

OXIDAÇÃO ORGÂNICA CATALISADA PELO DIÓXIDO DE MANGANÊS*

Jorge Nozaki

Departamento de Química - Universidade Estadual de Maringá - Av. Colombo, 3690, CEP 87020, Maringá - PR

Huanchun Zhou

Department of Chemistry - The University of Florida - Gainesville - Florida 32611 - USA.

Recebido em 29/5/91; cópia revisada em 25/11/91

The different forms of manganese dioxide were studied as catalysts of organic compounds oxidation. The electrolytic manganese dioxide (EMD), chemical manganese dioxide (CMD), natural manganese dioxide (β - MnO_2), and some EMD doped with metals ions were studied as catalysts for low temperature combustion of organic compounds. The studies were performed in a gas chromatographic oven with a flame ionization detector for the measurement of trace organics in air.

Keywords: catalyst; manganese dioxide; adsorption.

INTRODUÇÃO

Em 1868, foram descobertas as baterias primárias, utilizando-se na composição da cela, o dióxido de manganês e zinco¹. A eficiência destas baterias tem melhorado significativamente substituindo-se o β - MnO_2 pelo EMD ou γ - MnO_2 que é obtido eletroliticamente. O interesse pelo MnO_2 tem sido acentuado, pelas propriedades como trocador de íons², catalisador de oxidação orgânica³, e elevada demanda na utilização em baterias⁴. Em 1976, foi patenteado o processo de obtenção do dióxido de manganês obtido quimicamente (CMD)⁵. O CMD é bastante poroso com grande área superficial e boas propriedades catalíticas. Este material foi testado em purificação do ar e tratamento de efluentes com elevada demanda bioquímica de oxigênio.

Estudos foram desenvolvidos sobre a adsorção de íons metálicos sobre a superfície de óxidos de ferro, estanho e manganês⁶ e adsorção de cobre sobre o EMD e CMD em diferentes temperaturas⁷. A adsorção do Zn^{2+} sobre o MnO_2 foi estudado como um método para a determinação da área superficial do dióxido de manganês⁸.

Neste trabalho, foram estudados como catalisadores, os diversos tipos de MnO_2 e o EMD dopado com íons metálicos, para possíveis aplicações em purificação do ar e remoção de poluentes no meio ambiente.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais, equipamentos e reagentes utilizados

Dióxido de manganês grau eletrolítico γ - MnO_2 "Eletrólítico common sample, nº 9-EMD". Reagente químico (β - MnO_2) (Baker). CMD "obtido pela redução do $KMnO_4$ com carboidratos". Cilindros de ar comprimido com 10 p.p.m. de n-hexano e 700 p.p.m. de n-octano. Cilindro de hidrogênio. Cromatógrafo a gás-Varian com detector de ionização de chama. Multímetro digital HP 34750A. Registrador potenciométrico-Beckman X-Y Recorder. Plotter HP 7470. Microcomputador HP 85. Discmemory HP 9121DIS. Banho termostático "Dubnoff shaking incubator", Espectrofotômetro ultravioleta-visível 240 Gilford Spectrophotometer. Voltímetro HP 34703A DCV/DCA meter.

* Dedicado à memória do Professor H. A. Laitinen, Department of Chemistry - The University of Florida - USA.

Métodos

Adsorção de íons metálicos no EMD

Os estudos de adsorção foram desenvolvidos em banhos termostatizados com 10 frascos erlenmeyer, contendo cada 2,0g do EMD e 20 ml da solução 0,05 molar do íon metálico. As adsorções foram feitas a 25°C, com a velocidade de agitação de 94 minutos⁻¹ por 24 horas.

Testes de oxidação catalítica

Foram desenvolvidos no cromatógrafo a gás, com detector de ionização de chama, os testes de ionização catalítica com o MnO_2 , CMD, EMD e EMD dopado com íons metálicos. A coluna cromatográfica foi substituída por uma coluna de aço inoxidável, com diâmetro interno de 2,0 mm, adaptando-se também um tubo de aço com 100 mm de comprimento, contendo 0,4 g do catalisador em partículas de 100 a 140 mesh. Este tubo foi adaptado a cerca de 50 mm do detector conforme os esquemas das figuras 1A e 1B.

