

Influência do método de incorporação da zircônia sulfatada na peneira molecular MCM-41

C. E. Pereira¹, J. S. B. Santos¹, J. N. A. Cavalcante¹, M. R. A. Andrade¹, B. V. Sousa¹

1 Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciência e Tecnologia,
Unidade Acadêmica de Engenharia Química
Rua Aprígio Veloso, 882 – Bairro Universitário
E-mail para contato: eduardopereira.eq@gmail.com

RESUMO

Óxidos de metais sulfatados e a zircônia sulfatada têm atraído grande atenção nos últimos anos devido a sua alta atividade catalítica. A zircônia sulfatada tem a função de atribuir acidez ao material, através da formação de sítios ácidos de Bronsted e Lewis. A incorporação da zircônia sulfatada na peneira molecular MCM-41 foi realizada através das técnicas: via seca e via úmida. O processo por via úmida envolve o uso de um excesso de solução em relação ao volume dos poros do suporte. Portanto, a concentração dos precursores de metal sobre o suporte depende da concentração da solução e o volume de poros do suporte. No processo de incorporação por via seca, o volume da solução contendo o precursor não excede o volume de poros do suporte. Após ambos os procedimentos, o suporte impregnado precisa ser seco, a fim de permitir que o composto precursor possa ser convertido em uma fase cataliticamente ativa. Este trabalho tem como objetivo avaliar dois métodos de incorporação da zircônia sulfatada na peneira molecular mesoporosa MCM-41. O processo de incorporação se deu por impregnação úmida e seca. Através dos difratogramas foi possível identificar a presença da estrutura hexagonal da peneira molecular, assim como as fases monoclinica e tetragonal da zircônia. A partir das análises de espectroscopia na região do infravermelho, para o método via úmida, foi possível identificar as frequências vibracionais referentes à incorporação da zircônia sulfatada na estrutura da peneira molecular MCM-41.

Palavras-chave: zircônia, impregnação, peneira molecular, via seca, via úmida

INTRODUÇÃO

A peneira molecular MCM-41 apresenta um arranjo de canais hexagonais unidimensionais e uniformes de silicatos polimerizados com diâmetros de poro que podem variar de 2 a 10 nm. Esse material tem algumas características interessantes para aplicações catalíticas e adsorptivas, tais como, poros de bem definido com estreita distribuição de diâmetro de poros, possibilidade de ajuste do tamanho de poro, grande volume de poro, alta área superficial, além de boa estabilidade térmica, hidrotérmica e mecânica (1).

A utilização da MCM-41 em reações catalíticas por sítios ácidos demonstrou que essas peneiras moleculares apresentam um grau de acidez baixo. Visando melhorar o número de sítios ácidos da MCM-41, pode ser obtido pela incorporação de heteroátomos na sua estrutura. A incorporação de heteroátomos se ocorre através da troca iônica do direcionador por um cátion metálico, a parte hidrofílica do direcionador, que possui carga positiva, interage com a superfície do poro do material mesoporoso através de forças coulômbicas. Essa interação é quebrada durante a troca iônica e o cátion metálico substitui o surfactante catiônico (2).

A zircônia pode ser suportada em peneiras moleculares, por apresentar atividade e seletividade em algumas reações como síntese de Fischer-Tropsch, síntese de metanol e hidrodessulfurização, como também, devido à sua característica anfótera dos grupos hidroxilas de superfície e estabilidade térmica. O óxido de zircônia possui três formas polimórficas: a monoclinica que sob pressão atmosférica, a fase de estrutura cristalina é estável da temperatura ambiente até cerca de 1170 °C; fase tetragonal permanece estável até temperaturas em torno de 2370 °C quando sofre nova transformação para uma fase de estrutura cristalina cúbica, e assim se mantém até o ponto de fusão, por volta de 2680 °C.(3)

Uma atenção especial tem sido voltada para o poder ácido da zircônia, uma característica que revela muito sobre a atividade do catalisador bem como sua efetividade em meio reacional. Esse poder ácido pode ser atenuado na zircônia com a inserção de um grupo químico visando aumentar essa acidez. A modificação da zircônia com a inserção de íons sulfato faz com que a mesma adquira uma atividade catalítica superior ao óxido quando aplicado na forma pura (4).

A interação da água com as moléculas de sulfato no meio reacional sulfato/zircônia geram hidroxilas que são as responsáveis por originar os sítios ácidos de Bronsted do composto. Já a formação dos sítios de Lewis, é atribuído ao elevado caráter covalente do sulfato adsorvido pela molécula de zircônia sulfatada o que faz com que o íon metálico busque elétrons (5,6;).

