

## PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR COM ÓXIDO DE CÉRIO E MOLIBDÊNIO ( $\text{CeO}_2 - \text{MoO}_3$ ) SUPOSTADO NA MCM-41.

T. R. B. Barros<sup>1</sup>; E. L. S. Souza<sup>1</sup>; B. V. de Sousa<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, Rua Aprígio Veloso, 882 – CEP: 58429-900 – Campina Grande – PB – Brasil.

Email : [thiagojdbarbosa@gmail.com](mailto:thiagojdbarbosa@gmail.com)

### RESUMO

*A inserção de óxidos metálicos na estrutura da peneira molecular MCM-41 possibilita maiores aplicações em catálise e adsorção. O presente trabalho tem como objetivo a preparação e caracterização do catalisador tendo como suporte a peneira molecular MCM-41 contendo 25% em peso de cério e 10% em peso de molibdênio. A peneira molecular foi sintetizada através do método hidrotérmico e a incorporação dos sais  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  e  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  no suporte catalítico foi por impregnação via seca, o material obtido foi submetido ao processo de ativação por calcinação sob fluxo de ar. Através da técnica de difratometria de raio-X foi possível confirmar a obtenção da peneira molecular MCM-41, como também, identificou-se as fases dos óxidos de cério e molibdênio, formados a partir da decomposição dos sais. Por meio da técnica de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$  (método BET) foi calculada uma área superficial de  $1072 \text{ m}^2/\text{g}$  da MCM-41 com diâmetro de poros de  $3,7925 \text{ nm}$ .*

Palavras-chave: Sólidos porosos, MCM-41, óxido de cério e molibdênio.

### INTRODUÇÃO

Peneiras moleculares são sólidos porosos com elevada capacidade de adsorção e troca iônica que podem ser aplicados como suporte catalítico nas reações químicas. O termo peneira molecular foi introduzido por Mc Bain

(1932), para definir sólidos porosos capazes de adsorver seletivamente moléculas com diferentes tamanhos e formas nos seus canais. A estrutura porosa de uma peneira molecular baseia-se em uma extensa rede de íons oxigênio contendo átomos de silício e alumínio coordenados tetraedricamente (1).

O grupo de pesquisadores da Mobil Oil Corporation, em 1992 desenvolveu a família de materiais chamada M41S, que foram batizados como MCM (*Mobil Composition of Matter*). A fim de solucionar problemas de difusão presentes em zeólitas devido aos seus microporos que são limitados de moléculas grandes para conversões catalíticas, estes sólidos foram preparados por reações hidrotérmicas de géis de aluminossilicato em presença de tensoativos catiônicos (2).

Dentre os membros da família M41S, a peneira molecular MCM-41, tem sido bastante estudada desde sua criação em 1992, devido as suas possibilidades de aplicação em processos químicos, por possuir um arranjo hexagonal de mesoporos bem definidos, inicialmente sintetizada com diâmetros de poros variando entre 16 e 100 Å, área superficial acima de 700 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, estabilidade térmica, apresenta capacidade de adsorção, bem como uma maior acessibilidade de moléculas volumosas aos sítios ativos no interior dos poros (3).

A peneira molecular mesoporosa MCM-41 pode ser modificada através da inserção de heteroelementos, comumente íons de metais de transição trivalentes ou tetravalentes e/ou na superfície dos seus poros (4), que pode ser gerados sítios ativos, a fim de se ter um material ativo cataliticamente. Isso ocorre com peneiras moleculares constituídas de estrutura puramente de silício, que são quimicamente inertes (carga elétrica nula) e assim ocasionam baixa força ácida devido aos grupos hidroxilas terminais na sua superfície (5).

Um dos métodos mais utilizado na preparação de catalisadores heterogêneos é a impregnação, por ser simples e rápido este método consiste em colocar em contato com um suporte sólido um volume de solução contendo o precursor de fase ativa, que, num passo subsequente, é seco para remover o solvente absorvido. Existem duas maneiras principais de impregnação, a incipiente e a por via úmida. Na impregnação incipiente, o volume de solvente adicionado ao suporte é igual ao seu volume de poro, de modo que após a

adição da solução, o suporte parece estar apenas úmido. Já na impregnação por via úmida, a quantidade de solvente adicionado excede o volume de poro do suporte <sup>(6)</sup>.

