

Síntese de nanotubos de óxido de manganês para catálise de dialcoois de cadeia longa

Khalil Gamal Dsouki¹ Fernando Bacci Effenberger¹

¹ Departamento de engenharia Química, Centro Universitário FEI

khalilgamal@hotmail.com

Resumo: No presente projeto foi realizada a etapa inicial de obtenção de nanotubos de MnO visando a aplicação futura na síntese de diálcoois e triálcoois de cadeia longa utilizando nanotubos de óxidos de manganês. Ao analisar-se os materiais sintetizados, verifica-se que não foi possível a obtenção do produto desejado e nem com o tamanho desejado (<100 nm). Porém, o presente trabalho possibilitou a obtenção de resultados importantes que levarão a otimização da obtenção dos nanotubos em trabalhos futuros.

1. Introdução

A reação de Fischer Tropsch é considerada uma reação promissora por transformação de um gás de síntese em combustíveis líquidos ou em outros químicos, como os poliálcoois, que são compostos industrialmente importante e seus derivados são usados na produção de vários produtos, sendo os óxidos metálicos tradicionalmente utilizados como catalizadores para esta síntese [1].

O método tradicional para a produção de di e poliálcoois é a oxidação de olefinas com utilização de oxidantes como KMnO_4 , H_2O_2 , OsO_4 e, também, complexos organometálicos em todos os casos utilizam reagentes que apresentam toxicidade elevada principalmente no caso do OsO_4 e H_2O_2 , já KMnO_4 e os complexos metálicos devem ser tratados após sua utilização no processo. Por estes motivos existe a preocupação com o desenvolvimento de métodos “verdes” ou menos agressivos [2,3].

Dessa forma, justifica-se o desenvolvimento do presente projeto, em que será avaliada as propriedades catalíticas de nanotubos de óxidos de manganês para a produção de diálcoois de cadeia longa e triálcoois e poliálcoois por reações de Fischer Tropsch, combinando a propriedades já conhecidas de óxidos metálicos.

2. Metodologia

Durante a obtenção dos nanotubos de óxido de manganês, inicialmente, pesou-se o ácido (cítrico, sulfúrico ou clorídrico) e o permanganato de potássio e colou-se dentro do reator. Em seguida, adicionou-se 45 mL de água destilada dentro do reator e fechou-se o mesmo e iniciou-se o aquecimento (realizado em estufa) por 12 horas, em uma temperatura de 200°C.

Após esse período, retirou-se o material da estufa e deixou-se resfriar até temperatura ambiente sendo o material transferido para tubos Falcon que foram centrifugados por 10 min em rotação de 4000 rpm sendo o sobrenadante descartado ao término da centrifugação e o material residual seco em dessecador durante 4 dias.

Todas as quantidades utilizadas em cada experimento encontram-se na Tabela 1 sendo importante salientar que os experimentos foram realizados em duplicata. Cada amostra foi triturada em almofariz e caracterizada via DLS e FTIR.

Tabela 1 - Quantidades utilizadas durante as sínteses

amostra	Acido	Quantidade de ácido	m (g) KMnO_4	T [°C]	t [h]
1	Cítrico	1,9269 g	0,0791	140	7
2	Cítrico	1,9231 g	0,1034	200	12
3	HCl	0,829 mL	0,1622	180	12
4	Cítrico	2,0412g	0,1167	200	12
5	Cítrico	7,5760 g	2,0206	200	12
6	HCl	5 mL	1,0000	200	12
7	H_2SO_4	4,45 mL	0,8830	200	12

3. Resultados e discussões

Das amostras obtidas, apenas 3 obtiveram precipitado característico, foram elas: utilizando HCl, Ácido cítrico e H_2SO_4 (Tabela 2),

Tabela 2 - Resultados obtidos em cada síntese realizada

Amostra	Resultados
1	-
2	Precipitado marrom
3	Precipitou
4	Líquido Verde
5	Precipitou
6	Precipitou
7	Precipitou

As análises via DLS mostraram que, ao utilizar-se o ácido sulfúrico, o produto obtido não se encontrava na faixa de tamanho desejado, uma vez que uma das amostras mostrou um tamanho de 1,47 μm e outra de 1,31 μm . Com relação a amostra obtida na presença de ácido clorídrico, verifica-se que a mesma se encontra no tamanho desejado, 624 nm (Figura 1) o mesmo ocorrendo no caso da utilização do ácido cítrico que levou a obtenção partículas com tamanho de aproximadamente 80 (Figura 2).