O método frequente para incorporação de metais em catalisadores é a impregnação, sendo por via úmida ou seca. A impregnação por via úmida, o suporte adequado é posto em contato com uma solução de contendo um precursor da fase ativa. O processo de secagem promove a interação do precursor e da fase ativa O método de impregnação seca é também como impregnação por umidade incipiente. Neste processo, o sólido entra em contato com uma quantidade de solução de concentração apropriada, correspondente ao volume de poros do suporte. O catalisador é mantido em movimento enquanto a solução evapora (7).

Este trabalho tem como objetivo avaliar dois métodos de incorporação da zircônia sulfatada na peneira molecular mesoporosa MCM-41.

MATERIAIS E MÉTODOS

Síntese da peneira molecular MCM-41

A preparação do gel de síntese foi baseada na metodologia de Grün *et al.* 1999 (8) Inicialmente, a adicionou-se lentamente o direcionador estrutural (CTABr) em água destilada a 50 °C sob agitação por 30 min. Em seguida, deixou-se esfriar a solução por aproximadamente 25 °C e adicionar o agente mineralizante (NH₄OH), agitando-se a mistura por mais 15 minutos. Posteriormente, adicionou-se lentamente a fonte de sílica (TEOS) ao meio reacional, agitando-se a solução por mais 2 horas. O gel formado foi parte para autoclaves para tratamento térmico, por 24 horas a 30 °C, em seguida foi lavado, seco a 60 °C por 24 h e calcinado sob fluxo de nitrogênio e ar sintético.

Processo de incorporação da zircônia sulfatada via úmida

Obtenção do óxido de zircônia

O óxido de zircônia foram obtidas por hidrólise do oxicloreto de zircônio ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) com hidróxido de amônio (25%) e água destilada. A solução coloidal produzida foi maturada por 24 h, sob agitação constante, o gel obtido foi lavado com água destilada para eliminação de cloretos e secado em estufa a 120 °C por 12 h. O material foi calcinação em fluxo de ar sintético em condições estáticas de 550°C por 4 h ⁽⁹⁾.

Processo de sulfatação do óxido de zircônia

A amostra de óxido de zircônia calcinada foi tratada em solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) à 0,5 mol.L⁻¹, o tempo de impregnação foi de 30 min e a relação de 5mL da solução de ácido sulfúrico por grama de óxido de zircônia. O processo foi conduzido sem agitação, tempo de secagem de 12h e temperatura de 120°C e calcinado ⁽⁹⁾.

Incorporação da zircônia sulfatada (ZS) a peneira molecular

Com base na literatura de Wang et al., [2008] a incorporação da ZS a peneira molecular foi impregnação por via úmida, fez-se uma mistura de metanol e água sob agitação durante 1 h a temperatura ambiente, em seguida foram secas em estufa a 100°C por 12 h, o material foi calcinado a 400 °C por 4 h sob fluxo de ar sintético. A proporção de ZS utilizada na impregnação foi 20% e 30% em massa referente a quantidade de peneira molecular inserida. A proporção de ZS utilizada na impregnação foi 10 e 40% em massa referente a quantidade de peneira molecular inserida ⁽¹⁰⁾.

Processo de incorporação da zircônia sulfatada via seca

A incorporação da zircônia sulfatada foi baseada no procedimento descrito por Sun et al. (2002), onde utilizou-se a impregnação por via seca, misturando-se a peneira molecular MCM-41 com a fonte de zircônia ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$), a mistura foi então aquecida a 80°C por 12 horas. Após esse tempo, a amostra foi tratada em solução de amônia por 5 minutos, filtrada e

seca a temperatura ambiente, em seguida foi aquecida a 140°C por 5 horas. Após o aquecimento a amostra foi então agitada em solução de ácido sulfúrico (H₂SO₄) 0,5M por 10 minutos e depois seca em estufa a 110°C por 5 horas, em seguida fez-se a calcinação a 550°C com taxa de aquecimento de 10°C/min em ar sintético sob condições estáticas por 3 horas (1¹).

CARACTERIZAÇÕES

Difração de Raios-X (DRX)

Foi utilizado o método de varredura, que consiste na incidência dos raios X sobre uma amostra em forma de pó, compactada sobre um suporte. O aparelho utilizado foi XRD 6000 da marca Shimadzu, com radiação K do cobre, tensão de 40 K, corrente de 30 mA, tamanho do passo de 0,020 e tempo por passo de 1,000 s. A amostra foi varrida na faixa de 2θ de 1,5 a 80°.

