

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA

*Este exemplar corresponde
à redação final da Tese defen-
dida por Adley Forti Rubira e
aprovada pela Comissão Julgadora.
Campinas, 13 de dezembro de 1988
Fernando Galebeck*

COMPÓSITOS POLÍMERO-ÓXIDO METÁLICO:
OBTENÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E DETERMINAÇÃO
DE PROPRIEDADES CATALÍTICAS

ADLEY FORTI RUBIRA

Tese de Doutorado

Orientador: Prof.Dr. Fernando Galebeck

Campinas
1988

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

A Cidinha, Tici e aos meus pais

AGRADECIMENTOS

- ao Prof.Dr. Fernando Galembeck, pela orientação primorosa em todos os sentidos, pelo apoio e amizade;
- ao DQI e à UEM, pela oportunidade;
- à CAPES/PICD, pela bolsa concedida;
- à STI/MIC, por financiar o projeto;
- à Carminha, pela solícita colaboração na microscopia eletrônica;
- à Eموke, pelo irrestrito auxílio nos experimentos de oxidação de CO;
- ao IBC, pelo uso do microscópio eletrônico;
- ao Prof.Dr. Helion Vargas e à Nélia, pela colaboração na obtenção dos espectros de RPE;
- à Profª Lucila Chebel Labaki e à Profª Drª Iris Torriani, pelos difratogramas de raios-X;
- à Profª Drª Sandra C. de Castro, pelos espectros ESCA;
- ao Prof.Dr. Yoshio Kawano, pelos espectros de fluorescência de raios-X;
- à Valda, pela ajuda e irrepreensível datilografia;
- à Eliane, pelo esmero nos desenhos;
- a todos os funcionários que com dedicação e boa vontade cooperaram para a realização deste trabalho;
- aos meus amigos.

ÍNDICE

	pag.
RESUMO	i
ABSTRACT	ii
ABREVIACÕES	iii
I. INTRODUÇÃO	1
1. Polímeros sintéticos	1
2. Propriedades de superfície de polímeros	2
3. Modificação de superfícies de polímeros	5
4. Óxidos de manganês	6
4.1. Classificação química e estrutural	6
4.2. Propriedades de superfícies de óxidos	14
4.3. MnO ₂ sintético hidratado	15
5. Catálise heterogênea	16
5.1. Reações catalisadas por sólidos	18
5.2. Reações catalisadas por óxidos de manganês	18
5.2.1. Sistemas gás-sólido	18
5.2.2. Sistema H ₂ O ₂ /MnO ₂	24
6. Compósitos polímeros-óxidos metálicos	26
7. Ressonância paramagnética eletrônica (RPE)	26
8. Difração de raios-X	30
8.1. Espalhamento de raios-X a pequeno ângulo	32
9. Espectroscopia de fotoelétrons (ESCA)	34
10. Microscopia eletrônica de varredura	37
11. Objetivos	37
II. PARTE EXPERIMENTAL	39
1. Materiais	39
2. Metodologia	39
2.1. Obtenção dos óxidos suportados	39
2.2. Análise do material obtido	41
2.3. Atividade catalítica	42
A - Decomposição de H ₂ O ₂	42
B - Oxidação de CO a CO ₂	43
III. CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS DE POLÍMEROS E	
ÓXIDOS METÁLICOS	47
1. Resultados	47
1.A. Obtenção dos compósitos	47
1.B. Ressonância paramagnética eletrônica	53

	pag.
1.C. Análise morfológica dos compósitos polímero/ óxidos metálicos por microscopia eletrônica de varredura (MEV)	63
1.D. Análise por difração de raios-X	67
1.E. Medida de área superficial	70
1.F. Análise por espectroscopia de fotoelétrons (ESCA)	74
2. Discussão	78
2.A. Quanto à obtenção dos compósitos	78
2.B. Quanto à caracterização por RPE	81
2.C. Quanto à análise morfológica	84
2.D. Quanto à difração por raios-X	85
2.D-E. Quanto à área superficial e espalhamento de raios- X a pequeno ângulo	86
2.F. Quanto à análise por ESCA	89
 IV. ATIVIDADE CATALÍTICA DE COMPÓSITOS POLÍMEROS/ÓXIDOS METÁLICOS .	 91
1. Resultados	91
1.A. Decomposição de H_2O_2	91
1.B. Oxidação de monóxido de carbono	97
1.B.1. Determinação da taxa de formação de CO_2 por neutralização de solução de $Ba(OH)_2$	97
1.B.2. Detecção da taxa de conversão de CO a CO_2 por espectrofotometria infravermelha	98
B.2.a. Compósitos PTFE/óxidos metálicos	98
B.2.b. Compósitos PTFE/ MnO_2	107
2. Discussão	116
2.A. Decomposição de peróxido de hidrogênio	116
2.B. Oxidação de monóxido de carbono	119
 V. ÓXIDOS DE MANGANÊS E COBRE DEPOSITADOS SOBRE LÃ DE VIDRO	 130
1. Introdução	130
1.1. Vidros de silicatos	132
2. Parte experimental	133
2.1. Materiais	133
2.2. Metodologia	134
2.2.1. Obtenção dos compósitos lâ de vidro/óxidos	134
2.2.2. Análise do material obtido	134
2.2.3. Atividade catalítica	134
3. Resultados e discussão	136

	pag.
3.1. Obtenção dos compósitos lâ de vidro/ MnO_2 e lâ de vidro/ MnO_2 -CuO	136
3.2. Caracterização dos compósitos	138
3.3. Atividade catalítica dos compósitos lâ de vidro/ óxidos metálicos	140
3.3.A.1. Compósitos lâ de vidro/ MnO_2 -CuO	140
3.3.A.2. Compósitos lâ de vidro/ MnO_2	142
3.3.B. Compósitos lâ de vidro/ MnO_2 -CuO: Aplica- ção em motores automotivos à gasolina e à álcool, como catalisador para conver- são de CO a CO_2	148
3.3.B.1. Cartuchos catalíticos montados exter- namente	148
3.3.B.2. Cartucho catalítico montado diretamen- te no automóvel com motor à gasolina.....	149
VI. CONCLUSÕES	151
VII. REFERÊNCIAS	153
APÊNDICE 1	168
APÊNDICE 2	184
ÍNDICE DE TABELAS	186
ÍNDICE DE FIGURAS	189

RESUMO

Título: COMPÓSITOS POLÍMERO - ÓXIDO METÁLICO: OBTENÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E DETERMINAÇÃO DE PROPRIEDADES CATALÍTICAS

Autor: Adley Forti Rubira

Orientador: Prof.Dr. Fernando Galembeck

Endereço: UNICAMP-Instituto de Química, C. Postal 6154 - Campinas, SP, Brasil

Polímeros orgânicos (politetrafluoretileno-PTFE e poliolefinas) e lâ de vidro foram impregnados com óxidos de manganês(IV) através da imersão destes polímeros em soluções ácidas (H_2SO_4 e HNO_3) ou básicas ($NaHCO_3$) de permanganato de potássio, a cerca de $80^\circ C$.

A dopagem do MnO_2 com íons metálicos, tais como zinco, cobre, cobalto e prata, foi efetuada adicionando-se à solução oxidante um sal do íon metálico desejado, ou por adsorção deste.

A impregnação de filmes de PTFE, na ausência de pressão, com óxidos exige uma sorção prévia de ácido acético. Tubos de PTFE podem ser impregnados com MnO_2 -CuO sem esta etapa de sorção prévia.

Os compósitos polímeros-óxidos metálicos foram caracterizados morfológicamente e estruturalmente usando as seguintes técnicas: microscopia eletrônica de varredura, ressonância paramagnética de elétrons, espectroscopia de fotoelétrons e difração de raios X. Foi verificado que: a) os óxidos secos têm a forma de gel poroso com rachaduras e são do tipo manganito de Mn(II) ou filomanganatos; b) os óxidos depositados em tempos de imersão maiores do que 3 horas, apresentam na superfície a predominância de Mn_2O_3 ; c) nos óxidos obtidos em tempos menores do que 3 horas, a forma predominante é MnO_2 ; d) a dopagem do MnO_2 com Cu^{2+} , Zn^{2+} e Co^{2+} revela, por ressonância paramagnética de elétrons, a presença de Mn(II) em ambiente magneticamente diluído.

Os compósitos poliolefinas-óxidos metálicos foram testados cineticamente quanto à capacidade de decomporem água oxigenada. O compósito polietileno de alta densidade (PEAD/ MnO_2) preparado em meio nítrico, mostrou ser o mais ativo.

Os compósitos PTFE/óxidos metálicos e lâ de vidro/óxidos metálicos apresentaram atividade catalítica na oxidação de CO a CO_2 . Foram obtidas taxas de conversão elevadas, dependentes da temperatura, de vazão e de concentração de CO na mistura gasosa sujeita ao catalisador. Os compósitos dopados com cobre mostraram-se mais efetivos do que os não dopados. Os resultados obtidos indicam que PTFE/ MnO_2 -CuO é cerca de 8 vezes mais efetivo na oxidação de CO a CO_2 do que PTFE/ MnO_2 , a $167^\circ C$.

Unidades auto-contidas (cartuchos) contendo lâ de vidro/ MnO_2 -CuO foram construídas e adaptadas à linha de descarga de gases em veículos de motor à álcool e gasolina. A eficiência do catalisador em motores à álcool foi muito elevada, superior a 90%; em motor à gasolina foi obtida uma menor eficiência.

ABSTRACT

Title: POLYMER-METAL OXIDE COMPOSITES: OBTENTION, CHARACTERIZATION AND DETERMINATION OF CATALYTIC PROPERTIES

Author: Adley Forti Rubira

Supervisor: Prof.Dr. Fernando Galembeck

Address: UNICAMP-Instituto de Química, C. Postal 6154 - Campinas, SP, Brasil

Some organic polymers [polytetrafluorethylene (PTFE) and polyolefins] and glass fiber can be surface-impregnated with manganese(IV) oxides, by immersion in acidic (HNO_3 , H_2SO_4) or basic (NaHCO_3) solutions of potassium permanganate, at ca. 80°C .

Manganese oxides thus obtained can be doped with some metal ions, such as Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ag^{2+} , either by adding these to the solution used in surface impregnation, or by adsorption.

The impregnation of PTFE with MnO_2 , in the absence of pressure, requires the previous sorption of acetic acid in the polymer. In the presence of Cu^{2+} , closed PTFE tubing can be coated without this sorption step.

Polymer/metal oxide composites were characterized using the following techniques: scanning electron microscopy, electron spin resonance spectroscopy, photoelectron spectroscopy and X-ray diffraction. The results are: a) dry oxide coatings are porous, cracked gels made of Mn(II)-manganite or phylomanganates; b) surfaces of oxides obtained at the longer (> 3 hours) immersion times contain a high Mn(III)/Mn(IV) ratio; at shorter times, Mn(IV) is prevalent; c) MnO_2 doped with copper, zinc and cobalt ions contains Mn(II) in a magnetically-diluted environment, as revealed by ESR.

Polyolefin-metal oxide composites have a peroxydasic acitivity. PEAD/ MnO_2 , obtained in the presence of HNO_3 is the most active, among those prepared and tested.

Polymer/metal oxide and glass fiber/metal oxide composites have a catalytic activity in the CO oxidation reaction in air. High conversion rates can be obtained, depending on temperature, flow rates and CO concentration in the air. Copper, as a dopant, enhanced the catalytic activity of the oxide, by factors as large as eight, depending on the experimental conditions.

Self-contained units (cartridges) were built, with glass fiber/ MnO_2 -CuO catalyst, and adapted to the exhaust lines of both ethanol- and gasolin-powered vehicles. The conversion efficiency was highest in the ethanol-powered car, greater than 90%.

ABREVIACÕES

PTFE	= politetrafluoroetileno
PEBD	= polietileno de baixa densidade
PEAD	= polietileno de alta densidade
PP	= polipropileno
PE	= polietileno
Teflon	= politetrafluoroetileno
T_M	= temperatura de fusão
RPE	= ressonância paramagnética eletrônica
ESCA	= espectroscopia de fotoelétrons (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)
MEV	= microscopia eletrônica de varredura
SAXS	= espalhamento de raios-X a pequeno ângulo (Small Angle X-Ray Scattering)
ZIA	= adsorção de íons zinco (Zinc Ion Adsorption)
F_V	= fluxo volumétrico de ar + CO
W	= massa de catalisador em g
F_{CO}^{-1}	= fluxo de CO em mol.min ⁻¹
t	= tempo de ensaio em min

I. INTRODUÇÃO

1. POLÍMEROS SINTÉTICOS

Desde os tempos mais remotos, materiais poliméricos são usados como componentes fundamentais dos meios de transporte, meios de comunicação, vestuário e habitação. O estudo sistemático a respeito das estruturas e propriedades dos polímeros teve início nas primeiras décadas deste século.

As propriedades de materiais poliméricos dependem não somente da estrutura química e das dimensões das macromoléculas, mas também da sua configuração, conformação e das estruturas supra moleculares formadas por elas (1).

Os polímeros podem ser classificados quanto à sua estrutura em i) moléculas isoláveis ou ii) redes macroscópicas. Redes podem ser formadas por cadeias ramificadas ou lineares, podendo as unidades estarem orientadas ao acaso ou com orientação espacial preferida (2).

Quanto ao estado físico, podemos classificar os polímeros em cristalinos, semicristalinos ou amorfos. Se amorfos, podemos encontrá-los no estado líquido, vítreo ou elástico (2).

Em relação ao seu comportamento quanto à temperatura, podemos ter polímeros termoestáveis ou termofixos (2).

A classificação química dos polímeros pode ser feita em relação aos grupos presentes e à reação de obtenção (2).

Quanto ao uso terminal, polímeros podem ser classificados como fibras, revestimentos, adesivos, filmes, moldados etc. (2).

Os polímeros cristalinos podem ser constituídos de monocristais ou de pequenos cristais. No caso de pequenos cristais distribuídos em um domínio amorfo (policristalino) existem regiões ordenadas e desordenadas em toda a massa do polímero, constituindo uma estrutura combinada de componentes amorfos e cristalinos, em que segmentos de uma mesma cadeia podem pertencer a regiões dos dois tipos. Mesmo em monocristais, as macromoléculas cristalizam com dobramento de cadeias.

A relação entre as frações de massa amorfa e cristalina de um polímero nos permite calcular o seu grau de cristalinidade. A determinação absoluta de cristalinidade dos polímeros é feita através de dois métodos principais: difração de raios X e densidade (3). Através da difração de raios X o conteúdo cristalino pode ser calculado, por exemplo, para PTFE e PEBD, segundo o método desenvolvido por RYLAND (4) e AGGARWALL e TILEY (5), respectivamente. Por estes métodos estima-se as áreas correspondentes: à região cristalina (I_c) do PTFE; aos planos cristalinos I_{110} (pico mais intenso) e I_{200} (pico menos intenso) do

PEBD; à região amorfa (I_a). Através das equações dadas a seguir

$$\frac{M_c}{M_a} = 1,8 \frac{I_c}{I_a} \text{ (para PTFE)} \quad \text{ou} \quad \frac{M_c}{M_a} = \frac{I_{100}^{+1,46} I_{200}}{0,75 I_a} \text{ (para PEBD)}$$

e $\%C = 100 - 100 / (1 + \frac{M_c}{M_a})$, calcula-se o conteúdo cristalino do polímero (%C).

Um grande número de polímeros tecnologicamente importantes apresenta grau de cristalinidade entre 40 e 80%. Entre estes podemos incluir o polietileno (6,7) e o politetrafluoretileno (6,8), que são objetos desta Tese.

A constituição química e a configuração de uma cadeia polimérica são consideradas como a estrutura primária sendo responsáveis pelo comportamento químico e miscibilidade de um determinado polímero (9).

A conformação ou o tipo de estado de dobramento de uma macromolécula é definida como sendo a sua estrutura secundária (10). A estrutura secundária determina as propriedades físicas do material. Macromoléculas agregam-se formando sólidos; a morfologia desses agregados tem grande importância pois determina suas propriedades macroscópicas e de uso.

O grau de cristalinidade de um polímero é uma variável importante que determina, por exemplo, algumas propriedades mecânicas do polímero (3).

O estudo das propriedades e constituição de polímeros sintéticos sólidos é fortemente motivado por sua importância tecnológica. As propriedades eletromagnéticas, mecânicas e termodinâmicas dos polímeros sintéticos tornam-se particularmente interessantes para aplicação em todas as indústrias de transformação, de bens de capital e de bens de consumo duráveis (11-13). Por exemplo, devido às suas propriedades elétricas e mecânicas, polietileno pode ser usado como dielétrico em sistemas de comunicação onde se utiliza altas frequências (13).

Uma síntese de algumas propriedades referentes a determinados polímeros está contida na tabela 1.

Algumas constantes físico-químicas do politetrafluoretileno e do polietileno, relevantes para este trabalho, estão dadas na tabela 2.

2. PROPRIEDADES DE SUPERFÍCIES DE POLÍMEROS

Nos sistemas condensados, as partículas que se encontram na superfície de uma fase ou em interfaces estão numa situação diferente das que se encontram no interior do sistema: enquanto as partículas do interior estão sujeitas a forças em todas as direções, que têm como resultante uma força nula, as

TABELA 1. Propriedades de alguns plásticos. Conveniência de utilização: boa (+); aceitável (0); má (-) (Referência 14)

	PEBD	PEAD	PTFE	PP	PVC
Preço	+	+	-	+	+
Processamento	+	+	-	+	0
Resistência à tração	-	-	-	0	0
Rigidez	-	-	-	0	+
Resistência ao impacto	+	+	0	-	+
Dureza	-	-	-	0	-
Faixa de temperatura útil	0	0	+	0	-
Resistência química	+	+	+	+	+
Resistência à intempérie	-	-	+	-	0
Resistência à água	+	+	+	+	0
Inflamabilidade	-	+	+	+	0

PEBD - Polietileno de Baixa Densidade; PEAD - Polietileno de Alta Densidade; PTFE - Politetrafluoretileno; PP - Polipropileno; PVC - Poli(cloreto de vinila)

TABELA 2. Algumas constantes físicas do politetrafluoretileno, PTFE (15) e de polietileno, PE (16)

Polímero		Valor	Unidade
PTFE	Parâmetro de solubilidade (δ)	6,2	cal ^{1/2} cm ^{-3/2}
	Densidade de energia coesiva (δ^2)	38	cal cm ⁻³
	Tensão superficial crítica (γ_c)	18,6	mNm ⁻¹
	Ângulo de contato θ_A	116	grau
	θ_R	92	grau
	T_M , irreversível	342	°C
	reversível	327	°C
PE	Parâmetro de solubilidade (δ)	7,9	cal ^{1/2} cm ^{-3/2}
	Densidade de energia coesiva (δ^2)	62	cal cm ⁻³
	Tensão superficial crítica (γ_c)	31	mNm ⁻¹
	Ângulo de contato θ_A	-90	grau
	T_M , linear	-135	°C
	ramificado	-115	°C

partículas da superfície estão sujeitas a potenciais de baixa simetria e a forças oriundas só das partículas do interior (figura 1.a).

A resultante R é uma força cujo sentido é o do interior do sistema. O que impede o seu deslocamento da superfície é a inexistência de um volume livre, ou de sítios vazios contíguos. Por isso as partículas da superfície possuem um excesso de energia, chamada energia superficial, E_s . Esta energia é a responsável pela tensão superficial dos líquidos e pela adsorção (figura 1.b) de um fluido sobre um sólido.

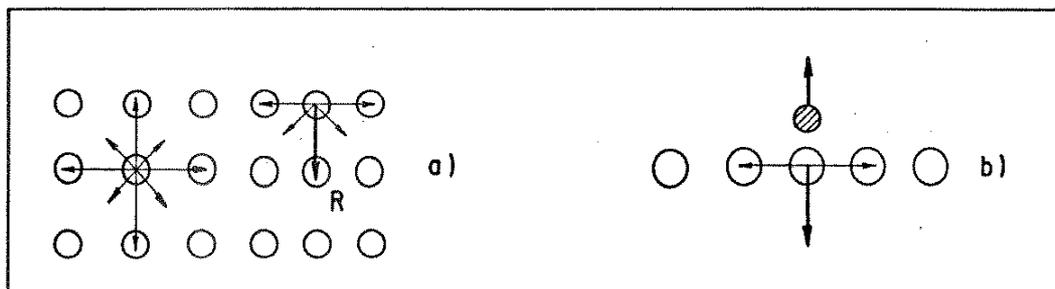


FIGURA 1.a) Interação entre as moléculas de um sistema condensado (líquido ou sólido);

b) Interação entre as moléculas de um fluido (gás ou líquido) com a superfície de um sólido.

É necessário reconhecer que a composição de um sólido polimérico e suas propriedades físico-químicas podem apresentar diferenças sensíveis entre a sua superfície e o seu volume interior. Mesmo em sólidos iônicos cristalinos os íons da superfície não possuem o mesmo arranjo geométrico daqueles do interior (17-20). Além disso, pode-se notar que mesmo o volume ("bulk") de polímeros é, em geral, não uniforme quanto à composição química, peso molecular e estrutura.

Porém, a utilização de materiais é determinada pelas suas propriedades, e desde que todos os polímeros sólidos comunicam-se com o resto do ambiente primariamente por meio de sua superfície (21,22), as características das superfícies poliméricas exercem um papel muito importante na determinação de suas propriedades de uso. Devido ao grau de extensão das cadeias poliméricas no volume do polímero é difícil definir as camadas superficiais tão precisamente, como no caso de cristais iônicos. As superfícies desses podem ser definidas geometricamente dentro de cerca de $0,1 \text{ \AA}$ mas, no caso de um polímero, cadeias podem ser estendidas da superfície até décimos de microns abaixo dela. Dessa forma, não há independência entre constituintes do volume e da superfície, em um polímero sólido.

Polímeros sintéticos são sólidos de van der Waals (23), isto é, eles

não apresentam ligações rompidas na superfície; calores isostéricos de adsorção de nitrogênio sobre politetrafluoretileno, poliestireno e polietileno são quase iguais ao calor de vaporização do nitrogênio. Também, esses calores de adsorção mostram pouca dependência do grau de cobertura da superfície, indicando que elas são praticamente uniformes e de baixa energia.

Muitos polímeros sintéticos sólidos, tais como, poliolefinas e fluorocarbonetos são bem conhecidos como tendo baixa densidade de energia coesiva, apresentam-se com reduzida energia superficial (24,25) e são classificados como adsorventes fracos, não específicos (26).

Dificuldades são sentidas, por exemplo, em situações importantes de aplicações de polímeros, nas quais as características de superfície têm um papel preponderante: adesão, adsorção de pigmentos, resistência elétrica, molhabilidade, permeabilidade, etc. (13,22,27). Por exemplo, polietileno e os fluorados são difíceis de tingir, colar e pintar. Tais limitações incentivaram a pesquisa sobre modificações de superfície de polímeros sólidos conservando-se, porém, as propriedades intrínsecas do material (28).

3. MODIFICAÇÃO DE SUPERFÍCIES DE POLÍMEROS

Um grande número de procedimentos para a modificação de superfícies de polímeros tem sido proposto: oxidação superficial (29-32), enxertia radiolítica e fotoenxertia (33,34) e aumento da fração cristalina da superfície (35). Outros procedimentos, tais como, SABRA (ativação triboquímica)(36), CASING (ativação por bombardeio de íons)(37) e ativação por plasma (38), podem também ser usados.

A obtenção de um material composto (compósito) depende da compatibilidade entre os materiais formadores deste compósito. Esta compatibilidade é infrequente, no caso de compósito polímero-carga inorgânica, devido à grande diferença de tensão superficial entre os materiais e à falta de interações químicas favoráveis.

GALEMBECK (39,40) desenvolveu um método químico para modificação de superfície e impregnação de polímeros com óxidos metálicos, através da sorção e reação em "situ" de $\text{Fe}(\text{CO})_5$.

A geração de óxido concentrado na superfície pode ser obtida através da oxidação de $\text{Fe}(\text{CO})_5$, contido na matriz polimérica, por soluções oxidantes, sendo que a incorporação de óxido (s) à superfície polimérica produz alterações substanciais nas propriedades de superfície do polímero. Por exemplo, GALEMBECK (39) mostrou através de medidas de ângulo de contato que as propriedades de superfície do politetrafluoretileno são alteradas pela deposição de óxido de

ferro III.

BAUMHARDT NETO e outros (41) utilizaram o método de sorção de pentacarbonilferro seguido de oxidação em "situ" por soluções de H_2O_2 ou de $KMnO_4$ para a incorporação respectiva de Fe_2O_3 ou $Fe_2O_3 + MnO_2$ à superfície de Teflon (PTFE).

Modificação de superfícies de polietileno (42,43) e de polipropileno (43) podem ser obtidas por incorporação de MnO_2 através da imersão dos polímeros em soluções ácidas ou básicas de $KMnO_4$ a quente. COSTA (44) demonstrou que esta superfície modificada se torna molhável e sofre uma considerável melhora em suas propriedades de adesão.

Desta forma, produz-se materiais compostos de polímeros com óxidos metálicos, que são sistemas de interesse para o estudo tanto de modificação de superfície de polímeros (41,45), como para a investigação das propriedades dos próprios óxidos metálicos, que são, muitas vezes, substâncias muito interessantes (46,47).

Dentre os óxidos metálicos que podem ser incorporados a matrizes poliméricas, o óxido de manganês (IV) destaca-se devido às suas propriedades de uso envolvendo as áreas de catálise, adsorção de íons metálicos (remoção de elementos radiativos, formação de nódulos polimetálicos), tecnologia de baterias, oxidação de material orgânico, vidros, etc. (46,48-51).

4. ÓXIDOS DE MANGANÊS

4.1. Classificação química e estrutural

Os óxidos metálicos formam sistemas muito complexos, dada a variabilidade estequiométrica, estrutural e cristalográfica que podem apresentar. Desta variabilidade química e estrutural decorrem acentuadas variações nas suas propriedades físicas. Os óxidos de metais de transição, quanto ao seu comportamento químico, podem ser classificados em ácidos, básicos, anfóteros e neutros. Os óxidos de metais de transição com estado de oxidação baixo são óxidos básicos e com estado de oxidação alto são óxidos ácidos. A tabela 3 mostra os diferentes tipos de óxidos de metais de transição, incluindo os óxidos de manganês.

Manganês forma espécies complexas com oxigênio, especialmente na presença de outros cátions e água, e um grande número de compostos com dois ou mais estados de valência tem sido descoberto em adição aos óxidos simples de Mn^{2+} , Mn^{3+} e Mn^{4+} (53,54). Os diferentes tipos de óxidos e hidro(óxidos) de manganês estão classificados na tabela 4 (51).

TABELA 3. Óxidos de metais de transição (52)

número do grupo	configuração eletrônica	elementos	estado de oxidação										
			+1	+2	+3	+4	+5	+6	+7	+8			
III-B	d ¹	Sc Y La											
IV-B	d ²	Ti Zr Hf		(MO)	M ₂ O ₃ (M ₂ O ₃)	MO ₂							
V-B	d ³	V Nb Ta		(MO)	M ₂ O ₃	MO ₂							
VI-B	d ⁵	Cr Mo W	óxidos	(MO)	M ₂ O ₃	MO ₂		M ₂ O ₅					
VII-B	d ⁵	Mn Tc Re	básicos	MO	M ₂ O ₃	MO ₂		M ₂ O ₅		MO ₃			
	d ⁶	Fe Ru Os		MO	M ₂ O ₃	MO ₂		M ₂ O ₅		MO ₃			
VIII-B	d ⁷	Co Rh Ir		MO	M ₂ O ₃	(MO ₂)							MO ₄
	d ⁸	Ni Pd Pt		MO	(M ₂ O ₃)	(MO ₂)							
I-B	d ¹⁰	Cu Ag Au	M ₂ O	MO	(M ₂ O ₃)								
II-B	d ¹⁰	Zn Cd Hg		MO									

Obs.: Os óxidos entre parênteses são considerados muito instáveis; os sublinhados são não estequiométricos.

óxidos iônicos ou polimerizados

moléculas covalentes pequenas

← linha anfótera

TABELA 4. Óxidos e hidro(óxidos) de manganês (51)

Fórmula do composto	Nome do mineral	Faixa de composição ^a	Forma cristalina ^b
MnO	manganosita	1,0 - 1,3	cúbica
Mn(OH) ₂	pirocroita	1,0 - 1,15	hexagonal
Mn ₃ O ₄	hausmanita	1,33 - 1,42	tetragonal
γ-MnOOH	manganita	1,50	monoclínica
β-MnOOH	-	1,25 - 1,50	(tetragonal)
α-MnOOH	-	1,50 - 1,60	(tetragonal)
HMnO ₂	groutita	1,50	ortorrômbica
α-Mn ₂ O ₃	bixbiita	1,50	cúbica
γ-Mn ₂ O ₃	-	1,50 - 1,58	tetragonal
(NaMn)Mn ₃ O ₇ ·H ₂ O	-	1,75	(hexagonal)
3MnO ₂ ·Mn(OH) ₂ ·nH ₂ O	-	1,74 - 1,82	(tetragonal)
α-MnO ₂	criptomelano	1,83 - 1,90	tetragonal-monoclínica
β-MnO ₂	pirolusita	1,93 - 2,00	tetragonal
γ-MnO ₂	-	1,82 - 2,00	-
MnO ₂	ramsdelita	-	ortorrômbica
δ-MnO ₂	-	1,90	-

a) Razão entre o número de íons oxigênio e manganês.

b) A forma cristalina entre parênteses não é bem definida.

Dentre estes, os óxidos de manganês(IV), genericamente designados por MnO₂, são os mais importantes para a área de catálise. Segundo GATTOW, citado na referência 54, o termo dióxido de manganês é aplicado a compostos tendo a razão Mn:O correspondendo a MnO_{1,7} a MnO₂. A não estequiometria é uma das dificuldades encontradas quando estudamos as estruturas de MnO₂. Diferentes produtos podem ser produzidos por pequenas variações no método de preparação ou pelo histórico da amostra.

Além do dióxido de manganês que ocorre naturalmente como o mineral pirolusita, existe uma grande variedade de óxidos de manganês cuja estequiometria se aproxima da do dióxido, mas que possuem um grau de oxidação inferior(51,54-56). Estas várias formas têm sido frequentemente descritas como polimorfos do MnO₂.

GIOVANOLI (57,58) propõe um esquema, para o polimorfismo do MnO_2 , baseado em cinco amplos grupos:

- 1) formas verdadeiras de MnO_2 : β - MnO_2 e ramsdelita
- 2) grupo γ - MnO_2
- 3) grupo holandita-criptomelano (α - MnO_2)
- 4) grupo epsilon- MnO_2
- 5) filomanganatos

β - MnO_2 : é a pirolusita ou polianita. Tem uma estrutura consistindo de uma rede de cadeias simples de octaedros de $[\text{MnO}_6]$. Cada octaedro compartilha dois vértices opostos com seus vizinhos enquanto as cadeias vizinhas compartilham apenas os cantos. Cristaliza na forma da estrutura do rutilo (figura 2).

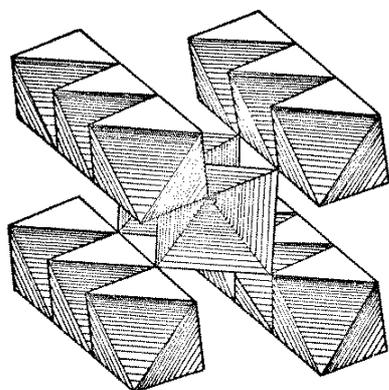


FIGURA 2. Estrutura do β - MnO_2 (tipo rutilo).

Ramsdelita: estrutura similar a do β - MnO_2 com cadeias duplas de octaedros. Cada octaedro de $[\text{MnO}_6]$ compartilha dois vértices com os da outra cadeia e unidades vizinhas compartilham apenas os cantos. Cristaliza na estrutura do tipo diaspora (figura 3).

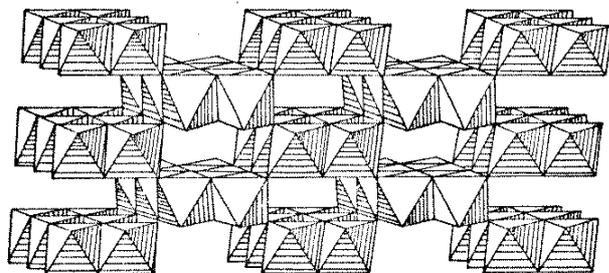


FIGURA 3. Estrutura da ramsdelita (tipo diaspora).

As duas estruturas têm em comum um modelo de rede hexagonal compacta (figura 4) com os íons Mn^{4+} em metade dos sítios octaédricos (figura 5). Enquanto ramsdelita é metaestável e muito rara na natureza, pirolusita é uma fase termodinamicamente estável.

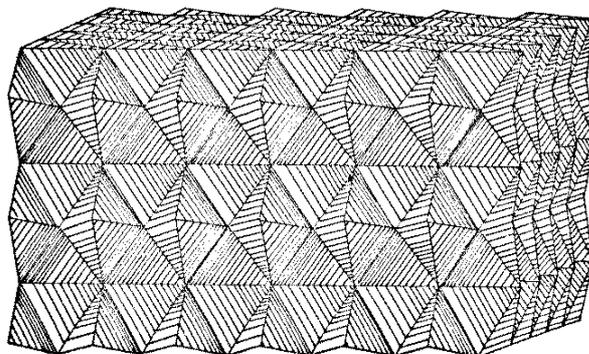


FIGURA 4. Rede hexagonal compacta, representando coordenação octaédrica (simbolizando sítios octaédricos ocupados).

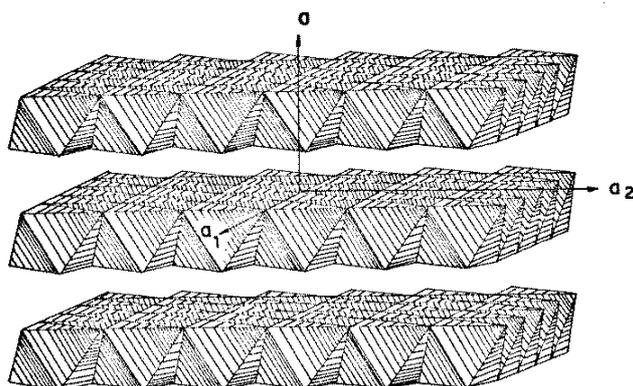


FIGURA 5. Estrutura de camadas com sequência alternada de camadas preenchidas e vazias.

γ - MnO_2 : acredita-se que esta forma de MnO_2 seja baseada numa matriz de ramsdelita com microdomínios de β - MnO_2 ou vice-versa. Esta estrutura é ainda complicada pela possibilidade de substituição de parte dos Mn^{4+} por Mn^{3+} e de O^{2-} por OH^- . KOSHIBA (59), através de espectros de ressonância paramagnética de elétrons mostrou que γ - MnO_2 contém íons Mn^{2+} .

Epsilon- MnO_2 : a estrutura do dióxido de manganês fibroso, designado por epsilon- MnO_2 , consiste de rede hexagonal compacta de íons O^{2-} com íons Mn^{4+} distribuídos estatisticamente sobre 50% dos sítios octaédricos. Um frag-

mento de camada de epsilon-MnO₂ é mostrado na figura 6.

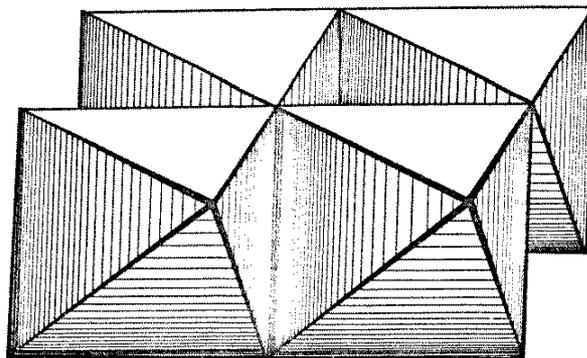


FIGURA 6. Fragmento de uma camada de epsilon-MnO₂.

α-MnO₂: os membros deste grupo não têm esta estequiometria e não podem ser realmente tratados como uma forma de MnO₂, embora a designação "α-MnO₂" seja frequente. Eles podem somente e exclusivamente existir se um cátion metálico apropriado (K⁺, Ba²⁺, NH₄⁺, ...) com cerca de 1,4 Å de raio iônico estiver presente nos interstícios, estabilizando a estrutura.

A estrutura do criptomelano envolve sequência de dois octaedros unidos por sequência de dois octaedros, enquanto a estrutura da holandita envolve sequências de três octaedros unidos por sequências de dois octaedros. Em ambos, alguns dos sítios de oxigênio são trocados a intervalos regulares por moléculas de água, íons OH⁻ ou cátions, criando túneis, levando à distorção. Íons de manganês de valência inferior ocupam alguns sítios de Mn⁴⁺ para manter a neutralidade elétrica. Enquanto criptomelano contém K⁺ ou NH₄⁺, os túneis da holandita são ocupados por Ba²⁺ (figura 7). Quando esses túneis são ocupados por arranjos de Ba²⁺ e moléculas de H₂O temos um composto similar à holandita, de nome psilomelano.

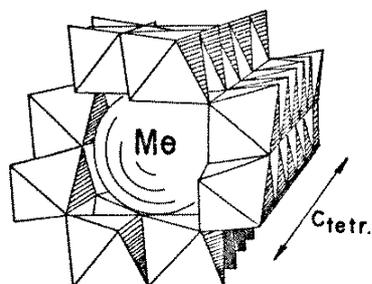


FIGURA 7. Representação esquemática de um túnel em holandita.

As estruturas de algumas formas de dióxido de manganês são representadas na figura 8.

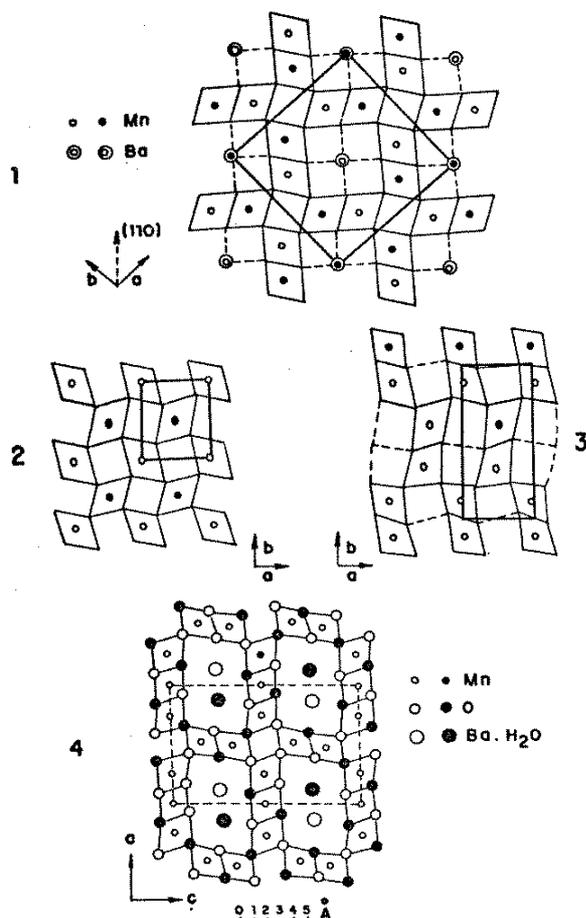
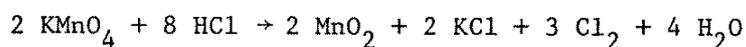


FIGURA 8. Estrutura de algumas formas de dióxido de manganês. 1) criptomelano; 2) pirolusita; 3) ramsdelita e 4) psilomelano.

Filomanganatos: os filomanganatos têm uma estrutura de camadas de octaedros $[\text{MnO}_6]$ ligados pelas arestas, com uma periodicidade de empilhamento.

A estrutura completa dos filomanganatos é difícil de determinar devido à pobre cristalinidade por eles apresentada. Entre os filomanganatos se destacam os da birnessita ou $\delta\text{-MnO}_2$ (filomanganato-7 Å) que possuem lâminas de moléculas de H_2O e OH^- entre as camadas de octaedros de $[\text{MnO}_6]$ separadas por 7 Å, e os da busserita (filomanganato-10 Å) (figura 9).

Essa classe de compostos pode ser preparada a partir de soluções de permanganato de potássio segundo a reação



que em condições deficientes de KMnO_4 pode originar Mn(II)-manganito ou 10 \AA -manganito e em condições de excesso de KMnO_4 origina $\delta\text{-MnO}_2$ (56).

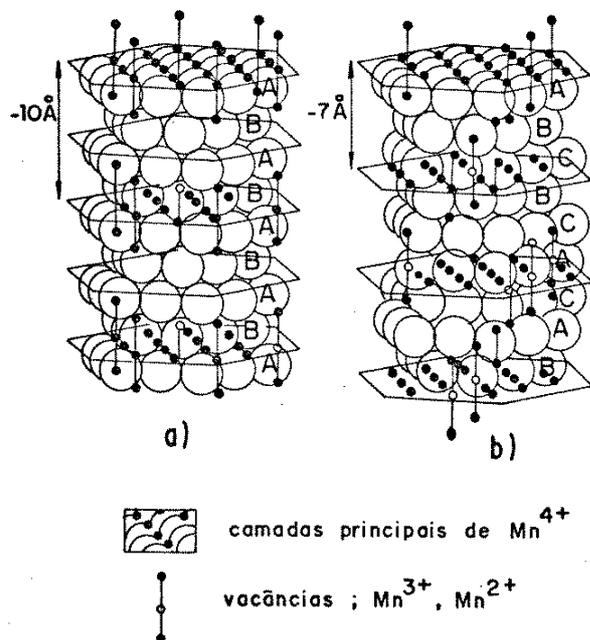


FIGURA 9. Esquema mostrando a estrutura de filomanganato- 10 \AA (a) e filomanganato- 7 \AA (b).

Como foi mencionado, em decorrência da variabilidade constitutiva do MnO_2 , suas propriedades variam muito. Em algumas formas de MnO_2 , íons de Mn^{2+} e/ou Mn^{3+} ocupam sítios de Mn^{4+} (54); isto leva à mudança das propriedades elétricas do óxido, distorção nos cristais e polarização dos íons óxido. Diferentes graus de hidratação e hidroxilação (50,54) e misturas de duas ou mais variedades cristalinas podem ser encontradas em amostras reais de óxido de manganês(IV).

O diagrama resumo da figura 10 mostra a relação entre os minerais de MnO_2 (60): a) Pirolusita - é a forma cristalina mais estável de MnO_2 . Possui alta ordem de simetria e não existe nenhuma série contínua entre pirolusita perfeitamente cristalina e MnO_2 amorfo; b) Criptomelano - tendo uma menor ordem de simetria, existe em uma faixa maior de cristalinidade. Sua estrutura é tal que outros íons como K^+ , Ba^{2+} , Pb^{2+} e Mn^{2+} frequentemente são encontrados como defeitos; c) Ramsdelita - tem uma ordem de simetria menor do que criptomelano. Encontrada em todos os graus de cristalinidade, até o amorfo; d) $\gamma\text{-MnO}_2$ - é tido como uma forma de ramsdelita. A linha divisória entre ramsdelita e $\gamma\text{-MnO}_2$ é arbitrária; e) $\delta\text{-MnO}_2$ - representa uma formação incipiente de elementos es-

truturais que podem posteriormente evoluir para alguma das três variedades mais cristalinas.

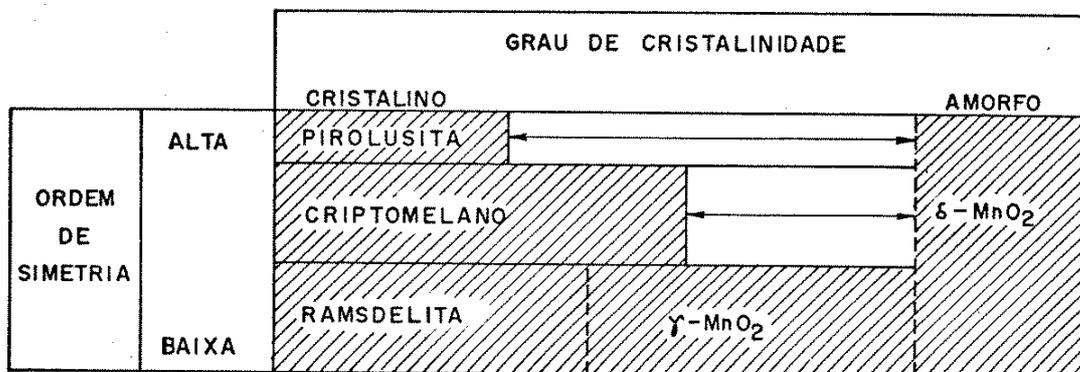


FIGURA 10. Diagrama resumo dos minerais de MnO₂.

4.2. Propriedades de superfícies de óxidos

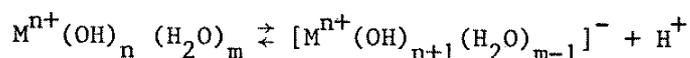
As características físicas e químicas das superfícies de óxidos e os aspectos da interface gás/sólido e líquido/sólido estão diretamente relacionados com o caráter específico da superfície do óxido.

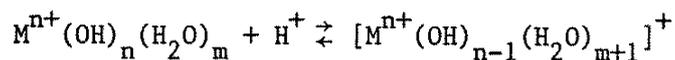
A interação de substâncias tais como gases, vapor de água e moléculas orgânicas com superfícies sólidas é estudada através do fenômeno de adsorção. A adsorção de espécies a uma superfície é classificada de acordo com o tipo de força envolvida na ligação do átomo ou molécula adsorvidas:

i) adsorção molecular - as forças de interação são do tipo van der Waals, calor de adsorção da ordem de 16-17 kJ.mol⁻¹.

ii) adsorção química - os átomos adsorvidos estão ligados por forças covalentes, iônicas ou coordenativas à camada superior do sólido; os calores de adsorção são da ordem de 42-840 kJ.mol⁻¹.

As interações entre a superfície de óxidos e a água estão associadas à formação de grupos hidroxilas. Os grupos hidroxilas na superfície de óxidos são de caráter anfotérico:





BOEHM (61) afirmou que a quantificação do estado hidroxilado de uma superfície pode ser feita através de várias reações e mostrou que para os óxidos de titânio, alumínio e ferro(III), metade dos grupos hidroxilas é ácido. O restante é principalmente básico e pode ser trocado com outros ânions.

LEE et alii (62) observaram que certas moléculas de água adsorvidas fisicamente, em amostras de γ - MnO_2 , estão ligadas a grupos OH da estrutura do óxido através de pontes de hidrogênio, de maneira equivalente à que foi verificada por McCAFFERTY & ZETTLEMOYER (63) para o Fe_2O_3 . Uma representação esquemática é mostrada na figura 11.

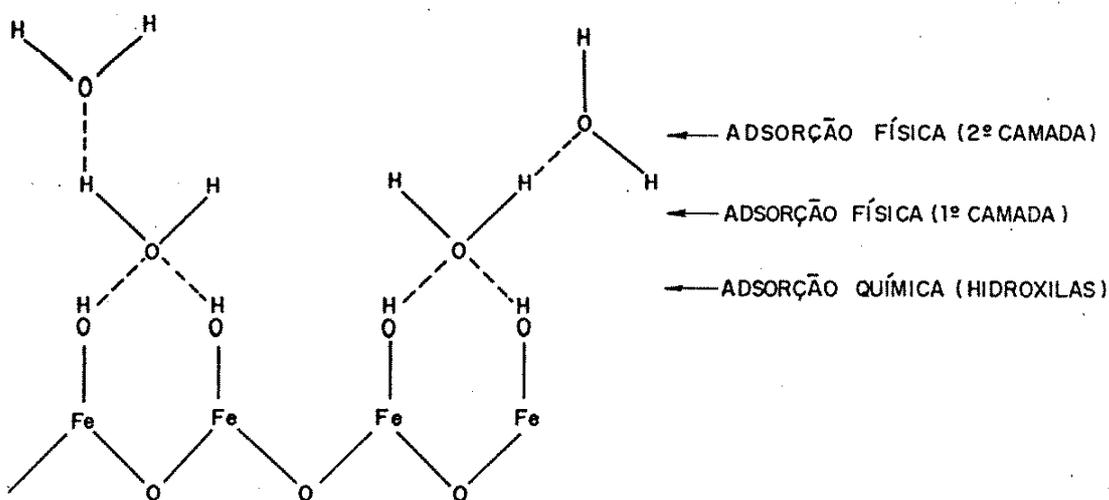
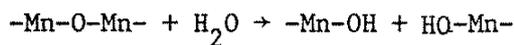


FIGURA 11. Representação esquemática de moléculas de H_2O adsorvidas em Fe_2O_3 .

4.3. MnO_2 sintético hidratado

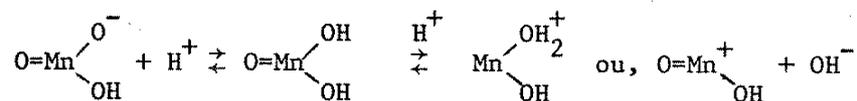
O MnO_2 sintético preparado pela redução de soluções de $KMnO_4$ pode ser chamado de MnO_2 hidratado (49) devido ao grande conteúdo de água quimicamente ligada que o mesmo contém. Ele pode ser considerado como uma molécula gigante formada por cadeias poliméricas de MnO_2 (64) sendo em geral amorfo.

Pode-se distinguir ao menos dois tipos de água no MnO_2 hidratado: água fisicamente adsorvida e água quimicamente associada. Esta água está contida na estrutura porosa do MnO_2 em vários estados de associação; as cadeias poliméricas podem ser clivadas e hidrolisadas resultando grupos hidroxilas



O óxido resultante pode assim ser considerado como um tipo de hidro-gel.

Em meio aquoso há hidroxilação da superfície do óxido (67). Adsorção-dissociação de H^+ (ou OH^-) a partir da superfície hidroxilada pode dar origem a cargas sobre a superfície. Segundo KANUNGO (65), para o MnO_2 isto pode ser considerado como



pH > pzc

pH = pzc

pH < pzc

onde o pzc (ponto de carga zero) é o pH da solução no qual a carga superficial é zero.

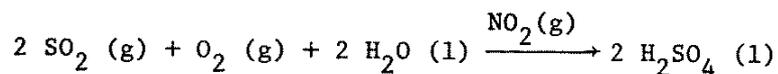
O número e "status" de hidroxilas superficiais, em MnO_2 , estão relacionados às suas atividades catalíticas, eletroquímicas e adsorventes (46,49, 50). O óxido de manganês(IV) é bem conhecido como adsorvente de íons metálicos de soluções com liberação de íons H^+ a partir dos grupos hidroxilas ácidos sobre o MnO_2 ($\equiv\text{MnOH}$). Estes íons metálicos são considerados constituintes de uma fase sólida superficial como "complexo superficial", $(\equiv\text{MnO})_m \text{Me}^{2-m}$ (65,66). Esta propriedade de troca iônica de MnO_2 hidratado explica a presença de CuMn_2O_4 em superfície de "hopcalites" ($\text{MnO}_2\text{-CuO}$) (46,68,69), que tem propriedades catalíticas interessantes na oxidação de monóxido de carbono a dióxido de carbono a baixas temperaturas, bem como a proposta de BUTLER e THIRSK (70), da presença de camadas superficiais de MnO , Mn_2O_3 ou Mn_3O_4 em partículas de MnO_2 .

Dentre as áreas de aplicação de óxidos de manganês(IV), o seu uso como catalisador tem sido bastante estudado, principalmente na decomposição de H_2O_2 e na oxidação de CO (46,71,72). Dos vários problemas envolvendo o CO, podemos citar o de efluentes industriais que necessitam ser tratados para eliminação e/ou redução do nível deste gás antes de serem lançados à atmosfera. A decomposição de H_2O_2 é também interessante, pois o mecanismo proposto é baseado na oxidação-redução do catalisador, portanto esta reação paraleliza um fenômeno eletroquímico (73,74).

5. CATÁLISE HETEROGÊNEA

Um exemplo histórico da necessidade de adição de certas substâncias para que ocorresse uma determinada reação foi a descoberta no século XVII da

formação do ácido sulfúrico a partir do gás sulfuroso na presença de dióxido de nitrogênio,



Sabendo-se que o produto não continha nitrogênio, não foi possível, à época, explicar a participação do NO_2 na reação.

A fim de caracterizar o papel do catalisador é importante que se delineie claramente sua ação sobre uma reação.

De acordo com a definição adotada pela IUPAC (75), catálise é o fenômeno no qual uma quantidade relativamente pequena de um material estranho, chamado catalisador, aumenta a velocidade de uma reação química sem ser consumido. Um catalisador provê uma série de processos elementares que conectam reagentes a produtos e que não ocorrem na ausência do catalisador.

A catálise é usualmente dividida em três categorias: homogênea, heterogênea e enzimática.

Entre os sistemas catalíticos citados, os sistemas heterogêneos são os mais largamente difundidos na indústria. Por outro lado, entre os sistemas heterogêneos, o sistema gás-sólido é o mais empregado.

Os motivos que levaram ao uso mais frequente da catálise heterogênea residem em algumas das suas vantagens frente à catálise homogênea, como por exemplo:

- a) O catalisador sólido pode ser facilmente separado dos reagentes e produtos fluídos;
- b) Os catalisadores sólidos são geralmente mais estáveis termicamente e, portanto, podem ser usados a temperaturas mais elevadas, propiciando maiores velocidades de reação e podem ser regenerados com maior frequência;
- c) Os catalisadores sólidos são pouco voláteis.

As principais características dos catalisadores sólidos são sua porosidade, textura, tamanho de partículas, densidade numérica e tipo de sítios ativos.

Em reações de oxidação, as quais são na maior parte muito exotérmicas, à alta temperatura, na superfície do catalisador observa-se velocidades de reação muito elevadas, que tornam desnecessário o uso de catalisadores porosos.

O caráter químico do sítio ativo é a propriedade mais importante do catalisador, pois ele é que vai participar do mecanismo da reação e permitir ou não que uma reação desejada ocorra. Existe uma relação entre o tipo de sítio ativo e a condutividade elétrica do sólido e esta é uma maneira conveniente de

classificação dos catalisadores. A tabela 5 mostra alguns exemplos.

TABELA 5. Propriedades dos catalisadores sólidos

Classificação do sólido	Condutividade χ (Ω^{-1} cm)	Tipo de sólido	Exemplos	Uso como catalisador
Condutor	$10^6 - 10^4$	metais	Ni, Pd, Pt Ag, Cu	hidrogenações oxidações
Semi-condutor	$10^2 - 10^{-6}$	sulfetos e óxidos -tipo n -tipo p	ZnO, MnO ₂ , Fe ₂ O ₃ NiO, V ₂ O ₅ , Cr ₂ O ₃ , CuO	hidrogenações oxidações e desoxigenações
Não condutor ou isolante	$10^{-8} - 10^{-16}$	óxidos e silicatos ácidos óxidos básicos sólidos neutros orgânicos	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ zeólitos MgO, CaO, Na ₂ O SiO ₂ , α -Al ₂ O ₃ carbono ativo H-resinas	craqueamento desidratação de álcoois desidrogenação condensação suportes de outros catalisadores esterificação

Os óxidos de metais de transição são classificados geralmente como semi-condutores, podendo com certa facilidade adquirir diferentes estados de oxidação.

5.1. Reações catalisadas por sólidos

Reações catalíticas usualmente consistem de muitos passos elementares incluindo adsorção de reagentes, reações na superfície e dessorção dos produtos. A adsorção tem um peso importante em catálise por superfície, pois ao menos um dos reagentes deve ser quimissorvido. A adsorção química conduz à formação, na superfície do catalisador, de um composto bidimensional entre os fragmentos da molécula adsorvida e as individualidades superficiais do catalisador.

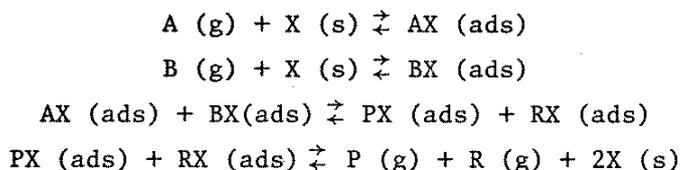
5.2. Reações catalisadas por óxidos de manganês

5.2.1. Sistemas gás-sólido

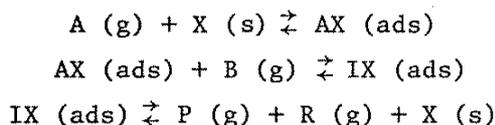
Determinados sistemas gás-sólido, em certas condições de temperatura, podem conduzir a transformações químicas do fluido. A condição necessária para que isto ocorra é que o fluido esteja quimissorvido na superfície do sólido.

As reações mais comuns sobre catalisadores são as bimoleculares do tipo $A + B \rightleftharpoons P + R$ que podem ocorrer de duas formas:

a) os dois reagentes adsorvem na superfície do catalisador (mecanismo de LANGMUIR-HINSHELWOOD)



b) um reagente adsorve (mecanismo de ELEY-RIDEAL)



É conhecida a eficiência de um grande número de óxidos de metais de transição como catalisadores para a oxidação heterogênea de monóxido de carbono (76-79). Monóxido de carbono está ligado à poluição ambiental, sendo que em áreas urbanas, devido ao grande número, os veículos automotores são os maiores contribuidores para a poluição do ar.

Dentre os metais de transição, os óxidos de manganês são os mais ativos na oxidação catalítica de CO à baixa temperatura. O MnO_2 representa provavelmente o primeiro catalisador de importância industrial para esta reação. Ele foi preparado por WHITESELL e FRAZER (80) por tratamento de $KMnO_4$ com H_2SO_4 , seguido de tratamento do produto com HNO_3 concentrado. Estes autores propõem o mecanismo da decomposição do complexo superficial com monóxido de carbono em dióxido de carbono e óxido reduzido, sendo este óxido reduzido então reoxidado pelo oxigênio.

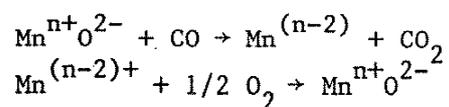
Esta mesma proposição foi feita por BENTON (81,82), que fornece um forte argumento para este mecanismo, baseado na adsorção de CO por MnO_2 e outros óxidos (CuO , Co_2O_3 , hopcalite), que têm a mesma ordem da velocidade de redução por monóxido de carbono.

ROGERS e outros (83) e MERRIL & SCALIONE (84) verificaram que o oxigênio, usado para a oxidação do monóxido de carbono, vem do catalisador e que,

por sua vez, o catalisador é reoxidado pelo oxigênio do ar suficientemente rápido para manter seu teor de oxigênio e alta atividade. A presença de vapor de água limita a vida desses catalisadores, provavelmente pela formação de um filme líquido, incapacitando a superfície do catalisador a recombinar com oxigênio. Esta limitação pode ser removida através do aquecimento do catalisador a temperaturas em torno de 150°C.

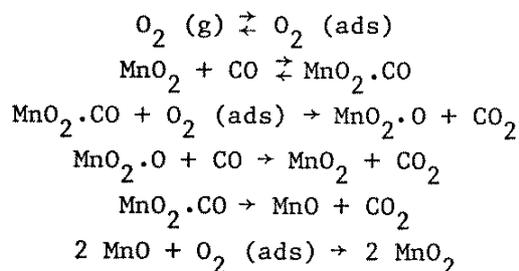
BRUNS & SHURMOVSKAYA, citados na referência 85, também sugerem que a reação procede em dois estágios: a redução do MnO_2 pelo CO e a subsequente oxidação da superfície pelo oxigênio gasoso.

Nestes casos, podemos representar esquematicamente a reação como:

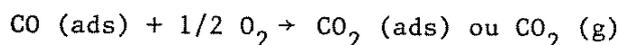


O agente oxidante é o O_2 (g) mas, no passo em que se dá a oxidação de CO a CO_2 , somente Mn^{n+} é o agente oxidante, desde que o número de oxidação do oxigênio é o mesmo em O^{2-} e CO_2 .

DWYER (86) reporta o mecanismo de Roginskii-Zel'dovitch para a oxidação de CO utilizando MnO_2 como catalisador. Este mecanismo postula MnO_2 como um doador de oxigênio regenerado pelo oxigênio do fluxo de reagentes, bem como o sítio para a reação de CO e O_2 adsorvidos. O esquema da reação é o seguinte:

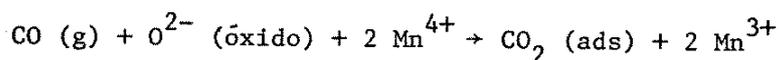


Por outro lado, BROOKS (87,88), estudando a cinética de oxidação de H_2 e CO sobre MnO_2 , postulou o mecanismo para a oxidação de CO como sendo consistente com o mecanismo de Rideal, ou seja, há reação entre espécies de radicais de CO sobre a superfície e o O_2 (g). Esta reação pode ser representada de forma simplificada como:



Contudo, a cessão de oxigênio pelo MnO_2 foi mostrada fazendo-se a

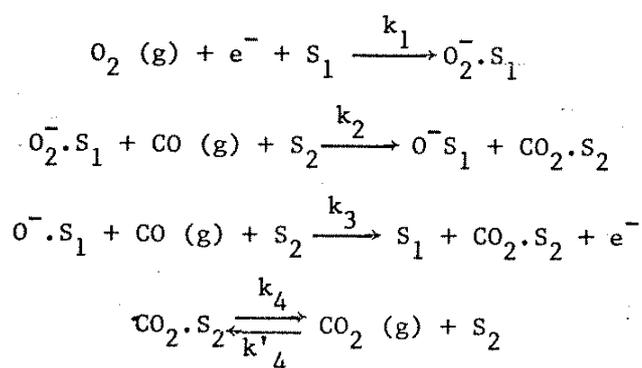
oxidação de CO em ausência de O₂ (oxidação depletiva) como segue:



BROOKS considerou a "mobilidade" do oxigênio do óxido como fator fundamental para a origem dos sítios de oxidação na catálise heterogênea do CO em ar.

DAVYDOV e outros (89), através de espectroscopia infravermelha, mostram que as propriedades oxidantes do MnO₂ são determinadas pela presença, sobre a superfície, de diferentes formas de oxigênio adsorvido. A produção de muitas dessas formas acontece mesmo a 20°C como resultado da quimissorção dissociativa do O₂. Uma posterior adsorção de O₂ é possível somente após a remoção do oxigênio adsorvido. Desse modo a superfície do MnO₂ é coberta com átomos de oxigênio reativo (90,91), os quais reagem com moléculas de CO gasoso, formando estruturas de carbonato (de diferentes tipos), que decompõem-se a temperaturas em torno de 150°C.

KOBAYASHI e KOBAYASHI, através do método transiente (85,91,92), mostram que a reação de oxidação de CO em MnO₂ toma lugar com a participação de monóxido de carbono gasoso e espécies ativas de oxigênio superficiais, que consistem de somente uma fração do oxigênio total adsorvido. Eles concluíram que o oxigênio sobre a superfície pode ser classificado em duas formas: uma que é fracamente ligada e outra fortemente ligada à superfície, sendo a primeira forma cataliticamente ativa para a reação de oxidação do CO. O oxigênio adsorvido é negativamente carregado e a velocidade de regeneração do oxigênio superficial ativo é muito grande. Baseado nisso o mecanismo proposto, para temperaturas em torno de -26°C, tem a seguinte sequência de passos:



onde S₁ e S₂ designam os sítios para a adsorção ativada de O₂ e CO, respectivamente.

Os valores encontrados para as constantes de velocidade foram: k₁ = 5,46 x 10⁻³ moles.g⁻¹.min⁻¹.atm⁻¹; k₂ = 4,0 x 10⁻⁶ moles.g⁻¹.min⁻¹.atm⁻¹;

$k_3 = 2,0 \times 10^{-4}$ moles.g⁻¹.min⁻¹.atm⁻¹; $k'_4 = 4,5 \times 10^{-3}$ moles.g⁻¹.min⁻¹.atm⁻¹ e $k_4 = 9,8 \times 10^{-5}$ moles.g⁻¹.min⁻¹. Como pode ser constatado, o valor de k_2 para a reação de CO com $O_2.S_1$ é o menor. A maior atividade de O^- em relação a O_2^- é sugerida pelo maior valor de k_3 em relação a k_2 . A constante relacionada com a dessorção de CO_2 , k_4 , sugere que este é um dos passos lentos da reação global.

A alta atividade de dióxido de manganês como catalisador para a oxidação de CO a CO_2 é bem conhecida, sendo que, além do dióxido, outros óxidos de manganês não-estequiométricos, que possuem fórmula MnO_x ($1,5 < x < 2,0$), são também catalisadores ativos. Sabe-se ainda que a atividade catalítica destes óxidos aumenta pela adição de outros óxidos, como CuO, NiO, Co_2O_3 e Ag_2O (76).

O trabalho pioneiro sobre misturas de óxidos é o de LAMB, BRAY e FRAZER (93) que investigaram várias misturas de óxidos de manganês, cobre, prata e cobalto. Uma mistura contendo 50% MnO_2 , 30% CuO, 15% Co_2O_3 e 5% Ag_2O foi por eles escolhida como padrão e testada em larga escala em uma mistura de 0,25% de CO em ar, a uma velocidade superficial de 500 cm.min⁻¹.

Subsequentemente, uma mistura de dois componentes, 60% MnO_2 -40% CuO, foi testada, mostrando eficiência similar a de quatro componentes.

Os trabalhos de MERRIL & SCALIONE (84), ALMQUIST & BRAY (77) e BRAY & DOSS (94) mostram que frequentemente misturas de óxidos são mais ativas do que os óxidos simples, sendo a natureza química dos componentes e as propriedades físico-químicas da mistura fatores muito importantes. A tabela 6 mostra o aumento da atividade da mistura $MnO_2 + CuO$ em relação ao MnO_2 e CuO isolados.