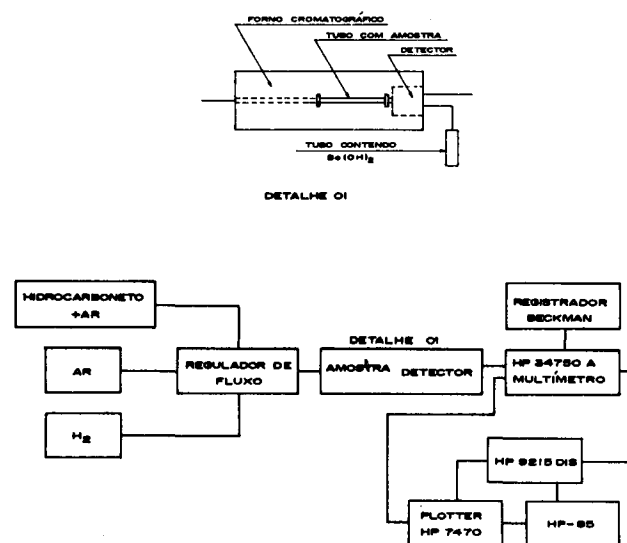


Figura 1A - Sistema para oxidação catalítica

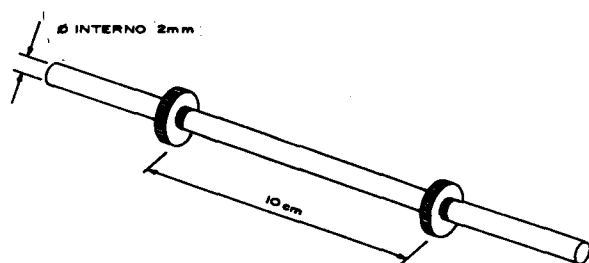


Figura 1B - Tubo de aço para introdução de amostra

Comparação dos potenciais químicos do EMD

Após as análises no cromatógrafo, o catalisador foi transferido a outro tubo de vidro de 10 mm de diâmetro por 80 mm de comprimento, com uma membrana porosa na extremidade inferior. A este tubo, foi adicionada uma solução de KOH e um eletrodo de Pt em contato com o EMD. O tubo foi transferido a um bequer contendo Hg, HgO, KOH 1M e outro eletrodo de Pt em contato com o mercúrio. Os eletrodos de Pt foram conectados ao voltímetro, conforme o esquema da figura 2. As leituras dos potenciais foram feitas em intervalos de 5 minutos, até atingirem um valor constante.

Sistema para testes de CO₂ produzido no forno cromatográfico

Para testar os teores de CO₂ produzidos pela oxidação, foi utilizado o esquema que aparece na figura 1. O CO₂ era recolhido em um tubo contendo 20 ml da solução de Ba(OH)₂ 0,05 M. Este tubo era substituído em determinados intervalos de tempo e a solução titulada com HCl 0,1 N, utilizando-se a fenolftaleína como indicador. O teor de CO₂ era comparado com o sinal cromatográfico no registrador Beckman.

TABELA 1 - Testes de oxidação catalítica*.

| Amostra (b) | massa (g) | T ₁ ^(a) | T ₂ ^(a) |
|--|-----------|-------------------------------|-------------------------------|
| I ⁻ /EMD | 0,40 | 90 | 152 |
| EMD (puro) | 0,40 | 85 | 175 |
| CMD (puro) | 0,30 | 68 | 142 |
| VO ²⁺ /EMD | 0,40 | 28 | 175 |
| VO ₃ ⁻ /EMD | 0,40 | 28 | 175 |
| V ₂ O ₅ (puro) (c) | 0,24 | 300 | 350 |
| Hg ²⁺ /EMD | 0,40 | 30 | 140 |
| Ce ₂ ³⁺ /EMD | 0,40 | 30 | 150 |
| MoO ₄ ²⁻ /EMD | 0,40 | 30 | 170 |
| Ag ⁺ /EMD | 0,40 | 87 | 140 |
| MoO ₂ ⁺ /EMD | 0,40 | 65 | 140 |
| CrO ₄ ²⁻ /EMD | 0,40 | 30 | 150 |

* Testes efetuados com o n-octano (700 p.p.m.)