Espectroscopia de infravermelho

A Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIV) é uma técnica de análise para colher o espectro infravermelho mais rapidamente. Em vez de se coletar os dados variando-se a frequência da luz infravermelha monocromática, a luz IV (com todos os comprimentos de onda da faixa usada) é guiada através de um interferômetro. O aparelho utilizado foi Spectrum 400 da Perkin Elmer.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Difratometria de raios X (DRX)

Na Figura 1 e 2 apresenta o difratogramas de raios-x da peneira molecular MCM-41 suportada com zircônia sulfatada em diferentes métodos de impregnação.

Figura 1 Difratoograma de raios-x da peneira molecular MCM-41 suportada com 10 e 40% de zircônia sulfatada por via úmida.

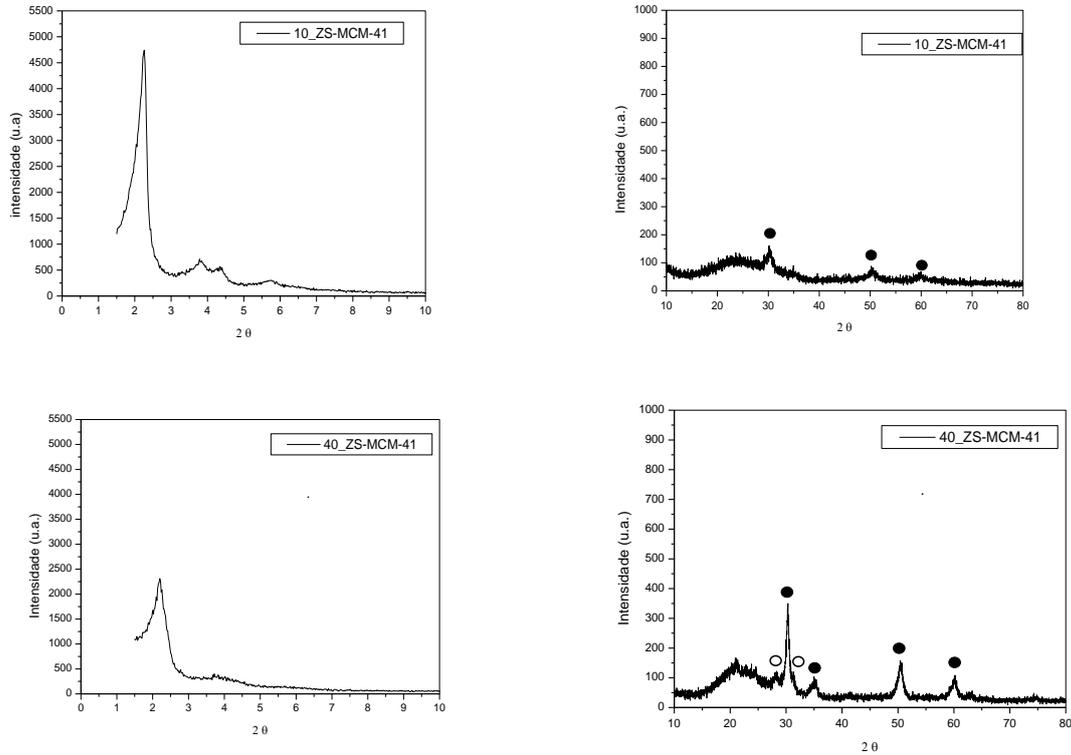
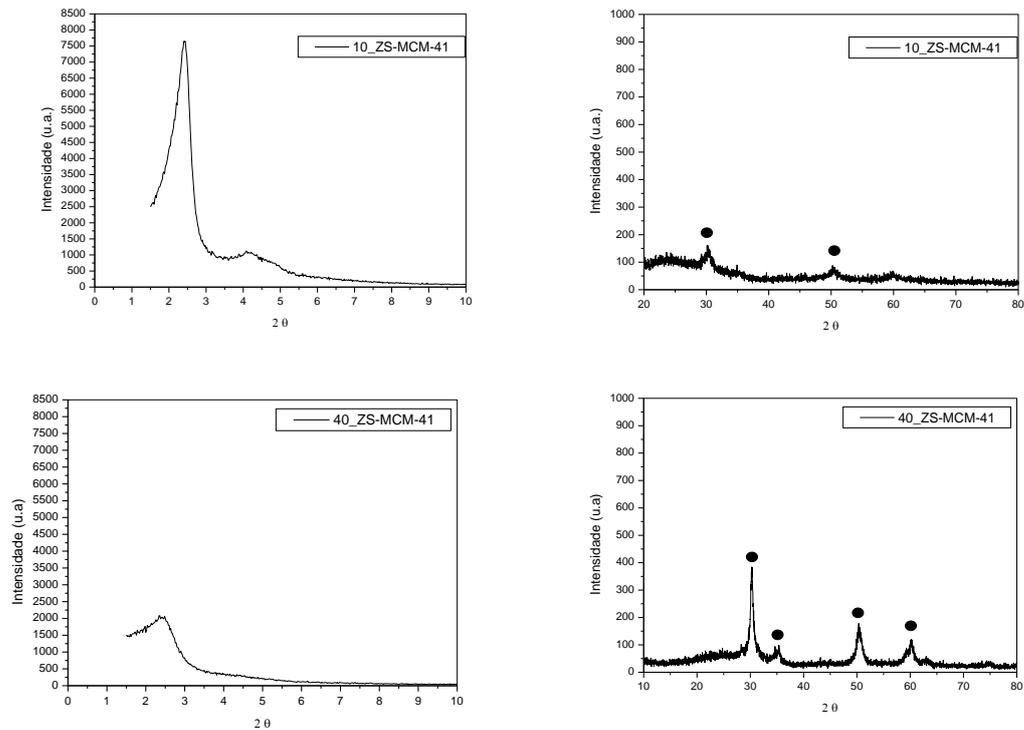


