

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 H₂O. 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).

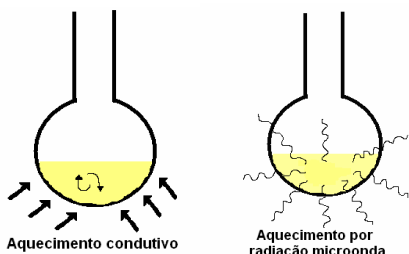


Figura 1 – Métodos de aquecimento: a) corrente de convecção e b) aquecimento por radiação microondas.

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 N₂.

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 H₂O. 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.

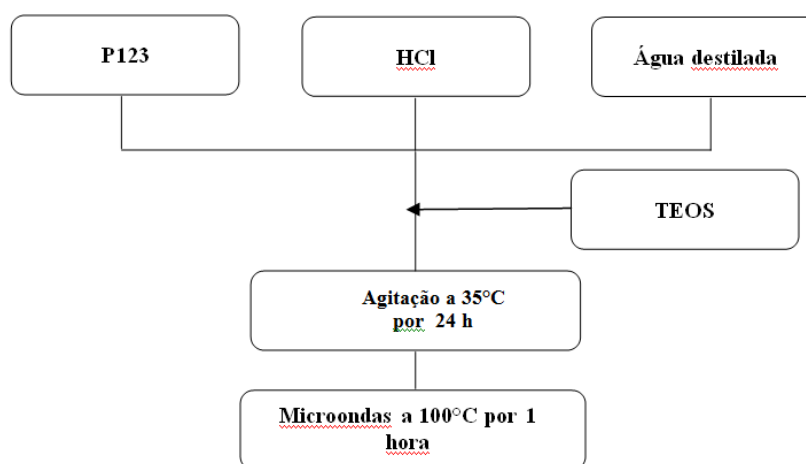


Figura 2 – Esquema para a síntese hidrotérmica da peneira molécula SBA-15 com aquecimento por energia de microondas.

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° para 2θ , 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° .

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°C , Vácuo *setpoint*: 10 μmHg , Tempo de vácuo: 60 min. Fase de aquecimento: Taxa de aquecimento: $10^\circ\text{C}/\text{min}$ e Temperatura de 350°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.

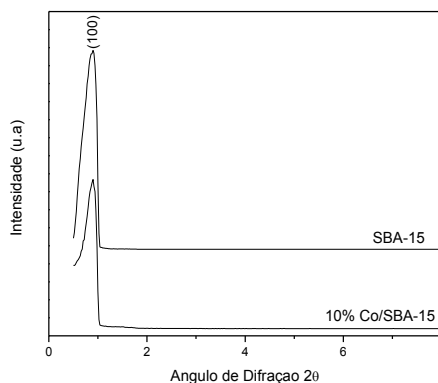


Figura 3 – Difratogramas de raios X da peneira molecular SBA- 15 e do catalisador 10%Co/SBA-15, baixo ângulo 2θ - 1 a 8° .

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 2θ - 20 a 80° . Conforme a biblioteca do JCPDS foi identificado à presença de picos indicando a formação de espécies de óxidos Co_3O_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°C , o nitrato de cobalto se decompõe liberando NO_x e os cátions Co^{2+} são convertidos em Co_3O_4 . Considerando que sal do cobalto utilizado neste trabalho foi o mesmo, espera-se um resultado similar.

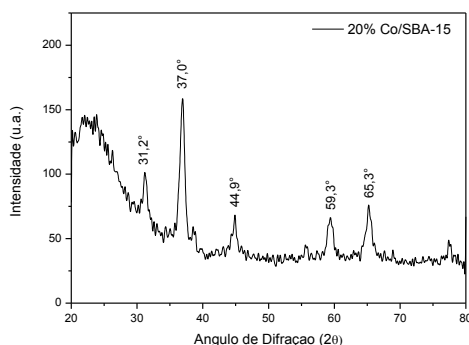


Figura 4 – Difratograma de raios X do catalisador 10%Co/SBA-15, após o processo de impregnação e calcinação, alto ângulo 2θ - 20 a 80° .

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	SiO_2 (%)	Co_3O_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 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_{BET} (m^2/g)	VP_{total} (cm^3/g)	$^b\text{D}_p$ (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.

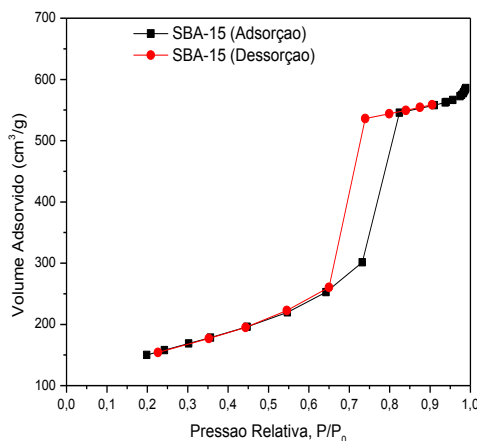


Figura 5 – Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 a $-196^\circ C$ da peneira molecular SBA-15.

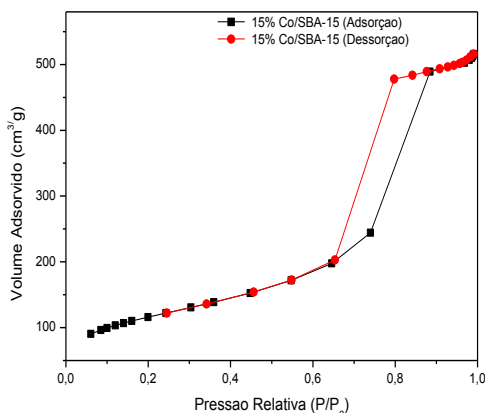


Figura 6 – Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 a $-196^\circ C$ do catalisador 10% Co/SBA-15.

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/Nb₂O₅/Al₂O₃ 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.