redução de espessura dos poros.

A tendência de contração da cela unitária já havia sido observada nos dados extraídos dos difratogramas. Entretanto, a informação obtida com DRX é limitada e pouco contundente, pois utiliza apenas o pico de maior intensidade de difração, haja vista a Figura 7 referente à técnica, que não revelou mais de um pico de difração para quase todas as amostras, impedindo a indexação dos difratogramas.

Tabela 7. Parâmetro de célula unitária (a_0) obtido por DRX e SAXS.

Amostra	DRX	SAXS	
	a_0 (Å)	Coef. angular ($\cdot 10^{-3}$)	a_0 (Å)
<i>Mn-SiO₂</i> (0,0 %)	28,3	1,40	30,9
<i>Mn-SiO₂</i> (0,3 %)	30,9	1,43	30,5
<i>Mn-SiO₂</i> (1,1 %)	29,5	1,45	30,3
<i>Mn-SiO₂</i> (2,7 %)	30,3*	1,51	29,7
<i>Mn-SiO₂</i> (5,0 %)	28,5	1,51	29,7
<i>Mn-SiO₂</i> (8,2 %)	28,8	1,49	29,9

*Valor obtido da inclinação da reta na Figura 8, que corresponde a $4/(3a_0^2)$.^{34,40}

5.4. Caracterização Textural

As curvas de fisissorção de N₂, mostradas na Figura 11, possuem comportamento de isotermas do *tipo IV*. Porém, com acentuada condensação em multicamadas na região $P/P_0 = 0,2 - 0,3$, característico de isotermas do *tipo II*.^{14,47,48} Isso pode sugerir que, apesar do material ser mesoporoso, há regiões contendo macroporos na sílica sob investigação.

A análise textural mostra que a adição de manganês conduz a uma significativa redução da superfície específica da sílica. As menores superfícies específicas são obtidas para Mn-SiO₂ (5,0%) e Mn-SiO₂ (8,2%). Já maiores diâmetros de poros podem ser observados em amostras contendo maiores teores de Mn/SiO₂. Defeitos na rede de sílica são normalmente gerados durante a imobilização de metais, que podem ampliar os diâmetros dos poros. Além destes defeitos, a coprecipitação de Mn_xO_y no ambiente básico da reação³⁶ é outra hipótese que pode contribuir para aumentar os diâmetros de poros e reduzir a superfície específica. A coprecipitação de uma quantidade aleatória de Mn_xO_y poderia ser responsável pela estruturação irregular da geometria dessas peneiras e pela aparente ausência de relação entre a cristalinidade e o conteúdo de Mn/SiO₂, como mostrado na Figura 7. Todas as amostras têm mostrado mesoporos compreendidos entre 25 e 35 Å, apesar da distribuição ser aparentemente heterogênea, não refletindo uma média confiável do

diâmetro de poros existentes nestas amostras. O diâmetro dos poros pode, inclusive, variar de microporos a macroporos.

Verifica-se, também, que as isotermas de adsorção-dessorção de N_2 para as diversas concentrações de Mn introduzidas na sílica são praticamente reversíveis, como esperado para materiais da família M41S. Isto significa que a quase ausência de histerese nestas amostras revela alguma uniformidade dos mesoporos e elevada porosidade, confirmada pela alta superfície específica (S_{BET}) (Tabela 8).

Através da Tabela 8 é possível verificar um indício da existência de mesoporos nas amostras, cujo diâmetro de poros, segundo a IUPAC⁴⁸, deve situar-se entre 20 e 500 Å. Numa tendência geral, a superfície específica das amostras diminui com a inclusão de maiores quantidades de metal à estrutura. Essa tendência é, provavelmente, devida ao colapso de mesoporos, com formação de poros mais largos e rasos, como mostra a tendência do diâmetro de poros, definido pela distribuição BJH, e o volume total.

A quantidade de mesoporos primários é indicativa de uniformidade de poros, pois **mesoporos primários**, para materiais da família M41S, refletem poros uniformes e homogeneamente dispersos na amostra. Os **mesoporos secundários** são poros defeituosos e macroporos existentes na amostra.

As amostras apresentaram em torno de 80% de mesoporos primários, os quais são atribuídos a mesoporos cilíndricos uniformes.⁴⁹ O menor percentual de volume de mesoporos primários é observado para a amostra Mn-SiO₂ (8.2 %), a qual sugere um maior nível de imperfeições dos poros e, provavelmente, uma elevada heterogeneidade na distribuição de poros para altas quantidades relativas de Mn/SiO₂. Isto pode estar relacionado com a fração amorfa observada anteriormente por SAXS (item 5.3) para sílicas com maiores de manganês.

A grande superfície externa da amostra Mn-SiO₂ (1,1 %) e a parcela de poros defeituosos levam a crer que a fração de mesoporos uniformes nesta amostra é bastante reduzida.

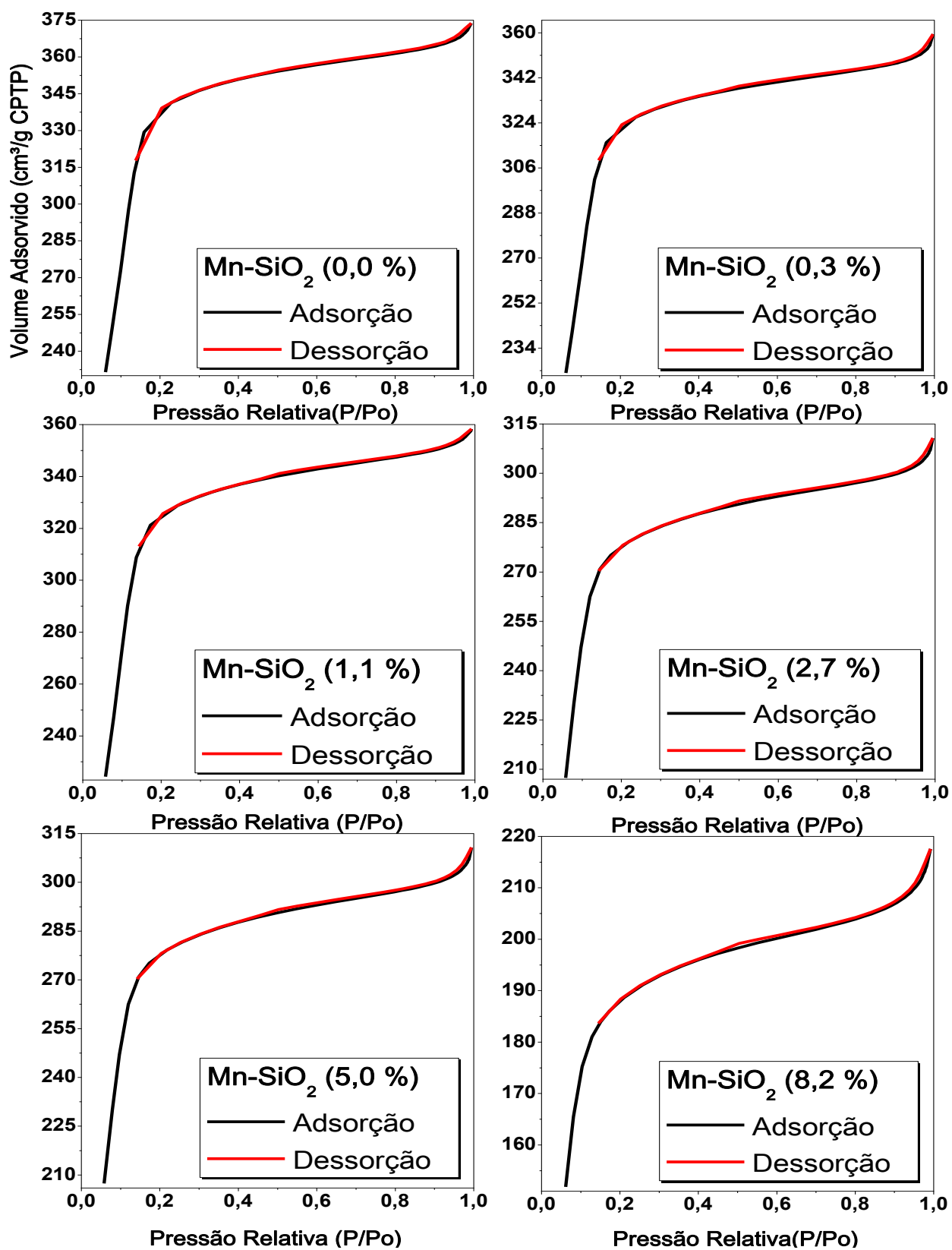


Figura 11. Isothermas de adsorção-dessorção de N₂ para as amostras contendo diversas concentrações de Mn introduzidas na sílica porosa da família M41S

Tabela 8. Dados texturais dos sólidos investigados, obtidos a partir das isotermas de fisissorção de N₂.

Amostra	S_{BET} (m²/g)	S_t (m²/g)	S_{ext} (m²/g)	S_p (m²/g)	V_t (cm³/g)	V_{ms} (cm³/g)	V_{mp} (cm³/g)	(V_{mp}/V_t)·100 (%)	d_{BJH} (Å)
Mn-SiO₂ (0,0 %)	1244	2193,5	1128,4	1065,1	0,57	0,08	0,49	85,96	25,6
Mn-SiO₂ (0,3 %)	1154	2087,2	926,7	1160,5	0,55	0,08	0,47	85,45	26,9
Mn-SiO₂ (1,1 %)	1154	2138,4	1075,1	1063,3	0,55	0,08	0,47	85,45	27,3
Mn-SiO₂ (2,7 %)	990	1449,2	744,6	704,6	0,47	0,07	0,40	85,11	33,0
Mn-SiO₂ (5,0 %)	742	781,7	410,6	371,1	0,36	0,06	0,30	83,33	34,2
Mn-SiO₂ (8,2 %)	662	708,8	377,6	331,2	0,34	0,08	0,26	76,47	36,8

S _{BET}	Superfície específica por BET (intervalo de validade: 0,07 < P/Po < 0,31);
S _t	Superfície específica Total (t-plot);
S _{ext}	Superfície específica Externa aos Poros (secundários) (t-plot válido em: 0,75 < P/Po < 0,93);
S _p	Superfície específica de Mesoporos Primários (S _t - S _{ext});
V _t	Volume total de poros (P/Po = 0,98);
V _{ms}	Volume mesoporoso secundário (V _t - V _{mp});
V _{mp}	Volume mesoporoso primário;
(V _{mp} /V _t)·100	Percentual do volume de mesoporos primários;
d _{BJH}	Diâmetro de poros definido pela distribuição BJH.

5.5. Caracterização morfológica

As micrografias de MEV estão dispostas na Figura 12, e revelam a formação de esferas irregulares e grumos sem forma definida em todas as amostras.

A amostra Mn-SiO₂ (0,0 %) mostrou certas pontes de conexão entre partículas em pontos isolados. O que sugere que a escolha das variáveis de síntese (e.g., temperatura, concentração de reagentes ou tempo) não tenha sido apropriada.