O cério é o membro mais abundante da série dos elementos conhecidos como lantanídeos ou terras raras, em forma de óxido têm sido amplamente estudado como promotor estrutural e eletrônico para melhorar a capacidade de armazenamento e liberação de oxigênio, atividade, seletividade e estabilidade térmica dos catalisadores <sup>(7)</sup>. A dopagem de CeO<sub>2</sub> na MCM-41 conduz a uma elevada atividade na oxidação de ciclohexano e na acilação de álcoois, tióis e fenóis <sup>(8)</sup>.

O CeO<sub>2</sub> tem aplicações nos processos catalíticos, tais como catalisadores de três vias (TWC), para tratamento de gases de exaustão (HC,CO,NO) de veículos, reações redox e no processo de craqueamento catalítico do petróleo (FCC) para remoção de SO. Dentre essas aplicações, o CeO<sub>2</sub> apresenta grande potencial na remoção de fuligem da exaustão dos motores a diesel, para a deposição de orgânicos de águas residuais e como aditivo para catalisadores de combustão <sup>(9)</sup>. Essa vertente tecnológica é devido a suas propriedades, tais como faixa de potencial redox, alta mobilidade de oxigênio na rede cristalina, alta afinidade por compostos contendo oxigênio, nitrogênio e enxofre <sup>(10)</sup>.

O catalisador de molibdênio mais convencional está associado a processos de redução e oxidação. Estudos mais recentes têm defendido que o alto estado de oxidação deste tipo de metal possibilita a sua atuação, dependendo das suas características físico-químicas, como um ácido de Lewis ou precursor de sítios ácidos de Bronsted-Lowry <sup>(11)</sup>. Curiosamente, tanto os compostos contendo molibdênio no estado de oxidação zero como os contendo o Mo(VI), tais como, [Mo(CO)<sub>6</sub>] e [MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub>], respectivamente, mostram atividade catalítica semelhante e são considerados precursores da espécie catalítica ativa <sup>(11)</sup>.

Neste contexto, o presente trabalho teve como objetivo incorporar os metais cério e molibdênio, com teores de 25% e 10% em peso respectivamente, na peneira molecular mesoporosa MCM-41, para obtenção do catalisador MoO<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub>/MCM-41 para aplicação em reações catalíticas.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Síntese da peneira molecular MCM-41

A peneira molecular MCM-41 foi sintetizada através do método hidrotérmico convencional <sup>(12)</sup>. Os reagentes utilizados na síntese foram a água como solvente, o direcionador Brometo de Cetiltrimetilamônio (CTABr), a fonte de sílica Ortossilicato de Tetraetila (TEOS) e o hidróxido de amônio a 25% (NH<sub>4</sub>OH). A composição molar da mistura reacional resultante foi: 1 SiO<sub>2</sub>: 0,3 CTABr : 11 NH<sub>3</sub> : 144 H<sub>2</sub>O.

Após a obtenção do gel de síntese, este foi acondicionado em autoclaves (recipiente de teflon com revestimento de aço inox) e aquecido em estufa a 30°C por 24h. O produto obtido foi lavado com água deionizada e centrifugado por várias vezes, para auxiliar na remoção do direcionador orgânico e no controle do pH, que deve ser mantido próximo a 9. O sólido úmido foi seco em estufa a 60°C por 24 h.

### Incorporação dos metais cério e molibdênio na MCM-41.

Os óxidos de cério e molibdênio foram incorporados na peneira molecular MCM-41 via impregnação seca nas porcentagens de 25 e 10 em peso, respectivamente, utilizando o nitrato amoniacal de cério Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.e heptamolibdato de amônio tetra-hidratado (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O como sais precursores. Inicialmente, utilizou 3 ml da solução aquosa 0,1 mol/L do sal precursor contendo cério foi inserida em 2g da peneira molecular.

