

## Síntese de óxidos mistos $\text{SiO}_2/\text{Mn}_x\text{O}_y$ para aplicação na reação de redução de $\text{O}_2$

Synthesis of  $\text{SiO}_2/\text{Mn}_x\text{O}_y$  mixed oxides for application in the  $\text{O}_2$  reduction reaction

Francisco M. S. Garrido, Rafael Franklin Medeiros, Nathalia O. Borges de Nogueira, Rosa C. Dias Peres, Emerson Schwingel Ribeiro, Marta Eloísa Medeiros

Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, av. Athos da Silveira Ramos, 149, Bloco A, 7º andar, cep 21941-909, Cidade Universitária, Rio de Janeiro RJ  
e-mail: [chico@iq.ufrj.br](mailto:chico@iq.ufrj.br); [rafaelf.medeiros@hotmail.com](mailto:rafaelf.medeiros@hotmail.com); [natalia.borges@peq.coppe.ufrj.br](mailto:natalia.borges@peq.coppe.ufrj.br)  
[rosacdp@iq.ufrj.br](mailto:rosacdp@iq.ufrj.br); [emersonsr@iq.ufrj.br](mailto:emersonsr@iq.ufrj.br); [martam@iq.ufrj.br](mailto:martam@iq.ufrj.br)

### RESUMO

Os óxidos mistos  $\text{SiO}_2/\text{Mn}_x\text{O}_y$  obtidos pelo processo sol-gel, designados de compósitos, normalmente aliam as propriedades mecânicas e químicas da sílica gel com as propriedades químicas do óxido metálico ( $\text{M}_x\text{O}_y$ ), apresentando propriedades tais como: elevado grau de dispersão e homogeneidade das partículas do óxido metálico na matriz de sílica, assim como elevada resistência mecânica e química. O objetivo deste trabalho foi o de preparar e caracterizar materiais do sistema  $\text{SiO}_2/\text{Mn}_x\text{O}_y$ , obtidos pelo processo sol-gel, utilizando diferentes concentrações dos precursores de Mn (II), acetato ou nitrato. A técnica de fluorescência de raios X (FRX) mostrou que a concentração do óxido metálico nos materiais é dependente do precursor utilizado e da sua concentração no meio reacional, variando de 9,4% até 20,9% em massa. A maior concentração de óxido de manganês foi obtida quando se utilizou como precursor o  $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Mn}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Os espectros de infravermelho indicam que a rede de  $\text{SiO}_2$  é pouco perturbada pelo aumento da quantidade de óxido de manganês, sugerindo que o  $\text{Mn}_x\text{O}_y$  está disperso na superfície da matriz de sílica. Os difratogramas de raios X (DRX) mostram que os materiais apresentam baixa cristalinidade. No entanto, observa-se uma mudança no DRX em  $2\theta = 35,7^\circ$  quando o material é aquecido a  $400^\circ\text{C}$ , provavelmente devido à formação de cristalitas de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . O método de síntese proposto para os materiais  $\text{SiO}_2/\text{Mn}_x\text{O}_y$  é reproduzível. A aplicação destes materiais como eletrodos para a redução de  $\text{O}_2$  foi avaliada e observou-se que a atividade eletrocatalítica desses materiais pode ser aumentada através do seu aquecimento a  $400^\circ\text{C}$ .

**Palavras-chave:** Sol-Gel, óxidos mistos, sílica gel, óxido de manganês, compósito.

### ABSTRACT

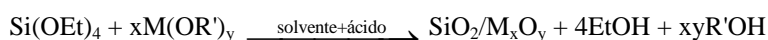
The mixed oxides  $\text{SiO}_2/\text{Mn}_x\text{O}_y$  obtained by the sol-gel process, designated as composites, usually combine both mechanical and chemical properties of silica gel with the chemical properties of metal oxide ( $\text{M}_x\text{O}_y$ ), showing properties such as: high degree of dispersion and homogeneity of metal oxide particles in the silica matrix, as well as high mechanical and chemical resistance. The goal of this work was to prepare and characterize materials in the system  $\text{SiO}_2/\text{Mn}_x\text{O}_y$  obtained by the sol-gel process, using different concentrations of Mn (II) precursors (acetate or nitrate). The technique of X-ray fluorescence showed that the concentration of metal oxide in the materials is dependent on the precursor used and its concentration, ranging from 9.4% up to 20.9% by mass. The highest concentration of manganese oxide was obtained when  $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Mn}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  was used as precursor. The infrared spectra indicate that the network of  $\text{SiO}_2$  is not disturbed by the increase in the quantity of manganese oxide, suggesting that the  $\text{Mn}_x\text{O}_y$  is dispersed on the surface of the silica matrix. The X-ray diffraction showed the low crystallinity of these materials. However, there is a change in the XRD on  $2\theta = 35.7^\circ$  when the material is heated to  $400^\circ\text{C}$ , probably due to the formation of  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  crystallites. The proposed synthesis method for materials  $\text{SiO}_2/\text{Mn}_x\text{O}_y$  is reproducible. Application of these materials as electrodes for the reduction of  $\text{O}_2$  was evaluated and it was found that the electrocatalytic activity of these materials can be increased by heating them at  $400^\circ\text{C}$ .

**Keywords:** Sol-Gel, Mixed Oxide, Silica Gel, Manganese Oxide, Composite.

## 1. INTRODUÇÃO

Os óxidos mistos  $\text{SiO}_2/\text{M}_x\text{O}_y$  obtidos pelo processo sol-gel, designados de compósitos, normalmente aliam as propriedades mecânicas e químicas da sílica gel com as propriedades químicas do óxido metálico ( $\text{M}_x\text{O}_y$ ) livre [1-4]. Esses materiais apresentam propriedades importantes, das quais podem-se destacar: elevado grau de dispersão e homogeneidade das partículas de  $\text{M}_x\text{O}_y$  na matriz de  $\text{SiO}_2$ , elevada resistência mecânica e química; e caráter ácido de Brønsted e de Lewis [1-3]. A preparação desses materiais pelo processo sol-gel não é trivial, pois a cinética de hidrólise, catalisada por ácido, é diferenciada para cada precursor, existindo deste modo uma correlação entre as características do compósito obtido e os parâmetros de síntese. Além disso, o processo sol-gel permite a obtenção de sólidos com alta área superficial e com tamanho e distribuição de poros controlados nos quais o óxido metálico ( $\text{M}_x\text{O}_y$ ) está altamente disperso na matriz de sílica [1-4], característica extremamente importante para aplicações em eletrocatalise.

O processo de obtenção destes materiais consiste basicamente na reação entre o reagente tetraetilortossilicato ( $\text{Si}(\text{OEt})_4$ ) e um precursor do óxido metálico ( $\text{M}(\text{OR})_y$ ):



O produto formado ( $\text{SiO}_2/\text{M}_x\text{O}_y$ ) apresenta uma estrutura de poros que permite a imobilização de espécies eletroativas, possibilitando o desenvolvimento de novos eletrodos quimicamente modificados e novos materiais para pré-concentração de íons metálicos [5-10]. Esses óxidos mistos são também bons adsorventes para a remoção de íons metálicos de meios aquosos, em função de apresentarem sítios ácidos e grandes áreas de superfície [9].