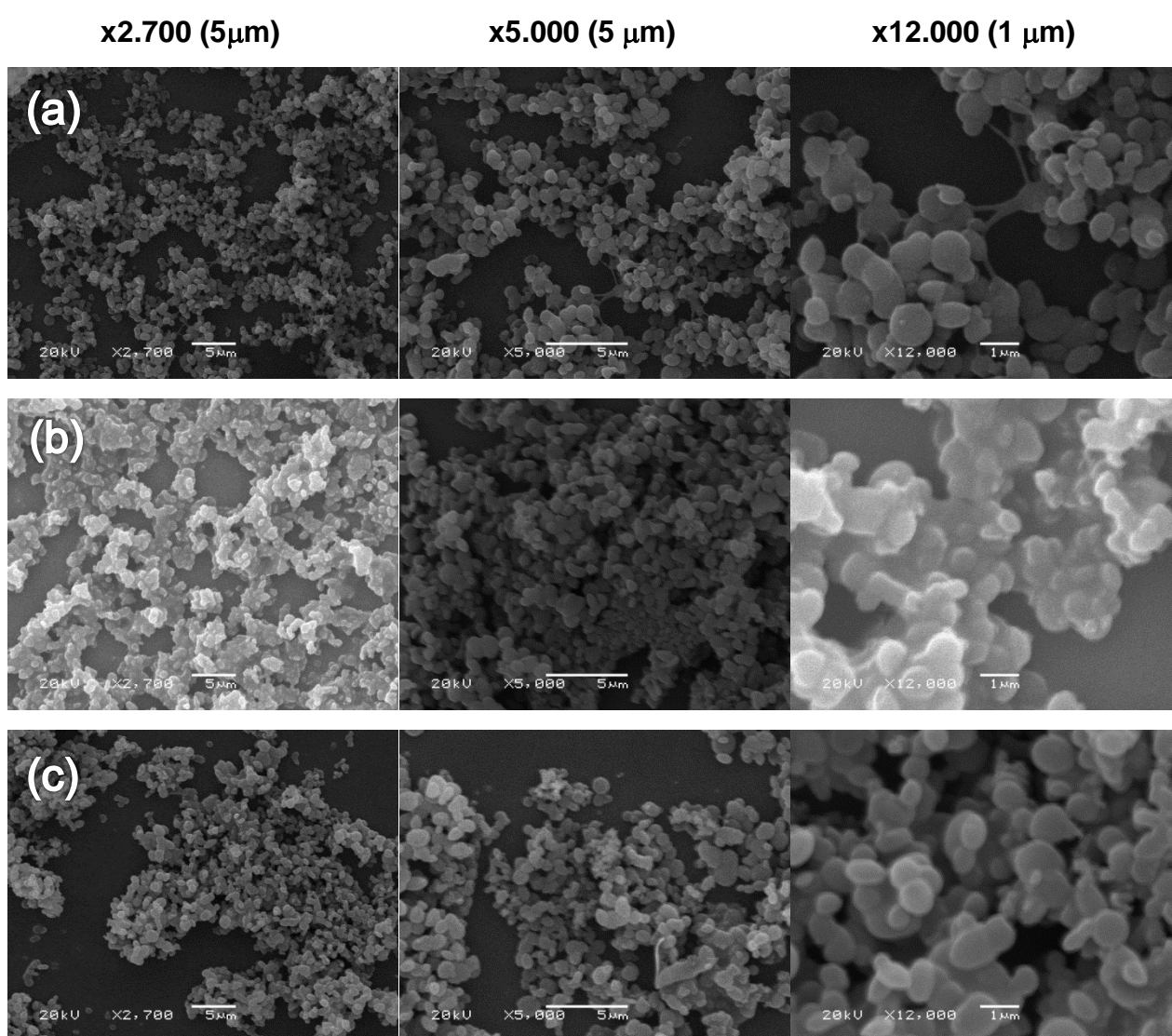


Figura 12. Amostras em ordem crescente de magnificação:

(a) Mn-SiO₂ (0,0 %); **(b)** Mn-SiO₂ (0,3 %); **(c)** Mn-SiO₂ (1,1 %).

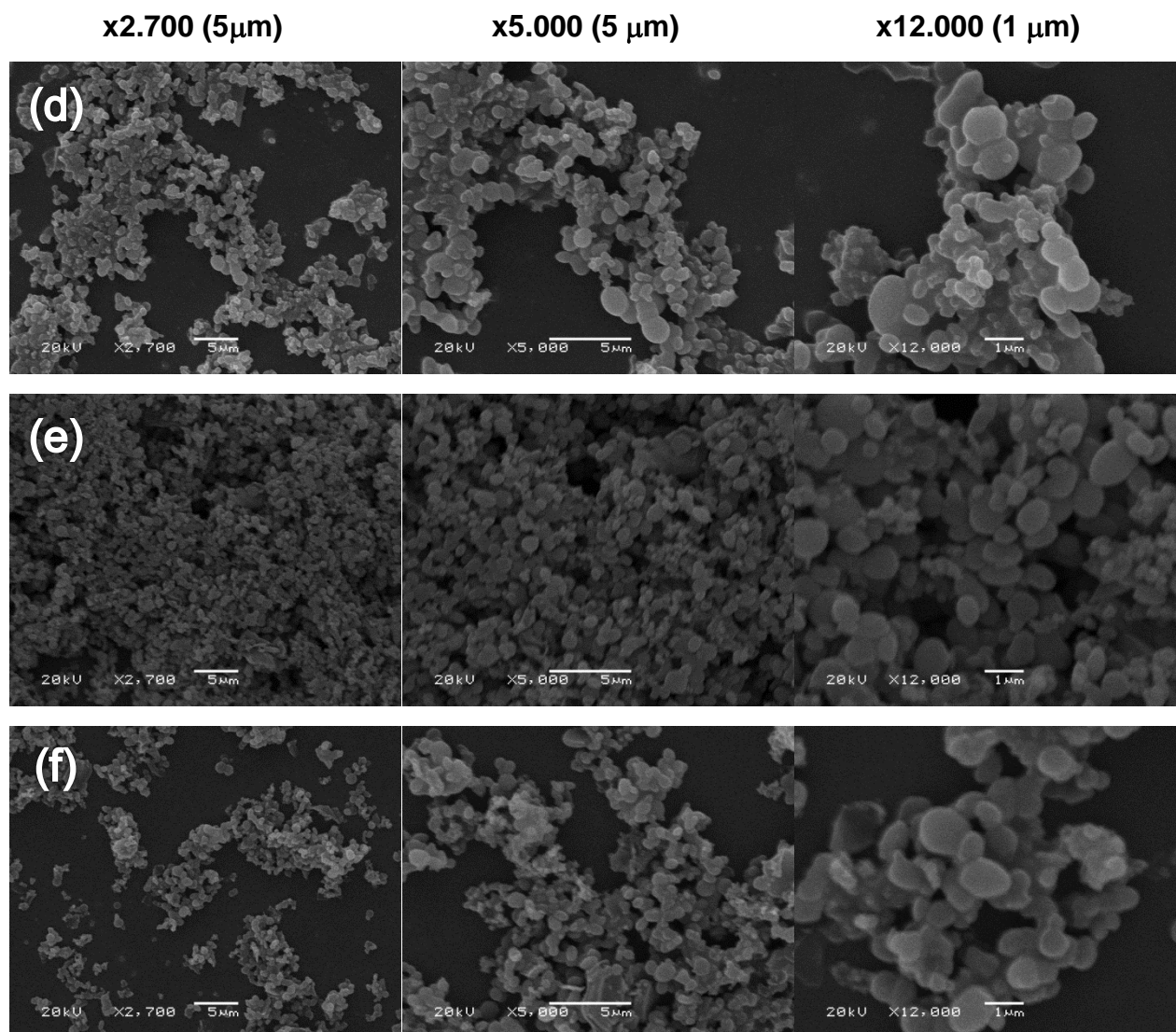


Figura 12 (continuação). Amostras em ordem crescente de magnificação: **(d)** Mn-SiO₂ (2,7 %); **(e)** Mn-SiO₂ (5,0 %); **(f)** Mn-SiO₂ (8,7 %).

Nota-se que a adição de manganês à estrutura tende a contribuir para a formação de grumos e placas de cerca de 5 μm , como pode ser visualizado na Figura 13. Isto pode ser devido à hipótese de coprecipitação de óxidos de manganês no meio reacional básico durante a síntese.³⁶

As micrografias com magnificação de x2.700 (5 μm) mostram que as pseudoesferas formadas são pequenas e ocupam quase toda a área da própria micrografia. A amostra Mn-SiO₂ (8,7 %) é a única que apresenta ilhas isoladas de material bastante irregular, o que pode ser devido à formação de óxidos de manganês coprecipitados. Essa afirmação pode ser confirmada por mapeamento utilizando espectroscopia de fluorescência de raios-X pontuais, em microscópio

eletrônico de varredura, nas regiões que apresentam os fragmentos visualizados na Figura 13.

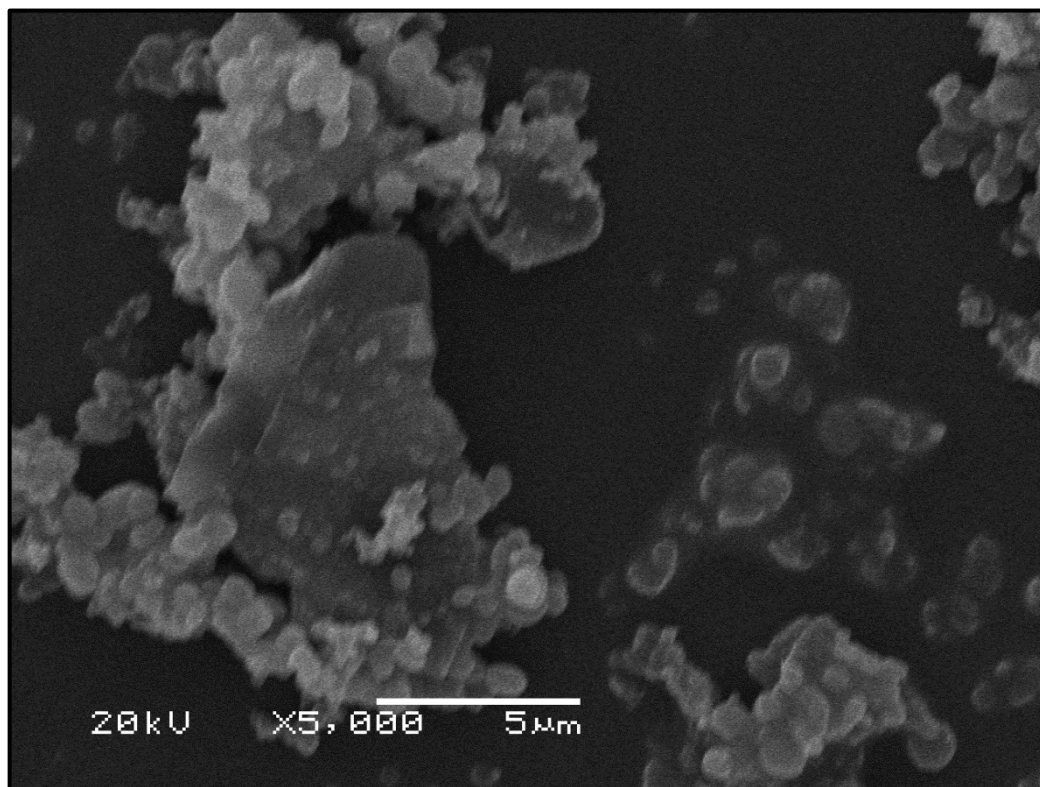


Figura 13. Micrografia da amostra Mn-SiO₂ (8,2 %), ampliada 5.000 vezes.

5.6. Composição química

As medidas por espectroscopia de absorção atômica resultaram nas quantidades de Mn mostradas na Tabela 9.

As medidas confirmam a presença do manganês na estrutura e mostram proporcionalidade entre a quantidade relativa adicionada e a quantidade mensurada de Mn através da técnica de AAS.

Não foi atingido um valor de saturação provavelmente devido à precipitação de óxidos de manganês em meio básico, durante a reação. O aumento significativo do conteúdo de Mn na amostra Mn-SiO₂ (8,2 %), aliado as partículas irregulares encontradas nessa amostra nas micrografias de MEV e o aumento da parcela amorfa demonstrada pelos espectros de SAXS, parecem corroborar com a hipótese de coprecipitação de Mn_xO_y durante a síntese, sem que esta parcela de óxidos tenha, necessariamente, sido imobilizada na sílica sintetizada.

Tabela 9. Teor de Mn das amostras obtido por AAS.

Amostra	Concentração de Mn/Cat	Concentração de Mn/Cat
	(mg/g)	(% m/m)
<i>Mn-SiO₂ (0,0 %)</i>	0,02 ± 0,005	0,002 ± 0,0005
<i>Mn-SiO₂ (0,3 %)</i>	1,36 ± 0,19	0,14 ± 0,02
<i>Mn-SiO₂ (1,1 %)</i>	6,90 ± 0,45	0,69 ± 0,04
<i>Mn-SiO₂ (2,7 %)</i>	11,44 ± 0,97	1,14 ± 0,10
<i>Mn-SiO₂ (5,0 %)</i>	19,43 ± 0,56	1,94 ± 0,06
<i>Mn-SiO₂ (8,2 %)</i>	43,79 ± 4,73	4,38 ± 0,47
<i>MnO₂</i>	286,97 ± 24,97	28,70 ± 2,50

5.7. Redutibilidade e estados médio de oxidação (AOS)

Os perfis de redução termoprogramada (Figura 14) resultam da interação do adsorvato, neste trabalho uma mistura gasosa 5 % H₂/N₂, com os óxidos metálicos existentes na superfície ou interior dos poros do sólido investigado. Portanto, a reação cujos produtos são detectados por um TCD, figura como pertencente à fase heterogênea onde existe a transformação da superfície de um sólido pela ação de um gás sem, contudo, degradar este sólido no meio gasoso.⁵⁰ Então, a redução termoprogramada é um modelo de reação gás-sólido que pode representar de forma fidedigna a ação de um catalisador heterogêneo, respaldado pelo fato de que catalisadores sólidos geralmente participam de reações gasosas, promovendo o encontro eficiente entre as partículas do gás.