TABELA 6. Comparação da atividade da mistura de dois componentes com alguns óxidos simples na oxidação de CO a CO_2 (1% de CO em ar) (84)

óxido	temperatura (°C)	eficiência(%)
CuO	102	97
MnO_2	100	96
Co_2O_3	0	100
Fe_2O_3	100	40
$MnO_2 + CuO$	-10	100

Óxidos de manganês, cobalto e níquel são óxidos ativos na oxidação de CO a CO_2 , quando purificados por eletro-osmose para eliminação de eletrólitos presentes. Misturas binárias desses óxidos em partes iguais (por peso) foram

testadas por ENGELDER e BLUMER (95) em um fluxo de 2 l/hora com 10% de CO sobre 1 g de catalisador. Os dados mostram que as misturas são mais eficientes do que os óxidos simples (tabela 7).

TABELA 7. Porcentagem de oxidação de CO a CO₂ catalisadas por óxidos e misturas de óxidos

Catalisador	% oxidação						
	t ^o C	400	300	200	100	50	0
NiO	-	-	89	98	91	20	-
MnO ₂	-	-	100	100	85	71	-
Fe ₂ O ₃	-	-	100	100	26,8	-	-
Co ₂ O ₃	-	-	89	76	78	78	-
Co ₂ O ₃ -MnO ₂		100	95	100	100	100	0
NiO-MnO ₂		100	95	100	100	100	0
Fe ₂ O ₃ -MnO ₂		67	100	100	100	100	50

Dióxido de manganês foi utilizado também como ativador por incorporação de pequenas quantidades em óxidos de NiO, Co₂O₃ e CuO. Segundo KATZ (76), esses catalisadores mistos têm uma melhor performance quando MnO₂ é o constituinte principal.

Como foi mostrado em um parágrafo anterior, dióxido de manganês e óxido de cobre formam um catalisador misto muito efetivo na oxidação de CO. Este catalisador, MnO₂-CuO, tem sido extensivamente pesquisado quando à sua composição, preparação e atividade catalítica e é chamado de "hopcalite" (84).

PITZER e FRAZER (69), em um extenso trabalho sobre os métodos de preparação e propriedades físico-químicas de "hopcalite", demonstram que os catalisadores consistem em sua maioria de cristalitos tão pequenos que eles poderiam ser chamados de óxidos amorfos. Os óxidos catalíticos apresentam uma distância interatômica metal-oxigênio de 1,75 a 1,92 Å e satisfazem o critério de diminuição de energia livre para a reação $MnO_x + CO \rightarrow MnO_{x-1} + CO_2$.

SCHWAB e KANUNGO (96) e KANUNGO (97,106) reportam que em hopcalite, tal como no MnO₂ hidratado, a atividade é amplamente devido à presença de pares Mn⁴⁺ e Mn³⁺. Mn³⁺ ocorre principalmente como MnOOH e a atividade catalítica aumenta com o aumento de Mn³⁺, até uma razão de Mn³⁺/Mn⁴⁺ igual a 0,12. A razão para o efeito promotor do CuO em MnO₂-CuO é atribuída à formação de espinélio

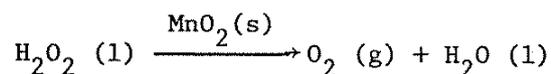
CuMn_2O_4 onde é possível a transferência de elétrons entre dois estados de valência do cobre e manganês, sem uma mudança de estrutura.

MOOI e SELWOOD (99,71) estudaram o efeito do suporte em catalisadores na reação de oxidação de CO e decomposição de H_2O_2 . Eles sugerem que, em baixas concentrações de MnO_2 , CuO e Fe_2O_3 em alumina, o catalisador é fortemente influenciado pelo suporte, ocorrendo indução de valência, a qual estabiliza uma das formas do catalisador. O mecanismo sugerido é um processo de redução-oxidação do catalisador, envolvendo os estados de oxidação Mn^{3+} e Mn^{4+} . A redução do catalisador MnO_2 produz inicialmente um aumento na atividade, seguido por um decréscimo a altas porcentagens de Mn^{3+} .

Nessa mesma linha, BALTANÁS e outros (72), utilizando medidas de adsorção de CO e CO_2 , estudos espectroscópicos (IV) das moléculas adsorvidas e medidas de oxidação de CO, mostram o desempenho de óxidos de manganês suportados em TiO_2 , Al_2O_3 e CeO_2 na oxidação de CO. Os resultados mostram que a 343 K $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ era o mais ativo, com velocidades relativas $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2:\text{MnO}_x/\text{CeO}_2:\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3 = 65:3:1$. Em $\text{MnO}_x/\text{CeO}_2$ e $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ a alta estabilidade dos intermediários envenena a superfície catalítica e abaixa a velocidade da reação de oxidação de CO, enquanto que no $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ este efeito é menor. No $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ esses intermediários são produzidos em pequenas quantidades, são fracamente ligados e decompõem-se facilmente (100,101).

5.2.2. Sistema $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MnO}_2$

Este tipo de sistema é complicado pois envolve reagente e produtos em fases distintas,



Um aspecto interessante, na decomposição de H_2O_2 sobre óxidos metálicos de valência variável, é que os mecanismos propostos são baseados na oxidação-redução do catalisador. Por esta razão, a atividade na decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio tem sido usada para testar o potencial de uso de alguns catalisadores heterogêneos, como materiais catódicos em células de combustível e baterias. Como MnO_2 é muito usado como material catódico em baterias secas, diversos trabalhos foram feitos para encontrar uma correlação entre potenciais de eletrodo e a atividade na decomposição de H_2O_2 (73,103,104).

MOOI e SELWOOD (71), KANUNGO (106) mostram que, na decomposição de H_2O_2 , uma razão $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ de 0,12, razão esta já mencionada anteriormente, é

necessária, mas um aumento na concentração de Mn^{3+} implica num decréscimo da atividade do catalisador MnO_2 .

A reação entre MnO_2 coloidal e H_2O_2 é autocatalítica, segundo BARAL (105), e a ação inicial de H_2O_2 consiste em formar centros de Mn^{3+} . Esses centros de Mn^{3+} são mais facilmente reduzidos do que centros Mn^{4+} . Como os centros de Mn^{2+} , formados por redução de Mn^{3+} , coproporcionam com Mn^{4+} para formar Mn^{3+} temos um acúmulo deste último durante a reação. Dessa forma podemos ativar MnO_2 com íons Mn^{2+} . Resultados semelhantes foram obtidos por MÚCKA (107-109) e colaboradores (110,111) para a reação de decomposição de H_2O_2 sobre uma variedade de outros óxidos e misturas de óxidos, aplicando o princípio de sítios catalíticos bivalentes. Este princípio baseia-se em que na superfície do catalisador duas espécies de sítios em equilíbrio podem existir: sítios doadores e aceptores, os quais podem ser formados pelos íons metálicos do catalisador em vários estados de valência, ou por defeitos de carga estabilizados sobre a superfície do catalisador. A característica do procedimento da reação é determinada pelos sítios de menor concentração na superfície (sítios minoritários): se os sítios doadores são envolvidos, a reação pode proceder como um processo acceptor e vice-versa.

KANUNGO (73) observou que a presença de grupos ácidos $Mn^{(III)}OOH$ é um dos fatores fundamentais para um MnO_2 ativo; durante o processo eletroquímico de descarga, Mn^{4+} é reduzido a Mn^{3+} pela aceitação de um elétron a partir de um destes grupos ácidos, os quais por sua vez são produzidos pela difusão de prótons para o sólido a partir da solução. A presença de Mn^{3+} cria uma situação favorável no estágio inicial de adsorção das moléculas reagentes, aumentando a afinidade entre adsorbato e adsorvente.

BUTLER e THIRSK (70), através de estudos de difração de elétrons, sugerem que Mn^{3+} se concentra na superfície dos cristalitos e que os grupos ácidos em óxidos de manganês não estequiométricos são associados a Mn^{3+} . RUETSCHI (112) sugere nesse caso a fórmula $MnO_{2(2n-3)} \cdot MnOOH_{(4-2n)} \cdot nH_2O$, distinguindo água na forma de grupos ácidos OH associados com Mn^{3+} e moléculas de água "neutra".

Associado ao descrito nos parágrafos precedentes está o resultado encontrado por TYE (113), que atribui a melhor performance eletroquímica ao γ - MnO_2 , mostrando que em γ - MnO_2 $MnOOH$ está dissociado em íons Mn^{3+} e OH^- e que em β - MnO_2 (que é inativo) o $MnOOH$ está geralmente não dissociado, não contribuindo para a mobilidade de prótons.

Misturas de MnO_2 com Ag_2O ou AgO são utilizadas como absorventes de H_2 (114). É conhecido que o catodo de uma bateria alcalina de óxido de prata-

-zinco pode absorver hidrogênio lentamente. Este catodo de óxido de prata usualmente contém pequenas quantidades de MnO_2 (5-10%). A absorção de H_2 em uma mistura de 90-95% de MnO_2 e 5-10% de Ag_2O ou AgO é 100 a 1000 vezes mais rápida do que no catodo de prata. Como é mostrado por KOZAWA e KORDESCH (114) o efeito absorvedor do catalisador funciona como na redução catalítica do MnO_2 . O primeiro passo é a dissociação molecular do H_2 , $H_2 \rightarrow 2H$. O segundo passo é a difusão do hidrogênio atômico no cristalito de MnO_2 como um próton, $H + MnO_2 \rightarrow MnOOH$.

6. COMPÓSITOS POLÍMEROS-ÓXIDOS METÁLICOS

A incorporação de óxidos de manganês à superfície polimérica produz compósitos polímero-óxido, sendo que esses sólidos são molháveis por água (40, 41), adsorventes (115), suscetíveis de adesão (44), mostram uma resistência elétrica superficial inferior a do polímero puro (41), mostram um alto coeficiente de absorção de luz (116).

A atividade peroxidásica do compósito polímero- MnO_2 (41,42) pode ser tomada como uma indicação potencial deles servirem como catalisadores de reações envolvendo a oxidação de matéria orgânica. Outra indicação que pode ser derivada desta atividade é com relação à absorção de H_2 , o que possibilitaria a utilização deste sistema, por exemplo, na proteção de cabos de fibras óticas.

A atividade catalítica do compósito polímero- MnO_2 dopado ou não com íons metálicos na oxidação de CO evidencia a possibilidade de uso destes materiais compostos no tratamento de efluentes industriais, descarga de veículos automotores, reciclagem dos gases em laser de CO_2 , etc.

Os compósitos polímeros-óxidos metálicos representam associações de materiais que reúnem uma série de propriedades interessantes dos óxidos às vantagens de utilização dos polímeros sintéticos.

7. RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (RPE)

A técnica de RPE é usada na detecção de espécies paramagnéticas, isto é, espécies que possuem elétrons desemparelhados. Estas espécies podem ser radicais livres, íons radicais ou íons de metais de transição. Estas espécies caracterizam-se por terem um momento angular de origem orbital ou de spin eletrônico. RPE é uma técnica altamente sensível, apta a detectar espécies contendo elétrons desemparelhados a nível de ppm. Envolve a medida direta do efeito

Zeeman de 1ª ordem, qual seja, o desdobramento de um determinado estado J (acoplamento spin-orbital) ou S (spin) por um campo magnético, dando origem a estados distintos M_J ou M_S .

A aplicação de um campo magnético H a um elétron livre induz o movimento de precessão do vetor magnético e causa o aparecimento de dois níveis de Zeeman, correspondendo a diferentes orientações do momento magnético do elétron com respeito ao campo aplicado.

A diferença de energia ΔE dos dois níveis é dada por $\Delta E = g\beta H$. A condição de ressonância é dada por $h\nu = g\beta H$ onde ν é a frequência de radiação na região de microondas, β é o magneton de Bohr e o g (fator de Landé) é uma constante, sendo uma propriedade do elétron. O fator g de Landé depende também do meio no qual as espécies magnéticas estão situadas (117). O diagrama da figura 12 mostra os níveis de energia e o correspondente espectro de absorção e sua derivada. Por razões técnicas, o espectro de RPE é normalmente representado pela curva da primeira derivada de intensidade de absorção com relação ao campo H (118).

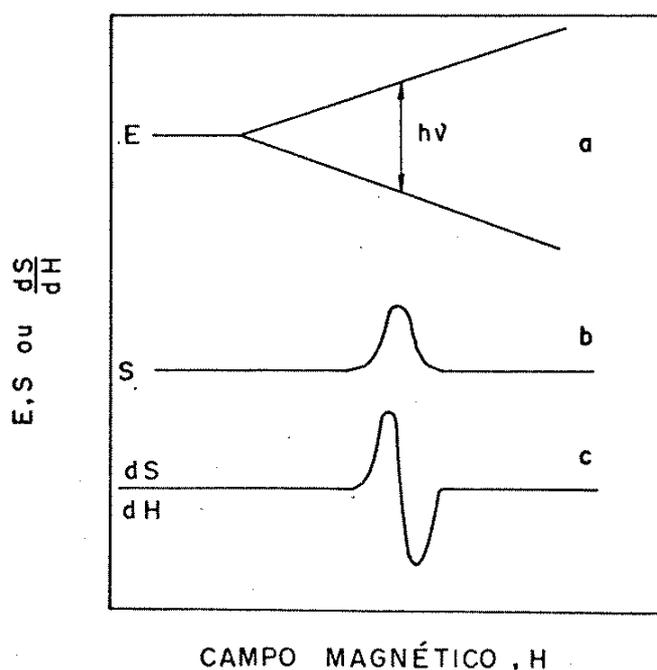


FIGURA 12. Níveis de energia e espectro RPE para um elétron s: a) níveis de energia como função do campo magnético H; b) espectro de absorção (S); c) espectro da 1ª derivada (dS/dH),

O spin eletrônico pode ser perturbado pela presença de um spin nu-

clear. Neste caso, há um segundo desdobramento dos níveis de energia. As transições entre os níveis de energia são regidas pela regra de seleção onde $\Delta M_S = \pm 1$ e $\Delta M_I = 0$. Este fenômeno é chamado de interação hiperfina originando a estrutura hiperfina de linhas de RPE. Por exemplo, o hidrogênio tem um spin nuclear $I = 1/2$. Consequentemente, o número de possíveis orientações é igual a dois ($2I + 1$). Portanto, a interação hiperfina produz dois níveis adicionais para cada um dos dois níveis Zeeman do elétron, resultando quatro níveis e duas transições permitidas. Na figura 13 mostramos o diagrama de níveis de energia devido a este tipo de interação, com as respectivas transições permitidas.

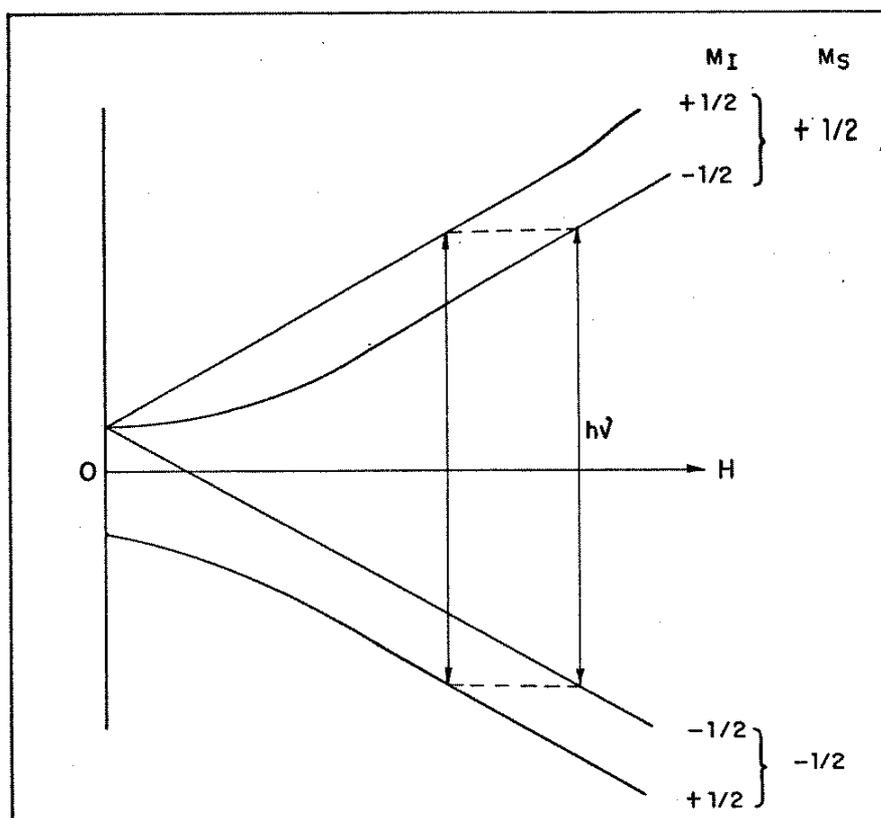


FIGURA 13. Interação hiperfina dos níveis de energia para $S = 1/2$ e $I = 1/2$.

A técnica de RPE foi utilizada neste trabalho para análise da presença e "status" de íons manganês em compósitos polímeros/óxidos metálicos, em função do método de obtenção do compósito, envelhecimento, tratamento térmico, etc.

Sabe-se que o espectro típico de RPE do íon manganês(II) consiste usualmente de um conjunto bem resolvido de linhas espectrais. Assim mudanças

permanentes ou transientes na vizinhança do íon induzem mudanças espectrais que podem ser seguidas por RPE.

Espectros de RPE de íons Mn^{2+} em superfície de resinas (119) e zeólitos (120,121) foram discutidos quanto ao caráter da ligação entre o íon Mn^{2+} e o adsorvente e quanto ao campo cristalino em torno do íon Mn^{2+} . De modo geral, a magnitude da largura da estrutura hiperfina era maior para $Mn(II)$ em matrizes iônicas quando comparadas as de $Mn(II)$ onde ligação covalente predomina. A distorção de simetria em torno do íon $Mn(II)$ é aumentada com a desidratação da amostra.

Foram efetuados estudos quanto à mudança do espectro RPE, devido a variações de concentrações de íons Mn^{2+} em solução aquosa (122,123), em sais fundidos $MnCl_2-KCl$ (124) e em soluções eutéticas de $LiCl-KCl$ (125). Os espectros de soluções que têm alta concentração de Mn^{2+} apresentam uma só linha; um sexteto hiperfino é observado em baixas concentrações (figura 14). Estes resultados são interpretados em termos de interação dipolar entre íons Mn^{2+} e da interação de troca (125).

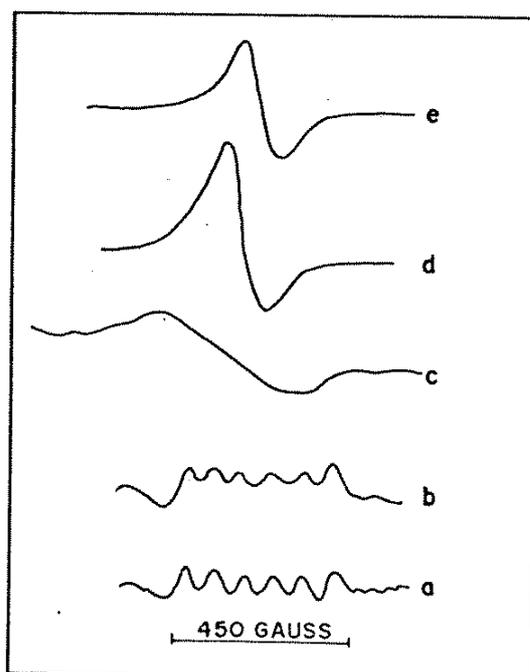


FIGURA 14. Linhas de ressonância para várias concentrações de $MnCl_2$ no eutético $LiCl/KCl$ a $700^{\circ}C$. a) 0,02 M; b) 0,06 M; c) 0,15 M; d) 0,7 M; e) $MnCl_2$; a,b) 2ª derivada; c,d,e) 1ª derivada.

CATOIRE e outros (126) mostram que o espectro de RPE de $Mn(II)$

($3d^5 6s_{5/2}$), em um meio onde somente ocorrem interações isotrópicas, é o de uma estrutura hiperfina (seis linhas). Este sinal é produzido pela interação dipolar entre os spins eletrônico e nuclear do Mn(II) ($I = 5/2$; $2I + 1 = 6$ possíveis orientações). Eles utilizaram o Mn(II) como sonda para determinar o grau de oxidação de superfície de polietileno.

Nessa mesma linha COOPER et alii (127) atribuem a estrutura hiperfina observada em amostras de MnO_2 a íons Mn^{2+} .

GARDNER (128) estudou MnO_2 dopado com MoO_3 (trióxido de molibdênio) através do sinal de RPE do Mn^{2+} e associou as mudanças no sinal com a variação do número de vizinhos paramagnéticos.

A partir do espectro de RPE do Mn^{2+} muitas informações podem ser obtidas: a intensidade do espectro é proporcional à concentração do íon Mn^{2+} e pode ser também uma medida do grau de oxidação ou redução do íon manganês. A constante de acoplamento hiperfino (A) está relacionada com o caráter iônico da ligação entre o íon Mn^{2+} e suas vizinhança (129,130). O parâmetro de separação de campo zero (D) fornece dados para a análise da simetria em torno do íon Mn^{2+} (129).

8. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Raios-X são ondas eletromagnéticas da ordem de poucos Å de comprimento. Os átomos e moléculas de um cristal são arranjados em estruturas ordenadas de tal maneira que as celas unitárias têm a mesma ordem do comprimento de onda de raios-X. Se incidirmos um feixe de tais ondas sobre um cristal, ocorre difração e um número de raios difratados aparece em adição ao feixe primário.

Para ocorrer difração de uma radiação incidente em um cristal é necessário satisfazer a condição expressa pela equação de Bragg, $2d \sin\theta = n\lambda$ onde d = distância interplanar, θ = ângulo de incidência dos raios sobre o plano, n = inteiro e λ = comprimento de onda dos raios-X.

Desde que o ângulo de incidência do raio sobre o plano é igual ao ângulo de sua reflexão a partir do plano, o ângulo entre o raio incidente e o raio difratado é igual a 2θ (figura 15). Desse modo, pode ser considerado que cada raio difratado é gerado por um conjunto de planos paralelos e aparece somente se o sistema de planos está em uma posição de reflexão (3).

Em contraste a cristais, cujos átomos formam um arranjo tridimensional regular de considerável extensão, isto é, arranjos com ordem de longa distância, líquido e sólidos amorfos possuem somente ordem à curta distância. Isto

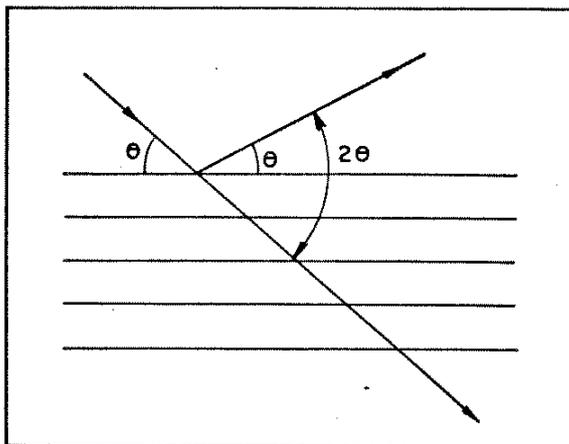


FIGURA 15. Ângulo entre raio incidente e difratado igual a 2θ .

significa que os vizinhos próximos de cada átomo são arranjados em uma certa ordem, aproximadamente tal como um cristal, mas esta ordem desaparece a distâncias pouco maiores que um ou dois raios atômicos.

Quando a amostra tem uma estrutura não periódica ou se o retículo for suficientemente perturbado, os diagramas de difração de raios-X não serão limitados a pontos, manchas ou linhas, mas conterão regiões mais ou menos extensas de espalhamento, ou halos (3).

Examinamos filmes de poliolefinas e PTFE impregnados com MnO_2 e MnO_2-CuO e filmes virgens; por difração de raios-X, através de uma das variações do método Debye-Scherrer: incidência de um feixe monocromático de raios-X, que após ser difratado é detectado por um contador de pulsos acoplado a um goniômetro. O sinal elétrico resultante é amplificado e colocado na forma de um difratograma (intensidade x ângulo de difração).

Os difratogramas foram utilizados no cálculo do conteúdo cristalino das amostras poliméricas e na determinação das estruturas cristalinas dos óxidos impregnados.

Existem 2 métodos principais para estudar tamanho de partículas usando técnicas de raios-X (117), a saber:

a) alargamento da linha de difração, o qual faz uso da informação contida na forma do pico de uma ou mais linhas de difração da amostra em questão;

b) espalhamento a baixo ângulo - em princípio todas as partículas em um sólido dividido contribuem, mas na prática o poder de espalhamento é dependente de sua natureza química; algum grau de especificidade é também possível.

As partículas de um material são, em geral, policristalinas (117),

como indicado esquematicamente na figura 16. A largura das linhas de difração depende do tamanho dos cristalitos individuais, enquanto o espalhamento a baixo ângulo depende do tamanho da partícula como um todo. Naturalmente, partículas não cristalinas não produzem linhas de difração; método de espalhamento a baixo ângulo, entretanto, pode ainda ser usado.

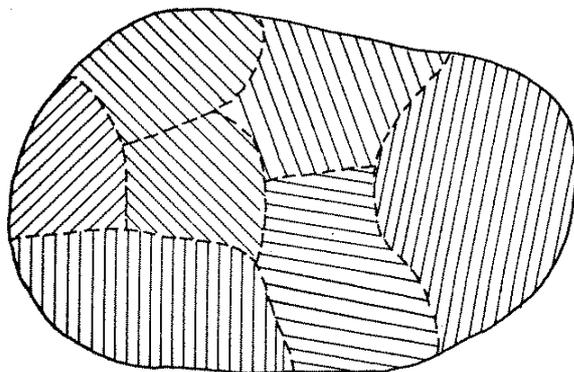


FIGURA 16. Ilustração esquemática de uma partícula policristalina.

8.1. Espalhamento de raios-X a pequeno ângulo

Esta técnica usa informação contida no espalhamento da radiação X próxima ao feixe primário ($< 2^\circ$). O menor ângulo de espalhamento que pode ser realmente medido depende particularmente da colimação do feixe, mas é tipicamente $0,1^\circ$ (131,132).

Se a amostra consiste de partículas de mesmo tamanho e forma, a intensidade espalhada $I_c(S)$ como função da variável S é dada por:

$$I_c(S) = K.N.n^2 \exp(-4\pi^2 r_g^2 S^2/3) \quad (1.8.1)$$

admitindo que o conjunto de partículas está diluído de modo que as partículas espalham independentemente (131). Na equação (1.8.1.) $S = 2\theta/\lambda$, onde 2θ (rad) é o ângulo de espalhamento; λ é o comprimento de onda da radiação, N é o número de partículas por unidade de volume da amostra, n é o número de elétrons por partícula, K é uma constante e r_g é o raio de Guinier da partícula. De fato, r_g é o raio de giração da carga elétrica negativa da partícula, isto é, a raiz quadrada média das distâncias de todos os elétrons da partícula ao seu centro de gravidade eletrônico (117,131).

Um gráfico de $\ln I_c(S) \times S^2$ deve ser linear e r_g pode ser avaliado a

partir da tangente da parte inicial do gráfico. Na prática, são usados os valores obtidos a baixos valores de S^2 , onde a curva é razoavelmente linear (figuras 17 a-b).

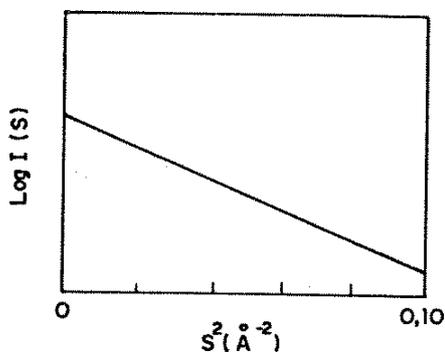


FIGURA 17a) Análises do $\log I(S)$ versus S^2 de acordo com a lei de Guinier.

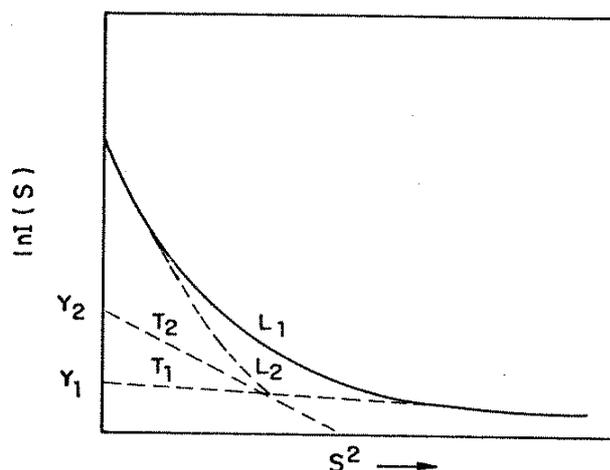


FIGURA 17b) Análise da curva $\ln I(S)$ versus S^2 a partir da contribuição de frações de partículas de vários tamanhos.

Como o espalhamento é basicamente sensível à discontinuidade em densidade eletrônica, ele pode ser gerado por poros, os quais estão presentes mesmo num material uniforme, ou por partículas que possuem o mesmo tamanho dos poros. Dessa forma, por exemplo, para eliminar o espalhamento dos poros de um óxido, devemos preencher os poros com um líquido de densidade eletrônica igual a do óxido (133).

9. ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS (ESCA)

A técnica ESCA, um dos modernos métodos espectroscópicos de análise de superfície, baseia-se no fenômeno de ionização de um sólido produzido por incidência de fótons. Na fotoionização são produzidos elétrons possuindo valores discretos de energia cinética; estes elétrons são produzidos, detectados e contados, em um espectrômetro ESCA.

A energia cinética do elétron (E_c) é essencialmente a diferença entre a energia do fóton incidente ($h\nu$) e a energia de ligação (E_b) do elétron (esta equivale ao potencial de ionização do orbital envolvido). Portanto, a energia de ligação de um elétron pode ser determinada medindo-se a sua energia cinética e conhecendo-se a energia da radiação ionizante utilizada. A energia de ligação é característica do elemento do qual o elétron é ejetado.

Um esquema básico do processo ESCA, a equação de fotoionização e a energia cinética do elétron ejetado são apresentados na figura 18 (132).

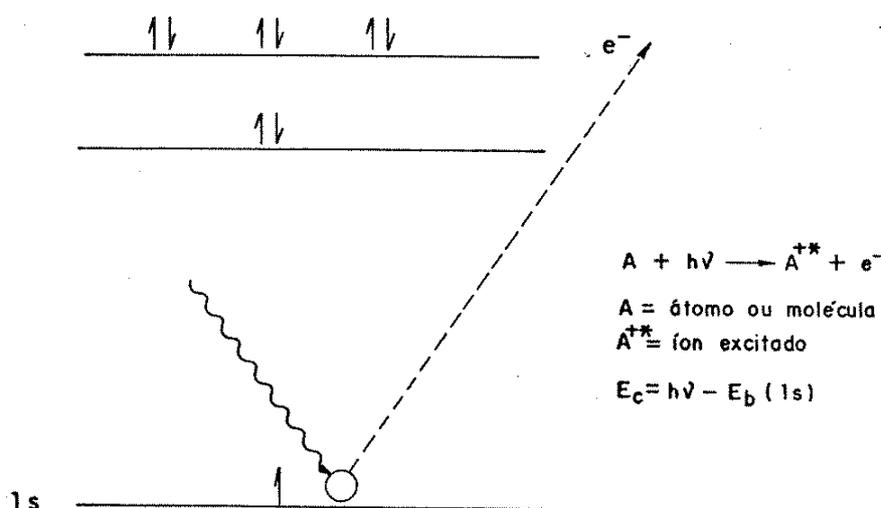


FIGURA 18. Diagrama do processo ESCA para a fotoionização de um elétron 1s.

Geralmente elétrons ESCA têm energia cinética variando entre 100-1500 eV com profundidade de escape de 20 Å. Variando o ângulo de incidência ou usando fotoelétrons de diferentes energias cinéticas, é possível obter informação da composição em perfil de profundidade sobre os 100 Å contíguos à superfície de um sólido.

Apesar da profundidade de amostragem da técnica ser da ordem de 20 Å, é evidente que os átomos mais próximos à superfície contribuem mais para o si-

nal do que os que estão mais abaixo. A figura 19 ilustra este fato, sendo as áreas hachureadas indicativas do caminho dos elétrons emitidos de átomos A e B, sem que haja espalhamento dos mesmos pela estrutura do material.

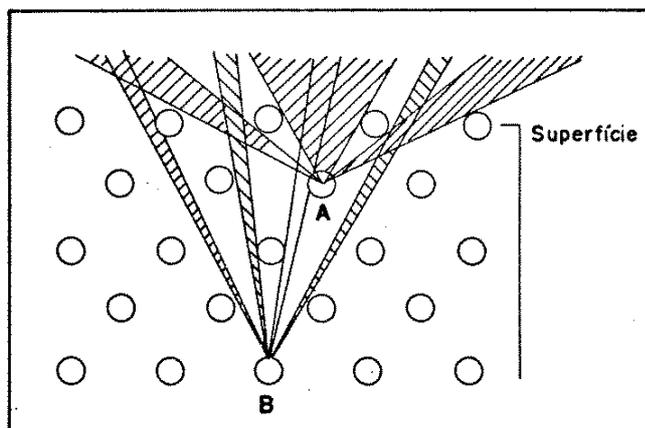


FIGURA 19. Ilustração da contribuição de diferentes camadas atômicas para os sinais ESCA. A-átomo na segunda camada atômica; B-átomo na quinta camada atômica.

A técnica ESCA dá informações sobre a natureza das ligações químicas em um sólido e é utilizável com todos os elementos, exceto H e He. É uma técnica quantitativa, podendo-se chegar a estimativas da composição da superfície, sem calibração, em torno de 30% do seu valor real. Em sistemas bem calibrados, o desvio padrão relativo das medidas é usualmente $\pm 5\%$.

Além da análise elementar, ESCA fornece outras informações através do efeito do "deslocamento químico" produzido por mudanças no ambiente químico de um átomo em uma molécula e, portanto, uma variação na energia de ligação do elétron. Um exemplo de deslocamento químico pode ser visto no espectro 1s do nitrogênio no composto inorgânico $[\text{Co}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$ da figura 20 (134). Esta substância contém três tipos de átomos de nitrogênio na razão 4:2:1, e três picos com aproximadamente esta razão de intensidades são vistos no espectro.

O que é medido realmente em ESCA é um pico de fotoelétrons. Outros estados finais do íon podem resultar da fotoionização. Eles podem originar picos satélites no lado de mais baixa energia cinética do pico de fotoionização (135).

Devido à sensibilidade do método de fotoelétrons às condições da superfície em sólidos, ele é muito usado na identificação de estados de oxidação e quantidades relativas de elementos em catalisadores, visando estabelecer cor-

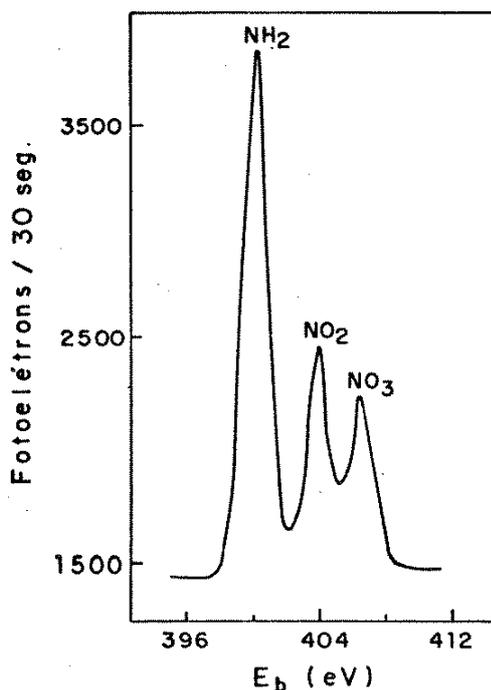


FIGURA 20. Espectro ESCA do N_{1s} para o trans- $[\text{Co}(\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2)_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$.

relações com a atividade catalítica dos mesmos.

O presente estudo investiga vários compósitos PEBD/ MnO_2 e PEBD/ $\text{MnO}_2\text{-CuO}$, aproveitando o fato dessa técnica ser uma poderosa ferramenta na análise de superfícies.

OKU et alii (136) estudaram várias formas de óxidos de manganês, mostrando que existe uma analogia entre o número de elétrons d e a energia de separação entre os picos de Mn $2p$ e os picos satélites, para Mn_2O_3 , MnO_2 e MnO .

FADLEY e SHIRLEY (137) estudaram MnO e MnO_2 através do espectro de fotoelétrons correspondendo à emissão de elétrons dos níveis $3s$. No caso do MnO um dublete correspondendo a $3s(1)$ e $3s(2)$ é observado e possui uma maior separação do que no dublete do MnO_2 .

OKU e HIROKAWA (138) mostram o espectro do Mn $2p$ em MnCr_2O_4 . As energias de ligação do Mn $2p_{1/2,3/2}$ e seus picos satélites coincidem com os do MnO . No espinélio CoMn_2O_4 as energias de ligação e a separação dos picos satélites do $2p_{1/2}$ são idênticos à do Mn_2O_3 . No espinélio CuMn_2O_4 , através da análise do pico Cu $2p_{1/2}$ eles sugerem escrever os estados de oxidação como $\text{Cu}_{1/3}^+ \text{Cu}_{2/3}^{2+} \text{Mn}_{5/3}^{3+} \text{Mn}_{1/3}^{4+} \text{O}_4$ mantendo a eletroneutralidade do material.

10. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Microscopia é o método mais direto para estimar o tamanho de partículas. Um microscópio ótico é aplicável a partículas na faixa de tamanho de 0,5-500 μm , enquanto microscopia eletrônica é aplicável abaixo de cerca de 10 μm (117).

A vantagem do método microscópico é, naturalmente, que se a resolução é adequada ele provê informação direta sobre o tamanho de partículas, morfologia e textura. O problema fundamental é assegurar que os resultados sejam representativos de toda a amostra do sólido.

Os dois métodos mais usados de investigação morfológica por microscopia eletrônica são: varredura (MEV) e transmissão (MET).

O princípio da MEV (132) é que um feixe de elétrons emitidos de um filamento é acelerado por uma voltagem, comumente na faixa de 1-30 kV, e direcionado a uma coluna ótica eletrônica, consistindo de duas ou três lentes magnéticas. Essas lentes produzem um feixe fino de elétrons e o dirigem sobre a superfície da amostra. Dois pares de placas de deflexão, colocados antes das lentes finais, fazem com que o feixe de elétrons colimado rastreie toda a superfície da amostra. Este feixe produz na amostra vários fenômenos, dos quais a emissão de elétrons secundários é o mais comumente usado (139). O sinal de um detetor de elétrons secundários modula a área formadora da imagem na tela de um tubo de raios catódicos, o qual é varrido em sincronização com o feixe de elétrons colimado. Cada ponto da área formadora da imagem sobre o tubo de raios catódicos corresponde a um ponto sobre a superfície da amostra, e o brilho da imagem em cada ponto varia de acordo com a intensidade de produção de elétrons secundários a partir do correspondente ponto sobre a superfície.

As características das imagens de MEV são: uma ampla faixa de contraste, isto é, detalhes podem ser vistos em áreas muito escuras e muito claras; grande profundidade de foco, isto é, detalhes do interior da amostra podem aparecer no anteparo tão bem caracterizados como aqueles da superfície.

Utilizamos o MEV para verificar a estrutura e a topografia de superfícies de compósitos polímeros/ MnO_2 e polímeros/ MnO_2 -CuO.

11. OBJETIVOS

Este trabalho está inserido em uma linha de pesquisa sobre a modificação de superfícies de polímeros por incorporação de óxidos metálicos. Mais

especificamente este trabalho objetiva:

- aprimoramento dos métodos de obtenção de óxidos metálicos incorporados em superfícies e/ou volume de polímeros;
- a caracterização físico-química dos óxidos incorporados;
- a análise das propriedades de superfície dos compósitos, com ênfase em suas propriedades catalíticas;
- obtenção e avaliação de um catalisador de MnO_2 suportado, adequado à descontaminação de efluentes gasosos de motores de combustão interna.

II. PARTE EXPERIMENTAL

1. MATERIAIS

Filmes de polietileno de baixa (PEBD) e de alta densidade (PEAD) com 0,18 e 0,10 mm de espessura, respectivamente, foram fornecidos por cortesia da Poliolefinas S.A.

Filmes de polipropileno (PP) com 0,054 mm de espessura eram produtos da Polipropileno do Brasil.

Filmes de Teflon (PTFE) com 0,31 mm e 0,44 mm de espessura, tubos de politetrafluoretileno (PTFE)-Teflon (3 x 2 mm, 6 x 4 mm) e tubos de PEBD (3 x 2 mm) foram adquiridos da Plastitécnica (São Paulo).

Tubos de PP (3 x 2 mm), fabricados em Profax (Himont), foram cedidos gentilmente pela Pirelli do Brasil (São Paulo).

A identidade destes materiais foi verificada por espectrofotometria infravermelha, difração de raios-X, medidas de ponto de fusão e densidade. O grau de cristalinidade do PEAD é 80% e o do PEBD é de 57%, ambos determinados por difração de raios-X.

$\text{Fe}(\text{CO})_5$ foi doado pela BASF.

Monóxido de carbono foi adquirido da Oxigênio do Brasil com pureza de 99,5%.

Os demais reagentes utilizados foram de grau analítico.

Nos experimentos iniciais, a água necessária ao preparo das soluções utilizadas foi destilada a partir de uma solução alcalina de KMnO_4 em aparelho de vidro. Posteriormente, foi verificado que esta precaução era desnecessária, sendo então utilizada água bidestilada em aparelho metálico.

2. METODOLOGIA

2.1. Obtenção dos óxidos suportados

A obtenção dos óxidos suportados em amostras de polímeros foi efetuada de acordo com os procedimentos A e B, descritos a seguir.

Informações mais específicas sobre modificação ou preparação de amostras são fornecidas juntamente com os resultados.

PROCEDIMENTO A

Filmes com 30 x 40 mm ou tubo com o comprimento desejado são lavados com detergente, água destilada, etanol e novamente água destilada, secos com papel absorvente e colocados em estufa a 60°C por uma hora. Retirado da estufa o material é acondicionado em dessecador e pesado.

As amostras em forma de filmes são imersas em solução de KMnO_4 , em meio ácido (HNO_3 ou H_2SO_4) ou meio básico (NaOH ou NaHCO_3) à temperatura constante e durante o tempo desejado. Quando indicado, as soluções contêm também $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Os filmes são mantidos imersos por hastes de vidro (figura 21).

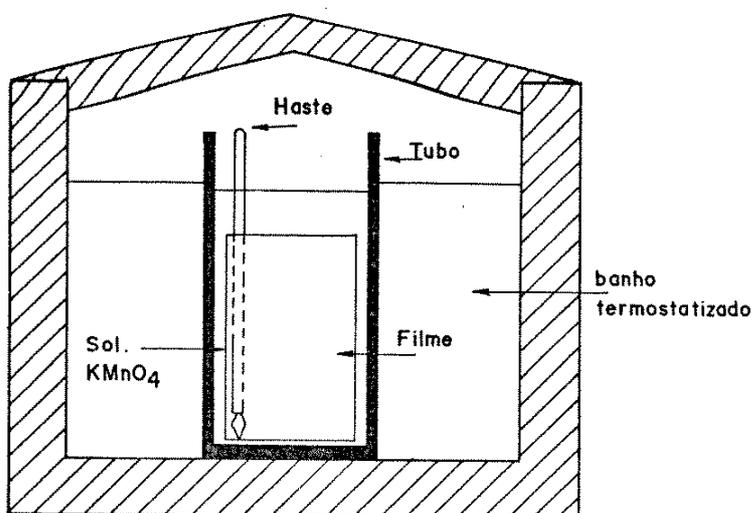


FIGURA 21. Esquema da montagem para impregnação de filmes.

Para se impregnar os tubos de plásticos, estes são preenchidos com a solução oxidante, suas extremidades são vedadas (no caso de Teflon, com pontei-ras de Tygon) e são colocados em banho termostático, pelo tempo desejado.

Após o tratamento com a solução, os filmes são removidos da solução oxidante e tubos são abertos, lavados com água e limpos com papel absorvente, para remover o óxido fracamente aderido.

Em seguida, os filmes são secos em estufa a 60°C por uma hora, os tu-bos são secos à temperatura e tempo desejados, bombeando ar através dos mesmos. O material é guardado em dessecador e em seguida pesado.

As massas de óxidos depositadas em filmes são expressas em $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$, considerando-se a área geométrica do filme (30 x 40 mm, ou 24 cm^2).

No caso dos tubos, as massas de óxidos depositados são também expres-

sas em mg.cm^{-2} , calculando-se a área geométrica da superfície interna, cilíndrica, do tubo.

PROCEDIMENTO B

O procedimento é basicamente o mesmo do procedimento A, exceto que: antes de colocarmos o material em solução oxidante, deixa-se os filmes sorverem $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (no caso de filmes de poliolefinas) ou ácido acético glacial (no caso de todos ou filmes de Teflon).

A impregnação dos filmes ou tubos pode ser efetuada em ciclos sucessivos de exposição aos reagentes utilizados, substituindo-se a solução oxidante em intervalos de tempo determinados.

2.2. Análise do material obtido

A análise do material obtido foi efetuada por:

- Espectrometria de Ressonância Paramagnética (RPE): Espectrômetro Varian (linha E, banda X) com cavidade retangular de 100 kHz, Instituto de Física da UNICAMP (Prof.Dr. Helion Vargas). A análise dos espectros de RPE nos permite verificar a presença e o "status" de íons manganês presentes nas amostras, em função do método de obtenção do compósito.

- Difração de Raios-X: Difratorômetro Phillips, utilizando um gerador Phillips PW 1130, Instituto de Física da UNICAMP. Utilizado para determinação de cristalinidade dos polímeros e detecção da estrutura cristalina de óxidos metálicos, bem como, tamanho das partículas dos óxidos através do espalhamento de Raios-X a baixo ângulo (SAXS). Nas medidas de SAXS utilizou-se uma fonte de radiação Cu K_α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) operada a 40 kV e 20 mA, equipada com filtro de Ni. O sistema de detecção foi uma chapa fotográfica postada a 119 mm da amostra, tendo sido analisada uma faixa de ângulos da radiação espalhada entre $0,2-2^\circ$ após 3 horas de exposição da amostras ao feixe de raios-X.

- Espectroscopia de Fotoelétrons (ESCA): ESCA-36 da McPhearson Co, Instituto de Física da UNICAMP. Utilizada para estudo da valência de íons metálicos dos óxidos depositados.

- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV): Microscópio JEOL-JSM-25-SII, Instituto Brasileiro do Café (IBC), Campinas. Utilizada para observação da morfologia dos óxidos depositados nos polímeros.

- Medida de Área Superficial: A área superficial do óxido depositado foi determinada através do método de adsorção de íons zinco (ZIA) desenvolvido por KOZAWA (48) e adaptado para as amostras usadas neste trabalho (140). A

amostra de compósito é deixada em contato com uma solução tamponada de zinco, de concentração conhecida, pelo período de tempo necessário (15 horas) para que se atinja o equilíbrio de troca iônica. Após este tempo a solução de zinco é titulada com EDTA para determinação do consumo de zinco e cálculo da área correspondente.

2.3. Atividade catalítica

A atividade catalítica dos compósitos foi determinada em duas reações: A) decomposição de H_2O_2 ; B) oxidação de CO a CO_2 .

A. Decomposição de H_2O_2

A velocidade de decomposição de H_2O_2 foi medida volumetricamente, usando o aparelho esquematizado na figura 22. Os compósitos são imersos em 20,0 ml de H_2O_2 de concentração conhecida sob forte agitação, em um reator termostaticado. O volume de O_2 liberado é medido em uma bureta, sob pressão igual à atmosférica.

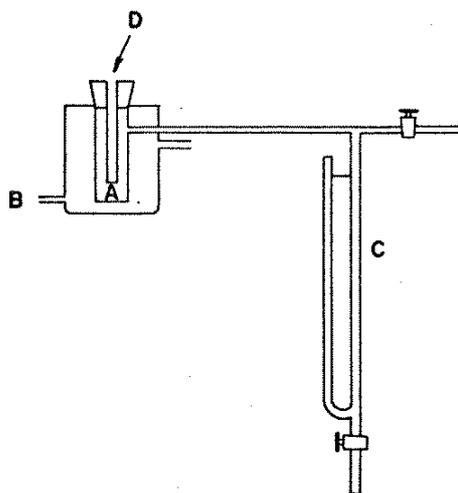


FIGURA 22. Esquema do instrumento utilizado para determinação da atividade catalítica na decomposição de H_2O_2 . A: reator; B: entrada de água de termostatização; C: bureta para medida do volume de oxigênio liberado (direita) e tubo com água (esquerda) para manutenção de pressão constante no interior do sistema; D: termômetro.

B. Oxidação de CO a CO₂

Foi determinada espectrofotometricamente na região do infravermelho. Foi utilizado o esquema experimental descrito na figura 23. Para a quantificação da conversão de CO a CO₂, construímos uma cela adequada à coleta de gases, que permite recolher a mistura reacional em fluxo, sob pressão atmosférica, antes ou após sua exposição ao catalisador. A primeira coleta da mistura reacional exposta ao catalisador é feita após passar pelo reator volume de gás igual a, no mínimo, 20 vezes a sua capacidade. Cada corrente de gás a ser analisada é usada para purgar e encher a cela, durante 10 minutos. Este tempo foi determinado por medida do espectro infravermelho obtido com diferentes concentrações de CO, em diferentes tempos de purga da cela. Uma vez cheia a cela, ela é colocada no espectrofotômetro infravermelho e o seu espectro é obtido.

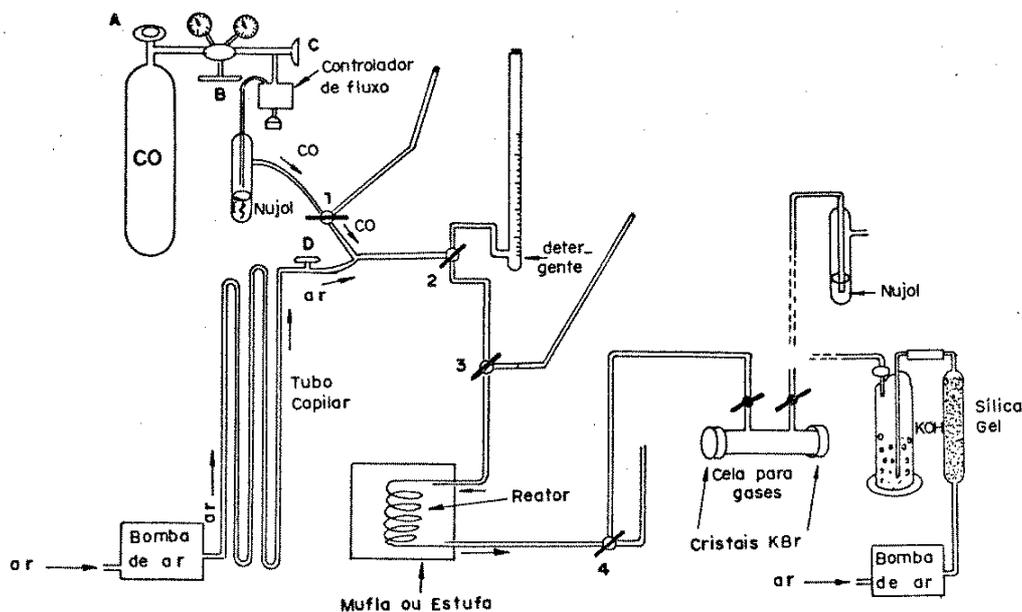


FIGURA 23. Esquema experimental utilizado para determinação da atividade catalítica dos compósitos na oxidação do CO a CO₂.

A curva de calibração para a determinação da concentração de CO, absorvância a 4,8 μm versus pressão parcial de CO, está apresentada na figura 24. A curva apresentada na figura 24 é descrita pela equação 2.1.:

$$y = -1,346 \cdot 10^{-4} + 4,443 \cdot 10^{-3}x - 1,487 \cdot 10^{-5}x^2 \quad (2.1)$$

coeficiente de correlação = 0,9988.

(y = absorbância a 4,8 μm e x = pressão parcial do CO).

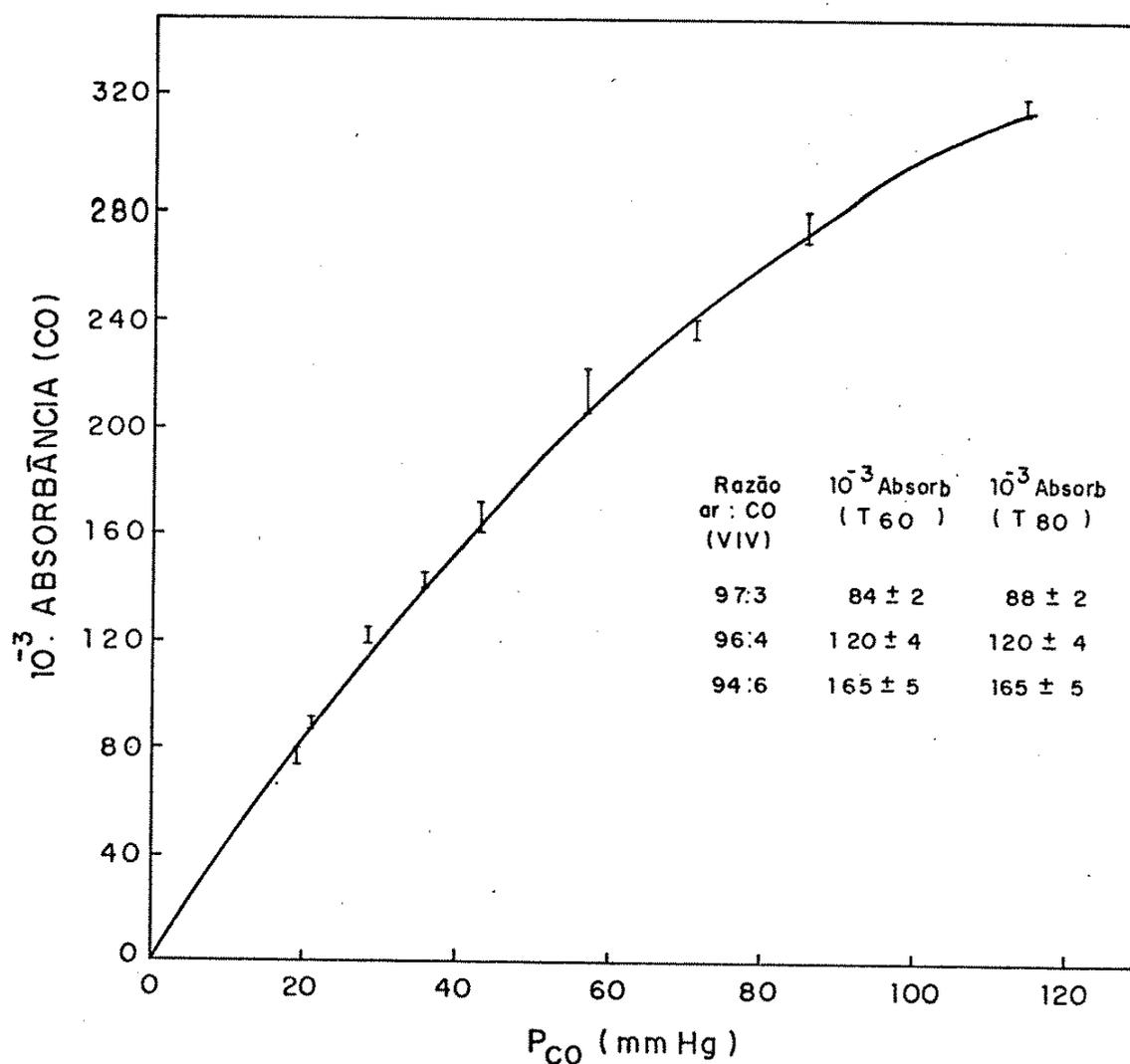


FIGURA 24. Absorbância a 4,8 μm em função da pressão parcial de CO (P_{CO}) na corrente gasosa. Faixa de fluxo volumétrico de ar + CO: 10,00-130,00 ($\pm 0,05$) $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$. A tabela mostra os valores de absorbância de CO para transmitância inicial de 80% (T_{80}) e 60% (T_{60}).

A determinação do grau de conversão foi efetuada de acordo com a seguinte rotina: 1) coleta da mistura reacional (CO + ar) não-exposta ao catalisador, sob condições determinadas de temperatura e pressão e determinação de CO através de medida de transmitância a $4,8 \mu\text{m}$. Cálculo da absorbância correspondente à concentração inicial de CO; 2) coleta da mistura reacional após sua exposição ao catalisador, sob as mesmas condições utilizadas no cálculo da concentração inicial de CO. Cálculo da absorbância correspondente à concentração residual de CO, ou seja, o CO que não reagiu, utilizando a equação 2.1; 3) conhecendo-se as quantidades inicial e residual do CO podemos calcular a quantidade de CO que sofreu oxidação e, portanto, a porcentagem de conversão de CO a CO_2 .

Cada valor de conversão obtido corresponde, portanto, ao valor médio da quantidade de CO convertido a CO_2 durante o intervalo de tempo de 10 minutos, pois este foi o tempo utilizado para purgar e encher a cela, em todos os experimentos.

A figura 25 ilustra um caso de 100% de conversão e a 26 um caso de conversão inferior a 100%.

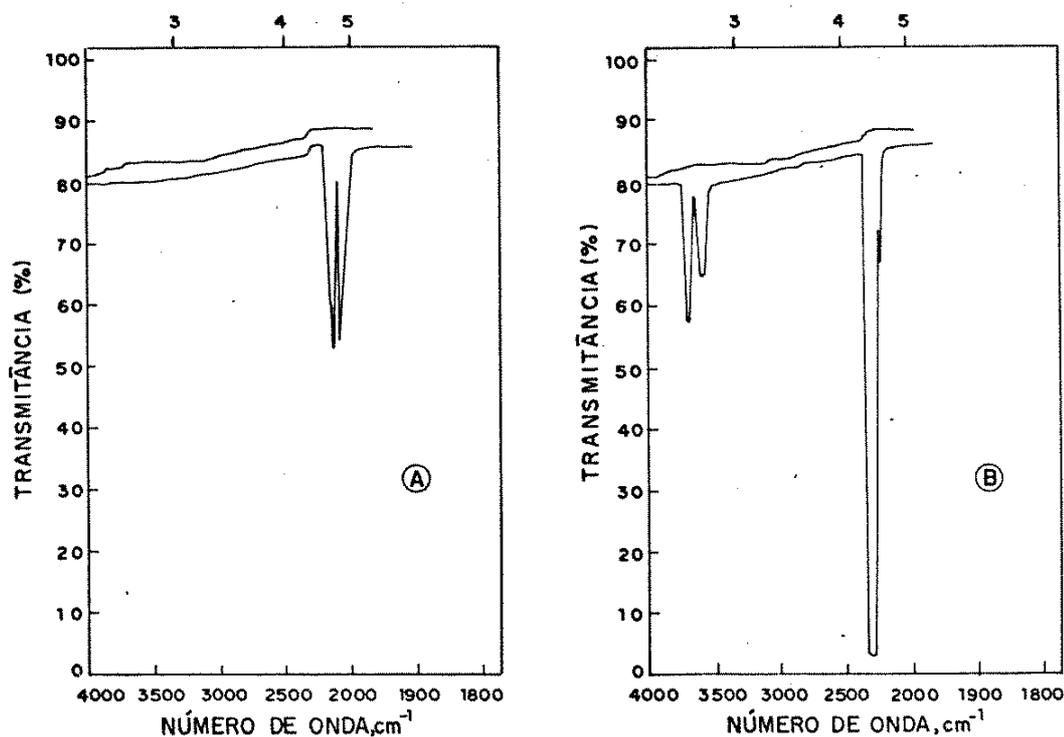


FIGURA 25. A) Espectro da mistura racional antes de sua exposição ao catalisador.
B) Espectro da mistura reacional após sua exposição ao catalisador.

Nota-se a presença apenas de CO_2 ; conversão igual a 100%.

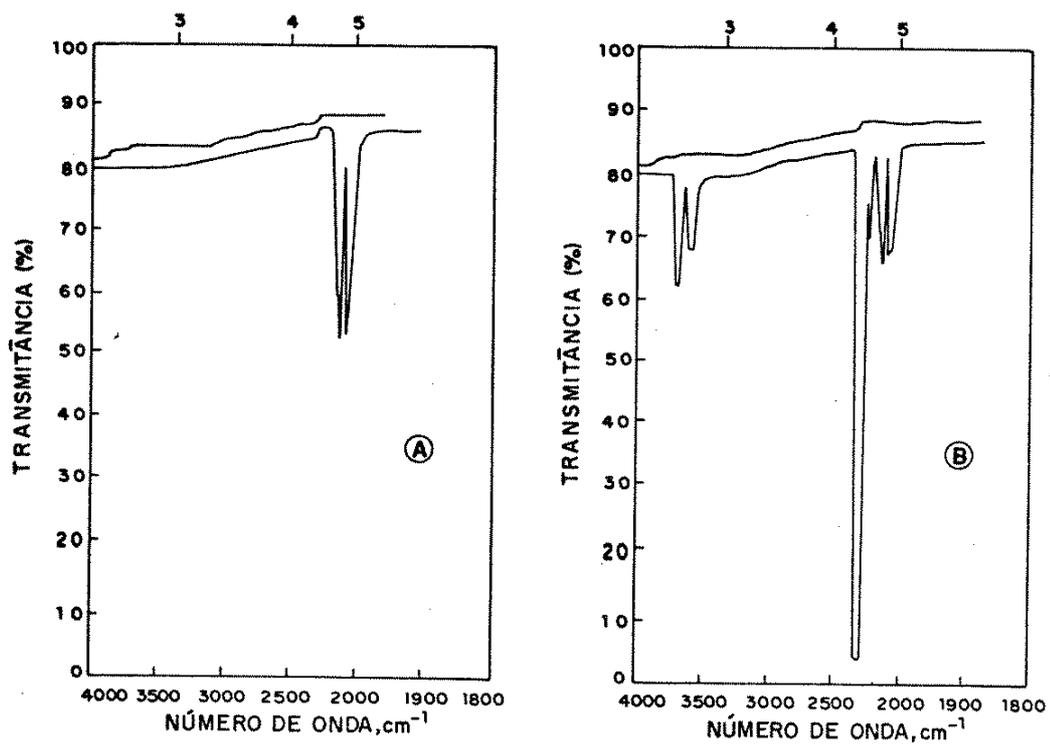


FIGURA 26. A) Espectro da mistura reacional antes de sua exposição ao catalisador.
B) Espectro da mistura reacional após sua exposição ao catalisador.
Nota-se a presença de CO e CO₂; conversão inferior a 100%.

III. CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS DE POLÍMEROS E ÓXIDOS METÁLICOS

1. RESULTADOS

1.A. Obtenção dos compósitos

A.1. Tratamento com KMnO_4 de poliolefinas previamente entumescidas com $\text{Fe}(\text{CO})_5$

Amostras dos polímeros contendo $\text{Fe}(\text{CO})_5$ sorvido, imersas em solução de KMnO_4 , tornam-se recobertas com depósitos escuros de óxidos (39,42). A cor destes varia de marrom a preto, sendo às vezes iridescentes. A presença de Mn e Fe nestes compósitos é confirmada pela detecção de fluorescência de raios-X, correspondentes às transições K_α destes elementos (figura 27) (41,141).

A cor dos depósitos, suas propriedades químicas e as bem conhecidas propriedades dos reagentes precursores sugerem tratar-se de óxidos hidratados de Fe(III) e Mn(IV). Eles reagem com vapor de HCl dando Cl_2 , identificado por tornar azul o papel de KI-amido (142).

A quantidade de óxido depositado depende do meio utilizado e do tempo de oxidação. Tempos de sorção maiores que os utilizados (140 e 190 minutos) não levam a aumentos apreciáveis na quantidade de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ sorvido (42) e também não levam a aumentos significativos nas massas dos depósitos. As figuras 28 e 29 ilustram estes resultados.

Óxidos impregnados em tempos acima de três horas são mais uniformes, resistem à limpeza com papel absorvente e não se desprendem quando pedaços de fita adesiva são aplicadas sobre eles e são removidas manualmente ("peel-test"). Depósitos mais acentuados, obtidos após um tratamento com KMnO_4 por tempos superiores a 270 minutos, tendem a trincar e desprender espontaneamente.

Quando utilizamos solução ácida de KMnO_4 , PEBD incorpora uma quantidade maior de óxido do que PEAD e PP. Em soluções fortemente alcalinas de KMnO_4 , os depósitos obtidos são não uniformes e irreprodutíveis. Alternativamente, soluções de $\text{KMnO}_4/\text{NaHCO}_3$ foram utilizadas dando incorporação reproduzível mas não uniforme, devido à cobertura parcial da matriz polimérica por bolhas de ar, durante a oxidação.

