

## SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA PENEIRA MOLECULAR MESOPOROSA Co/MCM-41 A PARTIR DA TÉCNICA DE IMPREGNAÇÃO ÚMIDA

J. S. B. Santos<sup>1</sup>, C. G. A. Misael<sup>1</sup>, C. E. Pereira<sup>1</sup>, D. S. Figueiroa<sup>1</sup>, B. V. Sousa<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Engenharia Química - Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, Rua Avenida Aprígio Veloso, Campina Grande – PB, josiele.eq@gmail.com

### RESUMO

*A peneira molecular MCM-41 é um material mesoporoso que pode ser aplicado como suporte catalítico nas reações químicas. Contudo, a inexistência de sítios ativos, faz com que seja necessária a adição de óxidos metálicos em sua estrutura. Esse trabalho tem como objetivo a síntese e incorporação do metal (Co) a MCM-41 utilizando a impregnação úmida. Para tal finalidade, a síntese de MCM-41 seguiu a composição molar da mistura reacional: 1 SiO<sub>2</sub>: 0,27 CTABr: 0,19 TMAOH: 40 H<sub>2</sub>O, sendo posteriormente calcinada a 540 °C por 6 horas. Ao material obtido, foram incorporados 10% de cobalto utilizando impregnação úmida. Na sequência a amostra foi novamente calcinada. Os difratogramas revelaram que a incorporação do metal não modificou a estrutura. Os perfis de RTP revelaram a presença de picos em diferentes temperaturas que podem ser causados pela dispersão do cobalto.*

Palavras-chave: MCM-41, suporte, impregnação.

### INTRODUÇÃO

A família M41S desenvolvida em 1992 pelos cientistas da Mobil Oil Research and Development Co., classificam-se como materiais mesoporosos, possuindo uma estrutura ordenada de poros e grande área superficial<sup>(1)</sup>. A descoberta desta categoria de materiais abriu uma ampla exploração em diversos

campos de pesquisa, devido as suas inúmeras propriedades, mostrando-se serem materiais promissores para utilização em aplicações de vários processos indústrias<sup>(2)</sup>.

A peneira molecular MCM-41, está incluída na família M41S, tendo como principais características os seus mesoporos organizados hexagonalmente; elevada capacidade de adsorção de hidrocarbonetos, em torno de  $0,77 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , quando apresentada na forma calcinada; grande acessibilidade de moléculas volumosas ao seu sistema de poros <sup>(3)</sup> e uma alta estabilidade térmica e hidrotérmica<sup>(4)</sup>. Devido à todas estas propriedades, a peneira molecular mesoporosa MCM-41 é considerada um excelente suporte para catalisadores heterogêneos<sup>(5)</sup>.

A partir da literatura, tem-se o relato de aplicação da peneira molecular como suporte para metais<sup>(6)</sup>. A MCM-41 calcinada, na sua forma pura, possui uma rede neutra, sendo inerte em reações catalíticas, devido à ausência de heteroátomos que proporcionem a presença de sítios ativos<sup>(7)</sup>. Com isso, a incorporação de um determinado metal na mesoestrutura induz a atividade catalítica especificada pelo aumento do número de sítios ácidos obtidos<sup>(8)</sup>.

O processo de impregnação parte de uma solução do metal com concentração suficiente para atingir determinado teor sobre o suporte, variando tempo, à temperatura e o pH para absorver a fase ativa, tal que após secagem e calcinação o material esteja fixado e estável<sup>(9)</sup>. Essa técnica, tem como principal objeção à produção de materiais não uniformes, devido à migração durante a evaporação do material que estava dentro do poro para a superfície<sup>(10)</sup>.

A necessidade de impregnar um metal ou óxido na peneira molecular, faz com que esses suportes catalíticos possam ter diversas aplicações, já que dependendo da fonte de heteroátomos utilizada, diferentes tipos de reações catalíticas são favorecidas.

Nesse contexto, esse trabalho tem como objetivo a síntese e incorporação do metal (Co) a peneira molecular mesoporosa MCM-41 utilizando a técnica de impregnação úmida.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Preparação da Peneira Molecular MCM-41

Inicialmente adicionou o direcionador estrutural (CTABr) e o agente mineralizante ( $\text{NH}_3$ ) em água destilada a 30 °C sob agitação, mantendo-se esta condição até a homogeneização da solução. Posteriormente, adicionou-se lentamente a fonte de sílica (TEOS), agitando-se a solução por mais 2 horas. A mistura reacional foi selada, permitindo-se um envelhecimento por 24 horas. Colocou-se o gel formado em autoclaves de aço inox para tratamento térmico sob pressão autógena, por 24 horas a 150 °C. Após as 24 horas, o material obtido foi resfriado à temperatura ambiente e em seguida, lavou-se com água destilada e, realizou-se a secagem do material a 60 °C por 24 horas.

