

# **ESTUDO DA PENEIRA MOLECULAR SBA-15 E DO CATALISADOR 10%CO/SBA-15 PREPARADO VIA MICROONDAS.**

J. J. RODRIGUES e M. G. F. RODRIGUES

Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia Química  
E-mail para contato: jocielys@yahoo.com.br/meiry@deq.ufcg.edu.br

**RESUMO** – Atualmente há um aumento de interesse pela busca por métodos que minimizem o tempo de síntese de materiais. Dessa forma, este trabalho visou contribuir por meio da síntese da peneira molecular mesoporosa SBA-15 e do catalisador 10%Co/SBA-15 utilizando energia de microondas. Preparou-se a SBA-15 a partir de um gel com composição molar: 1.0 (Fonte de sílica): 0.017 P123 (Agente direcionador): 5.7 HCl: 193 H<sub>2</sub>O. Em seguida o material foi aquecido a 100°C no microondas modelo i9-tec-HMO/100 durante uma hora. A deposição do cobalto sobre o suporte SBA-15 foi realizada por impregnação úmida, empregando-se uma solução aquosa de 0,1M de Nitrato de Cobalto. Os materiais obtidos foram submetidos à calcinação e caracterizados por difração de raios-X (DRX), análise química por (EDX) e Adsorção de Nitrogênio (Método de BET). Através do DRX, EDX e BET verificou-se a formação da estrutura mesoporosa com elevado grau de pureza bem como menor tempo de síntese.

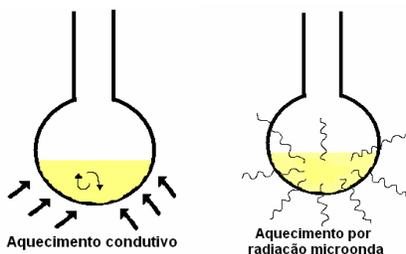
## **1. INTRODUÇÃO**

Vários estudos têm utilizado a radiação de microondas nas sínteses de diversos materiais, como por exemplo, na síntese de zeólitas, indicando que esse método de aquecimento apresenta inúmeras vantagens quando comparado com o aquecimento convencional (Blanco e Auerbach, 2002; Hwang et al., 2003; Meynen et al., 2009, Rodrigues et al., 2013).

Enquanto o método de síntese hidrotérmica com aquecimento convencional é feito com condução de energia da superfície do material para o seu interior, as microondas possuem uma habilidade de penetração muito alta e geram calor uniformemente através da massa de materiais eletricamente não condutores, conforme pode-se observar na Figura 1 (Blanco e Auerbach, 2002; Hwang et al., 2003).

As principais vantagens da síntese por energia de microondas incluem: redução nos tempos de síntese e com isso economia de energia, o recipiente ou reator utilizado na reação pode ser transparente às microondas (como teflon), a possibilidade de aquecimento seletivo para materiais específicos, nucleação homogênea, a energia é transferida diretamente para a amostra, dessa forma

não há contato físico com a fonte de aquecimento (Thostenson e Chou, 1999; Menezes et al., 2007; Yu et al., 2008).



**Figura 1** – Métodos de aquecimento: a) corrente de convecção e b) aquecimento por radiação microondas.

Os trabalhos pioneiros sobre a síntese de zeólitas microporosas assistida por microondas foram reportados por pesquisadores da Mobil em 1988, neste estudo foram sintetizadas as zeólitas NaA e ZSM-5 (Chu et al., 1988).

Estudos realizados por Somani et al. (2003), relatam a síntese da zeólita ZSM-5 por microondas utilizando para isto um intervalo de tempo de 1 minuto em 900W. Em seguida, por um tempo de mais 30 segundos com 300 W, com a temperatura de 90°C. Estes autores verificaram que o tempo de 12 horas é o tempo mínimo para se obter a ZSM-5, entretanto a amostra só foi 100% cristalina com 18 horas. Os autores também realizaram para comparação a síntese da zeólita ZSM-5 sem o tratamento prévio com microondas, e verificaram que neste caso o tempo para a obtenção da zeólita foi de 36 horas.