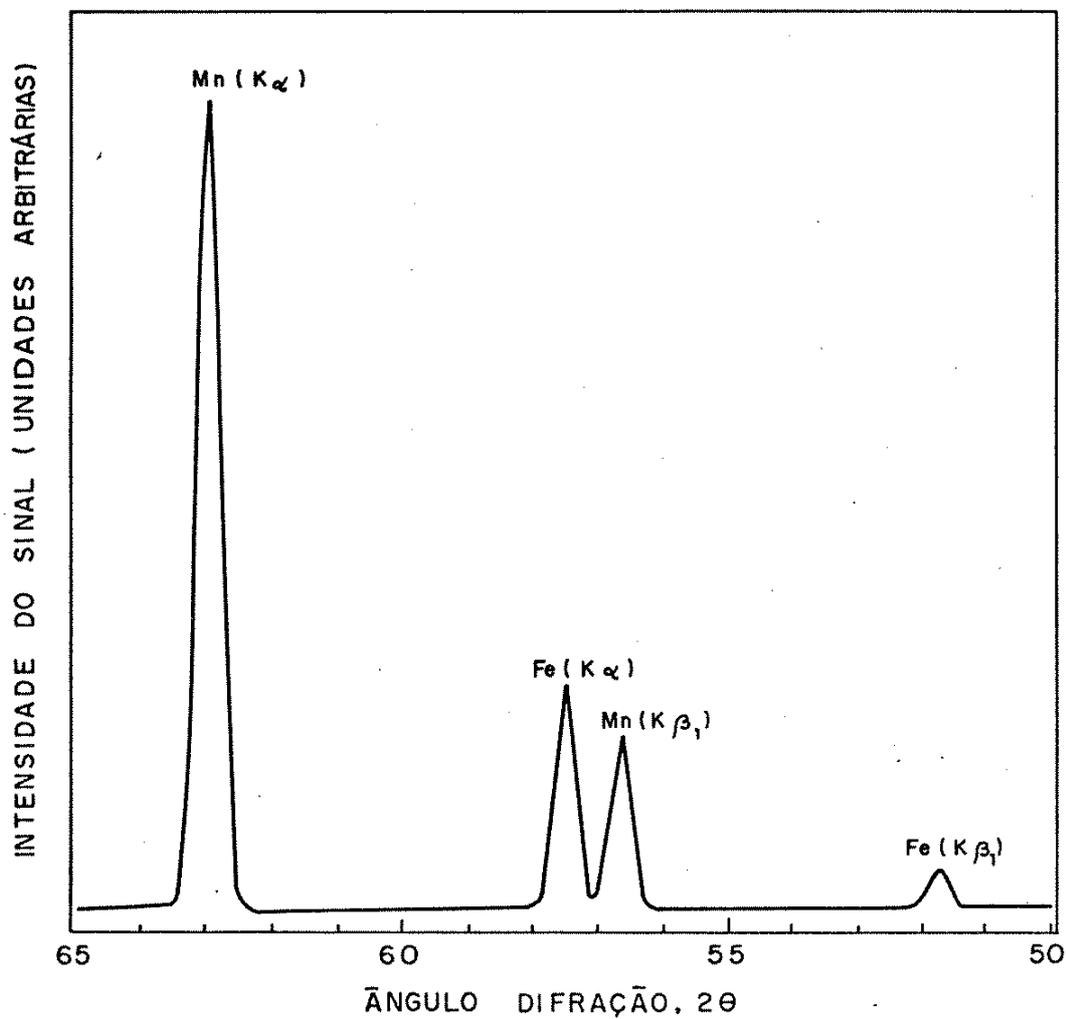


FIGURA 27. Espectro de fluorescência de raios-X de óxidos de ferro e manganês suportados em PEBD, obtidos após sorção de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (por 140 minutos) e oxidação em solução de KMnO_4 0,2 M + HNO_3 0,2 M por 195 minutos a 80°C .

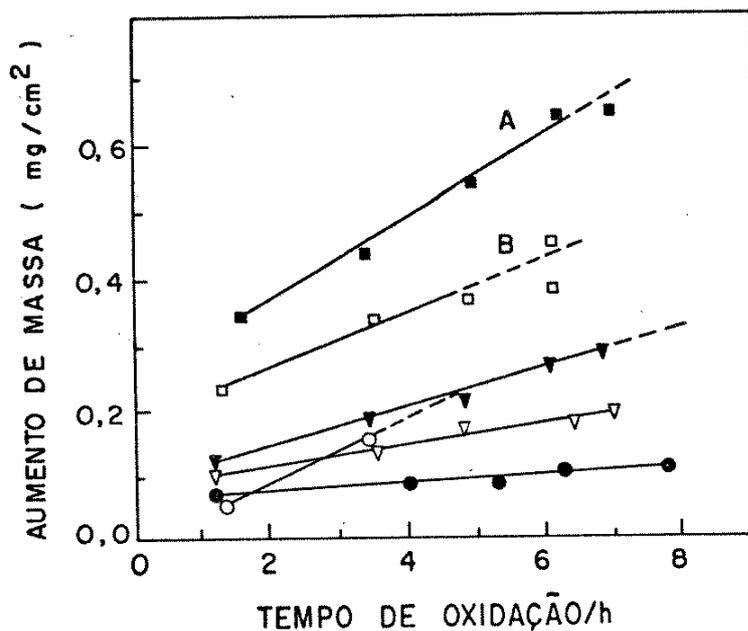


FIGURA 28. Aumento de massa de filmes de PEAD, PEBD e PP após sorção de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (por 140 minutos) e oxidação em solução ácida de permanganato $[\text{KMnO}_4] = 0,2 \text{ M}$, com $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,2 \text{ M}$ ou $[\text{HNO}_3] = 0,2 \text{ M}$. $T = 80^\circ\text{C}$; (∇) PEAD, H_2SO_4 ; (\blacktriangledown) PEAD, HNO_3 ; (\square) PEBD, H_2SO_4 ; (\blacksquare) PEBD, HNO_3 ; (o) PP, HNO_3 ; (\bullet) PP, HNO_3 com $T = 60^\circ\text{C}$; (---) região onde o óxido começa a se desprender. No caso de (o) PP, HNO_3 a linha reta representa apenas linha de união entre os pontos.

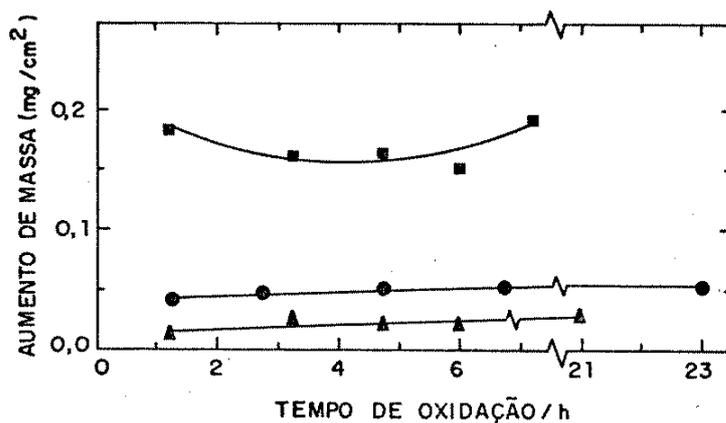


FIGURA 29. Aumento de massa de (\blacksquare) PEBD, (\bullet) PEAD e (\blacktriangle) PP após sorção de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (por 140 minutos) e oxidação em solução aquosa de KMnO_4 $0,2 \text{ M}$ - NaHCO_3 $0,25 \text{ M}$ a 50°C .

A.2. Obtenção de depósitos de MnO_2 em poliolefinas (PEAD-PEBD-PP),
sem sorção

Experimentos de controle foram feitos, nos quais amostras de polímeros foram imersas em soluções de permanganato, sem a prévia sorção de $Fe(CO)_5$. Neste caso, depósitos uniformes foram obtidos em meio ácido; as quantidades de óxido depositadas a partir de soluções de $KMnO_4/HNO_3$ decrescem, de acordo com o substrato usado, segundo a ordem: PEBD > PP > PEAD. Em soluções de $KMnO_4/H_2SO_4$ uma ordem diferente é encontrada: PP > PEBD > PEAD. As figuras 30 e 31 ilustram estes resultados.

FIGURA 30. Aumento de massa de filmes de polímeros após exposição à solução ácida (HNO_3 0,2 M) de permanganato de potássio 0,2 M. $T = 80^\circ C$.
() PEBD; (Δ) PEBD, solução oxidante contendo $Cu(NO_3)_2$ 1,0 M; (o) PEBD, $Cu(NO_3)_2$ 0,5 M; (o) PEAD; (Δ) PP; (∇) PP com $T = 60^\circ C$; (---) região onde o óxido começa a se desprender. No caso de (Δ) PP, a linha reta representa apenas linha de união entre os pontos.

A reprodutibilidade deste procedimento para incorporação de óxido é indicada na tabela 8.

Dados da literatura mostram que amostras de MnO_2 obtidas em meio de ácido nítrico ou sulfúrico apresentam propriedades diferentes (80) com respeito à atividade catalítica na oxidação de CO. Uma classe de substância que confere

FIGURA 31. Aumento de massa de filmes de polímeros após exposição à solução aquosa de KMnO_4 0,2 M- H_2SO_4 0,2 M a 80°C . (Δ) PP, () PEBD, (o) PEAD, (---) região onde o óxido começa a se desprender. As linhas retas representam apenas linhas de união entre os pontos (Δ e).

TABELA 8. Impregnação de MnO_2 em filmes (40 x 30 x 0,10 mm) de PEAD, com 80% de cristalinidade, a 80°C .

Oxidante	Tempo de imersão (min)	Aumento de massa do filme ^a ($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$)
KMnO_4 0,2 M + H_2SO_4 0,2 M	385	$0,14 \pm 0,01$
KMnO_4 0,2 M + HNO_3 0,2 M	360	$0,20 \pm 0,01$

^a média de 20 amostras

propriedades peculiares a MnO_2 são os sais de cobre (46,69). A adição de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ à solução oxidante de $\text{KMnO}_4/\text{HNO}_3$ causa um decréscimo na quantidade de MnO_2 depositado sobre PEBD, como pode ser visualizado na figura 30, comparandô a curva A com as curvas D e E.

Foi determinada a extensão da corrosão de PEBD devido à oxidação com solução ácida de permanganato. Para isto, o óxido depositado como descrito na figura 8, foi extraído com HCl concentrado, o polímero foi lavado com água destilada, seco e pesado. Uma pequena mas detectável perda de massa foi encontrada em PEBD (8×10^{-2} mg), cerca de 0,1% da massa de filme (40 x 30 x 0,1 mm) de PEBD (42).

Filmes de poliolefinas expostas à solução de $\text{KMnO}_4/\text{NaHCO}_3$ mostram um

depósito de óxido após 6 horas de tratamento, sendo que em PEBD depósitos mais regulares são obtidos em tempos maiores (20-30 horas); estes depósitos desprendem espontaneamente em tempos de exposição bastantes longos (acima de 48 horas), quando utilizamos solução oxidante de KMnO_4 0,2 M/ NaHCO_3 0,25 M a 80°C . Tanto PEBD como PEAD mostram perdas líquidas de massa quando tratados com $\text{KMnO}_4/\text{NaHCO}_3$, como pode ser constatado pelos dados da tabela 9.

TABELA 9. Variação de massa de amostras de PE em função do tempo de imersão em solução aquosa de KMnO_4 0,2 M/ NaHCO_3 0,25 M, $T = 80^\circ\text{C}$.

Tempo de imersão (min)	Variação de massa (mg.cm^{-2}) $\times 10^2$	
	PEAD, 80% cristali- no, 40x30x0,10 mm	PEBD, 57% cristali- no, 40x30x0,18 mm
75	-6,0	-7,4
199	-3,6	-7,8
360	-4,8	-8,6
1560	-5,3	-3,0
2880	-1,8	-5,8

A.3. Tratamento com KMnO_4 de PTFE entumescido com ácido acético glacial

Amostras de filmes de PTFE (40 x 30 x 0,44 mm) são submetidas à sorção de ácido acético glacial por 3 horas a 84°C , sendo em seguida submetidas à solução oxidante de KMnO_4 . A imersão dos filmes é feita por 4 horas em uma primeira etapa, seguida de duas novas etapas, uma de 14 horas e a outra de 24 horas, sendo que a solução oxidante foi renovada a cada etapa de imersão.

Os dados são mostrados na tabela 10, onde se pode verificar a diminuição da massa depositada quando utilizamos sal de cobre na solução oxidante, mesmo aumentando o tempo de imersão dos filmes na solução oxidante.

Amostras de tubos de PTFE (3 x 2 mm) preparados de maneira similar ao descrito anteriormente, sem sal de cobre na solução oxidante, apresentam um depósito de $1,95 \text{ mg.cm}^{-2}$ de MnO_2 .

TABELA 10. Impregnação de MnO_2 e MnO_2-CuO em filmes (40 x 30 x 0,44 mm) de PTFE, após 3 horas de sorção de ácido acético glacial, a $84^{\circ}C$.

Oxidante	Tempo de imersão (horas)	Aumento de massa ^a (mg.cm ⁻²)
$KMnO_4$ 0,2 M + HNO_3 0,2 M	1º ciclo - 4	
	2º ciclo -14	$1,84 \pm 0,17$
	3º ciclo -24	
$KMnO_4$ 0,2 M + HNO_3 0,2 M + $Cu(NO_3)_2$ 1,0 M	1º ciclo - 4	
	2º ciclo -38	$0,91 \pm 0,04$
	3º ciclo -48	

^a média de 8 amostras

A.4. Obtenção de dióxido de manganês dopado com cobre em tubos de Teflon, sem sorção de ácido acético glacial

Utilizando-se tubos de PTFE (3 x 2 mm) e solução ácida (HNO_3 0,2 M) de $KMnO_4$ 0,2 M contendo juntamente $Cu(NO_3)_2$ 1,0 M, um depósito de $1,58 \text{ mg.cm}^{-2}$ de óxidos (% massa de $MnO_2 = 79,2$) é obtido para tempos de oxidação de 86 horas, sendo uma etapa de 38 horas e outra de 48 horas, renovando a cada etapa a solução oxidante. Quando a solução oxidante não contém sal de cobre, a aderência do óxido produzido ao tubo de Teflon praticamente não existe, ou seja, o óxido depositado desprende por secagem em fluxo de ar.

1.B. Ressonância paramagnética eletrônica (RPE)

B.1. Espectros de RPE dos compósitos PEBD/ MnO_2 e PEBD/ MnO_2-CuO

Na obtenção dos compósitos polietileno-óxidos metálicos foram utilizados tubos de polietileno de baixa densidade (PEBD) que foram previamente aquecidos a $100^{\circ}C$ por 10 minutos, para eliminar sinal intrínseco de ressonância paramagnética. Esses compósitos foram obtidos de acordo com o procedimento previamente descrito. Os espectros de RPE obtidos mostram apenas uma linha larga e fraca (figura 32 a-c). Entretanto, a exposição de amostras preparadas em meio de ácido nítrico a uma solução de sal de cobre leva ao aparecimento de uma es-

trutura hiperfina, que se torna mais definida com o envelhecimento, como mostra a figura 32 d-e. Este sexteto com uma largura de linha de ~ 90 G e $g=2,04$ é atribuído a Mn^{2+} (124,125,143).

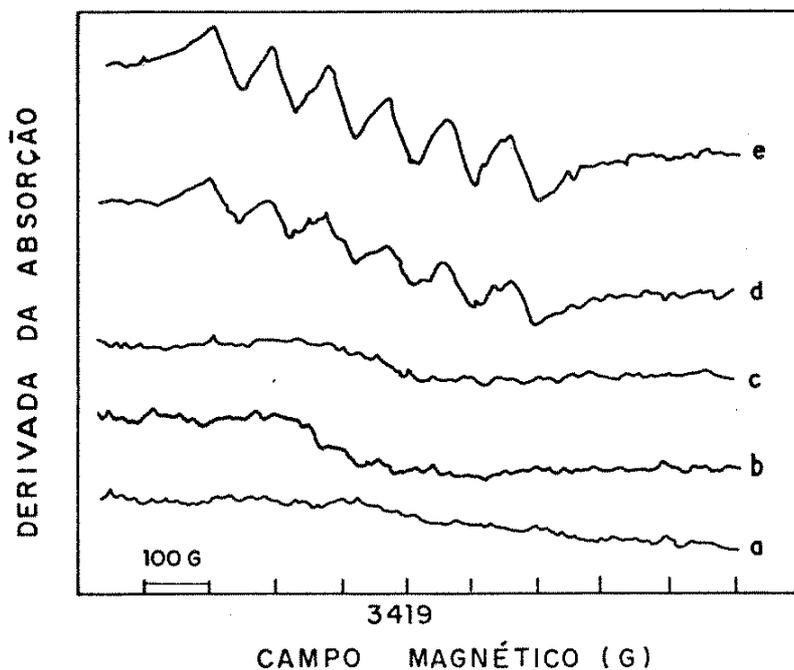


FIGURA 32. Espectro de RPE de óxido suportado em PEBD. a: tubo preenchido com solução de $KMnO_4$ 0,2 M - H_2SO_4 0,2 M e colocado em banho termostático a $80^\circ C$ por 4 horas, espectro obtido após 24 horas da preparação; b: o mesmo, após 30 dias de envelhecimento ao ar; c: o mesmo que a, mas substituindo H_2SO_4 por HNO_3 ; d: o mesmo que c, após imersão em $CuSO_4$ 1 M, 3 horas, $45^\circ C$; e: o mesmo que d, após 60 dias de envelhecimento.

Foram também obtidos espectros de amostras preparadas por imersão de PEBD em soluções de $KMnO_4/HNO_3/Cu(NO_3)_2$. Uma estrutura hiperfina de 6 linhas foi encontrada quando a solução usada continha Cu^{2+} 1,0 M (figura 33 a). O envelhecimento dessas amostras leva a linhas de adsorção definidas (figura 33 b). Tempos de oxidação maiores também foram usados (figura 33 c,d,e). Eles levam a mudanças no espectro, a mais importante das quais é o aparecimento de um pico de absorção com $g = 2,22$, o qual pode ser atribuído a Cu^{2+} incorporado ao óxido impregnado. Substituindo o HNO_3 por H_2SO_4 na solução oxidante, as amostras mostram uma linha bem definida de $Cu(II)$ com $g = 2,22$, mas nenhuma indicação da estrutura hiperfina, sendo encontrada apenas uma linha larga (figura 33 f).

As figuras 34 e 35 mostram, respectivamente, a evolução temporal do

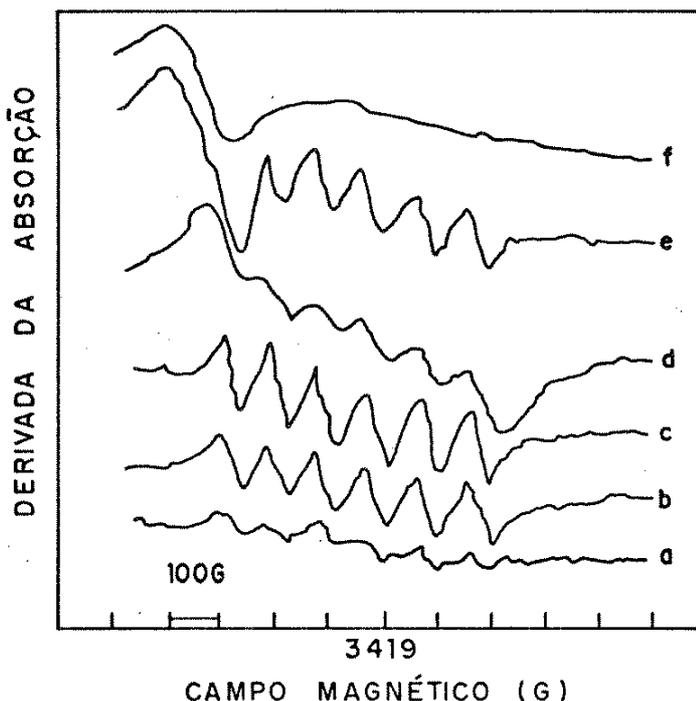


FIGURA 33. Espectro de RPE de óxido suportado em PEBD. a,c,d,e: tubos preenchidos com solução aquosa de KMnO_4 0,2 M - HNO_3 0,2 M - $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 1,0 M e colocados em banho termostatzado a 80°C por 60, 190, 300 e 520 min, respectivamente; b: o mesmo que a, após 2 meses de envelhecimento ao ar; f: tubo preenchido com solução aquosa de KMnO_4 0,2 M - H_2SO_4 0,2 M - $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 1,0 M e colocado em banho termostatzado por 660 min, $T = 80^\circ\text{C}$.

sinal de RPE de amostras de PEBD/MnO_2 e $\text{PEBD}/\text{MnO}_2\text{-CuO}$ mantidas em atmosfera ambiente. Como pode ser visto, em compósitos onde temos a presença de cobre (figura 34), iniciamos com uma linha larga com sinais pouco definidos do sexteto hiperfino (figura 34 a), evoluindo para o espectro com 6 linhas melhor definidas (figura 34 b-f) e novamente a linha larga (figura 34 g-h).

Em contrapartida, os compósitos PEBD/MnO_2 isentos de cobre II mostram somente a linha larga, sem indícios de estrutura hiperfina (figura 35 a-d).

A figura 36 mostra que a evolução temporal do sinal de RPE de amostras de $\text{PEBD}/\text{MnO}_2\text{-CuO}$ pode ser minimizada se mantivermos o compósito a temperaturas em torno de 273 K. Amostra do compósito acima mantida por 10 dias à $\sim 0^\circ\text{C}$ não mostrou praticamente evolução da estrutura de 6 linhas (figura 36 b), enquanto esta estrutura se tornou bem definida na amostra mantida à temperatura ambiente por igual período de tempo (figura 36 c).

A evolução da estrutura hiperfina em função do aumento da temperatura

é mostrada na figura 37. Observamos inicialmente um aumento na intensidade do sexteto (figura 37 a-b) e depois uma involução do mesmo (figura 37 c-d), até a predominância da estrutura de linha larga a 86°C (figura 37 e). Os espectros de RPE possuem as mesmas características dos obtidos quando o envelhecimento dos compósitos foi observado em função do tempo (figura 34).

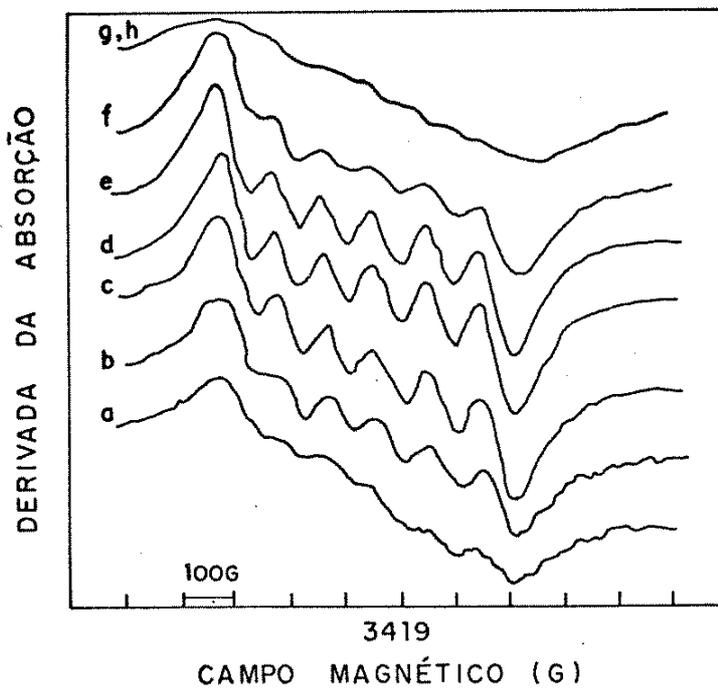


FIGURA 34. Evolução temporal do espectro de RPE de óxido suportado em PEBD. Tubo preechido com solução aquosa de KMnO_4 0,2 M - HNO_3 0,2 M - $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 1,0 M e colocado em banho termostatizado por 120 min, $T = 80^\circ\text{C}$. O intervalo de tempo decorrido após o preparo da amostra é: a) 1; b) 2; c) 3; d) 23; e) 42; f) 109; g) 203 e h) 332 dias.

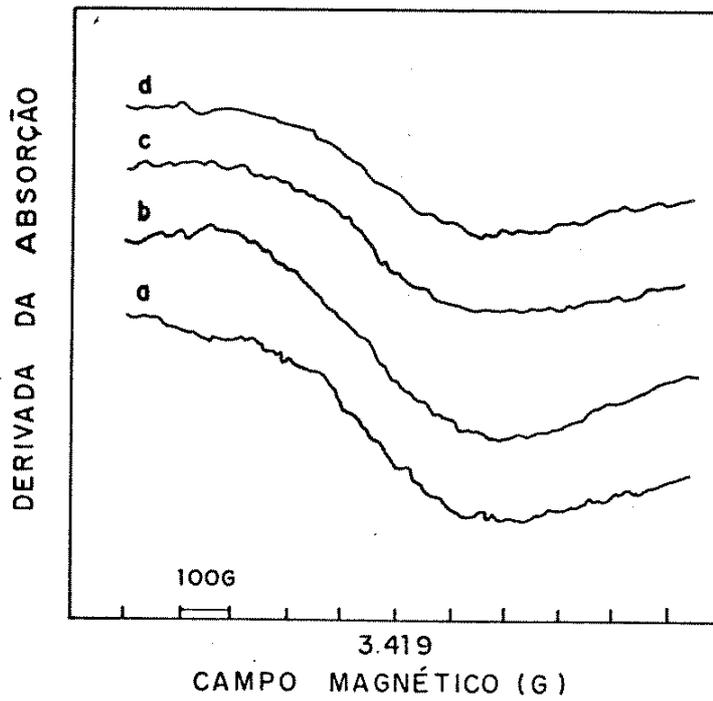


FIGURA 35. Evolução temporal do espectro de RPE de óxido suportado em PEBD. Tubo preenchido com solução aquosa de KMnO_4 0,2 M - HNO_3 0,2 M e colocado em banho termostático por 4 horas, $T = 80^\circ\text{C}$. O intervalo de tempo decorrido após o preparo da amostra é: a) 1 dia; b) 41 dias; c) 108 dias e d) 212 dias.

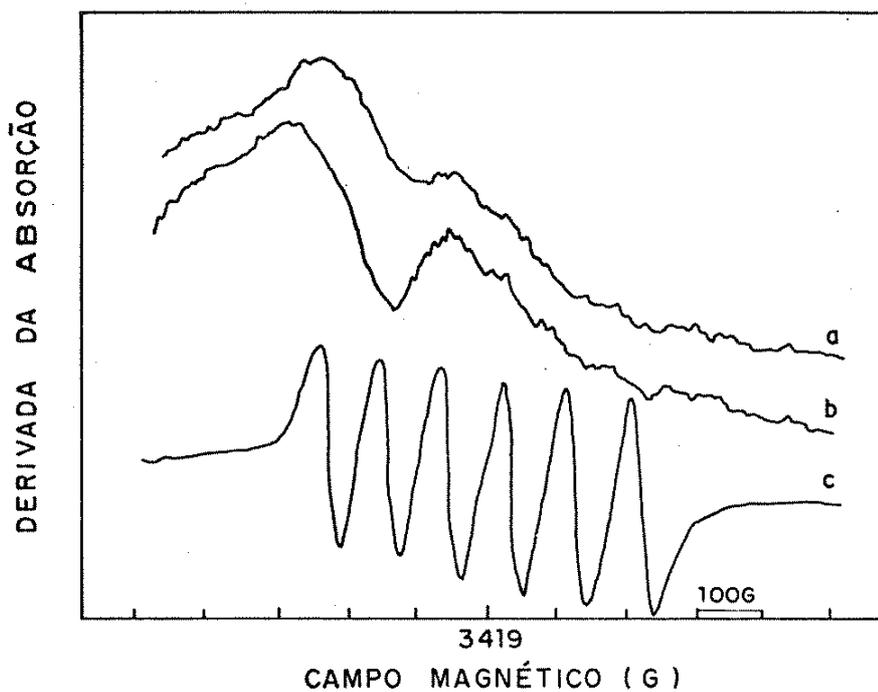


FIGURA 36. Espectro RPE de amostra de óxido suportado em PEBD. Tubo preenchido com solução aquosa de KMnO_4 0,2 M - HNO_3 0,2 M - $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 1,0 M e colocado em banho termostatizado a 80°C por 5 horas. a) Espectro obtido no dia do preparo; b) o mesmo que a após 10 dias a 0°C ; c) o mesmo que a depois de 10 dias à temperatura ambiente.

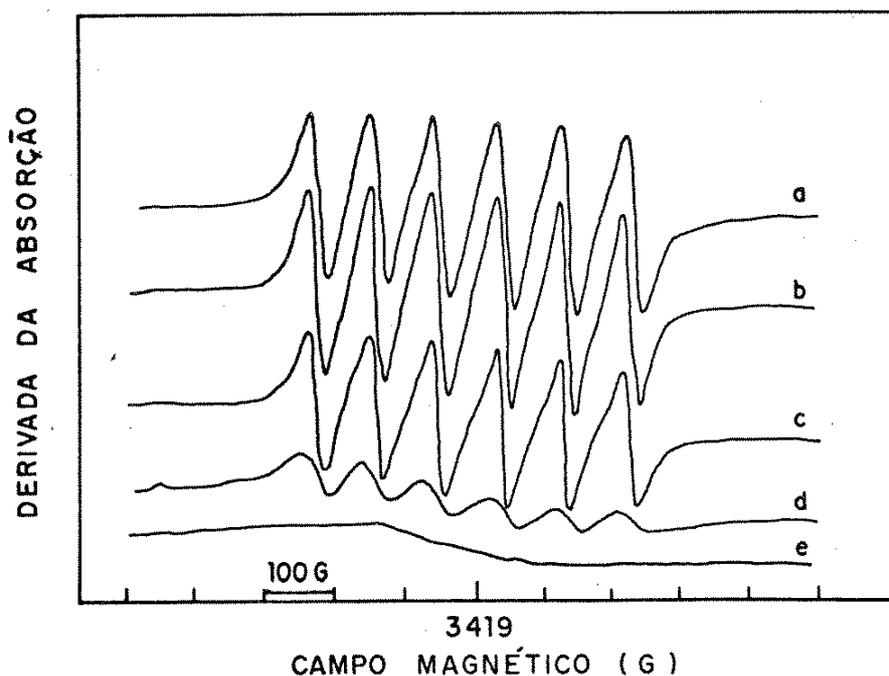


FIGURA 37. Espectro RPE de óxido suportado em PEBD, 30 dias após o preparo. Tubo preenchido com solução aquosa de KMnO_4 0,2 M - HNO_3 0,2 M - $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 1,0 M e colocado em banho termostatizado a 80°C por 5 horas. a) Amostra aquecida a 36°C ; b) 46°C ; c) 60°C - ganho $1,6 \times 10^3$; d) 77°C ; e) 86°C - ganho $2,5 \times 10^3$.

Tubos de polietileno de baixa densidade impregnados com $\text{MnO}_2\text{-CuO}$ apresentam, como foi mostrado anteriormente, uma estrutura de 6 linhas atribuídas a Mn^{2+} (figura 34). Uma amostra deste tipo de compósito foi submetida a 400 torr de N_2 e mantida selada nesta atmosfera, sendo observado que nestas condições não houve alteração da estrutura de 6 linhas (figura 38 b). O mesmo tipo de experimento, mas com 400 torr de O_2 , mostra que há uma involução acentuada da estrutura hiperfina, resultando uma linha larga (figura 38 c). Este sistema deixado em atmosfera ambiente tem sua estrutura de 6 linhas regenerada (figura 38 d).

Compósitos PEBD /óxidos metálicos obtidos a partir de soluções ácidas (HNO_3 0,2 M) de permanganato de potássio (KMnO_4 0,2 M), contendo sais de Ni^{2+} , Co^{2+} e Zn^{2+} levam ao aparecimento da estrutura hiperfina, sendo observada uma evolução desta estrutura com o envelhecimento da amostra (figura 39 a-d). O sexteto hiperfino não é observado quando LiNO_3 é adicionado à solução oxidante de KMnO_4 (Figura 39 e-f).

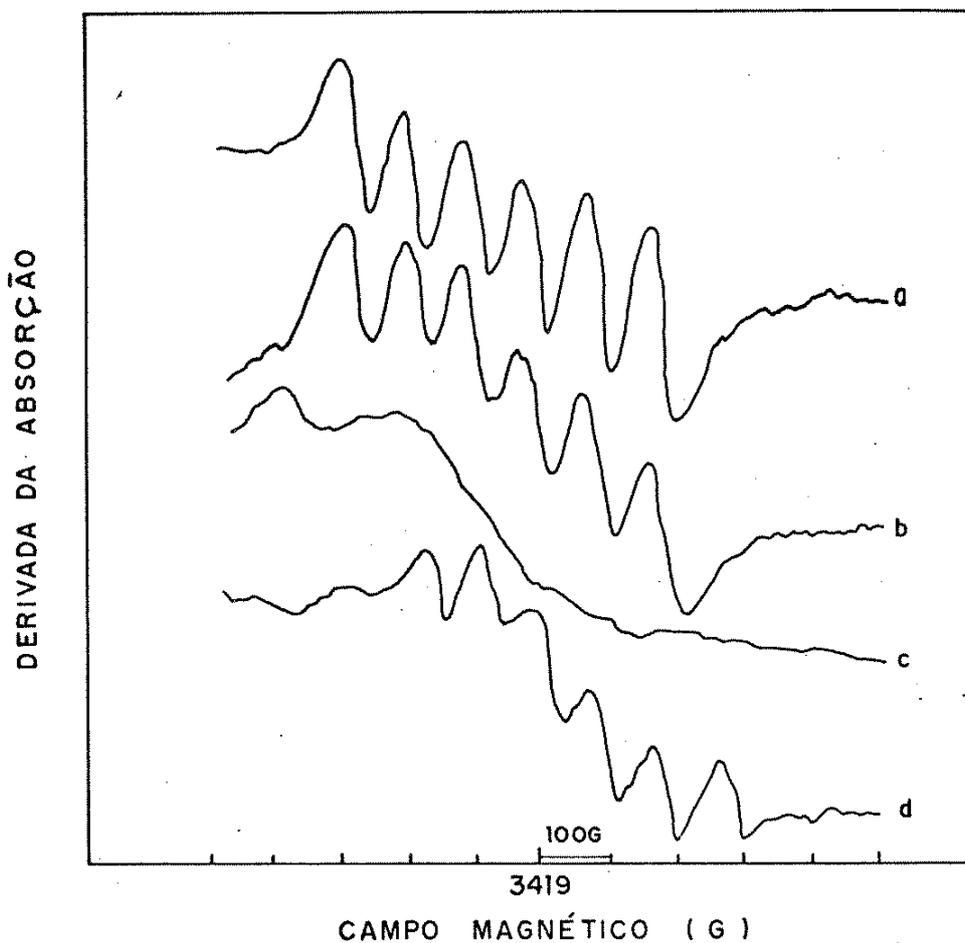


FIGURA 38. Espectro RPE de óxido suportado em PEBD. Tubo preenchido com solução aquosa de KMnO_4 0,2 M - HNO_3 0,2 M - $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 1,0 M e colocado em banho termostatizado por 5 horas, $T = 80^\circ\text{C}$. a) após 30 dias de preparo; b) o mesmo que a submetido a 400 torr de N_2 . Espectro idêntico após 90 dias; c) o mesmo que a submetido a 400 torr de O_2 ; d) c após 120 dias.

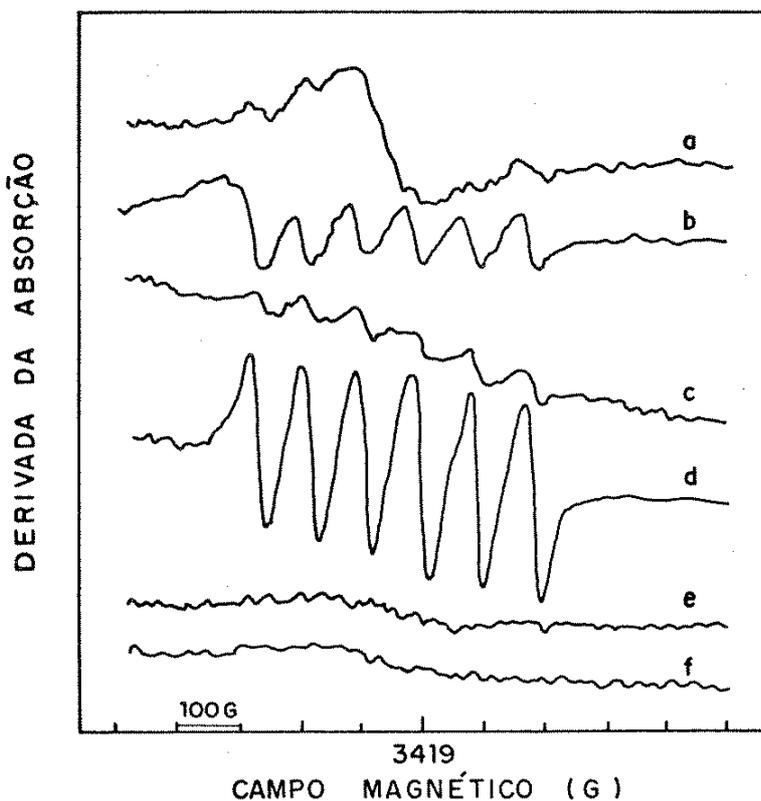


FIGURA 39. Espectro RPE de óxido suportado em PEBD. a) Tubo exposto à solução aquosa de KMnO_4 0,2 M - HNO_3 0,2 M - $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 1,0 M por 10 horas, $T = 80^\circ\text{C}$; b) o mesmo que a após 20 dias; c) tubo exposto à solução aquosa de KMnO_4 0,2 M - HNO_3 0,3 M - $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 1,0 M por 10 horas, $T = 80^\circ\text{C}$; d) o mesmo que c após 20 dias; e) tubo exposto à solução aquosa de KMnO_4 0,2 M - HNO_3 0,2 M - LiNO_3 1,0 M por 10 horas, $T = 80^\circ\text{C}$; f) o mesmo que e após 20 dias.

Amostras de PEBD/MnO_2 nas quais a estrutura de linha larga é predominante, quando submetidas a atmosferas redutoras, como por exemplo SO_2 , apresentam uma mudança acentuada no espectro de RPE, aparecendo uma linha única e estreita característica de Mn^{2+} (126,143), em ambiente magneticamente não diluído (figura 40.). A reatividade de MnO_2 suportado pode ser constatada pelo aumento na quantidade de Mn^{2+} no sólido, por redução do dióxido de manganês.

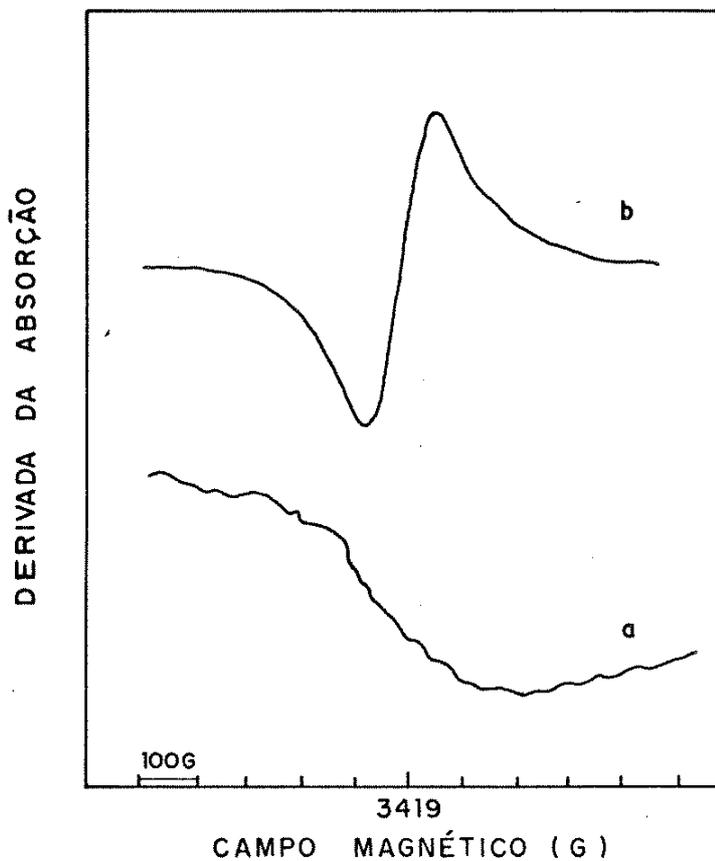


FIGURA 40. Espectro de RPE de óxido suportado em PEBD. a) Tubo exposto à solução aquosa de KMnO_4 0,2 M - HNO_3 0,2 M por 120 minutos, $T = 80^\circ\text{C}$; b) O mesmo que a submetido à atmosfera redutora de SO_2 .

B.2. Espectros de RPE dos compósitos PTFE/ MnO_2 dopados ou não com íons

Amostra de PTFE/ MnO_2 -CuO submetida a tratamento térmico, mostra uma evolução da estrutura hiperfina até a temperatura de 80°C , seguida de uma involução até que a 120°C predomina a estrutura de linha larga. Este comportamento está ilustrado na figura 41.

O comportamento deste tipo de compósito (PTFE/ MnO_2) frente a RPE é basicamente o mesmo dos de polietileno/óxidos metálicos quanto ao: 1) tipo de estrutura de linha; 2) comportamento quando exposto à solução de sais de Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} ; 3) comportamento quando sob diferentes atmosferas, etc. O que se observa é que a resolução das linhas é mais completa e a intensidade mais acen-

tuada quando comparadas com as linhas de RPE dos compósitos polietileno/óxidos metálicos.

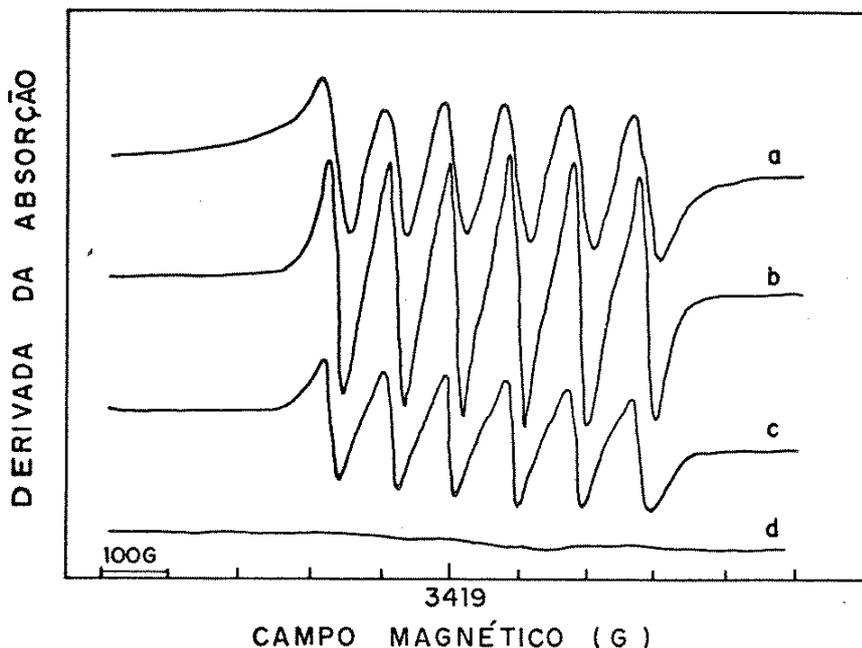


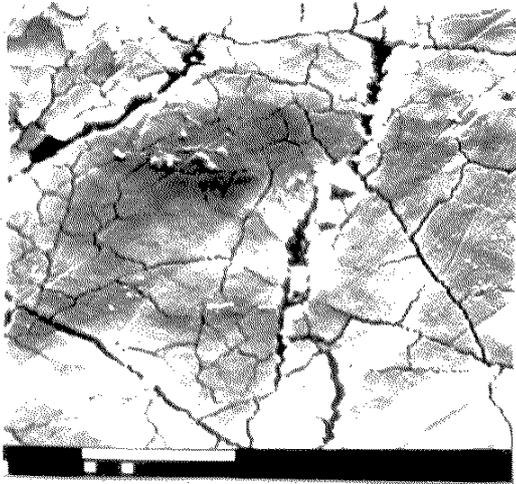
FIGURA 41. Evolução do espectro de RPE de óxido suportado em PTFE em função do aumento de temperatura. Tubo exposto à solução de KMnO_4 0,2 M - HNO_3 0,2 M - $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 1,0 M a 84°C por 86 horas (1 etapa de 38 horas + 1 etapa de 48 horas). a) amostra a temperatura de 19°C ; b) mesmo que a aquecida a 80°C ; c) mesmo que a a 100°C ; d) mesmo que a a 120°C . O ganho utilizado foi de 10^3 .

1.C. Análise morfológica dos compósitos polímeros/óxidos metálicos por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

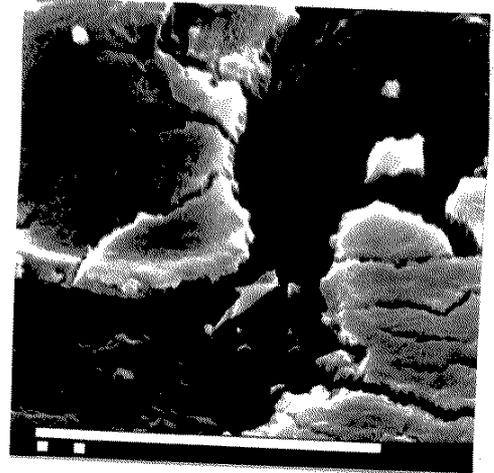
Os compósitos obtidos foram examinados por MEV. As micrografias do compósito PEBD/ MnO_2 são mostradas na figura 42 a-d. Como se pode notar, a estrutura do óxido nos compósitos é a de um gel-poroso irregular, sendo que esses poros se propagam por todo o volume do óxido depositado (figura 42 a,b). Na figura 42-c podemos visualizar o perfil da camada de óxido como sendo o de um sistema poroso orientado.

A micrografia na figura 42-d corresponde a uma amostra do compósito PEBD/ MnO_2 que não foi submetida à secagem prévia por uma hora a 65°C . A contração do gel sob vácuo, faz com que as rachaduras da camada de óxido apareçam su-

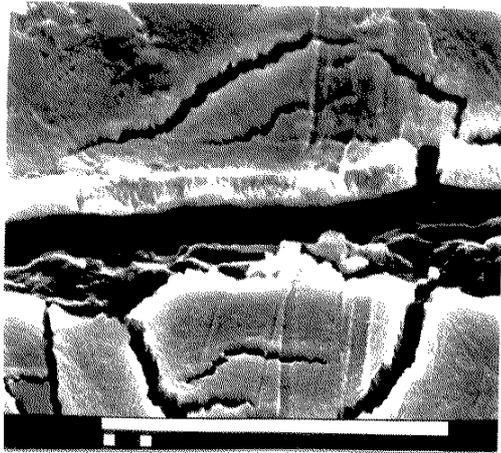
perpostas em alguns pontos.



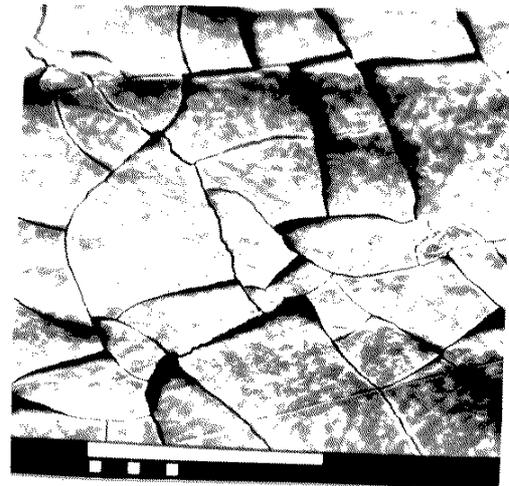
a)



b)



c)



d)

FIGURA 42. Micrografias de varredura eletrônica de superfícies de filmes com MnO_2 incorporado através da imersão do filme polimérico em KMnO_4 0,2 M - HNO_3 0,2 M por 2 horas, $T = 80^\circ\text{C}$. Metalização a ouro, ângulo de observação de 45° . A barra no pé da figura corresponde a $10\ \mu\text{m}$ em a, b e c e a $100\ \mu\text{m}$ em d.

Micrografias dos compósitos PTFE/MnO₂ e PTFE/MnO₂-CuO são mostradas nas figuras 43-46. Como se pode verificar, os compósitos apresentam-se também, como no caso do PEBD/MnO₂, na forma de um gel poroso bastante irregular (figura 43 a-d). Aqui se pode verificar a formação de pontes estruturais entre o polímero e o óxido depositado (Figuras 44 a-b, 45). Quando o gel-poroso é seco, rachaduras são desenvolvidas por todo o óxido, mas são mantidas pontes de ligação entre as partes (figura 45).

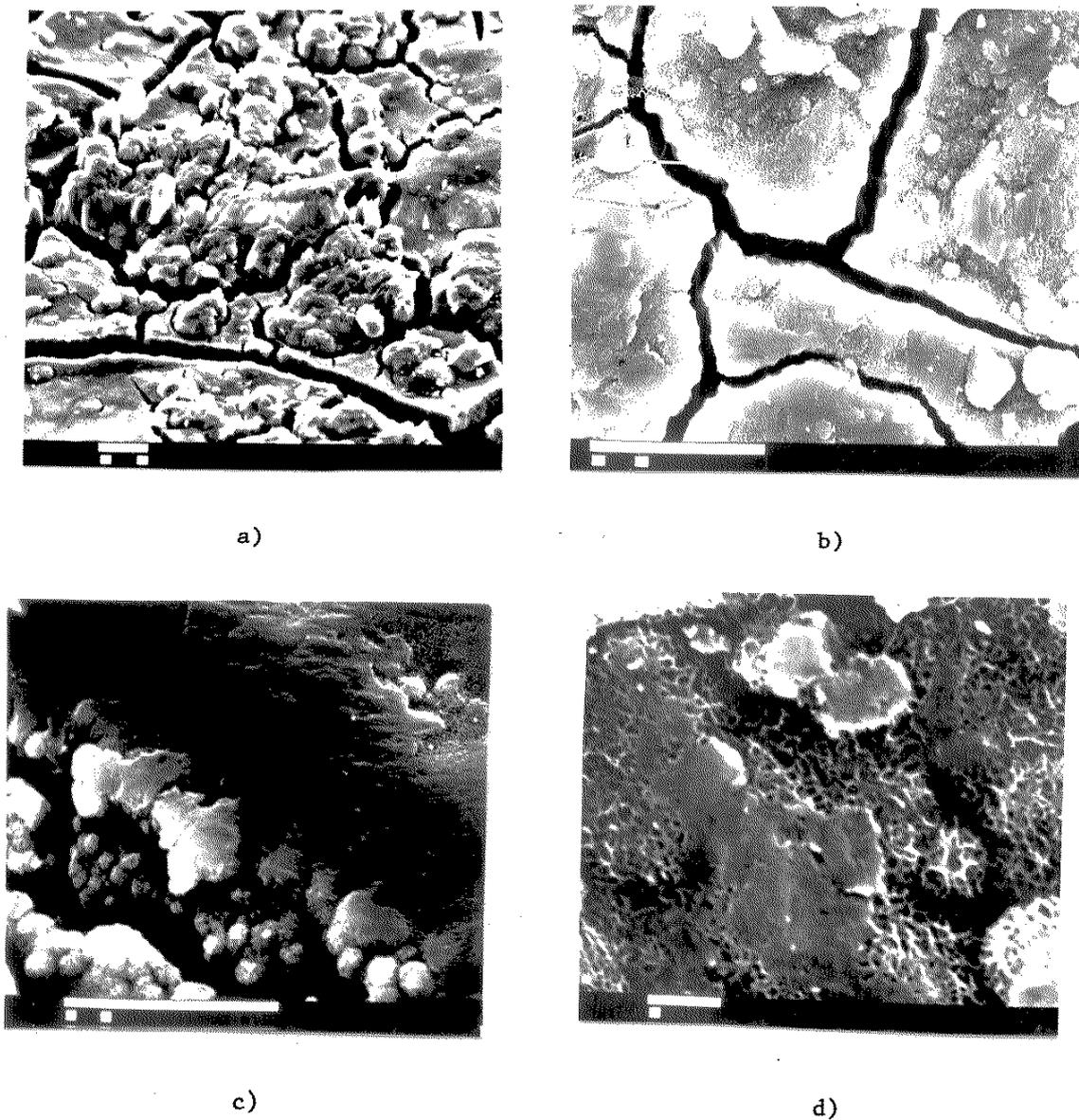
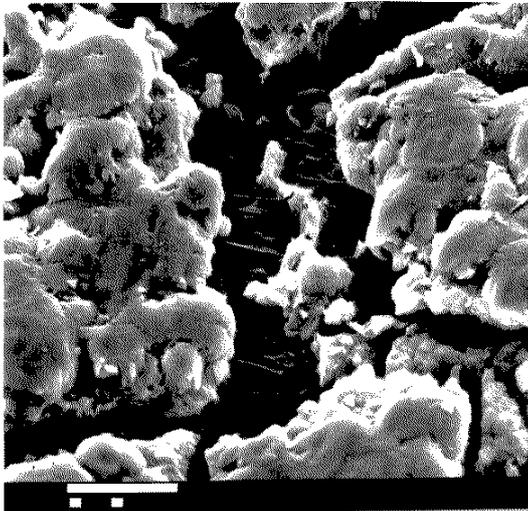
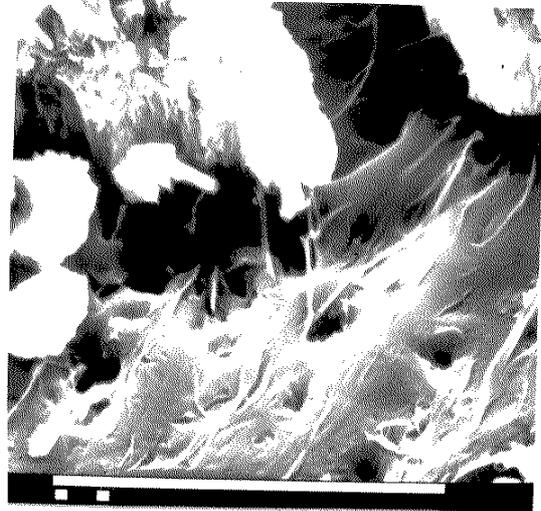


FIGURA 43. Micrografias de varredura eletrônica de PTFE com MnO₂-CuO incorporado de acordo com os dados da tabela 10. Metalização a ouro. A barra no pé da figura corresponde a 10 μm em a, b e c e a 1 μm em d. Ângulo de observação: 45° em a, b e c e 0° em d.

Uma análise de perfil de compósitos PTFE/MnO₂ mostra que o óxido depositado o é na forma de camadas diferenciadas entre si (figura 46) sendo que a superfície polimérica é inicialmente sensibilizada com uma camada fina de óxido. Pontes estruturais entre as camadas subsequentes e a superfície sensibilizada são visíveis nas figuras 44 e 46.



a



b

FIGURA 44. Micrografias de varredura eletrônica de PTFE com MnO₂ incorporado de acordo com os dados da tabela 10. Metalização a ouro. Ângulo de observação: 45°. As barras no pé das figuras correspondem a 10 μm.

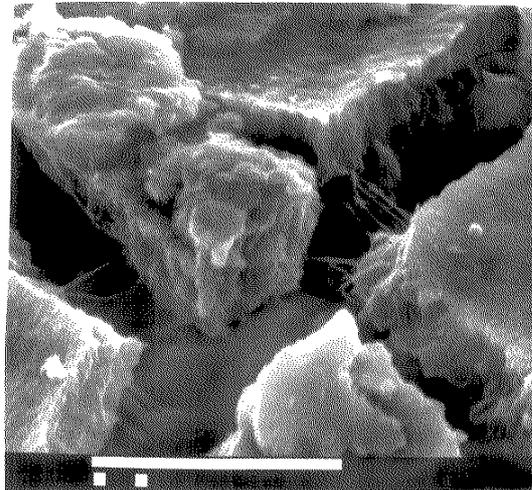


FIGURA 45. Micrografia de varredura eletrônica de PTFE com MnO₂-CuO incorporado de acordo com os dados da tabela 10. Metalização a ouro. Ângulo de observação: 45°. A barra no pé da figura corresponde a 10 μm.

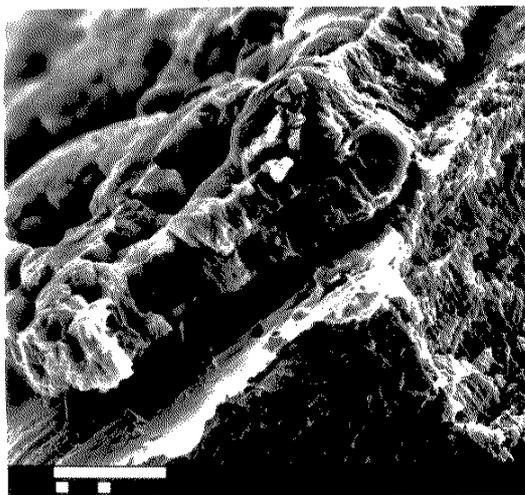


FIGURA 46. Micrografia de varredura eletrônica de uma seção transversal de PTFE com MnO_2 incorporado de acordo com os dados da tabela 10. Metalização a ouro. Ângulo de observação: 45° . A barra no pé da figura corresponde a $10 \mu m$.

1.D. Análise por difração de raios-X

D.1. Compósito poliolefinas/óxidos metálicos

Os compósitos poliolefinas/ MnO_2 e poliolefinas/ MnO_2 -CuO preparados em meio ácido (H_2SO_4 ou HNO_3) em diferentes tempos de oxidação, de acordo com a metodologia descrita (capítulo II-2), não apresentam picos no difratograma de raios-X, com exceção dos picos do substrato. Amostras de pó de MnO_2 recolhido no tubo de preparação do compósito PEBD/ MnO_2 , em meio de H_2SO_4 , mostram reflexões de raios-X com $d = 7,32; 3,62; 2,46$ e $1,42 \text{ \AA}$ (figura 47).

Medidas de espalhamento de raios-X de pequeno ângulo (SAXS) foram efetuadas com os compósitos PEBD/ MnO_2 e PEBD/ MnO_2 -CuO.

Analizou-se uma faixa de ângulos da radiação espalhada entre $0,2-2^\circ$ após 3 horas de exposição da amostra ao feixe de raios-X.

A variação de intensidade da radiação espalhada próxima ($< 2^\circ$) à radiação incidente está relacionada com o tamanho e forma dos centros espalhadores e com as flutuações de densidade eletrônica. As medidas de SAXS consistiram na determinação dos valores relativos de I_s (intensidade dos raios-X espalhados) com $S = 2\theta/\lambda = \sin 2\theta/\lambda$, onde 2θ (radianos) é o ângulo de espalhamento (ângulo entre a radiação incidente e a espalhada) e λ é o comprimento de onda dos raios-X.

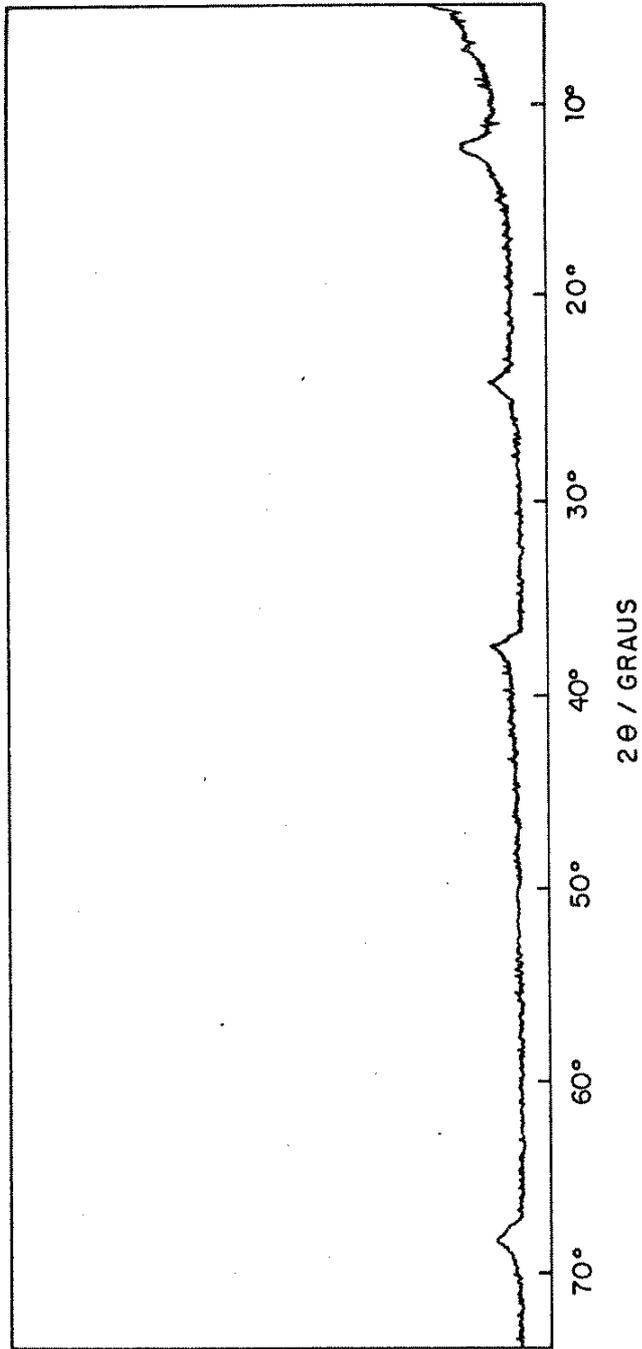


FIGURA 47. Difratoograma de raios-X de amostra de pó de MnO_2 recolhido no tubo de preparação do compósito PEBD/ MnO_2 , em meio de H_2SO_4 .

Fazendo um gráfico de $\log I_S$ versus S^2 podemos obter o raio de giração (R), que é uma medida do raio de giração dos centros espalhadores. Os dados obtidos estão ilustrados na tabela 11. Como as espécies são analisadas em transmissão, o raio de giração do PEBD sem o depósito de óxido foi também obtido ($R = 10 \text{ \AA}$) e eliminado, como valor em branco, dos raios de giração dos compósitos PEBD/ MnO_2 e PEBD/ MnO_2 -CuO.

TABELA 11. Raio de giração de estruturas de óxido de manganês(IV) e MnO_2 -CuO impregnados em PEBD como função do tempo de imersão e da solução oxidante.

Solução oxidante	Tempo de imersão (h)	$R_o (\text{\AA})^a$
KMnO_4 0,2 M +	2	46,4
HNO_3 0,2 M	3	31,5
	4	29,0
KMnO_4 0,2 M +	2	23,8
HNO_3 0,2 M +	4	31,1
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 1,0 M	8	30,0

^a óxidos secos por 1 hora a 60°C antes das medidas de SAXS.

Como pode ser observado, com o aumento do tempo de oxidação temos uma diminuição no raio de giração, no caso do PEBD impregnado com MnO_2 , e um aumento, no caso do compósito PEBD/ MnO_2 -CuO.

D.2. Compósitos PTFE/óxidos metálicos

Os compósitos PTFE/ MnO_2 e PTFE/ MnO_2 preparados com a metodologia já descrita (capítulo III-1.A.3, tabela 10) apresentam difratogramas de raios-X semelhantes aos de amostras de pó de MnO_2 . Estas amostras de pó foram recolhidas: 1) do frasco de vidro utilizado na preparação do compósito; 2) de compósitos que foram submetidos a tempos muito longos de oxidação (> 120 horas) e que tiveram, portanto, um desprendimento de óxidos.

Os difratogramas de raios-X das amostras de pó de MnO_2 citadas anteriormente são idênticos ao da figura 47.

As figuras 48, 49 e 50 mostram, respectivamente, os difratogramas de PTFE, PTFE/MnO₂ e PTFE/MnO₂-CuO. Como pode ser observado, suprimindo os picos de difração do PTFE, os espaçamentos d são praticamente iguais aos da figura 47. Estes picos são pouco intensos, o que mostra tratar-se de um material mal cristalizado.

1.E. Medida de área superficial

Não foi possível efetuar a medida da área superficial dos óxidos suportados em polímeros, pelo método BET, devido à sorção e dessorção lenta de gases das amostras, provavelmente devido ao componente polimérico. Foi utilizado o método de adsorção de íons zinco (ZIA), desenvolvido por KOZAWA (48), para a determinação da capacidade de íons zinco pelos compósitos polímeros/MnO₂. A adaptação do método aos compósitos polímero/MnO₂ está descrita na dissertação de mestrado de M.G. OLIVEIRA (140).

A adsorção de íons Zn²⁺ pelo MnO₂, a partir de uma solução contendo ZnO 0,005 M e NH₄Cl 0,5 M, é proporcional à área superficial do MnO₂, segundo KOZAWA (48), considerando-se que a adsorção de 1.10⁻³ mol de Zn²⁺ corresponde a (100 ± 7%) m² de área superficial de MnO₂.

A quantidade de íons Zn²⁺ adsorvida foi determinada titulando-se a solução de zinco após a reação de troca iônica com o compósito, bem como a solução de Zn²⁺ original, utilizando-se para tal uma solução padrão de EDTA 0,01 M.

Após a determinação da quantidade de zinco adsorvida pela massa da amostra de MnO₂ (em gramas), esta quantidade de zinco foi convertida em área superficial (m²/g) utilizando-se o valor da adsorção específica, de Zn²⁺ em MnO₂ (1,0 x 10⁵ m²/mol), obtido da referência 48.

A tabela 12 ilustra os valores de área superficial obtidos para o compósito PEBD/MnO₂.

Para compósitos PTFE/MnO₂ preparados de acordo com a metodologia descrita no item II.2.1 (Procedimento B), com 1,95 mg.cm⁻² de óxido depositado, a área medida foi de 78 m².g⁻¹ para amostra antes da secagem e 98 m².g⁻¹ para amostra seca a 150°C por 3 horas sob fluxo de ar.