O suporte impregnado foi seco em estufa a 60°C por 24 horas. Após secagem, foram submetidos a tratamento térmico. Em seguida o molibdênio foi incorporado na amostra CeO<sub>2</sub>/MCM-41 utilizando o mesmo método de impregnação do cério, após impregnação foi seco a 60°C por 24 horas seguido de tratamento térmico para sua ativação catalítica.

### Processo de ativação por Calcinação

A remoção do direcionador da peneira molecular MCM-41 foi realizada sob 2 rampas de aquecimento. A primeira sob fluxo de nitrogênio, com vazão de 100 mL/gcat.min, da temperatura ambiente até 200°C com taxa de aquecimento de 10°C/min permanecendo por 1 hora nessas condições. A segunda rampa de aquecimento é de 2°C/min, sob fluxo de ar sintético, de 200°C até 550°C, permanecendo por 6 horas nessas condições.

O óxido de cério suportado na peneira molecular foi ativado sob fluxo de ar sintético com vazão 100 mL/gcat.min com rampa de aquecimento de 3°C/min, da temperatura ambiente até 400°C permanecendo por 5 horas. A ativação do óxido de molibdênio suportado na CeO<sub>2</sub>/MCM-41 foi realizada em 2 rampas. A primeira sob fluxo de nitrogênio com vazão de 100 mL/gcat.min, da temperatura ambiente até 200°C com rampa de aquecimento de 10°C/min, permanecendo nessa condição por 1 hora. A segunda rampa consiste de uma taxa de aquecimento de 2°C/min, sob fluxo de ar sintético de 200°C até 450°C, por 2 horas nessas condições.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Difratometria de raios X (DRX):

Os difratogramas da peneira molecular mesoporosa MCM-41 sintetizada e calcinada estão apresentados na Figura 1 (a) e (b).

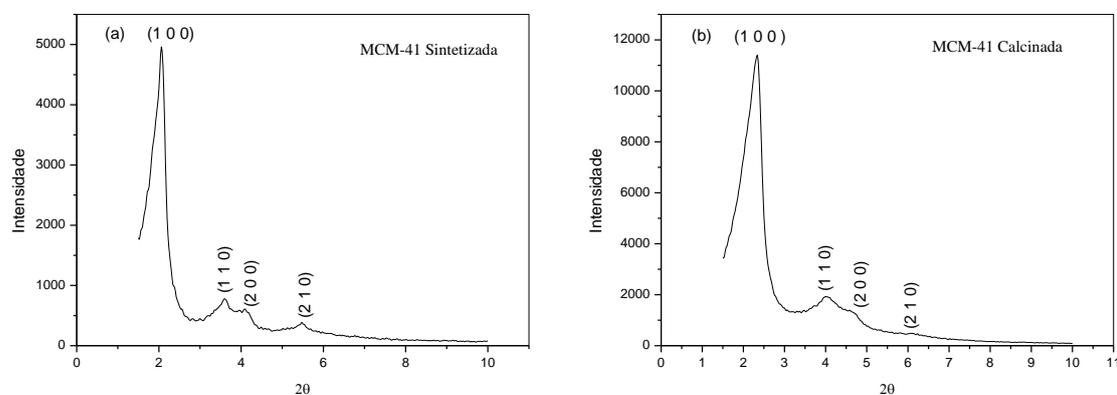


FIGURA 1 – Difratogramas das amostras da MCM-41 sintetizada (a) e calcinada (b).

Os difratogramas de raios-X apresentados na Figura 1(a) confirma que o material obtido é característico da peneira molecular MCM-41, devido a presença de picos entre  $2\theta = 2^\circ$  e  $6^\circ$  atribuídos as linhas de reflexão do planos (1 0 0), (1 1 0), (2 0 0) e (2 1 0) descritos como um material de estrutura bem definida <sup>(13)</sup>. Os difratogramas apresentados na Figura 1(b) indicam que o tratamento térmico para retirada do direcionador não comprometeu a estrutura da MCM-41, uma vez que os picos correspondentes à fase hexagonal foram mantidos <sup>(14)</sup>.