Tompsett et al. (2007), relatam em seus estudos a síntese da zeólita L por microondas, utilizando como fonte de sílica Ludox AS-40 sílica, na temperatura de 100°C. Foi verificado que a cristalização da zeólita Y inicia após 135 minutos, entretanto é necessário 205 minutos para a obtenção da zeólita com boa cristalinidade.

Diante das vantagens apresentadas, neste trabalho a peneira molecular SBA-15 foi sintetizada por energia de microondas, com a finalidade de verificar o tempo de síntese e consumo de energia elétrica. As amostras foram caracterizadas por Difração de Raios X (DRX), Espectrometria de Raios X por Energia Dispersiva (EDX) e Adsorção física de N<sub>2</sub>.

## 2. Materiais e Métodos

### *Síntese hidrotérmica com aquecimento por energia de microondas*

Baseado no trabalho de Meynen et al. (2009), foi preparado um gel de síntese apresentando a seguinte composição molar: 1,0 TEOS: 0,017 P123: 5,7 HCl: 193 H<sub>2</sub>O. Primeiramente, dissolveu-se o direcionador P123 em água destilada e HCl, com agitação e aquecimento até 35°C. Atingida a

temperatura, adicionou-se a fonte de sílica, tetraetilortosilicato (TEOS). A mistura foi mantida sob agitação e aquecimento a 35°C por 24 horas. Em seguida o material foi aquecido a 100°C no microondas modelo i9-tec-HMO/100 durante 1 hora. Após esse processo o material obtido foi calcinado, em uma mufla, da temperatura ambiente até 550 °C com uma taxa de aquecimento de 10°C/min permanecendo nesta temperatura por 24 horas.

A Figura 2 apresenta um esquema para a síntese hidrotérmica da peneira molecular SBA-15 no com aquecimento por energia de microondas.

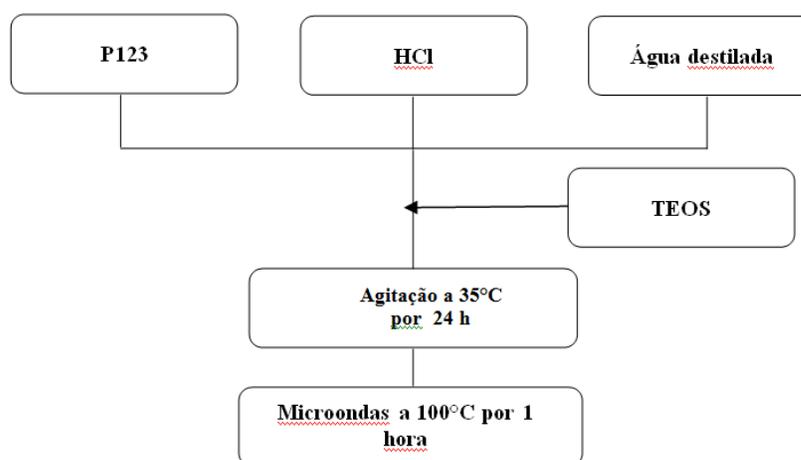


Figura 2 – Esquema para a síntese hidrotérmica da peneira molécula SBA-15 com aquecimento por energia de microondas.

Foi utilizado o método de impregnação úmida para preparar o catalisador Co/SBA-15 baseado na metodologia descrita em Rodrigues, et al. (2013). O catalisador obtido foi impregnado com 10% de nitrato de cobalto, a partir da solução de 0,1 M de  $[(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})]$  (Vetec®) sob agitação contínua a temperatura ambiente, por 30 minutos. O material obtido foi submetido a um processo de secagem em estufa, a 100 °C por um período de 24 h. Após a impregnação do catalisador com o sal precursor (nitrato de cobalto), este foi submetido a um processo de calcinação, cujo objetivo foi decompor o sal precursor de cobalto em óxido de cobalto sobre a superfície do suporte. O processo de calcinação envolveu duas etapas. A Etapa I consistiu em aquecer a amostra, sob fluxo de nitrogênio com vazão de 100mL/gcat.min, da temperatura ambiente até 200°C com rampa de aquecimento de 10°C/min permanecendo nesta temperatura por 1 hora. Após este período o fluxo de nitrogênio (Etapa II) foi trocado por ar sintético, sendo a amostra aquecida a 2°C/min de 200 até 450°C permanecendo nesta temperatura por 2 horas.