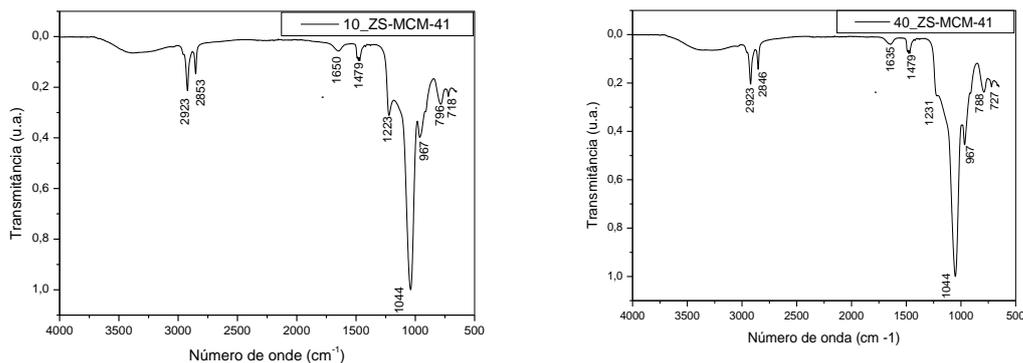
Figura 2 Apresenta os difratograma de raios-x da peneira molecular MCM-41 suportada com 10 e 40% de zircônia sulfatada por via seca.



A Figura 1 e 2 apresenta os difratogramas das amostras incorporados com diferentes porcentagens de zircônia sulfatada. As amostras possuem picos de difração (1 0 0) e apresentam picos de difração de baixa intensidade em 2θ que varia (1 1 0), (2 0 0) e (2 1 0), o que indica que as amostras têm estrutura mesoporosa hexagonal típica da peneira molecular MCM-41 e possui a zircônia sulfatada presente na estrutura. Com o aumento da porcentagem de zircônia sulfatada na incorporação ocorreu uma diminuição na intensidade do pico de difração (1 0 0) característico da MCM-41 e os picos apresentados com baixa intensidade desapareceram, o que indica que a estrutura da rede hexagonal sofreu um colapso, o que poderá ser ocasionado devido a uma maior presença de zircônia sulfatada nos poros do suporte.

Pode-se observar na Figura 1 e 2 é possível observar picos característicos referentes com altas concentrações da fase tetragonal (●) fase desejada ao catalisador, pois confere maior acidez e estabilidade e a presença de fase monoclinica (○) no catalisador 40_ZS/MCM-41 impregnado por via úmida. Todos esses picos referenciados foram identificados com o auxílio da carta cristalográfica JCPDS Padrão N° 01-070-7359 e 01-078-0048.

Figura 3 – Apresenta os espectroscopias na região o infravermelho para os catalisadores de 10 e 40% impregnados na peneira molecular MCM-41 por via úmida.