A composição molar de gel de mistura obtida foi:

1 TEOS: 0,15 CTABr: 19,4  $\text{NH}_4\text{OH}$ : 82,5  $\text{H}_2\text{O}$

O material foi calcinado sob fluxo de nitrogênio, da temperatura ambiente até 540 °C com taxa de aquecimento de 2 °C.min<sup>-1</sup> e com vazão de 100 mL.g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>. Após atingir a temperatura de 540 °C, trocou-se o fluxo de nitrogênio por ar sintético e a amostra permaneceu nesta temperatura por 6 horas.

### Incorporação do cobalto a peneira molecular mesoporosa MCM-41

A incorporação do Co com percentual de 10% foi realizada por meio de impregnação úmida. O processo consistiu na utilização de 0,1 mol/L de Nitrato de Cobalto Hexahidratado ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) que foi colocado em contato com uma massa do catalisador MCM-41. Posteriormente, utilizou-se o rota evaporador a 80 °C por 24 horas. Após o tempo determinado, a mistura seguiu para o processo de secagem a 80 °C por 24 horas.

O material foi calcinado sob fluxo de nitrogênio, da temperatura ambiente até 200 °C com taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup> e com vazão de 100 mL.g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>. Após atingir a temperatura de 200 °C, trocou-se o fluxo de nitrogênio por ar sintético aquecendo a amostra até 450 °C com taxa de aquecimento de 2 °C.min<sup>-1</sup> e vazão de 100 mL.g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>, permanecendo nestas condições por 2 horas.

## Caracterizações

### Difratometria de Raio X (DRX)

Os dados foram obtidos através do método do pó, realizado em um difratômetro de raios X Shimadzu XRD-6000 com radiação  $\text{CuK}\alpha$ , operando em um tensão de 40 kV, corrente 30 mA, tempo por passo de 0,6 s e amostras varridas de  $2\theta$  de 2 a  $10^\circ$ .

### Redução a Temperatura Programada (RTP)

As análises de RTP com fluxo de hidrogênio foram realizadas através de um equipamento AutoChem II 2920, com detector de condutividade térmica. Com vazão de  $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  e taxa de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  foi controlada por um programador, com início na temperatura ambiente até  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ .

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Difratometria de Raio X (DRX)

A Figura 1 e Figura 2 apresentam os resultados das curvas de difração de raios X para a síntese da MCM-41 sintetizada e calcinada.