Os difratogramas dos catalisadores  $\text{CeO}_2/\text{MCM-41}$ , e  $\text{MoO}_3/\text{CeO}_2/\text{MCM-41}$ , após o processo de impregnação e calcinação, estão apresentados na Figura 2 (a) e (b).

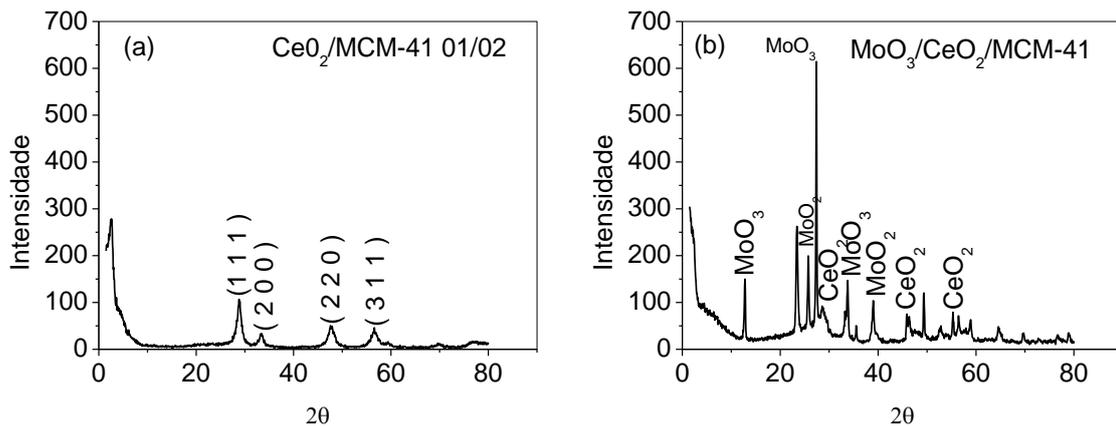


Figura 2. Difratogramas de raios X das amostras de (a) Ce/MCM-41 e (b) Mo/Ce/MCM-41, após impregnação e calcinação.

Através do difratograma de raios X apresentado na Figura 2(a), foi possível identificar as espécies do óxido de cério, formado a partir da decomposição do sal precursor  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  sobre a peneira molecular mesoporosa MCM-41, com auxílio da carta cristalográfica número 00-004-0593. Os difratogramas de raios X da Figura 2(b) identificam as espécies dos óxidos de molibdênio, formados pela decomposição do sal precursor  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ . Os picos característicos do óxido de molibdênio ( $\text{MoO}_3$ ) foram identificados com auxílio da carta cristalográfica número 00-021-0569. Além desses picos, identificou-se ainda a presença do óxido  $\text{MoO}_2$ , através da

carta cristalográfica número 00-032-0671, como também a identificação dos óxidos de cério.

### Adsorção Física de N<sub>2</sub>

A peneira molecular MCM-41 obtida possui uma área superficial de 1072 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> próximo do valor obtido por Schwanke <sup>(15)</sup> e Ezgi <sup>(16)</sup>. A Figura 3 apresenta a isoterma de adsorção de nitrogênio da peneira molecular MCM-41.