Além de uma reação modelo, podendo gerar informações sobre a capacidade catalítica dos sólidos mesoporosos, a redução termoprogramada pode indicar quais são e em que temperatura se tornam ativos os sítios catalíticos dos sólidos.⁵¹ Portanto, H₂-TPR é uma importante ferramenta na investigação das propriedades termoquímicas dos sólidos com potencial para catálise.

Os termogramas apresentados na Figura 14b mostram que as amostras sofrem redução e seu máximo está na faixa de 320 a 430 °C. As amostras Mn-SiO₂ (0,0 %) e Mn-SiO₂ (0,3 %) não mostraram interação com o gás redutor, devidamente pela ausência ou baixa quantidade de Mn nessas amostras. A amostra Mn-SiO₂ (2,7 %) também demonstrou baixa redutibilidade. As demais amostras responderam à redução, cujo consumo de H₂ foi proporcional às quantidades de Mn

nas amostras, respectivamente, Mn-SiO_2 (1,1 %) < Mn-SiO_2 (5,0 %) < Mn-SiO_2 (8,2 %).

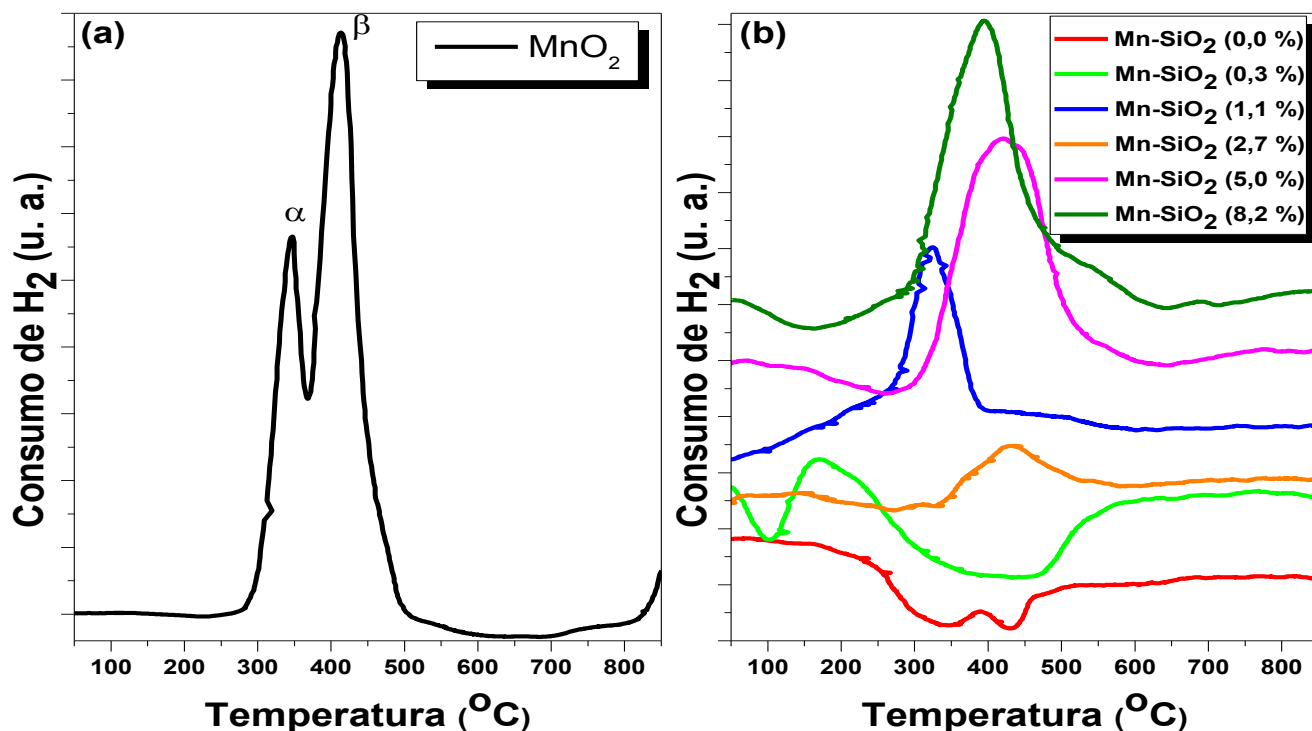
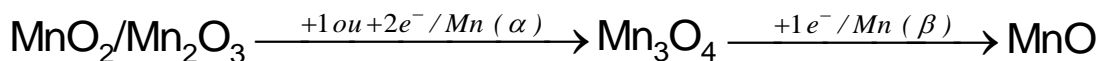


Figura 14. H_2 -TPR do (a) óxido MnO_2 obtido pela calcinação direta de KMnO_4 e das (b) amostras com teor crescente de Mn inoculado a partir de KMnO_4 .

Ao comparar o MnO_2 obtido pela calcinação direta de KMnO_4 (Figura 14a) e as amostras investigadas (Figura 14b), cujo metal foi introduzido através da dissolução de KMnO_4 , verifica-se que o óxido de manganês apresenta dois eventos bem definidos de redução, com consumo de H_2 e temperaturas distintos, que poderiam ser atribuídos a espécies com estado de oxidação +4 (Mn^{4+}) e +3 (Mn^{3+})⁵², como exemplificado no Esquema 13.



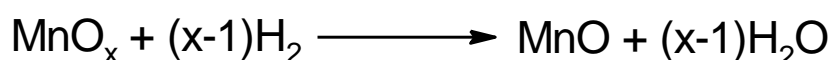
Esquema 13. Provável processo de redução em atmosfera de H_2/N_2 (adaptado da referência 52).

As amostras sob investigação evidenciam apenas um evento significativo de redução. Isso pode sugerir que a síntese propicia a formação de espécies com

menor estado de oxidação (e.g., Mn^{3+} e Mn^{2+}). Por outro lado, como os picos das amostras Mn-SiO_2 (X %) são largos, e em alguns casos assimétricos, 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.

Eventos de redução menos significativos, em torno de 550 e 700 °C para a amostra Mn-SiO_2 (8,2 %), podem estar relacionados com espécies formadas pela interação sílica-Mn; uma vez que, em sistemas suportados, as interações MnO_x -suporte influenciam a natureza das espécies de óxidos de manganês.^{53,54}

A Tabela 10 informa o consumo de hidrogênio e uma estimativa do estado médio de oxidação (AOS) que o manganês possui enquanto disperso na superfície do sólido. Para o cálculo de AOS, assumiu-se que a redução ocorre nas proporções estequiométricas indicadas no Esquema 14.⁵³ Considera-se que o menor número de oxidação do produto da reação seja +2 (Mn^{2+}), pois durante o processo de redução parece não haver energia suficiente para a redução a Mn^0 (metálico).



Esquema 14. Estequiometria utilizada na reação de redução em H_2 -TPR (adaptado da referência 53).

Tabela 10. Consumo de H_2 e estados médios de oxidação (AOS) do Mn.

Amostra	Consumo H_2 (mmol/mg _{cat.})	AOS
<i>Mn-SiO₂</i> (0,0 %)	---	---
<i>Mn-SiO₂</i> (0,3 %)	0,033	4,66
<i>Mn-SiO₂</i> (1,1 %)	0,28	6,41
<i>Mn-SiO₂</i> (2,7 %)	0,12	3,16
<i>Mn-SiO₂</i> (5,0 %)	0,57	5,20
<i>Mn-SiO₂</i> (8,2 %)	0,74	3,87
<i>MnO₂</i>	4,62	3,77

De acordo com a Tabela 10, o consumo de hidrogênio por miligrama do catalisador segue uma ordem ascendente de acordo com a quantidade de

manganês nas amostras. Mostra, também, que a amostra padrão de MnO_2 possui o maior consumo de adsorvato.

Os estados médios de oxidação revelam valores intermediários entre +3 (Mn^{3+}) e +7 (Mn^{7+}), o que corrobora com a hipótese das amostras possuírem estados de oxidação mais parecidos com aqueles existentes no padrão de MnO_2 e que o suporte exerce um efeito de coalescência dos picos observados nos termogramas.

Para que uma espécie diferente daquelas observadas no padrão de MnO_2 fosse identificada, picos deveriam aparecer aquém e além da faixa de 300 a 500 °C nos perfis de redução termoprogramada.^{52,53}

Assim, parece mais evidente que haja coalescência de picos nos perfis das amostras, referentes a espécies identificadas no padrão de MnO_2 , apesar de a temperatura ser distinta, na faixa de 300 a 500 °C, para o padrão de MnO_2 comparado às sílicas. Certamente o suporte tem uma forte influência na forma como se organizam (ou se ligam) essas espécies. Mas a técnica de H_2 -TPR é muito rústica e apenas indica que existe uma influência do suporte, no entanto, não revela sua natureza.

5.8. Decomposição térmica

As análises de DTG (Figura 15) 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 °C, como pode ser verificado na Tabela 11. A perda de massa neste intervalo de temperatura deve-se, possivelmente, a perda de água adsorvida nos poros das amostras. Vetrivel et al.¹¹ relata a perda de água entre 50 e 150 °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 °C. Essa perda deve ser relativa à água adsorvida na superfície do óxido metálico.

Perdas menores de água após o processo de desidratação podem ser observadas para as sílicas até 650 °C, temperatura em que a análise foi encerrada. Essa perda pode ser atribuída 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.

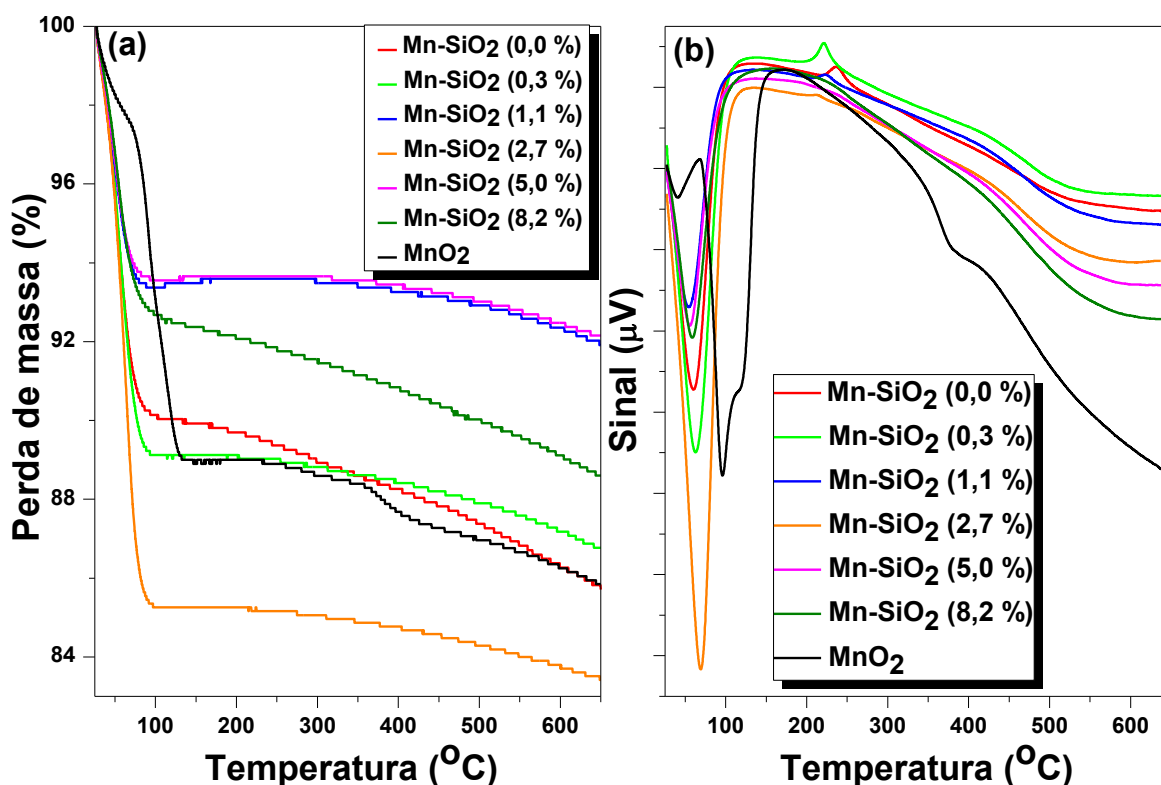


Figura 15. (a) Termograma da perda de massa (TG) e **(b)** curva diferencial do termograma (DTG) das amostras investigadas.

A Tabela 11 também mostra a entalpia de um evento endotérmico observado por DSC. Atribuiu-se este evento a evaporação de água dos poros e da superfície, já que esse é o único evento significativo que ocorre na temperatura de 30 a 150 °C, identificado por DTG.