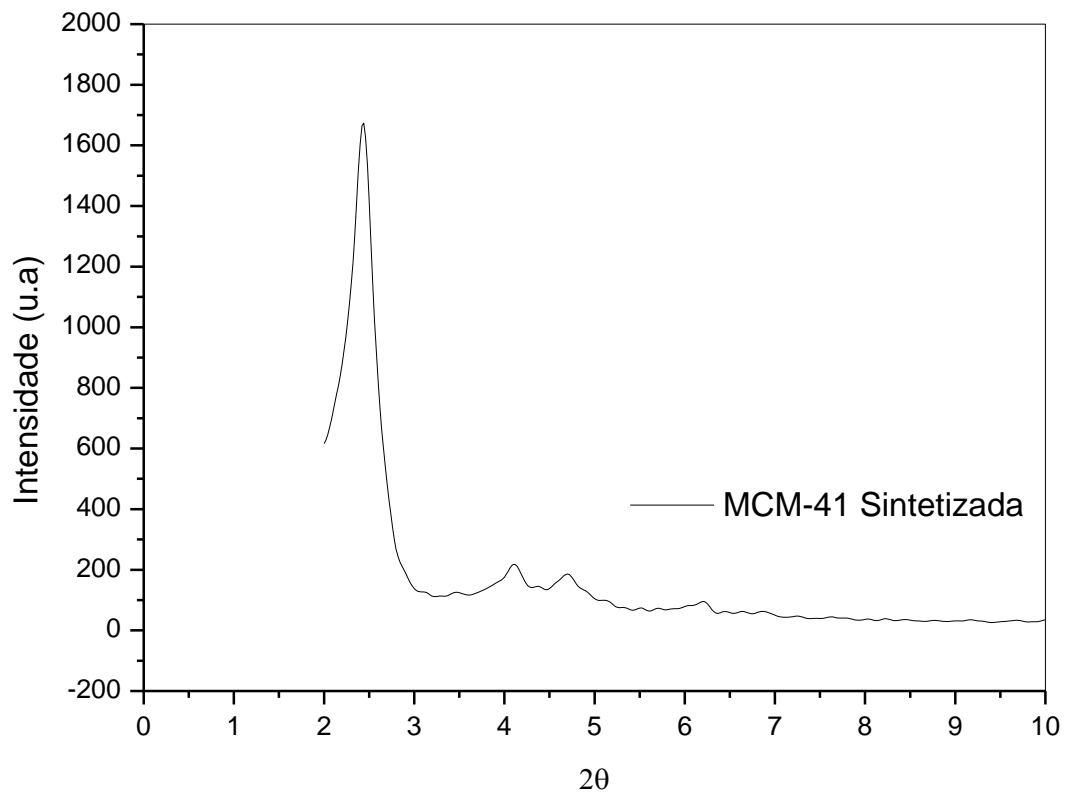


Figura 1 - Difratoograma da MCM-41 sintetizada.

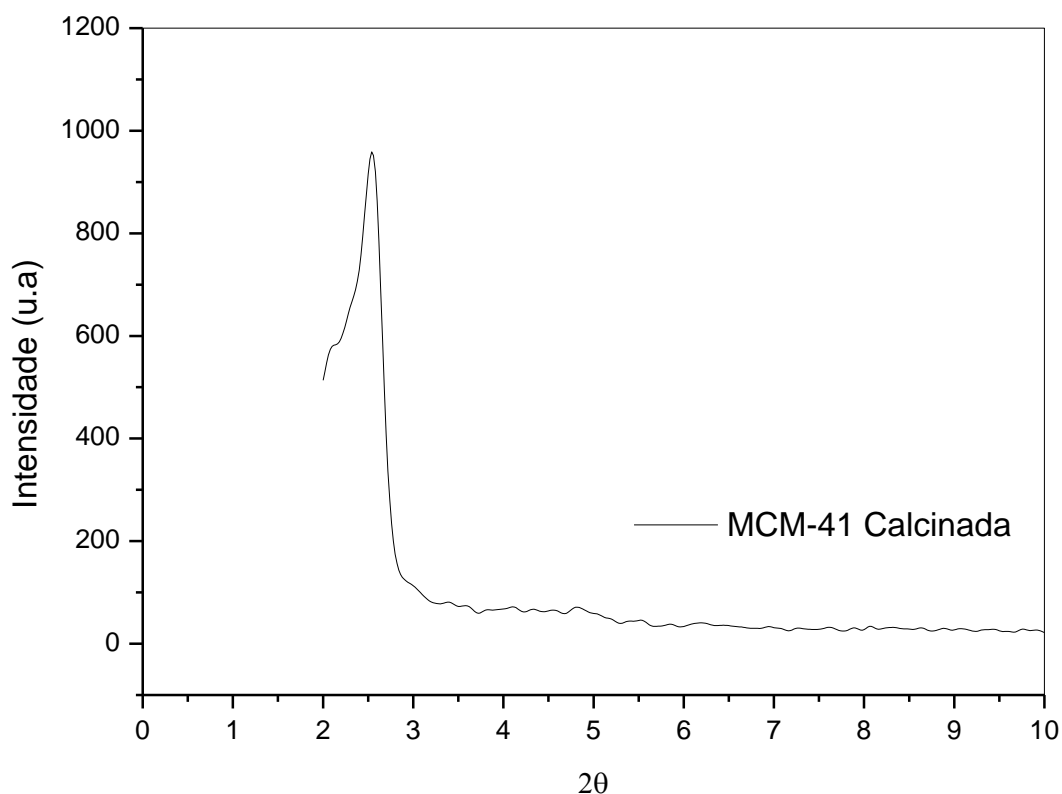


Figura 2 – Difratoograma da MCM-41 calcinada.

Através dos difratogramas de raio X apresentados na Figura 1 e Figura 2, pode-se confirmar a obtenção da peneira molecular mesoporosa MCM-41. A presença de picos característicos, sendo o primeiro com elevada intensidade, é descrito pelos pesquisadores da Mobil Oil Research and Development Co. como característicos da estrutura hexagonal mesoporosa<sup>(11)</sup>.

