

6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Síntese e Caracterização da peneira molecular MCM-41 modificada com Impregnação de Metais (Ni, Co, Fe)

AUTORES:

Nascimento, Jakeline Daniela Soares da Silva¹, Carvalho, Maria Wilma Nunes Cordeiro, Eduardo, Raphael da Silva, Conceição, Marta Maria

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal de Campina Grande - UFCG

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 6º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 6º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 09 a 13 de outubro de 2011, em Florianópolis-SC. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 6ºPDPETRO.

Síntese e Caracterização da peneira molecular MCM-41 modificada com Impregnação de Metais (Ni, Co, Fe)

Abstract

The MCM-41 mesoporous molecular sieve that has an ordered system of pores, raised expectations with respect to their applications in the petrochemical industry, mainly in the processing of heavy residues, used as a catalyst, a substance that increases the reaction rate. The synthesis of MCM-41 with the impregnation of the metals cobalt, nickel and iron, gives this properties such as acidity or redox properties. Thus we will test the efficiency of use of molecular sieve MCM-41 impregnated with the metals cobalt, iron and nickel at a rate of 5%, which can be used as a catalyst in getting biodiesel derived from oilseed called Jatropha.

Introdução

O termo “peneira molecular” foi introduzido por McBain, em 1932, para designar um grupo de Zeólitas, estruturas cristalinas formadas por uma estrutura tridimensional de tetraedros AlO_4 e SiO_4 ligados entre si pelos átomos de oxigênio (SILVA, 2008), naturais que tinham capacidade de separar grupos de moléculas em função do seu diâmetro cinético inferior ou superior aos diâmetros dos poros das zeólitas, e/ou em função da forma, polaridade, grau de insaturação, dentre outras propriedades (COSTA, 2008).

A MCM-41 da família M41S é uma peneira molecular que apresenta um arranjo hexagonal de mesoporos unidimensionais com diâmetro de 2 a 10 nm, como também apresenta uma estabilidade térmica adequada, volume de poros alto e área superficial de $700 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, além da acessibilidade de moléculas grandes aos sítios ativos no interior dos poros. Estas características vêm tornando a MCM-41 um material bastante promissor na catálise, servindo como suporte para catalisadores heterogêneos, oferecendo novos caminhos para a síntese de híbridos orgânicos-inorgânicos e novas oportunidades no encapsulamento de várias espécies ativas de catalisadores para aplicação catalítica em um número muito maior de substratos do que zeólitas comuns (RANI, 2005).

A MCM-41 pode ser sintetizada seguindo uma ampla variedade de procedimentos. Entretanto, um aspecto comum em todas as sínteses é a presença de um agente direcionador, além de uma fonte de silício. Para dissolução da fonte de silício, normalmente utiliza-se um agente mineralizante, como soluções de hidróxido de sódio, hidróxido de amônio e em alguns casos, ácido fluorídrico. Durante a dissolução da fonte de silício, produzem-se íons silicatos. Na presença das microemulsões micelares, devido a atrações eletrostáticas, formando a superfície da MCM-41 (KARGE, 2001; CHEN *et al.*, 1992).

A peneira molecular MCM-41, é um silicato obtido através do “mecanismo de suporte de cristal líquido. O sistema poroso obtido após a calcinação apresenta canais com tamanho e forma bem definidos. A incorporação de átomos de alumínio ou outros metais na rede mesoporosa da MCM-41, resulta na formação de sítios ácidos superficiais (Sinfrônio, 2006)

A deposição/impregnação de óxidos sob matrizes com alta área superficial permite uma maior dispersão dos óxidos metálicos e aumenta a capacidade de adsorção e performance catalítica do material (SILVA, 2009).

Metodologia

As amostras da peneira molecular (MCM-41) foram preparadas no Laboratório de Catálise, Adsorção e Biocombustíveis (LABCAB), localizado no Bloco de Engenharia Química do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande. Os materiais mesoporosos foram obtidos através do método de síntese hidrotérmica.