Em função de sua estabilidade química, de seu baixo custo e de ser ambientalmente benigna, a família dos óxidos de manganês tem recebido grande atenção atualmente [9, 11-30], e esses óxidos têm se destacado por suas potenciais aplicações na área de materiais para aplicação em energia, por exemplo, como catalisadores na oxidação da água, em sistemas de fotossíntese artificial [23-27], ou como catalisadores na reação de redução de oxigênio molecular (RRO) em pilhas a combustível alcalinas [27-30]. Recentemente, vários artigos vêm estudando a atividade catalítica dos óxidos de manganês na reação de redução de oxigênio molecular [11-17, 27-30]. Estes estudos têm levado em consideração o fato de que o Mn troca seu estado de oxidação de +2 para +3, e deste para +4, em potenciais relevantes para a reação de redução do oxigênio molecular, o que sugere que os óxidos de manganês podem trocar átomos de oxigênio com o eletrólito. Acredita-se que esta propriedade deve facilitar a RRO [27].

O objetivo deste trabalho consistiu na síntese e caracterização do sistema  $\text{SiO}_2/\text{Mn}_x\text{O}_y$ , obtido pelo processo sol-gel, utilizando diferentes concentrações dos precursores de Mn (II), acetato ou nitrato; assim como verificar a influência desses dois precursores de Mn (II) nas características do óxido misto formado. A aplicação destes materiais como eletrocatalisadores para a reação de redução de oxigênio molecular em meio alcalino também foi avaliada.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

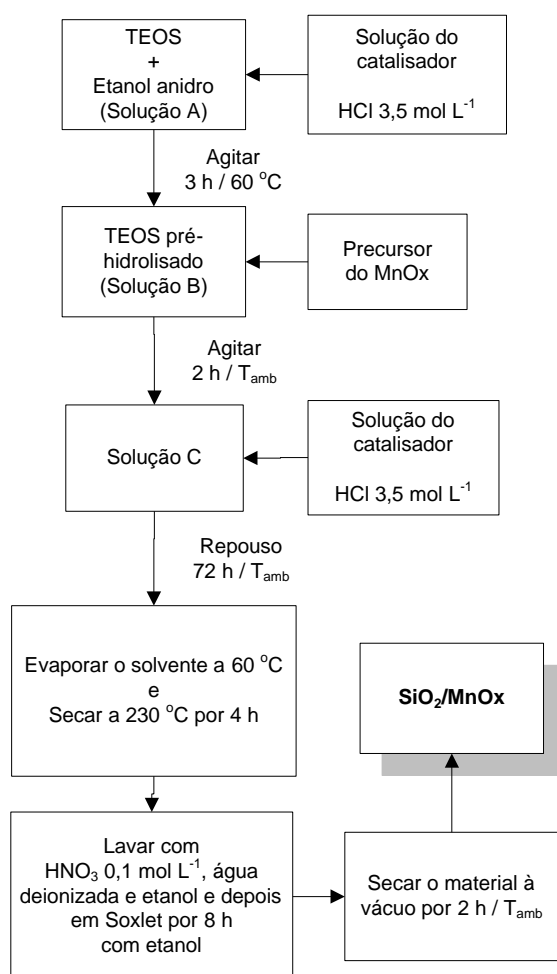
### 2.1 Preparação dos óxidos mistos $\text{SiO}_2/\text{Mn}_x\text{O}_y$

Os óxidos mistos  $\text{SiO}_2/\text{Mn}_x\text{O}_y$  (denominados de SiMn-X) foram preparados de acordo com o seguinte procedimento: na etapa de pré-hidrólise, 4,5 mL de HCl 3,5 mol L<sup>-1</sup> foram adicionados em uma solução de 2,2 mol L<sup>-1</sup> de TEOS (tetraetilortossilicato) em etanol anidro (TEOS –  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  / Aldrich, 98%), variando-se a quantidade da solução de TEOS de acordo com a Tabela 1, sendo a mistura agitada por 3 h a 60 °C. Finalizada a etapa de pré-hidrólise, foi adicionada ao meio reacional a quantidade indicada na Tabela 1 do precursor de Mn (II),  $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich, 99%) ou  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich, 98%), previamente dissolvido em 10 mL de etanol. A mistura foi agitada por 2 h, à temperatura ambiente, e a seguir foram adicionados 2,3 mL de HCl 3,5 mol L<sup>-1</sup>. Manteve-se a agitação por mais 1 hora. O sistema reacional ficou em repouso por 72 h, para que ocorresse a total hidrólise dos reagentes e a formação do gel. O solvente (etanol) foi evaporado lentamente, a 60 °C, até a formação do xerogel (gel seco). Terminada a formação do xerogel, o material foi levado para uma estufa a 230 °C, e mantido durante 4 horas para a remoção total do solvente. O material obtido foi triturado e peneirado entre 0,075 e 0,25 mm, lavado com 50 mL de  $\text{HNO}_3$  0,1 mol L<sup>-1</sup>, água deionizada e etanol, e, posteriormente, lavado em um extrator de Soxhlet por 8 h com etanol. Finalmente, o sólido resultante foi seco a vácuo (10<sup>-3</sup> torr) por 2 h, à temperatura ambiente. A Figura

1 mostra o fluxograma do procedimento adotado para a preparação dos materiais SiMn. Alguns dos materiais obtidos foram submetidos a um aquecimento ao ar em forno tipo mufla, a 400 °C, por 6 horas (SiMn-X/400).

**Tabela 1:** Quantidade dos reagentes utilizados em cada síntese dos materiais SiMn-X

MATERIAL	PRECURSOR	% Mn <sub>x</sub> O <sub>y</sub> - NOMINAL (m/m)	QUANTIDADE DO PRECURSOR (g)	VOLUME DA SOLUÇÃO DE TEOS EM ETANOL, 2,2 MOL L <sup>-1</sup> (mL)
SiMn-A	(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Mn.4H <sub>2</sub> O	10,0	2,82	80,0
SiMn-B	(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Mn.4H <sub>2</sub> O	20,0	5,64	62,6
SiMn-C	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	10,0	3,30	80,0
SiMn-D	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	20,0	6,60	59,4
SiMn-E	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	30,0	9,90	52,0



**Figura 1:** Fluxograma da preparação dos óxidos mistos SiO<sub>2</sub>/Mn<sub>x</sub>O<sub>y</sub>.

## 2.2 Caracterização dos óxidos mistos

A caracterização dos materiais foi realizada pelas técnicas descritas a seguir:

Fluorescência de raios X (FRX) - nesta análise a amostra foi preparada por prensagem do material sob pressão de 20 toneladas. A pastilha obtida foi analisada em espectrômetro de fluorescência de raios X, por comprimento de onda, equipamento Rigaku, modelo RIX 3100, tubo de ródio, 4 kW. Na obtenção da análise química semiquantitativa, o espectro gerado a partir da amostra foi avaliado pelo software Spectra plus v.1.6 no modo *standardless method*, ou seja, sem curva de calibração específica;

Difração de raios X (DRX) – os difratogramas foram obtidos pelo método do pó, em um difratômetro Rigaku Miniflex, operando com uma tensão de 30kV e corrente de 15 mA, com radiação de  $k_{\alpha}$  do cobre (0,15418 nm), no intervalo de  $10^{\circ} < 2\theta < 70^{\circ}$ , com passo de  $0,05^{\circ}$  e acumulação de 1 segundo/passos.