### Caracterização

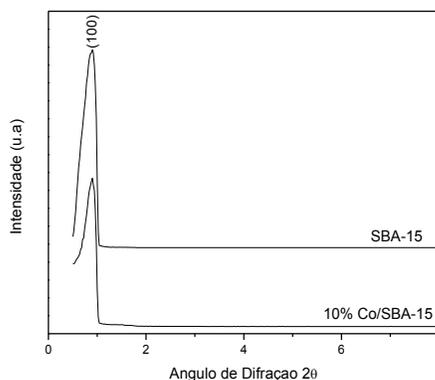
*Difração de Raios X (DRX):* Os difratogramas de raios-X foram realizados utilizando-se radiação de  $K\alpha$  de Cu, com tensão acelerada 40 KV e corrente de 40 mA, com varredura de  $0,5^\circ$  a  $8^\circ$  para  $2\theta$ , com velocidade de varredura de  $2^\circ/\text{min}$ , realizados em um difratômetro XRD-6000 da Shimadzu. Para as amostras contendo óxidos, os DRX foram realizados numa faixa angular de  $20$  a  $80^\circ$ .

*Análise Química através do Espectrômetro de Raios X por Energia Dispersiva (EDX):* A composição química das amostras foi analisada em um espectrômetro EDX-700 Shimadzu.

*Adsorção de Nitrogênio (Método de BET):* As características texturais dos catalisadores foram avaliadas a partir de isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a 77 K obtidas através do equipamento ASAP 2020 da Micromeritics. Para isso 100 mg de cada amostra foi previamente tratada nas seguintes condições: Taxa de aquecimento:  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , Temperatura:  $90^\circ\text{C}$ , Vácuo *setpoint*:  $10 \mu\text{mHg}$ , Tempo de vácuo: 60 min. Fase de aquecimento: Taxa de aquecimento:  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  e Temperatura de  $350^\circ\text{C}$ .

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os padrões de difração de raios X da peneira molecular SBA-15 e do catalisador 10%Co/SBA-15 estão apresentados na Figura 3.



**Figura 3** – Difratogramas de raios X da peneira molecular SBA- 15 e do catalisador 10%Co/SBA-15, baixo ângulo  $2\theta$  - 1 a  $8^\circ$ .

A partir da análise dos difratogramas, é possível verificar que a estrutura hexagonal ordenada da peneira molecular mesoporosa SBA-15 está de acordo com a literatura (Meynen et al. 2009; Rodrigues et al. 2013, Prieto et al. 2009). Observa-se a presença do pico principal de difração, característico desse material, referente ao plano cristalino, cujos índices de Miller são (1 0 0).

Na Figura 4 encontra-se apresentado, o difratograma do Catalisador 10%Co/SBA-15, alto ângulo  $2\theta$  - 20 a  $80^\circ$ . Conforme a biblioteca do JCPDS foi identificado à presença de picos indicando a formação de espécies de óxidos  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ( $2\theta = 31,3^\circ; 36,9^\circ; 45,1^\circ; 59,4^\circ$  e  $65,4^\circ$ ).

O nitrato de cobalto se decompõe pela calcinação sob fluxo de ar sintético demonstrado na literatura (Mendes et al. 2006). Este trabalho mostra que em temperaturas superiores a  $200^\circ\text{C}$ , o nitrato de cobalto se decompõe liberando  $\text{NO}_x$  e os cátions  $\text{Co}^{2+}$  são convertidos em  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Considerando que sal do cobalto utilizado neste trabalho foi o mesmo, espera-se um resultado similar.

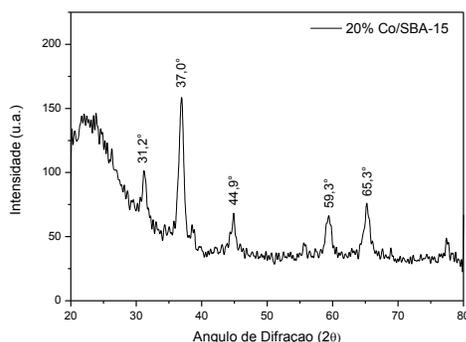


Figura 4 – Difratograma de raios X do catalisador 10%Co/SBA-15, após o processo de impregnação e calcinação, alto ângulo  $2\theta$  - 20 a  $80^\circ$ .