T₁^(a) = Temperatura inicial de oxidação.

T₂^(a) = Temperatura na qual 98% do hidrocarboneto fora oxidada a CO₂ e H₂O.

(b) = Temperatura de adsorção = 25°C

(c) = Partículas > 80 mesh.

Condições experimentais: Fluxo do hidrogênio = 20 cm³/minuto; Fluxo do ar = 250 cm³/minuto; Gás carreador = 30 cm³/minuto; Temperatura do detector = 120 - 140°C; Temperatura da coluna de 25 a 350°C.

TABELA 2 - Testes de oxidação catalítica**.

| Amostra (b) | massa (g) | T ₁ ^(a) | T ₂ ^(a) |
|-------------------------------------|-----------|-------------------------------|-------------------------------|
| I ⁻ /EMD | 0,40 | 50 | 72 |
| Br ⁻ /EMD | 0,40 | 48 | 67 |
| BO ₃ ³⁻ /EMD | 0,40 | 37 | 65 |
| Hg ²⁺ /EMD | 0,40 | 48 | 60 |
| Tl ⁺ /EMD | 0,40 | 40 | 105 |
| EMD (puro) | 0,40 | 72 | 90 |
| β-MnO ₂ (puro) | 0,23 | 137 | 300 |
| CMD (puro) | 0,16 | 66 | 99 |
| CrO ₄ ²⁻ /EMD | 0,40 | 48 | 76 |
| Pb ²⁺ /EMD | 0,40 | 65 | 112 |
| Li ⁺ /EMD | 0,40 | 50 | 78 |
| MoO ₄ ²⁻ /EMD | 0,40 | 48 | 58 |
| MoO ₂ ⁺ /EMD | 0,40 | 48 | 66 |
| VO ₃ ⁻ /EMD | 0,40 | 30 | 52 |
| VO ²⁺ /EMD | 0,40 | 48 | 62 |
| Ag ⁺ /EMD | 0,40 | 52 | 80 |

** Testes com n-hexano (10 p.p.m.).

(a) = Temperatura de adsorção = 25°C.

T₁ e T₂ tem os mesmos significados da Tabela 1.

TABELA 3 - Potenciais químicos do EMD*.

| Etapas estudadas (Figura 3) | Potencial observado (volts) |
|-----------------------------|-----------------------------|
| ponto (a) | 0,24 |
| ponto (c) | 0,22 |
| ponto (e) | 0,19 |

* Testes realizados utilizando o esquema da figura 2.

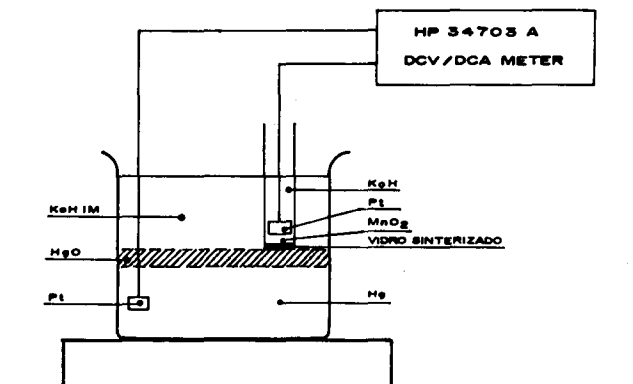


Figura 2 - Sistema para os estudos dos potenciais químicos do EMD.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Verificou-se preliminarmente que o EMD tratado com ácido mineral diluído (HCl, HNO₃, H₂SO₄ e HClO₄), torna-se ativado, sendo capaz de oxidar a substância orgânica a 25°C, embora o tempo de oxidação seja relativamente curto, ocorrendo uma rápida inativação do catalisador. Entre os íons testados como dopantes do MnO₂, o Ce³⁺, MoO₄²⁻, MoO₂⁺, Ag⁺, Hg²⁺, CrO₄²⁻, I⁻, Br⁻, BO₃³⁻, VO²⁺, VO₃⁻ e Li⁺, apresentaram os melhores resultados, conforme os dados das tabelas 1 e 2. O Hg²⁺ apresentou resultados comparáveis ou supe-