Espectroscopia no infravermelho – a análise foi realizada em um espectrofotômetro de infravermelho por Transformada de Fourier, modelo Nicolet Magna – IR 760, com resolução  $4\text{ cm}^{-1}$  e detector DTGS KBr. As amostras foram preparadas em pastilhas de KBr. Os espectros foram obtidos na região de 4000 a  $400\text{ cm}^{-1}$ , com 32 acumulações, sendo analisados de forma qualitativa.

A área superficial (método de BET) e a distribuição de tamanho de poro (método BJH) foram determinadas a partir das isotermas de adsorção e dessorção de  $\text{N}_2$  a 77 K, obtidas no equipamento Quantachrome, modelo Nova 1200e.

### 2.3 Comportamento eletroquímico e estudo da redução de oxigênio

Os estudos eletroquímicos foram realizados pelas técnicas de voltametria cíclica e cronoamperometria, usando um eletrodo de pasta de carbono. A pasta de carbono foi preparada misturando-se 30 mg do óxido misto SiMn-X com 30 mg de grafite (Fluka, 99,9%) e uma gota de óleo mineral (Nujol<sup>®</sup>) para dar consistência de pasta. Esta pasta foi colocada na extremidade de um tubo de vidro de aproximadamente  $0,2\text{ cm}^2$  de área e 0,1 cm de profundidade, e o contato elétrico foi realizado por um disco de platina. Um potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT 128N, conectado a um microcomputador para a coleta de dados, foi utilizado para as medidas eletroquímicas. A cela eletroquímica consistia de três eletrodos: eletrodo de trabalho (eletrodo de pasta de carbono), eletrodo de referência (eletrodo de calomelano saturado-SCE) e um contra eletrodo (eletrodo de platina). Os experimentos foram realizados com uma velocidade de varredura de  $\nu = 20\text{ mV s}^{-1}$ , utilizando-se KCl,  $5\text{ mol.L}^{-1}$  como eletrólito e o pH sendo ajustado para 13 com a adição de solução de KOH. A concentração de oxigênio dissolvido foi medida por um oxímetro, Digimed DM-4P com eletrodo de Clark. Todos os experimentos foram realizados com a cela eletroquímica imersa em um banho termostático a  $25,0 \pm 0,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

## 3. 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

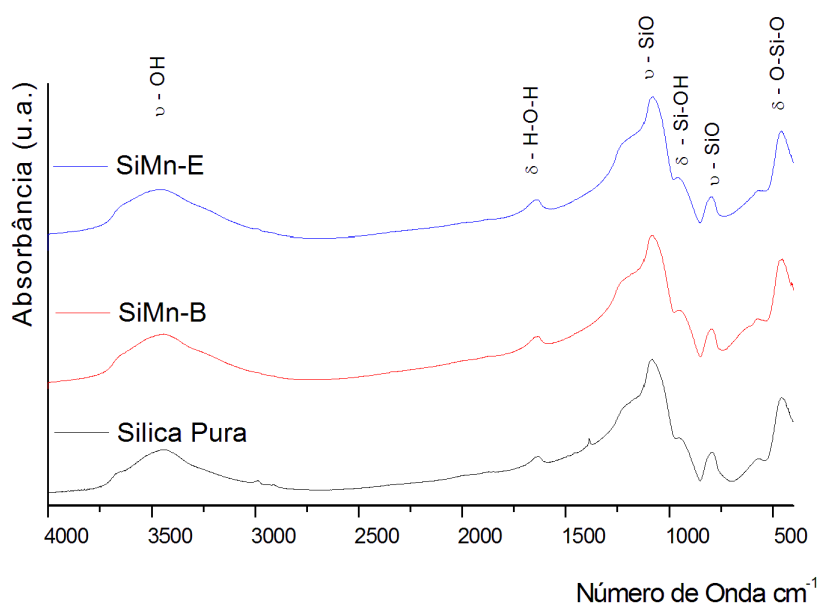
A técnica de fluorescência de raios X, Tabela 2, mostrou que a concentração dos óxidos nos materiais SiMn-X é dependente do precursor utilizado e da sua concentração no meio reacional, sendo que, foram obtidos materiais com quantidades de óxido de manganês maiores do que as descritas na literatura [18-20]. Quando se usou o  $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Mn}.4\text{H}_2\text{O}$  como precursor, praticamente todo o manganês adicionado foi incorporado ao material final, indicando que todo o precursor sofreu hidrólise e reagiu com os grupos Si-OH da superfície da matriz de sílica. Entretanto, quando se utilizou o precursor  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2.6\text{H}_2\text{O}$ , parte do manganês foi extraída na lavagem e submetido ao extrator Soxhlet. Esse resultado sugere que parte do nitrato de manganês não sofreu hidrólise; ele foi parcialmente lixiviado durante a lavagem. No entanto, a concentração do óxido de manganês no material final ainda é relativamente alta, mesmo quando se utiliza  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2.6\text{H}_2\text{O}$  como precursor.

**Tabela 2:** Porcentagem de Mn e Si obtidos pela técnica de FRX para os materiais SiMn-X.

MATERIAL	PRECURSOR	% $\text{Mn}_x\text{O}_y$ -NOMINAL (m/m)	% $\text{MnO}_2$ -FRX (m/m)	% $\text{SiO}_2$ – RFRX (m/m)
SiMn-A	$(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Mn}.4\text{H}_2\text{O}$	10,0	$9,14 \pm 0,009$	$90,86 \pm 0,091$
SiMn-B	$(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Mn}.4\text{H}_2\text{O}$	20,0	$21,92 \pm 0,022$	$78,08 \pm 0,078$
SiMn-C	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2.6\text{H}_2\text{O}$	10,0	$9,91 \pm 0,009$	$90,09 \pm 0,090$
SiMn-D	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2.6\text{H}_2\text{O}$	20,0	$10,21 \pm 0,010$	$89,79 \pm 0,090$
SiMn-E	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2.6\text{H}_2\text{O}$	30,0	$20,34 \pm 0,020$	$79,62 \pm 0,080$

A espectroscopia no infravermelho permite a obtenção de informações sobre a matriz de  $\text{SiO}_2$ , sendo que a interpretação detalhada do espectro IV de várias formas de sílica é descrita na literatura [31-33]. Nos espectros IV, Figura 2, observa-se uma banda larga ao redor de  $3440\text{ cm}^{-1}$  atribuída à vibração de estiramento da ligação O-H, que indica a presença de grupos silanóis (Si-OH) e de água adsorvida, formando ligações de

hidrogênio em todas as amostras. A banda ao redor de  $1635\text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao modo de deformação da água, confirma a presença dessas moléculas na superfície dos materiais. Em todas as amostras, a banda atribuída ao modo de estiramento assimétrico das ligações Si-O, dos tetraedros de  $[\text{SiO}_4]^{2-}$ , foi observada ao redor de  $1080\text{ cm}^{-1}$ , e a banda do modo de estiramento simétrico foi observada ao redor de  $795\text{ cm}^{-1}$ . A banda ao redor de  $960\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída ao modo de deformação dos grupos Si-OH, estando presente em todas as amostras. Ao redor de  $565$  e  $455\text{ cm}^{-1}$ , foram observadas bandas atribuídas aos modos vibracionais de deformação das ligações Si-O-Si. Observa-se ainda um pequeno ombro em  $615\text{ cm}^{-1}$ , que pode ser atribuído ao modo de estiramento Mn-O do óxido de manganês [18], e que fica um pouco mais definido nos materiais aquecidos a  $400\text{ }^\circ\text{C}$ . Estes resultados indicam que em todos os materiais a rede de  $\text{SiO}_2$  é pouco perturbada pela incorporação do óxido de manganês, sugerindo que o  $\text{Mn}_x\text{O}_y$  está disperso na superfície da matriz de  $\text{SiO}_2$ . Cabe ressaltar que, em trabalho recente, foi demonstrado que as propriedades da superfície desses materiais são fortemente dependentes da presença das espécies  $\text{Mn}_x\text{O}_y$  [9]. Entretanto, não podemos descartar a hipótese de que estas espécies também podem se localizar dentro dos poros da matriz de  $\text{SiO}_2$ .



