

# ESTUDO DE IMOBILIZAÇÃO DE MANGANÊS EM SÓLIDOS MESOPOROSOS: SÍNTSE E CARACTERIZAÇÃO

LUANA VOHLBRECHT DE SOUZA<sup>1</sup>; LARA M. P. MONTENEGRO<sup>2</sup>; DANIELA BIANCHINI<sup>3</sup>; EDILSON BENVENUTTI<sup>4</sup>

<sup>1</sup>*Universidade Federal de Pelotas – luanavohlbrecht@yahoo.com.br*

<sup>2</sup>*Universidade Federal de Pelotas – mp\_lara@yahoo.com.br*

<sup>3</sup>*Universidade Federal de Pelotas – danielabianchini.ufpel@gmail.com*

<sup>4</sup>*Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) - benvenutti@ufrgs.br*

## 1. INTRODUÇÃO

A MCM-41 pertence a família M41S (*Mobil Composition Matter*), cujos sólidos apresentam estrutura de mesoporos regulares com dimensões de 2-50 nm (MELÉNDEZ-ORTIZ et. al., 2012). Essa classe de materiais silicáticos, também chamada de peneiras moleculares, possui ótimas propriedades adsorventes, possui elevada área específica e elevado volume de poros, podendo abrigar pequenas porções de óxidos de metais de transição, que atuam como catalisadores. A superfície denotada pela inoculação dos óxidos catalisadores no suporte mesoporoso permite maior velocidade na conversão de substratos, consequentemente, com maior viabilidade de aplicação em larga escala.

Esses sólidos despertam o interesse científico, assim sendo, podem ser uma alternativa interessante para estudos de modificações estruturais, permutas iônicas ou como suportes para catalisadores heterogêneos de metais de transição. Quando utilizados como suportes, conferem vantagens aos catalisadores heterogêneos, como por exemplo, a possibilidade de recuperação e reutilização do catalisador em processos industriais, o que explica também o interesse econômico por estes materiais. (JACK et. al., 2000).

O objetivo deste trabalho é verificar o efeito de diferentes rotas de síntese do Mn imobilizado em sílica mesoporosa nas propriedades estruturais, morfológicas, texturais e termocatalíticas.

## 2. METODOLOGIA

### 2.1. Síntese da MCM

A síntese das estruturas mesoporosas seguiu a rota sol-gel, segundo metodologia adaptada de SCHUMACHER et al. (1998). Em um balão de 500 ml dissolveu-se as quantidades calculadas de brometo de dodeciltrimetil amônio (DDTMABr, Vetec<sup>®</sup>) em água milli-Q. Em seguida, adicionou-se hidróxido de amônio (NH<sub>4</sub>OH – 29 %, Synth<sup>®</sup>) e deixou-se agitando por 30 minutos. Após este período, adicionou-se etanol absoluto e deixou-se reagindo por mais 15 minutos. Por fim, a adição do agente responsável pela formação do gel, o tetraetilotossilicato (TEOS), que resultará na estrutura da sílica, permaneceu sob agitação uniforme por aproximadamente 2 horas. O sólido resultante (MCM) foi filtrado à vácuo e lavado abundantemente com água milli-Q até cessar a espuma do filtrado. A amostra foi seca em estufa a 100°C durante a noite e posteriormente, calcinada em mufla por 6 horas a 550°C.

As informações referentes a razão molar nessa síntese estão dispostas na Tabela 1.

**Tabela 1.** Razão molar utilizada para formação de 2g de MCM.

Amostra	TEOS	H <sub>2</sub> O	NH <sub>4</sub> OH	Etanol	DDTMABr
MCM	1	386	12,4	49	0,4

## 2.2. Incorporação de metal durante e após a síntese

Para incorporação de metal na estrutura da MCM (6,75% Mn/MCM) durante a síntese (Mn-MCM com e sem EtOH), adicionou-se o cloreto de manganês (II) tetrahidratado ( $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ , Synth<sup>®</sup>) após 1 h da adição do TEOS. A reação prosseguiu por mais 1h, após foi realizada a filtração e a lavagem do sólido. A secagem e calcinação foi realizada conforme descrito anteriormente.