As entalpias não parecem correlacionar-se com a quantidade adicionada de Mn/SiO₂, entretanto em uma verificação geral, pode-se observar que há uma tendência da energia de vaporização da água diminuir com o incremento na quantidade de Mn/SiO₂. Essa tendência pode estar relacionada à quantidade de

água adsorvida ou à forma e geometria dos poros, que pode ser tal que dificulte a dessorção da água oclusa.

A tendência das entalpias apontadas na Tabela 11 acompanha o acréscimo do diâmetro poroso e o decréscimo do volume total e da superfície específica, mostrados na Tabela 8, item 5.4. Esse fato corrobora com a hipótese de que há poros com geometria afunilada ou microporos nas amostras com menor quantidade de Mn/SiO₂; enquanto que amostras com maiores quantidades de Mn/SiO₂ devem possuir poros mais largos e rasos que adsorvem menos água e facilitam a evaporação dela.

Tabela 11. Resultados termogravimétricos em atmosfera de N₂.

Amostras	Perda de massa (%)		T_{máx.} (°C) *	Entalpia (J·g⁻¹)	T_{vap.} (°C) **
	30-150 °C	Total			
Mn-SiO₂ (0,0 %)	9,00	13,45	60,4	+186,43	151,8
Mn-SiO₂ (0,3 %)	10,30	12,88	62,9	+247,27	156,3
Mn-SiO₂ (1,1 %)	5,86	7,39	54,6	+172,56	158,3
Mn-SiO₂ (2,7 %)	13,82	15,72	69,3	+141,46	178,6
Mn-SiO₂ (5,0 %)	5,69	7,21	55,6	+161,38	161,6
Mn-SiO₂ (8,2 %)	6,58	10,79	58,8	+142,33	164,4
MnO₂	10,21	13,62	96,0	---	---

*T_{máx.}: Temperatura onde ocorre o máximo de perda.

**T_{vap.}: Temperatura onde ocorre a vaporização da água por DSC.

A Figura 16 mostra as curvas de DSC das amostras investigadas.

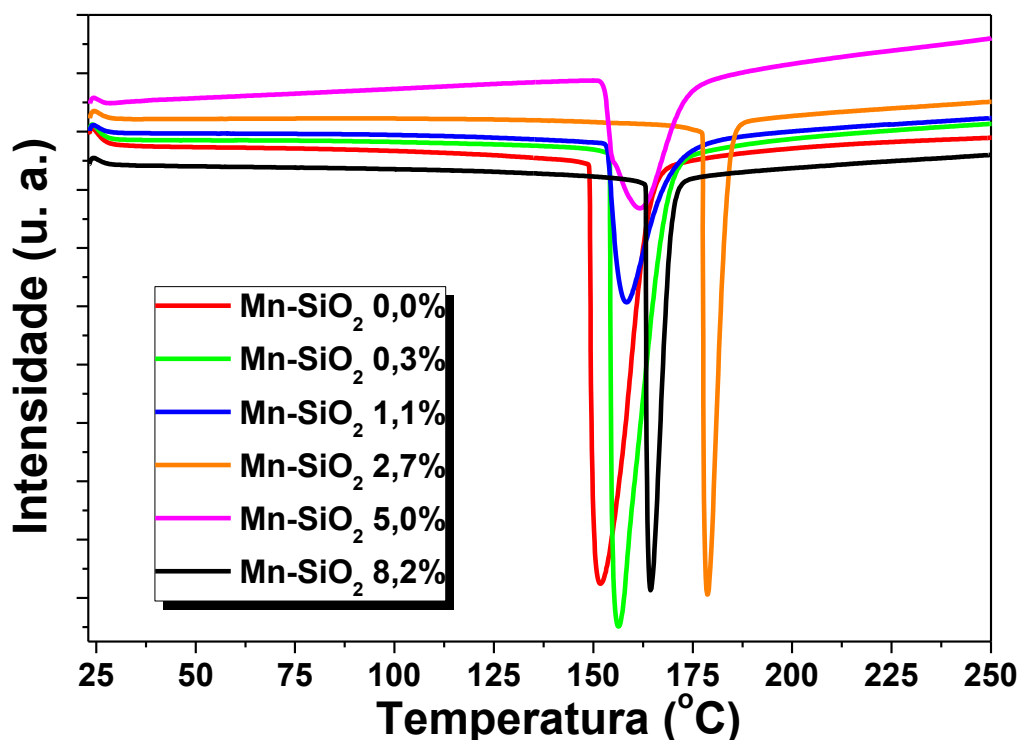


Figura 16. Curvas de DSC das amostras com diferentes teores de Mn/SiO₂.

5.9. Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier por reflectância total atenuada (FT-IR-ATR) (Figura 17) mostram a formação de material silícico e uma estruturação da sílica bastante condensada pela presença de uma banda larga e intensa em 1130-1000 cm⁻¹ e outra, de menor intensidade, situada próxima a 800 cm⁻¹. As bandas podem ser atribuídas, respectivamente, ao estiramento assimétrico $\nu_a(\text{Si-O})$ e simétrico $\nu_s(\text{Si-O})$, referentes aos grupos siloxanos (**Si-O-Si**) da sílica.^{53,54}

Um ombro em torno de 1240 cm⁻¹ também é observado e parece relacionar-se ao estiramento **Si-O-Si**, pela proximidade com a banda larga dos grupos siloxanos e pela sua presença em todas as amostras.

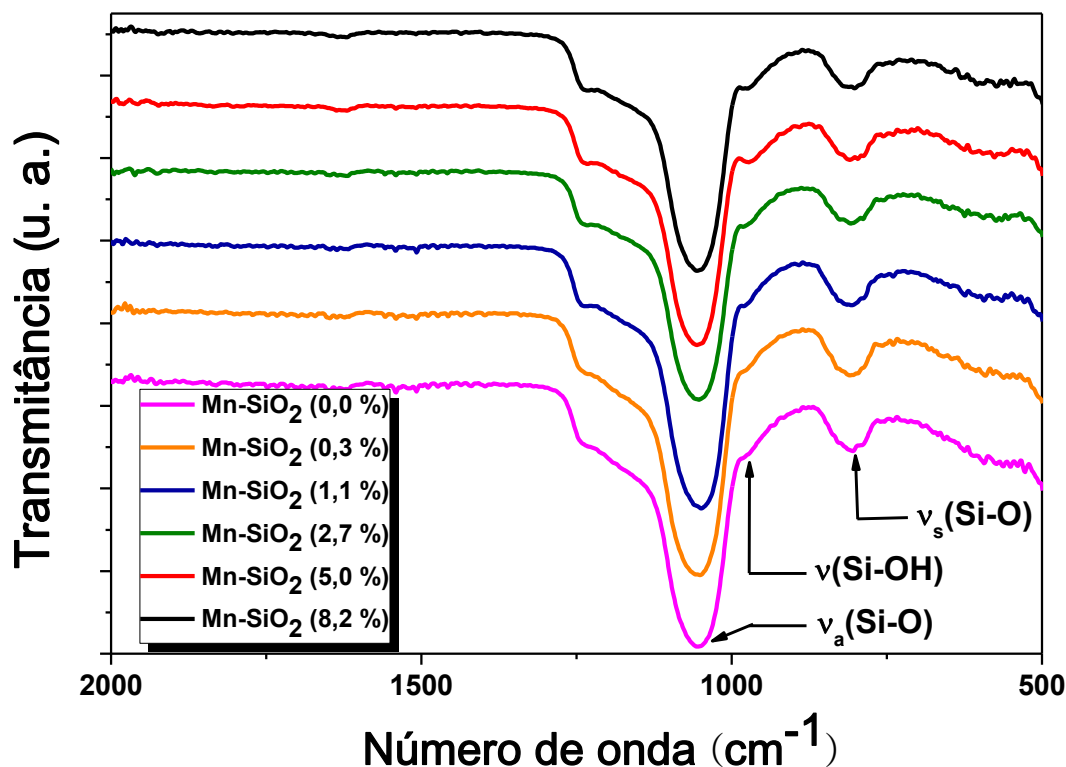


Figura 17. Espectros de FT-IR-ATR das amostras sílicas contendo diferentes teores de manganês.

Na região próxima de 975 cm^{-1} (Figura 17) observa-se um ombro representando estiramentos $\nu(\text{Si-O})$ que podem estar associados a vibrações dos grupos silanóis (Si-OH) presentes na sílica.⁵⁴ Entretanto, percebe-se um pequeno aumento na intensidade dessa banda com o aumento da quantidade de Mn/SiO_2 adicionado a sílica. O aumento na intensidade da banda em torno de 975 cm^{-1} é frequentemente atribuído a estiramentos Si-O-Me , em que **Me** representa o metal imobilizado.^{53,54} O fato é um indício de alguma incorporação de Mn na rede de sílica⁵⁴, assim como pode representar uma influência do metal na etapa de condensação da sílica durante a síntese sol-gel. Nesse caso, o metal dificulta a condensação da sílica.

6. CONCLUSÃO

A síntese foi eficiente, tendo-se obtido pelo menos 80% de rendimento em cada amostra com diferentes teores de Mn/SiO₂. Houve grande condensação da sílica e evidência de alguma imobilização de Mn na sílica observado por ATR-FTIRS. Os espectros na região do infravermelho não mostraram bandas referentes a óxidos de manganês que devem estar sobrepostos a bandas características da sílica.

Os difratogramas de baixo ângulo mostram que as amostras possuem baixa cristalinidade e apenas a amostra Mn-SiO₂ (2,7%) pôde ser submetida à indexação dos picos mostrados por DRX, que indicou geometria hexagonal semelhante à MCM-41.

Os resultados de SAXS corroboram com as análises de DRX e confirmam a geometria hexagonal a curto alcance na estrutura, em todas as amostras de MCM-41, inclusive a Mn-SiO₂ (0,0 %). Os resultados de espalhamento de raios-X a baixos ângulos revela, também, que a parcela de material amorfo aumenta com o incremento de Mn/SiO₂.

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 espécies de Mn nos suportes e os AOS indicam que estas espécies são Mn³⁺, Mn⁴⁺ ou superiores.

Um aumento na quantidade de Mn/SiO₂ leva a um decréscimo na superfície específica. O comportamento oposto é observado para o diâmetro de poros: ele aumenta com o incremento de Mn no suporte de sílica. Todas as amostras do suporte de sílica foram classificadas como mesoporosa, de acordo com as definições da IUPAC. O percentual de volume de mesoporos primários da amostra Mn-SiO₂ (8,2 %) é significativamente menor que as demais amostras. O que pode

indicar que esta amostra possui um elevado número de mesoporos imperfeitos ou macroporos na sua superfície. Os mesoporos defeituosos e macroporos podem ter sido criados durante eventos de coprecipitação de Mn_xO_y . As isotermas de fisissorção de N_2 mostram perfis inconclusivos entre: *tipo IV*, referentes a sólidos mesoporosos, e *tipo II*, referentes a sólidos não-porosos ou macroporosos.

A imobilização de manganês nas amostras foi realizada de forma satisfatória, uma vez que os resultados de AAS apontaram a presença do metal nas amostras. O metal pode conferir às amostras propriedades catalíticas para reações de oxidação conforme observado pelo H_2 -TPR.

A quantidade de metal imobilizado não estabeleceu um limite, sendo ascendente conforme a quantidade relativa de Mn/SiO_2 incorporada durante a síntese, o que pode indicar que a precipitação de óxidos de manganês ocorre e como não são solúveis em água, não são eliminados durante a lavagem, levando a um acréscimo de material amorfo na amostra $Mn-SiO_2$ (8,2 %).

A hipótese de coprecipitação de Mn_xO_y em meio básico durante a síntese, parece ser corroborada pelo aumento do teor de Mn (% m/m) confirmado pela AAS, pelo aumento da parcela amorfa nos espectros de SAXS, pelo acréscimo do diâmetro de poros e redução da superfície específica e volume de poros das amostras. Esta coprecipitação de óxidos amorfos pode gerar dados randômicos nas diversas análises realizadas, ocasionados pela aleatoriedade desse parâmetro, sendo imprevisível a real quantidade mássica de óxido de manganês precipitada sobre a sílica.

As propriedades descritas para os sólidos, bem como sua morfologia e os parâmetros físico-químicos extraídos de medidas diversas, revelam um painel de características dos sólidos quando diferentes percentuais relativos de Mn/SiO_2 são imobilizados na sílica mesoporosa. Os ensaios realizados visam contribuir para o entendimento da estabilidade, morfologia e cinética de catalisadores heterogêneos, especialmente aqueles pertencentes à família M41S.

