

EFICIÊNCIA CATALÍTICA DE NANOESTRUTURAS MESOPOROSAS DE COBALTO SUPORTADO EM MCM-48

ULLMANN, Marcius Andrei¹ (IC); SOUZA, Luana Vohlbrecht¹ (IC); SANTOS JR, José Augusto¹ (PQ)
Universidade Federal de Pelotas

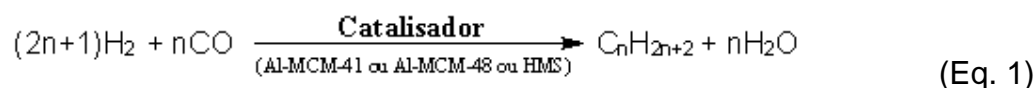
WALLAU, Wilhelm Martin¹ (PQ)
Universidade Federal de Pelotas

¹Departamento de Química Analítica e Inorgânica – LMC/IQG. luana.quimica@hotmail.com

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, vários materiais semelhantes à zeólitas, em sua forma e função, vem sendo estudados como precursores catalíticos de processos petroquímicos, tais como polimerizações que produzem hidrocarbonetos de pesos moleculares diferenciados (Guisnet, M. *et al.*). A peneira molecular mesoporosa MCM-48 desperta interesse em função da perspectiva de utilizá-la em processos de adsorção e catálise – processos, estes, que requerem materiais versáteis, com estrutura definida e capazes de produzir alta dispersão do metal em sua superfície a fim de aumentar ao máximo a área de contato entre metal e substrato (Li, H. *et al.*).

Dessa forma, estes sólidos podem ser incorporados no processo Fischer-Tropsch (FT) com o intuito de otimizá-lo. Esse processo consiste na conversão de gás de síntese (CO/H₂) em hidrocarbonetos e pode ser representada pela Equação 1.



A peneira mesoporosa MCM-48 possui o diâmetro de seus poros modificados pelas concentrações de surfactante, amônia e água durante a síntese; de modo que o controle destes parâmetros pode restringir a formação de hidrocarbonetos de maior massa molar através da geometria de poros dos sólidos. Os poros atuam, portanto, como coadjuvantes para reduzir a energia de ativação necessária à reação. O controle dos parâmetros supracitados pode evitar o aumento indefinido das cadeias hidrocarbônicas – considerando que o mecanismo da reação envolvida na síntese Fischer-Tropsch é um processo de polimerização (Li, H. *et al.*).

Por outro lado, a MCM-48 com intrínseco potencial catalítico, permite a difusão de moléculas volumosas, as quais não se consegue processar em materiais essencialmente microporosos (Gonçalves, M. L. *et al.*). Dessa forma, se o processo Fischer-Tropsch é conduzido a baixas temperaturas serão produzidas moléculas maiores e mais densas como ceras que, após etapa de hidrocessamento, gerarão nafta ou óleo diesel (Santos Jr, J. A.).

Os catalisadores citados são todos peneiras moleculares contendo interstícios ociosos, cujas cavidades podem servir de suporte a metais de transição, como o cobalto, que gera sítios metálicos nos catalisadores, ativando seu potencial de converter o gás de síntese em hidrocarbonetos ou outras moléculas orgânicas em produtos diversos.

As diferentes espécies de Co geradas durante a calcinação e imobilizadas sobre a matriz de sílica mesoporosa contribuem de forma diferenciada para a

síntese de Fischer-Tropsch, sendo a redução dessas espécies um parâmetro de estimativa sobre sua eficiência bastante veemente; uma vez que a atividade para a reação de FT desse sólidos é atribuída à capacidade redutiva de partículas maiores de Co (Li, H. *et al.*). Nesse caso, os perfis de Redução Termoprogramada (do inglês *Temperature Programmed Reduction* – TPR) auxiliam na investigação das propriedades redutivas e da eficiência das amostras contendo Co (Li, H. *et al.*).

A redução termoprogramada é uma técnica de caracterização termoanalítica. O perfil de TPR é capaz de fornecer informações específicas de cada material analisado e prover informações sobre a estrutura interna e superficial, a um baixo custo operacional. Para catálise heterogênea esta técnica apresenta as vantagens adicionais de permitir o estudo da superfície do catalisador em condições próximas às reacionais, sem necessidade de vácuo (Nele, M. *et al.*).