Foram utilizados como precursores o Brometo de Cetiltrimetilamonio (CTMABr), o Ortossilicato de Tetraetila (TEOS), Sulfato de Amônia e água deionizada formou-se um gel e este material foi transferido para autoclaves e deixado por 3 dias na estufa a 140°C. Após o período o material obtido passou-se por secagem em forno mufla. A amostra foi calcinada; o material era submetido a uma rampa de aquecimento com razão de 5°C/mim, ficando uma hora a 100°C, uma hora a 200°C, a mais uma hora a 370°C e 6 horas a 540°C.

A impregnação dos metais a 5% (Ferro, Níquel e Cobalto) foi feita por meio do ponto úmido que consiste em adicionar um volume de solução que contém o metal a ser impregnado nas proporções desejadas à massa de catalisador, de acordo com o volume de poro estimado pela massa da amostra, de modo que após a adição da solução, o suporte pareça apenas úmido. Os precursores utilizados foram os nitratos dos metais em questão. As amostras impregnadas foram calcinadas seguindo a mesma rampa utilizada na síntese da MCM-41, salvo uma observação em relação à amostra impregnada com ferro, a qual foi calcinada em atmosfera de nitrogênio a fim de se prevenir a oxidação do ferro na presença de oxigênio.

Resultados e Discussão

Obtiveram-se o suporte catalítico MCM-41 através do método da síntese hidrotérmica. As análises do material foram feitas no Laboratório de Caracterização de Materiais da Universidade Federal de Campina grande, tais análise são a Difração de Raios-X, Área Superficial via BET, EDX e MEV.

O difratograma padrão da amostra de MCM-41 está apresentado na Figura 01 (a), onde se pode perceber um pico de difração intenso em torno de 2θ correspondente a reflexão do plano [100] que indica a formação da mesofase e os demais picos nos planos (110) e (200) correspondem a estrutura hexagonal (RODRIGUES,2009).

Os difratogramas das amostras de MCM-41 impregnadas com metais (Fe, Ni e Co) com percentual de 5% apresentam picos de intensidade menores e mais largos em torno de 20° a 30° e nas a figuras 1c e 1d um pico em torno de 40° e um em torno de 38 respectivamente.

O difratograma da MCM-41apresentou três picos característicos a sua estrutura hexagonal conforme relatos da literatura.

Souza 2005 obteve resultados similares indicando que o material apresentou um alto grau de ordenação estrutural hexagonal com o aparecimento dos picos referentes aos planos (100), (110) e (200).

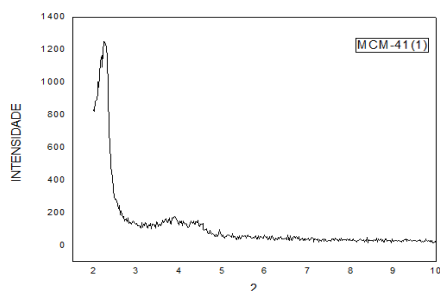


Figura 1 (a). DRX MCM

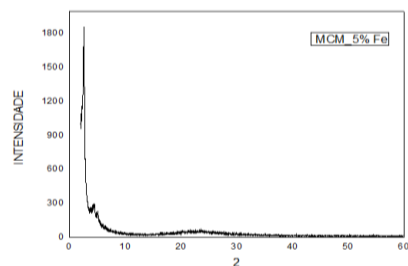


Figura 1(b). DRX da MCM_5%_Fe

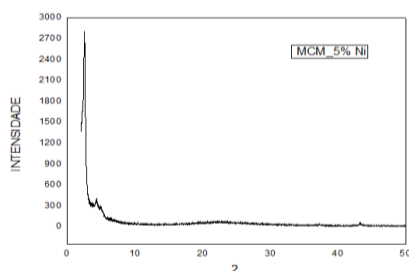


Figura 1(c) DRX da MCM_5% Ni

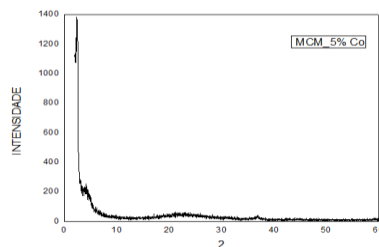


Figura 1 (d) DRX da MCM_5% Co

Figura 1(a) Difratoograma de raios-X da amostra de MCM-41, (b) difratograma da MCM-41 impregnada 5% de Fe, (c) difratograma da MCM-51 impregnada com 5% de Ni, (d) difratograma da MCM-41 com 5% de Co.