A partir do difratograma da Figura 2, observa-se que a remoção do direcionador durante o processo de calcinação leva a uma instabilidade estrutural e química do sistema poroso, na qual se justifica a perda de picos quando comparados com o difratograma da MCM-41 sintetizada. Com o processo de calcinação a amostra sofre um desequilíbrio devido a falta de preenchimento orgânico que desempenhava a função de um pilar para estrutura.

A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos com os dados da pesquisa relacionados a distância interplanar, parâmetro de rede hexagonal e contração da rede mesoporosa.

Tabela 1 – Resultados dos parâmetros cristalográficos obtidos via Difratometria de Raios-X da MCM-41 sintetizada e calcinada.

PARÂMETROS	AMOSTRAS	
	MCM-41 (Sintetizada)	MCM-41 (Calcinada)
$2\theta$	2,39	2,55
$d_{100}$ (Å)	36,9	34,6
$a_H$ (Å)	42,6	39,95
$\Delta a_H^*$ (%)	2,65	

\*Contração da rede hexagonal  $\Delta a_H = 100 \times [(a_H)_{\text{sintetizada}} - (a_H)_{\text{calculada}}] / (a_H)_{\text{sintetizada}}$ .

A Figura 3 apresenta o resultado da curva de difração de raios X para o catalisador Co/MCM-41 após o processo de impregnação e calcinação.

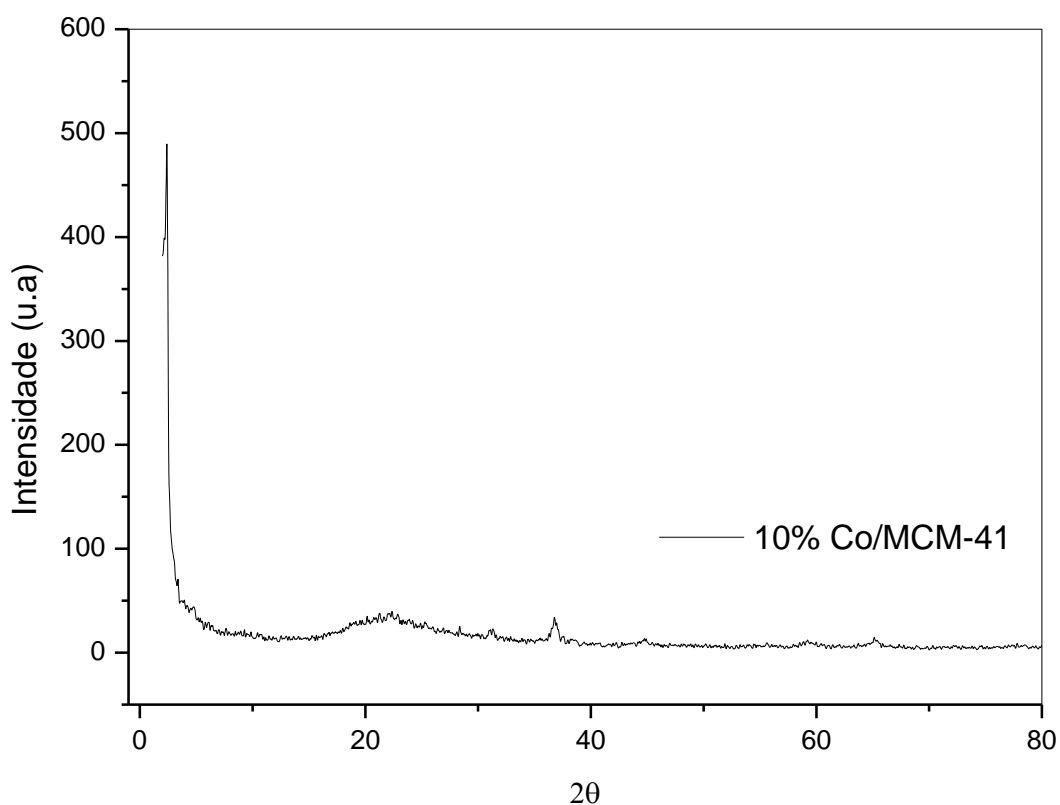


Figura 3 – Difratoograma do catalisador Co/MCM-41 após o processo de impregnação e calcinação.

Através do difratograma de raio-X, observou-se que a estrutura mesoporosa não foi modificada após os processos de impregnação e calcinação para o catalisador com 10% de Co. As espécies de óxidos de cobalto cristalinos foram identificados sobre a peneira molecular mesoporosa MCM-41, representados devido a presença dos principais picos entre  $2\theta = 20$  e  $80^\circ$ .