A idéia básica da técnica consiste em monitorar a redução do metal em uma amostra sob fluxo de gás redutor (H_2) diluído em gás inerte (N_2), enquanto a temperatura é aumentada linearmente com o tempo. A técnica é altamente sensível à presença de espécies redutíveis e tem sido muito utilizada na caracterização de catalisadores mássicos e suportados, especialmente em estudos de redução de íons em zeólitas (Gentry, S. J. *et al.*). Por isso, a técnica foi aplicada aos materiais a base de sílica com Co suportado e um estudo das espécies redutíveis nessas amostras fora efetuado, a fim de concluir informações contundentes sobre sua atividade e eficiência.

2. METODOLOGIA

A síntese da estrutura cúbica da MCM-48 ocorre sob condições hidrotérmicas a partir de uma rota conhecida como sol-gel. Uma fase líquida contendo sílica amorfa ou monomérica e um íon amônio de extensa cadeia – o surfactante, além de um agente mineralizante, hidróxido de amônio (NH_4OH), possuindo a finalidade de auxiliar na dissolução dos precursores da síntese no início do processo. O sólido de poros regulares MCM-48 é, então, gerado por condensações de alcóxidos e sais inorgânicos após a adição do agente silanizante (tetraetilortossilicato - TEOS) (Ferreira, Y. K.). Procedeu-se, em seguida, à ustulação na temperatura de $550\text{ }^\circ C$ para remoção do template orgânico (surfactante com cadeia alquilada de 14 carbonos).

As amostras de suporte foram, então, submetidas à inoculação de $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ através de uma solução alcoólica desse sal em banho de ultrassom com aquecimento, de forma que o solvente evaporasse. O sólido, seco, foi novamente calcinado para obtenção do óxido daquele metal sobre o suporte mesoporoso. As frações inseridas de Co foram de 5, 10 e 15 %. Posteriormente, as amostras foram caracterizadas por medidas de TPR e fisissorção de N_2 .

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Durante a redução, ocorre a mudança no número de oxidação do metal suportado. O consumo de H_2 necessário a essa reação é mensurado pelo sinal do Detector de Condutividade Térmica (do inglês *Thermal Conductivity Detector* – TCD) acoplado ao equipamento de medida, como pode ser verificado na Figura 1.

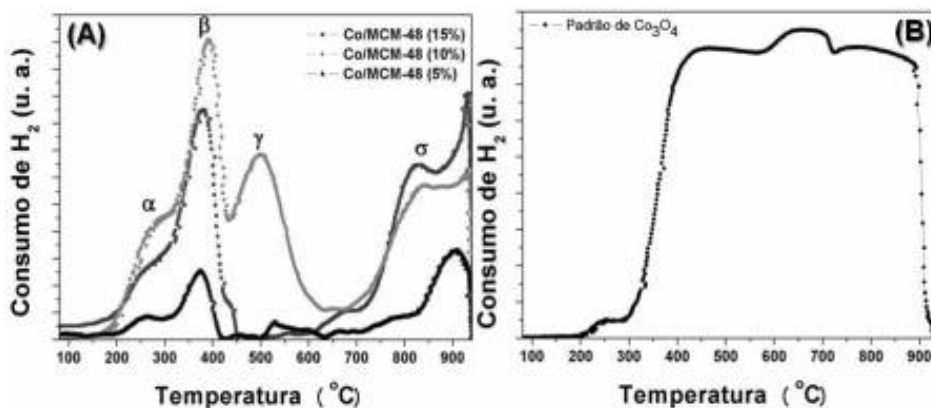


Figura 1. (A) Perfis de TPR das amostras impregnadas com Co. (B) Amostra padrão de $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$.

O processo pode ser genericamente, descrito pela Equação 2 (Atkins, P. *et al.*).



Na Figura 1 (A) observa-se que a maior intensidade de sinal durante a redução é obtida com a amostra que possui 10 % de cobalto inoculado em sua estrutura, mostrando que adição de 15% não aumenta a capacidade de redução da amostra. Assim, comparando os resultados obtidos com aqueles descritos na literatura (Li, H. *et al.*), quando se utiliza uma cadeia de surfactante de 14 carbonos para estruturar a partícula de sílica, uma inoculação de 15 % de cobalto não possui efeito superior na eficiência da mesma.