Magalhães 2006 obteve em seus resultados três picos característicos e atribuiu a um bom ordenamento das amostras de MCM-41.

Poubel e outros 2005 comprovaram através do difratograma a formação da estrutura da MCM-41, através dos picos característicos de ordenamento (100), (110), (200) e (210), o qual caracterizar com um bom grau de ordenamento.

A tabela abaixo expressa os resultados obtidos da composição química do material cerâmico esta é uma análise semi quantitativa dos materiais mesoporosos sintetizados, determinada por microanálise de Fluorescência de raios-X com energia dispersiva (FRX). Na Tabela 01 estão apresentados os valores percentuais encontrados na análise da composição química da peneira MCM-41.

MCM_41		MCM_41_5%Fe		MCM_41_5%Ni		MCM_41_5%Co	
Óxidos	Percentual (%)	Óxidos	Percentual (%)	Óxidos	Percentual (%)	Óxidos	Percentual (%)
SiO ₂	96.600	SiO ₂	91,087	SiO ₂	89.134	SiO ₂	87,089
Al ₂ O ₃	2.201	Al ₂ O ₃	2,454	Al ₂ O ₃	5.064	Al ₂ O ₃	4.453
SO ₃	1.128	Fe ₂ O ₃	4,629	Nio	3.334	Co ₂ O ₃	6,653

Tabela 01: Percentuais da composição da peneira molecular MCM-41 pura e das amostras impregnadas com seus respectivos metais.

Os resultados conferem um material formado por sílica e com um pequeno percentual de alumina, que determina um material com boa estabilidade térmica, nas amostras impregnadas com metais confirma-se a presença destes através de seus óxidos, atribuindo sua inserção a estrutura do material mesoporoso.

Sinfrônio 2006 relatou resultados similares nos percentuais da composição da peneira molecular indicando um material com boa estabilidade térmica.

A determinação da área superficial foi feita por meio da análise via adsorção de Nitrogênio como também o diâmetro do poro, sendo a área superficial determinada pelo método BET. Os valores determinados estão descritos na Tabela 02.

Tabela 02: Valores da área superficial e do diâmetro de poro da peneira molecular MCM-41.

<i>Analises textural da MCM-41</i>	<i>Valor</i>
Área superficial	745,9 m ² /g
Diâmetro de poro	0.5149cc/g

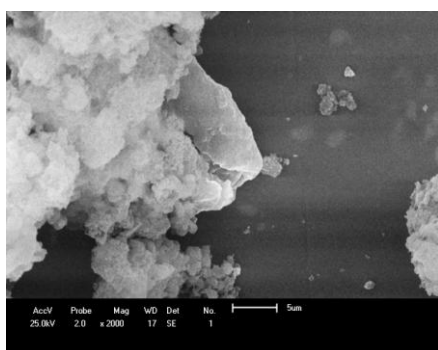
Percebe-se através da análise de BET que a MCM tem uma área superficial grande o que favorece a reação catalítica.

Outros autores já encontraram valores de área superficial superior a 1000m²/g.

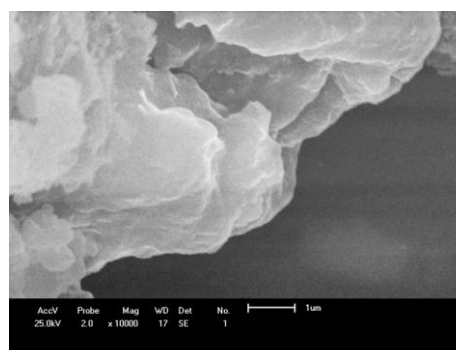
Diniz e outros 2006 relataram que houve formação da peneira molecular mesoporosa MCM-41 e após o tratamento de impregnação do ácido fosfórico, observou-se a redução das áreas específicas e volumes de poros, indicando a incorporação do ácido à estrutura da MCM-41.