**Figura 2:** Espectros IV para os materiais obtidos pelo processo sol-gel.  
 (—) Sílica Pura; (—) SiMn-B e (—) SiMn-E

A Figura 3 exibe os difratogramas de raios X para os materiais SiMn-A, SiMn-B e SiMn-B/400, obtidos a partir do precursor de acetato. A presença de um pico largo ao redor de  $2\theta = 23^\circ$ , halo amorfo típico de sílica vítrea [20], indica que esses materiais são amorfos. No entanto, com o aumento da concentração do precursor de manganês, observa-se o aparecimento de outra banda larga entre  $35^\circ$  e  $36^\circ$ , de baixa intensidade, que pode indicar a presença do óxido  $\text{Mn}_x\text{O}_y$  [18-20]. Para o material SiMn-B/400, que corresponde ao material SiMn-B/400, observou-se o aparecimento de um pico largo ao redor de  $2\theta = 33^\circ$ , que pode ser atribuído ao pico de difração mais intenso, plano (222), da rede do  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (JCPDS-ICDD, cartão n.º 41-1442) [19], indicando que ocorreu a formação de cristalitos de  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  [19, 29].

A Figura 4 mostra o DRX obtido para o material SiMn-E e o produto do seu aquecimento a  $400\text{ }^\circ\text{C}$ . Nas duas figuras de difração de raios X observou-se o halo ao redor de  $2\theta = 23^\circ$ , típico da rede de sílica vítrea [20]. Para a amostra aquecida a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  (SiMn-E/400), também foram observados dois picos largos em  $2\theta = 35,7^\circ$  e  $60,3^\circ$ , que podem ser atribuídos, respectivamente, aos planos (211) e (224) da rede do óxido  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  com estrutura tipo Hausmannita (PDF n.º 800382) [20, 29]. Portanto, é razoável assumir que o aquecimento do material obtido a partir do precursor de nitrato levou à formação de cristalitos de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , que, de acordo com a literatura, provavelmente estão dispersos na superfície da matriz de  $\text{SiO}_2$  [9, 20]. Cabe ressaltar que este resultado é diferente do observado para o precursor de acetato, que leva à formação de cristalitos de  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ .

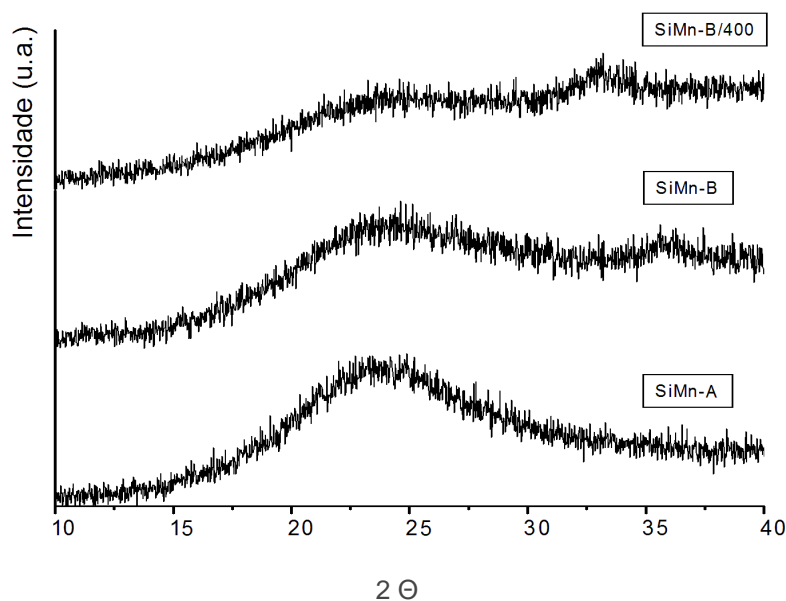


Figura 3: DRX dos materiais obtidos com o precursor acetato, e do material SiMn-B /400.

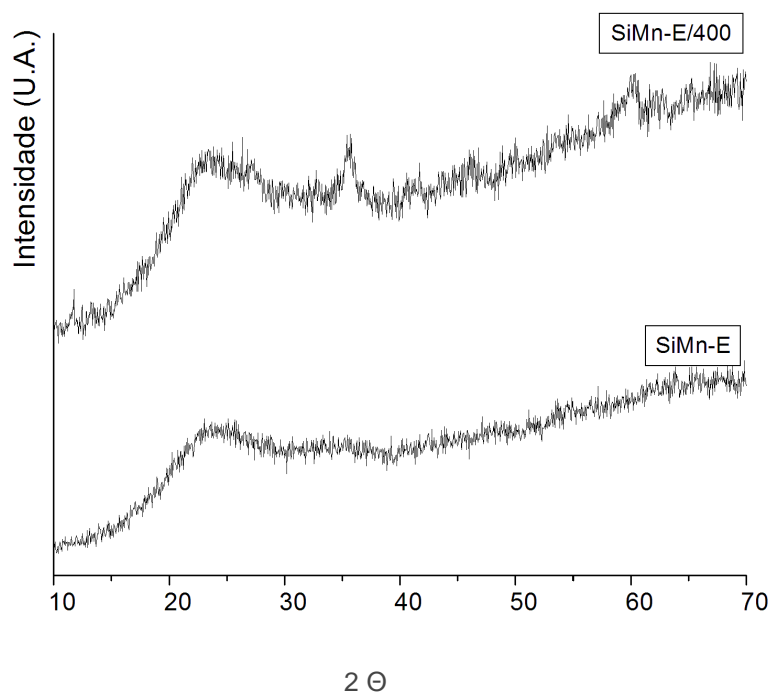
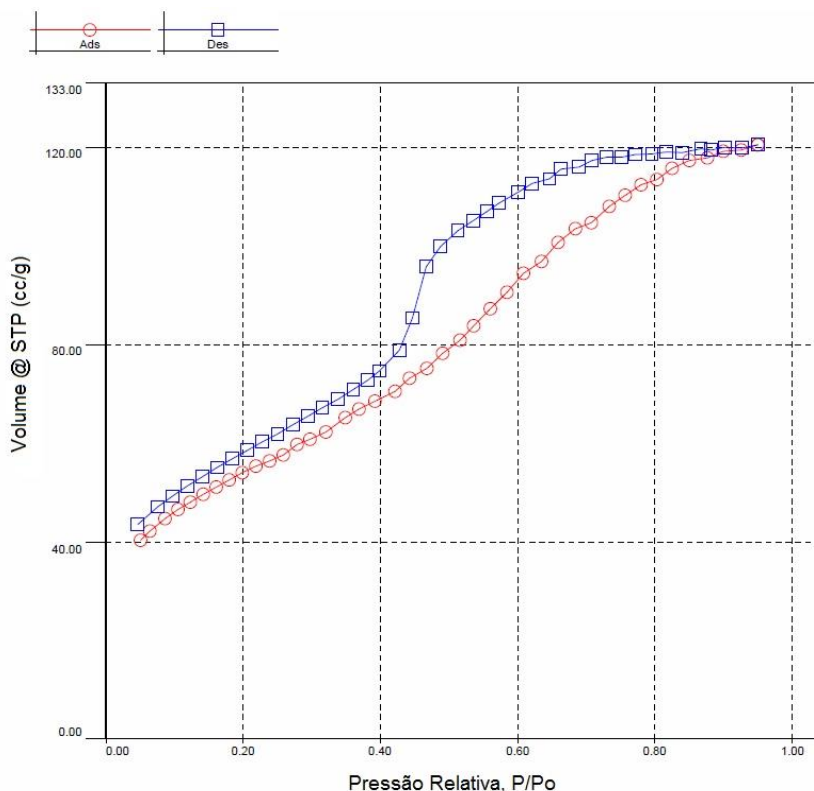