Levando-se em consideração que as esperava-se a obtenção de partículas com tamanhos inferiores a 100 nm, pode-se concluir que a utilização do ácido cítrico se mostrou mais promissora, porém, existe a necessidade

da realização de trabalhos futuros visando a otimização da síntese e o maior controle no tamanho de partícula.

	Size (d.n...)	% Number:	St Dev (d.n...
Z-Average (d.nm): 687,7	Peak 1: 624,0	0,3	189,8
Pdi: 0,523	Peak 2: 95,25	99,7	17,88
Intercept: 0,840	Peak 3: 0,000	0,0	0,000

Result quality **Refer to quality report**

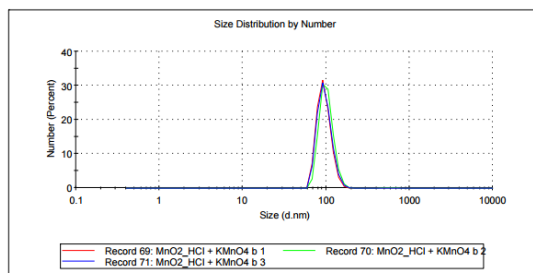


Figura 1 - Distribuição de tamanho de partícula para a amostra obtida na presença de ácido clorídrico

	Size (d.n...	% Number:	St Dev (d.n...
Z-Average (d.nm): 408,8	Peak 1: 77,64	69,7	16,47
Pdi: 0,367	Peak 2: 345,0	30,3	128,1
Intercept: 0,808	Peak 3: 0,000	0,0	0,000

Result quality **Good**

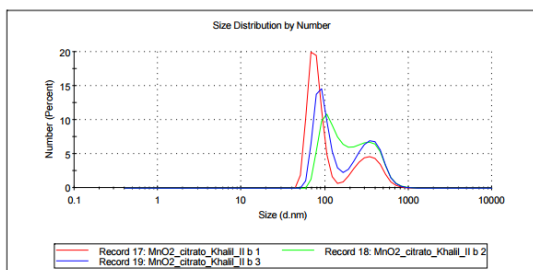


Figura 2 - Distribuição de tamanho de partícula para a amostra 2, obtida na presença de ácido cítrico

Além da análise para determinação do tamanho de partícula via DLS, também foram realizadas análises via Espectroscopia na Região do Infravermelho utilizando-se o modo ATR sendo verificado que, em nenhum caso foi possível a obtenção de nanotubos de óxido de manganês, uma vez que os produtos obtidos mostraram banda de absorção diferentes das bandas observadas para o padrão (Figura 3). Assim, sugere-se a realização de modificações em trabalhos futuros visando a obtenção do produto desejado.

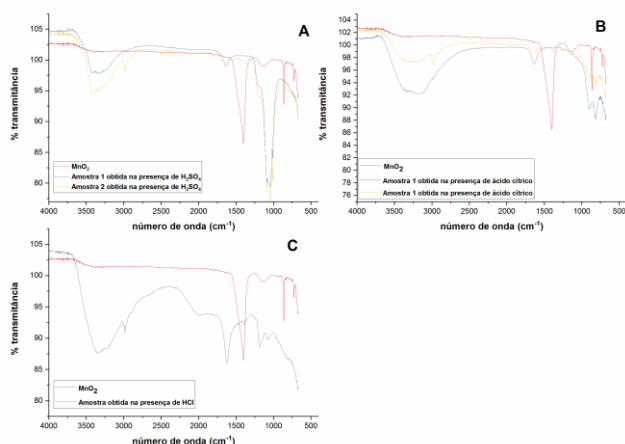


Figura 3 - Espectros de Infravermelho obtido para os produtos analisados

4. Conclusões

Levando-se em conta que se esperava-se a obtenção de partículas com tamanhos inferiores a 100 nm, tendo o KMnO_4 picos em torno de 1000 nm e do HCl em torno de 620 nm. Pode-se concluir que a utilização do ácido cítrico se mostrou mais promissora.

Dessa forma, o trabalho demonstrou possibilidade de otimização das condições reacionais.

5. Referências

- [1] H. JUNG et al. Journal of Catalysis **134** (1992) 654-667
- [2] D. DALMIZRAK et al. RSC Advances **5** (2015) 20751-20755
- [3] W. A. HERRMANN et al. Angewandte Chemie International Edition in English **30** (1991) 1638-1641.

Agradecimentos

À instituição Centro Universitário FEI e a USP-SP pela realização das medidas ou empréstimo de equipamentos.

¹ Aluno de IC do Centro Universitário FEI. Projeto com vigência de 06/16 a 05/17.