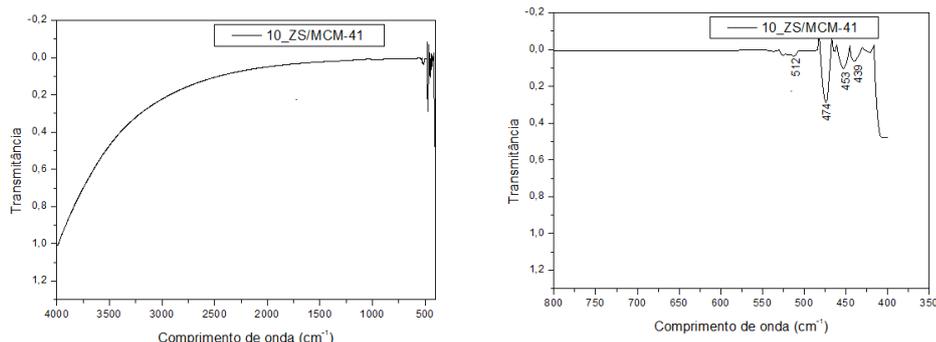
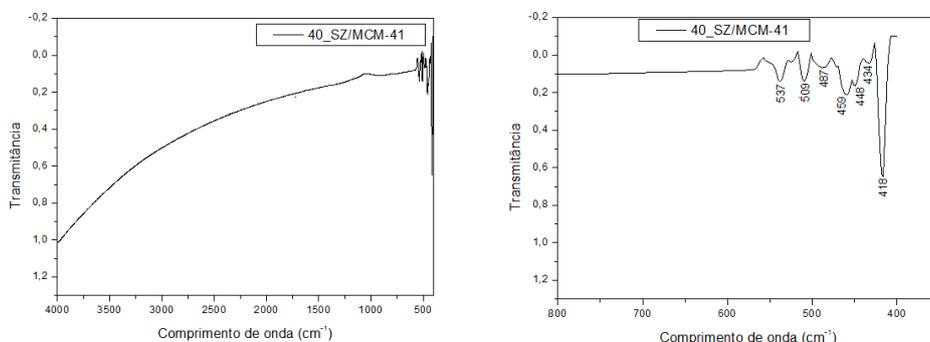


Figura 4 Apresenta os espectroscopias na região o infravermelho para os catalisadores de 10 e 40% impregnados na peneira molecular MCM-41 por via seca.



A Figura 3 apresenta uma região entre 2923 cm^{-1} , apresentam bandas de absorção, que são atribuídas aos estiramentos entre C-H dos grupos CH_2 e CH_3 relacionadas às moléculas do surfactante. A presença das bandas em 1635 e 1650 cm^{-1} é atribuída à deformação HOH. As bandas 788 e 796 cm^{-1} são referidos ao elevado número de grupos silanóis na sua estrutura. A banda 976 cm^{-1} é atribuída à vibração assimétrica das ligações Si-O-Zr. A banda 1044 cm^{-1} refere-se ao estiramento simétrico da ligação Si-O-Si. As bandas presente em 1223 e 1231 cm^{-1} , são características de um íon sulfatado bidentado coordenado a um cátion metálico. Essa estrutura é responsável pelo aumento da acidez de Lewis do Zr^{+4} , devido ao efeito indutivo enxofre-oxigênio. As bandas de estiramento dos átomos de hidrogênio ligados a átomos de carbono de hibridização sp^3 ocorrem em frequências na faixa de $2800 - 3000\text{ cm}^{-1}$, conforme pode ser observado nos espectros das amostras funcionalizadas (12 e 13).

Observam-se na Figura 4 as bandas referentes às bandas vibracionais da sílica ente 418 a 537 cm^{-1} correspondente a Si-O-Si. Porém não é possível

verificar o surgimento das vibrações característico do processo de incorporação da zircônia sulfatada na peneira molecular MCM-41.

CONCLUSÃO

A partir dos difratogramas de raios X, observou-se a formação da estrutura mesoporosa da peneira moleculares MCM-41, assim como, a fase tetragonal e da fase monoclinica para o catalisador 40_ZS/MCM-41 impregnado por via úmida do óxido de zircônia presente. Através da espectroscopia na região o infravermelho, foi possível identificar a presença do sulfato na estrutura do catalisador utilizado à impregnação por via úmida.