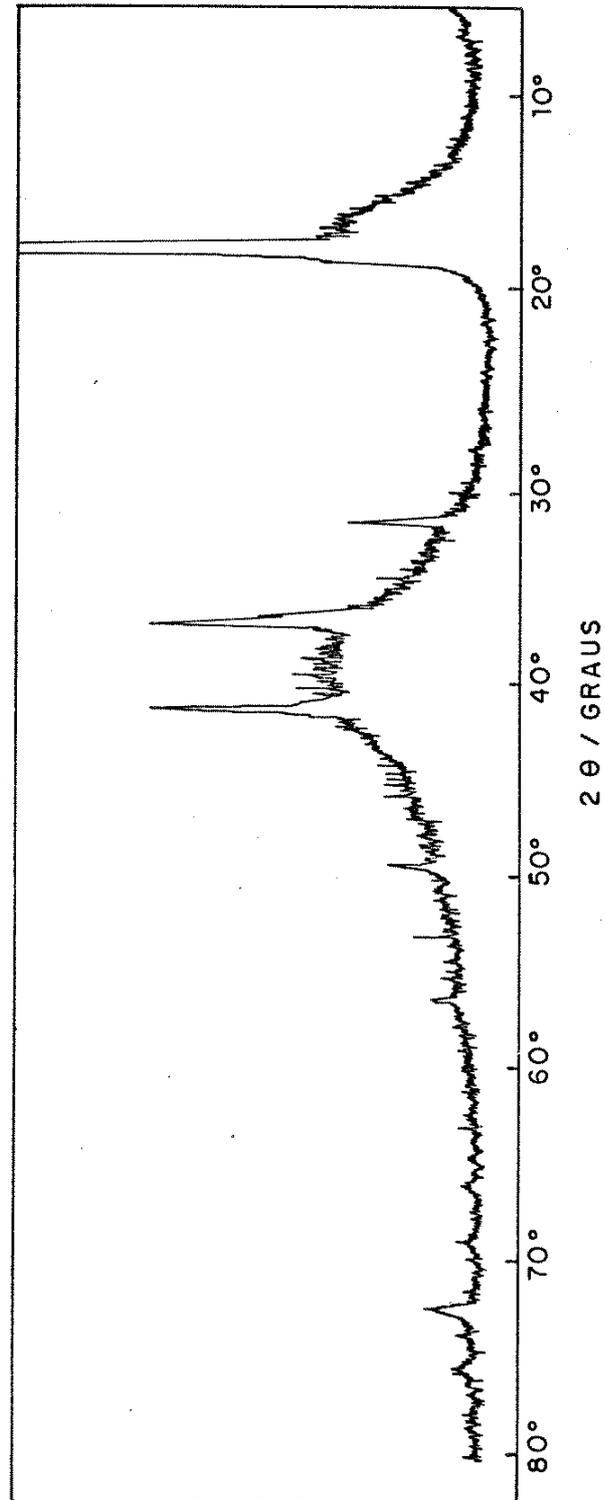


FIGURA 48. Difratoograma de raios-X de filmes de PTFE.

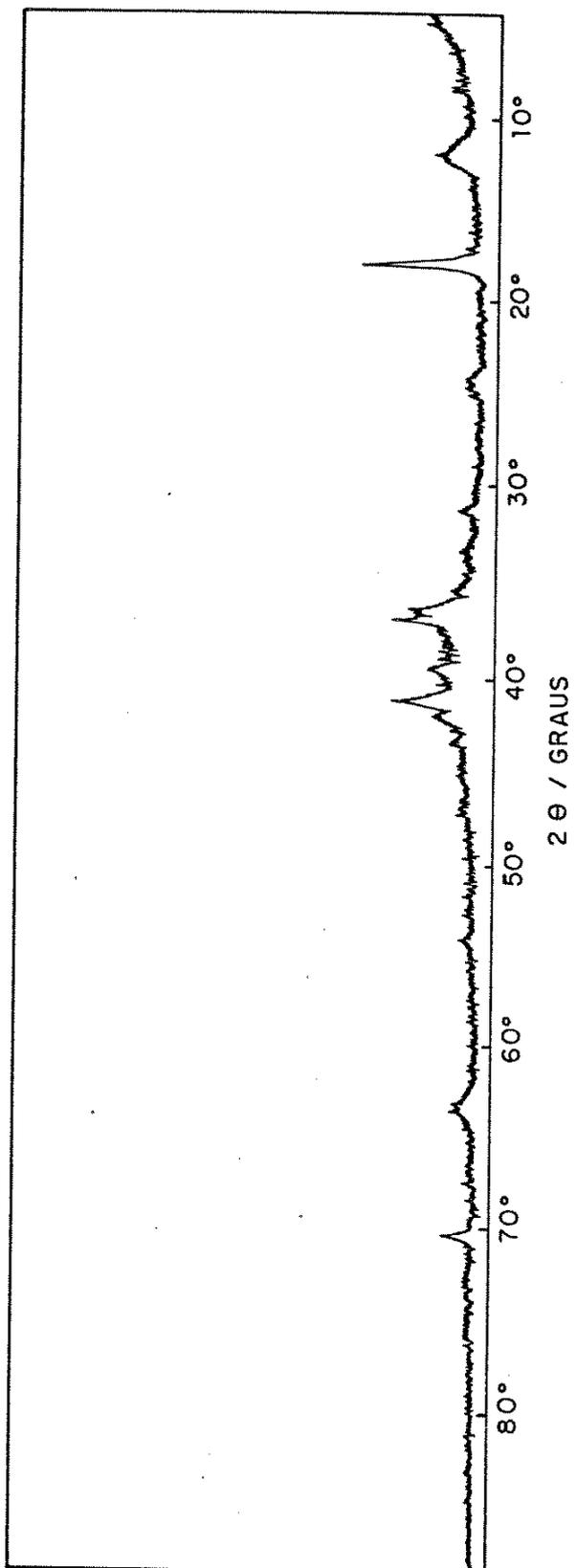


FIGURA 49. Difratoograma de raios-X de composto PTFE/MnO₂ preparado de acordo com os dados da tabela 10.

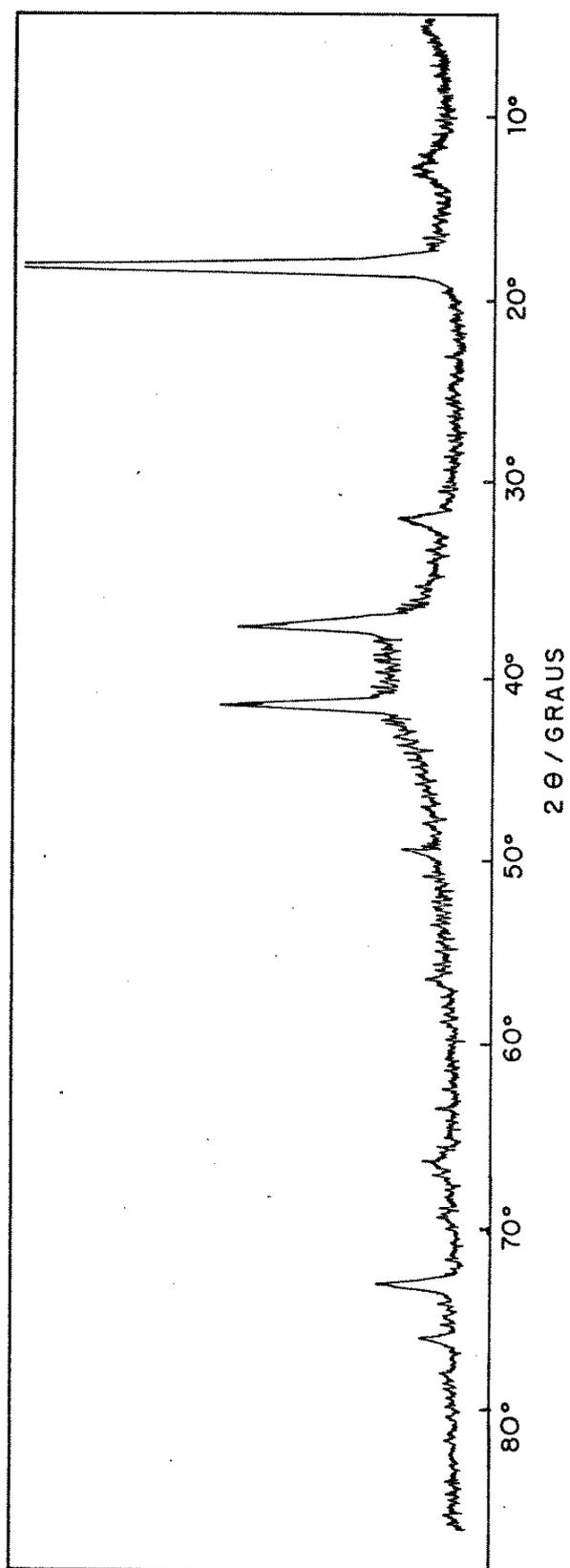


FIGURA 50. Difratoograma de raios-X de composto PTFE/MnO₂-CuO preparado de acordo com os dados da tabela 10.

TABELA 12. Massa e superfície específica de MnO_2 depositado em PEBD. Meio oxidante: $KMnO_4$ 0,2 M + HNO_3 0,2 M. Temperatura de oxidação = $80^\circ C$.

Tempo de imersão (h)	Massa depositada ($mg \cdot cm^{-2}$)	Área ^a ($m^2 \cdot g^{-1}$)
2	0,136	106
3	0,191	84
4	0,187	90

^a óxidos secos por 1 hora a $60^\circ C$ antes da determinação da área.

1.F. Análise por espectroscopia de fotoelétrons (ESCA)

Foram obtidos espectros ESCA do MnO_2 e MnO_2-CuO suportados em PEBD, obtidos a partir de soluções de $KMnO_4$ 0,2 M - HNO_3 0,2 M e $KMnO_4$ 0,2 M - HNO_3 0,2 M - $Cu(NO_3)_2$ 1,0 M, respectivamente. Os espectros foram obtidos após a secagem do óxido a $60^\circ C$ por 1 hora.

Os espectros ESCA de Mn 3s e Mn 2p de algumas amostras estão apresentados nas figuras 51 a-f.

Os espectros de Mn 2p mostrados na figura 51 são similares para todas as amostras com os picos Mn 2p_{3/2} e Mn 2p_{1/2} ocorrendo praticamente na mesma energia de ligação. Na região 3s podemos ver que as amostras possuem dois picos correspondendo a 3s(1) e 3s(2). Os dados obtidos para a energia de ligação estão apresentados na tabela 13. A calibração da escala de energias de ligação foi feita usando-se o pico C 1s, sendo a sua energia de ligação igual a 285,0 eV.

Como se pode verificar pelos valores da tabela 13, os compósitos preparados a partir da imersão do PEBD em soluções de $KMnO_4$ 0,2 M - HNO_3 0,2 M com tempos de impregnação até duas horas, apresentam um $\Delta E - 3s$ de 4,6 eV. Este mesmo valor de 4,6 eV foi obtido para amostra de pó de MnO_2 da J.T. Baker Ltda. O valor de $\Delta E - 3s$ de 4,6 eV é atribuído a Mn(IV) (136-138), sendo portanto a forma predominante em superfície de compósito PEBD/ MnO_2 preparado como acima descrito.

Para tempos maiores (3-5 horas) de impregnação, os valores medidos de $\Delta E - 3s$ estão na faixa de 5,1 - 5,2 eV. Para amostra de pó de Mn_2O_3 preparado no laboratório, a partir de $Mn(NO_3)_2$ aquecido a $700^\circ C$ em ar (144), o valor encontrado de $\Delta E - 3s$ foi de 5,4 eV. Este valor de $\Delta E - 3s$ de 5,1 - 5,4 eV é atribuído a Mn(III) (136,137) que corresponde ao Mn_2O_3 como forma predominante

na superfície deste tipo de compósito.

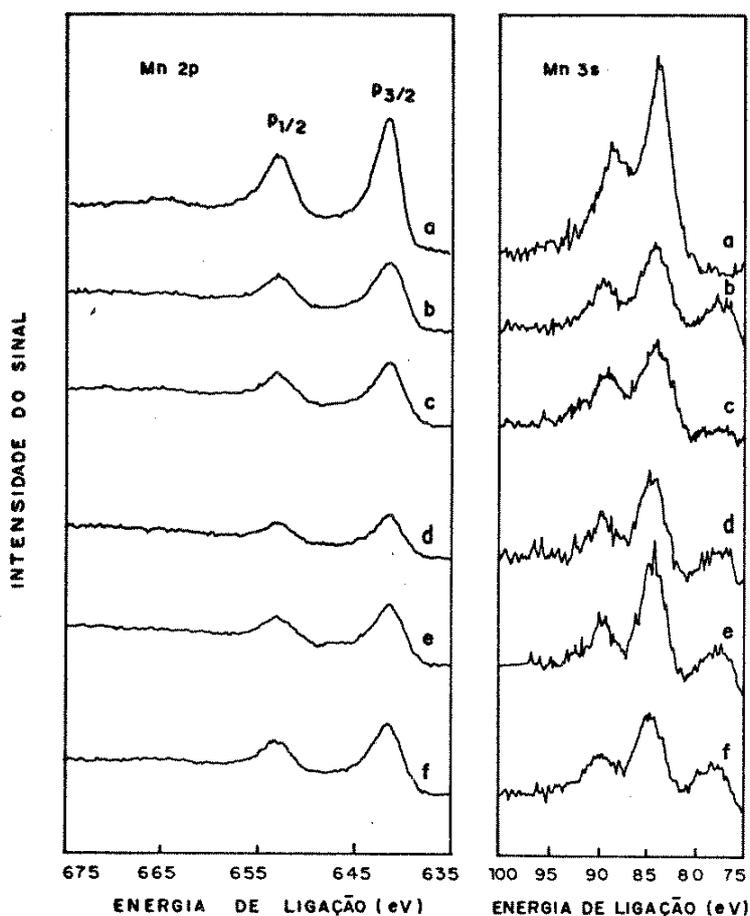


FIGURA 51. Espectro ESCA dos níveis Mn 2p e Mn 3s. a) MnO_2 pó da J.T. Baker Ltda (98% MnO_2); b) PEBD com MnO_2 e CuO incorporados através da imersão do filme polimérico em KMnO_4 0,2 M + HNO_3 0,2 M + $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 1,0 M por 5 horas a $T = 80^\circ\text{C}$; c) o mesmo que b, tempo de imersão 7 horas 30 min; d) o mesmo que b, tempo de imersão 8 horas; e) o mesmo que b, tempo de imersão 3 horas 10 min; f) o mesmo que b, tempo de imersão 1 hora.

Os compósitos PEBD/ MnO_2 - CuO (KMnO_4 0,2 M + HNO_3 0,2 M + $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 1,0 M) mostram em diferentes tempos de impregnação (tabela 13) o valor de $\Delta E - 3s$ na faixa de 5,1 - 5,4 eV, portanto a estabilização da forma Mn_2O_3 (136-138). A relação $n\text{Cu}/n\text{Mn}$ não sofre alteração significativa (tabela 14).

O estado de oxidação do cobre não pode ser determinado, pois o pico do cobre aparece na região de picos satélites do manganês (138). Espectros ESCA do Mn 3s-Cu 3p de quatro amostras de compósitos são mostrados na figura 52 a-d. As amostras que contêm cobre (figura 52 a,b) apresentam picos na região de

energia de ligação entre 77-80 eV, enquanto as amostras que não contêm cobre não mostram picos nesta região (figura 52 c,d).

TABELA 13. Energia de ligação de fotoelétrons (eV) de compósitos PEBD/óxidos metálicos

Meio oxidante	Tempo de imersão	Mn 2p _{3/2} (eV)	ΔE - 3s (eV)
KMnO ₄ 0,2 M +	2 h	641,8	4,6
HNO ₃ 0,2 M	3 h 10 min	641,7	5,3
	5 h	641,6	5,1
KMnO ₄ 0,2 M +	1 h	641,7	5,1
HNO ₃ 0,2 M +	3 h 10 min	641,5	5,2
Cu(NO ₃) ₂ 1,0 M	5 h	641,4	5,4
	7 h 30 min	641,5	5,2
	8 h	641,5	5,2

TABELA 14. Relação entre $n_{\text{Cu}}/n_{\text{Mn}}$ para os compósitos PEBD/MnO₂-CuO em função do tempo de imersão em solução ácida (HNO₃ 0,2 M) de KMnO₄ 0,2 M contendo Cu(NO₃)₂ 1,0 M

Tempo de oxidação	$n_{\text{Cu}}/n_{\text{Mn}}$
1 h	0,29 ± 0,06
3 h 30 min	0,26 ± 0,06
5 h	0,31 ± 0,06
7 h 30 min	0,35 ± 0,07
8 h	0,24 ± 0,05

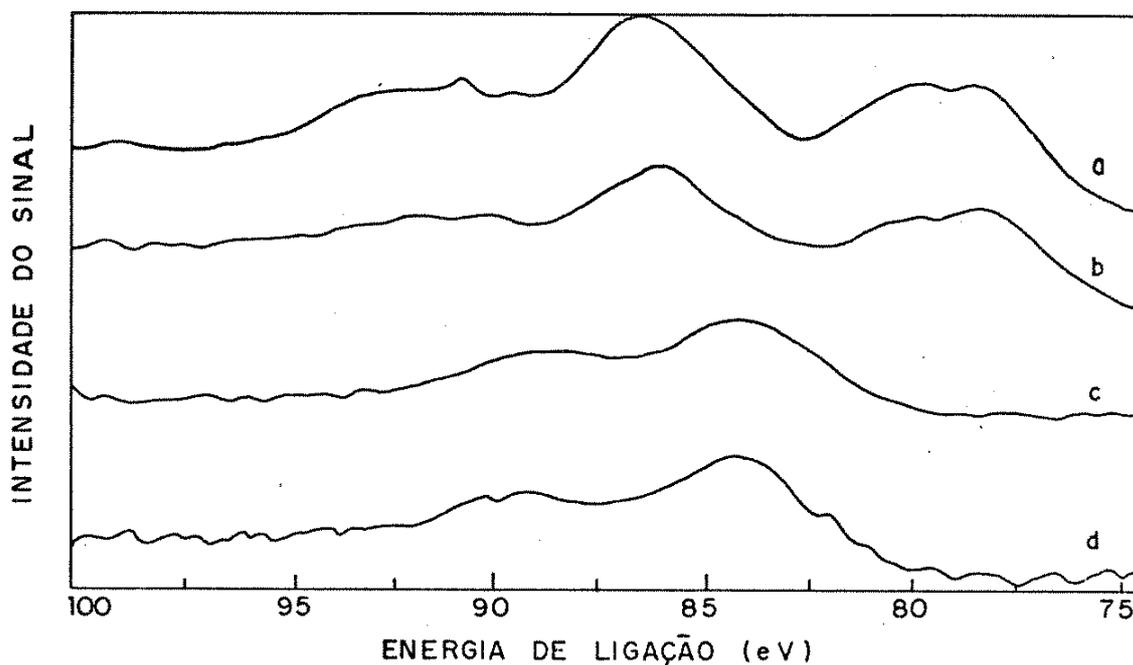


FIGURA 52. Espectro ESCA dos níveis Mn 3s e Cu 3p para os compósitos PEBD/óxidos metálicos. a) PEBD com MnO_2 e CuO incorporados através da imersão do filme polimérico em KMnO_4 0,2 M + HNO_3 0,2 M + $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 1,0 M, por 5 horas a $T = 80^\circ\text{C}$; b) o mesmo que a, imersão por 1 hora; c) PEBD com MnO_2 incorporado através da imersão por 2 horas do filme polimérico em KMnO_4 0,2 M + HNO_3 0,2 M a 80°C ; d) o mesmo que c, imersão por 5 horas.

2. DISCUSSÃO

2.A. Quanto à obtenção dos compósitos

A ocorrência de sorção de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ por poliolefinas pode ser compreendida, à base da teoria das soluções regulares, considerando que o $\text{Fe}(\text{CO})_5$ é um líquido apolar com um parâmetro de solubilidade ($\delta = 8,0 \text{ cal}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-3/2}$) (145) próximo ao valor de δ para poliolefinas ($\delta = 7,9 \text{ cal}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-3/2}$ para polietileno).

Em polímeros a difusão de um líquido se verifica sempre através da fração amorfa da massa polimérica. GALEMBECK et alii (45) mostram que quanto maior o grau de cristalinidade do material polimérico, mais lenta é a sorção e menor é a quantidade de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ sorvido em PE.

Poliolefinas sorvem $\text{Fe}(\text{CO})_5$ em pequenas proporções: sorção e dessorção são processos lentos. Em temperatura ambiente, a sorção continua após longo tempo (70 horas) (42). Tempos de sorção maiores do que o usado neste trabalho (140 minutos), não levam a um aumento considerável na quantidade de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ sorvido por PEAD, como foi demonstrado pelos experimentos realizados por COSTA (42) e relatados em RUBIRA et alii (43).

Para o tempo fixo de sorção, o aumento de massa devido à oxidação do $\text{Fe}(\text{CO})_5$ cessará quando todo o organometálico difundir para a superfície; o aumento de massa de óxidos incorporados é devido também ao bem conhecido caráter auto-catalítico da decomposição de KMnO_4 em meio ácido (146,147).

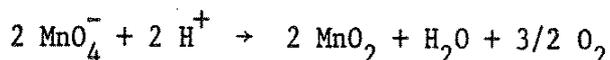
Em soluções básicas de KMnO_4 a incorporação de óxidos não aumenta após a primeira hora de tratamento. Esses resultados são semelhantes aos encontrados para impregnação de Fe e Mn em PTFE (141). Considerando que superfícies de poliolefinas são oxidadas em KMnO_4 (32,148,156), são obtidos grupos polares incluindo carboxilas (22,140,149) os quais são negativamente carregados a altos pHs (150), de modo que a repulsão eletrostática entre o óxido e a superfície do polímero poderá aumentar, afetando a adesão. Em pHs baixos este problema não ocorre porque a superfície de poliolefinas não adquire carga por adsorção de H^+ (151).

Poliolefinas, na presença de KMnO_4 , podem atuar como agentes redutores (22,152) sendo que: 1) o PP, devido ao grande número de sítios terciários oxida-se rapidamente; 2) o PEAD oxida-se mais lentamente devido à falta de grupos terciários e ao seu grau de cristalinidade (80% cristalino); 3) o PEBD oxida-se sofrendo corrosão mais extensiva que o PEAD, provavelmente devido à oxidação preferencial da região amorfa (57% cristalino).

Dessa maneira, o MnO_2 é formado em íntimo contato com a superfície do polímero, permitindo a atuação de forças de van der Waals (153). No caso de pHs baixos, interações eletrostáticas entre sítios carregados do polímero e do óxido podem também contribuir para a adesão. Portanto, a adesão óxido-superfície polimérica é o resultado da formação e crescimento de MnO_2 através de uma reação interfacial.

A redução do MnO_4^- junto à superfície de poliolefinas é favorecida em parte pelo fornecimento de elétrons pelo polímero e o óxido assim gerado pode ficar ligado ao sítio que se oxidou. Teríamos com isso recobrimento inicial de óxido sobre a superfície polimérica em contato com a solução oxidante.

Ao mesmo tempo, o óxido pode ser gerado pela reação



e aderir ao polímero por forças de van der Waals.

O óxido que se deposita em camadas que sucedem à primeira, deve fazê-lo por meio da reação acima, que não envolve a oxidação da poliolefina. Este fato é comprovado pela pequena perda de massa encontrada em PEBD (0,1% da massa do filme) quando o MnO_2 depositado foi extraído com HCl (42). Nesse ponto o MnO_2 atua como autocatalisador da decomposição de KMnO_4 .

Como pode ser comprovado pelos dados da tabela 8, as massas de MnO_2 obtidas na presença de HNO_3 são superiores às massas obtidas na presença de H_2SO_4 . Isto se deve provavelmente à adsorção de SO_4^{2-} que é mais fortemente adsorvido do que NO_3^- (80). Os íons sulfato podem formar o íon complexo de sulfato mangânico $[\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]^-$ desviando para a esquerda o equilíbrio $2 \text{Mn}^{3+} \rightleftharpoons \text{Mn}^{4+} + \text{Mn}^{2+}$, diminuindo dessa forma o MnO_2 que pode ser formado pela hidrólise do íon Mn^{4+} através da reação de Guyard $\text{Mn}^{4+} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + 4 \text{H}^+$ e, como consequência, uma diminuição na massa depositada.

A incorporação de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ à solução oxidante de KMnO_4 , diminui a massa de MnO_2 depositada quando comparada à massa de MnO_2 depositada na ausência de sal de cobre. Como foi constatado por SARKAR e DHAR, citados na referência 69, sais de cobre inibem a coprecipitação de óxidos de manganês de valência baixa. Considerando que Cu^{2+} pode formar complexos superficiais do tipo CuMn_2O_4 em MnO_2 hidratado (46,55,65), a formação desse complexo inibe a atividade autocatalítica do MnO_2 e, como consequência, uma diminuição na massa depositada. Este fato explica porque quando utilizamos concentração 1,0 M de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, incorporamos uma quantidade de óxido menor do que quando utilizamos $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 0,5 M (figura 30e e 30d). Outro fato comprovando isto é o espectro de

RPE (discutido da secção II.B.2), de amostras de PEBD/MnO₂-CuO, que apresenta a estrutura de 6 linhas característica da presença de íon Mn²⁺ com baixa concentração local.

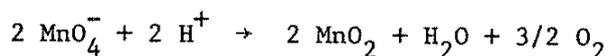
Como já enfatizamos, PTFE é um polímero caracterizado por ter boa inércia química, baixa densidade de energia coesiva e baixa energia superficial. A modificação de superfície de PTFE requer condições extremas, por exemplo, o tratamento com sódio metálico em tetrahydrofurano-naftaleno.

GALEMBECK (39,40) e BAUMHARDT NETO et alii (41) mostraram que é possível incorporar óxidos metálicos à superfície de Teflon, através da sorção de Fe(CO)₅ e oxidação "in situ". Esta idéia foi aplicada na obtenção dos compósitos de PTFE com óxidos metálicos.

Ácido acético pode ser sorvido por Teflon (145). Quando o PTFE entumescido com ácido acético é imerso em solução oxidante de KMnO₄, uma parcela dos íons MnO₄⁻ é reduzida pelo ácido acético à medida que este é desorvido do PTFE, formando uma camada de MnO₂ em íntimo contato com o PTFE. Esta camada pode ser visualizada na micrografia apresentada na figura 46.

Esta camada de óxido pode ser decomposta quando utilizamos um excesso de ácido acético. Isto é evidenciado pelo fato de não termos obtido esta camada de óxido quando utilizamos tempos de sorção de ácido muito elevados, 9 horas.

A posterior deposição de óxidos, quando efetuamos uma nova etapa de oxidação com KMnO₄, segue o que já discutimos anteriormente, ou seja, o óxido que se deposita deve fazê-lo por meio da reação



autocatalisada pelo MnO₂ (147).

No caso de impregnação de superfície de tubos de Teflon com óxidos metálicos, isto foi obtido, sem necessidade de uma sorção prévia de ácido acético, apenas com solução ácida de KMnO₄ contendo íons Cu²⁺. Como é demonstrado por medidas de raios-X a baixo ângulo (tabela 11), os compósitos obtidos com este tipo de solução apresentam estruturas com raio de giração que é metade do valor encontrado quando não utilizamos íons Cu²⁺ na solução oxidante.

BAUMHARDT.NETO et alii (41), através do exame de réplicas de superfície de PTFE modificado por microscopia eletrônica de transmissão, mostram que, quando a réplica é arrancada da superfície, carrega consigo polímero e óxido. Este fato sugere a existência de material polimérico pouco coeso com o restante da fase, e este material pouco coeso estaria sujeito a tensões provocadas pela formação de óxidos na interface polímero/solução oxidante, podendo haver, por-

tanto oclusão das partículas de óxido que estaria limitada à região superficial.

No caso de deposição de $\text{MnO}_2\text{-CuO}$ em tubos de PTFE, vedados com ponteiros de Tygon, acreditamos que a pressão interna gerada pelo aquecimento contribui para a adesão do óxido, provavelmente através da oclusão. A maior facilidade de oclusão de partículas de menor dimensão explica a maior facilidade de aderência dos óxidos obtidos a partir de solução oxidante que contém íons Cu^{2+} , se comparadas a óxido obtido em ausência de Cu^{2+} .

2.B. Quanto à caracterização por RPE

Os espectros de RPE são informativos em muitos aspectos: 1) eles mostram diferenças entre amostras obtidas em meios diferentes, de modo que eles podem atuar como sonda das mudanças e "status" do óxido; 2) mostram que o óxido de manganês(IV) depositado pode ser modificado por adsorção de íons Cu^{2+} ; entretanto, óxido depositado na presença de íons, tais como Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} e Zn^{2+} , tem características espectrais diferentes do óxido depositado na ausência destes íons; 3) espectro de RPE pode também distinguir entre amostras preparadas em meio contendo ácido nítrico ou sulfúrico, na presença de íons Cu^{2+} e 4) óxido depositado na presença de Li^+ tem o mesmo tipo de espectro RPE do óxido depositado na sua ausência.

Este monitoramento espectroscópico para amostras de óxidos depositados mostrou-se, portanto, adequado para as modificações introduzidas na preparação dos compósitos. Dados da literatura (124,125) mostram que fases contendo Mn^{2+} , a baixas concentrações, possuem uma estrutura hiperfina caracterizada por 6 linhas medindo cerca de 450 G. Quando a concentração aumenta, aparece uma linha larga, na qual a estrutura hiperfina está ou não superposta, dependendo da concentração de Mn^{2+} na fase. Nas concentrações mais altas é observada uma linha tipo lorentziana, sem estrutura hiperfina.

Usando informação de literatura (124-126), relativa a formas da linha espectral e concentração de Mn^{2+} , nós propomos que as mudanças observadas em amostras obtidas na presença ou ausência de ácido sulfúrico ou nítrico, e íons Cu^{2+} , são relativas a mudanças na quantidade e grau de dispersão de Mn^{2+} através do óxido depositado.

As linhas de absorção encontradas nos espectros RPE de MnO_2 são atribuídas a Mn(II) e não a Mn(III) ou Mn(IV) (154). A estrutura hiperfina (6 linhas) encontrada em nossos compósitos revela a presença de Mn(II) em dióxido de manganês. Outros estados de oxidação, tais como Mn^{3+} e Mn^{4+} têm sinais fracos e também alargados por interações spin-orbital e desdobramento largo em campo ze-

ro; estas características impedem a sua observação em pós amorfos à temperatura ambiente.

Os óxidos incorporados aos polímeros, utilizando como solução precursora $\text{KMnO}_4/\text{HNO}_3$, são interpretados como consistindo de MnO_2 na forma de um gel poroso (figuras 43 a-d, 45) no seu estado inicial, onde a precipitação e agregação de íons de manganês de valência baixa é inibida pela adição de sais de Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} e Co^{2+} à solução precursora. Podemos dizer que estes íons, seja adsorvidos em MnO_2 previamente precipitado seja presentes durante sua preparação, levam à diluição de íons Mn^{2+} na fase sólida. Como consequência observamos um espectro com sexteto hiperfino superposto à linha larga.

A contribuição do íon Cu^{2+} é fundamental no comportamento do desdobramento hiperfino, pois a largura da linha e a intensidade do sinal de cada componente do sexteto dos íons Mn^{2+} são parâmetros sensíveis a variações locais. Na figura 33, linhas a,c,d e e, percebe-se um alargamento inicial e, em seguida, para tempos maiores de oxidação, a largura permanece constante. Este alargamento de linha pode ser atribuído à interação de troca entre íons Mn(II) e interação com outros íons vizinhos, sendo portanto um indicador do nível de concentração local do Mn(II) em um meio qualquer.

ESCOBAR (155) mediu os valores dos parâmetros g, D e A nos espectros a-f da figura 34 (tabela 15),

TABELA 15. Valores de g, D e A. Efeito do envelhecimento sobre os valores de g, D e A, obtidos experimentalmente

Parâmetros	Idade das amostras (dias)					
	1	2	3	23	42	109
g ($\pm 0,002$)	2,023	2,023	2,029	2,026	2,031	2,029
A (± 3 G)	93	92	93	93	93	93
D (± 3 G)	127	127	141	146	164	140

O valor da constante de acoplamento hiperfino (A) determinada está na faixa de 92-93 G sugerindo: i) um alto caráter iônico da ligação do íon Mn^{2+} e sua vizinhança; ii) simetria cúbica ($g \approx 2,02$) e iii) pouca interação entre os íons e as outras espécies paramagnéticas. A mudança significativa do valor do parâmetro D com o envelhecimento da amostra em meio ambiente, indica um aumento inicial da distorção da simetria em torno do íon Mn^{2+} seguido de um reordenamento lento (diminuição de D).

Como foi dito anteriormente, considerando o óxido como um gel poroso hidratado no seu estado inicial e que as cadeias poliméricas de MnO_2 devem possuir uma mobilidade resultante da ação da água como plastificante, mudanças na composição do gel (por exemplo, uma desidratação parcial) tornam possível a interação entre manganês(III) e cobre(II) através da formação do composto CuMn_2O_4 (46,55,65). A estabilização de Mn(III) consome Mn(IV) e (II), diminuindo a concentração destes íons.

Em vista deste fenômeno, temos uma diluição do ambiente magnético em torno do íon Mn^{2+} e, portanto, uma melhor definição da estrutura hiperfina. Isto é evidenciado quando comparamos duas amostras mantidas em ambientes diferentes por dez dias, uma em atmosfera ambiente e outra a 0°C (figura 36). A amostra que foi mantida em atmosfera ambiente mostrou um comportamento idêntico ao acima descrito (figura 36 c), enquanto que por outro lado a amostra mantida em torno de 0°C não mostrou o aparecimento da estrutura hiperfina (figura 36 b).

Uma desidratação mais extensiva, levando à policondensação do óxido, pode resultar em regiões de ordenamento na sua estrutura. Este ordenamento segrega o Mn^{2+} remanescente levando-o a um ambiente magneticamente não-diluído, com um desaparecimento da estrutura hiperfina.

Compósitos de PTFE com MnO_2 dopado com íons de Cu^{2+} , submetidos a envelhecimento acelerado por efeito de temperatura, apresentam o mesmo tipo de comportamento do compósito $\text{PEBD/MnO}_2\text{-CuO}$, portanto, o mecanismo proposto nos parágrafos anteriores também é válido para estas amostras (figura 41 a-d).

A figura 38 mostra que compósitos $\text{PEBD/MnO}_2\text{-CuO}$, submetidos à atmosfera de N_2 , não apresentam modificações no seu espectro de RPE, ao passo que, em atmosfera de O_2 , a estrutura hiperfina é anulada. Isto é consistente com a oxidação de íons Mn^{2+} a Mn^{3+} por adsorção de oxigênio. O alargamento do sinal de Mn^{2+} é interpretado como sendo consequência da conversão de parte de Mn^{2+} a Mn^{3+} , por adsorção de O_2 , seguida da interação entre Mn^{3+} e o remanescente Mn^{2+} (interação de troca) e consequente perda da estrutura hiperfina.

A figura 35-a mostra a presença de estrutura de linha larga, que é atribuída a íons Mn^{2+} localizados em sítios magneticamente não diluídos. A desidratação parcial ou extensiva deste tipo de compósito não muda magneticamente o ambiente do íon Mn^{2+} , apesar da camada de oxihidróxido tornar-se menos hidratada, isto é, mais oxolada. A presença de Mn^{3+} pode contribuir então para o alargamento das linhas através da interação dipolo-dipolo entre os íons Mn^{2+} e Mn^{3+} (143).

Dados da literatura (65,157,158) mostram que íons de metais alcalinos são adsorvidos em espécies de MnO_2 apenas eletrostaticamente, portanto, rever-

sivelmente (157). Não havendo a possibilidade de formação de espécies muito estáveis (tais como as que são obtidas em presença de Cu^{2+} , Zn^{2+} , etc.) a incorporação de Li^+ não produz mudança no espectro RPE do óxido.

2.C. Quanto à análise morfológica

O exame morfológico dos depósitos de óxidos, por intermédio de microscopia eletrônica de varredura, mostra que o óxido seco suportado tem as características de um gel, com trincas que se propagam por todo o material. Estas são provavelmente formadas por contração de gel durante o envelhecimento e secagem. Desta forma, a formação do MnO_2 não se dá por um mecanismo de formação de partículas discretas, seguida de sua coalescência.

Outra característica morfológica, que pode ser observada através das micrografias das figuras 42 a-c e 43 b-d, é que o gel é muito poroso e que esses poros se estendem por todo o material. Esses poros são orientados paralelamente entre si e perpendicularmente à superfície; através das micrografias podemos estimar que os diâmetros dos poros são maiores do que 1000 \AA e, portanto, de acordo com a IUPAC (159), são classificados como macroporos.

A formação inicial do gel apresenta-se provavelmente com diversas fases meta-estáveis, sendo que essas sucessivas fases se formam em ordem crescente de complexidade estrutural. Portanto, a última fase resultante das sucessivas transformações de um sólido é mais estável e tem menor energia livre que as suas precedentes.

Esta estruturação do gel pode se dar por condensação e reticulação das camadas poliméricas de MnO_2 e originar: i) a expulsão de solução intersticial contida no gel para o exterior, contribuindo para a orientação perpendicular dos canais, bem como para o fato dos canais serem abertos para a fase líquida exterior; ii) uma tensão mecânica em toda a camada do óxido devido ao seu rearranjo estrutural, no sentido de se contrair. A tensão mecânica paralela à superfície do óxido pode atuar no sentido de abertura de espaços na estrutura do óxido, sendo estes espaços possivelmente abertos na forma de canais cilíndricos, originando dessa forma os poros.

Como foi dito no parágrafo inicial, essas micrografias correspondem à de óxidos secos. No início a desidratação é reversível, devido à perda de líquido intersticial e de água fracamente ligada, podendo ocorrer policondensação. Esse processo não resulta em mudança estrutural. Uma desidratação mais extensiva levará a uma contração maior do óxido, levando o gel a desenvolver uma rede de rachaduras.

Admitindo que, durante o período de secagem, toda a superfície externa do gel esteja úmida, a superfície do líquido não se retrai uniformemente para o interior do sólido, mas, devido a forças capilares, começa a retrair nos poros maiores (o ângulo de contato $\text{H}_2\text{O}/\text{MnO}_2$ hidratado é menor que 90°). Numa etapa posterior, onde todo o líquido existente se encontra no interior do sólido, a secagem nessa etapa se processa somente por difusão do vapor pelos poros e, portanto, a parte superior do sólido se contrai mais rapidamente que a parte inferior. Isto é observado na figura 42-b e mais acentuadamente na figura 42-c.

As micrografias das figuras 42-b e 42-c revelam ainda a formação de uma película de óxido muito fina, fortemente aderente à superfície do substrato. No processo de deposição, esta camada contígua ao polímero nucleia a deposição do óxido, sendo que esta camada de óxido subsequente não tem contato direto com o polímero.

Estas camadas mostram uma interface de separação nítida, o que sugere que suas características estruturais são bem diferentes. A camada contígua ao polímero apresenta uma resistência maior às contrações oriundas da condensação do óxido, que não destroem sua adesão ao polímero.

Desta forma a tensão mecânica criada nesta interface implica numa separação entre óxido e polietileno, como se observa nas micrografias das figuras 42 b-c, 44 a-b, 45 e 46.

A resistência à contração deve diminuir à medida que nos afastamos da interface polímero-óxido. Nas rachaduras desenvolvidas por contração do óxido, elos de ligação entre partes da camada de óxido aparecem próximos à camada diretamente ligada ao polímero (figura 44).

A micrografia da figura 46 é uma vista de perfil do compósito PTFE/ MnO_2 fraturado após exposição do mesmo a N_2 líquido. Nesta figura a separação entre as camadas devido a tensões mecânicas é bem nítida. A separação aparece somente entre a camada contígua ao polímero e a subsequente, persistindo em alguns pontos os elos de ligação já mencionados no parágrafo anterior. Como o compósito foi preparado por ciclos de oxidação, ele deve conter várias camadas de óxido. Não há separação entre as camadas depositadas sobre a camada contígua ao polímero, uma vez que as suas propriedades mecânicas devem ser semelhantes.

2.D. Quanto à difração por raios-X

Como mencionamos na introdução (Capítulo I.4) existem várias substâncias tendo a fórmula aproximada MnO_2 , as quais são frequentemente referidas como "dióxidos de manganês".

A partir do difratograma de raios-X, tentamos classificar os óxidos metálicos depositados em poliolefinas. Comparando o difratograma de raios-X das poliolefinas utilizadas com os dos compósitos, verificamos que os óxidos apresentam-se muito mal cristalizados.

COLE et alii (60), HEALY e colaboradores (56) e GIOVANOLI (57) mostram que óxidos preparados por redução de permanganatos apresentam picos de difração de raios-X fracos e alargados. Se condições oxidantes são asseguradas por excesso de KMnO_4 , o difratograma de raios-X deste material consiste de dois picos difusos com espaçamento d de 1,45 Å e 2,60 Å e o material é caracterizado como $\delta\text{-MnO}_2$. Em condições deficientes de KMnO_4 , obtêm-se manganito-Mn(II), ao invés de $\delta\text{-MnO}_2$, e os espaçamentos d são 7,22; 3,66; 2,45 e 1,42 Å.

O óxido depositado inicialmente pode ser descrito como um gel não estruturado.

NARITA (64) mostrou que MnO_4^- difunde rapidamente em MnO_2 hidratado, podendo então atuar como plastificante do óxido e, portanto, conferindo às cadeias poliméricas de MnO_2 uma mobilidade alta. A partir de associações entre estas cadeias, podemos ter microdomínios com alto grau de organização a curta distância, como é demonstrado, analogamente, no caso de transformação de ácido α -estânico para β -estânico (68).

O exposto nos dois últimos parágrafos nos permite postular que os nossos depósitos, preparados em tempos longos de imersão, apresentam microdomínios com algum grau de organização a curta distância, pois os difratogramas de óxidos recolhidos dos tubos de preparo dos compósitos, bem como os difratogramas de compósitos PTFE/ MnO_2 e PTFE/ $\text{MnO}_2\text{-CuO}$, apresentam picos com espaçamentos d de 7,37; 3,63; 2,44 e 1,41 Å para PTFE/ MnO_2 e 7,02; 2,41 e 1,41 Å para PTFE/ $\text{MnO}_2\text{-CuO}$, após a subtração dos picos correspondentes ao PTFE puro.

Podemos postular ainda que esses depósitos correspondem ao manganito-Mn(II) de HEALY ou ao filomanganato-10 Å mencionado por GIOVANOLI (57,58) e PERSEIL & GIOVANOLI (161).

2.D-E. Quanto a área superficial e espalhamento de raios-X a pequeno ângulo

KOZAWA (48) reportou que a capacidade de adsorção de Zn^{2+} em MnO_2 é diretamente proporcional à sua área determinada por BET, o que foi confirmado por GABANO et alii (162).

Mais recentemente, TAMURA (66) desenvolveu um método utilizando a adsorção de íons Zn^{2+} como uma forma de caracterizar MnO_2 submetido ou não a tra-

tamento térmico, estabelecendo uma correlação entre área superficial determinada por BET e por ZIA.

KANUNGO (157) encontrou o mesmo comportamento de KOZAWA (48), para amostras de MnO_2 preparadas por métodos diferentes, através da adsorção de íons Cu^{2+} . Ele sugere que este fenômeno de adsorção seja limitado à superfície dos grãos individuais de MnO_2 , portanto, praticamente nenhuma sorção acontece em microporos, fissuras, etc.

Dessa forma, podemos tratar as variações de adsorção de íons zinco, representadas na tabela 12, como variações de área superficial; esta área diminui com o aumento do tempo de imersão, com exceção do tempo de imersão de 4 horas. Resultados idênticos foram encontrados por OLIVEIRA (140).

Com relação aos resultados de espalhamento de raios-X de pequeno ângulo para o compósito PEBD/ MnO_2 , observa-se na tabela 11 que o raio de giração diminui com o aumento do tempo de imersão.

A diminuição da área superficial deve estar associada à diminuição do raio de giração, uma vez que a área superficial e o raio de giração diminuem com o tempo de imersão.

De acordo com o citado na referência 131, a variação da densidade eletrônica responsável pelo espalhamento de raios-X a baixo ângulo, pode corresponder à existência de vazios (poros ou bolhas).

Situação análoga é observada no crescimento de partículas de um sólido que se encontra em contato com uma solução líquida; a explicação para este crescimento foi dada por GIBBS, afirmando que um cristal, que se encontra em equilíbrio termodinâmico com uma solução líquida, deve satisfazer a condição de um mínimo de energia livre superficial. No caso presente, a condensação da camada de óxido deve ocorrer às custas do fechamento e/ou redução do raio dos microporos, conduzindo ao mesmo tempo à abertura de macroporos.

Isto reflete numa diminuição no raio de giração e conseqüentemente uma redução de área superficial.

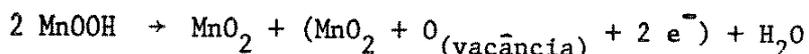
A maior área obtida para o compósito PEBD/ MnO_2 , preparado com tempo de imersão de 4 horas do PEBD em $KMnO_4/HNO_3$ (tabela 12), pode ser explicada devido ao desprendimento de uma parte da camada de óxido mais superficial (figura 42-b), expondo uma parte do óxido diretamente ligado ao polímero. Como este óxido deve se condensar em menor extensão, devido às associações com o polímero, a sua área superficial deve ser maior que a área da camada não contígua ao polímero, e, portanto, apresentar uma capacidade de adsorção de íon zinco mais elevada.

No caso do compósito PTFE/ MnO_2 , a área medida antes da secagem foi

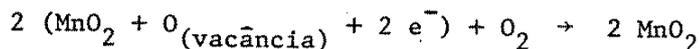
menor do que na amostra seca. Aqui, poderíamos esperar o contrário, pelo que foi exposto nos parágrafos anteriores. A diferença fundamental é que este óxido foi seco a 150°C, sob fluxo de ar. Algumas citações da literatura se fazem necessárias para explicarmos este fato.

LEE (62,163) mostrou, através de TPD (temperature programmed desorption), que a dessorção de água de $\gamma\text{-MnO}_2$ se caracteriza por três tipos de picos, sendo que o tipo II (110-200°C) é ligado a reações de dehidroxilação (oxolação) e ao esvaziamento de microporos. Este tipo de pico é menor em atmosfera de oxigênio do que sob vácuo.

Isto suporta o postulado de BROUILLET, citado na referência 98, sobre a reação de criação de vacâncias de oxigênio a partir da condensação de hidroxilas em óxidos de manganês(IV) hidratados, esquematizada a seguir:



Em uma atmosfera oxidante esses sítios, ao menos na superfície, são disponíveis para a fixação de oxigênio quimissorvido, segundo a reação:



Este oxigênio quimissorvido tem forte poder oxidante e alta mobilidade. Segundo KOBAYASHI et alii (90) esses oxigênios sobre a superfície ocorrem, predominantemente, na forma ionizada (óxido).

Géis ou precipitados gelatinosos de óxidos hidratados, ao perderem água, sofrem considerável contração; ao serem rehidratados, podem fraturar. Por exemplo, sílica gel fratura quando é reimersa em água.

A determinação de área superficial pelo método ZIA requer que o composto seja imerso em uma solução. Com isto, podemos ter uma fratura do sólido, aumentando, portanto, a área da interface sólido-líquido. Na fratura há formação de sítios ativos, por rompimento de ligações e exposição de grupos reativos do interior do sólido (por exemplo, oxigênio quimissorvido). A solvatação destes sítios leva à formação de grupos OH, que se somam aos grupos OH estruturais do óxido de manganês(IV) hidratado.

Pelo descrito nos parágrafos anteriores, podemos postular, para amostras de PTFE/ MnO_2 secas em fluxo de ar a 150°C, quando comparadas a amostras não submetidas a este processo de secagem, a existência de um maior número de sítios para troca iônica com Zn^{2+} e, portanto, um aumento de área superficial determinada pelo método ZIA.

A utilização do método de adsorção de íons zinco para amostras de polímeros/MnO₂-CuO necessita de um estudo mais detalhado, tendo-se em vista que há dessorção de Cu²⁺, concomitantemente com a adsorção de íons zinco.

O aumento do raio de giração para os compósitos PEBD/MnO₂-CuO com o tempo de imersão (tabela 11), mostra que a estrutura porosa do gel é bastante dinâmica. Esta estruturação é afetada pela adsorção de Cu²⁺ no óxido de manganês hidratado, formando complexo superficial do tipo CuMn₂O₄ (46,68). Isto deve causar mudança na tensão interfacial óxido/eletrólito, que pode ser a causa da estabilização de poros menores.

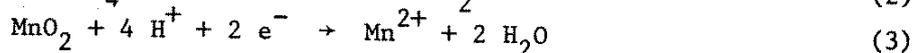
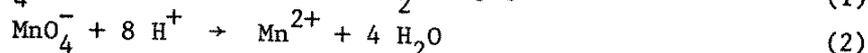
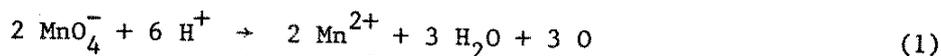
2.F. Quanto à análise por ESCA

Como já dissemos anteriormente (capítulo II.2.1), os óxidos de manganês foram depositados sobre PEBD através da imersão dos filmes poliméricos em solução ácida de permanganato de potássio. Sob estas condições, segundo HEALY (56), podemos ter óxidos designados como δ-MnO₂ ou manganito-Mn(II).

Os resultados de ESCA para os compósitos PEBD/óxidos metálicos mostram que o óxido depositado inicialmente apresenta-se como um óxido hidratado de Mn(IV), segundo OKU e HIROKAWA (138). Para tempos mais prolongados (3-5 horas) a predominância na superfície é de espécies de Mn(III).

Os íons Mn²⁺ e Mn³⁺ podem estar presentes no óxido de composição Mn₂O₃.H₂O que ocorre como o mineral manganita. A manganita pode ser representada (161) como Mn₂O₃.H₂O, 3 MnO₂.Mn(OH)₂.nH₂O ou 2 MnO(OH).

A formação de Mn(II) pela redução do MnO₄⁻ em meio ácido pode ser atribuída a várias reações, tais como:



Além disso, a presença de Mn³⁺ pode se originar do equilíbrio,



As evidências de ESCA correlacionam bem com os argumentos apresentados nas reações consideradas e com a afirmação de CARVER et alii (164,165), de que a redução do ΔE - 3s ocorre quando o número de elétrons desemparelhados decresce (Mn²⁺ > Mn³⁺ > Mn⁴⁺).

Esta observação é reforçada ao adicionarmos Cu^{2+} à solução oxidante, quando o cobre liga-se à superfície de MnO_2 através de troca iônica, a qual ocorre com formação de $\text{CuMn}_2^{(\text{III})}\text{O}_4$.

Segundo OKU e HIROKAWA (138) a energia de ligação para $\text{Mn } 2p_{3/2}$ é 641,2 eV. Este valor é semelhante aos que encontramos em $\text{PEBD/MnO}_2\text{-CuO}$. Além disso, a formação do complexo CuMn_2O_4 , às custas de Mn^{3+} , pode deslocar o equilíbrio da reação 4 no sentido de consumir Mn^{2+} . Compósitos $\text{PEBD/MnO}_2\text{-CuO}$, quando deixados envelhecer, desenvolvem uma estrutura hiperfina de seis linhas, característica de Mn^{2+} em baixa concentração ou em ambiente magneticamente diluído. Este fato não é verificado na ausência de cobre.

Como a técnica ESCA dá informação química somente sobre a superfície da amostra, não conseguimos detectar, dentro das condições utilizadas, diferenças entre $n\text{Cu}/n\text{Mn}$ para amostras obtidas em diferentes tempos de imersão. Entretanto, através de medidas de RPE de amostras de $\text{PEBD/MnO}_2\text{-CuO}$, o aumento de cobre incorporado com aumento do tempo de imersão pode ser constatado comparando-se o espectro f com o c da figura 33.

IV. ATIVIDADE CATALÍTICA DE COMPÓSITOS POLÍMEROS/
ÓXIDOS METÁLICOS

1. RESULTADOS

1.A. Decomposição de H_2O_2

A decomposição de H_2O_2 foi estudada utilizando-se como catalisador o dióxido de manganês suportado em PEBD e PEAD. Também foram utilizadas amostras desses compósitos onde o MnO_2 depositado foi dopado com íons cobre. A preparação das amostras de compósitos foi efetuada de acordo com o descrito no capítulo II.2.1. Algumas das amostras utilizadas são descritas a seguir:

[1] Substrato: PEBD, meio oxidante: $KMnO_4$ 0,2 M/ H_2SO_4 0,2 M

tempo de imersão	massa de óxido	amostra
1 h 15 min	2,31 mg	1.a
5 h 10 min	4,81 mg	1.b

[2] Substrato: PEBD; meio oxidante: $KMnO_4$ 0,2 M/ HNO_3 0,2 M

tempo de imersão	massa de óxido	amostra
1 h 15 min	2,64 mg	2.a
5 h 15 min	5,11 mg	2.b

[3] Substrato: PEAD; meio oxidante: $KMnO_4$ 0,2 M/ HNO_3 0,2 M

tempo de imersão	massa de óxido	amostra
3 h 15 min	1,43 mg	3.a
6 h	4,96 mg	3.b

[4] Substrato: PEAD; meio oxidante: $KMnO_4$ 0,2 M/ H_2SO_4 0,2 M

tempo de imersão	massa de óxido	amostra
1 h 15 min	1,29 mg	4.a
6 h	3,23 mg	4.b

[5] Substrato: PEBD; meio oxidante: $KMnO_4$ 0,2 M + HNO_3 0,2 M + $Cu(NO_3)_2$ 0,5 M

tempo de imersão	massa de óxido	amostra
3 h 30 min	2,85 mg	5.a
6 h	4,11 mg	5.b

Os dados da tabela 16 demonstram que o compósito PEAD/MnO₂ catalisa a decomposição da água oxigenada. Na tabela 16 os dados da segunda coluna referem-se à leitura do volume de gás presente na bureta, na pressão e temperatura ambiente. Este volume foi corrigido para 101,3 KPa e 298 K. Por outro lado, os valores de V_∞ referem-se ao volume de oxigênio que foi obtido após haver decorrido toda a decomposição da H₂O₂. A figura 53 mostra as expressões gráficas deste resultado.

Como pode ser percebido pela figura, quando se constroi o gráfico de $(\ln V_{\infty} - V_{O_2})$ em função do tempo, verifica-se que a decomposição de H₂O₂ sobre os compósitos segue uma cinética de primeira ordem a 25°C, com uma quebra em torno de 60% de decomposição (tabela 16, figura 53).

TABELA 16. Decomposição de 20,0 ml de solução 0,053 M de H₂O₂ pelo compósito PEAD/MnO₂, a 298 K (amostra 4.b)

t/s	V _{obs} O ₂ /cm ³ (705,8 mmHg, 298 K)	V _{O₂} /cm ³ (101,3 KPa, 298 K)	(V _∞ - V _{O₂})/cm ³	ln(V _∞ - V _{O₂})
0,0	0,00 ± 0,02	0,00 ± 0,02	12,52	2,53
96	1,00 ± 0,02	0,90 ± 0,02	11,62	2,45
210	2,00 ± 0,02	1,79 ± 0,02	10,73	2,37
420	4,00 ± 0,02	3,59 ± 0,02	8,93	2,19
528	5,00 ± 0,02	4,49 ± 0,02	8,03	2,08
624	6,00 ± 0,02	5,38 ± 0,02	7,14	1,97
768	7,00 ± 0,02	6,28 ± 0,02	6,24	1,83
912	8,00 ± 0,02	7,18 ± 0,02	5,34	1,68
1086	9,00 ± 0,02	8,08 ± 0,02	4,44	1,49
1266	10,00 ± 0,02	8,97 ± 0,02	3,55	1,27
1500	11,00 ± 0,02	9,87 ± 0,02	2,65	0,97
1836	12,00 ± 0,02	10,77 ± 0,02	1,75	0,56
2598	13,00 ± 0,02	11,67 ± 0,02	0,85	-0,16
	13,96 ± 0,02	12,52 ± 0,02	0,00	--

Como é demonstrado por KANUNGO (46), óxidos de manganês(IV) preparados por diferentes métodos exibem comportamentos diferentes na catálise da decomposição de H₂O₂; a atividade catalítica de diferentes materiais pode ser comparada pela velocidade inicial de decomposição, dada pelo volume de O₂ liberado por segundo, por grama de catalisador. Os resultados obtidos com as amostras do tipo [1], [2], [3] e [4] estão na tabela 17.

A incorporação de cobre aos compósitos através da adição de Cu(NO₃)₂ à solução oxidante não promove significativamente a decomposição de H₂O₂, entretanto na sua presença a reação segue uma cinética de primeira ordem por uma extensão maior do que quando ele está ausente (tabela 18, figura 54).

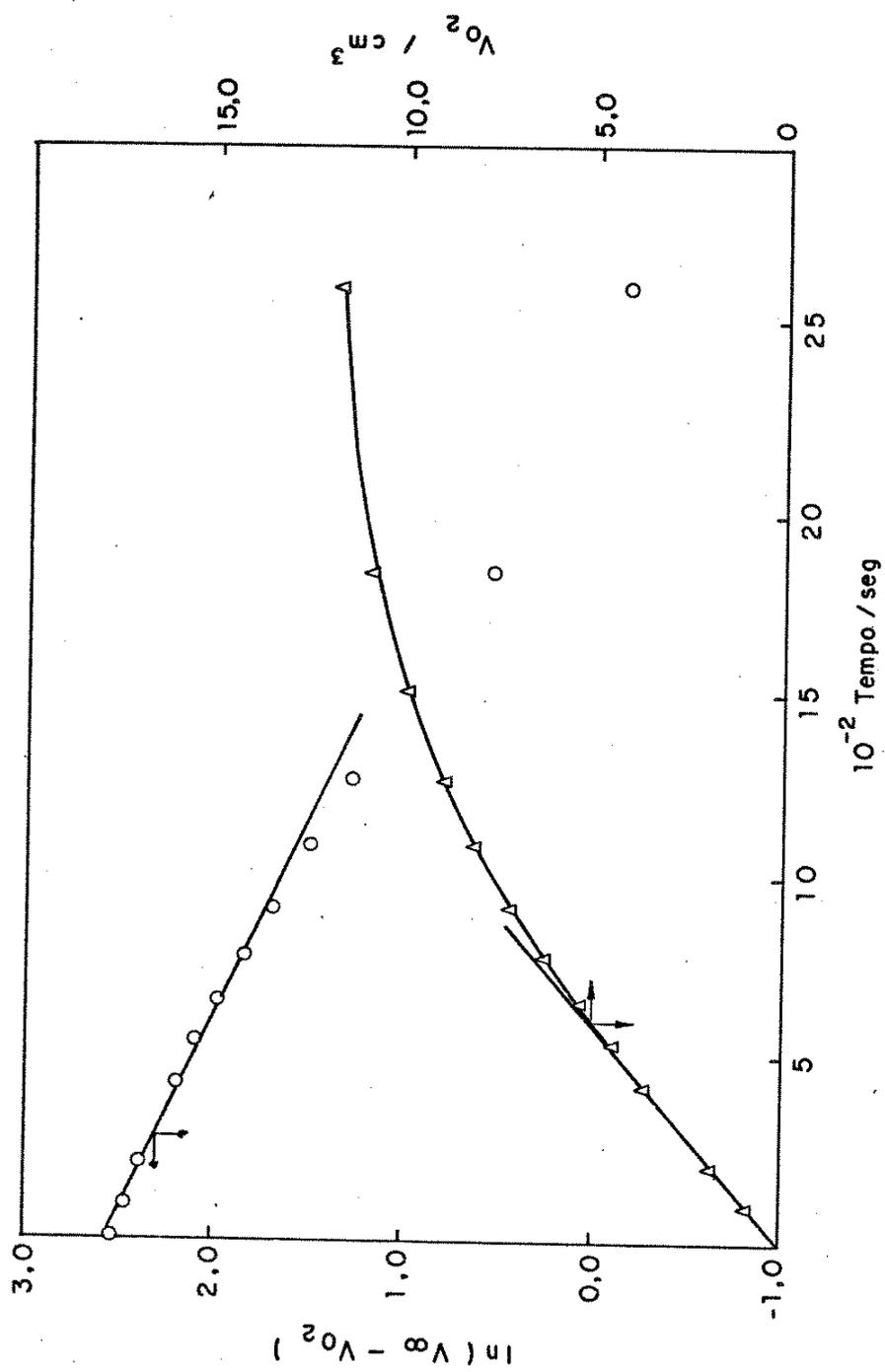


FIGURA 53. Cinética de decomposição de H₂O₂ com PEBD/MnO₂ (amostra 4.b), volume de solução, 20,0 ml; concentração 0,053 M; T = 298 K.

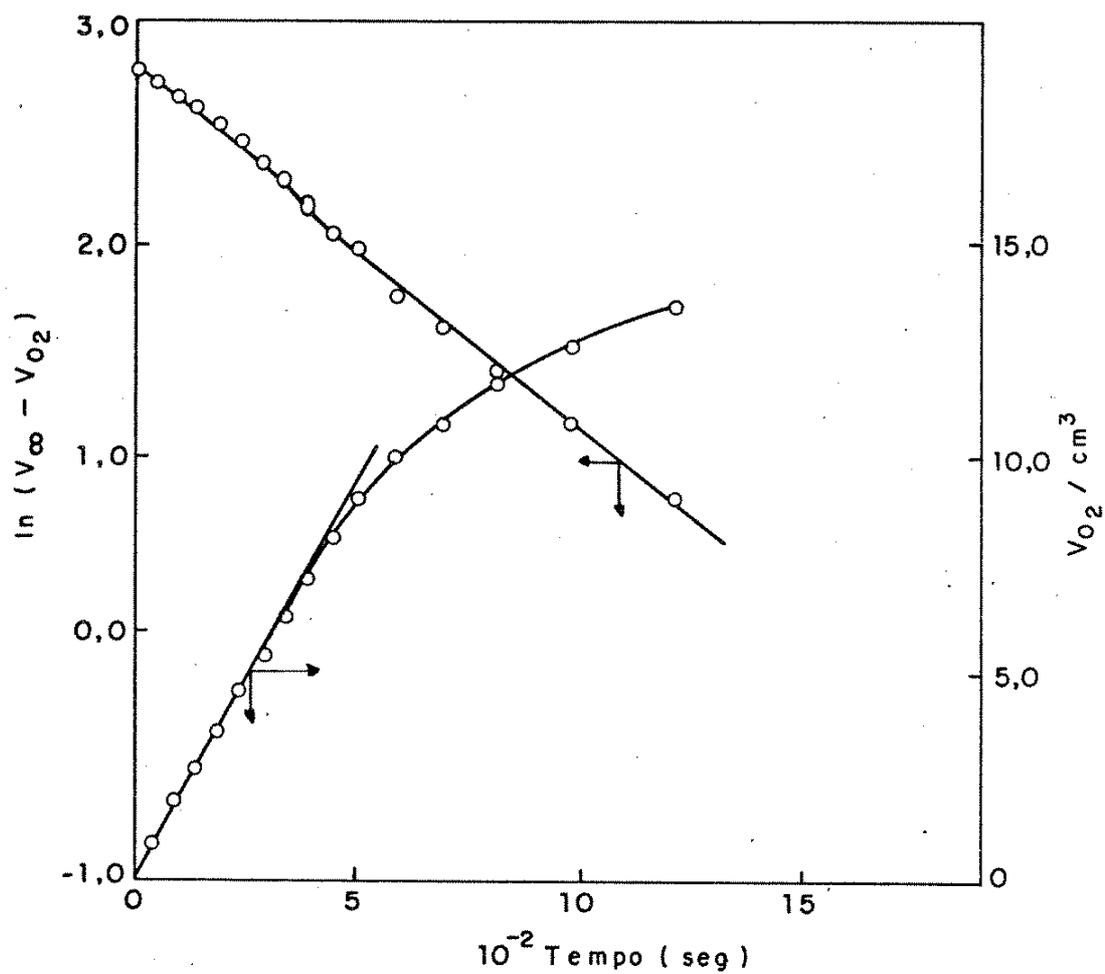


FIGURA 54. Cinética de decomposição de H_2O_2 com PEBD/ MnO_2 -CuO (amostra 5.a).
 Volume de solução, 20,0 ml; concentração 0,129/2 M; $T = 298 \text{ K}$.

TABELA 17. Velocidade inicial e constante de 1ª ordem para a decomposição de 20,0 ml de H_2O_2 0,053 M a 298 K. Compósitos PEBD/ MnO_2 e PEAD/ MnO_2 .

amostra	V_i (ml $O_2 \cdot g^{-1} \cdot s^{-1}$)	k ($10 g^{-1} \cdot s^{-1}$)
1.a	3,87	4,19
1.b	1,29	1,40
2.a	3,50	3,73
2.b	2,00	2,15
3.a	9,58	9,81
3.b	4,18	4,16
4.a	6,36	6,59
4.b	3,19	3,31

TABELA 18. Decomposição de 20,0 ml de solução 0,129/2 M de H_2O_2 pelo compósito PEBD/ MnO_2 -CuO, a 298 K (amostra 5.a)

t/s	$V_{O_2,obs}/cm^3$ (707,6 mmHg, 298 K)	V_{O_2}/cm^3 (101,3 KPa, 298 K)	$(V_\infty - V_{O_2})/cm^3$	$\ln(V_\infty - V_{O_2})$
0,0	0,00 ± 0,02	0,00 ± 0,02	15,86	2,76
42	1,00 ± 0,02	0,91 ± 0,02	14,96	2,71
88	2,00 ± 0,02	1,81 ± 0,02	14,05	2,64
133	3,00 ± 0,02	2,72 ± 0,02	13,14	2,58
182	4,00 ± 0,02	3,62 ± 0,02	12,24	2,51
235	5,00 ± 0,02	4,53 ± 0,02	11,33	2,43
288	6,00 ± 0,02	5,43 ± 0,02	10,43	2,35
336	7,00 ± 0,02	6,34 ± 0,02	9,52	2,25
389	8,00 ± 0,02	7,24 ± 0,02	8,62	2,15
445	9,00 ± 0,02	8,15 ± 0,02	7,71	2,04
505	10,00 ± 0,02	9,05 ± 0,02	6,81	1,92
586	11,00 ± 0,02	9,96 ± 0,02	5,90	1,78
690	12,00 ± 0,02	10,85 ± 0,02	5,01	1,61
810	13,00 ± 0,02	11,77 ± 0,02	7,09	1,41
976	14,00 ± 0,02	12,67 ± 0,02	3,19	1,16
1210	15,00 ± 0,02	13,58 ± 0,02	2,28	0,82
	17,53 ± 0,02	15,86 ± 0,02	0,0	--

Os valores da velocidade inicial e da constante da reação de primeira ordem estão na tabela 19.