riores ao Ce^{3+} . Devido à sua toxicidade não foi utilizado para testes posteriores. O V_2O_5 utilizado como catalisador na indústria petroquímica, assim como $\beta-MnO_2$, não apresentou propriedades catalíticas. O CMD mostrou-se eficiente como catalisador, porém a fragilidade de suas partículas, facilmente trituráveis, dificultou a sua utilização. Em temperaturas superiores a $130^\circ C$, o EMD foi eficiente na oxidação por um período superior a 72 horas.

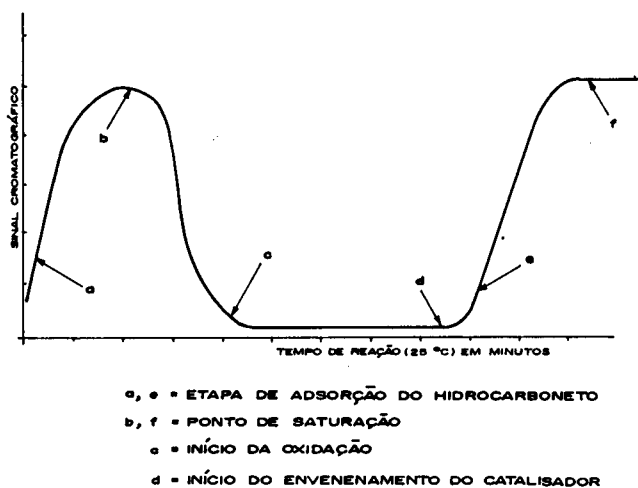


Figura 3 - Perfil do sinal (CG) em função do tempo*

* Testes com o EMD dopado e EMD ativado com ácidos minerais.

Na figura 3, observa-se o perfil do sinal cromatográfico versus o tempo de reação à temperatura ambiente. As escalas são arbitrárias, uma vez que todas as amostras mostram o mesmo perfil, exceto quanto ao tempo de reação, que é diferente para cada catalisador. O ponto (a) é o início de adsorção do hidrocarboneto na superfície do $\gamma-MnO_2$, durante cerca de 1 minuto nas condições estudadas. O ponto (b) é o de saturação ou máxima adsorção e início da oxidação catalítica. Dos pontos (c) ao (d), ocorrem as oxidações, entretanto, no ponto (d) inicia-se o processo de "envenenamento" do catalisador, cuja velocidade de adsorção é superior à oxidação, com produção reduzida de CO_2 . Em (f) a adsorção atinge o máximo, não se observando a produção de CO_2 .

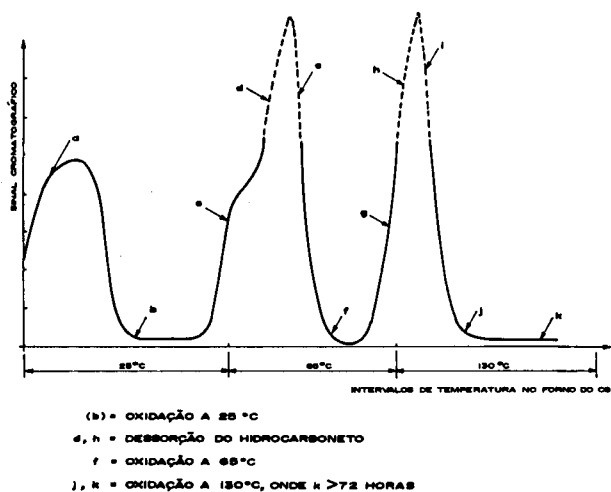


Figura 4 - Influência da temperatura na oxidação catalítica*

* testes realizados com EMD dopado.