Figura 4: DRX dos materiais: (A) SiMn-E, obtida com o precursor nitrato, e (B) SiMn-E/400.

Nas Figuras 5 e 6 são apresentadas as isotermas de absorção/dessorção de  $N_2$  para os materiais SiMn-E e SiMn-E/400, respectivamente. Quanto ao formato, observa-se que todas as amostras apresentaram gráficos com uma forma intermediária entre as isotermas do tipo I e IV [34-36]. Estes resultados indicam que tais materiais apresentam uma distribuição de poros na região entre microporos e mesoporos. O fato das isotermas apresentarem o fenômeno de histerese entre adsorção/dessorção indica que o formato dos poros não é essencialmente cilíndrico, apresentando poros predominantemente em forma de “tinteiro” (do inglês bottle-neck, ou seja, poros que apresentam entrada menor que seu corpo, como um frasco tinteiro) [34-36]. A histerese é causada por efeitos geométricos, nos quais a curvatura do menisco em contato com o vapor para um dado  $P/P_0$  de quando a pressão parcial aumenta é diferente daquela que ocorre quando a pressão parcial diminui. O valor de  $P/P_0$  no qual ocorre a condensação, durante a adsorção, é determinado pelo maior raio

efetivo de curvatura do corpo do tinteiro. Entretanto, a evaporação a partir do tinteiro cheio, que ocorre durante a dessorção, é determinada pelo raio efetivo de curvatura do gargalo. Este fenômeno é atribuído à pressão capilar, que impede o gás condensado de se dessorver na mesma pressão a que ocorre a adsorção.

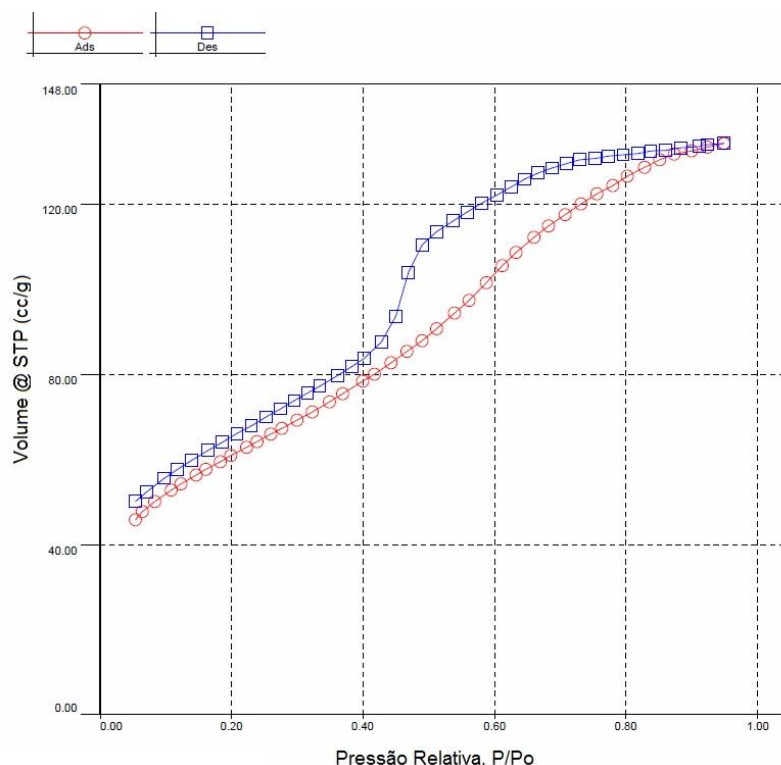


**Figura 5:** Isotermas de adsorção/dessorção para o material SiMn-E

Na Tabela 3 são apresentados os resultados de área de superfície pelo método de BET e do volume e tamanho médio de poros pelo método BJH para os materiais SiMn-E e SiMn-e/400. Observa-se que estes materiais apresentam valores altos para a área de superfície, e que há um aumento deste valor com a calcinação a 400 °C. Com relação ao volume de poros, também se observa um aumento significativo com a calcinação, enquanto que o valor de tamanho médio de poro não sofre grande alteração. Estes resultados indicam que a estrutura de matriz de SiO<sub>2</sub> não sofre grandes modificações com a calcinação a 400 °C, sendo preservada sua integridade. Entretanto, é razoável admitir que as modificações observadas estejam relacionadas a mudanças que ocorrem na estrutura do óxido de manganês que, portanto, deve estar disperso na superfície da matriz de SiO<sub>2</sub>, ocupando parcialmente os seus poros de. A formação dos cristalitos de Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, na temperatura de 400 °C, resulta na desocupação desses poros. Cabe ressaltar que resultados recentes de MEV-EDS mostraram que o manganês se encontra uniformemente disperso nesses materiais [9].

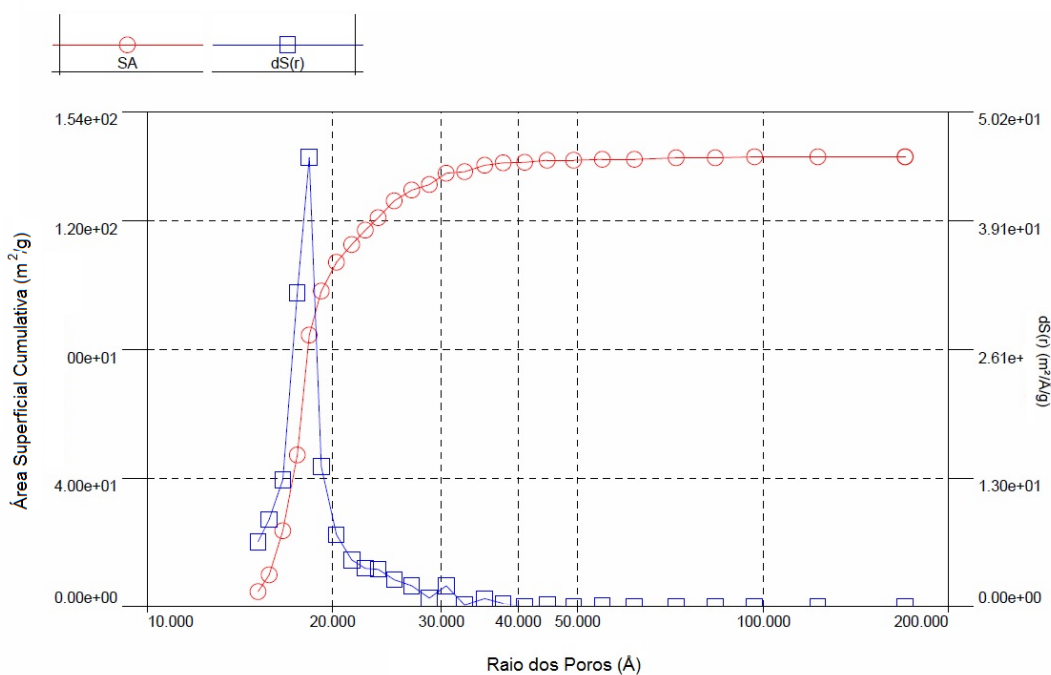
**Tabela 3:** Área de superfície, volume de poros e tamanho médio de poro, obtidos dos cálculos pelos métodos de BET e BJH para os materiais SiMn-E e SiMnE/400