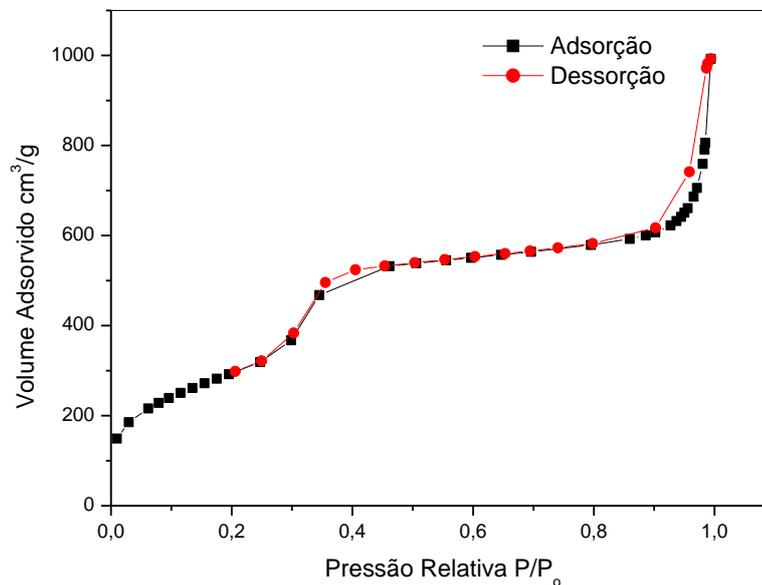


FIGURA 3– Isoterma de Adsorção de N<sub>2</sub> da peneira MCM-41

Como pode ser observada na Figura 3, a peneira molecular MCM-41 apresentou a isoterma do tipo IV, segundo a classificação da IUPAC esta isoterma é típica de materiais mesoporosos com ciclos de adsorção em multicamada ocorrendo a existência de um enchimento de todos os poros com o adsorvido volume de líquido em pressões relativas altas, o que indica a ocorrência de condensação capilar <sup>(1)</sup>. Como também a curva apresentou um loop de histerese tipo H4 a pressões parciais (P/P<sub>0</sub>) entre 0,3 e 0,5. Este tipo de histerese que corresponde a materiais porosos constituídos de poros estreitos em forma de fenda <sup>(17)</sup>.

As isotermas dos catalisadores  $\text{CeO}_2/\text{MCM-41}$  e  $\text{MoO}_3/\text{CeO}_2/\text{MCM-41}$  estão apresentadas na Figura 4 (a) e (b).

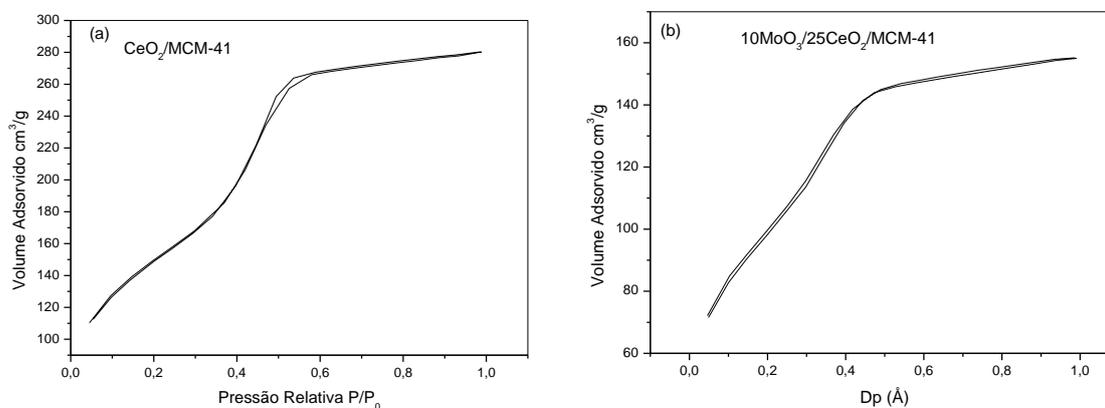


FIGURA 4- Isotermas de Adsorção de  $\text{N}_2$  do catalisador  $\text{CeO}_2/\text{MCM-41}$ (a) e (b)  $\text{MoO}_3/\text{CeO}_2/\text{MCM-41}$ .

Através das Figuras 4(a) e (b) pode-se observar que os catalisadores apresentaram isotermas similares ao tipo IV característicos de materiais mesoporosos. Os catalisadores mostraram comportamentos quase constantes da curva para altas pressões relativas indicando que não há enchimento de poros após  $p/p_0 > 0,6$  <sup>(18)</sup>.

As propriedades texturais como: área superficial, volume total de poros e diâmetro médio de poros da peneira molecular MCM-41 e dos catalisadores  $\text{CeO}_2/\text{MCM-41}$  e  $\text{MoO}_3/\text{CeO}_2/\text{MCM-41}$  estão apresentados na Tabela 1.