A partir da biblioteca da International Center for Diffraction Data (ICDD), foi observada a presença de uma mistura dos óxidos  $\text{Co}_2\text{O}_3$  e  $\text{Co}_3\text{O}_4$  que são identificados em  $2\theta = 22,14$  e  $36,69^\circ$ , respectivamente.

#### Redução a Temperatura Programada (RTP)

A Figura 4 mostra o perfil de Redução a Temperatura Programada (RTP) do catalisador 10% de Co/MCM-41 após o processo de impregnação e calcinação.



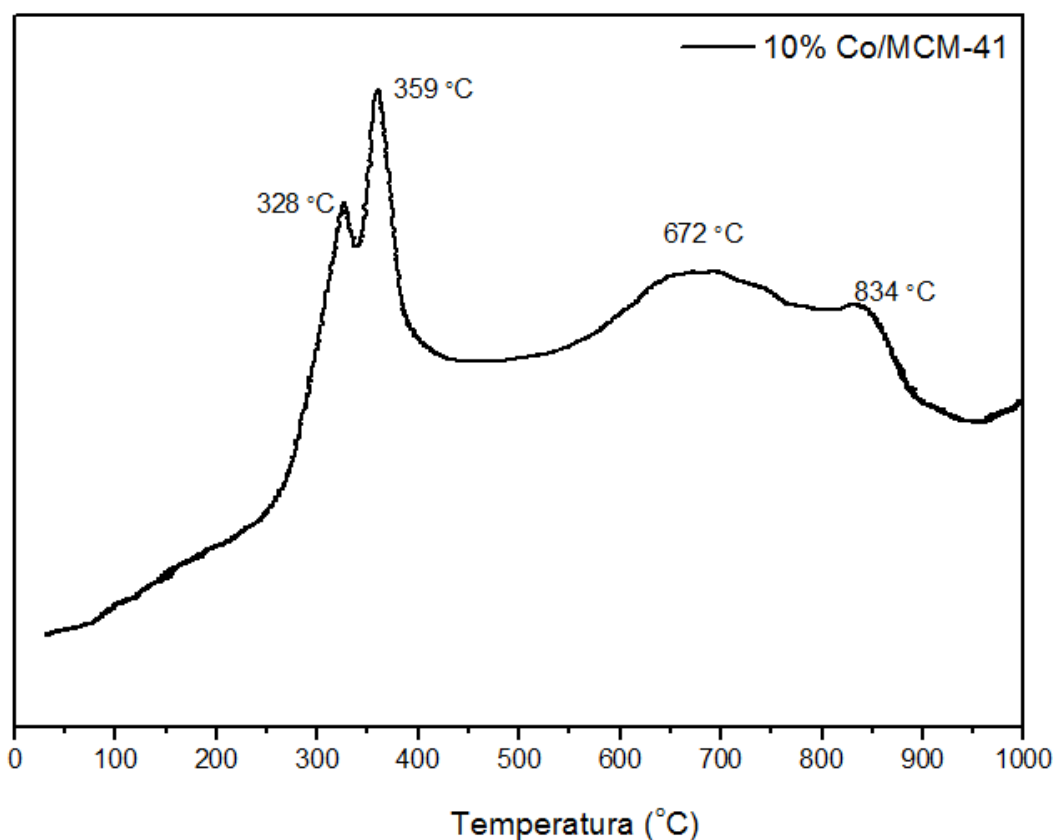


Figura 4 - Perfis de RTP da peneira molecular mesoporosa Co/MCM-41.

A partir do RTP observaram-se duas regiões distintas de redução, na qual indicou a presença de cobalto reduzido. Na região entre 320 °C e 367 °C foi designado a dois passos de redução do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ( $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO} \rightarrow \text{Co}^0$ ) e na região entre 600 – 850 °C pode ser atribuído a redução de espécies de óxido de cobalto ( $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Co}^{+3}$ ) que interage com o suporte e apresenta dificuldade em ser reduzido<sup>(12)</sup>.