TABELA 19. Velocidade inicial e constante de 1ª ordem para a decomposição de 20,0 ml de H_2O_2 (0,129/2 M) a 298 K. Compósitos PEBD/ MnO_2 -CuO.

amostra	V_i ($ml\ O_2 \cdot g^{-1} \cdot s^{-1}$)	$k(10 \cdot g^{-1} \cdot s^{-1})$
5.a	6,42	5,83
5.b	5,45	4,72

As tabelas e os gráficos utilizados no cálculo da velocidade inicial de decomposição e da constante de velocidade de H_2O_2 pelas amostras 1.a, 1.b, 2.a; 2.b, 3.a, 3.b, 4.a e 5.b estão no APÊNDICE 1.

Na tabela 20 são apresentados os resultados obtidos para a velocidade inicial de decomposição de uma solução de H_2O_2 , com diferentes amostras de compósitos poliolefinas/ MnO_2 , dopados ou não com outros óxidos. As duas linhas do final da tabela 20 referem-se a óxidos de manganês não suportados e obtidos quando da preparação dos compósitos, por coleta do precipitado formado durante esta preparação.

TABELA 20. Velocidade inicial de decomposição de 20,0 ml de solução de H_2O_2 , utilizando-se diferentes compósitos poliolefinas/ MnO_2 e MnO_2 isolados.

Substrato	Tempo de sorção de $Fe(CO)_5$	Meio Oxidante	Tempo de imersão	Massa de óxido(mg)	$[H_2O_2], M$	V_i ($mlO_2 \cdot g^{-1} \cdot s^{-1}$)
PP	-	$KMnO_4$ 0,2M + H_2SO_4 0,2M	1 h 10 min.	3,38	0,053	2,70
PP	-	" "	3 h 10 min	5,58	0,053	1,71
PEBD	-	" "	8 h	4,75	0,053	1,35
PP	-	$KMnO_4$ 0,2M + HNO_3 0,2M	1 h 10 min	2,63	0,053	4,03
PP	-	" "	3 h 20 min	4,74	0,053	2,62
PP	-	" "	3 h 20 min	5,28	0,053	3,04
PEAD	-	" "	6 h	3,33	0,053	5,61
PEAD	-	" "	8 h 10 min	5,68	0,053	3,80
PP	2 h 20 min	$KMnO_4$ 0,2M + HNO_3 0,2M	3 h 20 min	3,76	0,049	3,92
PEBD	2 h 20 min	" "	1 h 30 min	8,40	0,049	1,32
PEAD	2 h 20 min	" "	1 h 15 min	2,79	0,049	4,74
PEAD	2 h 20 min	" "	3 h 20 min	5,01	0,049	3,32
PEAD	2 h 20 min	" "	6 h 50 min	7,35	0,049	2,72
PEAD	3 h 10 min	" "	4 h 45 min	5,17	0,049	3,12
PEAD	3 h 10 min	" "	6 h	7,23	0,049	2,27
-	-	$KMnO_4$ 0,2M + H_2SO_4 0,2M	-	4,18	0,053	14,2
-	-	$KMnO_4$ 0,2M + HNO_3 0,2M	-	4,88	0,053	6,0

Comparando-se os dados de velocidade inicial das tabelas 17, 19 e 20, verificamos: 1) que o melhor substrato para o MnO_2 preparado a partir de solução ácida (HNO_3 ou H_2SO_4) de permanganato de potássio foi o PEAD; 2) a atividade catalítica dos compósitos não é proporcional à massa de óxido; 3) PEAD impregnado por sorção de $Fe(CO)_5$ e oxidação em meio ácido (HNO_3) mostrou melhor desempenho do que PP e PEBD, contudo a atividade do compósito de PEAD preparado utilizando a etapa de sorção de $Fe(CO)_5$ foi menor do que para os compósitos de PEAD preparados sem sorção de $Fe(CO)_5$; 4) o aumento do tempo de sorção de $Fe(CO)_5$ para PEAD não produziu um compósito com melhor desempenho.

De forma geral o melhor desempenho foi obtido com o compósito preparado por imersão (~3 horas) de PEAD em solução de $KMnO_4/HNO_3$ (tabela 17 - amostra 3.a). Este compósito apresentou atividade catalítica superior ao óxido isolado preparado em meio nítrico.

Os óxidos de manganês isolados apresentaram de maneira geral um desempenho melhor do que os óxidos suportados em diferentes substratos.

1.B. Oxidação de Monóxido de Carbono

B.1. Determinação da taxa de formação de CO_2 por neutralização de solução de $Ba(OH)_2$

B.1.a. Compósitos PTFE/ MnO_2 -CuO

Foram realizados experimentos de oxidação de CO a CO_2 utilizando-se tubos de PTFE impregnados internamente com $1,58 \text{ mg.cm}^{-2}$ de MnO_2 -CuO (% massa de $MnO_2 = 79,2$), preparados conforme descrito no capítulo II.2.1.

A oxidação de CO foi efetuada passando uma mistura gasosa contendo CO em ar (6,9-10,8% (V/V) a um dado fluxo volumétrico ($10,58-11,76 \text{ ml.min}^{-1}$) por sílica-gel, KOH e através do tubo de PTFE contendo óxidos, colocado em uma mufla com temperatura controlada.

A mistura gasosa à saída do tubo era borbulhada através de 70,0 ml de $Ba(OH)_2$ 0,021 N contendo 2 gotas de fenolftaleína. O tempo inicial de borbulhamento era contado a partir da primeira bolha de gás na solução. O tempo final foi tomado a partir do desaparecimento da cor rósea da solução. A taxa de conversão de CO a CO_2 foi calculada a partir da quantidade de CO_2 requerida para neutralizar a quantidade conhecida de $Ba(OH)_2$.

As taxas de conversão e as condições do experimento são apresentadas na tabela 21.

TABELA 21. Atividade catalítica de PTFE/MnO₂-CuO com 1,58 mg.cm⁻² de óxidos impregnados internamente em PTFE. Temperatura da reação = 200°C.

Tubo	Comprimento x diâmetro do tubo (cm)	Fluxo de ar + CO (ml.min ⁻¹)	Razão ar: CO (V/V)	Conversão CO a CO ₂ (%)
1	132 x 0,4	10,58 ± 0,05	93,1 : 6,9	41,2
2	132 x 0,4	10,83 ± 0,05	91,6 : 8,4	27,0
3	132 x 0,4	11,76 ± 0,05	89,2 : 10,8	20,0
4	132 x 0,4	11,47 ± 0,05	85 : 15	20,4
5	300 x 0,2	11,48 ± 0,05	92,6 : 7,4	42,4

A análise dos resultados mostra que o aumento da concentração de CO na corrente gasosa implica num decréscimo da taxa de conversão, sendo esta queda mais acentuada entre 6,9 a 8,4% de CO na corrente gasosa. Este aumento de $7,52 \times 10^{-6}$ moles.min⁻¹ na concentração de CO implicou numa diminuição em torno de $2,3 \times 10^{-6}$ moles.min⁻¹ na oxidação de CO a CO₂, em tubos com diâmetro interno de 4 mm.

Utilizando-se tubos de PTFE com diâmetro interno de 2 mm, temos uma melhor performance do catalisador depositado, com taxa de conversão em torno de 40% ($15,1 \times 10^{-6}$ moles.min⁻¹), apesar do tempo de contato (τ) para esta amostra (nº 5) ser quase a metade (45%) comparado ao da amostra de número 4.

Este método de determinação da taxa de formação de CO₂ tem a desvantagem de não permitir que se acompanhe a evolução da reação com o tempo.

B.2. Detecção da taxa de conversão de CO a CO₂ por espectrofotometria infravermelha

B.2.a. Compósitos PTFE/óxidos metálicos

Um tubo de PTFE de 280 cm de comprimento com diâmetro interno de 2 mm, contendo um depósito interno de 1,58 mg.cm⁻² de MnO₂-CuO (% massa MnO₂ = 79,2), preparado de acordo com a descrição feita na Metodologia (Capítulo II.2.1.), foi utilizado na oxidação de CO a CO₂. Este material foi ativado inicialmente a 280°C com um fluxo de ar de 10,5 ml.min⁻¹ durante três horas.

Os resultados obtidos com este catalisador são apresentados na figura 55. Esta figura nos dá a conversão de CO a CO₂ em função do tempo de reação

a diferentes temperaturas.

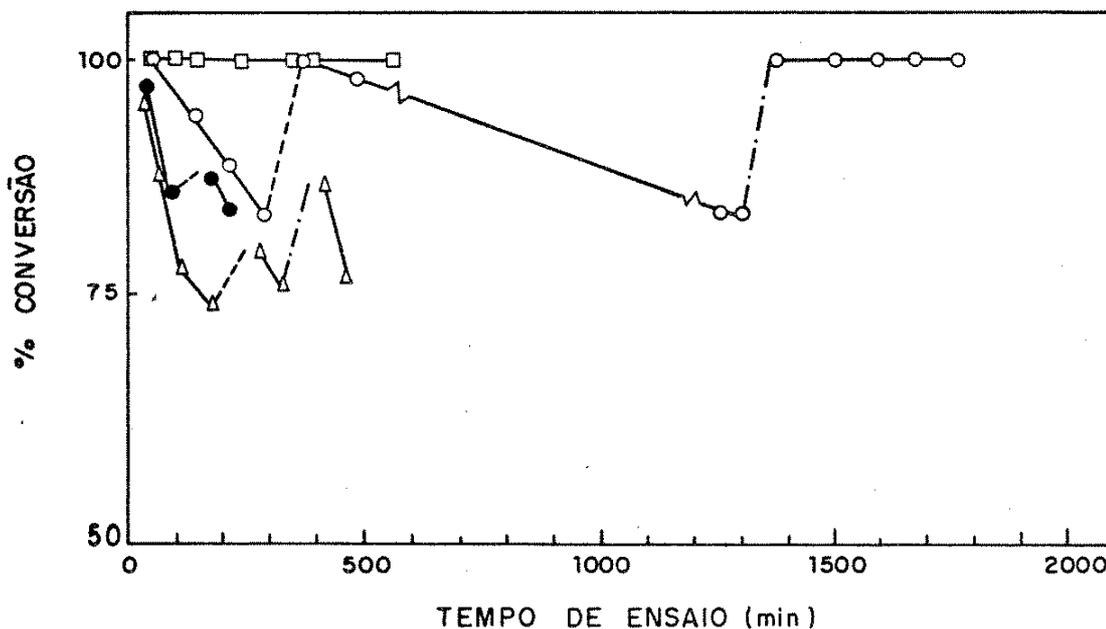


FIGURA 55. Conversão de CO a CO₂ em função do tempo de uso. Catalisador: composto PTFE/MnO₂-CuO. Pré-tratamento: fluxo de ar com vazão de 10,00 ± 0,05 ml.min⁻¹, à temperatura do ensaio.

□ 158°C, F_v = 10,67 ± 0,05 ml/min (6,6% de CO em ar)

○ 131°C, F_v = 10,75 ± 0,05 ml/min (7,0% de CO em ar)

△ 116°C, F_v = 10,83 ± 0,05 ml/min (7,7% de CO em ar)

● 117°C, F_v = 10,87 ± 0,05 ml/min (7,4% de CO em ar)^a

^a Pré-tratamento à temperatura ambiente, 23°C.

(----) recondicionamento na temperatura do ensaio

(- - - -) recondicionamento à temperatura ambiente, 23°C

* As linhas retas representam apenas linhas de união entre os pontos.

Nestes experimentos o catalisador é pré-tratado por 1 hora. Este pré-tratamento consiste em manter fluxo de ar sobre a amostra, à temperatura e vazão volumétrica usada no ensaio.

Uma conversão total de CO pode ser obtida com este catalisador na temperatura de 158°C. Em temperaturas inferiores existe uma diminuição da atividade catalítica com o tempo de reação. O catalisador pode ser reativado com fluxo de ar recuperando praticamente a sua atividade inicial.

A reativação do catalisador em temperatura ambiente mostrou ser mais efetiva do que a reativação à temperatura do ensaio. A 131°C, após reativação nas condições citadas no início do parágrafo, o catalisador apresentou uma

eficiência de 100% por um período de aproximadamente sete horas.

Na temperatura de 116°C, obtivemos uma conversão inicial de -96%. Esta taxa diminui com o tempo de ensaio, não sendo possível recuperar sua atividade inicial, mesmo reativando a amostra à temperatura ambiente. Entretanto, esta reativação foi mais eficiente do que a obtida na temperatura do ensaio.

Os dados de figura 55 referentes a 117°C foram obtidos deixando-se a amostra de compósito, aquecida a 117°C, esfriar lentamente e efetuando-se o pré-tratamento à temperatura do ensaio. Comparando-se estes dados com os obtidos a 116°C, verificamos que a atividade inicial nestas condições é maior.

A atividade catalítica deste compósito foi testada também em temperaturas inferiores a 100°C. Os resultados obtidos estão ilustrados na tabela 22.

TABELA 22. Atividade catalítica do compósito PTFE/MnO₂-CuO com 1,58 mg.cm⁻² de óxido depositado em tubo de 280 cm de comprimento por 2 mm de diâmetro interno, na oxidação de CO a CO₂.

Temperatura (± 1°C)	Fluxo de ar (ml.min ⁻¹)	Razão ar:CO (V/V)	Pré-tratamento ^a	% Conversão de CO a CO ₂ (tempo de ensaio min) ^b
200	10,10 ± 0,05	92 : 8	2 h	100 ; 100 (15) (90)
43	10,71 ± 0,05	92,2 : 7,8	2 h	13 ; 4 (15) (45)
61	10,10 ± 0,05	92,6 : 7,4	5 h	25 ; 12 (15) (45)
81	10,10 ± 0,05	92,5 : 7,5	8 h	24 ; 9 (15) (45)
98	10,10 ± 0,05	94,3 : 5,7	1 h	49 ; 46 (30) (65)
100	9,97 ± 0,05	93,8 : 6,2	1 h	46 ; 43 (30) (65)
129	10,10 ± 0,05	93,6 : 6,4	1 h	100 ; 100 ; 100 (30) (60) (80)

^a Pré-tratamento consiste em manter fluxo de ar sobre a amostra, à temperatura do ensaio.

^b Tempo decorrido desde o início da vazão de mistura ar/CO pelo tubo, à temperatura dada.

Como pode ser verificado, o catalisador mostrou baixa eficiência em temperaturas inferiores a 98°C. Nesta temperatura (98°C) a taxa de conversão inicial foi de 49%, permanecendo em torno de 45% após decorrido o tempo de en-

saio de 65 minutos.

Os dados da figura 56 referem-se à oxidação de CO a CO₂, efetuada com um tubo de PTFE de 320,5 cm de comprimento por 2 mm de diâmetro interno, com 1,58 mg.cm⁻² de óxido depositado, sem ter sido submetido inicialmente a pré-tratamento para eliminar água fisicamente ou quimicamente adsorvida. Esta água tem sido citada na literatura (80) como um fator limitante na oxidação de CO a CO₂ quando se usa dióxido de manganês, dopado ou não com outros íons metálicos, como catalisador.

O primeiro ensaio foi realizado a 64°C efetuando-se um pré-tratamento que consiste em passagem de ar a 10,00 ± 0,05 ml.min⁻¹ sobre a amostra por 3 horas. A atividade catalítica do material é praticamente nula. Aumentando-se a temperatura do ensaio para 112°C, obtém-se taxa de conversão de cerca de -12%. Se compararmos estes valores com os da tabela 22 podemos verificar que este valor é próximo ao obtido a 43°C para o catalisador já submetido a temperaturas mais altas do que 112°C.

Aquecendo-se este catalisador a 150°C por 120 horas, sob corrente de ar, a sua atividade a 112°C (figura 56, curvas A e B) aumentam em cerca de sete vezes.

Para as outras temperaturas ensaiadas podemos verificar que, em temperaturas em torno e acima de 130°C, a taxa de conversão de CO a CO₂ é completa dentro do tempo de ensaio utilizado.

Em temperaturas abaixo de 100°C a taxa de conversão diminui para valores em torno de 15%. Os valores de conversão encontrados a 78°C, após o pré-tratamento a 150°C, são ainda maiores do que os obtidos a 112°C antes do pré-tratamento, como pode ser observado comparando-se na figura 56 as curvas A e C.

PARIDA & KANUNGO (168) fizeram um estudo de análise térmica diferencial de amostras de δ-MnO₂ preparadas por redução de KMnO₄ em meio ácido (HCl). As amostras estavam na forma hidratada e apresentavam picos largos e difusos no difratograma de raios-X. Essas amostras perdiam uma considerável quantidade de água numa faixa larga de temperatura (150-350°C). Isto explica porque o composto PTFE/MnO₂ não possui boa atividade catalítica quando não é tratado inicialmente a temperaturas desta ordem, ou superiores, pois esta água impede atividade catalítica.

A dependência da taxa de conversão de CO a CO₂ em relação ao comprimento do tubo de PTFE/MnO₂-CuO e a massa de óxido depositada internamente é mostrada na figura 57.

Os resultados indicam que a atividade catalítica não aumenta de maneira proporcional à massa de óxido utilizada para valores acima de 300 mg nas condições do experimento. Um comportamento aproximadamente linear é observado

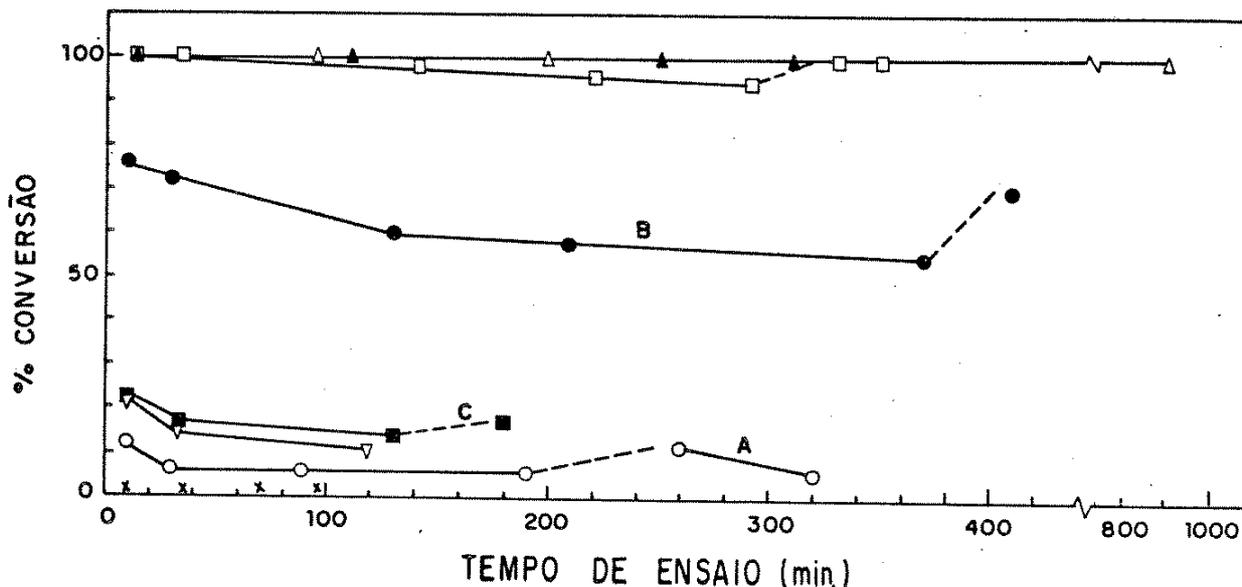


FIGURA 56. Conversão de CO a CO₂ em função do tempo de uso do catalisador (composto PTFE/MnO₂-CuO, 1,58 mg.cm⁻², l = 320,5 cm, d_{int} = 2 mm).

Pré-tratamento: passagem de ar a 10,00 ± 0,05 ml.min⁻¹. O catalisador foi submetido a sucessivos ensaios, cujas condições obedeceram à seguinte seqüência:

- x 64°C, F_v = 10,83 ± 0,05 ml.min⁻¹ (7,7% de CO em ar) pré-tratado por 3 horas à temperatura do ensaio
- o 112°C, F_v = 10,79 ± 0,05 ml.min⁻¹ (7,6% de CO em ar) pré-tratado por 3 horas à temperatura do ensaio
- 112°C, F_v = 10,83 ± 0,05 ml.min⁻¹ (7,7% de CO em ar) pré-tratado por 120 horas à temperatura de 150°C, seguido por 1 h e 30 min à temperatura do ensaio
- Δ 152°C, F_v = 10,79 ± 0,05 ml.min⁻¹ (7,3% de CO em ar) pré-tratado por 5 horas à temperatura do ensaio
- ▲ 134°C, F_v = 10,79 ± 0,05 ml.min⁻¹ (7,3% de CO em ar) pré-tratado por 4 horas à temperatura do ensaio
- 128°C, F_v = 10,79 ± 0,05 ml.min⁻¹ (7,3% de CO em ar) pré-tratado por 1 h e 30 min à temperatura do ensaio
- 78°C, F_v = 10,79 ± 0,05 ml.min⁻¹ (7,7% de CO em ar) pré-tratado por 4 horas à temperatura do ensaio
- ∇ 78°C, F_v = 10,95 ± 0,05 ml.min⁻¹ (7,4% de CO em ar) pré-tratado por 40 min à temperatura do ensaio

(---) recondicionamento por passagem de ar à temperatura do ensaio

* As linhas retas representam apenas linhas de união entre os pontos.

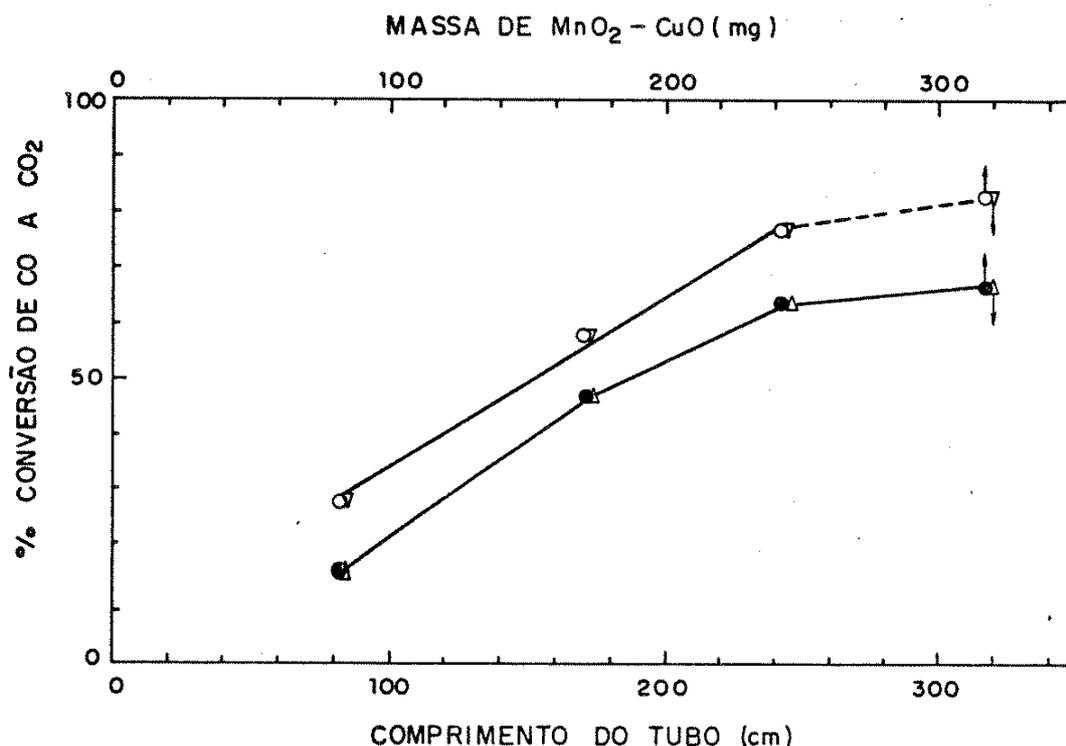


FIGURA 57. Conversão de CO a CO₂ em função do comprimento do tubo (▽, △) e da massa de óxido (○, ●). Intervalos de coleta do gás após o início da passagem da mistura reacional: ▽, ○ (10-20 min) e △, ● (33-43 min). Catalisador: tubo de PTFE/MnO₂-CuO com 1,58 mg.cm⁻² de óxido impregnado internamente ($d_i = 2$ mm). $F_v = 10,91 \pm 0,05$ ml.min⁻¹ (7,7% de CO em ar). Pré-tratamento: passagem de ar a $10,00 \pm 0,05$ ml.min⁻¹ à temperatura do ensaio, 117°C.

As linhas retas representam apenas linhas de união entre os pontos.

relacionando-se a taxa de conversão com a massa de óxido para valores de massa abaixo de 300 mg.

A dificuldade em obter resultados idênticos com catalisadores preparados de acordo com um plano uniforme, demonstra que há heterogeneidade na superfície catalítica de diferentes amostras, mesmo quando estas provêm de uma mesma preparação. Esta heterogeneidade funcional é demonstrada na tabela 23, onde pedaços de PTFE/MnO₂-CuO cortados de um só pedaço de tubo apresentam atividades diferentes na oxidação de monóxido de carbono.

Estudos cinéticos foram realizados para se verificar o efeito da temperatura sobre o desempenho do catalisador (% de CO oxidado), mantendo-se praticamente constantes as demais variáveis. Os resultados obtidos são mostrados na figura 58.

TABELA 23. Atividade catalítica do compósito PTFE/MnO₂-CuO com 1,58 mg.cm⁻² de óxido depositado internamente, T = 117°C. Pré-tratamento: passagem de ar a 10,0 ml.min⁻¹ por 70 minutos à temperatura do ensaio. Tubos com 68 cm de comprimento com d_i = 2 mm, extraídos da mesma matriz.

Tubo 68 cm	F _v (ar + CO) ml.min ⁻¹	Razão ar:CO (V/V)	% Conversão CO a CO ₂ (tempo de ensaio, min ^a)
1	10,91 ± 0,05	92,6 : 7,4	14,5 ; 8 (10) (32)
2	10,87 ± 0,05	92,6 : 7,4	11,6 ; 8,6 (10) (31)
3	10,91 ± 0,05	92,6 : 7,4	24 ; 19,3 ; (10) (32) recond ^b ; 25,4 (30) (10)
3	10,93 ± 0,05	92,4 : 7,6	25,2 ; 21,3 (10) (32)
4	10,87 ± 0,05	92,6 : 7,4	12 ; 10 (11) (33)

^a Tempo decorrido desde o início da vazão de mistura ar/CO pelo tubo, à temperatura dada.

^b Recondicionamento da amostra em fluxo de ar na temperatura do ensaio pelo tempo indicado entre parênteses (min).

Os resultados mostram que há um aumento na conversão de CO a CO₂, com aumento de temperatura. Em temperaturas abaixo de 180°C, verificamos uma diminuição da atividade com o tempo de uso. A 180°C não há perda de atividade do catalisador em função do tempo de uso, ou seja, a oxidação de CO é completa no tempo de ensaio utilizado.

Podemos verificar também que na temperatura de 180°C, mesmo reduzindo a massa de catalisador à metade, a sua performance é praticamente a mesma do tubo inicial operando à temperatura em torno de 155°C.

A energia aparente de ativação nas condições de estado pseudo estacionário é calculada através do gráfico da figura 59 para o intervalo de temperatura de 136°C - 167°C.

Os valores obtidos, de 50,5 kJoule/mol para o intervalo entre 10-20 minutos de reação e de 51,4 kJoule/mol para 33-43 minutos, mostram que nestes intervalos de tempo não há desativação do catalisador em uma extensão apreciável, justificando a hipótese de estado pseudo estacionário.

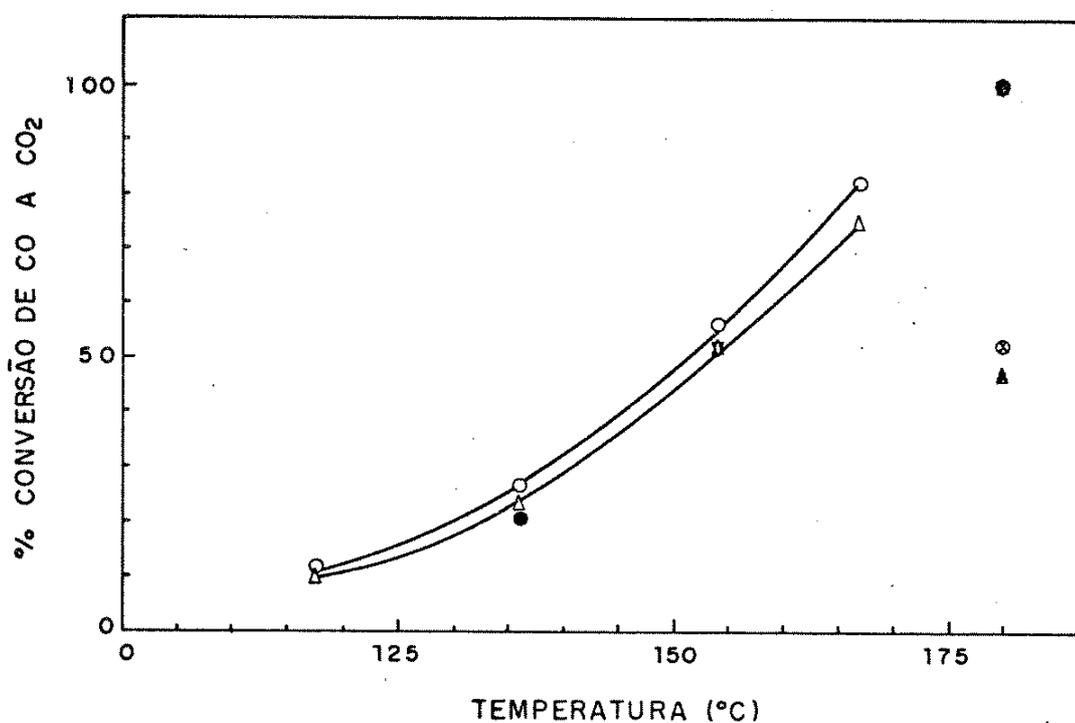


FIGURA 58. Conversão de CO a CO₂ em função da temperatura. Catalisador: tubo de PTFE/MnO₂-CuO com 68 cm de comprimento por 2 mm de diâmetro interno, com 1,58 mg.cm⁻² de óxido depositado. Pré-tratamento: passagem de ar (10,07 ml.min⁻¹) por 70 minutos, na temperatura do ensaio. Intervalo de coleta do gás após início da passagem da mistura reacional: o (10-20 min); Δ (33-43 min); ● (81-91 min) e ∇ (110-120 min). Tubo com 34 cm: ⌘ (10-20 min); ⚡ (33-43 min)
 $F_v = 10,88 \pm 0,05 \text{ ml.min}^{-1}$ (7,63 ± 0,11% de CO em ar)

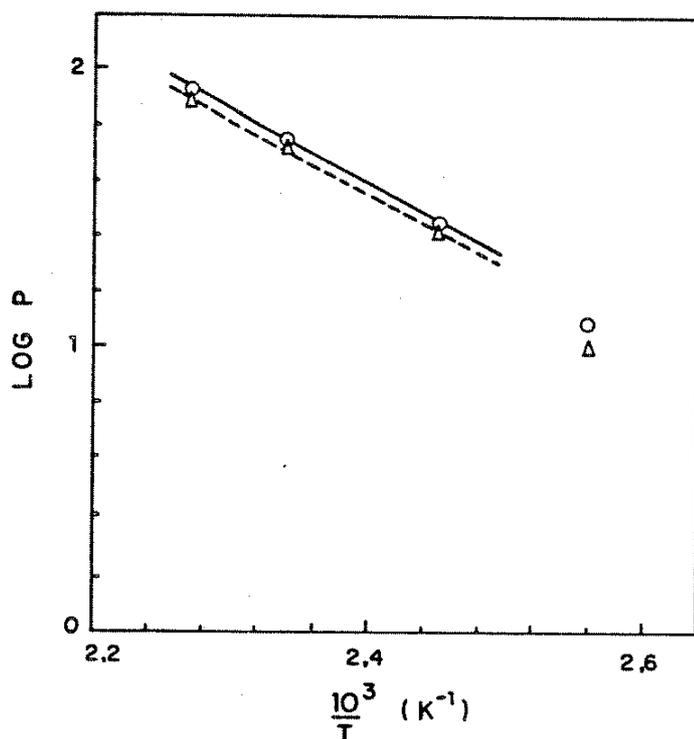


FIGURA 59. Porcentagem de conversão (P) em função do inverso da temperatura absoluta, utilizando o compósito e as condições experimentais da figura 58 para os intervalos de 10-20 minutos (o) e 33-43 minutos (Δ).

A estequiometria da reação de oxidação de monóxido de carbono à dióxido requer um mol de CO para meio mol de O_2 .

Os resultados obtidos em experimentos efetuados em condições de excesso de O_2 são mostrados na tabela 24.

Comparando-se as duas razões WF_{CO}^{-1} podemos verificar que um aumento em torno de 80% na quantidade de CO no efluente gasoso implica em um pequeno decréscimo da taxa de conversão de CO a CO_2 . Tomando-se como base de cálculo as taxas de conversão de 82% e 76% para as razões WF_{CO}^{-1} de 20,2 e 11,1, respectivamente, podemos verificar que em atmosfera mais concentrada em monóxido de carbono ($WF_{CO}^{-1} = 11,1$) temos a conversão de $4,62 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{min}^{-1}$, enquanto que para WF_{CO}^{-1} de 20,2, a conversão é de $2,74 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{min}^{-1}$, ou seja, o catalisador foi cerca de 60% mais eficiente.

Comparando-se as taxas de conversão de CO a CO_2 em função do tempo de uso do catalisador, verificamos que o decréscimo na taxa de conversão é menor em atmosfera mais concentrada ($WF_{CO}^{-1} = 11,1$) em monóxido de carbono.

TABELA 24. Efeito do aumento da concentração de CO na mistura reacional, no desempenho catalítico do compósito PTFE/MnO₂-CuO (tubo de 68 cm de comprimento, d_i = 2 mm, 1,58 mg.cm⁻² de óxido). Catalisador pré-tratado por passagem de ar durante 70 minutos à temperatura do ensaio de 166 ± 1°C. W = massa do catalisador em grama; F_{CO} = fluxo volumétrico de CO em mol.min⁻¹.

Fluxo (ar + CO) (ml.min ⁻¹)	Razão ar:CO (V/V)	Razão CO:CO ₂ (V/V) ^a	WF_{CO}^{-1} (10 ⁻² g.min.mol ⁻¹)	% Conversão de CO a CO ₂ (tempo de ensaio, min) ^b
10,91 ± 0,05	86,7 : 13,3	1 : 1,3	11,1	76 ; 74 ; 73 (10) (34) (120)
10,87 ± 0,05	92,6 : 7,4	1 : 2,5	20,2	82 ; 75 (10) (33)

^a Relação CO:O₂ normalizada considerando a concentração de oxigênio no ar constante e igual a 20% V/V.

^b Tempo decorrido desde o início da vazão de mistura ar/CO pelo tubo, à temperatura dada.

B.2.b. Compósitos PTFE/MnO₂

O desempenho do MnO₂ suportado em PTFE, na oxidação catalítica do CO, foi estudado utilizando-se tubos de PTFE de diferentes comprimentos, 2 mm de diâmetro interno e com 1,95 mg.cm⁻² de óxido depositado. A obtenção do catalisador foi descrita no capítulo II.2.1.

Na figura 60 são dadas as taxas de conversão de CO a CO₂ em relação a $WF_{CO}^{-1}t$ (onde W = massa do catalisador; F = fluxo de CO em mol.min⁻¹ e t = tempo de ensaio em min).

A 151°C (curva E) temos uma acentuada queda da taxa de conversão com o tempo de uso, mostrando dessa forma uma desativação do catalisador.

A influência da razão WF_{CO}^{-1} na conversão de CO a CO₂ é mostrada a 163°C (curvas C e D). Para uma razão em torno de 9,40 x 10³ mol⁻¹.min.g catalisador (curva C) a desativação do catalisador com o tempo de uso é menor do que para a razão 7,67 x 10³ mol⁻¹.min.g catalisador (curva D).

Para temperaturas em torno de 167°C, mesma razão WF_{CO}^{-1} , obtivemos uma maior atividade inicial para amostra que foi submetida a um tempo mais longo (4 horas) de pré-tratamento (curva B) em relação a tempo mais curto (curva A). A conversão de CO a CO₂ em relação ao tempo de uso se mantém em um valor cons-

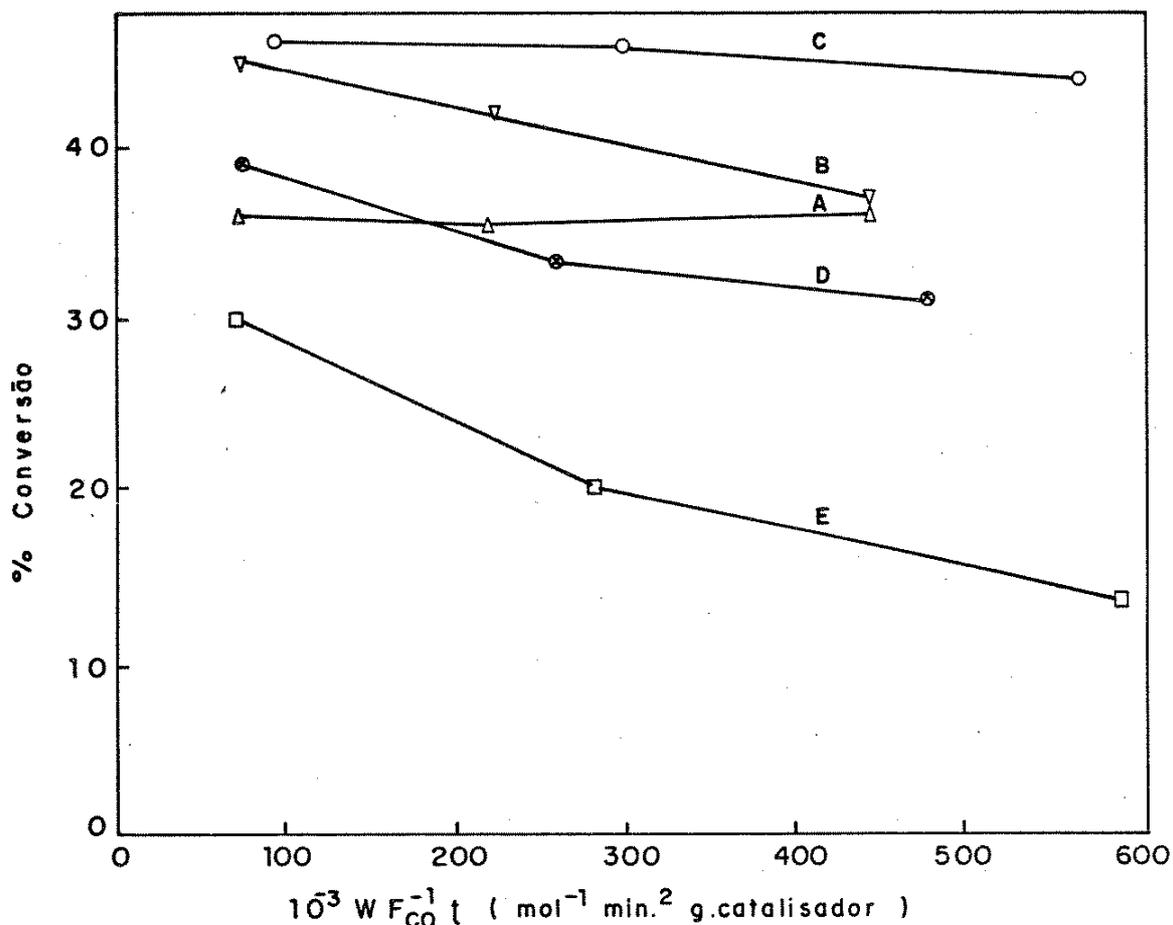


FIGURA 60. Conversão de CO a CO₂ em função do tempo de uso e razão WF_{CO}^{-1} . Catalisador: compósito PTFE/MnO₂ com 1,95 mg.cm⁻² de óxido depositado internamente; $d_i = 2$ mm e comprimento l variável.

A - Δ 168°C: $F_v = 10,95 \pm 0,05$ ml.min⁻¹ (7,8% de CO em ar). Pré-tratamento: fluxo de ar a $10,10 \pm 0,05$ ml.min⁻¹ por 2 horas a 168°C; $WF_{CO}^{-1} = 7,42 \times 10^3$ g.min.mol⁻¹; $l = 213$ cm.

B - ∇ 167°C: $F_v = 10,92 \pm 0,05$ ml.min⁻¹ (7,6% de CO em ar). Pré-tratamento: fluxo de ar a $10,10 \pm 0,05$ ml.min⁻¹ por 4 horas a 167°C; $WF_{CO}^{-1} = 7,44 \times 10^3$ g.min.mol⁻¹; $l = 211$ cm.

C - \circ 163°C: $F_v = 10,97 \pm 0,05$ ml.min⁻¹ (8,6% de CO em ar). Pré-tratamento: fluxo de ar a $10,03 \pm 0,05$ ml.min⁻¹ por 3 horas a 163°C; $WF_{CO}^{-1} = 9,40 \times 10^3$ g.min.mol⁻¹; $l = 302$ cm.

D - \boxtimes 163°C: $F_v = 10,87 \pm 0,05$ ml.min⁻¹ (7,7% de CO em ar). Pré-tratamento: fluxo de ar a $10,03 \pm 0,05$ ml.min⁻¹ por 4 horas a 163°C; $WF_{CO}^{-1} = 7,67 \times 10^3$ g.min.mol⁻¹; $l = 220$ cm.

E - \square 151°C: $F_v = 10,89 \pm 0,05$ ml.min⁻¹ (7,9% de CO em ar). Pré-tratamento: fluxo de ar a $10,03 \pm 0,05$ ml.min⁻¹ por 4 h 30 min a 151°C; $WF_{CO}^{-1} = 7,25 \times 10^3$ g.min.mol⁻¹; $l = 213$ cm.

As linhas retas representam apenas linhas de união entre os pontos.

tante em torno de 36%.

Foi investigado o efeito da concentração de ácido, na preparação do MnO_2 , sobre a atividade catalítica do óxido.

A figura 61 mostra resultados obtidos com as seguintes amostras: A) PTFE/ MnO_2 preparado de acordo com o descrito na Metodologia, capítulo II.2.1; B) o mesmo que A, com modificação apenas na composição da solução oxidante (KMnO_4 0,2 M / HNO_3 0,4 M); C) o mesmo que B, mas com uma diminuição no tempo da última etapa de impregnação, ou seja, os tempos de impregnação são agora de 4 horas, 14 horas e 8 horas; D) amostra A submetida a recozimento em HNO_3 1,0 M por 36 horas a 80°C .

A amostra de compósito PTFE/ MnO_2 do tipo B mostra-se menos aderente ao PTFE, apresenta uma menor quantidade de massa por área, mas o seu desempenho catalítico é superior ao do compósito do tipo A. Isto pode ser observado comparando-se as curvas A e B da figura 61.

Esta perda de aderência foi minimizada quando preparamos amostras do tipo C. Estas amostras mostraram um melhor desempenho do que a amostra do tipo B.

Comparando-se as curvas A e D da figura 61 podemos verificar a influência do recozimento em HNO_3 . A amostra do tipo D apresentou uma mudança de coloração de preto para marrom, diminuição de aderência e uma perda da quantidade de massa anteriormente aderida, que diminuiu de $1,95 \text{ mg.cm}^{-2}$ para $1,15 \text{ mg.cm}^{-2}$. Nas condições do experimento, obtivemos para o compósito recozido em HNO_3 (curva D) uma conversão de 100%. Para o compósito inicial (curva A) sem recozimento a conversão variou de 45% a 37% com o tempo de uso.

O compósito do tipo D foi previamente tratado em fluxo de ar ($10,10 \text{ ml.min}^{-1}$) por 2 horas a 150°C e utilizado como catalisador da reação de oxidação de CO a CO_2 a 86°C . A quantidade de CO convertido a CO_2 foi 10% de um total de $33,50 \times 10^{-6} \text{ mol.min}^{-1}$, durante 60 minutos.

Uma análise global da figura 61, através da comparação das curvas A, B, C e D, nos indica que o melhor catalisador de PTFE/ MnO_2 deve ser preparado de acordo com o descrito na Metodologia (capítulo II.2.1) e depois recozido em HNO_3 .

B.2.b.1. Efeito da adsorção de íons sobre os compósitos

A atividade catalítica de dióxidos de manganês é promovida pela adição de outros óxidos, tais como CuO , NiO , Co_2O_3 , etc., à matriz de dióxido de manganês.

Compósitos PTFE/ MnO_2 foram preparados de acordo com a Metodologia já

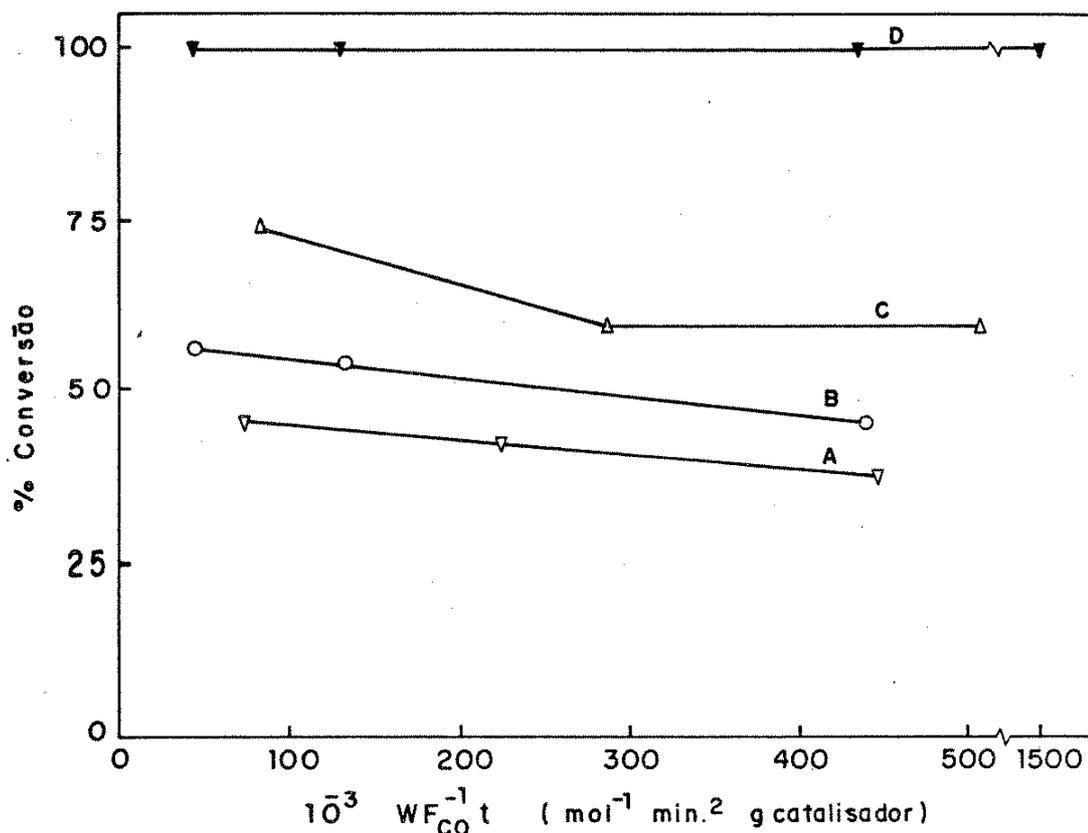


FIGURA 61. Conversão de CO a CO₂ em função do tempo de uso e razão WF_{CO}^{-1} a $T = 167^{\circ}C$. Catalisador: PTFE/MnO₂.

- A - ▽ PTFE/MnO₂ (1,95 mg.cm⁻², $l = 211$ cm); $F_v = 10,92 \pm 0,05$ ml.min⁻¹ (7,6% de CO em ar). Pré-tratamento: fluxo de ar a $10,10 \pm 0,05$ ml.min⁻¹ por 4 horas; $WF_{CO}^{-1} = 7,44 \times 10^3$ g.min.mol⁻¹.
- B - ○ PTFE/MnO₂ (1,56 mg.cm⁻², $l = 152$ cm); $F_v = 10,91 \pm 0,05$ ml.min⁻¹ (7,4% de CO em ar). Pré-tratamento: fluxo de ar a $10,10 \pm 0,05$ ml.min⁻¹ por 3 horas; $WF_{CO}^{-1} = 4,39 \times 10^3$ min.mol⁻¹.
- C - △ PTFE/MnO₂ (1,65 mg.cm⁻², $l = 283$ cm); $F_v = 10,91 \pm 0,05$ ml.min⁻¹ (7,4% de CO em ar). Pré-tratamento: fluxo de ar a $10,10 \pm 0,05$ ml.min⁻¹ por 3 horas; $WF_{CO}^{-1} = 8,44 \times 10^3$ g.min.mol⁻¹.
- D - ▽ PTFE/MnO₂ (1,15 mg.cm⁻², $l = 201$ cm); $F_v = 10,81 \pm 0,05$ ml.min⁻¹ (7,4% de CO em ar). Pré-tratamento: fluxo de ar a $10,01 \pm 0,05$ ml.min⁻¹ por 4 horas; $WF_{CO}^{-1} = 4,33 \times 10^3$ g.min.mol⁻¹.

As linhas retas representam apenas linhas de união entre os pontos.

descrita no capítulo II.2.1. Estes compósitos foram tratados com soluções de sais, com a finalidade de incorporar íons metálicos através da constituição de uma fase sólida superficial ou "complexo superficial", $(\text{MnO})_n \text{Me}^{2-m}$.

A quantidade de íons metálicos incorporados ao compósito inicial (PTFE/MnO₂) foi determinada por Espectrofotometria de Absorção Atômica. O desempenho dos compósitos PTFE/MnO₂ dopados com íons metálicos foi avaliado na reação de oxidação de CO a CO₂. Os resultados obtidos de conversão de CO a CO₂ são apresentados nas tabelas 25 a 28.

B.2.b.1.a. Dopagem com cobre

Tubo de PTFE impregnado internamente com 1,95 mg.cm⁻² de óxido foi preenchido com uma solução 1,0 M de Cu(NO₃)₂ e mantido a 45°C por 14 horas.

O desempenho do compósito original e do compósito dopado com cobre é ilustrado na tabela 25.

TABELA 25. Atividade catalítica do compósito PTFE/MnO₂. Tubo de PTFE com l = 302 cm, d_i = 2 mm e 1,95 mg.cm⁻² de óxido depositado internamente. Massa de cobre incorporado ao óxido inicial = 0,36 mg.cm⁻².

	Temperatura °C (± 1)	Fluxo de ar (ml.min ⁻¹)	Razão ar:CO (V/V)	Pré-tratamento ^a	% Conversão de CO a CO ₂ (tempo de ensaio min ^b)
controle	163	10,03±0,05	91,4 : 8,6	3 h	46 ; 46 ; 44 (10)(32) (60)
amostra de óxido dopado com cobre ^c	155	10,03±0,05	92,3 : 7,7	4 h	100 ; 100 ; 100 (10) (32) (115)

^a Pré-tratamento consiste em manter fluxo de ar sobre a amostra, à temperatura do ensaio.

^b Tempo decorrido desde o início da vazão da mistura ar/CO pelo tubo, à temperatura dada.

^c Tubo preenchido com solução 1,0 M de Cu(NO₃)₂, mantido a 45°C por 14 horas. Após esta etapa avaliamos o seu desempenho.

O resultado obtido incorporando cobre ao MnO₂ por adsorção é portanto semelhante ao obtido quando a deposição de cobre é feita já na etapa de impregnação de polímero com MnO₂, usando-se solução que contém um sal de cobre, Cu(NO₃)₂ (figura 55, temperatura 158°C).

B.2.b.1.b. Dopagem com zinco

Neste experimento utilizamos um tubo de PTFE com 220 cm de comprimento por 2mm de diâmetro interno com $1,95 \text{ mg.cm}^{-2}$ de MnO_2 depositado. Este tubo foi preenchido com solução 1,0 M de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ e mantido a 45°C por 12 horas. A tabela 26 ilustra os resultados obtidos com o compósito original e com o compósito dopado com zinco.

TABELA 26. Atividade catalítica do compósito PTFE/ MnO_2 e do PTFE/ MnO_2 dopado com zinco. Tubo de PTFE com $l = 220 \text{ cm}$, $d_i = 2 \text{ mm}$ e $1,95 \text{ mg.cm}^{-2}$ de óxido depositado internamente.

	Temperatura $^\circ\text{C}$ (± 1)	Fluxo de ar (ml.min^{-1})	Razão ar:CO (V/V)	Pré-tra- tamento ^a	% Conversão de CO a CO_2 (tempo de ensaio min ^b)
controle	163	$10,03 \pm 0,05$	92,3 : 7,7	4 h	39 ; 33 ; 31 (10)(34) (60)
PTFE/ MnO_2 dopado com zinco ^c	166	$10,03 \pm 0,05$	92,3 : 7,7	4 h	30 ; 26 ; 29 (10)(33) (60)

a, b Já descrito na tabela 25.

^c Tubo preenchido com solução 1,0 M de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, mantido por 12 horas a 45°C . Após sorção temos $0,38 \text{ mg.cm}^{-2}$ de zinco incorporado ao óxido inicial.

A adsorção de íons zinco pelo compósito inicial não exerce um efeito promotor no desempenho catalítico do compósito, observando-se inclusive uma diminuição na taxa de conversão.

B.2.b.1.c. Dopagem com prata

A dopagem com íons prata foi obtida preenchendo-se o tubo de PTFE/ MnO_2 ($l = 213$, $d_i = 2 \text{ mm}$, $1,95 \text{ mg.cm}^{-2}$ de óxido depositado internamente) com uma solução de AgNO_3 0,5 M. Este tubo foi mantido a 45°C por 15 horas.

O compósito PTFE/ MnO_2 dopado com íons prata apresenta um melhor desempenho catalítico na reação de CO a CO_2 do que o compósito inicial, como pode ser observado pelos dados da tabela 27.

Este desempenho é mantido quando o catalisador é esfriado e submetido a uma nova etapa de reação de oxidação de CO a CO_2 . Uma característica interessante apresentada por esta dopagem é que a atividade do compósito dopado

aumenta com o tempo de reação.

TABELA 27. Atividade catalítica do compósito PTFE/MnO₂. Tubo de PTFE com l = 213 cm, d_i = 2 mm e 1,95 mg.cm⁻² de óxido depositado internamente.

	Temperatura °C (± 1)	Fluxo de ar (ml.min ⁻¹)	Razão ar:CO (V/V)	Pré-tra- tamento ^a	% Conversão de CO a CO ₂ (tempo de ensaio min ^b)
PTFE/MnO ₂	168	10,10±0,05	92,2 : 7,8	2 h	36 ; 35 ; 36 (10)(31) (60)
PTFE/MnO ₂ dopado com prata ^c	167	10,07±0,05	92 : 8	3 h	66 ; 82 ; 96 (10)(30) (60)
					100 ; 100 (90) (120)
	167 ^d	10,07±0,05	92 : 8	3 h	100 ; 100 ; 100 (10) (60) (180)
	83	10,05±0,05	92,5 : 7,5	2 h	4 (60)

a, b Já descritos na tabela 25.

c Tubo preenchido com solução 0,5 M de AgNO₃, mantido a 45°C por 15 horas. Após esta etapa temos 0,32 mg.cm⁻² de prata incorporada.

d O catalisador mantém a sua atividade em 100% após um resfriamento à temperatura ambiente, 25°C.

B.2.b.1.d. Dopagem com cobalto

O efeito da dopagem com cobalto foi estudado com um compósito de PTFE/MnO₂ preparado com solução oxidante de KMnO₄ 0,2 M/HNO₃ 0,4 M, com tempos de impregnação de 4, 14 e 8 horas. O compósito PTFE/MnO₂ (tubo com l = 283 cm, d_i = 2 mm e 1,65 mg.cm⁻² de óxido depositado internamente) foi preenchido com uma solução 1,0 M de Co(NO₃)₂ e mantido a 45°C por 11 horas. Após a sorção temos 0,016 mg.cm⁻² de cobalto incorporado. O desempenho do compósito original e do compósito dopado é ilustrado pelos dados da tabela 28.

O compósito dopado apresentou um aumento na taxa de conversão de CO a CO₂, mas um decréscimo nesta taxa é observado após 75 minutos de reação. A dopagem com cobalto não mostrou ser tão eficiente como a dopagem com cobre, nas condições em que este tipo de experimento foi realizado.

TABELA 28. Atividade catalítica do compósito PTFE/MnO₂. Tubo de PTFE com l = 283 cm, d_i = 2 mm e 1,65 mg.cm⁻² de óxido depositado internamente e dopado com 0,016 mg.cm⁻² de cobalto incorporado.

	Temperatura °C (± 1)	Fluxo de ar (ml.min ⁻¹)	Razão ar:CO (V/V)	Pré-tra- tamento ^a	% Conversão de CO a CO ₂ (tempo de ensaio min ^b)
controle	167	10,08±0,05	92,4 : 7,6	3 h	74 ; 59 ; 59 (10)(34) (60)
amostra de óxido dopado com cobalto ^c	166	10,08±0,05	92,4 : 7,6	3,5 h	100 ; 100 ; 100 (10) (34) (75)

a, b Já descritos na tabela 25.

^c Tubo preenchido com solução de Co(NO₃)₂ 1,0 M, mantido a 45°C por 11 horas. Após esta etapa avaliamos o seu desempenho.

Foi investigado o efeito de ativação inicial do compósito com diferentes atmosferas. Além disso foi utilizado monóxido de carbono diluído em atmosfera de N₂ apenas. O efeito da limpeza do compósito após a reação, com ar ou com N₂ também foi analisado.

Os resultados obtidos encontram-se na tabela 29.

A análise dos dados da tabela 29 mostra que o pré-tratamento do compósito com ar é mais efetivo do que com N₂, pois obtivemos uma maior taxa de conversão quando o pré-tratamento foi feito com ar. Além disso, o pré-tratamento com N₂ foi menos efetivo do que com ar + CO.

Utilizando-se como mistura de reação N₂ + CO a taxa de conversão foi mínima, em torno de ~4%.

Após a reação de oxidação de CO a CO₂ o catalisador foi exposto à corrente de ar ou de nitrogênio. Quando purgamos o sistema com ar detectamos no efluente apenas CO₂, ao passo que quando o sistema foi purgado com N₂ detectamos CO₂ e CO. Este resultado é coerente com o dado descrito na literatura (89), segundo o qual CO₂ sofre uma diminuição na temperatura de sua dessorção na presença de O₂.

TABELA 29. Atividade catalítica do composto PTFE/MnO₂. Tubo de 110 cm com 1,15 mg.cm⁻² de óxido depositado internamente (PTFE/MnO₂ recozido em HNO₃ 1,0 M por 36 horas a 80°C). Temperatura do ensaio = 150°C. Pressão atmosférica 717 mmHg.

Fluxo ar+CO (ml.min ⁻¹)	Fluxo N ₂ +CO (ml.min ⁻¹)	Razão ar:CO ou N ₂ :CO (V/V)	Pré-tra- tamento ^a	% Conversão de CO a CO ₂ (tempo de ensaio, min ^b)	Porcentagem de CO no gás de purga (tempo de pur- ga, min ^c)
27,78±0,05	-	90 : 10	1 h (ar)	68,4; 65,7; 62,2; (10) (30) (60) 59,3; 54 ; 53 (210)(360)(420)	d2,64 ; 0 (20) (40)
-	27,78±0,05	90 : 10	-	3,6 ; 1,8 ; 0 (10) (30) (60)	
-	27,78±0,05	90 : 10	1 h (ar)	6 ; 4 ; 2 ; 2 (10)(30)(60)(120)	3,6 ; 0 (20) (40)
27,78±0,05	-	90 : 10	-	20 ; 19 ; 22 (10)(30) (60)	
27,78±0,05	-	90 : 10	1 h (N ₂)	42 ; 41 ; 39 ; 39 (10)(30) (60) (180)	^e 0 (20)
27,78±0,05	-	90 : 10	1 h (ar+CO)	46 ; 42 (10) (30)	
27,78±0,05	-	90 : 10	1 h (ar)	66 ; 65 (10) (30)	

^a Pré-tratamento: fluxo de ar, N₂ ou ar + CO a 25 ml.min⁻¹ sobre a amostra, à temperatura do ensaio.

^b Tempo decorrido desde o início da vazão da mistura ar/CO ou N₂/CO, à temperatura dada.

^c Tempo decorrido desde o início da vazão do gás de purga, à temperatura do ensaio.

^d Porcentagem de CO que saiu depois de parar a injeção da mistura reacional e purgar o sistema com N₂.

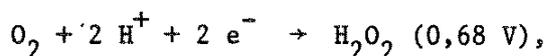
^e Idem a d, purgando o sistema com ar.

2. DISCUSSÃO

2.A. Decomposição de Peróxido de Hidrogênio

Vários mecanismos têm sido propostos para a decomposição heterogênea de H_2O_2 sobre catalisadores à base de óxidos, contendo íons metálicos de valência variável, sendo que para MnO_2 o mecanismo é baseado na oxidação simultânea dos sítios superficiais.

Óxidos que possam formar um sistema redox envolvendo dois diferentes estados de oxidação do mesmo elemento e tendo um potencial padrão (redução), maior do que o potencial padrão (redução) da reação



são de forma geral bons catalisadores dessa reação (166). Dessa forma, para dióxido de manganês, no qual Mn^{3+} pode estar presente em adição aos íons Mn^{4+} , o Mn^{3+} pode atuar como centro doador da reação. O potencial padrão (redução) para $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$ é 1,28 V.

Os dados de KOTA (167) mostram que a velocidade de decomposição de H_2O_2 em KOH 6,9 M é maior com o MnO_2 do que com Fe_2O_3 e Co_2O_3 , portanto, o MnO_2 é um catalisador mais efetivo dessa reação, funcionando por isso como eletrodo de oxigênio em celas eletroquímicas.

Os dados por nós obtidos mostram que a velocidade inicial de decomposição (tabela 17) é maior para o compósito PEAD/ MnO_2 do que para PEBD/ MnO_2 e também é maior para os compósitos preparados em HNO_3 , em relação aos obtidos em meio de H_2SO_4 , com exceção da amostra 2.a. Estas velocidades diminuem à medida que aumentamos o tempo de imersão quando preparamos o compósito.

Dados obtidos por KANUNGO (46) mostram que a velocidade inicial de decomposição de H_2O_2 , sobre amostras de MnO_2 preparadas por diferentes métodos, aumentam com o aumento da área superficial determinada pelo método BET. Segundo KANUNGO (48), esta área superficial é diretamente proporcional à quantidade de íons zinco adsorvidos por estas amostras ou, que é aparentemente pouco afetada pelo estado de oxidação da superfície.

Os dados de adsorção de íons zinco obtidos por OLIVEIRA (140) para compósitos PEBD/ MnO_2 e PEAB/ MnO_2 , obtidos de maneira análoga à nossa, mostram que a área superficial do óxido diminui com o tempo de imersão. Esta área é em geral maior para o óxido obtido sobre PEAD e na presença de HNO_3 , do que para os óxidos obtidos sobre PEBD e na presença de H_2SO_4 . Estes dados estão bem correlacionados com as velocidades iniciais de decomposição de H_2O_2 por nós encon-

tradas.

Micrografias de varredura eletrônica do óxido suportado mostram que o óxido seco tem a forma de um gel poroso e que o mesmo apresenta rachaduras, provavelmente resultantes da contração do óxido por remoção de água. As cadeias de MnO_2 podem estar associadas umas com as outras por ligações Mn-O e por pontes de hidrogênio entre grupos hidroxilas resultantes da hidratação do óxido.

Além da água estrutural, uma considerável quantidade de água molecular pode ser quimissorvida dissociativamente como OH na superfície, sobre átomos de manganês não coordenados ou sítios de vacâncias aniônicas. O íon H^+ , por sua vez, pode se combinar com um íon óxido vizinho para formar um grupo OH, o qual provavelmente combina com outro OH por pontes de hidrogênio.

O argumento do parágrafo anterior mostra que cada íon óxido é, portanto, equivalente a dois grupos OH superficiais, correlacionando dessa forma o aumento de área superficial com o aumento de grupos OH superficiais (ou oxigênio superficial).

Durante a preparação do catalisador, o oxigênio quimissorvido ocorre em um estado de alta mobilidade e reatividade, porque sua ligação com a superfície do catalisador é fraca, podendo inclusive ocorrer no estado ionizado (90).

KANUNGO (46,73) demonstrou, através de medidas dos parâmetros de rede de amostras de MnO_2 , que a variação nas dimensões no plano ab é o fator primário de controle da atividade catalítica na decomposição de H_2O_2 . Portanto, os centros ativos estão concentrados no plano (001) onde os íons HO_2^- são adsorvidos sobre sítios trocadores de ânions, isto é, sobre Mn^{4+} coordenativamente insaturado.