A figura 4 mostra o perfil do sinal cromatográfico em diferentes intervalos de temperaturas. Nos intervalos (a,b,c), ocorreram os processos de adsorção, oxidação e adsorção a $25^\circ C$. Elevando-se a temperatura a $65^\circ C$, aparecem os perfis

(c,d,e), ocorrendo a desorção do hidrocarboneto em (d,e), oxidação e adsorção em (f,g). Elevando-se a temperatura a $130^\circ C$, ocorre a desorção em (h,i). Em (j,k) a oxidação ocorre com eficiência >98% de forma ininterrupta por um período superior a 72 horas.

Nas figuras 3 e 4, o sinal cromatográfico é proporcional à concentração do hidrocarboneto que atinge o detector de ionização de chama. Os pontos b, f, j e k da figura 4, onde o sinal cromatográfico é paralelo à linha base, indicam que somente o CO_2 e não o hidrocarboneto está atingindo o detector.

Os resultados dos potenciais químicos do EMD na etapas de adsorção, desorção e oxidação, aparecem na tabela 3. No início, ponto (a) da figura 4, o potencial do EMD é elevado. Em (d), o potencial é menor, indicando que naquelas condições, a velocidade de redução do Mn (IV) a Mn(III) é maior que a reoxidação do Mn (III). Em temperatura acima de $130^\circ C$, os potenciais permanecem aproximadamente constantes nas condições estudadas.

CONCLUSÕES

Nos testes de oxidação, a forma mais eficiente observada foi o EMD ($\gamma-MnO_2$) com área superficial de $45 m^2/g$. O CMD, com área de $98 m^2/g$, é um bom catalisador, porém, não foi adequado para as finalidades destes estudos^{5,7,8}.

Nos ramos (e) e (i) da figura 4 ocorreram processos anômalos de desorções. Em (i), por exemplo, a quantidade do hidrocarboneto liberado pela adsorção na etapa anterior (g) é bastante superior à capacidade de adsorção superficial do EMD, considerando-se a adsorção em uma única camada. Os testes realizados, em um cromatógrafo a gás/espectrômetro de massa dos gases coletados nos ramos (e) e (i), indicaram que os principais produtos formados nestas etapas foram o 1-hexeno, 1,3-hexadieno, etc. Estes produtos indicam que além da adsorção superficial no EMD ocorriam, provavelmente, adsorções em camadas superiores.

O tratamento do EMD com ácidos minerais diluídos torna-o ativado, porém sem a mesma eficiência do EMD dopado com Ag^+ , Ce^{3+} , etc. O PZC (point of zero charge) do EMD ocorre em $pH > 2,8$ aproximadamente. O processo é reversível, ocorrendo protonação ou desprotonação do EMD nas vizinhanças deste pH. Este adquire cargas negativas ou positivas e em $pH > 2,8$ deve-se provavelmente, à adsorção de NO_3^- , Cl^- , etc. O efeito catalítico mais acentuado ocorre com a adsorção de alguns cátions, como comprovam os resultados experimentais.

O principal objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento de um catalisador de oxidação orgânica, capaz de desenvolver esta atividade a $25^\circ C$, para a utilização em naves espaciais. A sua função seria a remoção de odores no interior destas naves. Como se observa na figura 3, o EMD não foi capaz de atuar como catalisador à temperatura ambiente, funcionando como um bom catalisador somente em temperaturas superiores a $130^\circ C$.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

1. Kozawa, A.; Comprehensive Treatise of Electrochemistry, (1981), 3, Plenum Publishing Corporation.
2. Kozawa, A.; J. Electrochem. Soc. (1959), 106, 552.
3. Nagano, A.; Matsushita News, (1979), 5.
4. Ruetschi, P.; J. Electrochem. Soc. (1984), 131, 2737.
5. Derwent Publications Ltd.; Patent nº 1436700, London, (1976).
6. Gadde, R.R. e Laitinem, H.A.; Anal. Chem.; (1974), 46, 2022.
7. Nozaki, J. e Zhou, H.; Analytical Letters, (1987), 20, 361.
8. Tamura, H. e Nagayama, M.; Progress in Batteries & Solar Cells, (1984), 5, 143.