## CONCLUSÕES

Os resultados da peneira molecular MCM-41, bem como a síntese do catalisador Co/MCM-41 a partir do método de impregnação úmida com teor de 10 % de Co, foram obtidos com sucesso. Através dos difratogramas, observou-se a formação da MCM-41 e que a mesma não foi modificada após os processos de impregnação e calcinação, a partir da literatura, confirmou-se a presença de uma

mistura dos óxidos  $\text{Co}_2\text{O}_3$  e  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . O RTP, permitiu verificar a presença de picos causados pela dispersão do cobalto e a interação entre a peneira molecular mesoporosa MCM-41 e as espécies de óxido de cobalto.

## AGRADECIMENTOS

Os autores deste trabalho agradecem ao FNDE/UFMG/DEQ/PET.

## REFERÊNCIAS

1. FURTADO, A. M. B.; WANG, Y.; GLOVER, T. G.; LEVAN, H. D., MCM-41 impregnated with active metal sites: Synthesis, characterization, and ammonia adsorption. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2011.
2. ADAM, F.; KUEH, C. W., Phenyl-amino sulfonic solid acid-MCM-41 complex: A highly active and selective catalyst for the synthesis of mono-alkylated products in the solvent free tert-butylation of phenol. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2013.
3. CRUZ, T. F., Efeito das condições de preparação da [CTA+] – SiMCM-41 na atividade da transesterificação. Dissertação de Mestrado da Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.
4. ZHAO, D.; FENG, J.; HOU, Q.; MELOSH, N.; FREDRICKSON, G. H.; CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D., Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. *Science*, v.279.n.5350, p.548-552, 1998.
5. YOKOI, T.; YOSHITAKE, H.; TATSUMI, T., Synthesis of amino-functionalized MCM-41 via direct co-condensation and post-synthesis grafting methods using mono-, di- and tri-amino-organoalkoxysilanes. *J Mater Chem*, 2004.
6. SHINDO, T.; NAKAZAWA, Y.; OZAWA, S. J., Effect of pH in hydrothermal treatment of assynthesized MCM-41 on wetting stability of resulting materials in aqueous solution. *J Porous Mater*, 2009.
7. MU, Z.; LI, J.J; HAO, Z.P.; QIAO, S.Z., Direct synthesis of lanthanidecontaining SBA-15 under weak acidic conditions and its catalytic study. *Microporous and Mesoporous Materials*, v.113, p.72-80, 2008.

8. ESWARAMOORTHY, I.; SUNDARAMURTHY, V.; LINGAPPAN, N., Hydroisomerisation of C6-C7 n-alkanes Pt loaded zirconium containing Al-MCM-41 molecular sieves. *Microporous And Mesoporous Materials*, v.71, p.109-115, 2004.
9. SCHMAL, M., *Catálise Heterogênea*. Ed. Synergia, Rio de Janeiro, 2011.
10. CIOLA, R., *Fundamentos da Catálise*. Ed. Moderna, São Paulo, 1981.
11. BECK, J. S.; VARTULI, J. C.; ROTH, W. J.; LEONOWICZ, M. E.; KRESGE, C. T.; SCHMITT, K. D.; CHU, C. T-W.; OLSON, D. H.; SHEPPARD, E. W.; MCCULLEN, S. B.; HIGGINS, J. B. and SCHLENKER, J. L., Ordered mesoporous molecular-sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism, *Journal of the American Chemical Society*, v. 114, 1992.
12. SOUSA, B. V.; RODRIGUES, M. G.; CANO, L. A.; CAGNOLI, M. V.; BENGIOA, J. F.; MARCHETTI, S. G.; PECCHI, G. Study of the effect of cobalt content in obtaining olefins and paraffins using the Fischer-Tropsch reaction, *Catalysis Today*, v. 172, p. 152-257, 2011.

## SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MOLECULAR SIEVES CO/MCM-41 TECHNICAL BY HUMID IMPREGNATION

### ABSTRACT

The molecular sieve MCM-41 it's a mesoporous material that can be used as catalyst support in chemical reactions. However, the absence of active sites makes it necessary the addition of metallic oxides in structure. This work aims at the synthesis and incorporation of metal (Co) to the MCM-41 using the humid impregnation. For this purpose, the synthesis of MCM-41 followed the molecular composition of the reaction mixture: 1 SiO<sub>2</sub>: 0,27 CTABr: 0,19 TMAOH: 40 H<sub>2</sub>O, and subsequently calcined at 540 °C for six hours. The material obtained were incorporated 10% cobalt using humid impregnation. After that, the sample was calcined again. The XRD show that the incorporation of metal did not changed the structure. The RTP profiles reveal the presence of peaks in different temperatures that can be caused by dispersal of cobalt.

Key-words: MCM-41, support, impregnation.