Os óxidos de manganês por nós preparados e usados na decomposição de H_2O_2 são do tipo manganito-Mn(II) (pelos difratogramas de raios-X) onde as linhas de $2,40 \text{ \AA}$ e $1,42 \text{ \AA}$ são devidas aos planos formados pelos átomos situados nas faces dos octaedros de manganito [MnO_6]. As camadas de octaedros apresentam lacunas; em cada uma destas lacunas está um íon Mn^{3+} , normalmente não-trocável. Na outra, um íon Mn^{2+} que é facilmente trocável e pode ser oxidado a Mn^{3+} na presença de ácido nítrico diluído.

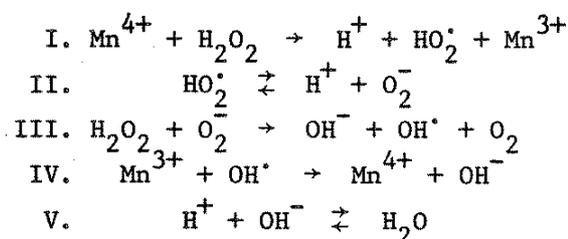
Estes dados podem ser associados aos de espectroscopia de fotoelétrons (ESCA) de compósitos PEBD/ MnO_2 (capítulo III.1.F), onde obtivemos, para maiores tempos de imersão (3-5 horas), o material superficial apresentando "energia de ligação" correspondente a Mn(III), ou seja, um aumento na concentração de Mn^{3+} .

Desde que os centros doadores (íons Mn^{3+}) são as espécies minoritárias, sua concentração deve ser decisiva para a atividade catalítica da amostra; uma concentração finita de pares Mn^{4+} - Mn^{3+} é indispensável para a decom-

posição de H_2O_2 .

Os nossos dados corroboram o mecanismo proposto na literatura na medida em que consideramos, além do já exposto, os seguintes aspectos: a) os sítios catalíticos são usualmente as posições onde pode acontecer troca de elétrons; em MnO_2 tais sítios podem ser caracterizados por conterem um excesso de elétrons localizados na superfície, como um sítio aniônico vazio ou como um íon metálico intersticial de valência inferior, como o Mn^{3+} ; b) a dissociação de H_2O_2 pode acontecer pela doação de um elétron a partir do catalisador ou vice-versa. Dessa forma, existe uma concentração ótima ($\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+} = 0,12$) de Mn^{3+} acima da qual há diminuição na atividade do MnO_2 ; c) a constante de velocidade por nós obtida diminui à medida que temos uma maior concentração de Mn^{3+} .

O mecanismo sugerido para a decomposição de H_2O_2 sobre compósitos poliolefinas/ MnO_2 é, portanto, o seguinte (73):

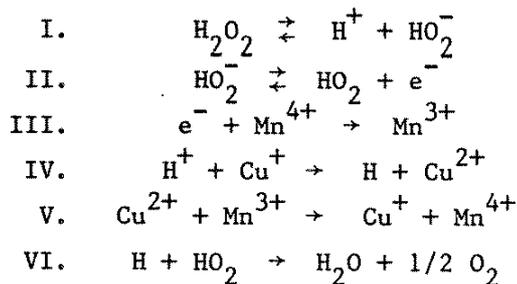


Para os compósitos PEBD/ MnO_2 dopados com cobre, o mecanismo sugerido para a decomposição de H_2O_2 envolve pares Mn^{4+} - Mn^{3+} e Cu^+ - Cu^{2+} .

Tem sido observado que pequenos íons metálicos, em cristais de MnO_2 , podem tornar-se oxidados ou reduzidos sem mudar suas posições, a não ser que o processo leve a uma nova fase. Em estruturas de espinélio do tipo CuMn_2O_4 , troca de elétrons entre Mn^{4+} e Mn^{3+} pode acontecer na fase sólida, sem que os íons mudem suas posições.

Através de ESCA, como já discutimos, identificamos Mn_2O_3 como material superficial nestes compósitos, sem entretanto podermos identificar o estado de oxidação do cobre. É sabido ser possível, através da capacidade de troca iônica do MnO_2 , a formação de uma superfície do tipo CuMn_2O_4 .

O provável mecanismo sugerido (97) nesse caso envolve os seguintes passos:



O estágio inicial de transferência de elétrons produz íons em vários estados de valência, tais como Cu^+ , Mn^{3+} , Cu^{2+} e Mn^{4+} . Eles facilitam a transferência de carga entre as espécies adsorvidas e o catalisador. Isto explica a melhor performance do PEBD/MnO_2 dopado com cobre em relação ao PEBD/MnO_2 na decomposição de H_2O_2 .

Este mesmo argumento pode ser aplicado ao fato de ocorrer um desvio menor na reação de primeira ordem, em presença de CuO/MnO_2 , comparado a MnO_2 , pois um equilíbrio entre sítios doadores e aceptores minoritários é aqui melhor estabelecido do que para o sistema de um só componente.

O argumento utilizado no último parágrafo não se aplica aos compósitos preparados com sorção inicial de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ e submetido à oxidação com KMnO_4/H^+ , pois a localização do Fe_2O_3 (41) é contígua ao polímero, não havendo dessa forma íons Fe dispersos em toda a extensão do MnO_2 depositado.

2.B. Oxidação de Monóxido de Carbono

A oxidação de monóxido de carbono em um excesso de oxigênio processa-se normalmente a altas temperaturas em chamas, mas pode ser realizada a temperaturas abaixo de 300°C , na presença de certos materiais de contato (catalisadores).

É conhecido um grande número de catalisadores sólidos desta reação (76,78,84,169-171) que tem a capacidade de iniciar a oxidação de CO a temperaturas abaixo de 100°C , sendo o dióxido de manganês um dos mais ativos (72,76,83,84,88,101).

Como já mencionamos anteriormente, a atividade catalítica deste tipo de óxido pode ser aumentada se o mesmo for dopado com íons metálicos, tais como os de $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{III})$, $\text{Ag}(\text{I})$, $\text{Ni}(\text{II})$, etc.

O desempenho de dióxido de manganês suportado em PTFE (PTFE/MnO_2), na oxidação catalítica de monóxido de carbono é representada na figura 60. Observa-se de maneira geral uma diminuição na atividade do catalisador em função do tempo de uso. Nos parágrafos seguintes serão analisadas as influências da temperatura, da razão $\text{WF}_{\text{CO}}^{-1}$ e do pré-tratamento inicial.

Da literatura (97,101) sabe-se que intermediários do tipo formiato e carbonato podem ser formados na reação de oxidação de CO a CO_2 . Estes intermediários provavelmente bloqueiam os centros ativos do catalisador.

O desempenho inicial do nosso catalisador (PTFE/MnO_2) melhora com o aumento da temperatura do ensaio; o uso causa uma menor perda de atividade, em temperaturas mais altas.

Assim, admitindo-se que o bloqueio dos centros ativos seja responsável pela queda de atividade, podemos obter melhores resultados em temperaturas acima de 150°C, pois nesta faixa de temperatura os intermediários citados podem ser decompostos (46,89).

O efeito do pré-tratamento inicial e da razão WF_{CO}^{-1} pode ser analisado considerando-se as seguintes informações:

- O óxido, antes da desidratação, pode ser representado como $MnO(OH)$. Durante a secagem com ar, como já reportamos anteriormente (capítulo III.2.D-E), a superfície de $MnOOH$ perde água criando por esse caminho lacunas aniônicas, as quais são subsequentemente preenchidas pelo O_2 da corrente gasosa. Esses íons óxido são mais lábeis e altamente reativos que os pré-existentes na matriz.
- A troca entre o O_2 do ar e o oxigênio da superfície do óxido se dá apenas com uma fração da quantidade total do oxigênio superficial.
- A quimissorção dissociativa do O_2 sobre a superfície do MnO_2 leva ao aparecimento de várias bandas no IV que se diferenciam por tratamento térmico, o que evidencia a formação de vários sítios de O.
- Em óxidos com oxigênios ligados não uniformemente, somente o oxigênio mais ativo toma parte na reação.
- A energia de ligação de oxigênio ao sólido aumenta monotonicamente com o aumento na quantidade de oxigênio removido.

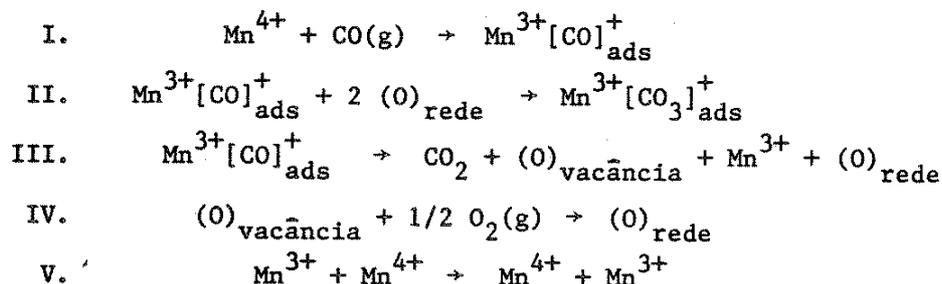
Baseado nos aspectos acima expostos, podemos dizer que, para uma mesma razão WF_{CO}^{-1} , a atividade inicial será tanto maior quanto mais próximo do estado de equilíbrio, em relação à troca do oxigênio superficial, estiver o catalisador. Isto é verificado na figura 60 (curvas A e B) onde para um período de tratamento maior obtivemos uma atividade inicial maior.

Os dados obtidos por BORESKOV (172) mostram que a oxidação de CO é mais rápida do que a troca homomolecular do oxigênio, no MnO_2 . Isto favorece a hipótese segundo a qual o oxigênio não forma ligações fortes com a superfície do óxido na presença de CO, sendo o último oxidado precisamente pelo oxigênio fracamente ligado.

Pela exposição a CO e O_2 , uma camada de produtos de reação é formada sobre o catalisador. Esta interfere, a menos que possa ser rapidamente dessorvida como CO_2 . Dessa forma, durante a reação a superfície do MnO_2 é coberta com átomos de oxigênio reativos, que reagem com CO, formando estruturas de carbonatos de diferentes espécies.

A presença de O_2 na fase gasosa reduz a temperatura de dessorção de CO_2 . Isto é evidenciado com compósitos PTFE/ MnO_2 recozidos com HNO_3 por 36 horas a 80°C (tabela 29). A decomposição de carbonato cria lacunas aniônicas sobre a superfície, que são ocupadas pelo oxigênio da fase gasosa.

Este mecanismo (173) é consistente com a sequência de reações do esquema abaixo:



Este esquema requer uma concentração de pares de íons Mn^{3+} - Mn^{4+} tal que a velocidade de transferência de elétrons seja rápida para que a amostra mostre uma boa atividade catalítica.

Em compósitos PTFE/ MnO_2 (figura 60), não obtivemos taxas de conversão de CO a CO_2 acima de 50%, mesmo em temperaturas acima de 150°C , onde estruturas de carbonatos deveriam ser decompostas (89), deixando os centros ativos livres. A provável causa para estas pequenas taxas de conversão é a concentração inadequada do par Mn^{4+} - Mn^{3+} , nestes materiais.

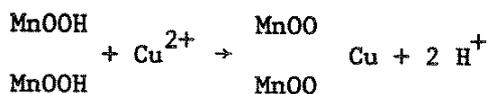
Como já mostramos no capítulo III.1.B, a presença de Mn^{2+} em compósitos PTFE/ MnO_2 foi constatada por RPE. A oxidação de íons Mn^{2+} a Mn^{3+} em espécies de MnO_2 por ácido nítrico (161) pode levar a uma concentração adequada do par Mn^{4+} - Mn^{3+} (46). Dessa forma, um aumento na concentração de ácido nítrico na solução oxidante de KMnO_4 deve influenciar o desempenho do MnO_2 suportado em PTFE na oxidação catalítica do CO a CO_2 .

Os resultados obtidos (figura 61) são consistentes com o acima exposto, pois o compósito PTFE/ MnO_2 ($1,95 \text{ mg.cm}^{-2}$ de óxido depositado), quando recozido em HNO_3 1,0 M (curva D), apresenta atividade catalítica superior a do compósito não recozido (curva A). Além disso, observa-se que a taxa de conversão de CO a CO_2 aumenta quando a concentração de HNO_3 na solução oxidante é aumentada (curvas B e C).

De acordo com KANUNGO (46) e ALMQUIST & BRAY (77), o MnO_2 dopado com Cu^{2+} apresenta uma atividade catalítica superior a do MnO_2 puro na oxidação de CO. Estudos efetuados por LAMB e outros (93) mostram que a adição de óxidos de cobalto, prata, tungstênio, cobre, etc. promovem a ação catalítica do MnO_2 , na oxidação de monóxido de carbono pelo oxigênio do ar.

Dados de ESCA dos compósitos polímeros/ MnO_2 (tabela 13) nos indicam a existência de Mn(III) na camada superficial, a qual pode ser hidratada em água para produzir MnOOH . Como já nos referimos anteriormente (capítulo III.2.D-E),

é bem conhecida a capacidade de adsorção de íons pelo MnOOH através de reação de troca iônica (46,68). Dessa maneira, podemos ter a presença de uma camada de CuMn_2O_4 sobre a superfície de MnO_2 através da reação do tipo:



sendo a formação desse CuMn_2O_4 superficial dependente da capacidade de troca do dióxido de manganês.

O aumento da atividade catalítica dos compósitos PTFE/ MnO_2 , quando dopados com Cu^{2+} , por adsorção (tabela 25) ou por coprecipitação simultânea (tabela 22, figura 55), pode ser explicado através das seguintes considerações: a) presença de estrutura do tipo CuMn_2O_4 onde a troca de elétrons entre Mn^{3+} e Mn^{4+} pode ser realizada sem os íons mudarem suas posições; b) o estágio inicial de transferência de elétrons produz íons de vários estados de valência, tais como Cu^{2+} , Cu^+ , Mn^{3+} e Mn^{4+} , os quais facilitam a transferência de carga entre as espécies adsorvidas e o catalisador; c) os difratogramas de raios-X de compósitos PTFE/ MnO_2 e PTFE/ MnO_2 -CuO (figura 48 e 49) não diferem acentuadamente entre si, ou seja, a estrutura dos óxidos, dopados ou não, não é responsável pelo aumento de atividade; d) incorporação de um semicondutor tipo p, como CuO (96), a uma matriz de um semicondutor tipo n, como óxido de manganês (112) resulta num aumento de centros aceptores; e) espectros de RPE de amostras de compósitos polímeros/ MnO_2 com cobre incorporado por adsorção (figura 32 d-e) ou quando a deposição é feita já na etapa de impregnação (figura 41 a-c) são similares; as atividades catalíticas dos dois tipos de materiais também são similares.

Dessa forma, o aumento na atividade é devido somente a mudanças na superfície. Como já mencionamos, pela ação de CO a CO_2 , um filme de carbonato e formiato é formado sobre o catalisador. A velocidade de dessorção do CO_2 ou a velocidade de transformação dentro do filme pode ser a etapa limitante da reação. Considerando que sólidos porosos consistem de uma rede de cadeias de átomos ligados por forças de valência, as forças que atuam sobre ou dentro do filme são também forças de valência. Quando o catalisador contém dopantes, devido à diferença de basicidade ou polaridade, eles tendem a neutralizar suas forças de valência (174,175). Portanto, pode-se esperar que a intensidade das forças de coesão de um filme dopado seja menor do que no catalisador sem dopante, ou seja, a velocidade de dessorção do filme aumenta na presença de dopante.

Como foi discutido nos parágrafos anteriores, a dopagem do PTFE/ MnO_2 com íons Cu^{2+} aumenta acentuadamente a atividade catalítica deste compósito na oxidação de CO a CO_2 . A figura 55 mostra que a atividade dos compósitos dopados

com cobre depende da temperatura de oxidação, de pré-tratamento e do pré-condicionamento.

Este comportamento pode ser explicado se considerarmos que: a) a atividade catalítica para a oxidação completa é diretamente relacionada com a quantidade de oxigênio adsorvido (89); b) dados da literatura (81) mostram que $\text{MnO}_2\text{-CuO}$ adsorvem um volume de O_2 , em temperaturas de $0\text{-}184^\circ\text{C}$, maior do que o volume adsorvido em temperaturas mais altas.

Dessa forma, teremos uma combinação do CO com este oxigênio adsorvido, de preferência à redução do catalisador; como consequência, obtemos inicialmente uma maior taxa de conversão de CO a CO_2 quando o pré-tratamento é efetuado à temperatura ambiente.

Este mesmo argumento explica porque a reativação do catalisador à temperatura ambiente é mais eficiente do que à temperatura do ensaio (figura 55, curva para 131°C).

Como já mencionamos anteriormente, DAVYDOV e outros (160) demonstraram, através de espectroscopia IV, que O_2 quimissorvido dissociativamente sobre MnO_2 , Fe_2O_3 e Cr_2O_3 tem várias bandas no IV, as quais têm diferentes estabilidades química e térmica. O monóxido de carbono liga-se a estes oxigênios produzindo espécies de carbonatos, as quais começam a decompor mesmo a 100°C . Nas temperaturas mais altas ($131\text{-}158^\circ\text{C}$) usadas aqui, a taxa de conversão é maior indicando que a concentração estacionária do complexo superficial é pequena e, portanto, não interfere no desempenho catalítico do compósito $\text{MnO}_2\text{-CuO}$.

Um fator limitante na oxidação de CO a CO_2 , utilizando como catalisador o $\text{MnO}_2\text{-CuO}$, é a presença de água (80,88).

Este fato é constatado em nossos experimentos utilizando $\text{PTFE/MnO}_2\text{-CuO}$ como catalisador (figura 56). Para analisar este efeito devemos mencionar alguns fatos já discutidos. Primeiro, nos compósitos polímeros/ $\text{MnO}_2\text{-CuO}$ os óxidos apresentam-se na forma de um gel poroso, como pode ser constatado pelas micrografias (figura 42 a-d), sendo possível que, durante a preparação, moléculas de água sejam sorvidas no óxido. Através de espectrofotometria IV, OLIVEIRA (140) demonstrou a existência de H_2O em MnO_2 hidratado, sendo que esta água pode ser encontrada em vários estados de associação. De acordo com a literatura (163) pode-se identificar pelo menos dois tipos de água neste óxido, podendo esta envolver diferentes graus de associação por pontes de hidrogênio.

O segundo fato é que a água fisicamente adsorvida pode ser eliminada por aquecimento a 120°C . A água quimicamente adsorvida é eliminada em temperaturas mais altas, presumivelmente por reação de oxidação. Isto leva a um aumento no número de átomos de oxigênio superficiais e também no número de sítios

que podem adsorver oxigênio a partir da fase gasosa.

Associados aos fatos descritos acima, temos os dados de ROGERS et alii (83) mostrando que amostras de MnO_2 insuficientemente desidratadas possuem pouca ou nenhuma atividade na oxidação de CO. Uma amostra ativa, quando exposta a vapor de H_2O a temperaturas inferiores a $130^\circ C$, perde quase que completamente sua atividade, que pode ser regenerada por secagem a $130^\circ C$ em um fluxo de ar seco ou oxigênio.

Na mesma direção, temos os dados de IV de DAVYDOV (160), onde a adsorção de água sobre MnO_2 pré-tratado com O_2 causa uma variação na banda do oxigênio adsorvido, correspondendo esta mudança, segundo KOBAYASHI et alii (90), ao oxigênio mais reativo para a oxidação de CO. Dessa forma, o envenenamento por vapor de H_2O faz com que haja perda de oxigênio disponível na superfície.

O efeito de inibição da atividade do catalisador MnO_2 por água pode ser ainda verificado através dos dados de BROOKS (87). Na reação de oxidação de hidrogênio, ele obteve uma energia de ativação aplicada ao processo global de adsorção de hidrogênio, dissociação e oxidação na superfície do catalisador, em torno de $16,7 \text{ kJoule.mol}^{-1}$, portanto, esta reação deveria proceder com uma velocidade alta, mesmo em temperaturas próximas da ambiente. Entretanto, a $32^\circ C$ o catalisador é inativo, devido à retenção do produto da reação, H_2O , e esta retenção de H_2O envenena completamente o catalisador.

Os resultados por nós obtidos na oxidação de CO a CO_2 (figura 56), utilizando PTFE/ MnO_2 -CuO como catalisador, sem um tratamento prévio para eliminar água, estão bem correlacionados com o que foi exposto nos seis últimos parágrafos. Tomando-se como referência a temperatura de $112^\circ C$ (curvas A e B), o compósito não tratado termicamente a $150^\circ C$, mostrou ser aproximadamente sete vezes menos reativo (curva A) do que o tratado (curva B). Este mesmo compósito, tratado inicialmente a $150^\circ C$ mostrou ser mais reativo a $78^\circ C$ (curva C) do que o não tratado termicamente para eliminação de água (curva A).

O aprimoramento na obtenção de compósitos polímeros/óxidos metálicos ativos em oxidação de CO e a determinação das condições nas quais eles são ativos é um dos objetivos do nosso trabalho. Fizemos também uma avaliação cinética do sistema PTFE/ MnO_2 -CuO utilizando os dados da figura 57.

O número de Reynolds, calculado para um fluxo volumétrico de $20,0 \text{ ml.min}^{-1}$ com 10% de CO em ar (V/V) à pressão atmosférica de 713 mmHg e $T = 423 \text{ K}$, foi igual a 11, mostrando tratar-se de regime laminar; dessa forma, não temos variação de composição do reagente devido à turbulência.

Admitimos que os tubos de PTFE impregnados com óxidos se comportem como reatores do tipo "plug-flow" tubular ideal, isto é, não há mistura axial,

não há gradientes radiais de concentração ou de velocidade do fluido. A concentração do reagente é somente uma função da posição no reator.

De acordo com a literatura (117,176,177), nos reatores desse tipo, a velocidade de reação por unidade de volume do catalisador é dada por

$$r = \frac{-dF}{dV} \quad (1)$$

(F = fluxo molar de reagente; V = volume do catalisador)

Como os nossos dados (figura 57) mostram, temos taxas de conversão altas. Dessa forma estamos operando de modo integral, onde a velocidade varia com a posição axial no reator, portanto,

$$r = F_o \frac{dX}{dV} = C_o \frac{dX}{d\tau} \quad (2)$$

$$\tau = \frac{\pi r^2 L - W/\rho}{Q_o \frac{T_2}{T_1}} \quad (3)$$

(τ = tempo de contato; r = raio do reator; L = comprimento do reator; W = massa do catalisador; ρ = densidade do catalisador; Q_o = fluxo volumétrico total; T_2 = temperatura do reator; T_1 = temperatura de medida do fluxo; C = concentração molar do reagente; o = condições na entrada do reator).

Se não há mudanças de volume durante a reação, a equação 2 pode ser escrita como

$$r = C_o \frac{dX}{d\tau} = \frac{-dC}{d\tau} \quad (4)$$

Tomando-se a velocidade de reação r como uma função da concentração de CO e admitindo que a ordem da reação fosse n em relação ao monóxido de carbono, obtivemos uma ordem aparente de reação igual a 1,5. Este valor encontrado difere dos valores da literatura (178). O valor encontrado por nós está sujeito a várias restrições, considerando-se que as equações utilizadas são provavelmente muito simplificadas; além disso, não trabalhamos com um grande excesso de O_2 e admitimos "plugs" da dimensão do reator utilizado.

O efeito do aumento da velocidade espacial sobre a eficiência de oxidação do CO a CO_2 pelo compósito PTFE/ MnO_2 -CuO pode ser verificada a partir dos dados da figura 57, tratando cada tubo como um reator "plug flow". A figura 62 ilustra este efeito.

A performance do catalisador diminui com o aumento da velocidade es-

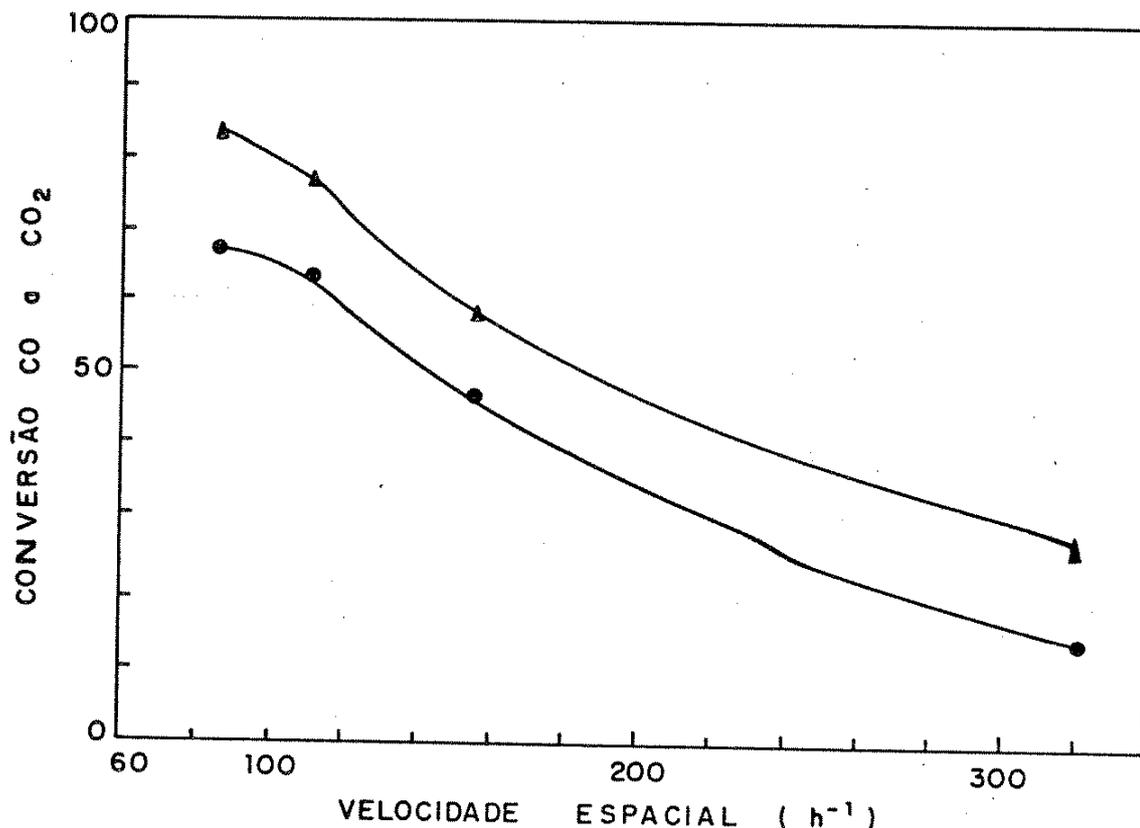


FIGURA 62. Conversão de CO a CO₂ em função da velocidade espacial. Catalisador: tubo de PTFE com 1,58 mg.cm⁻² de óxido depositado internamente, d_i = 2 mm. Fluxo volumétrico = 14,26 ml.min⁻¹ (7,7% de CO em ar). T = 117°C. Intervalo de coleta do gás após o início da passagem da mistura reacional: ▲ (10-20 min) e ● (33-43 min).

pacial. Este dado é concordante com dados da literatura (179,180) que mostram que a conversão de CO a CO₂ decresce com o aumento da velocidade espacial, nos catalisadores à base de óxidos metálicos.

A figura 58 mostra a taxa de conversão de CO a CO₂ em função do aumento de temperatura. Como pode ser verificado, o catalisador torna-se mais eficiente com o aumento de temperatura. Com as condições usadas neste experimento, provavelmente esta dependência positiva com a temperatura seja devido à decomposição de intermediários, tipo carbonatos. Segundo WINTER (181) o íon carbonato é prontamente dissociado quando a superfície é saturada com oxigênio, ou sob aumento de temperatura.

Em temperaturas mais altas (180°C), todo o monóxido de carbono injetado foi convertido em CO₂, sendo que uma redução à metade da massa de catalisador (comprimento do tubo) implicou em uma redução proporcional na taxa de

conversão.

Na temperatura de 117°C, quando utilizamos tubo com 84 cm de comprimento (1,58 mg.cm⁻² de óxido suportado internamente), a taxa de conversão foi de aproximadamente 20%. Uma redução do comprimento do tubo para 68 cm implicou numa redução da taxa de conversão para ≈ 12%. Esta diferença de comportamento com a redução do comprimento do tubo, é consistente com a dependência da atividade catalítica em relação à temperatura.

A energia de ativação aparente, calculada somente nos estágios iniciais da reação (10-20 e 33-43 minutos), foi constante, de aproximadamente 51 kJ.mol⁻¹ (figura 59), no intervalo de temperatura de 136-167°C, mostrando dessa forma que neste intervalo de temperatura não há uma desativação do catalisador.

A tabela 24 mostra a taxa de conversão de CO a CO₂ utilizando, para um mesmo fluxo total (ar + CO), duas concentrações diferentes de CO em ar. Para uma estimativa do aumento de temperatura no catalisador consideramos os seguintes dados:

- a) $\text{CO(g)} + 1/2 \text{O}_2\text{(g)} \rightarrow \text{CO}_2\text{(g)} \quad \Delta H = -283,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$;
- b) capacidade calorífica da mistura ar + CO (13,3%) = 29,7 J.mol⁻¹.K⁻¹;
do PTFE = 1,39 J.g⁻¹.K⁻¹ e do MnO₂CuO = 0,83 J.mol⁻¹.K⁻¹;
- c) condutividade térmica (κ) do PTFE = $0,253 + 4,86 \times 10^{-3} T(\text{W.M}^{-1}.\text{K}^{-1})$.

Tomando-se como base de cálculo a taxa de conversão de 76% para a razão ar:CO (V/V) de 86,7:13,3, a potência produzida pela oxidação do CO após um minuto de reação é de 13,01 J.min⁻¹.

A tabela 30 ilustra o aumento de temperatura ($\Delta\theta$) quando consideramos a dissipação da potência produzida: a) somente pelo gás efluente; b) pelo gás efluente e pelo compósito PTFE/MnO₂-CuO. Para o cálculo da potência dissipada termicamente utilizamos as expressões

$$\frac{Q}{t} = \kappa \frac{\Delta\theta}{l} \quad \text{e} \quad \frac{1}{s} = \frac{\ln \frac{D_1}{D_2}}{2\pi L}$$

onde Q/t = potência, κ = condutividade térmica do PTFE, $\Delta\theta$ = gradiente de temperatura e l , s , D_1 , D_2 e L são respectivamente espessura, área, diâmetro externo, diâmetro interno e comprimento do tubo de PTFE.

Como pode ser constatado pelos dados da tabela 30, a dissipação da potência produzida pela reação de oxidação é, na sua quase totalidade, efetuada termicamente, e implica em uma variação da temperatura tão pequena que pode ser omitida, para quaisquer finalidades práticas.

Um possível mecanismo (97) consistente com o que foi discutido para a reação de oxidação de CO a CO₂, utilizando como catalisador o PTFE/MnO₂-CuO é

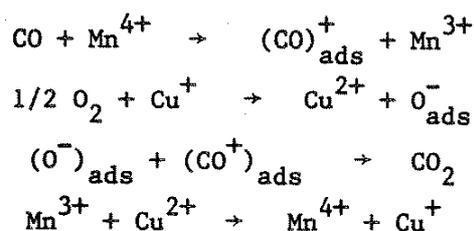


TABELA 30. Aumento de temperatura ($\Delta\theta$) produzido pela oxidação de CO. Catalisador: PTFE/MnO₂-CuO (L = 68 cm; d_{ext} = 3 mm; d_{int} = 2 mm e 1,58 mg.cm⁻² de óxido depositado internamente). T = 166°C.

Fluxo de ar + CO 10 ⁶ mol.min ⁻¹	Fluxo de CO 10 ⁶ mol.min ⁻¹	Conversão de CO a CO ₂ (%)	$\Delta\theta^a$ adiab. (K)	$\Delta\theta^b$ adiab. (K)	$\Delta\theta^c$ 10 ² (K)
455	60,5	76	958	8,4	6,5
457	33,8	82	577	5,0	3,9

^a Potência dissipada somente por aquecimento do gás efluente.

^b Potência dissipada por aquecimento do gás efluente e compósito.

^c Potência dissipada por aquecimento do gás efluente, do compósito, por perda de calor.

Compósitos PTFE/MnO₂ que foram utilizados para reação de troca iônica com solução de Co²⁺ não mostraram desempenho semelhante (tabela 28) aos de Cu²⁺, provavelmente porque a incorporação de Co²⁺ se dá com oxidação do mesmo a Co³⁺ (182), substituição de Mn⁴⁺ nos octaedros de [MnO₆] pelo Co³⁺ e também porque a quantidade incorporada é muito pequena.

A incorporação de Zn²⁺ ao compósito PTFE/MnO₂ se dá por troca iônica, como no caso do Cu²⁺, porém a incorporação de um óxido semiconductor tipo-n igual ao MnO₂ não aumenta o número de centros aceptores na superfície; portanto, a atividade catalítica não aumenta (tabela 26).

POSSELT e colaboradores (47) mostraram que íons de Ag⁺ são fixados sobre a superfície de δ -MnO₂ através de reação de troca com Mn²⁺ ou K⁺ adsorvidos ou estruturais. KOZAWA e KORDESCH (114) mostram que o catalisador Mn-Ag preparado por adição de solução de AgNO₃ a MnO₂ tem uma atividade, como adsorvedor de H₂, igual ao preparado pela mistura de Ag₂O ou AgO com MnO₂. Segundo KATZ (76), quando misturas de CO-ar são submetidas a este catalisador, observa-se período de indução de 15 a 30 minutos durante o qual a eficiência da oxidação aumenta de 80 para 100%.

Pelo que foi exposto, supomos que o compósito PTFE/MnO₂ dopado por

adsorção com íons prata, na reação de oxidação de CO a CO₂, primeiramente adsove oxigênio, muito mais rapidamente do que este é removido pelo CO. Esta acumulação de oxigênio causa um decréscimo na velocidade com a qual posterior oxigênio é adsorvido e um aumento na velocidade de remoção do oxigênio já adsorvido, pelo monóxido de carbono.

Dessa forma, o compósito passa por um período inicial de ativação, após o qual sua atividade atinge um estado estacionário com remoção completa do monóxido de carbono injetado através da mistura gasosa de ar + CO, como é mostrado na tabela 27.

V. ÓXIDOS DE MANGANÊS E COBRE DEPOSITADOS SOBRE LÃ DE VIDRO

1. INTRODUÇÃO

Reações químicas ocorrem permanentemente, na atmosfera. Uma grande variedade de sólidos, gases e líquidos provenientes de fontes naturais ou industriais pode ser absorvida pela atmosfera reagindo entre si ou com outras substâncias já presentes na própria atmosfera.

A poluição do ar é demonstrada dramaticamente pelo "smog" fotoquímico. O "smog" fotoquímico decorre da interação entre óxidos de nitrogênio, hidrocarbonetos e luz solar para formar produtos de oxidação que causam irritações respiratórias e aos olhos, e danos às plantas.

Vários estudos foram feitos sobre poluentes individuais, tais como CO (83-86), SO₂ (183), hidrocarbonetos aromáticos (184) e óxidos de nitrogênio (185). Desde que os automóveis emitem essas substâncias juntamente com hidrocarbonetos saturados, eles contribuem diretamente para a formação do "smog" fotoquímico e para outras formas de poluição do ar.

A única fonte artificial significativa de monóxido de carbono é a combustão incompleta, estimando-se que o tráfego rodoviário contribua com mais de 80% do total.

Além dos gases e vapores já referidos, emissões de veículos contêm material particulado. A presença de íons metálicos no material particulado lhe confere propriedades catalíticas de oxidação do dióxido a trióxido de enxofre, que forma pequenas gotas de ácido sulfúrico no ar úmido.

A condição mais econômica e a que propicia uma combustão mais eficiente em veículos automotores, em geral, é uma relação combustível/ar da ordem de 1/15. Na prática, utilizam-se misturas mais ricas em combustível, que conduzem a maiores emissões de produtos de combustão incompleta: monóxido de carbono, hidrocarbonetos não queimados, aldeídos, cetonas e outros compostos orgânicos. Entretanto, a emissão de óxidos de nitrogênio tende a ser máxima no ponto estequiométrico da relação ar/combustível, correspondendo à máxima temperatura na zona de combustão, sendo este um fator que causa consideráveis dificuldades nas tentativas de se impor o controle de emissões provenientes de veículos. A figura 63 mostra a relação entre emissões e razão ar/combustível (gasolina).

Sem um controle desta poluição os níveis poderiam chegar a ser tais que, por seu teor no ar, o monóxido de carbono seria um veneno permanente.

Os problemas de poluição do ar devem ser considerados como uma série complexa de efeitos inter-relacionados. A concentração nominal de CO considerada como "poluição" é de 1-30 ppm, sendo o nível de base aceitável de 0,15 ppm

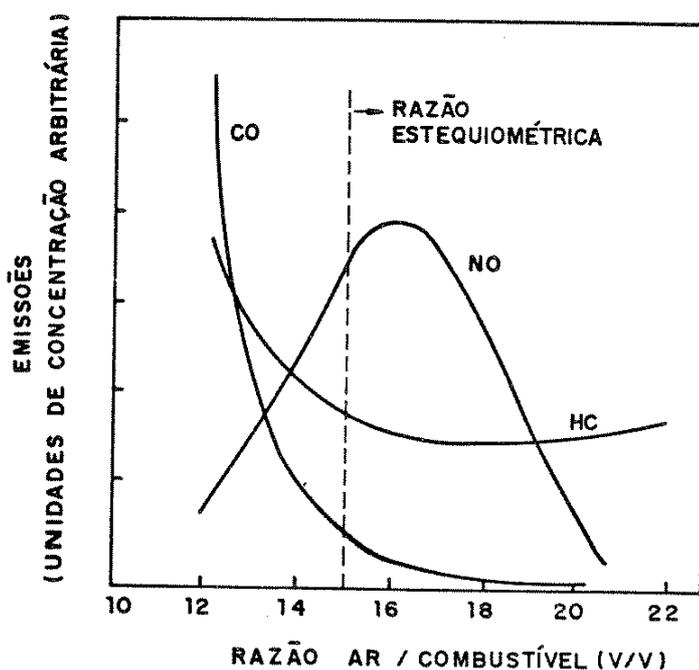


FIGURA 63. Emissões de hidrocarbonetos (HC), monóxido de carbono (CO) e monóxido de nitrogênio (NO) em função da proporção da mistura (ref. 186).

(187), levando-se em conta que o controle deve ser ajustado ao menor valor das seguintes alternativas: i) identificar e avaliar a capacidade dos sorvedouros naturais, de modo que as emissões sejam visualizadas sob o aspecto dinâmico; ii) os níveis de exposição permitidos devem ser propostos em bases toxicológicas (187).

O primeiro grande esforço para empregar conversores no controle das emissões de automóveis começou na década de 50. Para um sistema catalítico total é necessário ter dois conversores ou um conversor contendo um leito duplo de catalisador. O primeiro leito de catalisador deverá catalisar a redução de óxidos de nitrogênio a N_2 , enquanto o segundo deverá oxidar CO e hidrocarbonetos não queimados a CO_2 e H_2O .

Todavia, os catalisadores não são muito eficientes, quando o fluxo de gás, a temperatura e a composição da mistura variam rapidamente. Um outro fator que torna difícil o uso de conversores catalíticos é o rápido envenenamento dos catalisadores por compostos de chumbo.

O material particulado emitido pelos escapamentos pode ser removido com o uso de filtros, adaptados no sistema de exaustão. Foi obtido considerável sucesso na remoção de material particulado contendo chumbo usando filtro de aço inoxidável aluminizado ou de lã de vidro (187).

1.1. Vidros de silicatos

As composições químicas de vários vidros de silicatos diferem amplamente, como é mostrado nas referências 188 e 189, dependendo do seu uso. ADAM (190) relata que os dois tipos de vidros mais comuns são os de borossilicatos e sódiossilicatos. A composição química dos borossilicatos e sódiossilicatos é dada na tabela 31.

TABELA 31. Composição química de vidros borossilicado e sódiossilicato.

tipo de vidro	Composição química (% em massa)					
	SiO_2	B_2O_3	Al_2O_3	Na_2O	CaO	MgO
Borossilicato	81	13	2	4	-	-
Sódiossilicato	73	-	1	17	5	4

A estrutura dos vidros é representada na figura 64. A composição da superfície dos vidros difere, usualmente, da do seu interior ("bulk"). Esta superfície pode ser coberta com vários radicais e monocamadas de material molecular como sugerido na figura 65, sendo hidroxilas, moléculas de água e orgânicas as mais comumente encontradas.

A superfície dos vidros pode ser porosa como resultado de lixiviação; isto pode resultar também em microfissuras. Vidros de sílica pura podem adsorver íons, fracamente; estes íons podem ser adsorvidos mais fortemente em vidros de borossilicato.

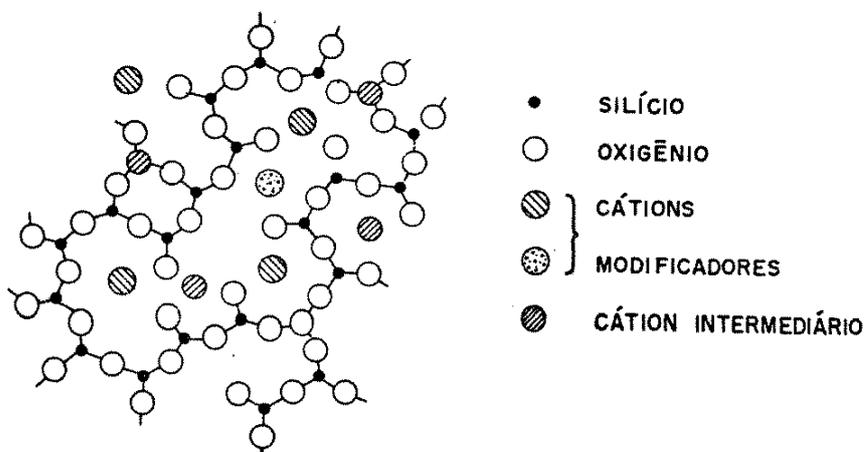


FIGURA 64. Representação em duas dimensões do arranjo atômico em vidros (ref. 190).

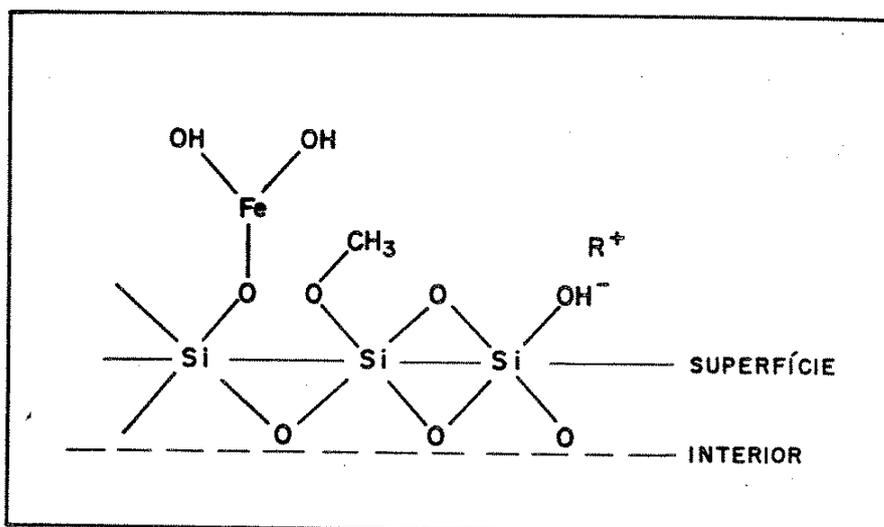


FIGURA 65. Representação esquemática da superfície de vidros (ref. 190).

No capítulo IV.1.B. mostramos os resultados obtidos, usando-se MnO_2 e MnO_2-CuO suportados em polímeros, como catalisadores da conversão de CO a CO_2 .

Pelo seu potencial como filtro para remoção de material particulado, bem como por ser um componente usual dos silenciadores de automóveis onde têm a função de suprimir sons, utilizamos lã de vidro impregnada com óxidos de manganês e cobre como catalisador para a conversão de CO a CO_2 , em gases eliminados pelo escapamento de automóveis que usam álcool ou gasolina como combustível.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Materiais

- Lã de vidro, produto comercial, utilizada como isolante térmico em refrigeradores.

- Monóxido de carbono foi adquirido da Oxigênio do Brasil com pureza de 99,5%.

Os demais reagentes utilizados foram de grau analítico.

- Reator de aço inox manufaturado pela PEMEM Indústria Metalúrgica Ltda., Campinas, SP.

- Motor de VW Brasília à gasolina, modelo 1976 e motor de Belina II à álcool modelo 1983, ambos instalados nos respectivos veículos.

2.2. Metodologia

2.2.1. Obtenção dos compósitos lâ de vidro/óxidos

A obtenção dos óxidos suportados em amostras de lâ de vidro foi efetuada de acordo com o seguinte procedimento:

a) A solução ácida (HNO_3) de KMnO_4 é colocada em um bequer. A lâ de vidro é imersa nesta solução à temperatura constante e durante o tempo desejado, com agitação constante a intervalos regulares de tempo. Quando indicado, as soluções contêm também $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. A lâ de vidro é mantida imersa na solução vedando-se a parte superior do bequer e deixando-se um respiro. O esquema é basicamente o mesmo da figura 21;

b) Após o tempo desejado de impregnação, o material é lavado com água destilada até a remoção das partículas de óxidos pouco aderentes;

c) Após a lavagem a lâ de vidro revestida com óxido(s) é seca, inicialmente por centrifugação, depois em estufa a 160°C por 90 minutos.

2.2.2. Análise do material obtido

a) A caracterização do material obtido foi efetuada por espectrometria de ressonância paramagnética (RPE), por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por determinação de área superficial específica utilizando o aparelho CG-2000 do Instituto de Química da UNICAMP, segundo o método BET (191).

2.2.3. Atividade catalítica

A - A atividade catalítica dos compósitos foi determinada na reação de oxidação de CO a CO_2 , em misturas sintéticas ar + CO. O procedimento básico está descrito no capítulo II.2.3.B.

B.1. O compósito lâ de vidro/ MnO_2 -CuO foi utilizado como catalisador para conversão de CO a CO_2 , em gases eliminados pelo escapamento de automóvel que usa álcool ou gasolina como combustível. O catalisador é colocado em um reator de aço inox, com diâmetro interno de 3,0 cm e 24 cm de comprimento. O reator foi envolvido em uma manta aquecedora e acoplado externamente ao cano de escapamento do veículo. O arranjo experimental está representado na figura 66.

Nestes ensaios, apenas uma parte dos gases provenientes do escapamento passa pelo reator, o restante é lançado na atmosfera. Um condensador foi colocado para eliminar excesso de vapores de água. O condensador consiste de um recipiente de vidro imerso em um recipiente térmico com gelo. O condensador foi

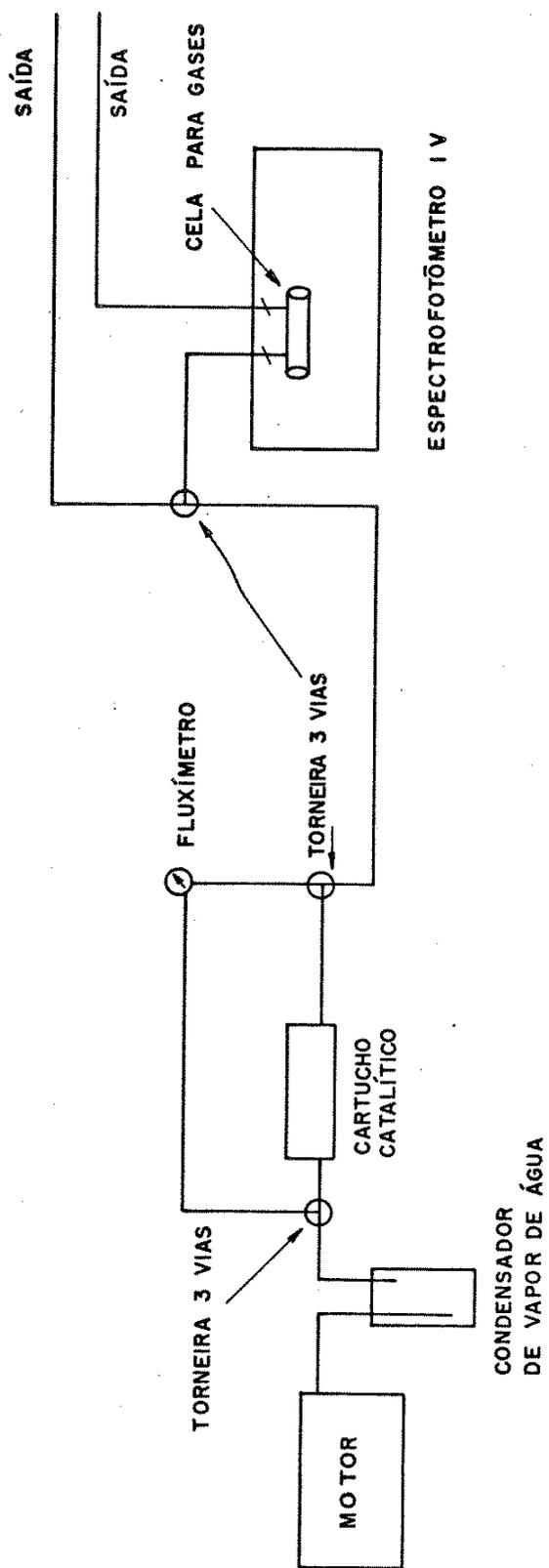


FIGURA 66. Esquema experimental utilizado para determinação da atividade catalítica do composto lã de vidro/ MnO_2 -CuO na oxidação de CO a CO_2 .

colocado tanto antes quanto depois do reator.

O sistema contém três torneiras de três vias que permitem o controle do fluxo antes e depois do reator e também permitem recolher o gás na cela para análise no infravermelho (capítulo II.2.3.B).

B.2. Foram realizados experimentos com um cartucho catalítico montado diretamente no automóvel com motor à gasolina. O cartucho foi instalado diretamente na saída de um dos cilindros, deixando-se a saída dos outros três cilindros inalterada. A figura 67 mostra o arranjo experimental utilizado.

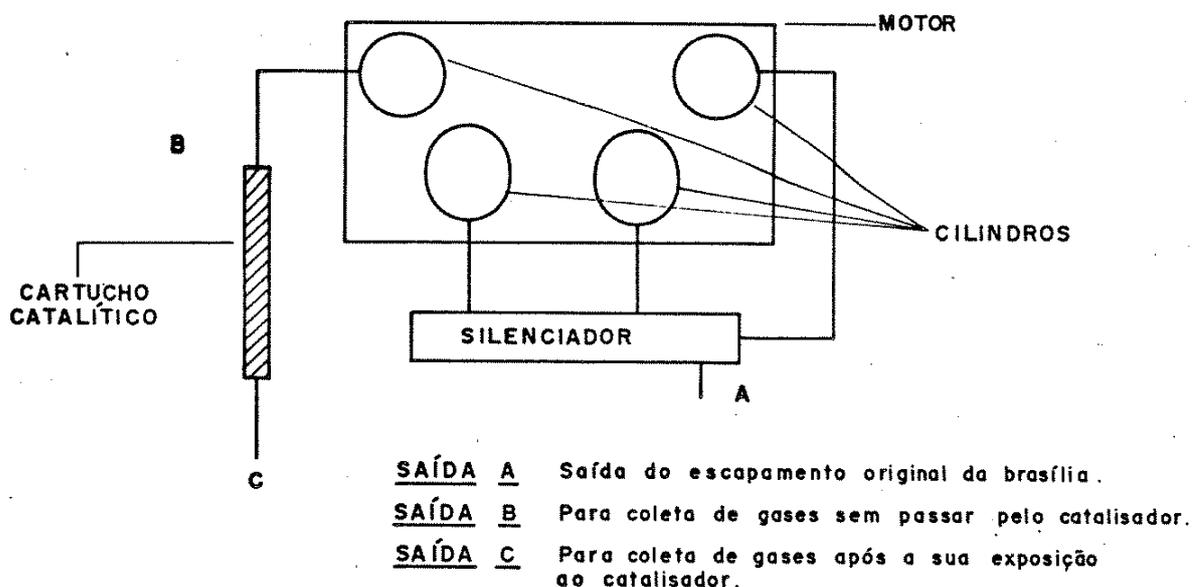


FIGURA 67. Esquema experimental utilizado para determinação da atividade catalítica do compósito lã de vidro/ MnO_2 - CuO . O cartucho catalítico foi montado diretamente na saída de um dos cilindros.

Os gases, após passarem pelo catalisador, são coletados para análise na saída C. A saída B permite a coleta de gases emitidos pelo mesmo cilindro sem passarem pelo catalisador. A análise dos gases foi feita por espectroscopia IV conforme descrito no capítulo II.2.3.B.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Obtenção dos compósitos lã de vidro/ MnO_2 e lã de vidro/ MnO_2 - CuO

Amostras de lã de vidro imersas em solução ácida (HNO_3) de permanga-

nato de potássio, tornam-se recobertas com depósitos escuros de óxidos.

Como já mencionamos no capítulo III.1.A. os óxidos depositados são óxidos de manganês hidratados; a quantidade de óxidos depositados depende da concentração dos reagentes e do tempo de oxidação utilizado.

A adição de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ à solução oxidante de $\text{KMnO}_4/\text{HNO}_3$ causa um decréscimo na quantidade de óxido depositado. Os depósitos de óxidos apresentam-se com uma coloração marrom não uniforme.

Mantendo-se a temperatura de oxidação em 80°C e uma relação de 70 g de lã de vidro para 600 ml de solução oxidante de $\text{KMnO}_4/\text{HNO}_3$ ou $\text{KMnO}_4/\text{HNO}_3/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, a quantidade de óxido incorporado na lã de vidro é dada na tabela 32.

TABELA 32. Impregnação de MnO_2 e $\text{MnO}_2\text{-CuO}$, em lã de vidro, a 80°C .

Solução oxidante	Tempo de imersão (h)	Massa de óxido(s) por 100 g de lã de vidro revestida ^a (%)
KMnO_4 0,2 M + HNO_3 0,2 M	7	$6,8 \pm 0,6$
	11	$10,0 \pm 0,5$
KMnO_4 0,2 M + HNO_3 0,2 M + $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 1,0 M	7	$3,2 \pm 0,3$
KMnO_4 0,2 M + HNO_3 0,2 M + $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 0,5 M	15	$4,3 \pm 0,4$

^a Média de três determinações

Soluções de KMnO_4 são instáveis devido à redução do MnO_4^- , com formação de dióxido de manganês (147,192), como já foi discutido no capítulo III.2.A. Um depósito de dióxido de manganês é obtido quando lã de vidro é imersa em soluções ácidas de KMnO_4 .

A superfície de um vidro, mesmo limpa, pode conter vários radicais e moléculas (190,193), sendo possível a reação de ânions com esta superfície. Portanto, a superfície de lã de vidro pode atuar como agente redutor do MnO_4^- , gerando MnO_2 em íntimo contato com a superfície, permitindo a ação de forças de van der Waals. Esta é portanto uma das causas envolvidas na adesão óxido-lã de vidro. Além disso, a superfície do vidro pode apresentar fissuras (190,193) que são permeadas pela solução de KMnO_4 , gerando portanto MnO_2 ocluído pelo vidro com forte retenção de origem mecânica. Este MnO_2 formado pode atuar como catalisador da redução do MnO_4^- , originando um aumento do depósito de óxido com au-

mento do tempo de imersão, como pode ser constatado pelos dados da tabela 32.

O efeito da adição de íons Cu^{2+} à solução ácida de KMnO_4 já foi discutido no capítulo III.2.A.

3.2. Caracterização dos compósitos

Foram obtidas micrografias de varredura eletrônica do compósito lã de vidro/ MnO_2 preparado a partir de solução ácida (HNO_3) de permanganato de potássio. O compósito foi seco, inicialmente por centrifugação e depois a 160°C por 90 minutos.

Estas micrografias estão apresentadas na figura 68 a-d.

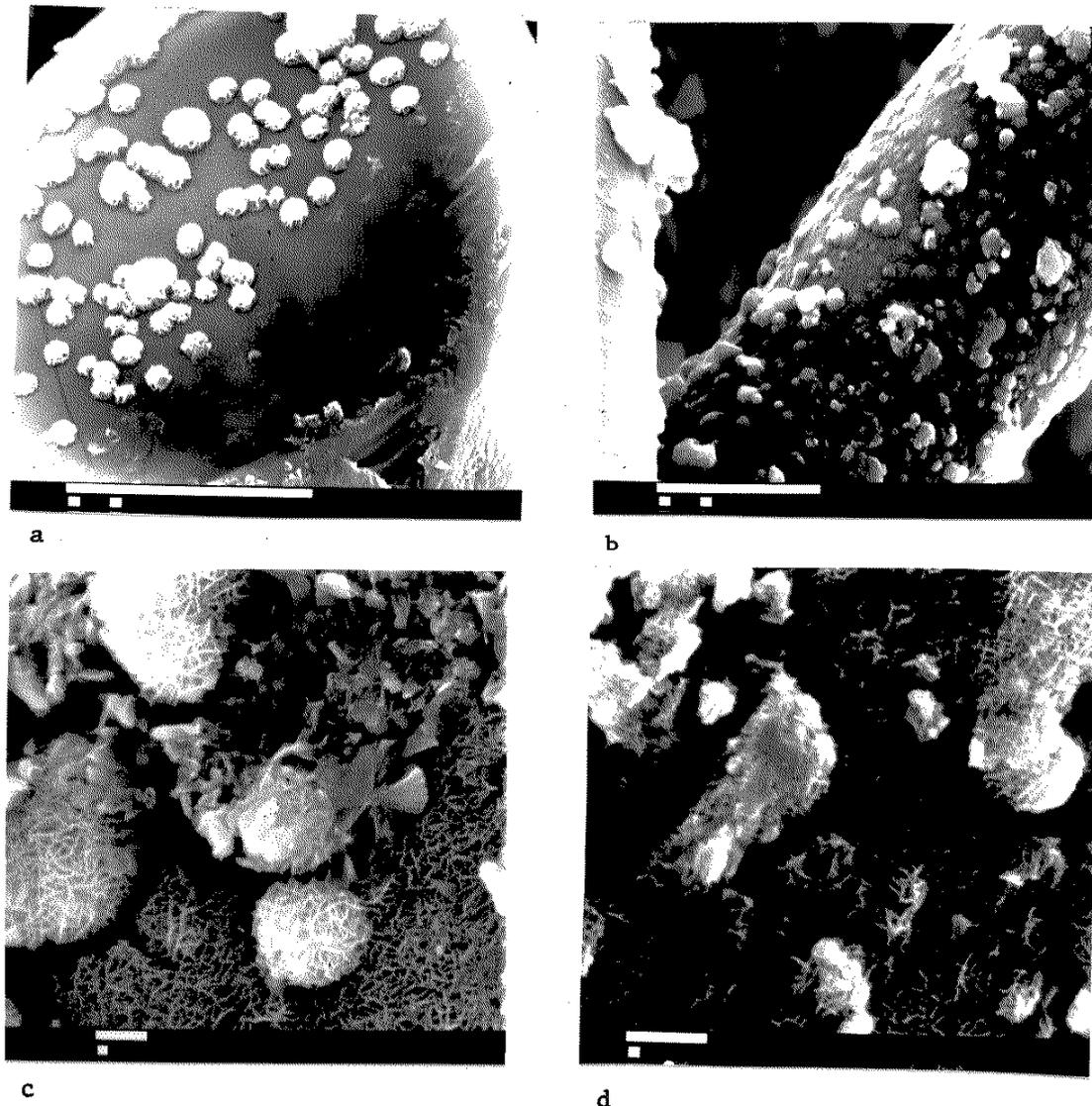


FIGURA 68. Micrografia de varredura eletrônica do compósito lã de vidro/ MnO_2 preparado por imersão da lã de vidro em KMnO_4 0,2 M/ HNO_3 0,2 M por 11 horas, $T = 80^\circ\text{C}$. Metalização a ouro, ângulo 0° . a) aumento de 3000 vezes; b) aumento de 4500 vezes; c) aumento de 10000 vezes; d) aumento de 15000 vezes. As barras no pé das figuras correspondem a: $10\mu\text{m}$ em a e b e a $1\mu\text{m}$ em c e d.

Foram obtidos espectros de RPE dos compósitos lâ de vidro e lâ de vidro/ MnO_2 -CuO.

Os espectros de RPE de todas as amostras, com ou sem cobre incorporado, apresentaram apenas uma linha larga (Figura 69).

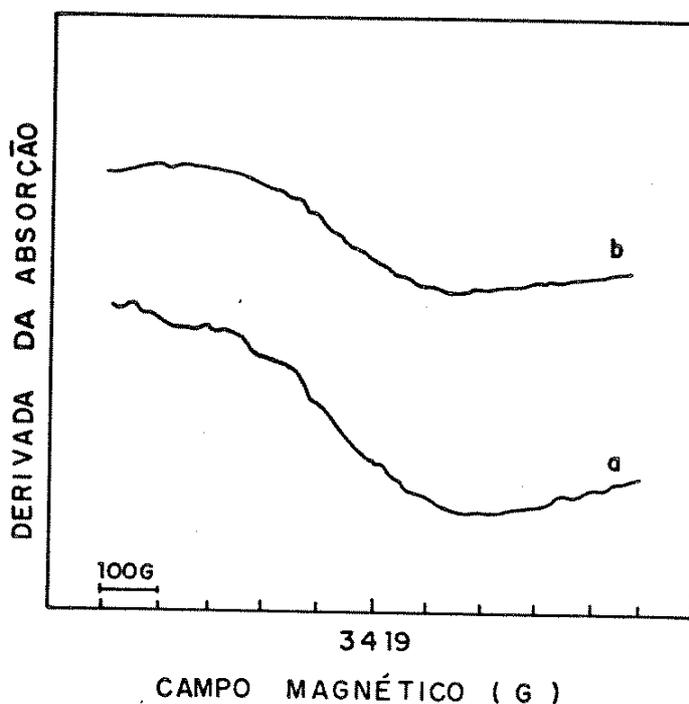


FIGURA 69. a) Espectro de RPE de MnO_2 suportado em lâ de vidro, preparado por imersão da lâ de vidro em KMnO_4 0,2 M/ HNO_3 0,2 M por 11 horas a $T = 80^\circ\text{C}$; b) espectro de RPE de MnO_2 -CuO suportado em lâ de vidro, preparado por imersão da lâ de vidro em KMnO_4 0,2 M/ HNO_3 0,2 M/ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 0,5 M por 15 horas a $T = 80^\circ\text{C}$.

O fato realmente interessante é a ausência da estrutura hiperfina de 6 linhas, característica de Mn^{2+} em ambientes magneticamente diluídos, em amostras com cobre incorporado. Isto difere dos espectros de RPE de compósitos PTFE/ MnO_2 -CuO e PEBD/ MnO_2 -CuO onde a estrutura de 6 linhas é detectada.

A área superficial do compósito lâ de vidro/ MnO_2 , com $10,0 \pm 0,5$ g de óxidos por 100 g de lâ de vidro revestida, medida pelo método BET é $1,38 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

As micrografias das figuras 68 a,c revelam que o óxido depositado sobre a lâ de vidro apresenta-se bastante irregular e é poroso. A discussão destas características já foi abordada no capítulo III.2.C. A diferença fundamental entre os óxidos depositados em PTFE e em lâ de vidro é que estes não apresentam rachaduras, como pode ser constatado pela micrografia da figura 68-a.

O não desenvolvimento destas rachaduras se deve provavelmente a um efeito do suporte sobre o óxido depositado, bem como, à pequena diferença de propriedades mecânicas e térmicas entre ambos.

É possível que o suporte estabilize uma das formas de MnO_2 mais densas, o que levaria a uma área superficial baixa, com íon Mn^{2+} fortemente acoplado a outras espécies paramagnéticas, tais como Mn^{2+} ou Mn^{3+} .

O efeito da dopagem com íons Cu^{2+} não é suficiente para gerar estruturas mais dispersas, permitindo um alargamento das linhas de ressonância paramagnética do Mn^{2+} , a tal ponto da estrutura hiperfina (6 linhas) no Mn^{2+} se desenvolver (128).

3.3. Atividade catalítica dos compósitos lâ de vidro/óxidos metálicos

3.3.A.1. Compósitos lâ de vidro/ MnO_2 -CuO

Um tubo de vidro cilíndrico de 3 cm de diâmetro interno e 14 cm de comprimento, foi preenchido com 13,6 g de lâ de vidro/ MnO_2 -CuO contendo um teor médio de 3,2% (massa de óxidos por 100 g de lâ de vidro revestida), preparada de acordo com a descrição feita na Metodologia (capítulo V.2.2.1). Este mesmo tubo de vidro foi preenchido com 6,78 g do catalisador utilizando-se 7 cm de comprimento.

Os resultados obtidos com este catalisador são apresentados na tabela 33.A-B.

Na temperatura de 150°C quando efetuamos o experimento em uma razão $\text{WF}_{\text{CO}}^{-1}$ de $15,1 \times 10^3 \text{ g.min.mol}^{-1}$ não foi detectada desativação do catalisador durante o tempo de ensaio utilizado. Provavelmente há nestas condições excesso de catalisador, pois para a mesma temperatura, com razões menores de $\text{WF}_{\text{CO}}^{-1}$ o compósito mostrou uma pequena perda de atividade, atingindo um estado estacionário em torno de 60% de conversão de CO a CO_2 .

O comportamento do catalisador lâ de vidro/ MnO_2 -CuO, com 4,3 g de óxidos por 100 g de lâ de vidro revestido, foi analisado em diferentes temperaturas. A tabela 34 mostra as taxas de conversão obtidas com a variação da temperatura do ensaio.

Os resultados apresentados na tabela 34 mostram a dependência positiva da taxa de conversão com a temperatura.

O reator foi mantido a 122°C por 16 horas, sem passagem de fluxo gasoso pela amostra, em seguida foi realizado um novo experimento a 122°C . As duas últimas linhas da tabela 34 nos mostram a reprodutibilidade das taxas de conversão.