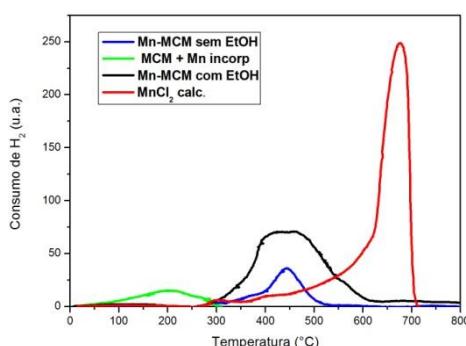
Na incorporação do metal pós-síntese (6,75% Mn/MCM), material denominado MCM + Mn incorp, foi adicionada uma solução contendo o cloreto de manganês (II) tetrahidratado em um balão contendo 1g de MCM calcinada. Deixou-se reagir por 1h e o sólido foi filtrado, lavado, seco e calcinado conforme os procedimentos descritos anteriormente.

## 2.3. Caracterização

Os materiais sintetizados foram caracterizados pelas técnicas de Redução Termoprogramada com  $H_2$  ( $H_2$ -TPR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), fisisorção de  $N_2$  e Difração de Raio-x (DRX).

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

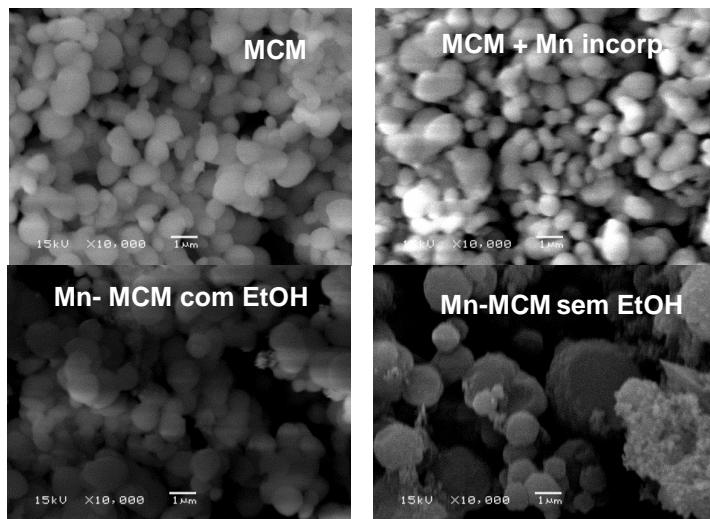
A Figura 1 mostra os perfis de  $H_2$ -TPR, onde são observados picos de redução em temperaturas diferentes, sugerindo a presença de diferentes espécies de óxidos de Mn. Quando a imobilização do metal é realizada após a síntese, a faixa de temperatura (100-300°C) onde ocorre a redução é menor, indicando que as espécies de manganês estão mais dispersas na superfície. Com a adição de Mn durante a síntese, onde a interação Mn/MCM é maior, há necessidade de uma maior temperatura (300-600°C) para que ocorra a redução.



**Figura 1.** Perfis de Redução Termoprograma

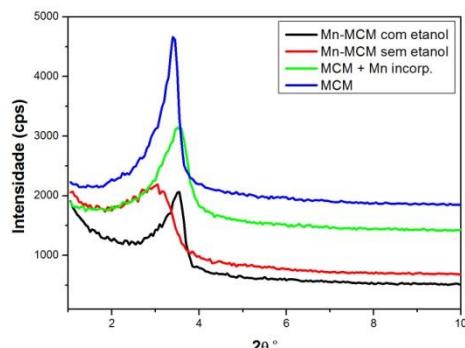
Para as amostras cujo Mn foi adicionado durante a síntese, pode ser observado que a ausência do etanol não afeta a região em que ocorre a redução das espécies, embora a amostra com etanol apresente um maior alargamento do pico, sugerindo uma diversidade de espécies catalíticas. Observa-se um maior consumo de  $H_2$  no caso da amostra sintetizada na presença de etanol, o que indica uma maior quantidade de espécies redutíveis (PARIDA et al., 2009).

A Figura 2 mostra as imagens de MEV, nas quais pode ser observada em todas as amostras uma morfologia esférica. É importante ressaltar que para a amostra sintetizada na ausência de etanol, são observadas partículas esféricas com diferentes tamanhos e também agregados de partículas sem forma definida.



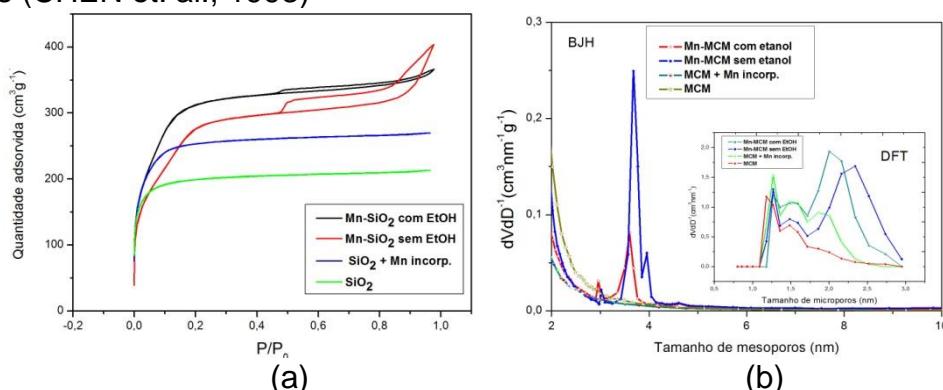
**Figura 2.** Micrografia dos materiais sintetizados (10.000x);