TABELA 1 – Propriedades texturais da MCM-41 e dos catalisadores  $\text{CeO}_2/\text{MCM-41}$  e  $\text{MoO}_3/\text{CeO}_2/\text{MCM-41}$ .

Material	Área BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Volume total de poros ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Diâmetro médio de poros (nm)
<b>MCM-41</b>	1072	1,1432	3,7925
<b><math>\text{CeO}_2/\text{MCM-41}</math></b>	524	0,4334	1,653
<b><math>\text{MoO}_3/\text{CeO}_2/\text{MCM-41}</math></b>	361	0,2397	1,327

Os valores de área superficial específica, volume total de poros e diâmetro médio de poros diminuíram, após a impregnação dos teores de

metais, esses resultados sugerem como a estabilidade da estrutura porosa da peneira molecular pode ser modificada pela saturação dos seus poros pelos óxidos de cério e molibdênio <sup>(19)</sup>. As amostras em estudo apresentaram resultados de área superficial semelhantes aos encontrados por Souza <sup>(20)</sup>, Vargas <sup>(19)</sup>, Souza <sup>(20)</sup>.

## CONCLUSÃO

O processo de síntese adotado permitiu a obtenção da fase hexagonal da peneira molecular mesoporosa MCM-41, o catalisador MoO<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub>/MCM-41 apresentou picos característicos do óxido de cério (CeO<sub>2</sub>) e óxidos de molibdênio (MoO<sub>3</sub> e MoO<sub>2</sub>), confirmando a eficiência dos processos de impregnação e ativação dos óxidos por calcinação. Após a impregnação dos teores de metais as propriedades texturais foram reduzidas pela metade, devido a saturação dos poros da peneira MCM-41 pelos óxidos de cério e molibdênio.

## REFERÊNCIAS

- (1) MORAIS, L. A. de. Avaliação da remoção de hidrocarbonetos aromáticos (BTEX) em águas utilizando materiais nanoestruturados do tipo Ti-MCM-41. 2012, 116p. Dissertação de Mestrado em Química – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal – RN.
- (2) MAGALHÃES, J.B.T. Síntese de peneira molecularares MCM-41 ativas em catálise básica para a produção de Chalconas. 2006, 53p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica – RJ.
- (3) CASTRO, K. K. V. Síntese, caracterização e aplicação do MCM-41 e Al-MCM-41 na pirólise do resíduo atmosférico de petróleo. 2009, 140p. Dissertação de Mestrado. UFRN, Natal – RN.

- (4) SILVA, J.C.M. Preparação e caracterização de catalisadores mesoporosos modificados do tipo MCM-41. 2009. 72p Dissertação de Mestrado (Mestrado em Química) Instituto de Química da Universidade de Brasília, DF.
- (5) BRAGA, P. R. S. Desenvolvimento de Catalisadores para a Utilização em Química Industrial. 2011, 120p. Tese de doutorado. Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília – DF.
- (6) CAMPANATI, M.; FORNASARI, G.; VACCARI, A. Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts. *Catalysis Today*, v. 77, p. 299-314, 2003.
- (7) TROVARELLI, C.; LEITENBURG, M.; BOARO, G. The utilization of ceria in industrial catalysis. *Catal Today*, .v.50, p. 353, 1999.
- (8) KADGAONKAR, M. D.; LAHA, S. C.; PANDEY, R. K.; KUMAR, P.; MIRAJKAR, S. P.; KUMAR, R. Cerium-containing MCM-41 materials as selective acylation and alkylation catalysts. *Catal. Today*, v. 97, p. 225-231, 2004.
- (9) TABARELLI, T. R. E. Síntese e caracterização de catalisadores de Céria e Zircônia suportados em alumina para aplicação na combustão de metano. Porto Alegre, 2012, 122p. Dissertação (Mestrado em engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais). Programa de pós-graduação, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- (10) MARTINS, T.; HEWER, T. L. R.; FREIRE, R. S. Cerium: Catalytic properties, technological and environmental applications. *Química Nova*, v. 30, p. 2001, 2007.
- (11) BAIL, A. Utilização de sólidos contendo molibdênio na catálise heterogênea para a obtenção de ésteres metílicos e etílicos a partir da esterificação de ácidos graxos e transesterificação de óleos vegetais. 2012. 128 p. Tese (doutorado em Química). UFPR, Curitiba – PR.