TABELA 33. Atividade catalítica do compósito lâ de vidro/MnO₂-CuO. Teor de óxidos = 3,2%; W = massa de óxido; F_{CO} = fluxo de CO.

Temperatura (°C)	Fluxo de ar+CO (ml.min ⁻¹)	Razão ar:CO (V/V)	10 ⁻³ WF _{CO} ⁻¹ g.min.mol ⁻¹	Tempo de condicionamento da amostra ^a	Conversão de CO a CO ₂ (%) (tempo de ensaio min ^b)
<u>A - Massa de catalisador = 13,6 g</u>					
150	10,96 ± 0,05	93,7 : 6,3	15,1	4 h	100; 100; 100 (30) (55) (85)
150	21,78 ± 0,05	92,5 : 7,5	6,0	4 h	100; 93 (55) (85)
<u>B - Massa de catalisador = 6,78 g</u>					
150	21,83 ± 0,05	92,2 : 7,8	3,0	2 h 30 min	66; 68; 66 (30) (60) (120) 62; 61; 60 (1080)(1470)(1500)
137	21,82 ± 0,05	91,8 : 8,2	2,9	3 h 20 min	35; 30; 24 (30) (60) (245)
121	21,82 ± 0,05	92 : 8	3,2	4 h	24; 24; 24 (45) (75) (105)

^a O condicionamento é feito mantendo-se fluxo de ar sobre a amostra à temperatura do ensaio.

^b Tempo decorrido desde o início da vazão da mistura ar + CO pelo reator, à temperatura dada.

TABELA 34. Conversão de CO a CO₂ em diferentes temperaturas. Massa de lâ de vidro/MnO₂-CuO = 5,0 g; teor de óxidos = 4,3%; reator = tubo de vidro com 7,0 cm de comprimento e diâmetro interno de 3,0 cm. Amostra condicionada por 1 hora com fluxo de ar de 20,0 ml.min⁻¹ à temperatura do ensaio.

Temperatura (± 1°C)	Fluxo de ar + CO (ml.min ⁻¹)	Razão ar:CO (V/V)	Conversão de CO a CO ₂ (%) (tempo de ensaio, min ^a)
140	21,82 ± 0,05	92 : 8	66; 61; 60 (60) (90) (120)
160	21,74 ± 0,05	93 : 7	80; 79; 78 (60) (90) (120)
122 ^b	21,74 ± 0,05	93 : 7	41; 37; 34 (60) (90) (120)
122 ^c	21,74 ± 0,05	93 : 7	38; 35; 35 (60) (90) (120)

^a Tempo decorrido desde o início da vazão da mistura ar + CO pelo reator, à temperatura dada.

^b Após o final deste experimento o reator foi mantido a 122°C por 16 horas sem passagem de fluxo gasoso pela amostra.

^c Experimento com a amostra que foi mantida, na ausência de fluxo gasoso, por 16 horas a 122°C.

Os resultados apresentados nas tabelas 33 A-B e 34 são similares aos reportados por nós no capítulo IV.1.B. e aos da literatura (178,180); taxa de conversão a uma dada temperatura decresce com o aumento da velocidade espacial; para uma mesma velocidade espacial, a conversão diminui com o decréscimo na temperatura. Além disso, um aumento de eficiência é obtido com o aumento de temperatura.

Como já destacamos no capítulo IV.2.B. a atividade catalítica de MnO₂ na oxidação de CO é aumentada se o mesmo for dopado com íons de Cu²⁺. Efetuamos, para comparação, experimentos com lâ de vidro impregnada com MnO₂, em ausência de Cu²⁺.

3.3.A.2. Compósitos lâ de vidro/MnO₂

Medidas de atividade catalítica de MnO₂ suportado em lâ de vidro, na oxidação de CO a CO₂, foram efetuadas em temperaturas mais elevadas (200°C até -500°C), utilizando-se um reator tubular de aço inox (figura 70).

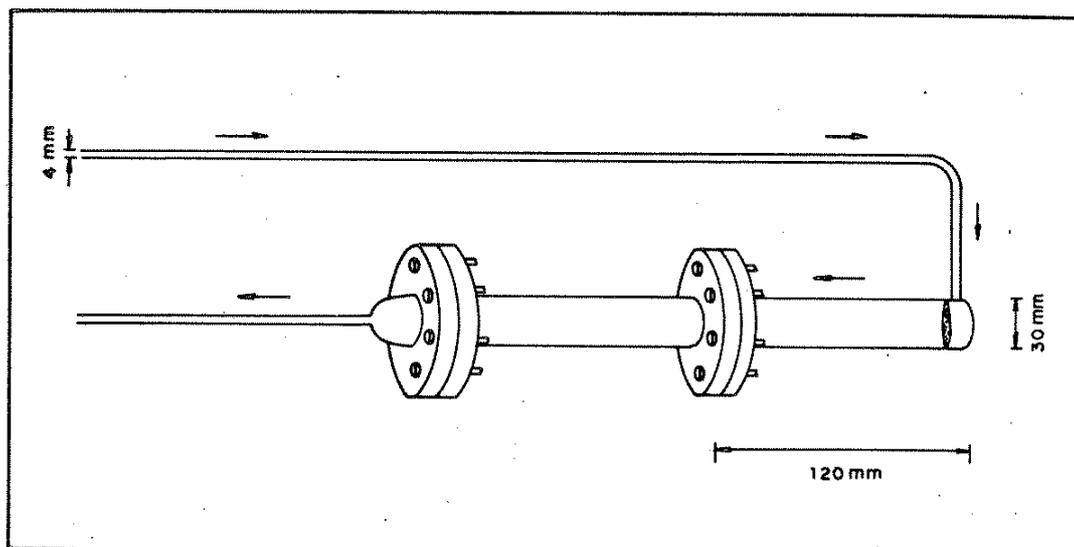


FIGURA 70. Reator de aço inox utilizado nos experimentos com os catalisadores lã de vidro/óxidos metálicos.

No reator tubular de aço inox com 3 cm de diâmetro interno e 12 cm de comprimento foram empacotados 5,6 g de lã de vidro/ MnO_2 com 6,8% de óxido depositado. O volume ocupado pelo catalisador foi de $49,5 \text{ cm}^3$ (altura 7,0 cm) com um volume livre de $37,2 \text{ cm}^3$ [densidade da lã de vidro = $2,2 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (194)].

Os resultados obtidos com o catalisador acima descrito, na oxidação de CO a CO_2 , em função das variáveis: razão ar:CO; fluxo de ar + CO e temperatura estão na tabela 35 A-C.

Na tabela 35-A são apresentados os resultados de taxa de conversão de CO a CO_2 , mantendo-se constante a temperatura, a razão ar:CO e variando-se o fluxo de ar + CO.

Na temperatura de 258°C a taxa de conversão de CO a CO_2 obtida para o fluxo de $72,5 \times 10^{-2} \text{ ml}\cdot\text{s}^{-1}$ (8% de CO em ar) foi de 61%. Uma diminuição desta taxa para 21% é obtida quando aumentamos o fluxo para $218,5 \times 10^{-2} \text{ ml}\cdot\text{s}^{-1}$. Para uma mesma razão ar:CO a conversão diminui com o decréscimo do tempo de contato.

Na tabela 35-B podemos verificar que a taxa de conversão diminui com o aumento de CO na corrente gasosa, mantendo-se constantes as demais variáveis.

Na tabela 35-C podemos verificar que a taxa de conversão é aumentada para 57% quando efetuamos o experimento a 282°C . Em experimento subsequente a 258°C , a taxa de conversão foi de 44%. Diminuindo-se o fluxo de ar + CO, uma taxa de conversão de 56% é obtida.

Comparando-se a última linha da tabela 35-C com a primeira linha da tabela 35-A verificamos que, quando utilizamos um fluxo de ar + CO de

TABELA 35. Atividade catalítica do compósito lã de vidro/MnO₂ na oxidação de CO a CO₂. Massa de catalisador: 5,6 g com 6,8 % de óxido depositado. Pré-tratamento: passagem de ar sobre a amostra, à temperatura do ensaio, durante 3 horas.

Temperatura (°C)	Fluxo de ar (10 ² ml.s ⁻¹)	Fluxo de ar+CO (10 ² ml.s ⁻¹)	Razão ar:CO (V/V)	Tempo de contato (τ)(s ⁻¹)	Conversão de CO a CO ₂ (%) (regime estacionário)
<u>A</u>					
258	66,7 ± 0,2	72,5 ± 0,2	92 : 8	29,0	61
258	133,4 ±	145,0 ±	92 : 8	14,5	31
258	166,7 ±	181,3 ±	92 : 8	11,6	25
258	201,0 ±	218,5 ±	92 : 8	9,6	21

<u>B</u>					
258	66,7 ± 0,2	72,5 ± 0,2	92 : 8	29,0	60
258	63,8 ± 0,2	72,5 ± 0,2	88 : 12	29,0	54
258	60,9 ± 0,2	72,5 ± 0,2	84 : 16	29,0	53

<u>C</u>					
208	66,7 ± 0,2	72,5 ± 0,2	92 : 8	53,4	10
258	66,7 ± 0,2	72,5 ± 0,2	92 : 8	29,0	34
282	66,7 ± 0,2	72,5 ± 0,2	92 : 8	27,8	57
258	66,7 ± 0,2	72,5 ± 0,2	92 : 8	29,0	44
258	33,4 ± 0,2	36,3 ± 0,2	92 : 8	58,0	56

36,3 x 10⁻² ml.s⁻¹ (tabela 35-C) convertemos 56% do total de CO da mistura gasosa. Este valor de 56% é próximo ao valor inicial (61%); para isso necessitamos duplicar o tempo de contato da mistura gasosa (ar + CO) com o catalisador. Isto significa que quando o catalisador apresenta uma taxa de conversão de CO a CO₂ baixa (10% a 208°C) ele pode estar inativado. Nesse caso pode-se conseguir reativação por aquecimento a temperaturas superiores à que se quer utilizar no experimento.

Os valores de taxa de conversão e do tempo de contato extraídos da tabela 35-A foram normalizados em relação à taxa de conversão de 61% e tempo de contato de 29,0 s⁻¹, respectivamente. A razão entre τ_N (tempo de contato normalizado) e TC_N (taxa de conversão normalizada) para cada fluxo volumétrico de ar + CO é apresentada na tabela 36.

TABELA 36. Razão TC_N/τ_N para o catalisador lã de vidro/ MnO_2 . Dados extraídos da tabela 35-A.

Fluxo de ar + CO (10^2ml.s^{-1})	Razão ar : CO (V/V)	τ_N	TC_N	TC_N/τ_N
72,5 ± 0,2	92 : 8	1,00	1,00	1,00
145,0 ± 0,2	92 : 8	0,50	0,51	1,02
181,3 ± 0,2	92 : 8	0,40	0,41	1,03
218,5 ± 0,2	92 : 8	0,33	0,34	1,03

Os dados da tabela 36 mostram que a relação TC_N e τ_N é praticamente constante, significando que não existe desativação do catalisador por bloqueio de centros ativos, à temperatura de 258°C.

Investigamos também a atividade catalítica, na oxidação de CO a CO_2 , do composto lã de vidro/ MnO_2 com um depósito maior de MnO_2 (10%) sobre a lã de vidro. Utilizamos 5,6 g de lã de vidro com teor de óxido de 10,0%, empacotada no reator tubular de aço inox (figura 70) de 3 cm de diâmetro com 12 cm de comprimento. O volume do leito (fixo) de catalisador foi de 49,5 cm^3 , com 7 cm de altura. O volume livre calculado, considerando-se a densidade da lã de vidro igual a 2,2 g.cm^{-3} (194), foi de 37,2 cm^3 . O desempenho do catalisador foi avaliado quanto às variáveis: i) fluxo total da mistura; ii) razão ar:CO e iii) temperatura.

Os resultados obtidos estão apresentados nas tabelas 37 A-D.

Uma análise da tabela 37-A mostra que mantendo-se constante a temperatura e a razão ar:CO a taxa de conversão diminuiu em cerca de 13%, quando aumentamos de $36,3 \times 10^{-2} \text{ml.s}^{-1}$ para $218,5 \times 10^{-2} \text{ml.s}^{-1}$ o fluxo total da mistura reagente.

Na tabela 37-B podemos verificar que, mantendo-se constantes a temperatura e o fluxo de ar + CO (portanto o tempo de contato é o mesmo), a taxa de conversão praticamente não variou.

Fixando-se o fluxo total de ar + CO e a razão ar:CO (84:16) observamos um aumento na taxa de conversão que atinge 100% a 342°C, como é mostrado na tabela 37-C.

Na tabela 37-D mostramos, como dado complementar, que na temperatura de 469°C a oxidação de CO a CO_2 é completa. Na temperatura de 158°C a taxa de conversão foi muito pequena (10%), provavelmente devido à baixa atividade do catalisador nesta temperatura.

O catalisador descrito na tabela 37 e utilizado a 479°C apresentou, durante um ensaio de 15 horas, uma atividade catalítica na oxidação de CO a CO_2 de

TABELA 37. Atividade catalítica do compósito lâ de vidro/MnO₂ na oxidação de CO a CO₂. Massa de catalisador: 5,6 g com 10,0% de óxido depositado. Reator: tubo de aço inox com 3 cm de diâmetro interno e 12 cm de comprimento. Volume do leito (fixo) de catalisador = 49,5 cm³, com altura de 7 cm; volume livre de 37,2 cm³. Prê-tratamento: passagem de ar sobre a amostra, à temperatura e fluxo do ensaio por 3 horas.

Tempe- ratura (±1°C)	Fluxo de ar (10 ² ml.s ⁻¹)	Fluxo de ar+CO (10 ² ml.s ⁻¹)	Razão ar:CO (V/V)	τ (s ⁻¹)	Conversão de CO a CO ₂ (%) ^a
<u>A</u>					
282	33,4 ± 0,2	36,3 ± 0,2	92 : 8	55,3	100
282	66,7 ± 0,2	72,5 ± 0,2	92 : 8	27,9	97
282	133,4 ± 0,2	145,0 ± 0,2	92 : 8	13,9	94
282	201,0 ± 0,2	218,5 ± 0,2	92 : 8	9,2	87
<u>B</u>					
282	201,0 ± 0,2	218,5 ± 0,2	92 : 8	9,2	87
282	192,3 ± 0,2	218,5 ± 0,2	88 : 12	9,2	88
282	183,5 ± 0,2	218,5 ± 0,2	84 : 16	9,2	93
<u>C</u>					
282	183,4 ± 0,2	218,5 ± 0,2	84 : 16	9,2	93
288	193,5 ± 0,2	218,5 ± 0,2	84 : 16	9,1	98
342	183,5 ± 0,2	218,5 ± 0,2	84 : 16	8,3	100
<u>D</u>					
469	201,0 ± 0,2	218,5 ± 0,2	92 : 8	6,9	100
158	201,0 ± 0,2	218,5 ± 0,2	92 : 8	11,9	10

^a Regime estacionário

100%, para um fluxo volumétrico de ar + CO (5%) de 44,5 ml.min⁻¹, mostrando dessa forma que podemos trabalhar com este material em temperaturas próximas a 500°C, onde já pode estar ocorrendo variação de composição do óxido (195), além da sua difusão no vidro. Se esta variação ocorre, ela não influi no desempenho catalítico, ao menos nas condições dos ensaios aqui descritos.

Os dados da tabela 37-A podem ser discutidos tomando-se a taxa de conversão em função da velocidade espacial (figura 71). O decréscimo em conversão é pequeno, a 282°C, quando a velocidade espacial é aumentada de 100 hr⁻¹ até 640 hr⁻¹.

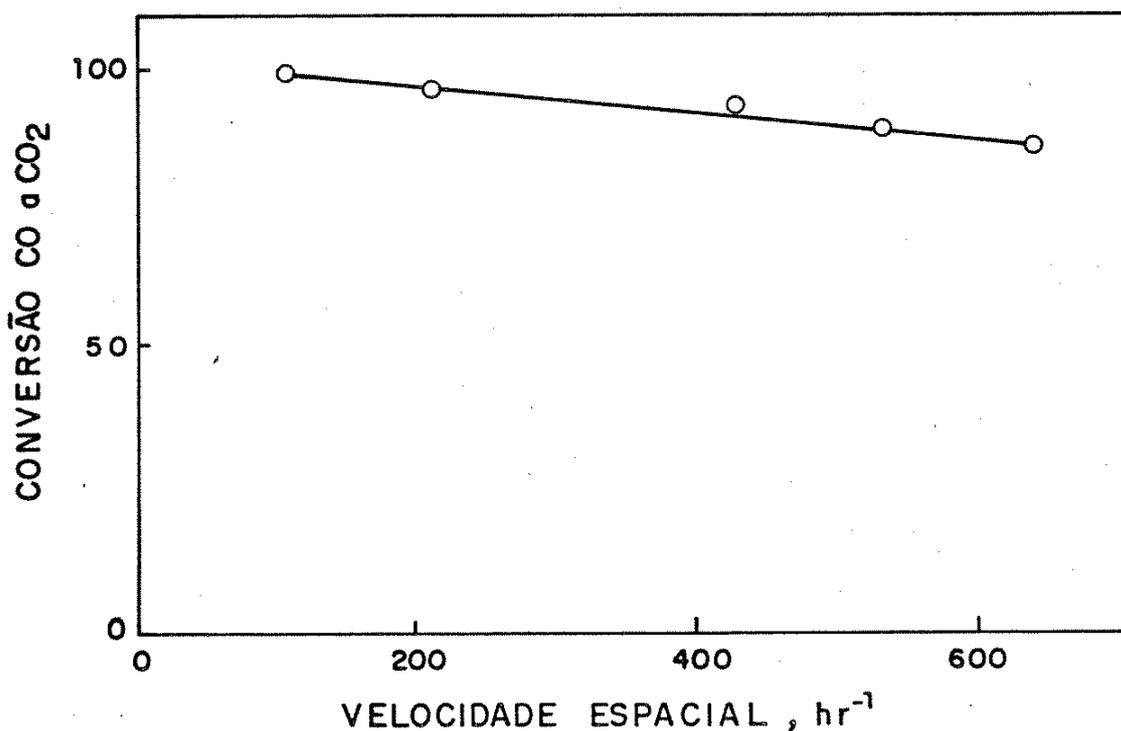


FIGURA 71. Conversão de CO a CO₂ em função da velocidade espacial. Dados extraídos da tabela 37-A.

A literatura (100,101) relata diferenças significativas na atividade catalítica de MnO₂, dependendo do suporte utilizado. Mesmo diferentes amostras de MnO₂ não suportado mostram diferenças em velocidade de oxidação e energia de ativação (46,87,90).

O efeito do suporte também é constatado em nossos catalisadores. O catalisador PTFE/MnO₂-CuO apresenta Mn²⁺ em ambiente magneticamente diluído, caracterizado pela estrutura de 6 linhas (figura 41-a); o catalisador lã de vidro/MnO₂-CuO apresenta apenas a estrutura de linha larga. A área superficial do catalisador PTFE/MnO₂ medida pelo método ZIA (140) foi de 98 m².g⁻¹ e da lã de vidro/MnO₂ de 1 m².g⁻¹ (de lã/MnO₂) medida por BET (191). Além disso, os resultados obtidos na oxidação de CO a CO₂ com os catalisadores PTFE/óxidos metálicos (tabela 24) e lã de vidro/óxidos metálicos (tabela 33-B) revelam uma forte influência do suporte, mas não elucidam os mecanismos através dos quais essa influência é exercida.

Os experimentos de oxidação de CO a CO₂, utilizando compósitos lã de vidro/MnO₂ e lã de vidro/MnO₂-CuO, em misturas sintéticas ar + CO (tabela 33-37) demonstram a potencialidade destes catalisadores para a remoção de CO presente em gases emanados de escapamento de automóveis.

Durante os experimentos com misturas sintéticas, os catalisadores fo-

ram submetidos a diferentes temperaturas, fluxos volumétricos e razões ar:CO. O catalisador mostrou boa estabilidade térmica em temperaturas altas (-500°C), apresentou taxas de conversão de aproximadamente 90%, sob diferentes condições de fluxo de gases e proporção de CO.

Em vista dos melhores resultados obtidos com lã de vidro/ $\text{MnO}_2\text{-CuO}$, utilizamos este catalisador nos experimentos com gases de exaustão de escapamento de veículos automotores.

3.3.B. Compósitos lã de vidro/ $\text{MnO}_2\text{-CuO}$: Aplicação em motores automotivos à gasolina e à álcool, como catalisador para conversão de CO em CO_2

O catalisador utilizado nos experimentos foi a lã de vidro/ $\text{MnO}_2\text{-CuO}$ com teor médio de óxidos de manganês e cobre depositados de 4,3% (massa de óxidos por 100 g de lã de vidro revestida).

B.1. Cartuchos catalíticos montados externamente

Foram realizados experimentos de oxidação de CO a CO_2 utilizando-se motor à álcool e o arranjo experimental da figura 66. Na tabela 38 são mostrados os resultados obtidos para experimentos feitos à temperatura de 154°C , medida externamente na parte central do reator (figura 71).

TABELA 38. Taxas de conversão de CO a CO_2 . Catalisador: 18 g de lã de vidro/ $\text{MnO}_2\text{-CuO}$ com 4,3% de óxidos depositados. Temperatura 154°C ; teor de CO na mistura de gases exalada pelo escapamento do motor à álcool é de 3,9%

Tempo ^a (min)	Vazão CO ($\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$)	Taxa de conversão (%)
30	7,8	100
60	7,8	100
90	15,0	100
120	27,9	100
150	53,2	100
180	67,9	93

^a Tempo decorrido após o início do experimento.

Utilizando-se motor à gasolina e o arranjo experimental da figura 66,

obtivemos, para 18 g do catalisador lã de vidro/ MnO_2 -CuO (com 4,3% de óxidos depositados) empacotado no reator de aço inox de 3 cm de diâmetro interno com 24 cm de comprimento, uma taxa de conversão de CO a CO_2 de aproximadamente 75%, a 154°C (temperatura medida externamente na parte central do reator), para um fluxo de gases exalados pelo escapamento de $200 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ (6,5% de CO).

Os resultados obtidos com o motor à álcool mostram que o catalisador de óxidos de manganês e cobre suportado em lã de vidro tem elevada atividade na oxidação de CO, mesmo na presença dos demais gases que saem do escapamento do motor. Obtivemos a eliminação de 90% ou mais de CO, de uma corrente gasosa que corresponde a 36% da corrente total de gases efluentes, usando-se 18 g de catalisador.

B.2. Cartucho catalítico montado diretamente no automóvel com motor à gasolina

Utilizando o arranjo experimental da figura 67, efetuamos medidas da taxa de conversão de CO a CO_2 . Os resultados dos testes de desempenho na remoção de CO da corrente de gases descritos aqui foram realizados durante um período total de 6 dias. Os resultados obtidos estão na tabela 39.

TABELA 39. Taxas de conversão de CO a CO_2 . Catalisador: 48 g de lã de vidro/ MnO_2 -CuO com 4,3% de óxidos depositados. Fluxo de gases exalado pelo escapamento do veículo com motor à gasolina: $17,3 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$ com 3,2% de CO.

Dia	Taxa de conversão de CO a CO_2 (%)
18	60
19	48
19	46
20	30
23	48
23	49

Uma análise destes dados mostra que o catalisador contido em um cartucho montado na saída de um dos cilindros do motor à gasolina de um veículo de combustão interna permite a eliminação de aproximadamente 50% do CO dos gases de escape deste cilindro.

BOND (186) relata que a grande dificuldade do uso de catalisadores na remoção de NO_x , hidrocarbonetos e CO é indubitavelmente o fato de que eles são envenenados por compostos de chumbo. ACRES et alii (196) mostram que o aumento na quantidade de Pb adicionado ao combustível, aumenta a velocidade de desativação de catalisadores à base de platina na oxidação de hidrocarbonetos. Segundo KLIMISCH (197), a taxa de conversão de CO a CO_2 diminui com o tempo de uso do catalisador 0,1% Pt- Al_2O_3 submetido à mistura de gases emanados da queima de combustível contendo 0,1 g Pb/3,78 l. Para uma determinada taxa de conversão ser atingida, exige-se temperaturas mais altas.

KUMMER (198) e WALKER et alii (199) relatam que catalisadores preparados com óxidos de metais de transição e utilizados na oxidação de CO e hidrocarbonetos a CO_2 e H_2O apresentam inibição por SO_2 , sempre presente em gases exalados de escapamentos de carros. Esta inibição envolve a formação de sulfato sobre a superfície do catalisador; oxidação dos outros componentes do fluxo gasoso pode ocorrer somente em temperaturas nas quais o sulfato superficial se decompõe.

De acordo com o exposto nos dois últimos parágrafos, podemos dizer que a menor atividade do compósito lâ de vidro/ MnO_2 -CuO na oxidação do CO proveniente do escapamento do veículo a gasolina em relação à do veículo a álcool (tabela 38), se deve provavelmente ao envenenamento do catalisador por compostos de enxofre (198-200) e por compostos de chumbo, contido na gasolina.

Em geral, a aplicação de catalisadores à remoção de CO em gases exalados de automóveis necessitam conversões da ordem de 90%; os nossos dados (tabela 39) indicam conversões da ordem de 50%. Estas taxas de conversão poderiam provavelmente serem aumentadas através de: i) aumento na quantidade de catalisador; ii) adição ao catalisador de compostos de fósforo, pois segundo SHELEF, citado na referência 196, quando compostos de fósforo são adicionados ao combustível, o envenenamento por Pb é menos drástico; iii) adição ao catalisador de dopante que não forme sulfatos estáveis e iv) melhor suprimento de ar durante a oxidação dos gases (186).

VI. CONCLUSÃO

1. Óxidos de manganês podem ser depositados em polímeros (PEAD, PEBD, PP, PTFE) e em lâ de vidro, por imersão destes materiais em soluções ácidas (HNO_3 , H_2SO_4) ou básicas (NaHCO_3) de KMnO_4 . Estas soluções podem ou não conter sais metálicos; em caso positivo, obtêm-se óxido de manganês dopado, por exemplo, com Cu^{2+} . A impregnação dos óxidos em filmes de PTFE exige uma sorção prévia de CH_3COOH , o que não é necessário para a deposição de MnO_2 dopado com cobre em tubos de PTFE. A adesão óxido-substrato envolve a formação de uma camada de MnO_2 através de uma reação interfacial.

2. O substrato tem influência sobre a massa depositada e sobre as características do óxido. O óxido seco é amorfo e tem a forma de um gel poroso; no caso dos compósitos polímeros/óxidos metálicos, os géis apresentam-se com muitas rachaduras; mas estas não se desenvolvem em lâ de vidro/óxidos. Compósitos polímeros/ MnO_2 - CuO têm nos espectros de RPE estruturas de 6 linhas características de Mn^{2+} com concentração local baixa; isto não é observado em compósitos lâ de vidro/ MnO_2 - CuO . A massa de óxido depositada em PEBD é maior do que em PEAD e PP.

3. Na obtenção dos compósitos, o tempo e o meio de oxidação (H_2SO_4 ou HNO_3) têm influência sobre a massa depositada e sobre as características do óxido. As massas obtidas em meio nítrico são maiores do que as obtidas em meio sulfúrico, nas mesmas condições de preparo e em substrato idêntico. A área superficial do óxido diminui com o tempo de impregnação, sendo que esta diminuição de área superficial pode ser atribuída à contração do depósito, associada à reação de policondensação. Esta evidência foi verificada através da diminuição do raio de giração dos seus microporos. Óxidos depositados em tempos de impregnação baixos (≤ 2 horas) apresentam-se em forma hidratada; a relação $\text{Mn(III)}/\text{Mn(IV)}$ nestes óxidos aumenta, em tempos de impregnação maiores.

4. Os óxidos depositados correspondem ao manganito- Mn(II) ou ao filomanganato descritos por HEALY et alii (56) e GIOVANOLI (57,58), respectivamente.

5. A adição de um sal de Cu^{2+} na solução oxidante ($\text{KMnO}_4/\text{HNO}_3$) causa um decréscimo na quantidade de óxido depositado, sendo que esta diminuição está associada à formação de um complexo superficial do tipo CuMn_2O_4 .

6. Óxidos de manganês depositados em poliolefinas catalisam a decom-

posição de H_2O_2 . A velocidade inicial de decomposição de H_2O_2 é maior para o compósito PEAD/ MnO_2 do que para PEBD/ MnO_2 . Compósitos PEBD/ MnO_2 -CuO apresentam uma maior atividade catalítica na decomposição de H_2O_2 do que PEBD/ MnO_2 , sendo que isto pode ser atribuído ao melhor equilíbrio estabelecido entre sítios doadores e aceptores minoritários.

7. Óxido de manganês(IV) suportado em PTFE e em lã de vidro é um catalisador de oxidação de CO a CO_2 . Dopado com cobre ou prata é um catalisador muito eficiente.

8. Os compósitos PTFE/óxidos metálicos são estáveis e a sua atividade catalítica na oxidação de CO a CO_2 também é estável em temperaturas acima de $130^\circ C$; nos casos em que foi observado o seu declínio, ela pode ser recuperada por simples reativação em corrente de ar.

9. Os compósitos lã de vidro/óxidos metálicos são estáveis e sua atividade catalítica na oxidação de CO a CO_2 também é estável em temperaturas acima de $250^\circ C$; nos casos em que foi observado o seu declínio, ela pode ser recuperada por reativação em corrente de ar em temperaturas mais elevada do que a de trabalho.

10. Óxido de manganês, dopado com cobre, depositado em lã de vidro, converte CO (existente na corrente gasosa que efluí de um motor à álcool) a CO_2 , com alta eficiência (90%), à temperatura de $154^\circ C$. A quantidade de catalisador requerida por um motor de 4 cilindros (Belina II, 1,6 l) é da ordem de 60 g.

11. O mesmo catalisador converte CO a CO_2 , no efluente de motor à gasolina, porém com eficiência menor do que no motor à álcool.

12. Catalisador (lã de vidro/ MnO_2 -CuO) contido em um cartucho montado diretamente na saída de um dos cilindros de um automóvel à gasolina, permitiu a eliminação de cerca de 50% do CO dos gases de escape de um cilindro.

13. Foi obtido um sistema de custo baixo, facilmente adaptável à linha de escapamento de automóveis, e de apreciável capacidade de conversão de CO a CO_2 , particularmente em motores à álcool.

VII. REFERÊNCIAS

1. BOVEY, F.A. & WINSLOW, F.H.. Macromolecules. An Introduction to Polymer Science. BOVEY, F.A. & WINSLOW, F.H. (ed.). New York, Academic Press, 1979.
2. ELIAS, H.G.. Macromolecules. Structure and Properties. 2nd ed. New York, Plenum Press, 1984. vol. 1, p. 19-197.
3. TAGER, A.. Physical Chemistry of Polymers. 2nd ed. Moscow, Mir Publishers, 1978.
4. RYLAND, A.L.. X-ray diffraction. J. Chem. Educ., 35: 80-83, 1958.
5. AGGARWALL, S.L. & TILLEY, G.P.. Determination of crystallinity in polyethylene by X-ray diffractometer. J. Polym. Sci., 18: 17-26, 1955.
6. BRANDUP, J. & IMMERGUT, E.H. (ed.). Polymer Handbook. 2nd ed. New York, John Wiley and Sons, 1975.
7. BUNN, C.W.. Chemical Crystallography. Oxford, Oxford Univ. Press, 1946.
8. BUNN, C.W. & HOWELLS, E.R.. Structure of molecules and crystals of fluorocarbons. Nature, 174: 549-551, 1954.
9. SAUNDERS, K.J.. Organic Polymer Chemistry. 1st ed. London, Chapman and Hall, 1973.
10. VOLLMERT, B.. Polymer Chemistry. Amsterdam, Spring-Verlag, 1973.
11. HARIDESS, S. & PERLMAN, M.M.. Chemical modification of near-surface trapping in polymers. J. Appl. Phys., 55: 1332-1338, 1984.
12. AURISICCHIO, S. et alii. Polymer impregnation of tuff. Polym. Compos., 3: 125-130, 1982.
13. AGGARWALL, S.L. & SWEETING, O.J.. Polyethylene: preparation, structure, and properties. Chem. Rev., 57: 665-742, 1957.
14. BILLMEYER Jr., F.W.. Textbook of Polymer Science. 2nd ed. New York, Wiley-Interscience, 1971. p. 245.
15. SPERATI, C.A.. Polymer Handbook. BRANDRUP, J. & IMMERGUT, E.F. (ed.). New York, Wiley-Interscience, 1975.
16. AGGARWALL, S.L.. Polymer Handbook. BRANDRUP, J. & IMMERGUT, E.H. (ed.). New York, Wiley-Interscience, 1975.
17. TABOR, D.. Gases, Liquids and Solids. London, Penguin Books Ltd., 1969.

18. GREGG, S.J.. The Surface Chemistry of Solids, 2nd ed. New York, Reinhold, 1961.
19. BUCHOLZ, J.C. & SOMARJAI, G.A.. The structure of adsorbed gas monolayer. Acc. Chem. Res., 9: 333-338, 1976.
20. GREGG, S.J. & SING, K.S.W.. Adsorption, Surface Area and Porosity. 2nd ed. New York, Academic Press, 1982.
21. CLARK, D.T.. Advances in ESCA to polymer characterization. Pure & Appl. Chem., 54: 415-438, 1982.
22. RASMUSSEN, J.R. et alii. Introduction, modification and characterization of functional groups on the surface of low density polyethylene film. J. Am. Chem. Soc., 99: 4736-4745, 1977.
23. DORMANT, L.M. & ADAMSON, A.W.. Physical adsorption behaviour of molecules solids. J. Colloid Interface Sci., 28: 459-465, 1968.
24. ZISMAN, W.A.. Relation of equilibrium contact angle to liquid and solid constitution. In: Contact Angle, Wettability and Adhesion. GOULD, R.F. (ed.). Washington, D.C., 1966. Adv. Chem. Ser. n.43, ch. 1, p. 1-51.
25. ZISMAN, W.A.. In: Adhesion and Bonding. BIKALES, N.M. (ed.). New York, Wiley-Interscience, 1971. p. 7.
26. KISELEV, A.V.. Adsorption properties of hydrofobic surfaces. J. Colloid Interface Sci., 28: 430-442, 1968.
27. BASZKIN, A. & TER-MINASSIAN-SARAGA, L.. Wetting of polyethylene by water, methylene iodide and methylene iodide-decalin mixtures. J. Colloid Interface Sci., 43: 190-197, 1973.
28. BASZKIN, A. et alii. Surface chemistry and wettability of modified polyethylene. Prog. Colloid & Polym. Sci., 61: 97-108, 1976.
29. AMOUROUX, J. et alii. Applications of corona discharge to improve the adhesive properties of polyethylene films. J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol., 75: 662-668, 1978.
30. DE BRUYNE, N.A.. How glue sticks. Nature, 180: 262-266, 1957.
31. HORTON, P.V.. Process for treating polyethylene and coated product. U.S. Pat. 2668134, 1954.
32. BRUCE, C.H. & WILLIAMS, T.N.. Improvements in or relating to solid polyethylene products. Brit. Pat. 772803, 1957.

33. CHAPIRO, A.. Radiochemical preparation of grafted copolymers of poly-(tetrafluorethylene)(Teflon). J. Polym. Sci., 34: 481-501, 1959.
34. TAZUKE, S. & KIMURA, H.. Surface photografting. I. Graft polymerization of hydrophilic monomers onto various polymer films. J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed., 16: 497-500, 1978.
35. SHARPE, L.H. & SCHONHORN, H.. Surface energetics, adhesion, and adhesive joints. In: Contact Angle, Wettability, and Adhesion. GOULD, R.F. (ed.). Washington, D.C., 1964. Adv. Chem. Ser. n.43, ch. 12, p. 189-201.
36. BRENNAN, M. & LERCHENTAL, C.H.. Mecanochemistry and adhesion: improved strenght of polymeric joints. J. Appl. Polym. Sci. Appl. Polym. Symp., 35: 537-543, 1979.
37. HANSEN, R.H. & SCHONHORN, H.. A new technique for preparing low surface energy polymers for adhesive bonding. J. Polym. Sci., Part B, 4: 203-209, 1966.
38. YASUDA, H.. Modification of polymers by plasma treatment and by plasma polymerization. Rad. Phys. & Chem., 9: 805-817, 1977.
39. GALEMBECK, F. et alii. An EPR and Mossbauer study of ultrafine iron(III) oxide particles in polytetrafluorethylene (PTFE). Phys. Stat. Sol., 60: 63-67, 1980.
40. GALEMBECK, F. et alii. Characterization of a new composite material: Fe₂O₃-impregnated poly(tetrafluorethylene). Particle size determination and photoacoustic spectroscopy. J. Appl. Polym. Sci., 25: 1427-1433, 1980.
41. BAUMHARDT NETO, R. et alii. Polytetrafluorethylene surface modification by impregnation with iron and manganese oxides. J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 15: 819-829, 1981.
42. COSTA, A.C.. Modificação de superfície de poliolefinas. Tese de Mestrado. UNICAMP. Campinas, 1982.
43. RUBIRA, A.F. et alii. Polyethylene and polypropylene surface modification by impregnation with manganese(IV) oxide. Colloids and Surfaces, 15: 63-73, 1985.
44. COSTA, R.A. et alii. Adesão de polietileno: pré-tratamento com permanganto de potássio. Campinas, SP, 1986. CPqD/Telebrás. An.do 2º EMIET, p. 21-36.
45. GALEMBECK, F. et alii. Investigation of the interaction of certain low energy liquids with polytetrafluorethylene and polyethylene and its

- implications in the contamination of polymeric surfaces. In: Surface Contamination. MITTAL, K.L. (ed.) New York, Plenum, 1979. vol. 1, p. 57-71.
46. KANUNGO, S.B.. Physicochemical properties of MnO_2 and MnO_2-CuO and their relationship with the catalytic activity for H_2O_2 decomposition and CO oxidation. J. Catal., 58: 419-435, 1979.
 47. POSSELT, H.S. et alii. Cation sorption on colloidal hydrous manganese dioxide. Environ. Sci. Technol., 2: 1087-1093, 1968.
 48. KOZAWA, A.. On an ion-exchange property of manganese dioxide. J. Electrochem. Soc., 106: 552-556, 1959.
 49. MURRAY, J.W.. The surface chemistry of hydrous manganese dioxide. J. Colloid Interface Sci., 46: 357-371, 1974.
 50. KOZAWA, A. In: Batteries, Manganese Dioxide, KORDESCH, K.V. (ed.). New York, Marcel Dekker Inc., 1974. vol. 1, p. 385.
 51. WADSLEY, A.D. & WALKLEY, B.A.. The structure and reactivity of the oxides of manganese. Rev. Pure & Appl. Chem. (Australian), 1: 203-218, 1951.
 52. PHILLIPS, C.S.G. & WILLIAMS, R.J.P.. Inorganic Chemistry. Oxford, Clarendon Press, 1965. vol. 1, p. 478.
 53. LEVASON, W. & McAULIFFE, C.A.. Higher oxidation state chemistry of manganese. Coord. Chem. Rev., 7: 353-384, 1972.
 54. MALATI, M.A.. The solid state properties of manganese dioxides. Chem. Ind. (London), 17: 446-452, 1971.
 55. MALATI, M.A.. Leaching and diffusion studies in manganese oxides. In: Leaching and Diffusion in Rocks and Their Weathering Products. Athens. Theophrastus Publications S.A., 1983. p. 229-255.
 56. HEALY, T.W. et alii. The effect of crystal structure on the surface properties of a series of manganese dioxides. J. Colloid Interface Sci., 21: 435-444, 1966.
 57. GIOVANOLI, R.. A review on structural data of electrolytical and chemical MnO_2 (EMD and CMD). Tokyo, 1980. Jpn. Electrochem. Soc. Proc. 2nd Int. Symp. on Manganese Dioxide.
 58. GIOVANOLI, R.. A simplified scheme for polymorphism in the manganese dioxides. Chimia, 23: 470-472, 1969.
 59. KOSHIBA, J. & NISHIZAWA, S.. Crystal structure and structural chemical

- constituents of electrolytic manganese dioxide. In: Electrochemistry of Manganese Dioxide and Manganese Dioxides Batteries. Tokyo, 1971. Electrochem. Soc. Jp. vol. II, p. 85-99.
60. COLE, W.F. et alii. An X-ray diffraction study of manganese dioxide. Trans. Electrochem. Soc., 92: 133-158, 1947.
 61. BOEHM, H.P.. Acidic and basic properties of hydroxylated metal oxide surfaces. Disc. Faraday Soc., 52: 264-275, 1971.
 62. LEE, J.A. et alii. Energetics of water desorption from a γ -manganese dioxide. J. Colloid Interface Sci., 42: 372-380, 1973.
 63. McCAFFERTY, E. & ZETTLEMOYER, A.C. Adsorption of water vapour on α -Fe₂O₃. Disc. Faraday Soc., 52: 239-254, 1971.
 64. NARITA, E. & OKABE, T.. The formation and some properties of hydrous manganese(IV) oxide. Bull. Chem. Soc. Jp., 53: 525-532, 1980.
 65. KANUNGO, S.B. & PARIDA, K.M.. Interfacial behavior of some synthetic MnO₂ samples during their adsorption of Cu²⁺ and Ba²⁺ from aqueous solution at 300 K. J. Colloid Interface Sci., 98: 252-260, 1984.
 66. TAMURA, H. et alii. Adsorption of Zn²⁺ ions on MnO₂ with and without heat treatment. Graz, 1985. Proc. of the 2nd Battery Material Symp. vol. 2, p. 69-74.
 67. TAMURA, H. et alii. Acid-base properties of MnO₂ with and without heat treatment. Graz, 1985. Proc. of the 2nd Battery Material Symp. vol 2, p. 61-68.
 68. FULLER, M.J. Inorganic ion-exchange chromatography on oxides and hydrous oxides. Chromatogr. Revs., 14: 45-76, 1976.
 69. PITZER, E.C. & FRAZER, J.C.W.. The physical chemistry of hopcalite catalysts. J. Phys. Chem., 45: 761-776, 1941.
 70. BUTLER, G. & THIRSK, H.R.. Structural properties of some synthetically prepared manganese dioxides. J. Electrochem. Soc., 100: 297-301, 1953.
 71. MOOI, J. & SELWOOD, P.W.. Catalytic activity of supported manganese oxides for the hydrogen peroxide decomposition. J. Am. Chem. Soc., 74: 1750-1754, 1952.
 72. BALTANÁS, M.A. et alii. Design of novel catalysts for partial oxidation: catalytic and spectroscopic characterization of supported manganese oxides. Berlin (West), 1984. Proc. 8th Int. Congr. on Catal. Paper V: 311-321.

73. KANUNGO, S.B. et alii. Studies on MnO_2 -III. The kinetics and the mechanism for the catalytic decomposition of H_2O_2 over different crystalline modifications of MnO_2 . Electrochim. Acta, 26: 1157-1167, 1981.
74. BRENET, J.. Relation between the electrochemical and catalytic activity of metal oxides: manganese dioxide. Croat. Chem. Acta, 44: 115-125, 1972.
75. IUPAC Manual of Symbols and Terminology, appendix II, part II, Heterogeneous Catalysis. Pure & Appl. Chem., 40: 71-90, 1976.
76. KATZ, M.. The heterogeneous oxidation of carbon monoxide. Adv. Catal., 5: 177-216, 1953.
77. ALMQUIST, J.A. & BRAY, W.C.. The catalytic oxidation of carbon monoxide. I. Efficiency of the catalysts, manganese dioxide, cupric oxide and mixtures of these oxides. J. Am. Chem. Soc., 45: 2305-2322, 1923.
78. FULLER, M.J. & WARWICK, M.E.. The catalytic oxidation of carbon monoxide on tin(IV) oxide. J. Catal., 29: 441-450, 1973.
79. IMAMURA, S. et alii. Oxidation of carbon monoxide catalyzed by manganese-silver composite oxides. J. Catal., 109: 198-205, 1988.
80. WHITESELL, W.A. & FRAZER, J.C.W.. Manganese dioxide in the catalytic oxidation of carbon monoxide. J. Am. Chem. Soc., 45: 2841-2851, 1923.
81. BENTON, A.F.. The adsorption of gases by oxide catalysts, J. Am. Chem. Soc., 45: 887-899, 1923.
82. BENTON, A.F.. Adsorption and catalysis in carbon monoxide oxidation. J. Am. Chem. Soc., 45: 900-907, 1923.
83. ROGERS, T.H. et alii. The catalytic oxidation of carbon monoxide. J. Am. Chem. Soc., 43: 1973-1982, 1921.
84. MERRIL, D.R. & SCALIONE, C.C.. The catalytic oxidation of carbon monoxide at ordinary temperatures. J. Am. Chem. Soc., 43: 1982-2002, 1921.
85. KOBAYASHI, M. & KOBAYASHI, H.. Application of transient response method to the study of heterogeneous catalysis. II. Mechanism of catalytic oxidation of carbon monoxide on manganese dioxide. J. Catal., 27: 108-113, 1972.
86. DWYER, F.G.. Catalysis for control of automotive emissions. Catal. Rev., 6: 261-291, 1972.
87. BROOKS, C.S.. Reaction of hydrogen with a nonstoichiometric manganese

- dioxide. J. Catal., 4: 535-545, 1965.
88. BROOKS, C.S.. The kinetics of hydrogen and carbon monoxide oxidation over a manganese dioxide. J. Catal., 8: 272-282, 1967.
89. DAVYDOV, A.A. et alii. Infrared spectroscopy study of the catalytic oxidation of carbon monoxide to carbon dioxide on manganese dioxide. Kinet. and Catal., 11: 1019-1023, 1970.
90. KOBAYASHI, M. et alii. Distribution of oxidation power of surface oxygen species on manganese dioxide during the oxidation of carbon dioxide. J. Catal., 21: 48-55, 1971.
91. KOBAYASHI, M. & KOBAYASHI, H.. Application of response method to the study of heterogeneous catalysis. I. Nature of catalytically active oxygen on manganese dioxide for the oxidation of carbon monoxide at low temperatures. J. Catal., 27: 100-107, 1972.
92. KOBAYASHI, M. & KOBAYASHI, H.. Application of transient response method to the study of heterogeneous catalysis. III. Simulation of carbon monoxide oxidation under an unsteady state. J. Catal., 27: 114-119, 1972.
93. LAMB, A.B. et alii. The removal of carbon monoxide from air. J. Ind. & Eng. Chem., 12: 213-223, 1920.
94. BRAY, W.C. & DOSS, G.J.. The catalytic oxidation of carbon monoxide. III. Catalytic efficiency of mixtures of dry manganese dioxide and cupric oxide. J. Am. Chem. Soc., 48: 2060-2064, 1926.
95. ENGELDER, C.J. & BLUMER, M.. Catalysts for the oxidation of carbon monoxide. II. J. Phys. Chem., 36: 1353-1358, 1932.
96. SCHWAB, G.M. & KANUNGO, S.B.. Die katalytische Verstaerkung in Hopcalit. Z. Physk. Chem. (N.F.), 107: 109-120, 1977.
97. KANUNGO, S.B.. Studies on MnO₂-CuO catalyst system (hopcalite) prepared from the thermal decomposition of carbonates and nitrates of manganese and copper. Sindri (India), 1979. Proc. Symp. Sci. Catal. and its Appl. in Ind. paper 49, p. 475-491.
99. MOOI, J. & SELWOOD, P.W.. Structure and catalytic activity of supported manganese, copper and iron oxides. J. Am. Chem. Soc., 74: 2461-2464, 1952.
100. BALTANÁS, M.A. et alii. Development of supported manganese oxides for partial oxidation: CO oxidation and oxygen availability. Appl. Catal.,

20: 15-29, 1986.

101. BALTANÁS, M.A. et alii. Development of supported manganese oxides for partial oxidation: Adsorption of CO and CO₂ in total oxidation reactions. Appl. Catal., 20: 31-51, 1986.
103. SADYKOV, V.A. & TSYRUL'NIKOV, P.G.. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on manganese oxides. I. Use of the electrode potential method. Kinet. Catal., 17, 537-543, 1976.
104. SADYKOV, V.A. & TSYRUL'NIKOV, P.G.. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on manganese oxides. II. A study of the kinetics of the decomposition process. Kinet. Catal., 17, 544-550, 1976.
105. BARAL, S. et alii. Chemistry of colloidal manganese dioxide. 2. Reaction with O₂⁻ and H₂O₂ (pulse radiolysis and stop flow studies). J. Phys. Chem., 89: 5779-5783, 1985.
106. KANUNGO, S.B.. The effect of lattice parameters of various crystalline modifications of MnO₂ on their catalytic activity for the oxidation of CO. 1979. Proc. Symp. Sci. Catal. and its Appl. in Ind. paper 36, p. 351-359.
107. MŮČKA, V.. Principle of bivalent catalytic sites in the reaction of hydrogen peroxide decomposition. Collect. Czech. Chem. Commun., 42: 2074-2079, 1977.
108. MŮČKA, V.. Decomposition of hydrogen peroxide on copper(II) oxide. Collect. Czech. Chem. Commun., 41: 1717-1726, 1976.
109. MŮČKA, V.. Decomposition of hydrogen peroxide on zinc(II) oxide. Collect. Czech. Chem. Commun., 41: 3504-3508, 1976.
110. MŮČKA, V. & CABICAR, J.. Decomposition of hydrogen peroxide on a two-component NiO-ZnO catalyst. Collect. Czech. Chem. Commun., 40: 236-244, 1975.
111. MŮČKA, V. et alii. Decomposition of hydrogen peroxide on two component catalysts NiO-ZnO and NiO-CuO. Collect. Czech. Chem. Commun., 40: 340-346, 1975.
112. RUETSCHI, P.. Cation-vacancy model for MnO₂. J. Electrochem. Soc., 131: 2737-2744, 1984.
113. TYE, F.L.. Manganese dioxide electrode. III. Relationship between activities and stoichiometry for composition near to MnO₂. Electrochim. Acta, 21: 415-420, 1976.

114. KOZAWA, A. & KORDESCH, K.V.. Silver-catalysed MnO_2 as hydrogen absorber. Electrochem. Acta, 26: 1489-1493, 1981.
115. BAGGIO, M.S. Tese de Mestrado em preparo. Unicamp- Campinas.
116. CESAR, C.L. et alii. Optical absorption measurements in a new composite material by combined photoacoustic and beam transmission techniques. J. Appl. Phys., 59: 4431-4436, 1985.
117. ANDERSON, J.R. & PRATT, K.C.. Introduction to Characterization and Testing of Catalysts, 1985. Sidney, Academic Press. p. 398.
118. BERSOHN, M. & BAIRD, J.. An Introduction to Electron Paramagnetic Resonance. 1966. London, BENJAMIN, W.A. p. 205.
119. FABER, R.J. & ROGERS, M.T.. Paramagnetic resonance of adsorbed manganese (II), copper(II) and oxovanadium(IV). J. Am. Chem. Soc., 81: 1849-1856, 1959.
120. BARRY, T.I. & LAY, L.A.. Selective exchange of cations sites in zeolites observed by electron spin resonance of Mn^{2+} . I. Linde X. J. Phys. Chem. Solids, 27: 1821-1831, 1966.
121. BARRY, T.I. & LAY, L.A.. Selective exchange of cations sites in zeolites observed by electron spin resonance of Mn^{2+} . II. Linde Y. J. Phys. Chem. Solids, 29: 1395-1405, 1968.
122. TINKHAN, M. et alii. Paramagnetic resonance in liquids. Phys. Revs., 84: 848-849, 1951.
123. CHAN, S.I. et alii. Electron paramagnetic resonance of Mn(II) complexes in acetonitrile. J. Chem. Phys., 47: 2121-2130, 1967.
124. TANEMOTO, K. & NAKAMURA, T.. ESR spectra of the molten MnCl_2 -KCl system. Jpn. J. Appl. Phys., 17: 1561-1564, 1978.
125. YARMUS, L. et alii. Paramagnetic resonance spectrum of MnCl_2 in molten alkali halides. J. Chem. Phys., 40: 33-36, 1964.
126. CATOIRE, B. et alii. Polymer interface analysis by ESR spectra of Mn(II). J. Colloid Interface Sci., 79: 143-150, 1981.
127. COOPER, S.R. et alii. Mixed valence interactions in di- μ -oxo bridged manganese complexes. Electron paramagnetic resonance and magnetic susceptibility studies. J. Am. Chem. Soc., 100: 7248-7252, 1978.
128. GARDNER, C.L.. The molybdenum trioxide doped manganese dioxide electrode: 2. Electron spin resonance studies of doped manganese dioxides. J.

- Power Sources, 1: 73-80, 1976.
129. van WIEINGEN, J.S.. Paramagnetic resonance of divalent manganese incorporated in various lattices. Disc. Faraday Soc., 19: 118-126, 1955.
 130. MATUMURA, O.. Electron spin resonance on Mn-actived phosphorous. J. Phys. Soc. Jp., 14: 108, 1959.
 131. GUINIER, A. & FOURNET, G.. Small-Angle Scattering of X-Rays. London, John Wiley and Sons, 1955.
 132. KANE, P.F. & LARRABEE, F.. Characterization of Solid Surface. New York, Plenum Press, 1974.
 133. WHYTE, T.E. et alii. Small angle X-ray scattering. Investigation of platinum metal dispersion on alumina catalysts. J. Catal., 25: 407-415, 1972.
 134. HOLLANDER, J.M. & JOLLY, W.L.. X-ray photoelectron spectroscopy. J. Phys. Chem., 3: 193-200, 1970.
 135. SHEM, Xiang-Mu & CLEARFIELD, A.. Phase transition and ion exchange behaviour of electrolytically prepared manganese dioxide. J. Solid State Chem., 64: 270-282, 1986.
 136. OKU, M. et alii. X-ray photoelectron spectroscopy of manganese-oxygen systems. J. Electron. Spectrosc., 7: 465-473, 1975.
 137. FADLEY, C.S. & SHIRLEY, D.A.. Multiplet splitting of metal-atom electron binding energies. Phys. Rev. A, 2: 1109-1120, 1970.
 138. OKU, M. & HIROKAWA, K.. X-ray photoelectrons spectroscopy of Co_3O_4 , Fe_3O_4 , Mn_3O_4 and related compounds. J. Electron. Spectrosc., 8: 475-481, 1976.
 139. ADANSOM, A.W.. Physical Chemistry of Surfaces. 3rd ed. New York, John Wiley and Sons, 1976. p. 278.
 140. OLIVEIRA, M.G.. Caracterização de Óxidos de Manganês(IV) Suportados em Polietileno. Tese de Mestrado - UNICAMP, Campinas, 1987.
 141. BAUMHARDT NETO, R.. Modificação Superficial de Polímeros. Dissertação de Mestrado. USP, São Paulo, 1980.
 142. VOGEL, A.I.. Vogel's Macro and Semimicro Qualitative Inorganic Analysis. New York, Longman, 1979. p. 297-394.
 143. BALTANÁS, M.A.. ESR characterization of supported manganese oxides. Acta Chim. Hung., 118: 285-295, 1985.

144. PASCAL, P.. Nouveau Traité de Chimie Mineraile. Masson et Cie Editerus, 1960. Tome XVI, p. 797.
145. GALEMBECK, F.. Sorption of iron pentacarbonyl in Teflon. J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 16: 3015-3017, 1978.
146. LAITINEN, M.J. & HARRIS, W.E.. Chemical Analysis. Tokyo, Mc Graw-Hill Kogakusha, 1975. p. 324.
147. POLISSAR, M.J.. The kinetics of the reaction between permanganate and manganous ions. J. Phys. Chem., 39: 1057-1066, 1935.
148. BORISOVA, F.K. et alii. Structure investigation of adhesive surface of oxidized polyethylene by infrared spectroscopy. Kolloid. Zh., 28: 792-796, 1966. Apud: C.A., 66:38384d.
149. BASZKIN, A. & TER-MINASSIAN-SARAGA, L.. Chemical structures of surface-oxidized and grafted-polyethylene. Adsorption and wetting studies. J. Polym. Sci. Part C, 34: 243-252, 1971.
150. PARKS, G.A.. The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxo complex systems. Chem. Rev., 65: 177-198, 1965.
151. SHAW, D.J.. Introduction to Colloid and Surface Chemistry. Boston, Butterworth, 1980. cap. 7, p. 148-182.
152. VOGEL, A.I.. Textbook of Quantitative Inorganic Analysis. London, Longman, 1971, ch. 3, p. 286-287.
153. SCHONHORN, H.. Surface properties. In: MARK, H.F.; GAYLARD, N.G.; BIKALES, N.M. (ed.) Encyclopedia of Polymer Science and Technolgy. New York, Wiley-Interscience, 1970. vol. 13, p. 533-551.
154. YAO, H.C. & SHELEF, M.. The surface interaction of O₂ and NO manganous oxide. J. Catal., 31: 377-383, 1973.
155. ESCOBAR, N.F.L.. Contribuição por Ressonância Paramagnética Eletrônica e Espectroscopia Fotoacústica ao Estudo de Materiais Catalíticos Suportados em Polímeros Inertes. Tese de Doutorado. Instituto de Física - UNICAMP, Campinas, 1987.
156. ERIKSSON, J.C. et alii. Characterization of KMnO₄/H₂SO₄ - oxidized polyethylene surfaces by means of ESCA and ⁴⁵Ca²⁺ adsorption. J. Colloid Interface Sci., 100: 381-392, 1984.
157. KANUNGO, S.B. & PARIDA, K.M.. Adsorption of Cu²⁺ on various crystalline modifications of MnO₂ at 300 K. J. Colloid Interface Sci., 98: 245-251, 1984.

158. MURRAY, J.W.. The interaction of metal ions at the manganese dioxide-solution interface. Geochim. Cosmochim. Acta, 39: 505-519, 1975.
159. IUPAC Manual of Symbols and Terminology. Appendix 2, pt. 1, Colloid and Surface Chemistry. Pure & Appl. Chem., 31:578, 1972.
160. DAVYDOV, A.A. et alii. The infrared spectra of oxygen adsorbed on MnO_2 , Fe_2O_3 , and Cr_2O_3 . Kinet. Catal., 10: 919-925, 1969.
161. PERSEIL, E.A. & GIOVANOLI, R.. Contribution a la connaissance des constituants des nodules polymétalliques à partir des données formées par l'étude des produits de synthèse, ainsi que des oxydes dans les gisements terrestres. Bull. Mus. natn. Hist. nat. Paris, 5: 163-190, 1983.
162. GABANO, J.P. et alii. Étude des propriétés de surface du bioxyde de manganese γ . Electrochim. Acta, 10: 947-957, 1965.
163. LEE, J.A. et alii. Temperature programmed desorption studies on γ -phase manganese dioxide in static water vapor environments. J. Colloid Interface Sci., 45: 289-294, 1973.
164. CARVER, J.C. et alii. Use of X-ray photoelectron spectroscopy to study bonding in Cr, Mn, Fe, and Co compounds. J. Chem. Phys., 57: 973-982, 1972.
165. CARVER, J.C. et alii. Use of X-ray photoelectron spectroscopy to study bonding in transition metal salts by observation of multiplet splitting. Amsterdam, 1971. Proc. Int. Conf. on Electron. Spectrosc., p. 803-812.
166. ROY, C.B.. Catalytic decomposition of hydrogen on some oxide catalysts. J. Catal., 12: 129-133, 1968.
167. KOTA, H.M. et alii. Decomposition of dilute hydrogen peroxide in alkaline solutions. Nature, 203: 1281, 1964.
168. PARIDA, K.M. & KANUNGO, S.B.. Thermal decomposition characteristics in air and their relationship with electrochemical activity of different polymorphic forms of MnO_2 . Thermochim. Acta, 66: 275-287, 1983.
169. DESAI, M.N. et alii. Low-temperature oxidation of CO by a heterogenized Wacker catalyst. J. Catal., 79: 95-103, 1983.
170. STONE, F.S.. Chemisorption and catalysis on metallic oxides. Adv. Catal. Relat. Subj., 13: 1-53, 1962.
171. KAUL, D.J.. Integrated kinetic modelling and transient FTIR studies of CO oxidation. Chem. Engn. Sci., 42: 1399-1411, 1987.

172. BORESKOV, G.K.. Some possibilities of predictin catalytic activity of solid oxidation-reduction reaction catalysts. Kinet. Catal., 8: 878-888, 1967.
173. KANUNGO, S.B.. The effect of lattice parameters of various crystalline modifications of MnO_2 on their catalytic activity for the oxidation of CO. Sindri (India), 1979. Proc. Symp. Sci. Catal. and its Appl. in Ind. paper 36, p. 351-359.
174. PEASE, R.N. & TAYLOR, H.S.. Promoter action in catalysis, J. Phys. Chem., 24: 241-265, 1920.
175. LANGMUIR, I.. Constitution of solids and liquids. J. Am. Chem. Soc., 38: 2285-2295, 1916.
176. CHRISTOFFEL, E.G.. Laboratory reactors and heterogeneous catalytic process. Catal. Rev.-Sci. Eng., 24: 159-232, 1982.
177. DORAISWAMY, L.K. & TAJBL, D.G.. Laboratory catalytic reactors. Catal. Rev.-Sci. Eng., 10: 177-219, 1974.
178. SCHLATTER, J.C. et alii. Exhaust catalysts: Appropriate conditions for comparing platinum and base metal. Science, 179: 798-800, 1973.
179. LEECH, C.A. & CAMPBELL, L.E.. Spinel solid solution catalysts for automotive applications. In: Catalysts ofr the Control of Automotive Pollutants. 1975. Adv. Chem. Ser. n. 143. Am. Chem. Soc. p. 161-177.
180. VOORHOEVE, R.J.H. et alii. Rare-earth oxides of manganese and cobalt rival platinum for the treatment of carbon monoxide in auto exhaust. Science, 177: 353-354, 1972.
181. WINTER, E.R.S.. The reactivity of oxide surfaces. Adv. Catal. Relat. Subj., 10: 196-211, 1958.
182. BURNS, R.G.. The uptake of cobalt into ferromanganese nodules, soils, and synthetic manganese(IV)oxides. Geochim. Cosmochim. Acta, 40: 95-112, 1976.
183. BORESKOV, G.K. et alii. Catalytic process under non-steady-state conditions II. Switching the direction for the feed of the reaction mixture to the catalyst bed. Experimental results. Kinet. Catal., 23: 335-338, 1982.
184. BARNARD, J.A. & MITCHELL, D.S.. Studies in catalytic reactions. II. The oxidation of some hydrocarbons over noble metal catalysts. J. Catal., 12: 386-397, 1968.

185. GASSAN-ZADE, G.Z. et alii. Reduction of nitrogen oxides by carbon monoxide on a nickelous oxide catalyst. Kinet. Catal., 23: 323-327, 1982.
186. BOND, G.C.. Heterogeneous Catalysis: principles and applications. Oxford, Clarendon Press, 1974. ch. 11, p. 111.
187. BENN, F.R. & McAULIFFE, C.A.. Química e Poluição. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1981. cap. 4, p. 67-88.
188. ZHURALEV, G.I.. Glasses for the electronics industry. Mendeleev Chem. J., 27: 50-56, 1982.
189. Editorial. Advances in the silicate industry. Mendeleev Chem. J., 27: 1-4, 1982.
190. ADAM, P.B.. A systematic approach to glass cleaning. In: Surface Contamination: genesis, detection and control. MITTAL, K.L. (ed.). New York, Plenum Press, 1979. p. 327-339.
191. CIOLA, R.. Fundamentos da Catálise. São Paulo, Edusp e Edit. Moderna, 1981. cap. 5.
192. ALEXANDER, E.A. & TOMPKINS, F.C.. Kinetics of the oxidation of organic compounds by potassium permanganate. I. Cyclic compounds-2,6-dinitrophenol. Trans. Faraday Soc., 35: 1157-1165, 1939.
193. ROSSINGTON, D.R.. Surface chemistry of glass. In: Introduction to Glass Science. PYE, L.D., STEVENS, H.J., LA COURSE, W.C. (ed.). New York, Plenum Press, 1972. p. 513-543.
194. PERRY, R.H. & CHILTON, C.H. (ed.) Chemical Engineers' Handbook. 5th ed. Tokyo, Mc Graw-Hill Kogakusha, 1973.
195. KOZAWA, A.. The potential of the manganese dioxide electrode and the surface composition of the oxide. J. Electrochem. Soc., 106: 79-82, 1959.
196. ACRES, G.J.L. et alii. Platinum catalysts for exhaust emission control: The mechanism of catalyst poisoning by lead and phosphorous compounds. In: Catalysts for the Control of Automotive Pollutants. 1975, Adv. Chem. Ser. n. 143, p. 54-71.
197. KLIMISCH, R.L. et alii.. The chemistry of degradation in automotive emission control catalysts. In: Catalysts for the Control of Automotive Pollutants. 1975. Adv. Chem. Ser. n. 143. p. 103-115.

198. KUMMER, J.T.. Oxidation of CO and C₂H₄ by base metal catalysts prepared on honeycomb supports. In: Catalysts for the Control of Automotive Pollutants. 1975. Adv. Chem. Ser. n. 143, p. 178-192.
199. WALKER, J. S. et alii. Carbon monoxide and propene oxidation by iron oxides for auto-emission control. J. Catal., 110: 298-309, 1988.
200. McARTHUR, D.P.. Deposition and distribution of lead, phosphorous, calcium, zinc, and sulfur poisons on automobile exhaust NO_x catalysts. In: Catalysts for the Control of Automotive Pollutants. 1975. Adv. Chem. Ser. n. 143, p. 85-102.