A Figura 3 mostra o difratograma dos materiais sintetizados, onde pode ser observado um pico para todas as amostras, o que sugere a síntese de material ordenado da família MCM.



**Figura 3.** Difratograma dos materiais sintetizados.

É possível observar também, na Figura 3, que na ausência de etanol, ocorre um alargamento no pico e uma diminuição na sua intensidade, indicando assim um menor ordenamento do material ou um aumento na desordem dos mesoporos (CHEN et. al., 1993)



**Figura 4.** (a) Isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub>; (b) Distribuição do diâmetro dos mesoporos determinada pelo método BJH e dos microporos, determinado pelo método DFT

As curvas de fisissorção de N<sub>2</sub>, mostradas na Figura 4(a), possuem comportamento de isotermas do *tipo I* para os compostos MCM e MCM+Mn incorp, o que indica características de sólidos microporos ( $d < 2$  nm) com pequena superfície externa. Já as amostras Mn-SiO<sub>2</sub> com incorporação durante a síntese,

com e sem EtOH, apresentam comportamento de isotermas do *tipo IV*, que são características de materiais mesoporos ( $2 \text{ nm} < d < 50 \text{ nm}$ )(RYU et. al., 1998).

O tamanho de poros dos materiais sintetizados, Figura 4 (b), apresenta um pico próximo a 1,3 nm, evidenciado uma microporosidade em todos os materiais. No entanto, quando o metal é adicionado durante a síntese, com e sem a presença de etanol, é observado um alargamento na distribuição de poros, com máximos na região de 2,0 a 2,5 nm, indicando uma mesoporosidade nestes sólidos. (CONDON et. al, 2006).

#### 4. CONCLUSÕES

As caracterizações mostram um material do tipo MCM com Mn imobilizado, que foi sintetizado através do método sol-gel. Os perfis de TPR mostraram diferentes picos de redução para os compostos com Mn em diferentes faixas de temperatura, o que sugere a presença de espécies com diferentes números de oxidação provenientes de interações entre as espécies do metal e a sílica. Com o MEV pode ser observada a morfologia esférica das partículas. Estas sílicas, independentemente da presença ou não de etanol, e do método de inoculação do metal, apresentaram uma larga distribuição de microporos.

O método de síntese sem etanol afetou as propriedades estruturais e morfológicas do material, enquanto o método onde o metal foi adicionado após a síntese da sílica afetou as propriedades termocatalíticas. Os materiais contendo Mn serão submetidos a testes catalíticos em reações de oxirredução.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CHEN, X.; LI, H.; DAVIS, M. E. Studies on mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates, **Journal of the american chemical society**, 2, 17-26, 1993.

CONDON, J. B. Surface area and porosity determinations by physisorption: measurements and theory. **Elsevier's Science & Technology Rights**. Elsevier, 2006, 1 ed., 65- 72.

JACK, H. L. Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: a challenge for the 21st century. **Catalysis Today**, 63, 165-174, 2000.

MELÉNDEZ-ORTIZ, H. I.; GARCIA-CERDA, L. A.; Y. OLIVARES-MALDONADO, Y.; CASTRUITA, G.; MERCADO-SILVA, J. A.; Y.A. PERERA-MERCADO, Y. A., Preparação de peneira molecular MCM-41 esférica à temperatura ambiente: Influência das condições de síntese nas propriedades estruturais, **Ceramics international**, 38, 6353-6358, 2012.

PARIDA, K. M.; DASH, S. S., Manganese containing MCM-41: Synthesis, characterization and catalytic activity in the oxidation of ethylbenzene, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**., 306, 54–61, 2009.

RYU, Z.; ZHENG, J.; WANG, M.; ZHANG, B., Characterization of pore size distributions on carbonaceous adsorbents by DFT, **Carbon**, 1257-1264, 1998.

SCHUMACHER, K.; GRUN, M.; Unger, K. K.; Novel synthesis of spherical MCM-48. **Microporous and Mesoporous Materials**, 27, 201-206, 1999.