MATERIAL	ÁREA DE SUPERFÍCIE (m <sup>2</sup> /g)	VOLUME DE POROS (cc/g)	TAMANHO MÉDIO DE PORO (Å)
SiMn-E	232,0±11,60	0,0303±0,0015	17,0±0,9
SiMn-E/400	287,0±14,4	0,0937±0,0047	16,0±0,8



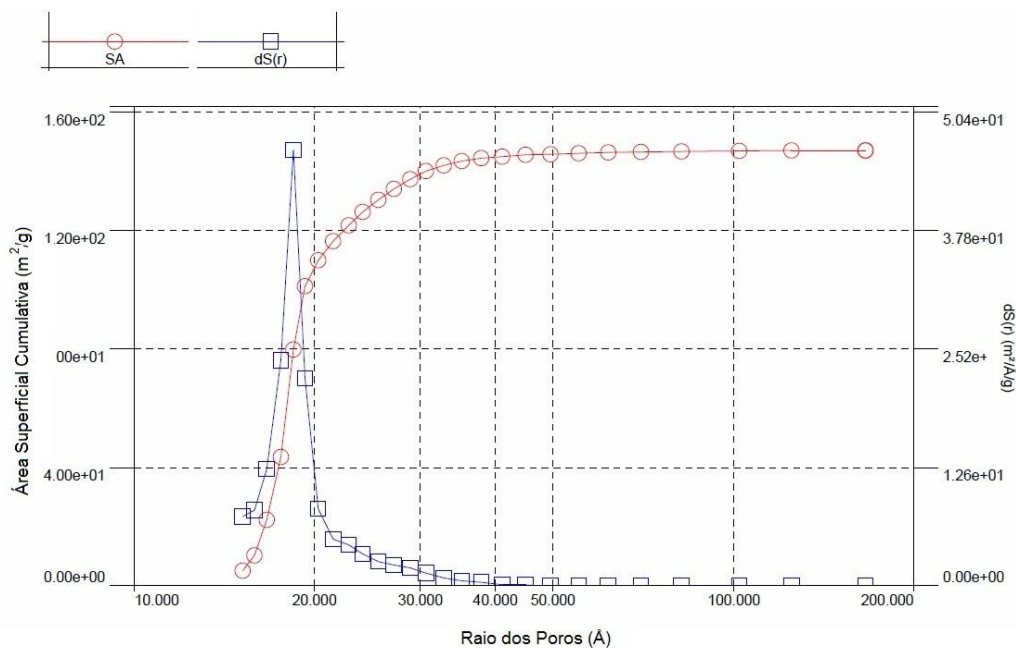
**Figura 6:** Isotermas de adsorção/dessorção para o material SiMn-E/ 400.

As Figuras 7 e 8 mostram os resultados obtidos com o método BJH para tamanho e volume de poros. Aproximadamente 73 % do volume de poros da amostra SiMn-E (Figura 7) é formado por microporos, (menores que 20 Å) e o restante ( 27 %) por mesoporos (entre 20 e 30 Å). Para a amostra SiMn-E/400, Figura 8, os microporos (< 20 Å) contribuem com cerca de 77% do valor total da área superficial, e os mesoporos (entre 20 e 40 Å) com os restantes 23%. A distribuição de poros não sofre grandes modificações com a calcinação a 400 °C, reforçando a hipótese de que a estrutura da matriz de SiO<sub>2</sub> é preservada.



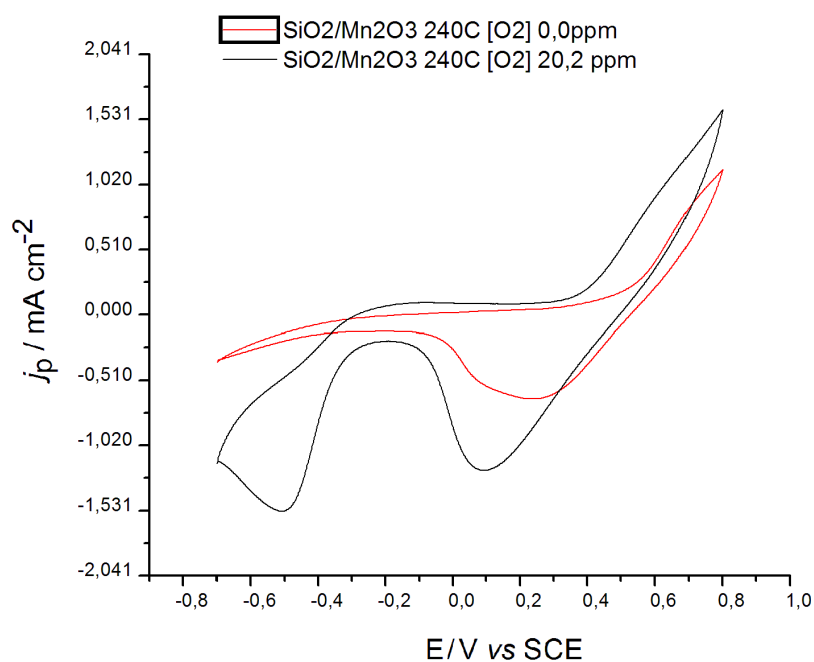
**Figura 7:** Gráfico da distribuição de poros para o material SiMn-E pelo método de BJH.





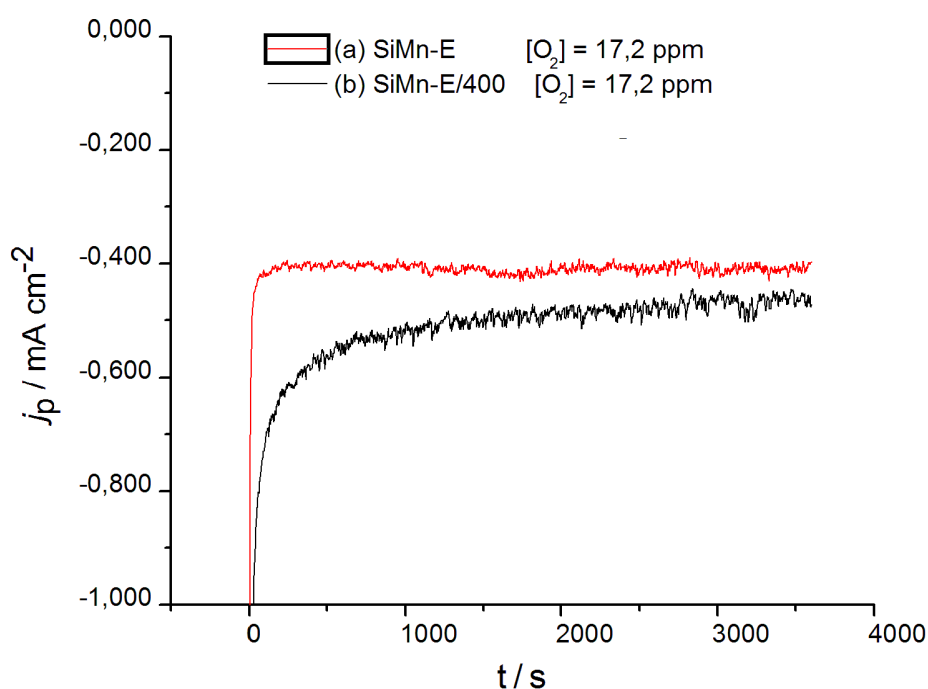
**Figura 8:** Gráfico da distribuição de poros para o material SiMn-E /400 pelo método de BJH.