REFERÊNCIAS

- (1) SELVAM, P; BHATIA, S. K.; SONWANE, C. G., Recent advances in processing and characterization of periodic mesoporous MCM-41 silicate molecular sieves. *Industrial e Engineering Chemistry Research*, v. 40, p. 3237-3261, 2001.
- (2) CAI, C.; WANG, H.; HAN, J. Synthesis and characterization of ionic liquid-functionalized alumino-silicate MCM-41 hybrid mesoporous materials. In: *Applied Surface Science*, v. 257, p. 9802– 9808, 2011.
- (3) MONTEIRO, A. P. M. Influência do método de preparação nas propriedades do óxido de ferro suportado.-2005, 71p. *Disertação (Universidade Federal da Bahia), Salvador-BA.*
- (4) GANAPATHI, T.R.; SUPRASANNA, P.; BAPAT, V.A.; RAO, P.S. Propagation of banana through encapsulated shoot tips. *Plant Cell Rep.*, v.11, p.571–575, 1992.
- (5) ARATA, K.; HINO, M. SOLID CATALYST TREATED WITH ANION: XVIII. Benzoylation of toluene with benzoyl chloride and benzoic anhydride catalysed by solid superacid of sulfate-supported alumina. *Applied Catalysis A*. v.59, p. 197-204, 1990.
- (6) MORTERRA, C.; CERRATO, G.; EMANUEL, C.; BOLIS, V. On The Surface Acidity Of Some Sulfated-Doped ZrO₂ Catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 142, p. 349-367, 1993.
- (7) DANTAS, J. H. A., Síntese De Catalisadores CuO, CuCl₂, CuCl₂/Sílica E Concepção De Um Reator Para Reações De Cloração Do Gás Natural, 2005, 73 p., *Disertação (Universidade Federal do Rio Grande do Norte), Natal – RN.*
- (8) Grün, M; UNGER, K. K.; MATSUMOTO, A.; TSUTSUMI, K., Novel pathways for the preparation of mesoporous MCM-41 materials control of porosity and morphology and morphology. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 27, p. 207-216, 1999.

(9) RAIA, R. Z.; PALÁCIO, P. I. S.; MARCUCCI, S. M. P.; SILVA, L. S da; SILVEIRA, C.; ARROYO, P. A. Síntese E Caracterização Do Catalisador Zircônia Sulfatada Obtido Em Diferentes Métodos De Sulfatação Para Catálise Ácida. III Encontro Paranaense de Engenharia e Ciência. Toledo – Paraná. 2013.

(10) WANG, J.; MOU, C. Characterizations Of Aluminum-Promoted Sulfated Zirconia On Mesoporous Mcm-41 Silica: Butane Isomeration. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 110, p. 260-270, 2008

(11) SUN, Y.; ZHU, L.; LU, H.; WANG, E.; LIN, S.; JIANG, D.; XIAO F. Sulfated zirconia supported in mesoporous materials. *Applied Catalysis A: General*, v.237, p.21–31, 2002.

(12) Z. DANG, B.G. ANDERSON, Y. AMENOMIYA, B.A. MORROW, J. *Phys. Chem*, v. 99, p. 14437, 1995.

(13) SOUSA, A., Híbridos de Gel Polimérico de Sílica Mesoporosa Estruturalmente Ordenada para Liberação Controlada de Fármacos, 2009, 64 p. Tese de Doutorado (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.

ABSTRACT

Sulfated metal oxides and sulfated zirconia have attracted great attention in recent years due to its high catalytic activity. The sulfated zirconia has the function of assigning the acidic material, through the formation of Bronsted acids and Lewis sites. The incorporation of sulfated zirconia in MCM-41 molecular sieve was carried out through the techniques: dry and wet. The wet process involves the use of an excess of solution on the volume of the support pores. Therefore, the concentration of the metal precursor on the support depends on the solution concentration and the pore volume of the support. In the process of incorporating by dry, the volume of the solution containing the precursor does not exceed the pore volume of the support. After either procedure, the impregnated support must be dried in order to allow the precursor compound can be converted into a catalytically active phase. This study aims to evaluate two methods of incorporation of sulfated zirconia in the mesoporous molecular sieve MCM-41. The process of merger took for wet and dry impregnation. Through the XRD patterns it was possible to identify the presence of the hexagonal structure of the molecular sieve, as well as the tetragonal and monoclinic phases of zirconia. From the spectroscopic analysis in the infrared region to the method the wet, it was possible to identify the vibrational frequencies related to the merger of sulfated zirconia in the MCM-41 structure of the molecular sieve.

Key-words: Zirconia, impregnating, molecular sieve, dry, wet