A literatura (Li, H. *et al.*) indica referências sobre os picos de redução do Co^{n+} , sendo que o “ombro” α nos perfis de redução da Figura 1 (A) mostram a conversão de Co_3O_4 para CoO , sendo que o pico máximo de conversão é em β , onde CoO é convertido a Co^0 . O pico observado em γ mostra a interação do gás redutor com outras espécies (não silicáticas) de Co. Na Figura 1 (B) confirmam-se diversas espécies de Co sendo reduzidas concomitantemente numa amostra padrão de Co_3O_4 preparado com o sal $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, da mesma forma que os materiais suportados.

As bandas em σ (acima de 750 °C) mostram reduções referentes a silicatos de cobalto (formadas durante o processo de preparação dos catalisadores). Estas afirmações, além de reportadas na literatura, são corroboradas por difratogramas de raios-X que confirmam a presença de Co na forma de Co_3O_4 e dão indício da formação de espécies como Co_2SiO_4 .

A mesoporosidade das amostras é confirmada por dados de fisissorção de N_2 , dispostos na Tabela 1. Verifica-se que após a inoculação de Co, a o diâmetro dos poros diminui, aumentando a superfície específica com a inclusão de mais cobalto – devido à soma das superfícies específicas das partículas de $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$ contidas nos poros e as áreas internas dos próprios poros.

Tabela 1. Propriedades texturais dos catalisadores.

Amostra	Área superficial (BET) ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Diâmetro médio de poro (Å)
Co/MCM-48	1713	25,1
Co/MCM-48 (5 %)	701	26,6
Co/MCM-48 (10 %)	989	23,8
Co/MCM-48 (15 %)	1032	23,8

4. CONCLUSÕES

As amostras mostraram potencial redutor, sendo que aquela com 10 % de Co inoculado parece mais promissora para a síntese de Fischer-Tropsch, uma vez que o volume de H₂ consumido por essa amostra foi maior. O diâmetro poroso dos sólidos avaliados possui relação direta com a quantidade de cobalto; enquanto as diferentes espécies de Co formadas durante a calcinação contribuem para sua maior eficiência. Os perfis de redução gerados mostram que os catalisadores devem operar bem a temperaturas em torno de 300 a 400 °C, onde o pico majoritário de redução do CoO é mais evidente.

6. AGRADECIMENTOS

Ao apoio financeiro fornecido pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Rio Grande do Sul (FAPERGS).

5. REFERÊNCIAS

ATKINS, P.; PAULA, J. **Atkins: Físico-química**. Rio de Janeiro: LTC, 2004.

FERREIRA, Y. K. **Nanoesferas de sílica: Otimização das condições de síntese e estudo de propriedades**. 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, UFSCar, São Carlos, 2004.

GENTRY, S. J.; HURST, N. W.; JONES, A. Temperature programmed reduction of copper ions in zeólitas. **Journal of Chemical Society: Faraday Transitions**, New York, v. 31, n. ?, p. 1412-1420, 1978.

GONÇALVES, M. L.; DIMITROV, L. et. al. Sólidos micro-mesoporosos preparados por mesoestruturação de sementes de zeólitas ZSM-5. In: **CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE**, 13. e **MERCOCAT**, 3., 2006. Anais do 13º Congresso Brasileiro de Catálise e 3º Mercocat, 2006.

GUISNET, M.; RIBEIRO, F. R. **Zeólitos: um nanomundo ao serviço da catálise**. Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian, 2004. 221 p.

LI, H.; WANG, S.; LING, F. et al. Studies on MCM-48 supported cobalt catalyst for Fischer-Tropsch synthesis. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, China, V. 244, n. ?, p. 33-40, 2006.

NELE, M.; MORENO, E. L.; ANDRADE, H. M. C. Análise estatística de perfis de redução termoprogramada (TPR). **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 4, p. 641-645, 2006.

SANTOS JR, J. A. **Preparação de catalisadores de cobalto suportados sobre material mesoporoso da família M41S**. 2010. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-graduação em Química, UFPel, Pelotas, 2010.