- (12) SANTOS, J. S. B.; MEDEIROS, C. D.; PEREIRA, C. E. ; SOUSA, B. V. Efeito do etanol como co-solvente na síntese da peneira molecular MCM-41. X Encontro Brasileiro Sobre Adsorção, Guarujá - SP, abril de 2014.
- (13) BECK, J. S.; VARTULI, 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.; SCHLENKER, J. L. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *Journal of the American Chemical Society*, v. 114, p. 10834, 1992.
- (14) KRUK, M.; JARONIEC, M. Gas adsorption characterization of ordered organic - inorganic nanocomposite materials. *Chemistry of Materials*, v.13, p.3169, 2000.
- (15) SCHWANKE, A. J.; LOPES, C. W.; SILVA, A. O.; MELO, D. M. A.; PERGHER, S. B. C. Emprego da sílica da casca de arroz como única fonte de silício na formação de materiais mesoporosos. *Anais do 16° Congresso Brasileiro de Catálise*. Campos do Jordão, outubro/2011.
- (16) EZGI, D-T; YUDA, YURUM. Synthesis of palladium incorporated MCM-41 via microwave irradiation and investigation of its hydrogen storage properties. *International journal of hydrogen energy*, v. 41, p. 9828 – 9833, 2016.
- (17) CALPA, L. R. S. Estudo preliminar da sinterização de membranas macroporosas de óxido de magnésio. 2011, 109p. Dissertação de mestrado. Departamento de Engenharia de Materiais – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro – RJ.
- (18) Vargas, O. A. G; HEREDIA, J. A. R.; CASTELLANOS, A. M.; CHEN, L. F.; WANG, J. A. Cerium incorporating into MCM-41 mesoporous materials for Co oxidation. *Materials Chemistry and Physics*, v. 139, p.125, 2013.

- (19) SOUZA, A. M. G. P. Desenvolvimento de catalisadores bifuncionais de óxido de Zircônio modificados por óxidos de Tungstênio e Molibdênio contendo Platina para reação de isomerização de n-parafinas. 2007, 247p. Tese de Doutorado em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, UFRN, Natal – RN.
- (20) SOUZA, E. L. S. Aplicação do Catalisador CE-MCM-41 na Reação de Transesterificação. 2015, 65p. Trabalho de Conclusão de Curso. Engenharia Química. Universidade Federal de Campina Grande.

### **PREPARATION AND CATALYST CHARACTERIZATION WITH OXIDE CERIUM AND MOLYBDENUM ( $\text{CeO}_2 - \text{MoO}_3$ ) SUPPORTED IN MCM-41.**

#### **ABSTRACT**

*The inclusion of metallic oxides in the structure of the molecular sieve MCM-41 allows larger applications in catalysis and adsorption. This work aims the preparation and characterization of the catalyst being supported MCM-41 molecular sieve containing 25 wt% cerium and 10% by weight molybdenum. The molecular sieve was synthesized by hydrothermal method and the addition salts of  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ . and  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}4\text{H}_2\text{O}$  the catalytic support was dried via impregnation, the material obtained was subjected to the activation process by calcination under air flow. Through the technique of X-ray diffraction was confirmed to obtain the molecular sieve MCM-41, as well as, if identified stages of cerium and molybdenum oxides formed by the decomposition of the salts. By means of the technique of adsorption / desorption  $\text{N}_2$  (method BET) a surface area was calculated  $1072 \text{ m}^2/\text{g}$  the MCM-41 pore diameter  $3,7925 \text{ nm}$ .*

Key-words: Porous solids, MCM-41, molybdenum and cerium oxide.