Na Tabela 1 estão apresentados os resultados da análise química da peneira molecular SBA-15 e do catalisador 10%Co/SBA-15.

Tabela 1 – Composição química da peneira molecular SBA-15 e do catalisador.

Amostras	$\text{SiO}_2$ (%)	$\text{Co}_3\text{O}_4$	Co (%)	Outros (%)
SBA-15 (sintetizada)	99,3	-	-	0,7
10%Co/SBA-15	83,8	15,0	10,6	1,2

Constata-se que o teor de cobalto, na forma de elemento, apresenta valor aproximado do pretendido (10%), indicando a eficiência dos processos de impregnação e calcinação realizados.

As propriedades texturais obtidas por adsorção de  $\text{N}_2$  da peneira molecular SBA-15 e o catalisador suportado com cobalto são dados na Tabela 2.

Tabela 2 – Propriedades texturais da peneira molecular SBA-15 e do catalisador.

Amostras	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$\text{VP}_{\text{total}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$^bD_p$ (nm)	e (nm)
SBA-15	655	0,79	6,48	4,6
10%Co/SBA-15	443	0,62	6,43	-

Observa-se que a área específica e volume total de poros da peneira molecular SBA-15 calcinada são característicos de materiais mesoporosos sintetizados em condições similares (Meynen et al. 2009; Sousa, 2006). Através da combinação das técnicas (DRX e BET) pode-se calcular a espessura da parede (Mendes et al. 2006). Analisando as propriedades texturais do catalisador, verifica-se que a área e o volume total diminuíram significativamente após a impregnação do cobalto e calcinação. Isto pode ter sido causado pelo bloqueio dos poros da peneira molecular SBA-15 pela aglomeração dos óxidos (4,11).

Nas Figuras 5 e 6 estão apresentadas as isotermas de adsorção-dessorção de  $N_2$  a  $-196^\circ C$  referentes a peneira molecular SBA-15 e do catalisador 10%Co/SBA-15.

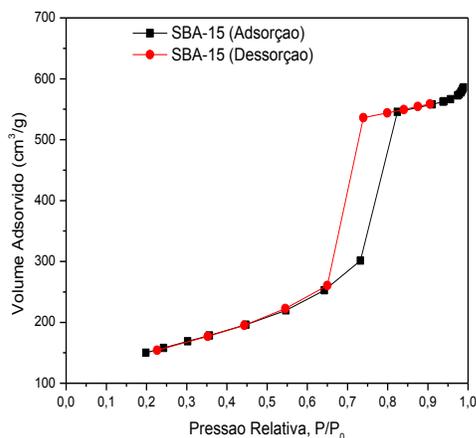


Figura 5 – Isotermas de adsorção-dessorção de  $N_2$  a  $-196^\circ C$  da peneira molecular SBA-15.

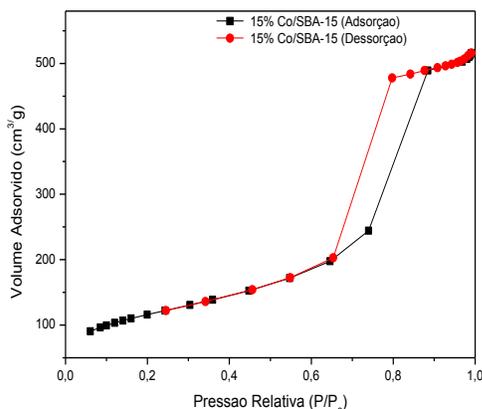


Figura 6 – Isotermas de adsorção-dessorção de  $N_2$  a  $-196^\circ C$  do catalisador 10% Co/SBA-15.