7. TRABALHOS FUTUROS

Para complementar os resultados, sugere-se como trabalhos futuros:

- I. Medidas de Espectroscopia Raman dos sólidos mesoporosos, verificando mudanças na natureza das espécies que absorvem radiação eletromagnética na região abrangida pelas técnicas após a inclusão de metal à sílica.
- II. Para confirmar os estados de oxidação e comprimentos de ligação do Mn no suporte, realizar ensaios de Espectroscopia fotoeletrônica na região de raios-X (XPS) e técnicas de fotoabsorção, tais como: Absorção de raios-X estendida acima das bordas de absorção dos átomos da estrutura (EXAFS) e Absorção de raios-X próximos da borda de absorção dos átomos da estrutura (XANES).
- III. Realizar análises por Ressonância magnética nuclear (RMN) de ^{29}Si das amostras silícicas.
- IV. Realizar as medidas de Energia de ativação (E_a) com as diversas proporções relativas de Mn/SiO₂ e correlacionar estes dados com os AOS.
- V. Testar a atividade catalítica dos sólidos mediante reações na presença de CH₄, o que pode ser realizado utilizando a estrutura do aparelho de quimissorção empregado neste trabalho.
- VI. Executar ensaios de leito catalítico em fase gasosa ou em meio líquido, que possam corroborar com a investigação das propriedades executada neste trabalho e comprovar a atividade catalítica dos sólidos, como oxidante, em diferentes reações.

8. ANEXOS

A seguir, apresentam-se procedimentos realizados com equipamentos e uma breve descrição do princípio de algumas técnicas instrumentais utilizadas para caracterizar e obter propriedades dos sólidos em estudo.

Anexo 8.1. Difração de raios-X (DRX)

As altas frequências (ν) dos raios-X atribuem-lhe pequenos comprimentos de onda (λ), que são da ordem de 0,1 nm. Esta conclusão advém da relação de Plank, onde $E=h\nu$ e $\nu=c/\lambda$, sendo E a alta energia dos raios-X e c a velocidade da luz.⁵⁵

Portanto, os comprimentos de onda são da mesma ordem de grandeza das distâncias interplanares dos materiais cristalinos, o que faz com que o material funcione como uma rede de difração para os raios incidentes. A lei de Bragg pode ser concebida compreendendo a representação da Figura 18.

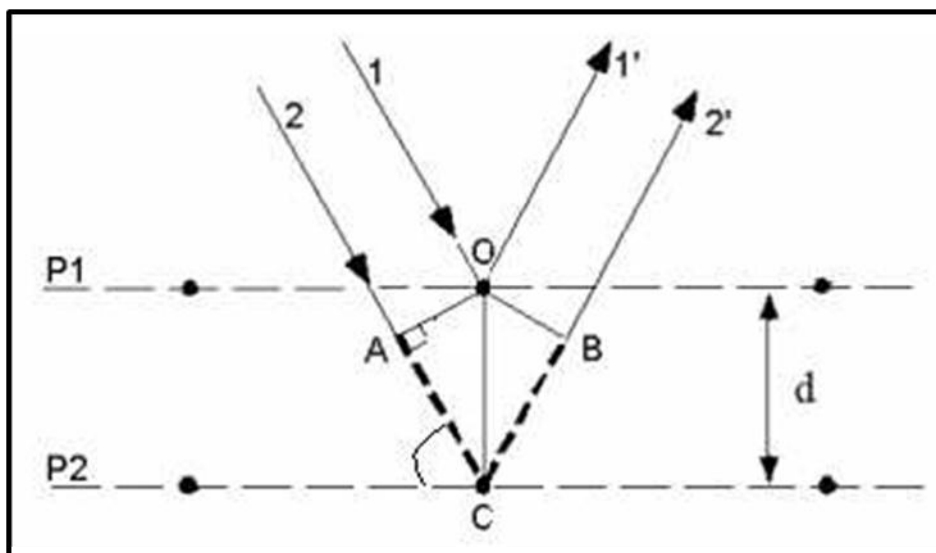


Figura 18. Esquema de difração em um material monocristalino (adaptada da referência 55).

Através da Figura 18, percebe-se que os raios incidentes 1 e 2 emergem do material refletidos pelos dois planos, numa distância interplanar d do material, que tem dois planos paralelos $P1$ e $P2$. Logo, os ângulos AOC e BOC são iguais ($AOC = BOC = \theta$) e $AC=BC$. Então, para que haja interferência construtiva dos raios

refletidos, $AC+BC=2OC$ precisa ser um múltiplo inteiro do comprimento de onda (Equação 3).⁵⁵

Equação 3.

$$2OC = n\lambda$$

A constante n é um número inteiro. Além disso, pela definição trigonométrica do seno tem-se que (Equação 4):

Equação 4.

$$\frac{AC}{d} = \text{sen}(\theta)$$

Portanto, igualando a Equação 3 e a Equação 4:

Equação 5.

$$n\lambda = 2d.\text{sen}(\theta)$$

A Equação 5 é a referida lei de Bragg e permite o cálculo das distâncias interplanares do material através dos valores do ângulo de espalhamento, do comprimento de onda e da ordem do máximo de intensidade observado.

Assim, intuitivamente pode-se deduzir que para materiais cristalinos, os padrões de DRX apresentarão linhas estreitas ($\Delta\theta \sim 1^\circ$) e bastante intensas, dependendo exclusivamente da cristalinidade da amostra, uma vez que os materiais cristalinos possuem distâncias interplanares muito bem definidas devido às propriedades de simetria. Por outro lado, os materiais amorfos, por não apresentarem ordenamento atômico de longo alcance, ou seja, possuem uma distribuição de distâncias interplanares bastante larga, devem apresentar padrões de DRX com linhas extremamente largas ($\Delta\theta \sim 20^\circ$) e pouco intensas.⁵⁶

Anexo 8.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O princípio de funcionamento que rege um microscópio eletrônico de varredura consiste na utilização de um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a

superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente. Por um sistema de bobinas de deflexão, o feixe pode ser guiado de modo a varrer a superfície da amostra segundo uma malha retangular. O sinal de imagem resulta da interação do feixe incidente com a superfície da amostra, este sinal recolhido pelo detector é utilizado para modular o brilho do monitor, permitindo a observação da imagem.⁵⁷

A maioria dos instrumentos usa como fonte de elétrons um filamento de tungstênio (W) aquecido, operando numa faixa de tensões de aceleração de 1 a 50 kV. O feixe é acelerado pela alta tensão criada entre o filamento e o ânodo. Ele é, em seguida, focalizado sobre a amostra por uma série de três lentes eletromagnéticas com um *spot* menor que 4 nm. O feixe interage com a amostra produzindo elétrons e fótons que podem ser coletados por detectores adequados e convertidos em um sinal de vídeo (Figura 19).

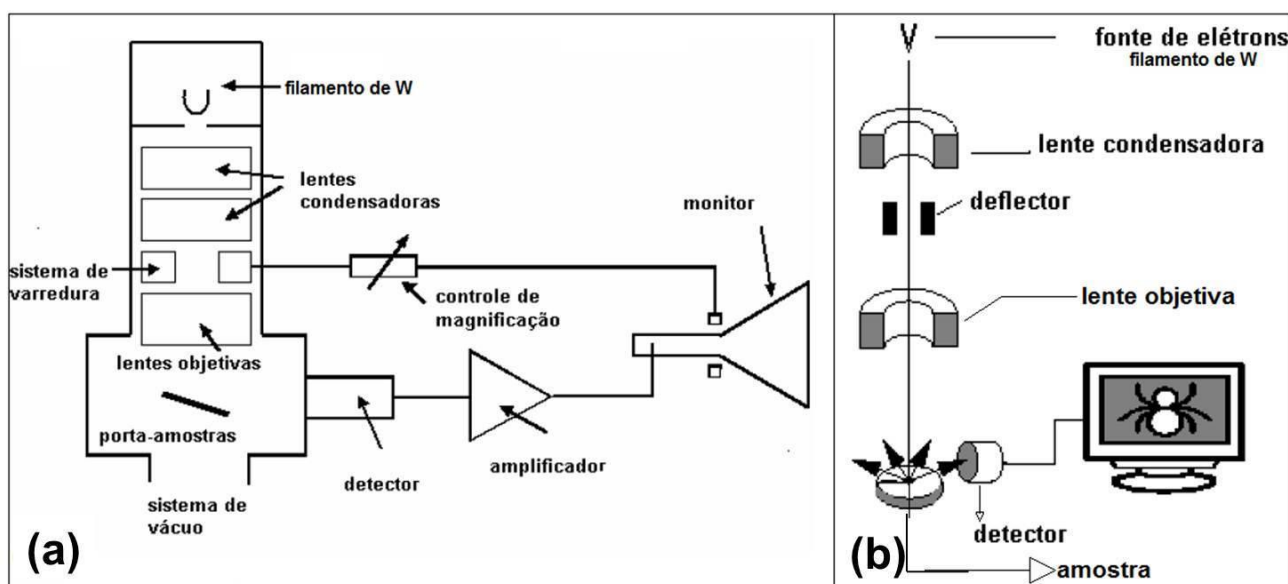
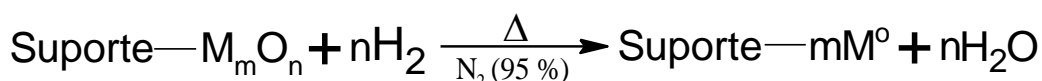


Figura 19. (a) Diagrama esquemático de um microscópio eletrônico de varredura. **(b)** Detalhe da incidência de elétrons sobre a amostra (adaptada da referência 57).

Anexo 8.3. Redução termoprogramada (H_2 -TPR)

Os ensaios de redução termoprogramada, do inglês *temperature-programed reducing*, são de importância fundamental na caracterização do fenômeno de

quimissorção que ocorre com os elementos de transição, pois estes possuem orbitais *d* disponíveis para que haja uma interação em sua superfície com energia semelhante à energia da ligação covalente. Os metais desse bloco, frequentemente, estão envolvidos em processos catalíticos. A redução de materiais que suportam elementos de transição dá importantes parâmetros para determinações cinéticas da reação, como a energia de ativação (E_a). De forma geral, a reação investigada pode ser representada conforme o Esquema 15.⁵⁰



Esquema 15. Equação genérica referente ao processo de redução com H_2 (adaptado da referência 50).

Onde “m” é a o número de átomos metálicos no óxido e “n” é o número de átomos de oxigênio no óxido.

A mistura redutora, introduzida sobre a amostra, é constituída de 95 % de gás inerte (N_2) e 5 % de gás hidrogênio (H_2), o que permite um controle sobre a fração ponderal de gás ativo que age sobre a amostra, reduzindo-a.⁵⁰

Medidas de TPR são efetuadas em um aparato munido de um detector de condutividade térmica (TCD), sensível o suficiente para detectar qualquer desprendimento anômalo de gás da amostra (no caso da redução, geralmente vapor de água). A área sob a curva gerada pelo sinal elétrico é proporcional ao consumo de hidrogênio pela amostra, no caso de atmosfera redutora. A amostra é mantida no interior de um forno microprocessado, cuja temperatura pode ser variada desde a temperatura ambiente a 1200 °C.

A análise se processa, então, quando a taxa de aquecimento do forno é variada linearmente, com a amostra já no interior do tubo de quartzo e do próprio forno. O fluxo do gás redutor é mantido contínuo sobre a amostra, sendo o consumo de H_2 detectado pelo TCD, cujo sinal acompanha-se através de um registrador (computador).