Uma vez que a literatura reporta que o óxido  $Mn_3O_4$  apresenta atividade catalítica para a reação de redução de oxigênio molecular [12-17, 27-30], foram realizados estudos do comportamento eletroquímico para os materiais SiMn-E e SiMn-E/400. Na Figura 9 é apresentada a voltametria cíclica obtida para o material SiMn-E. Podem-se dividir os picos anódicos e catódicos em dois grupos, um em potenciais positivos e outro em potenciais negativos. Os picos em potenciais positivos provavelmente estão relacionados ao par redox  $Mn^{2+}/Mn^{+3}$  [17]. O outro grupo, em potenciais negativos, pode ser atribuído ao processo de eletrorredução do oxigênio dissolvido [14-17, 27-30], visto que sua intensidade depende da concentração deste.



**Figura 9:** Voltametria cíclica para o material SiMn-E, (a) em atmosfera de N<sub>2</sub> e (b) na presença de 20,2 ppm de O<sub>2</sub> dissolvido

A estabilidade eletrocatalítica dos materiais SiMn-E e SiMn-E/400 foi confirmada pela cronoamperometria. Para a realização destes experimentos, inicialmente foi avaliada a dependência de  $j_{pc}$  com o potencial aplicado,  $E_{ap}$ . O valor de  $E_{ap}$  foi escolhido pela medida da intensidade de  $j_{pc}$  na concentração de oxigênio de 17,2 mg L<sup>-1</sup>. Este estudo mostrou que a maior intensidade de  $j_{pc}$  foi obtida em  $E_{ap}$  igual a -0,55 V. Portanto, o potencial foi fixado neste valor de  $E_{ap}$  durante os experimentos de cronoamperometria, uma vez que em tais condições pode-se considerar que todo o oxigênio presente na interface eletrodo/solução é completamente eletrorreduzido. As curvas de cronoamperometria para os materiais SiMn-E e SiMn-E/400, na presença de O<sub>2</sub> dissolvido, são apresentadas na Figura 10. Pode-se observar um grande aumento na  $j_{pc}$  quando o O<sub>2</sub> está presente. Estes resultados mostram que os materiais SiMn-E e SiMn-E/400 são altamente estáveis, não apresentando diminuição da intensidade de  $j_{pc}$ , mesmo depois de uma hora de medida, e que o material SiMn-E/400 apresenta uma maior atividade para a reação de redução do oxigênio.



**Figura 10:** Resultados de cronoamperometria, na presença de 17,3 ppm de O<sub>2</sub> dissolvido, para os materiais: (a) SiMn-E e (b) SiMn-E /400.

#### 4. CONCLUSÕES

O método de síntese proposto para os materiais SiO<sub>2</sub>/Mn<sub>x</sub>O<sub>y</sub> é reprodutível e permite a preparação de materiais com diferentes quantidades de óxido de manganês. Os resultados de infravermelho indicam que a estrutura da matriz de SiO<sub>2</sub> é pouco perturbada pela adição dos precursores de manganês no processo sol-gel, sugerindo que o óxido Mn<sub>x</sub>O<sub>y</sub> está disperso na superfície da matriz. O aquecimento dos materiais a 400 °C promove a formação de cristalitos de Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, para o precursor de acetato, ou Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, quando se utiliza o precursor de nitrato. Os estudos eletroquímicos mostraram que o material SiMn-E apresenta uma considerável atividade eletrocatalítica para a redução de O<sub>2</sub> dissolvido em meio básico, sendo observado um aumento da atividade de redução de oxigênio molecular com a calcinação a 400 °C. Portanto, em função de seu baixo custo, em comparação a materiais metálicos como a platina, seu baixo impacto ambiental e sua considerável atividade de redução de oxigênio molecular em meio alcalino, este material apresenta potencial para aplicação em catodos de pilhas a combustível alcalinas.

#### 5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq e FAPERJ pelo apoio financeiro e ao NUCAT pelo apoio técnico.