As isotermas de adsorção de nitrogênio da peneira molecular SBA-15 calcinada e do catalisador 10%Co/SBA-15 são mostradas nas Figuras 5 e 6. Segundo definição da IUPAC as isotermas obtidas são do tipo IV, característico de materiais mesoporosos. Observando a típica ocorrência de condensação capilar a pressões relativas entre 0,6 e 0,8. Em consequência das diferentes pressões de saturação para a condensação (adsorção) e a evaporação (dessorção), ocorre o fenômeno de histerese, isto é, as isotermas de adsorção e de dessorção não são coincidentes. É observado o fenômeno de histerese tipo H1, caracterizada por dois ramos de isotermas quase verticais e paralelos durante uma extensa gama de valores do eixo das ordenadas (quantidade adsorvida) (Meynen et al. 2009). Três regiões bem distintas da isoterma de adsorção da SBA-15 são observadas: adsorção da monocamada-multicamada, condensação capilar e adsorção de multicamadas na superfície externa. A primeira dada a baixas pressões relativas ( $P/P_0 < 0,4$ ) corresponde à adsorção de nitrogênio na monocamada; a segunda inflexão dada entre  $P/P_0 = 0,5 - 0,8$  ocorre a condensação capilar característico de materiais mesoporosos e a terceira ( $P/P_0 > 0,9$ ), pode ser atribuída a adsorção das multicamadas da superfície externa (Meynen et al, 2009).

#### 4. CONCLUSÃO

O DRX revelou que a síntese hidrotérmica com aquecimento por energia de microondas promove a formação da peneira molecular SBA-15 com curtos tempos de cristalização.

Os padrões de difração de raios X apresentaram picos característicos da estrutura da SBA-15, evidenciando que após a impregnação com os óxidos de cobalto e calcinação a estrutura da peneira molecular foi preservada. As análises de adsorção física de  $N_2$  indicaram a obtenção de um material mesoporoso com elevada área superficial. Porém, houve diminuição na área superficial específica, devido ao bloqueio parcial dos poros pelos óxidos de cobalto.

#### 5. REFERÊNCIAS

BLANCO, C.; AUERBACH, S. M.; Microwave-driven zeolite-guest systems show athermal effects form nonequilibrium molecular dynamics, *J. Am. Chem. Soc.* Vol.124 p. 6250–6251, 2002.

CHU, P., DWYER, F.G., VARTULI, J.C. US Patent 4,778,666, 1988.

HWANG, Y.K.; CHANG, J.S.; KWON, Y.U.; PARK, S.E.; Nanotechnology in Mesostructured Materials, *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 146, p. 101, 2003.

MENDES, F M T; PEREZ, C A C; NORONHA, F B; SOUZA, C D D; CESAR, D V; FREUND, H J; SCHMAL, M. Fischer–Tropsch Synthesis on Anchored Co/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts: The Nature of the Surface and the Effect on Chain Growth. *Journal of Physical Chemistry*, vol. 110, p. 9155–9163, 2006.

MENEZES, R.R., SOUTO, P.M., KIMINAMI, R.H.G.A. Microwave hybrid fast sintering of porcelain bodies. *J.Mat. Proces. Tec.*, v. 190, p. 223-229, 2007.

PRIETO, G.; MARTÍNEZ, A.; MURCIANO, R.; ARRIBAS, M. A. Cobalt supported on morphologically tailored SBA-15 mesostructures. *Applied Catalysis A: General*, vol. 367, p.146–156, 2009.

RODRIGUES, J. J.; FERNANDES, F.A.N.; RODRIGUES, M. G. F. Study of Co/SBA-15 catalysts prepared by microwave and conventional heating methods and application in Fischer–Tropsch synthesis. *Appl. Catal. A*. v.468, p.32-37, 2013.

SOMANI, O. G., CHOUDHARI, A. L., RAO, B.S., MIRAJKAR S.P. Enhancement of crystallization rate by microwave radiation: synthesis of ZSM-5. *Materials Chemistry and Physics*. v. 82, p. 538-545, 2003

SOUSA, A. Materiais Mesoporosos Ordenados aplicados como sistemas para liberação controlada de drogas. Dissertação de mestrado. CDTN, Belo Horizonte, 2006.

THOSTENSON, E.T., CHOU, T. W. Microwave processing: fundamentals and applications. *Composites*. v.30, p.1055–1071, 1999.

TOMPSETT, G. A., PANZARELLA, B. A., CONNER, W. C., BENNETT, S., JONES, K. W. In situ SAXS and WAXS of zeolite microwave synthesis. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. v. 261, p. 863–866, 2007.

YU, H., LIU, H., LUO, D., CAO, M. Microwave synthesis of high dielectric Constant  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ . *J. Mat. Proces. Techn.*, v. 208, p. 145-148, 2008.