Um diagrama esquemático desse aparato experimental é mostrado na Figura 20, o qual mostra o seletor de gases utilizado tanto para TPR como para a introdução de outros gases em medidas de adsorção sobre a amostra sólida. As amostras são acondicionadas num tubo de quartzo em “U”, que é introduzido no

forno microprocessado na estação de análise; e a vazão do gás é controlada através de uma coluna graduada disposta na parte frontal do equipamento, junto aos controles de atenuação, corrente elétrica e zero do TCD.^{50,58}

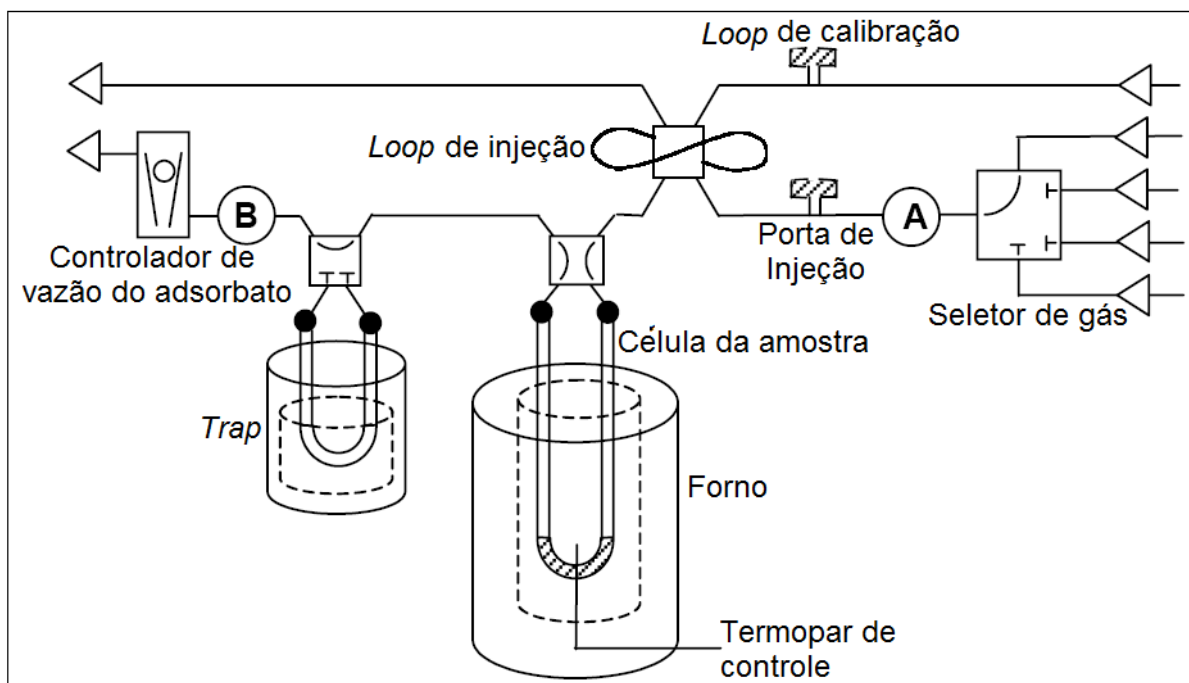


Figura 20. Diagrama esquemático de um equipamento de quimissorção (adaptada da referência 57).

Assim, obtém-se um resultado para TPR que constitui uma curva do sinal do detector *versus* a temperatura da amostra.

A calibração do equipamento utilizado, ChemBET 3000, foi realizada com injeções sucessivas e ascendentes de N_2 puro em uma mistura de 5 mol-% H_2/N_2 . Este procedimento gera diluições na mistura que simulam o consumo de hidrogênio e gera o gráfico da Figura 21a. Para converter o volume injetado em consumo de H_2 , utilizou-se a Equação 6, que leva em consideração o volume ocupado por 1 mol de gás ideal (22,4 L) e a fração molar do H_2 na mistura (5 %).

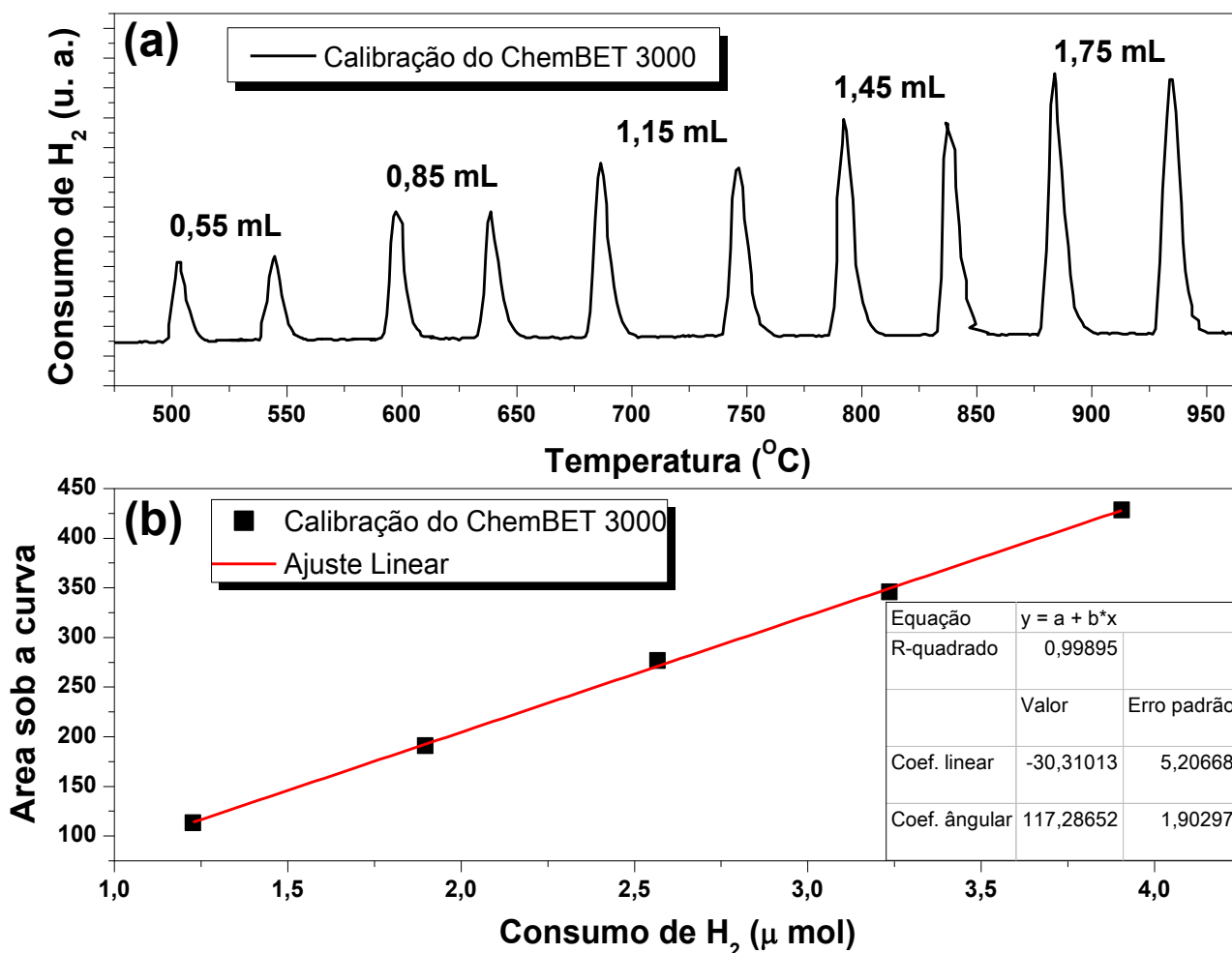


Figura 21. Calibração do equipamento de H_2 -TPR: (a) curva de diluição da mistura 5 mol-% H_2/N_2 e (b) curva de calibração para determinação do consumo de H_2 a partir da área sob as curvas de H_2 -TPR.

Equação 6.

$$\text{Consumo de } H_2 (\mu mol) = 5 - \left(\frac{500}{100 + \left(\frac{\text{Volume injetado (mL)}}{22400} \right)} \right)$$

O cálculo dos AOS foi realizado a partir da estequiometria da reação exposta no Esquema 14, do consumo determinado a partir da curva da Figura 21b e da inserção desse valor na Equação 7.

Equação 7.

$$AOS = \left(\frac{109,876 \cdot \text{Consumo de } H_2 (\mu\text{mol})}{\text{Concentração de Mn (mg/g)} \cdot \text{massa de amostra para } H_2 - \text{TPR (mg)}} \right) + 2$$

Anexo 8.4. Espalhamento de raios-X a baixos ângulos (SAXS)

A técnica de espalhamento de raios-X a baixos ângulos é designada ao estudo de características estruturais. O processo de espalhamento é caracterizado por uma lei de reciprocidade, a qual dará a relação inversa entre o tamanho da partícula ou agregado cristalino e o ângulo de espalhamento.⁵⁹

Para investigações de SAXS é comumente utilizada a radiação síncrotron, a qual possui alta intensidade, boa colimação do feixe, fonte branca e a radiação emitida em pulsos de alguns décimos de nanosegundo, com uma frequência de repetição de um megahertz.⁵⁹

Um exemplo de geometria para câmera de colimação pontual é mostrada na Figura 22, ilustrando como é realizado um experimento de SAXS. A resolução angular é dada pelo diâmetro (A) do feixe colimado para o plano de detecção. O menor ângulo de observação é determinado pelo diâmetro (B) da sombra produzida pela abertura de proteção imediatamente frontal a amostra. Os parâmetros u, v e D podem ser modificados para aperfeiçoar a intensidade em cada caso.⁵⁹

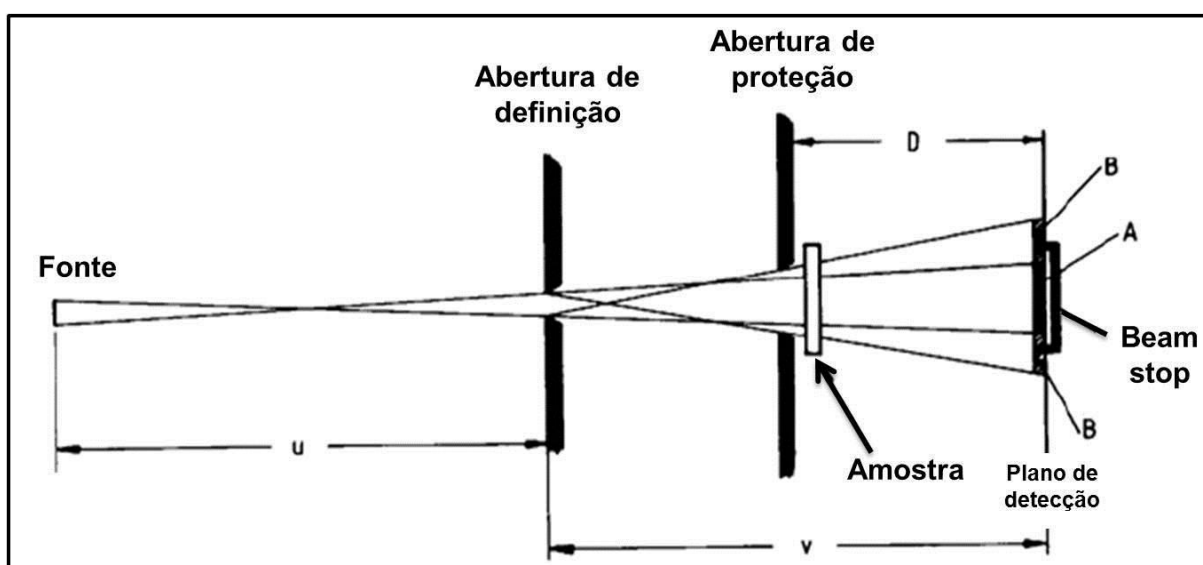


Figura 22. Diagrama mostrando a geometria de uma forma de análise de SAXS (adaptada da referência 59).

Anexo 8.5. Espectroscopia de absorção atômica (AAS)

Em espectroscopia de absorção atômica, a amostra é digerida em meio ácido e inserida na chama em atmosfera oxidante (e.g., ar/acetileno). A absorção do elemento é mensurada, subsequentemente a sua atomização na chama.