APÊNDICE 1

DECOMPOSIÇÃO DE H₂O₂

TABELA 1. Decomposição de 20,0 ml de solução 0,053 M de H₂O₂ pelo composto PEBD/MnO₂, a 298 K (amostra 1.a).

t/s	V _{O₂obs} /cm ³ (705,8 mmHg, 298 K)	V _{O₂} /cm ³ (101,3 KPa, 298 K)	(V _∞ - V _{O₂})/cm ³	ln(V _∞ - V _{O₂})
0	0,00 ± 0,02	0,00 ± 0,02	12,65	2,54
120	1,00 ± 0,02	0,90 ± 0,02	11,74	2,46
228	2,00 ± 0,02	1,81 ± 0,02	10,84	2,38
324	3,00 ± 0,02	2,72 ± 0,02	9,93	2,30
426	4,00 ± 0,02	3,62 ± 0,02	9,03	2,20
528	5,00 ± 0,02	4,53 ± 0,02	8,12	2,09
636	6,00 ± 0,02	5,44 ± 0,02	7,21	1,98
757	7,00 ± 0,02	6,34 ± 0,02	6,31	1,84
894	8,00 ± 0,02	7,25 ± 0,02	5,40	1,69
1044	9,00 ± 0,02	8,15 ± 0,02	4,50	1,50
1223	10,00 ± 0,02	9,06 ± 0,02	3,59	1,28
1448	11,00 ± 0,02	9,97 ± 0,02	2,68	0,99
1728	12,00 ± 0,02	10,87 ± 0,02	1,78	0,56
2676	13,00 ± 0,02	11,78 ± 0,02	0,87	-0,14
	13,96 ± 0,02	12,65 ± 0,02	0,00	-

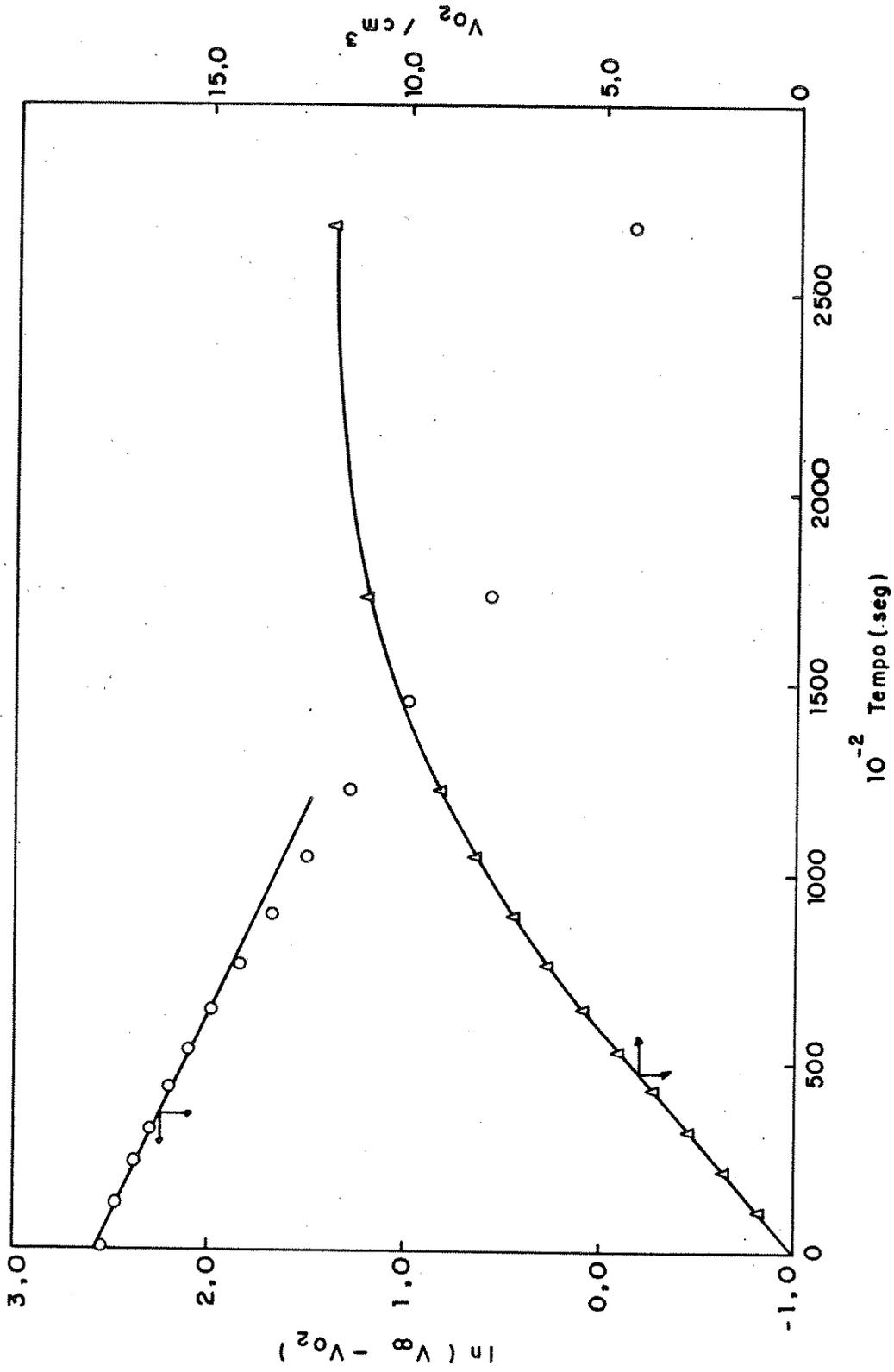


FIGURA 1. Cinética de decomposição de H₂O₂ com PEBD/MnO₂ (amostra 1.a). Volume de solução, 20,0 ml; concentração 0,053 M; T = 298 K.

TABELA 2. Decomposição de 20,0 ml de solução 0,053 M de H_2O_2 pelo compósito PEBD/ MnO_2 , a 298 K (amostra 1.b).

t/s	$V_{O_2\text{obs}}/\text{cm}^3$ (705,0 mmHg, 298 K)	V_{O_2}/cm^3 (101,3 KPa, 298 K)	$(V_\infty - V_{O_2})/\text{cm}^3$	$\ln(V_\infty - V_{O_2})$
0	0,00 ± 0,02	0,00 ± 0,02	12,59	2,53
138	1,00 ± 0,02	0,90 ± 0,02	11,69	2,46
282	2,00 ± 0,02	1,80 ± 0,02	10,79	2,38
426	3,00 ± 0,02	2,70 ± 0,02	9,89	2,29
576	4,00 ± 0,02	3,61 ± 0,02	8,98	2,20
720	5,00 ± 0,02	4,51 ± 0,02	8,08	2,09
876	6,00 ± 0,02	5,41 ± 0,02	7,18	1,97
1024	7,00 ± 0,02	6,31 ± 0,02	6,28	1,84
1194	8,00 ± 0,02	7,21 ± 0,02	5,38	1,68
1356	9,00 ± 0,02	8,12 ± 0,02	4,47	1,50
1542	10,00 ± 0,02	9,02 ± 0,02	3,57	1,27
1764	11,00 ± 0,02	9,92 ± 0,02	2,67	0,98
2017	12,00 ± 0,02	10,82 ± 0,02	1,77	0,57
2388	13,00 ± 0,02	11,72 ± 0,02	0,87	-0,14
	13,96 ± 0,02	12,59 ± 0,02	0,00	-

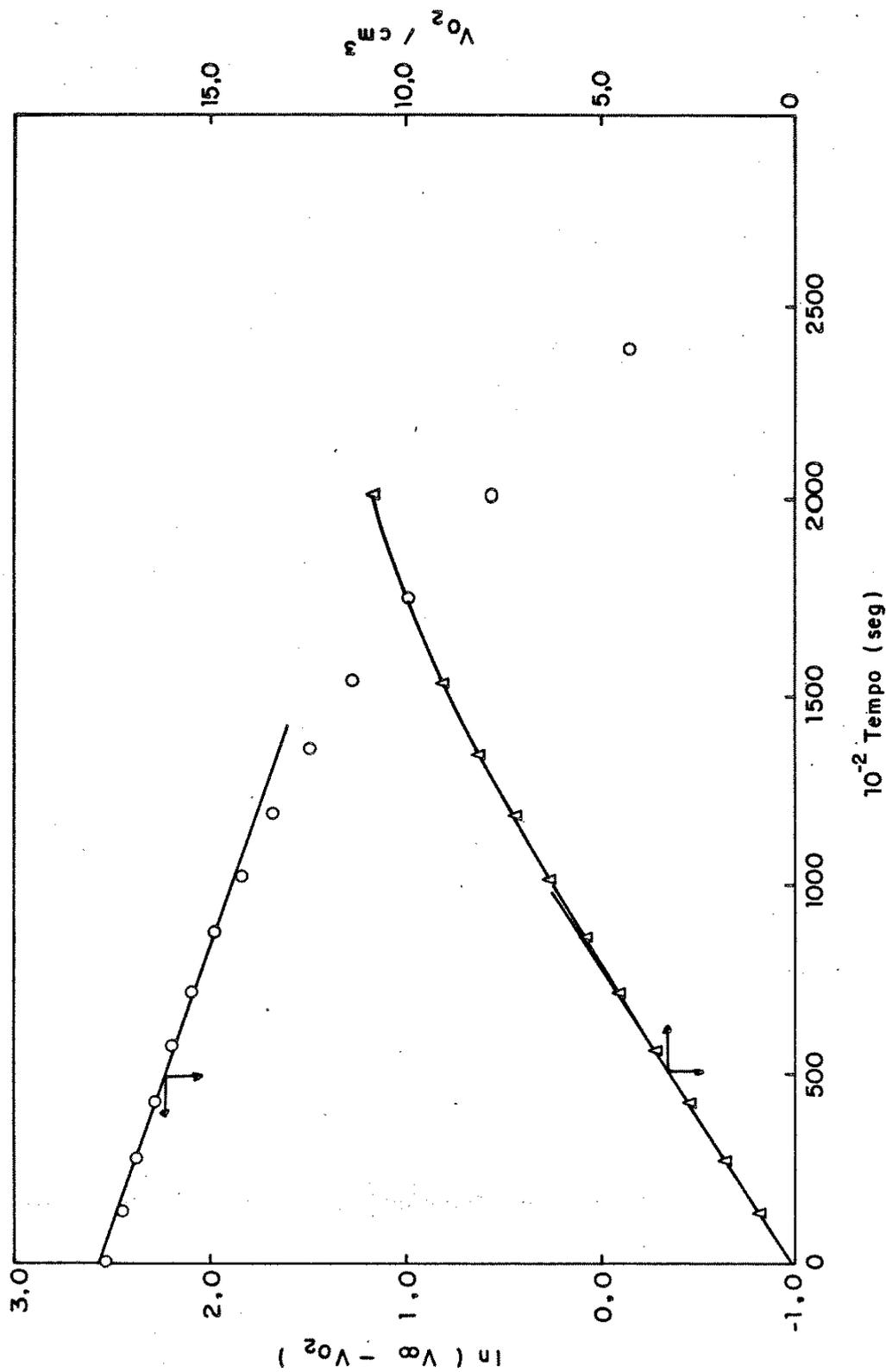


FIGURA 2. Cinética da decomposição de H_2O_2 com $PEBD/MnO_2$ (amostra 1.b). Volume de solução, 20,0 ml; concentração 0,053 M; $T = 298$ K.

TABELA 3. Decomposição de 20,0 ml de solução 0,053 M de H_2O_2 pelo composto PEBD/ MnO_2 a 298 K (amostra 2.a)

t/s	$V_{O_2\text{obs}}/\text{cm}^3$ (708,4 mmHg, 298 K)	V_{O_2}/cm^3 (101,3 KPa, 298 K)	$(V_\infty - V_{O_2})\text{cm}^3$	$\ln(V_\infty - V_{O_2})$
0	0,00 ± 0,02	0,00 ± 0,02	12,65	2,54
115	1,00 ± 0,02	0,91 ± 0,02	11,74	2,46
211	2,00 ± 0,02	1,81 ± 0,02	10,84	2,39
306	3,00 ± 0,02	2,72 ± 0,02	9,93	2,29
402	4,00 ± 0,02	3,62 ± 0,02	9,03	2,20
510	5,00 ± 0,02	4,53 ± 0,02	8,12	2,09
618	6,00 ± 0,02	5,44 ± 0,02	7,21	1,98
738	7,00 ± 0,02	6,34 ± 0,02	6,31	1,84
876	8,00 ± 0,02	7,25 ± 0,02	5,40	1,67
1032	9,00 ± 0,02	8,15 ± 0,02	4,50	1,50
1233	10,00 ± 0,02	9,06 ± 0,02	3,59	1,28
1476	11,00 ± 0,02	9,97 ± 0,02	2,68	0,99
1878	12,00 ± 0,02	10,87 ± 0,02	1,78	0,58
	13,96 ± 0,02	12,65 ± 0,02	0,00	-

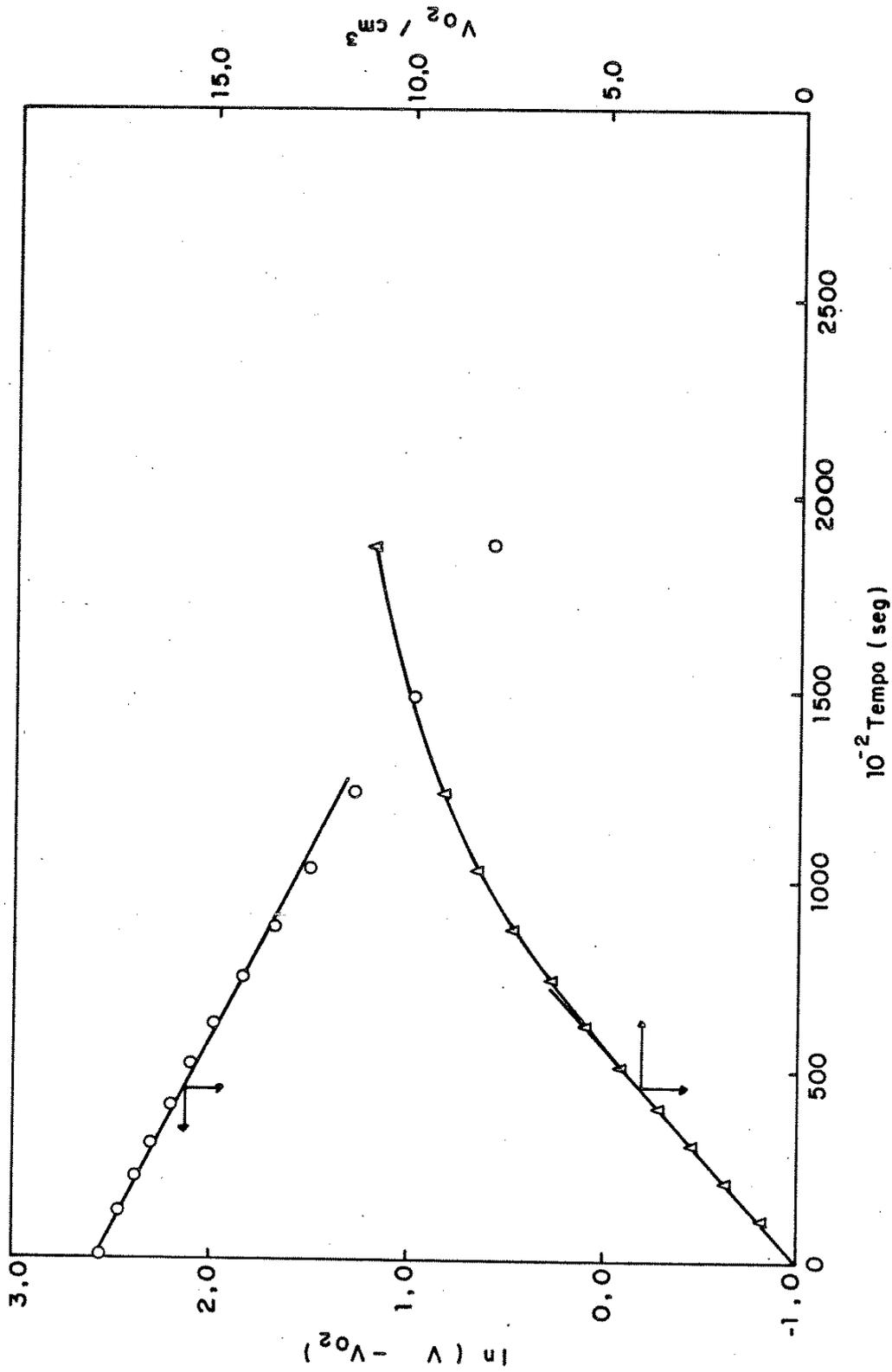


FIGURA 3. Cinética da decomposição de H_2O_2 com PEBD/MnO_2 (amostra 2.a). Volume de solução, 20,0 ml; concentração 0,053 M; $T = 298 \text{ K}$.

TABELA 4. Decomposição de 20,0 ml de solução 0,053 M de H_2O_2 pelo compósito PEBD/ MnO_2 , a 298 K (amostra 2.b).

t/s	$V_{O_2\text{obs}}/\text{cm}^3$ (705,8 mmHg, 298 K)	V_{O_2}/cm^3 (101,3 KPa, 298 K)	$(V_\infty - V_{O_2})/\text{cm}^3$	$\ln(V_\infty - V_{O_2})$
0	0,00 ± 0,02	0,00 ± 0,02	12,52	2,53
99	1,00 ± 0,02	0,90 ± 0,02	11,62	2,45
168	1,80 ± 0,02	1,62 ± 0,02	10,90	2,39
270	3,00 ± 0,02	2,70 ± 0,02	9,82	2,28
360	4,00 ± 0,02	3,59 ± 0,02	8,93	2,19
450	5,00 ± 0,02	4,49 ± 0,02	8,03	2,08
550	6,00 ± 0,02	5,38 ± 0,02	7,14	1,97
654	7,00 ± 0,02	6,28 ± 0,02	6,24	1,83
786	8,00 ± 0,02	7,18 ± 0,02	5,34	1,68
918	9,00 ± 0,02	8,08 ± 0,02	4,44	1,49
1068	10,00 ± 0,02	8,97 ± 0,02	3,55	1,27
1248	11,00 ± 0,02	9,87 ± 0,02	2,65	0,98
1509	12,00 ± 0,02	10,77 ± 0,02	1,75	0,56
1944	13,00 ± 0,02	11,67 ± 0,02	0,85	-0,16
	13,96 ± 0,02	12,52 ± 0,02	0,00	-

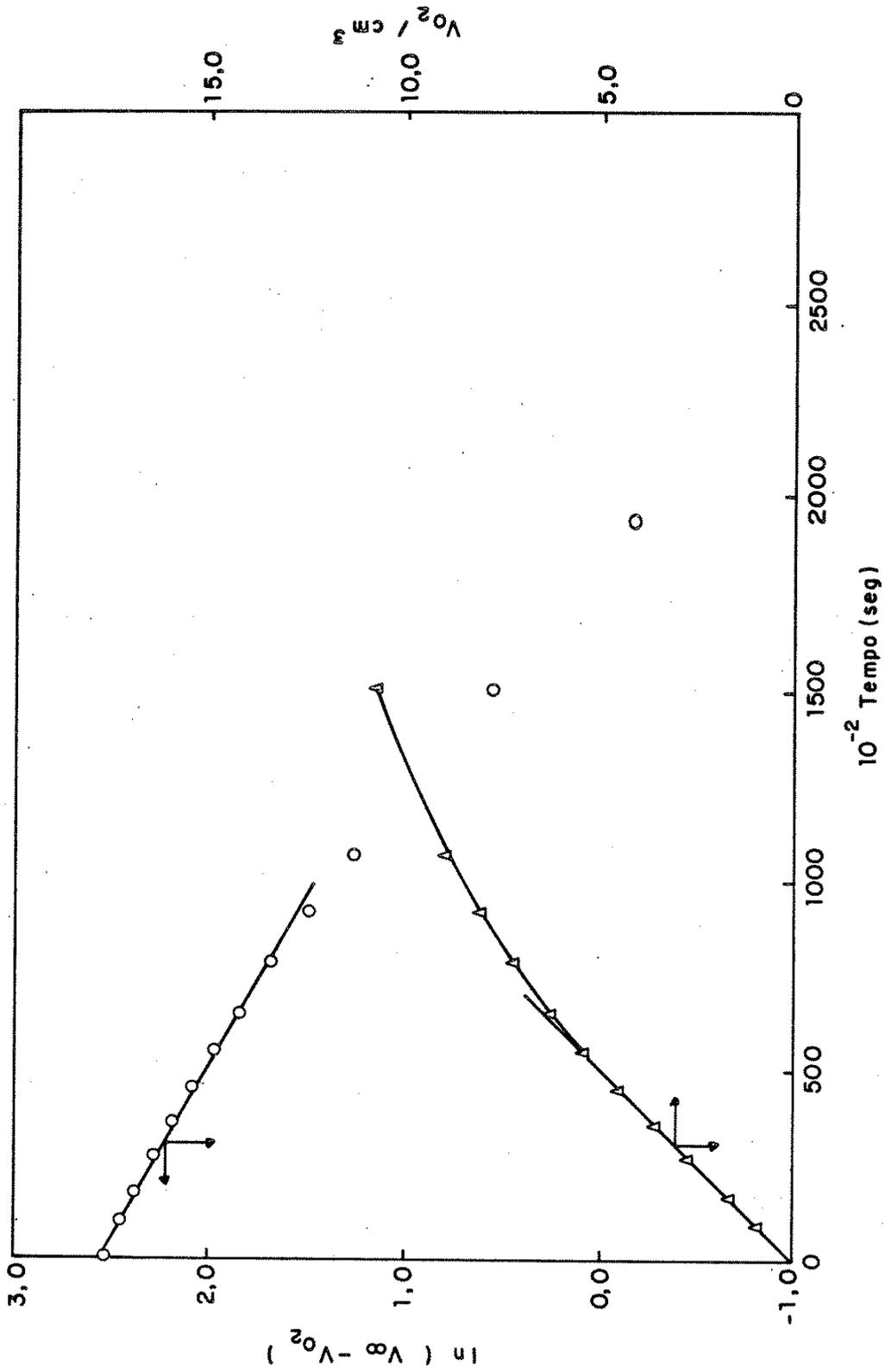


FIGURA 4. Cinética de decomposição de H_2O_2 com PEBD/ MnO_2 (amostra 2.b). Volume de solução, 20,0 ml; concentração 0,053 M; $T = 298$ K.

TABELA 5. Decomposição de 20,0 ml de solução 0,053 M de H_2O_2 pelo composto PEAD/ MnO_2 a 298 K (amostra 3.a).

t/s	$V_{O_2\text{obs}}/\text{cm}^3$ (708,7 mmHg, 298 K)	V_{O_2}/cm^3 (101,3 KPa, 298 K)	$(V_\infty - V_{O_2})/\text{cm}^3$	$\ln(V_\infty - V_{O_2})$
0	0,00 ± 0,02	0,00 ± 0,02	12,66	2,54
54	1,00 ± 0,02	0,91 ± 0,02	11,73	2,46
112	2,00 ± 0,02	1,81 ± 0,02	10,85	2,38
177	3,00 ± 0,02	2,72 ± 0,02	9,94	2,30
244	4,00 ± 0,02	3,63 ± 0,02	9,03	2,20
318	5,00 ± 0,02	4,53 ± 0,02	8,13	2,10
403	6,00 ± 0,02	5,44 ± 0,02	7,22	1,98
498	7,00 ± 0,02	6,35 ± 0,02	6,31	1,84
606	8,00 ± 0,02	7,25 ± 0,02	5,41	1,69
733	9,00 ± 0,02	8,16 ± 0,02	4,50	1,50
890	10,00 ± 0,02	9,07 ± 0,02	3,59	1,28
1102	11,00 ± 0,02	9,97 ± 0,02	2,69	0,99
1427	12,00 ± 0,02	10,88 ± 0,02	1,79	0,58
2808	13,00 ± 0,02	11,79 ± 0,02	0,87	-0,14
	13,96 ± 0,02	12,66 ± 0,02	0,00	-

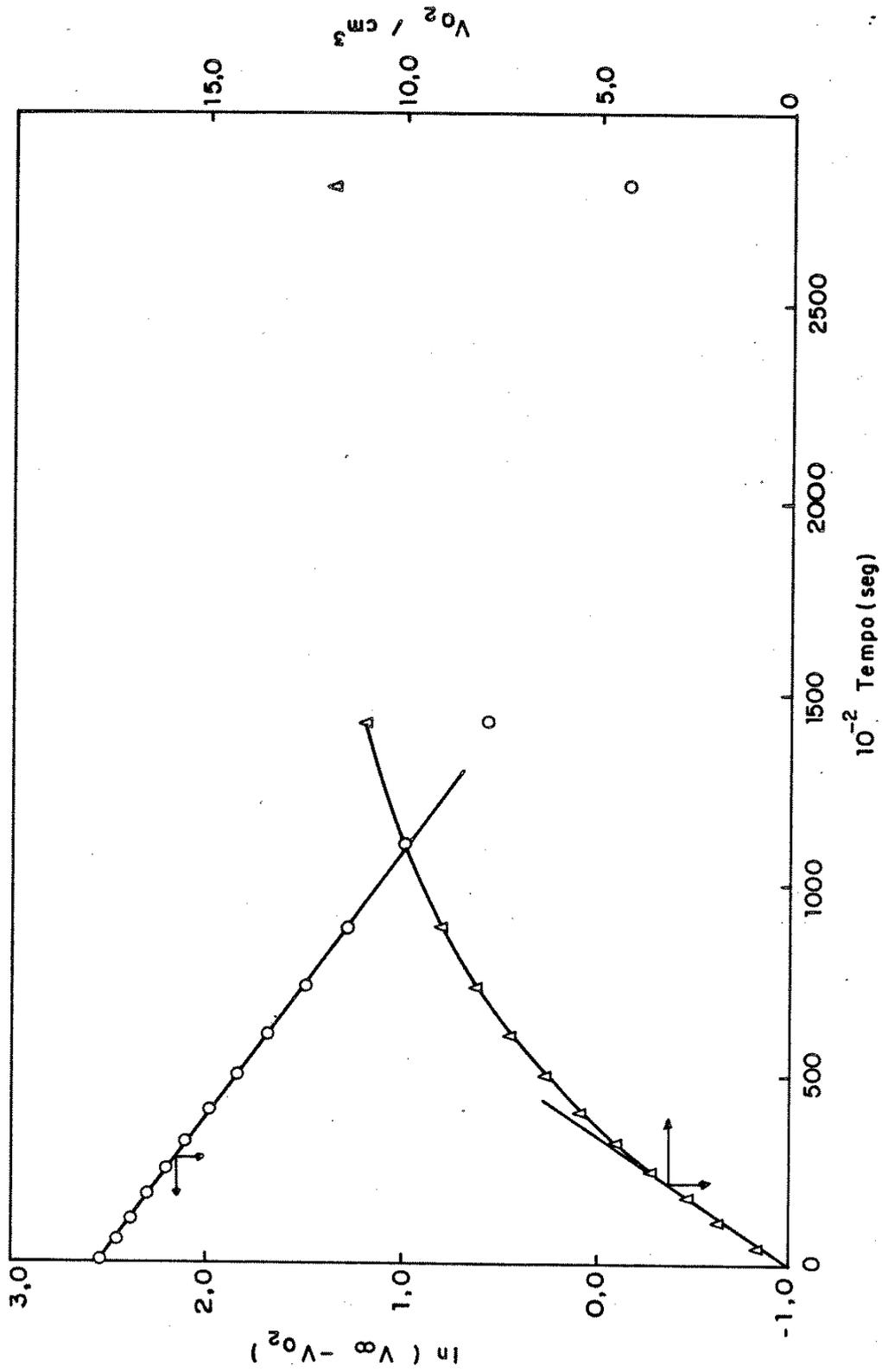


FIGURA 5. Cinética de decomposição de H_2O_2 com PEAD/ MnO_2 (amostra 3.a). Volume de solução, 20,0 ml; concentração 0,053 M; $T = 298$ K.

TABELA 6. Decomposição de 20,0 ml de solução 0,053 M de H_2O_2 pelo composto PEAD/ MnO_2 a 298 K (amostra 3.b).

t/s	$V_{O_2\text{obs}}/\text{cm}^3$ (708,6 mmHg, 298 K)	V_{O_2}/cm^3 (101,3 KPa, 298 K)	$(V_\infty - V_{O_2})/\text{cm}^3$	$\ln(V_\infty - V_{O_2})$
0	0,00 ± 0,02	0,00 ± 0,02	12,66	2,54
41	1,00 ± 0,02	0,91 ± 0,02	11,73	2,46
83	2,00 ± 0,02	1,81 ± 0,02	10,85	2,38
122	3,00 ± 0,02	2,72 ± 0,02	9,94	2,30
167	4,00 ± 0,02	3,63 ± 0,02	9,03	2,20
217	5,00 ± 0,02	4,53 ± 0,02	8,13	2,10
273	6,00 ± 0,02	5,44 ± 0,02	7,22	1,98
340	7,00 ± 0,02	6,35 ± 0,02	6,31	1,84
417	8,00 ± 0,02	7,25 ± 0,02	5,41	1,67
515	9,00 ± 0,02	8,16 ± 0,02	4,50	1,50
657	10,00 ± 0,02	9,07 ± 0,02	3,59	1,28
912	11,00 ± 0,02	9,97 ± 0,02	2,69	0,99
1540	12,00 ± 0,02	10,88 ± 0,02	1,79	0,58
	13,96 ± 0,02	12,66 ± 0,02	0,00	-

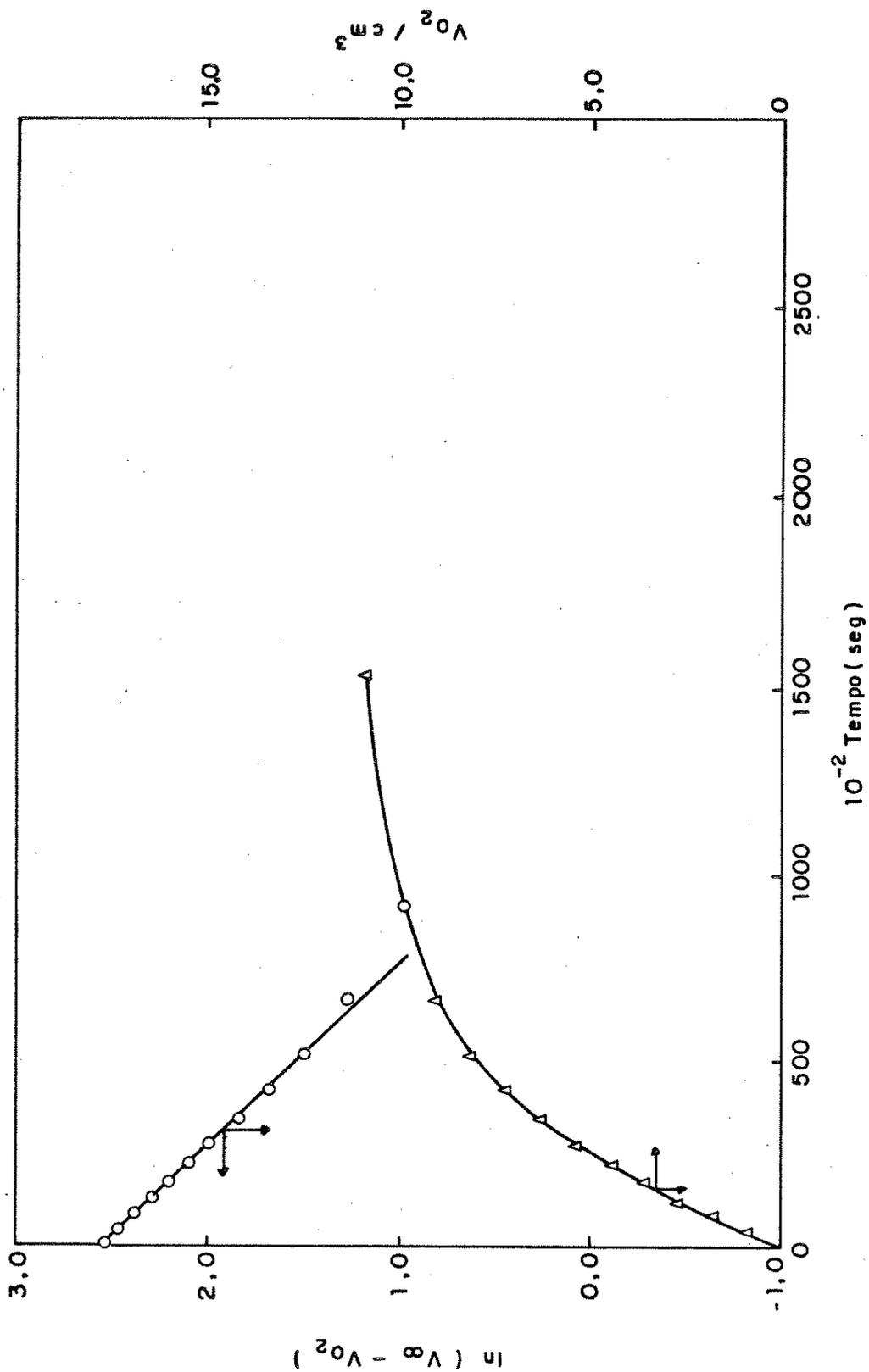


FIGURA 6. Cinética de decomposição de H_2O_2 com PEAD/ MnO_2 (amostra 3.b). Volume de solução, 20,0 ml; concentração 0,053 M; $T = 298$ K.

TABELA 7. Decomposição de 20,0 ml de solução 0,053 M de H_2O_2 pelo composto PEAD/ MnO_2 a 298 K (amostra 4.a).

t/s	$V_{O_2\text{obs}}/\text{cm}^3$ (707,8 mmHg, 298 K)	V_{O_2}/cm^3 (101,3 KPa, 298 K)	$(V_\infty - V_{O_2})/\text{cm}^3$	$\ln(V_\infty - V_{O_2})$
0	0,00 ± 0,02	0,00 ± 0,02	12,56	2,53
159	1,00 ± 0,02	0,90 ± 0,02	11,66	2,46
258	1,80 ± 0,02	1,62 ± 0,02	10,94	2,39
486	4,00 ± 0,02	3,60 ± 0,02	8,96	2,19
605	5,00 ± 0,02	4,50 ± 0,02	8,06	2,09
732	6,00 ± 0,02	5,40 ± 0,02	7,16	1,97
874	7,00 ± 0,02	6,30 ± 0,02	6,26	1,83
1021	8,00 ± 0,02	7,20 ± 0,02	5,36	1,68
1208	9,00 ± 0,02	8,10 ± 0,02	4,46	1,50
1419	10,00 ± 0,02	9,00 ± 0,02	3,56	1,27
1692	11,00 ± 0,02	9,90 ± 0,02	2,66	0,98
2124	12,00 ± 0,02	10,80 ± 0,02	1,76	0,57
3177	13,00 ± 0,02	11,70 ± 0,02	0,86	-0,15
	13,96 ± 0,02	12,56 ± 0,02	0,00	-

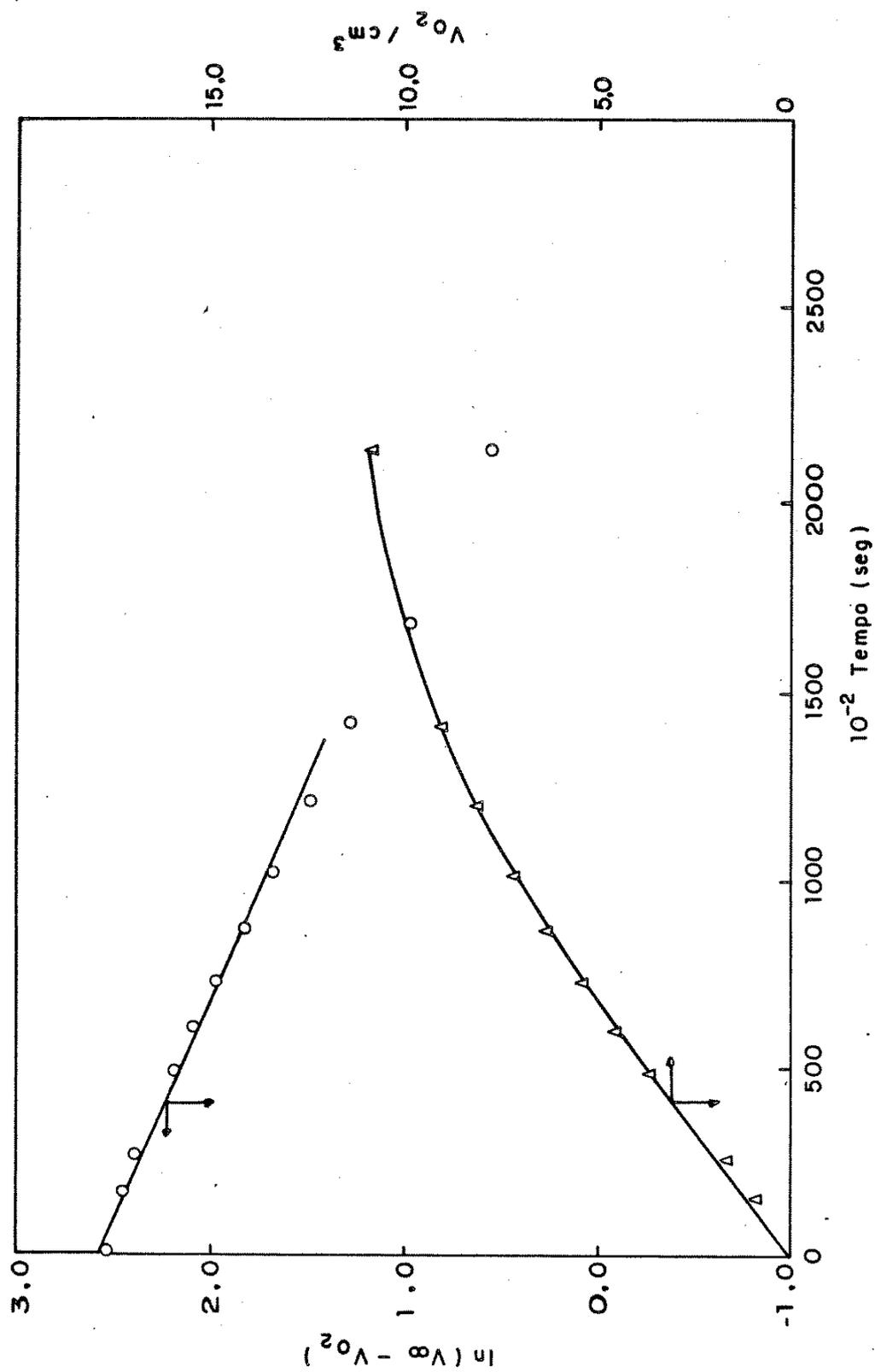


FIGURA 7. Cinética de decomposição de H_2O_2 com PEAD/MnO₂ (amostra 4.a). Volume de solução, 20,0 ml; concentração 0,053 M; T = 298 K.

TABELA 8. Decomposição de 20,0 ml de solução 0,192/2 M de H_2O_2 pelo compósito PEBD/ MnO_2 -CuO a 298 K (amostra 5.b).

t/s	$V_{O_2\text{obs}}/\text{cm}^3$ (714,5 mmHg, 298 K)	V_{O_2}/cm^3 (101,3 KPa, 298 K)	$(V_\infty - V_{O_2})/\text{cm}^3$	$\ln(V_\infty - V_{O_2})$
0	0,00 ± 0,02	0,00 ± 0,02	15,88	2,77
52	1,00 ± 0,02	0,91 ± 0,02	14,97	2,71
91	2,00 ± 0,02	1,83 ± 0,02	14,05	2,64
129	3,00 ± 0,02	2,74 ± 0,02	13,14	2,58
169	4,00 ± 0,02	3,66 ± 0,02	12,22	2,50
210	5,00 ± 0,02	4,57 ± 0,02	11,31	2,43
252	6,00 ± 0,02	5,49 ± 0,02	10,39	2,34
299	7,00 ± 0,02	6,40 ± 0,02	9,48	2,25
350	8,00 ± 0,02	7,31 ± 0,02	8,57	2,15
406	9,00 ± 0,02	8,23 ± 0,02	7,65	2,04
463	10,00 ± 0,02	9,14 ± 0,02	6,74	1,91
530	11,00 ± 0,02	10,06 ± 0,02	5,82	1,76
606	12,00 ± 0,02	10,97 ± 0,02	4,91	1,59
693	13,00 ± 0,02	11,89 ± 0,02	3,99	1,39
811	14,00 ± 0,02	12,80 ± 0,02	3,08	1,13
964	15,00 ± 0,02	13,71 ± 0,02	2,17	0,77
	17,37 ± 0,02	15,88 ± 0,02	0,00	-

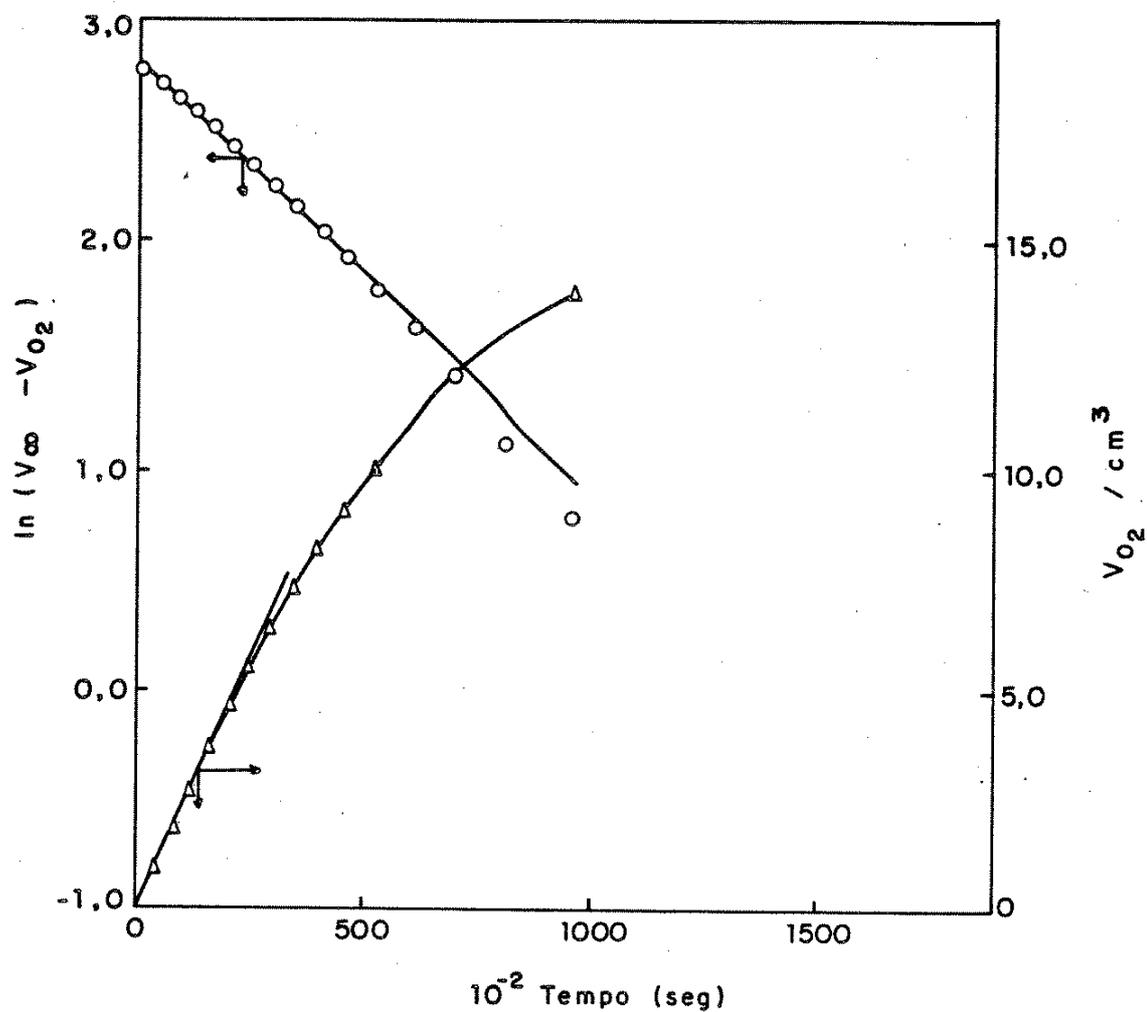


FIGURA 8. Cinética de decomposição de H_2O_2 com PEBD/ MnO_2 -CuO (amostra 5.b).
 Volume de solução 20,0 ml; concentração 0,129/2 M; T = 298 K.

APÊNDICE 2

CARACTERIZAÇÃO DA LÃ DE VIDRO

Utilizamos para caracterização da lâ de vidro: microscopia eletrônica de varredura, espectrofotometria infravermelha de refletância e de transmissão e medidas de perda de massa por aquecimento.

A espessura das fibras de lâ de vidro medida através das micrografias foi de aproximadamente 19 μm .

A perda de massa de lâ de vidro submetida a tratamento térmico durante 2 horas foi de 0,1% a 150°C, 0,5% a 430°C e 0,7% a 703°C.

Amostras de lâ de vidro foram analisadas por espectrofotometria infravermelha de refletância e de transmissão. No caso de refletância foram usados prismas de KRS-5 de 2 x 6 x 12 mm. Os espectros de transmissão foram obtidos triturando-se a lâ de vidro e misturando o pó com NUJOL e FLUOROLUBE.

Os espectros de refletância das amostras de lâ de vidro não apresentaram diferenças com a linha base. Espectros de transmissão obtidos de amostras de lâ de vidro em FLUOROLUBE não apresentaram picos de absorção diferentes dos de FLUOROLUBE. O espectro obtido em Nujol está na figura 1; nele são observadas bandas largas, atribuíveis ao vidro ($900\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ e $3300\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$) mas não são identificadas bandas atribuíveis a resinas orgânicas, normalmente adicionadas à lâ de vidro para melhorar o empacotamento da mesma. Isto se deve provavelmente à quantidade muito pequena de resina presente na lâ de vidro, como pode ser constatado pelos dados de perda de massa citados anteriormente.

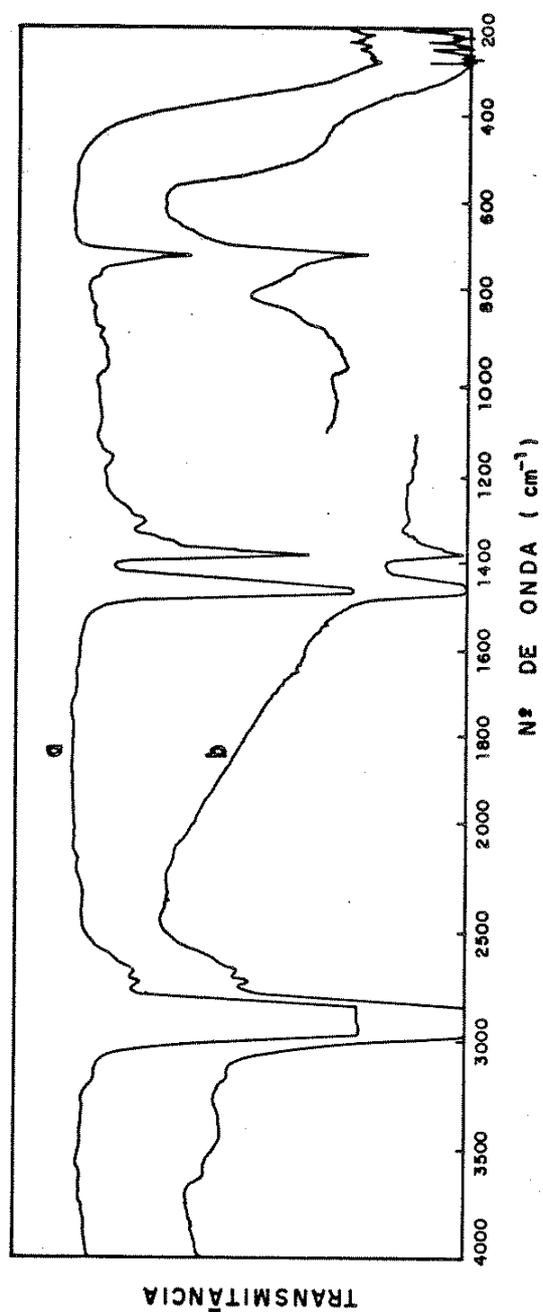


Figura 1. Espectro de transmissão de: a) Nujol entre placas de KBr; b) Nujol +
lã de vidro entre placas de KBr.

ÍNDICE DE TABELAS

	pag.
TABELA 1. Propriedades de alguns plásticos. Conveniência de utilização	3
TABELA 2. Algumas constantes físicas do politetrafluoroetileno e polietileno	3
TABELA 3. Óxidos de metais de transição	7
TABELA 4. Óxidos e hidro(óxidos) de manganês	8
TABELA 5. Propriedades dos catalisadores sólidos	18
TABELA 6. Comparação da atividade da mistura de dois componentes com alguns óxidos simples na oxidação de CO a CO ₂ (1% de CO em ar)	22
TABELA 7. Porcentagem de oxidação de CO a CO ₂ catalisada por óxidos e misturas de óxidos	23
TABELA 8. Impregnação de MnO ₂ em filmes de PEAD, com 80% de cristalinidade, a 80°C	51
TABELA 9. Variação de massa de amostras de PE em função do tempo de imersão em solução aquosa de KMnO ₄ 0,2 M/ NaHCO ₃ 0,25 M, T = 80°C	52
TABELA 10. Impregnação de MnO ₂ e MnO ₂ -CuO em filmes de PTFE, após 3 horas de sorção de ácido acético glacial, a 84°C	53
TABELA 11. Raio de giração de estruturas de óxido de manganês (IV) e MnO ₂ -CuO impregnados em PEBD como função do tempo de imersão e da solução oxidante	69
TABELA 12. Massa e superfície específica de MnO ₂ depositado em PEBD	74
TABELA 13. Energia de ligação de fotoelétrons (eV) de compósitos PEBD/óxidos metálicos	76
TABELA 14. Relação entre n _{Cu} /n _{Mn} para os compósitos PEBD/MnO ₂ -CuO em função do tempo de imersão em solução ácida (HNO ₃ 0,2 M) de KMnO ₄ 0,2 M contendo Cu(NO ₃) ₂ 1,0 M	76
TABELA 15. Valores de g, D e A. Efeito do envelhecimento sobre os valores de g, A e D, obtidos experimentalmente	82
TABELA 16. Decomposição de 20,0 ml de solução 0,053 M de H ₂ O ₂ pelo compósito PEAD/MnO ₂ , a 298 K (amostra 4.b)	92
TABELA 17. Velocidade inicial e constante de 1ª ordem para a decomposição de 20,0 ml de H ₂ O ₂ 0,053M a 298 K. Compósitos PEBD/MnO ₂ e PEAD/MnO ₂	95

	pag.
TABELA 18. Decomposição de 20,0 ml de solução 0,129/2 M de H_2O_2 pelo compósito PEBD/ MnO_2 -CuO, a 298 K (amostra 5.a)	95
TABELA 19. Velocidade inicial e constante de 1ª ordem para a decomposição de 20,0 ml de H_2O_2 (0,129/2 M) a 298 K. Compósitos PEBD/ MnO_2 -CuO	96
TABELA 20. Velocidade inicial de decomposição de 20,0 ml de solução de H_2O_2 , utilizando-se diferentes compósitos poliolefinas/ MnO_2 e MnO_2 isolados	96
TABELA 21. Atividade catalítica de PTFE/ MnO_2 -CuO com 1,58 $mg.cm^{-2}$ de óxidos impregnados internamente em PTFE	98
TABELA 22. Atividade catalítica do compósito PTFE/ MnO_2 -CuO com 1,58 $mg.cm^{-2}$ de óxido depositado em tubo de 280 cm de comprimento por 2 mm de diâmetro interno, na oxidação de CO a CO_2	100
TABELA 23. Atividade catalítica do compósito PTFE/ MnO_2 -CuO com 1,58 $mg.cm^{-2}$ de óxido depositado internamente	104
TABELA 24. Efeito do aumento da concentração de CO na mistura reacional, no desempenho catalítico do compósito PTFE/ MnO_2 -CuO	107
TABELA 25. Atividade catalítica do compósito PTFE/ MnO_2 . Tubo de PTFE com $l = 302$ cm, $d_i = 2$ mm e 1,95 $mg.cm^{-2}$ de óxido depositado internamente	111
TABELA 26. Atividade catalítica do compósito PTFE/ MnO_2 e do PTFE/ MnO_2 dopado com zinco	112
TABELA 27. Atividade catalítica do compósito PTFE/ MnO_2 . Tubo de PTFE com $l = 213$ cm, $d_i = 2$ mm e 1,95 $mg.cm^{-2}$ de óxido depositado internamente	113
TABELA 28. Atividade catalítica do compósito PTFE/ MnO_2 . Tubo de PTFE com $l = 283$ cm, $d_i = 2$ mm e 1,65 $mg.cm^{-2}$ de óxido depositado internamente e dopado com 0,016 $mg.cm^{-2}$ de cobalto incorporado	114
TABELA 29. Atividade catalítica do compósito PTFE/ MnO_2 . Tubo de 110 cm com 1,15 $mg.cm^{-2}$ de óxido depositado internamente (PTFE/ MnO_2 recozido em HNO_3 1,0 M por 36 horas a 80°C)	115
TABELA 30. Aumento de temperatura ($\Delta\theta$) produzido pela oxidação de CO.	128
TABELA 31. Composição química de vidros borossilicato e sódiosossilicato	132

TABELA 32. Impregnação de MnO_2 e MnO_2-CuO em lã de vidro, a $80^\circ C$	137
TABELA 33. Atividade catalítica do composto lã de vidro/ MnO_2-CuO	141
TABELA 34. Conversão de CO a CO_2 em diferentes temperaturas	142
TABELA 35. Atividade catalítica do composto lã de vidro/ MnO_2 na oxidação de CO a CO_2 . Massa de catalisador = 5,6 g com 6,8% de óxido depositado	144
TABELA 36. Razão TC_N/τ_N para o catalisador lã de vidro/ MnO_2 . Dados extraídos da tabela 35-A	145
TABELA 37. Atividade catalítica do composto lã de vidro/ MnO_2 na oxidação de CO a CO_2 . Massa de catalisador = 5,6 g com 10,0% de óxido depositado	146
TABELA 38. Taxas de conversão de CO a CO_2 . Catalisador: 18 g de lã de vidro/ MnO_2-CuO com 4,33% de óxidos depositados	148
TABELA 39. Taxas de conversão de CO a CO_2 . Catalisador: 48 g de lã de vidro/ MnO_2-CuO com 4,33% de óxidos depositados	149

ÍNDICE DE FIGURAS

	pag.
FIGURA 1. a) Interação entre as moléculas de um sistema condensado (líquido ou sólido); b) Interação entre as moléculas de um fluido (gás ou líquido) com a superfície de um sólido	4
FIGURA 2. Estrutura do β -MnO ₂ (tipo rutilo)	9
FIGURA 3. Estrutura da ramsdelita (tipo diaspora)	9
FIGURA 4. Rede hexagonal compacta, representando coordenação octaédrica (simbolizando sítios octaédricos ocupados)	10
FIGURA 5. Estrutura de camadas com sequência alternada de camadas preenchidas e vazias	10
FIGURA 6. Fragmento de uma camada de epsilon-MnO ₂	11
FIGURA 7. Representação esquemática de um túnel em holandita	11
FIGURA 8. Estrutura de algumas formas de dióxido de manganês	12
FIGURA 9. Esquema mostrando a estrutura de filomanganato-10 Å (a) e filomanganato 7 Å (b)	13
FIGURA 10. Diagrama resumo dos minerais de MnO ₂	14
FIGURA 11. Representação esquemática de moléculas de H ₂ O adsorvidas em Fe ₂ O ₃	15
FIGURA 12. Níveis de energia e espectro RPE para um elétron s	27
FIGURA 13. Interação hiperfina dos níveis de energia para S = 1/2 e I = 1/2	28
FIGURA 14. Linhas de ressonância para várias concentrações de MnCl ₂ no eutético LiCl/KCl a 700°C	29
FIGURA 15. Ângulo entre raio incidente e difratado igual 2 θ	31
FIGURA 16. Ilustração esquemática de uma partícula policristalina ..	32
FIGURA 17. a) Análise do log I(S) versus S ² de acordo com a lei de Guinier; b) Análise da curva ln I(S) versus S ² a partir da contribuição de frações de partículas de vários tamanhos	33
FIGURA 18. Diagrama do processo ESCA para a fotoionização de um elétron 1 s	34
FIGURA 19. Ilustração da contribuição de diferentes camadas atômicas para os sinais ESCA	35
FIGURA 20. Espectro ESCA do N _{1s} para o trans-[Co(NH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂) ₂ (NO ₂) ₂]NO ₃	36
FIGURA 21. Esquema da montagem para impregnação de filmes	40

FIGURA 22. Esquema do instrumento utilizado para determinação da atividade catalítica na decomposição de H_2O_2	42
FIGURA 23. Esquema experimental utilizado para determinação da atividade catalítica dos compósitos na oxidação de CO a CO_2	43
FIGURA 24. Absorbância a $4,8 \mu m$ em função da pressão parcial de CO (p_{CO}) na corrente gasosa	44
FIGURA 25. A) Espectro da mistura reacional antes de sua exposição ao catalisador; B) Espectro da mistura reacional após sua exposição ao catalisador. Nota-se a presença apenas de CO_2 ; conversão igual a 100%	45
FIGURA 26. A) Espectro da mistura reacional antes de sua exposição ao catalisador; B) Espectro da mistura reacional após sua exposição ao catalisador. Nota-se a presença de CO e CO_2 ; conversão inferior a 100%	46
FIGURA 27. Espectro de fluorescência de raios-X de óxidos de ferro e manganês suportados em PEBD, obtidos após sorção de $Fe(CO)_5$ (por 140 minutos) e oxidação em solução de $KMnO_4$ 0,2 M + HNO_3 0,2 M por 195 minutos a $80^\circ C$	48
FIGURA 28. Aumento de massa de filmes de PEAD, PEBD e PP após sorção de $Fe(CO)_5$ (por 140 minutos) e oxidação em solução ácida de permanganato [$KMnO_4$] = 0,2 M, com [H_2SO_4] = 0,2 M ou [HNO_3] = 0,2 M. T = $80^\circ C$	49
FIGURA 29. Aumento de massa de PEBD, PEAD e PP após sorção de $Fe(CO)_5$ (por 140 minutos) e oxidação em solução aquosa de $KMnO_4$ 0,2 M- $NaHCO_3$ 0,25 M a $50^\circ C$	49
FIGURA 30. Aumento de massa de filmes de polímeros após exposição à solução ácida (HNO_3 0,2 M) de permanganato de potássio 0,2 M. T = $80^\circ C$	50
FIGURA 31. Aumento de massa de filmes de polímeros após exposição à solução aquosa de $KMnO_4$ 0,2 M- H_2SO_4 0,2 M a $80^\circ C$	51
FIGURA 32. Espectro de RPE de óxido suportado em PEBD. (a,b,c,d,e)	54
FIGURA 33. Espectro de RPE de óxido suportado em PEBD. (a,b,c,d,e,f)	55
FIGURA 34. Evolução temporal do espectro de RPE de óxido suportado em PEBD. Tubo preenchido com solução aquosa de	

	KMnO ₄ 0,2 M/HNO ₃ 0,2M/Cu(NO ₃) ₂ 1,0 M e colocado em banho termostatzado por 120 min, T = 80°C	56
FIGURA 35.	Evolução temporal do espectro de RPE de óxido suportado em PEBD. Tubo preenchido com solução aquosa de KMnO ₄ 0,2 M-HNO ₃ 0,2 M e colocado em banho termostatzado por 4 horas, T = 80°C	57
FIGURA 36.	Espectro RPE de amostra de óxido suportado em PEBD. Tubo preenchido com solução aquosa de KMnO ₄ 0,2 M-HNO ₃ 0,2 M-Cu(NO ₃) ₂ 1,0 M e colocado em banho termostatzado a 80°C por 5 horas	58
FIGURA 37.	Espectro RPE de óxido suportado em PEBD, 30 dias após o preparo. Tubo preenchido com solução aquosa de KMnO ₄ 0,2 M-HNO ₃ 0,2 M-Cu(NO ₃) ₂ 1,0 M e colocado em banho termostatzado a 80°C por 5 horas	59
FIGURA 38.	Espectro RPE de óxido suportado em PEBD. Tubo preenchido com solução aquosa de KMnO ₄ 0,2 M-HNO ₃ 0,2 M-Cu(NO ₃) ₂ 1,0 M e colocado em banho termostatzado por 5 horas, T = 80°C	60
FIGURA 39.	Espectro RPE de óxido suportado em PEBD. (a,b,c,d,e,f) ..	61
FIGURA 40.	Espectro de RPE de óxido suportado em PEBD. (a,b)	62
FIGURA 41.	Evolução do espectro de RPE de óxido suportado em PTFE em função do aumento de temperatura. Tubo exposto à solução de KMnO ₄ 0,2 M/HNO ₃ 0,2 M/Cu(NO ₃) ₂ 1,0 M a 84°C por 86 horas (1 etapa de 38 hs + 1 etapa de 48. hs)	63
FIGURA 42.	Micrografias de varredura eletrônica de superfície de filmes com MnO ₂ incorporado através da imersão do filme polimérico em KMnO ₄ 0,2 M-HNO ₃ 0,2 M por 2 horas, T = 80°C	64
FIGURA 43.	Micrografia de varredura eletrônica de PTFE com MnO ₂ -CuO incorporado de acordo com os dados da tabela 10	65
FIGURA 44.	Micrografias de varredura eletrônica de PTFE com MnO ₂ incorporado de acordo com os dados da tabela 10	66
FIGURA 45.	Micrografia de varredura eletrônica de PTFE com MnO ₂ -CuO incorporado de acordo com os dados da tabela 10	66
FIGURA 46.	Micrografia de varredura eletrônica de uma secção transversal de PTFE com MnO ₂ incorporado de acor-	

do com os dados da tabela 10	67
FIGURA 47. Difratoograma de raios-X de amostra de pó de MnO_2 recolhido no tubo de preparação do compósito PEBD/ MnO_2 , em meio de H_2SO_4	68
FIGURA 48. Difratoograma de raios-X de filmes de PTFE	71
FIGURA 49. Difratoograma de raios-X de compósito PTFE/ MnO_2 preparado de acordo com os dados da tabela 10	72
FIGURA 50. Difratoograma de raios-X de compósito PTFE/ MnO_2 -CuO preparado de acordo com os dados da tabela 10	73
FIGURA 51. Espectro ESCA dos níveis Mn 2p e Mn 3s	75
FIGURA 52. Espectro ESCA dos níveis Mn 3s e Cu 3p para os compósitos PEBD/óxidos metálicos	77
FIGURA 53. Cinética de decomposição de H_2O_2 com PEBD/ MnO_2 (amostra 4.b)	93
FIGURA 54. Cinética de decomposição de H_2O_2 com PEBD/ MnO_2 -CuO (amostra 5.a)	94
FIGURA 55. Conversão de CO a CO_2 em função do tempo de uso. Catalisador: compósito PTFE/ MnO_2 -CuO. Pré-tratamento: fluxo de ar com vazão de $10,00 \pm 0,05 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, à temperatura do ensaio	99
FIGURA 56. Conversão de CO a CO_2 em função do tempo de uso do catalisador (compósito PTFE/ MnO_2 -CuO, $1,58 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$; $l = 320,5 \text{ cm}$, $d_i = 2 \text{ mm}$). Pré-tratamento: passagem de ar a $10,00 \pm 0,05 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$	102
FIGURA 57. Conversão de CO a CO_2 em função do comprimento do tubo e da massa de óxidos	103
FIGURA 58. Conversão de CO a CO_2 em função da temperatura. Catalisador: tubo de PTFE/ MnO_2 -CuO com 68 cm de comprimento por 2 mm de diâmetro interno com $1,58 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ de óxido depositado	105
FIGURA 59. Porcentagem de conversão em função do inverso da temperatura	106
FIGURA 60. Conversão de CO a CO_2 em função do tempo de uso e razão WF_{CO}^{-1} . Catalisador: compósito PTFE/ MnO_2 com $1,95 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ de óxido depositado internamente; $d_i = 2 \text{ mm}$ e comprimento l variável	108
FIGURA 61. Conversão de CO a CO_2 em função de tempo de uso e razão WF_{CO}^{-1} a $T = 167^\circ\text{C}$. Catalisador: PTFE/ MnO_2	110
FIGURA 62. Conversão de CO a CO_2 em função da velocidade espacial. Catalisador: tubo de PTFE com $1,58 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ de	

óxidos depositados internamente, $d_i = 2$ mm. Fluxo volumétrico = $14,26 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ (7,7% de CO em ar).

T = 117°C	126
FIGURA 63. Emissões de hidrocarbonetos (HC), monóxido de carbono (CO) e monóxido de nitrogênio (NC) em função da proporção da mistura	131
FIGURA 64. Representação em duas dimensões do arranjo atômico em vidros	132
FIGURA 65. Representação esquemática da superfície de vidros	133
FIGURA 66. Esquema experimental utilizado para determinação da atividade catalítica do compósito lã de vidro/ MnO_2 -CuO na oxidação de CO a CO_2	135
FIGURA 67. Esquema experimental utilizado para determinação da atividade catalítica do compósito lã de vidro/ MnO_2 -CuO	136
FIGURA 68. Micrografia de varredura eletrônica do compósito lã de vidro/ MnO_2 preparado por imersão da lã de vidro em KMnO_3 0,2 M/ HNO_3 0,2 M por 11 horas, T = 80°C	138
FIGURA 69. a) Espectro de RPE de MnO_2 suportado em lã de vidro, b) Espectro de RPE DE MnO_2 -CuO suportado em lã de vidro	139
FIGURA 70. Reator de aço inox utilizado nos experimentos com os catalisadores lã de vidro/óxidos metálicos	143
FIGURA 71. Conversão de CO a CO_2 em função da velocidade espacial. Dados extraídos da tabela 37-A	147