## 6. BIBLIOGRAFIA

- [1] FRENZER, G., MAIER, W.F., “Amorphous porous mixed oxides: Sol-Gel ways to a highly versatile class of materials and catalysts”, *Annual Reviews of Materials Research*, v. 36, pp. 281–331, March 2006.
- [2] KLEIN, J., LETTMANN, C., MAIER, W.F., “Thermally stable, silica-based amorphous porous mixed oxides prepared by sol–gel procedures”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 282, n. 2-3, pp. 203-220, April 2001.
- [3] BRINKER, C.J., SCHERER, G.W., In: *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, San Diego, 1990.
- [4] ALFAYA, A.A.S., GUSHIKEM, Y., “The preparation and application of silica-zirconia xerogel as potentiometric sensor for chromium (VI)”, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 209, n. 2, pp. 428-434, January 1999.
- [5] MARAFON, E., KUBOTA, L.T., GUSHIKEM, Y., “FAD-modified SiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>/C ceramic electrode for electrocatalytic reduction of bromate and iodate”, *Journal of Solid State Electrochemistry*, v. 13, n. 3, pp. 377-383, March 2009.
- [6] RIBEIRO, E.S., DIAS, S.L.P., GUSHIKEM, Y., KUBOTA, L.T., “Cobalt(II) porphyrin complex immobilized on the binary oxide SiO<sub>2</sub>/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: electrochemical properties and dissolved oxygen reduction study”, *Electrochimica Acta*, v. 49, n. 5, pp. 829-834, February 2004.
- [7] RIBEIRO, E.S., DIAS, S.L.P., FUGIWARA, S.T., *et al.*, “Electrochemical study and complete factorial design of toluidine blue immobilized on SiO<sub>2</sub>/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> binary oxide”, *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 33, n. 11, pp. 1069-1075, November 2003.
- [8] RIBEIRO, E.S., GUSHIKEM, Y., “Iron(II) tetrasulphophthalocyanine complex adsorbed on a silica gel surface chemically modified by 3-*n*-propylpyridinium chloride”, *Electrochimica Acta*, v. 44, n. 20, pp. 3589-3592, June 1999.
- [9] LIMA, G.F., FERREIRA, V.S., GODOY, N.V., *et al.*, “Study of silica-manganese oxide hybrid material as a new solid phase for on-line continuous flow enrichment of Cd(II) ions coupled to flame atomic absorption spectrometry”, *Microchemical Journal* (2012), doi:10.1016/j.microc.2012.03.030, April 2012.
- [10] TARLEY, C.R.T., De AVILA, T.C., SEGATELLI, M.G., *et al.*, “Silica-Alumina-Niobia (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) matrix obtained by the sol-gel processing method: New material for on-line extraction of zinc ions”, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 21, n. 6, pp. 1106-1116, March 2010.
- [11] BIDAULT, F., BRETT, D.J.L., MIDDLETON, P.H., *et al.*, “Review of gas diffusion cathodes for alkaline fuel cells”, *Journal of Power Sources*, v. 187, n. 1, pp. 39-48, February 2009.
- [12] CHENG, F., SHEN, J., JI, W., TAO, Z., *et al.*, “Selective synthesis of manganese oxide nanostructures for electrocatalytic oxygen reduction”, *Applied Materials and Interfaces*, v. 1, n. 2, pp. 460-466, February 2009.
- [13] SPENDELOW, J.S., WIECKOWSKI, A., “Electrocatalysis of oxygen reduction and small alcohol oxidation in alkaline media”, *Phys. Chem. Chem. Phys*, v. 9, n. 21, pp. 2654-2675, June 2007.
- [14] ROCHE, I., CHAINET, E., CHATENET, M., *et al.*, “Carbon-supported manganese oxide nanoparticles as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction (ORR) in alkaline medium: Physical characterizations and ORR mechanism”, *Journal of Physical Chemistry C*, v. 111, n. 3, pp. 1434-1443, January 2007.
- [15] WANG, Y.G., CHENG, L., LI, F., *et al.*, “High electrocatalytic performance of Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/mesoporous carbon composite for oxygen reduction in alkaline solutions”, *Chemical Materials*, v. 19, n. 8, pp. 2095-2101, April 2007.
- [16] LIMA, F.H.B., CALEGARO, M.L., TICIANELLI, E.A., “Electrocatalytic activity of manganese oxides prepared by thermal decomposition for oxygen reduction”, *Electrochimica Acta*, v. 52, n. 11, pp. 3732-3738, March 2007.
- [17] CALEGARO, M.L., LIMA, F.H.B., TICIANELLI, E.A., “Oxygen reduction reaction on nanosized manganese oxide particles dispersed on carbon in alkaline solutions”, *Journal of Power Sources*, v. 158, n. 1, pp. 735-739, July 2006.
- [18] KONIETZNI, F., KOLB, U., DINGERDISSEN, U., *et al.*, “AMM-Mn<sub>x</sub>Si-catalyzed selective oxidation of toluene”, *Journal of Catalysis*, v. 176, n. 2, pp. 527-535, June 1998.

- [19] MUKHERJEE, S., PAL, A.K., BHATTACHARYA, S., *et al.*, “Magnetism of Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocrystals dispersed in a silica matrix: Size effects and phase transformations”, *Physical Review B*, v. 74, n. 10, pp. 104413/1-104413/10, September 2006.
- [20] REED, C., LEE, Y.K., OYAMA, S.T., “Structure and oxidation state of silica-supported manganese oxide catalysts and reactivity for acetone oxidation with ozone”, *Journal of Physical Chemistry B*, v. 110, n. 9, pp. 4207-4216, March 2006.
- [21] DUTRA, A.J.B., ALMEIDA, I.C.F., “Efeito da densidade de corrente e temperatura na área superficial do dióxido de manganês eletrolítico”, *Revista Matéria*, v. 11, n. 1, pp. 60 – 69, Janeiro 2006.
- [22] FARIA, G.L., REIS, E.L., JANOTTI JR., N., *et al.*, “Caracterização química, física e mineralógica do produto granulado de manganês proveniente da Mina do Azul”, *Revista Matéria*, v. 17, n. 1, pp. 901 – 908, Janeiro 2012.
- [23] JIAO, F., FREI, H., “Nanostructured manganese oxide clusters supported on mesoporous silica as efficient oxygen-evolving catalysts”, *Chemical Communications*, v. 46, pp. 2920–2922, May 2010.
- [24] NAJAFPOUR, M.M., ALLAKHVERDIEV, S.I., “Manganese compounds as water oxidizing catalysts for hydrogen production via water splitting: From manganese complexes to nano-sized manganese oxides”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 37, pp. 8753–8764, May 2012.
- [25] NAJAFPOUR, M.M., RAHIMI, F., ARO, E.M., *et al.*, “Nano-sized manganese oxides as biomimetic catalysts for water oxidation in artificial photosynthesis: a review”, *Journal of the Royal Society Interface*, v. 9, pp. 2383–2395, October 2012.
- [26] TAKASHIMA, T., HASHIMOTO, K., NAKAMURA, R., “Inhibition of charge disproportionation of MnO<sub>2</sub> electrocatalysts for efficient water oxidation under neutral conditions”, *Journal of the American Chemical Society*, v. 134, pp. 18153–18156, October 2012.
- [27] SU, H.Y., GORLIN, Y., MAN, I.C., *et al.*, “Identifying active surface phases for metal oxide electrocatalysts: a study of manganese oxide bi-functional catalysts for oxygen reduction and water oxidation catalysis”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 14, pp. 14010–14022, October 2012.
- [28] GORLIN, Y., CHUNG, C.J., NORDLUND, D., *et al.*, “Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> supported on glassy carbon: an active non-precious metal catalyst for the oxygen reduction reaction”, *ACS Catalysis*, v. 2, pp. 2687–2694, November 2012.
- [29] PICKRAHN, K.L., PARK, S.W., GORLIN, Y., *et al.*, “Active MnO<sub>x</sub> electrocatalysts prepared by atomic layer deposition for oxygen evolution and oxygen reduction reactions”, *Advanced Energy Materials*, v. 2, pp.1269–1277, October 2012.
- [30] VALIM, R.B., SANTOS, M.C., LANZA, M.R.V., *et al.*, “Oxygen reduction reaction catalyzed by ε-MnO<sub>2</sub>: Influence of the crystalline structure on the reaction mechanism”, *Electrochimica Acta*, v. 85, pp. 423– 431, December 2012.
- [31] KAWANO, Y., DENOFRE, S., GUSHIKEM, Y., “Raman and infrared-spectra of silica-gel and niobium(V) oxide grafted on silica-gel surface and their dependence on pretreatment temperatures”, *Vibrational Spectroscopy*, v. 7, pp. 293-302, September 1994.
- [32] PINTO, A.C., BRAGA, W.F., REZENDE, C.M., *et al.*, “Separation of acid diterpenes of *copaifera cearensis* huber ex ducke by flash chromatography using potassium hydroxide impregnated silica gel”, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 11, n. 4, pp. 355-360, July-August 2000.
- [33] d’AZEVEDO, C.A., GARRIDO, F.M.S., MEDEIROS, M.E., “The effect of mechanochemical activation on the reactivity in the MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 83, n. 3, pp. 649-655, March 2006.
- [34] ROUQUEROL, J., “Recommendations for the characterization of porous solids”, *Pure and Applied Chemistry*, v. 66, n.8, pp. 1739-1758, 1994.
- [35] KANEKO, K., “Determination of pore size and pore size distribution 1. Adsorbents and catalysts”, *Journal of Membrane Science*, v. 96, pp. 59–89, 1994.
- [36] SING, K.S.W., EVERETT, D.H., HAUL, R.W., *et al.*, “Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity”, *Pure and Applied Chemistry*, v. 57, pp. 603, 1985.