A técnica baseia-se no princípio de que átomos livres, no estado gasoso, gerados em um atomizador (*i.e.*, na chama) são capazes de absorver radiação de frequência específica, emitida por uma fonte espectral. A quantificação obedece aos princípios da lei de Beer, que relaciona empiricamente a absorção com as propriedades do elemento atravessado pelo feixe proveniente da fonte emissora (Equação 8).⁶⁰

Equação 8.

$$A = \alpha lc \rightarrow \frac{I_1}{I_o} = e^{-\alpha lc} \Rightarrow A = -\log \frac{I_1}{I_o}$$

Onde A é a absorvância, I_o é a intensidade da emissão, I_1 é a intensidade da transmissão, c é a concentração do material absorvente, l é o percurso ótico e α é a absortividade molar do elemento.⁶⁰

Nos instrumentos convencionais, uma fonte de radiação específica para cada elemento (fonte de linha) é utilizada, o que implica que apenas as linhas do próprio elemento são emitidas pela fonte. A Figura 23 mostra um diagrama esquemático adaptado, o qual mostra a disposição dos componentes em um espectrômetro de absorção atômica. Têm-se, no esquema: (1) lâmpada de emissão; (2) espelhos elipsoidais focalizadores; (3) atomizador; (4) fenda de entrada; (5) espelhos parabólicos; (6) prisma; (7) fenda intermediária ajustável; (8) rede Echelle e (9) detector do tipo dispositivo de carga acoplada (CCD) ou fotomultiplicadora.⁶⁰

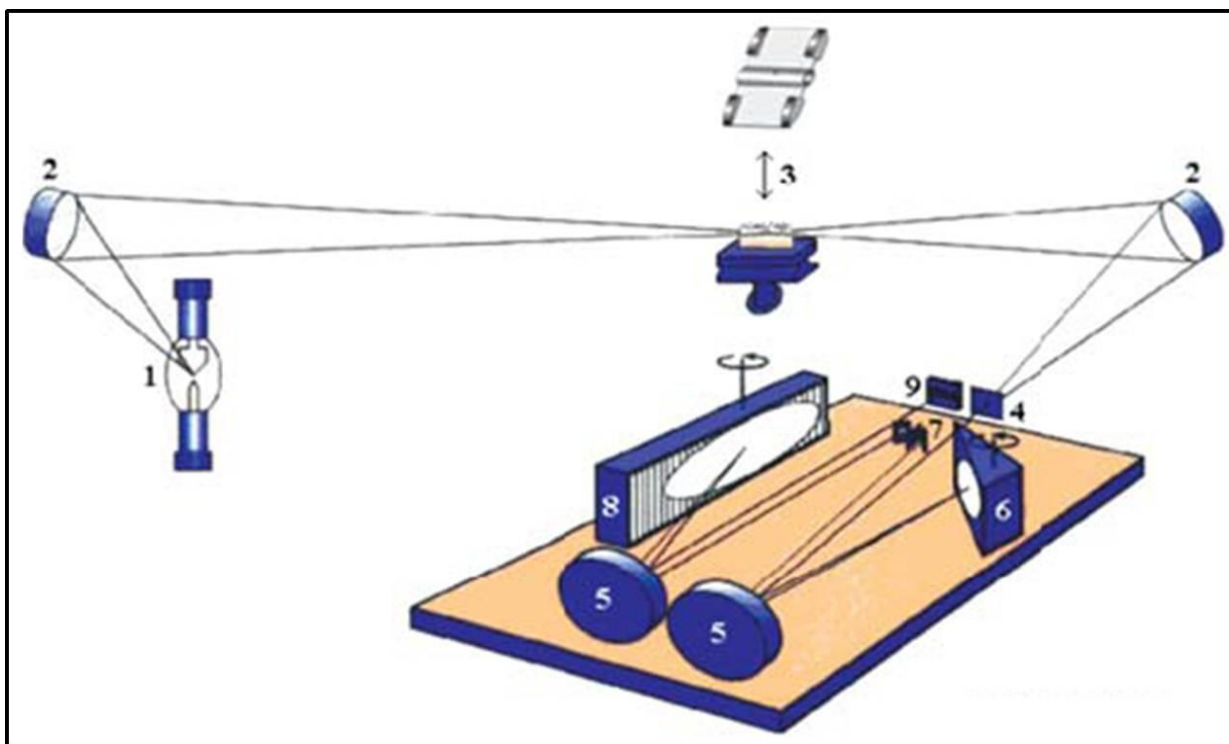


Figura 23. Diagrama esquemático adaptado, mostrando a disposição dos componentes de um espectrômetro de absorção atômica (adaptada da referência 60).

Anexo 8.6. Modelos envolvidos na fisissorção de N_2

As isotermas de fisissorção de N_2 são classificadas, de acordo com a IUPAC, em seis tipos específicos, que podem ser visualizados na Figura 24a.⁴⁸ As isotermas reversíveis do *tipo I* mostram formação de uma monocamada e são representativas de sólidos microporosos com pequena superfície externa (e.g., carvões ativados, peneiras moleculares zeolíticas e certos óxidos porosos).⁴⁸

As isotermas reversíveis do *tipo II* são normalmente atribuídas a adsorventes não-porosos ou macroporosos. O ponto B (Figura 24a) frequentemente é atribuído a completa formação da monocamada do adsorvato e início da adsorção em multicamada.⁴⁸

As isotermas reversíveis do *tipo III* não são comuns e representam interações de sistemas como N_2 em polietileno. Nesses casos, as interações entre as moléculas do adsorvato são mais significativas que as interações entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente.⁴⁸

As isotermas do *tipo IV* são caracterizadas pela histerese, a qual é associada à condensação capilar que ocorre em mesoporos. A parte inicial dessa isoterma é atribuída a processos de adsorção de monocamada, seguido pela formação de multicamadas, como ocorre na isoterma do *tipo II* (ponto B, Figura 24a).⁴⁸

As isotermas do *tipo V* são incomuns, entretanto são obtidas com certos materiais porosos e apresentam histerese. As isotermas do *tipo V* estão relacionadas com sistemas onde a interação adsorvente-adsorvato é fraca, como ocorre para sistemas que demonstram isotermas do *tipo III*.⁴⁸

As isotermas do *tipo VI* representam, a cada degrau, a capacidade de adsorção de uma camada do adsorvato (monocamada) das multicamadas que são adsorvidas sobre uma superfície não-porosa uniforme (e.g., argônio ou criptônio sobre negro de fumo grafitizado à temperatura do N₂ líquido). A altura de cada degrau depende do sistema e da temperatura.⁴⁸

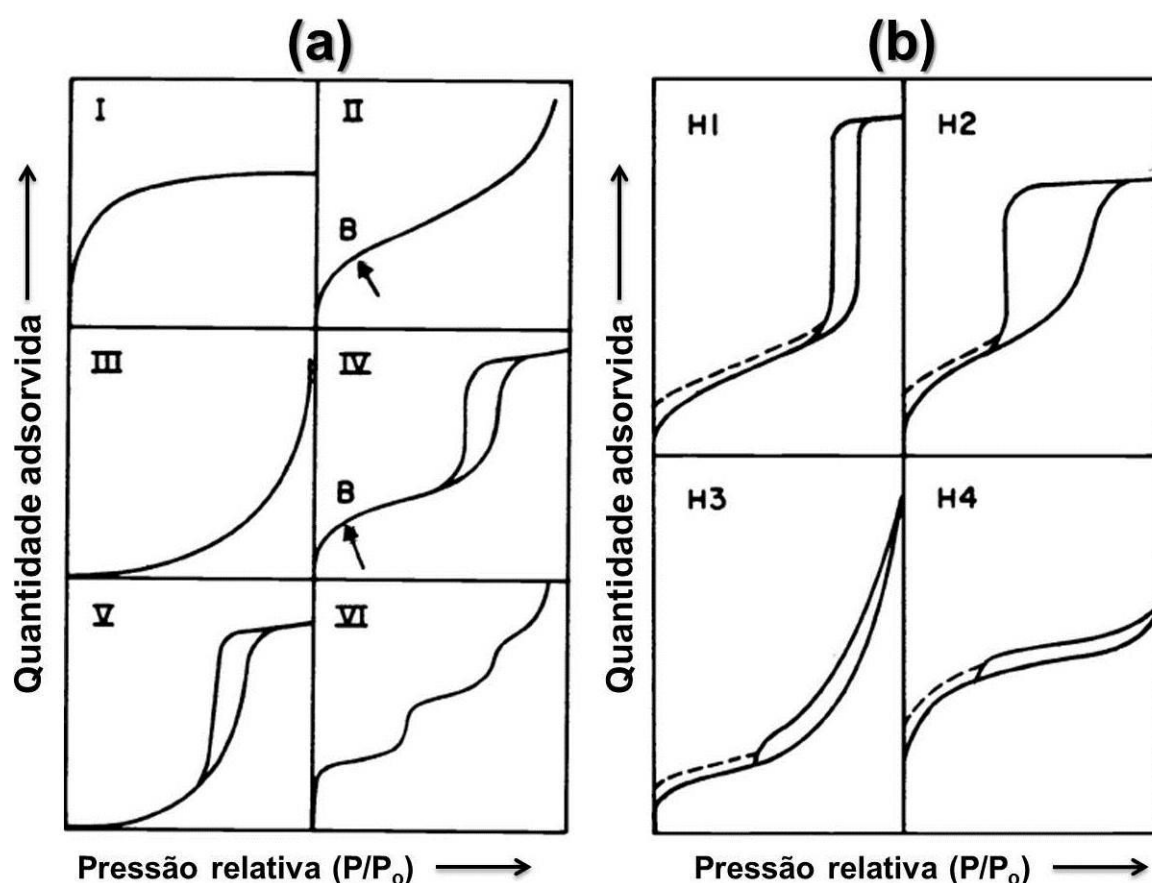


Figura 24. (a) Tipos de isotermas de fisissorção de N₂ e **(b)** tipos de histereses nas isotermas de fisissorção de N₂ (adaptado da referência 48).

As histereses que aparecem nas isotermas de fisissorção de N_2 (Figura 24b) são atribuídas à condensação capilar em estruturas mesoporosas. A histerese *tipo H1* é frequentemente associada com materiais porosos que consistem em aglomerados, definidos pela IUPAC como um conjunto de partículas rigidamente unidas. A histerese *tipo H1* pode revelar, também, esferas compactas e uniformes em matrizes com estreita distribuição de tamanho de poros (distribuição homogênea).⁴⁸

A histerese *tipo H2* é de difícil interpretação e, simplificada, é atribuída a uma diferença no mecanismo de condensação e evaporação do adsorvato, que ocorre em poros de boca estreita e corpos largos (*i.e.*, poros com forma de um tinteiro). Materiais como géis de óxidos inorgânicos e vidros porosos tendem a apresentar histerese do *tipo H2*.⁴⁸

A histerese *tipo H3* é observada para agregados, definidos pela IUPAC como um conjunto de partículas fracamente unidas. As partículas, no caso da histerese *tipo H3*, tem forma de placas que, vinculadas umas as outras, dão origem a fendas em forma de poros.⁴⁸

A histerese *tipo H4* é associada com poros em forma de estreitas fendas. No entanto, há indício de microporosidade quando a histerese *tipo H4* ocorre em uma isoterma identificada como sendo do *tipo I*.⁴⁸

Em vários sistemas, especialmente aqueles que contêm microporos, pode ocorrer uma **histerese de baixa pressão**, que se estende até as mais baixas pressões relativas observáveis, como indicam as linhas pontilhadas na Figura 24b. O fenômeno ocorre quando moléculas do adsorvato ficam presas em uma dilatação de poros de estrutura não-rígida ou quando a adsorção irreversível de moléculas ocorre em poros de largura idêntica a largura da molécula de adsorvato ou, em alguns casos, quando ocorre uma interação química irreversível do adsorvato na superfície ou nos poros do adsorvente.⁴⁸

Os modelos matemáticos que calculam a superfície específica (BET) e distribuição de poros (BJH) são embasados na isoterma de Langmuir. O modelo BET baseia-se numa reta que utiliza pontos da isoterma num intervalo de validade de $0,07 < P/P_0 < 0,31$. O modelo define uma reta e está expresso na Equação 9.⁵⁰

Equação 9.

$$\frac{1}{W[P/P_o - 1]} = \frac{C-1}{W_m C} \left(\frac{P}{P_o} \right) + \frac{1}{W_m C}$$

Onde W é a quantidade de gás adsorvida a uma determinada pressão, W_m é a massa adsorvida para formação da monocamada de N_2 sobre o sólido, P/P_o é a pressão relativa e C é uma constante cuja magnitude dita a forma da isoterma.⁵⁰

Comparativamente a uma equação de reta onde $y = a \cdot x + b$, é possível definir o sistema explicitado na Equação 10:

Equação 10.

$$\begin{cases} a = \frac{C-1}{W_m C} \\ b = \frac{1}{W_m C} \end{cases} \xrightarrow{\text{Resolvendo o sistema}} \begin{cases} W_m = \frac{1}{b+a} \\ C = \frac{a}{b} + 1 \end{cases}$$

Onde a é o coeficiente angular e b o coeficiente linear da reta.⁵⁰

Entrando com o valor de W_m na Equação 11, calcula-se a área superficial da amostra:⁵⁰

Equação 11.

$$S_t = \frac{W_m \bar{N} A_x}{\bar{M}}$$

Onde S_t é a área superficial, \bar{M} é a massa molar do adsorvato (N_2), \bar{N} é o número de Avogadro e A_x é a seção transversal da molécula de N_2 .⁵⁰

Dividindo-se S_t pela massa da amostra adicionada ao porta-amostras, obtém-se a **superfície específica** da amostra. A partir dessa definição, é calculado o volume de poros e a distribuição do diâmetro de poros com o método de BJH, cujos dados de partida são obtidos diretamente da isoterma de fisissorção.^{50,58}

O método *t*-plot utiliza a segunda faixa linear da isoterma de fisissorção, é válido no intervalo $0,75 < P/P_o < 0,93$ e é calculado utilizando a equação de Boer (Equação 12):⁵⁷

Equação 12.

$$t(\text{\AA}) = \left[\frac{13,99}{\log\left(\frac{P}{P_o}\right) + 0,034} \right]^{\frac{1}{2}}$$

Onde, *t* é a espessura da camada adsorvida, dada em ângstrons e P/P_o é a pressão relativa obtida pela isoterma de fisissorção.⁵⁷

9.REFERÊNCIAS

- (1) Martins, L.; Cardoso, D.: Aplicação catalítica de peneiras moleculares básicas micro e mesoporosas. *Química Nova* **2006**, 29, 358-364.
- (2) Thomas, J. M.: Turning-points in catalysis. *Angewandte Chemie International Edition* **1994**, 33, 913-937.
- (3) Atkins, P.; Paula, J.: *Atkins: Físico-química*; 7 ed.; LTC: Rio de Janeiro, 2004; Vol. 3, 300 p.
- (4) Luna, F. J.; Schuchardt, U.: Modificação de zeólitas para uso em catálise. *Química Nova* **2001**, 24, 885-892.
- (5) Jack H, L.: Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: a challenge for the 21st century. *Catalysis Today* **2000**, 63, 165-174.
- (6) Kou, Y.; Zhang, B.; Niu, J.-z.; Li, S.-b.; Wang, H.-l.; Tanaka, T.; Yoshida, S.: Amorphous features of working catalysts: XAFS and XPS characterization of Mn/Na₂WO₄/SiO₂ as used for the oxidative coupling of methane. *Journal of Catalysis* **1998**, 173, 399-408.
- (7) Gorini de Oliveira, R.; de Moraes Marreco, J.: Natural gas power generation in Brazil: new window of opportunity? *Energy Policy* **2006**, 34, 2361-2372.
- (8) Zhang, R.; Zhang, Z.: Biogasification of rice straw with an anaerobic-phased solids digester system. *Bioresource Technology* **1999**, 68, 235-245.
- (9) Requies, J.; Alvarez-Galvan, M. C.; Barrio, V. L.; Arias, P. L.; Cambra, J. F.; Güemez, M. B.; Manrique Carrera, A.; de la Peña O'Shea, V. A.; Fierro, J. L. G.: Palladium-manganese catalysts supported on monolith systems for methane combustion. *Applied Catalysis B: Environmental* **2008**, 79, 122-131.
- (10) Rangel, M. C.; Carvalho, M. F. A.: Impacto dos catalisadores automotivos no controle da qualidade do ar. *Química Nova* **2003**, 26, 265-277.
- (11) Vetrivel, S.; Pandurangan, A.: Vapour-phase oxidation of ethylbenzene with air over Mn-containing MCM-41 mesoporous molecular sieves. *Applied Catalysis A: General* **2004**, 264, 243-252.
- (12) Pérez, Y.; Ballesteros, R.; Fajardo, M.; Sierra, I.; del Hierro, I.: Copper-containing catalysts for solvent-free selective oxidation of benzyl alcohol. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2012**, 352, 45-56.

- (13) Choudhary, V. R.; Dumbre, D. K.; Narkhede, V. S.; Jana, S. K.: Solvent-free selective oxidation of benzyl alcohol and benzaldehyde by tert-butyl hydroperoxide using MnO_4 --exchanged Mg-Al-hydrotalcite catalysts. *Catalysis Letters* **2003**, 86, 229-233.
- (14) Schumacher, K.; Grün, M.; Unger, K. K.: Novel synthesis of spherical MCM-48. *Microporous and Mesoporous Materials* **1999**, 27, 201-206.
- (15) Dupont, J.: Economia de átomos, engenharia molecular e catálise organometálica bifásica: conceitos moleculares para tecnologias limpas. *Química Nova* **2000**, 23, 825-831.
- (16) Tang, Q.; Wu, C.; Qiao, R.; Chen, Y.; Yang, Y.: Catalytic performances of Mn–Ni mixed hydroxide catalysts in liquid-phase benzyl alcohol oxidation using molecular oxygen. *Applied Catalysis A: General* **2011**, 403, 136-141.
- (17) Beyond Petroleum: *BP Statistical Review of World Energy Consumption June 2011*. Beyond Petroleum: London, 2011.
- (18) Galembeck, F.; Santos, Á. C. M. d.; Schumacher, H. C.; Rippel, M. M.; Rosseto, R.: Indústria química: evolução recente, problemas e oportunidades. *Química Nova* **2007**, 30, 1413-1419.
- (19) Su, Y. S.; Ying, J. Y.; Green Jr, W. H.: Upper bound on the yield for oxidative coupling of methane. *Journal of Catalysis* **2003**, 218, 321-333.
- (20) Li, Y. G.; Nilkitsaranont, P.: Gas turbine performance prognostic for condition-based maintenance. *Applied Energy* **2009**, 86, 2152-2161.
- (21) Nelson, D. L.; Cox, M. M.: *Lehninger: Princípios de Bioquímica*; 3 ed.; Worth Publishers: New York, 2000, 1158 p.
- (22) Zhan, B.-Z.; Thompson, A.: Recent developments in the aerobic oxidation of alcohols. *Tetrahedron* **2004**, 60, 2917-2935.
- (23) Hiratsuka, R. S.; Santilli, C. V.; Pulcinelli, S. H.: O processo sol-gel: uma visão físico-química. *Química Nova* **1995**, 18, 171-180.
- (24) Iler, R. K., *The chemistry of silica: solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry*; John Wiley & Sons: New York, 1978, 866 p.
- (25) Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T. W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W.: A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *Journal of the American Chemical Society* **1992**, 114, 10834-10843.
- (26) Melo, R. A. A.: Síntese e Propriedades da Peneira Molecular Mesoporosa MCM-41. Tese, UFSCar, 2000.

(27) Ferreira, Y. K.: Nanoesferas de Sílica: Otimização das Condições de Síntese e Estudo de Propriedades. Dissertação, UFSCar, 2004.

(28) Cheng, C.-F.; He, H.; Zhou, W.; Klinowski, J.: Crystal morphology supports the liquid crystal formation mechanism for the mesoporous molecular sieve MCM-41. *Chemical Physics Letters* **1995**, 244, 117-120.

(29) Fabiano, D. P.; Hamad, B.; Cardoso, D.; Essayem, N.: On the understanding of the remarkable activity of template-containing mesoporous molecular sieves in the transesterification of rapeseed oil with ethanol. *Journal of Catalysis* **2010**, 276, 190-196.

(30) Alfredsson, V.; Anderson, M. W.: Structure of MCM-48 Revealed by Transmission Electron Microscopy. *Chemistry of Materials* **1996**, 8, 1141-1146.

(31) Prigogine, I.: *O Fim das Certezas: Tempo, Caos e as Leis da Natureza*; UNESP: São Paulo, 1996, 199 p.

(32) Da Silva, C. R.; Wallau, M.; Uriquieta-González, E. A.: Mesoporous carbons prepared by nano-casting with meso- or non-porous silica nanoparticles. *Journal of Brazilian Chemical Society* **2006**, 17, 10.

(33) Moreira, L. A.: Cálculo de Propriedades Físico-químicas de Sistemas Coloidais via Equação de Poisson-Boltzmann: Efeito da Inclusão de Potenciais Não-eletrostáticos. Dissertação, UFRJ, 2007.

(34) Santos Jr, J. A.: Preparação de Catalisadores de Cobalto Suportados Sobre Material Mesoporoso da Família M41S. Dissertação, UFPel, 2010.

(35) Holleman, A. F.; Wiberg, E.: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*; de Gruyter: Berlin, 2007, 2149 p.

(36) Arena, F.; Torre, T.; Raimondo, C.; Parmaliana, A.: Structure and redox properties of bulk and supported manganese oxide catalysts. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2001**, 3, 1911-1917.

(37) Carvalho, W. A.; Varaldo, P. B.; Wallau, M.; Schuchardt, U.: Mesoporous redox molecular sieves analogous to MCM-41. *Zeolites* **1997**, 18, 408-416.

(38) Monnier, A.; Schüth, F.; Huo, Q.; Kumar, D.; Margolese, D.; Maxwell, R. S.; Stucky, G. D.; Krishnamurty, M.; Petroff, P.; Firouzi, A.; Janicke, M.; Chmelka, B. F.: Cooperative formation of inorganic-organic interfaces in the synthesis of silicate mesostructures. *Science* **1993**, 261, 1299-1303.

(39) Zhao, D.; Goldfarb, D.: Synthesis of mesoporous manganosilicates Mn-MCM-41, Mn-MCM-48 and Mn-MCM-L at a low surfactant/Si ratio. In *Studies in Surface Science and Catalysis*; Laurent, B., Serge, K.; Elsevier, 1995; Vol. 97; 181-188.

- (40) Leng, Y.: *Materials Characterization: Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods*; John Wiley & Sons: Hong Kong, 2008, 351 p.
- (41) Ghosh, A.; Kumar, R.: Efficient heterogeneous catalytic systems for enantioselective hydrogenation of prochiral carbonyl compounds. *Journal of Catalysis* **2004**, 228, 386-396.
- (42) Hu, J.; Zhou, L.; Feng, J.; Liu, H.; Hu, Y.: Nonideal mixed micelles of Gemini surfactant homologues and their application as templates for mesoporous material MCM-48. *Journal of Colloid and Interface Science* **2007**, 315, 761-767.
- (43) Hunt, J. E.; Xu, L. Q.; Winans, R. E.; Seifert, S.: Thermal degradation of M41S-class mesoporous sieves as revealed by small-angle X-ray scattering. *Abstracts Papers of the American Chemical Society* **2000**, 219, U681-U681.
- (44) Soni, S. S.; Brotons, G.; Bellour, M.; Narayanan, T.; Gibaud, A.: Quantitative SAXS analysis of the P123/Water/Ethanol ternary phase diagram. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 110, 15157-15165.
- (45) Roth, W. J.; Vartuli, J. C.: Synthesis of mesoporous molecular sieves. In *Studies in Surface Science and Catalysis*; Čejka, J., Bekkum, H. v.; Elsevier, 2005; Vol. 157; 91-110.
- (46) Vartuli, J. C.; Schmitt, K. D.; Kresge, C. T.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; McCullen, S. B.; Hellring, S. D.; Beck, J. S.; Schlenker, J. L.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W.: Development of a formation mechanism for M41S materials. In *Studies in Surface Science and Catalysis*; J. Weitkamp, H. G. K. H. P., Hölderich, W.; Elsevier, 1994; Vol. 84; 53-60.
- (47) Gómez, S.; Garces, L. J.; Villegas, J.; Ghosh, R.; Giraldo, O.; Suib, S. L.: Synthesis and characterization of TM-MCM-48 (TM = Mn, V, Cr) and their catalytic activity in the oxidation of styrene. *Journal of Catalysis* **2005**, 233, 60-67.
- (48) Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquerol, J.; Siemieniowska, T.: Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure and Applied Chemistry* **1985**, 57, 16.
- (49) Kruk, M.; Jaroniec, M.; Sayari, A.: Application of large pore MCM-41 molecular sieves to improve pore size analysis using nitrogen adsorption measurements. *Langmuir* **1997**, 13, 6267-6273.
- (50) Lowell, S.; Shields, J. E.; Thomas, M. A.; Thommes, M.: *Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density*; Kluwer Academic Publishers: Netherlands, 2004; Vol. 16, 349 p.
- (51) Li, H.; Wang, S.; Ling, F.; Li, J.: Studies on MCM-48 supported cobalt catalyst for Fischer–Tropsch synthesis. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2006**, 244, 33-40.

(52) Kapteijn, F.; Singoredjo, L.; Andreini, A.; Moulijn, J. A.: Activity and selectivity of pure manganese oxides in the selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia. *Applied Catalysis B: Environmental* **1994**, 3, 173-189.

(53) Pérez, H.; Navarro, P.; Delgado, J. J.; Montes, M.: Mn-SBA15 catalysts prepared by impregnation: influence of the manganese precursor. *Applied Catalysis A: General* **2011**, 400, 238-248.

(54) Derylo-Marczewska, A.; Gac, W.; Popivnyak, N.; Zukocinski, G.; Pasieczna, S.: The influence of preparation method on the structure and redox properties of mesoporous Mn-MCM-41 materials. *Catalysis Today* **2006**, 114, 293-306.

(55) Leng, Y.: *Materials Characterization: Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods*; John Wiley and Sons: Singapore, 2009, 384 p.

(56) Campos, C. E. M.: Estudo de Propriedades Físicas de Nanomateriais Produzidos por Síntese Mecânica. Tese, UFSC, 2005.

(57) Hawkes, P. W.; Spence, J. C. H.: *Science of Microscopy*; Springer: New York, 2007; Vol. 1, 1291 p.

(58) Quantachrome Instruments: Chembet 3000 Operation Manual. Quantachrome Corporate: Florida, 2006; 14-76.

(59) Glatter, O.; Kratky, O.: *Small angle x-ray scattering*; Academic Press Inc. LTD: Londres, 1982, 515 p.

(60) Borges, D. L. G.; Curtius, A. J.; Welz, B.; Heitmann, U.: Fundamentos da espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua. *Revista Analytica* **2005**, 8, 58-67.