Atribuímos que a área superficial das amostras impregnadas com metais será menor do que a área da MCM-41 pura indicando inserção dos metais em sua estrutura, no entanto ainda não recebemos esta análise

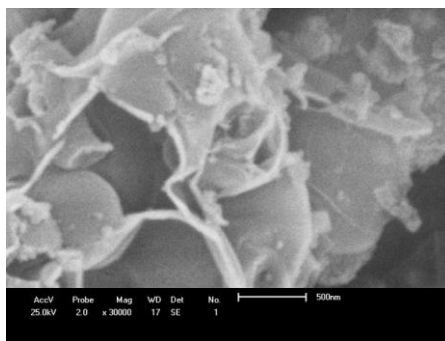
Figura 02. Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV



(a)



(b)



(c)

Realizou-se a microscopia de varredura com intuito de observar a morfologia do material e percebeu-se na figura (a) formação de agregados na estrutura de placas do material sintetizado e a uniformidade desta, a figura (b) é uma maior ampliação da superfície do material mostrando uma formação de placas com deposição de partículas, já a figura (c) é a morfologia da MCM-41 impregnada com o metal Ni onde percebemos uma estrutura de placa com pequenas deposição de partículas no entanto com uma maior abertura na estrutura.

Souza 2005 percebeu através das análises por microscopia eletrônica de varredura a morfologia dos materiais nanoestruturados sintetizados e percebeu microestrutura formada a partir de agregados de pequenas partículas.

Conclusões

De acordo com as caracterizações pode-se perceber que as todas as amostras analisadas obtiveram resultados esperados característicos de uma MCM-41. E na amostras impregnadas com o Ni, Co e Fe observou-se nos difratogramas das mesmas os picos de difração característicos além de um pico um pouco mais alongada atribuído aos metais presente na estrutura confirmando a permanência da estruturas mesoporosa com arranjo hexagonal típico da MCM-41.

Este material poderá ser utilizado como catalisadores, depois de caracterizados poderão ser aplicados na obtenção do biodiesel de pinhão-manso através da reação de transesterificação, sugerido a trabalho futuro.

Agradecimentos

Agradecemos ao programa de programa de Recursos humano da ANP, CNPq pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

- ARRUDA, F. P.; BELTRÃO, N. E. M.; ANDRADE, A. P.; PEREIRA, W. E.; SEVERINO, L. S. **Cultivo de Pinhão Manso (*Jatropha curca* L.) como Alternativa para o Semi-árido Nordeste.** Rev. bras. ol. fibros., Campina Grande, v.8, n.1, p.789-799, jan-abr. 2004.
- CHEN, C. Y. ; Burkett, S. L.; LI, H. X.; DAVIS, M. E. **Micropouros Mesopouros Mater.** 1992, 2, 27.
- COSTA, M. J. F. **Síntese e Caracterização de Materiais Nanoporosos para Pirólise Catalítica de Óleos Pesados.** 2008 (Dissertação em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN. Natal, 2008.
- KARGE, H. G.; **Verified Syntheses of Zeotic Material.** Elsevier, Amsterdam, 2001.

MAGALHÃES, J. B. T. **Síntese de Peneiras Moleculares MCM-41 Ativas em Catálise Básica para a Produção de Chalconas**. 2006 (Dissertação de mestrado) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro-UFRRJ. Rio de Janeiro 2006

NAE - Núcleo de Assuntos Estratégicos da Presidência da República. **Biocombustíveis**. Brasília, NAE, Secretaria de comunicação de governo e gestão estratégica, n 2. Janeiro, 2005.

Poubel, W. M.1, Sousa, R. C.1, Costa, D. R.1, Magalhães, J. B. T.2, Fernandes, L. D. **SÍNTESE DE PENEIRAS MOLECULARES MESOPOROSAS MCM-41 ATIVAS EM**

CATÁLISE BÁSICA. VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, 2005

RANI, V. R.; KISHAN, M. R.; KULKARNI, S. J.; RAGHAVAN, K. V. **Catalysis Communication**, v. 6, p. 531-535, 2005.

SILVA, E. F. B. **Síntese, Caracterização e Avaliação Catalítica do Silcoaluminosfosfato SAPO-11 Sulfatado**. 2008 (Dissertação em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN. Natal, 2008.

SILVA, Júnia Marinho e. **Preparação e Caracterização de Catalisadores Mesoporosos modificados do tipo MCM_41**. Dissertação de Mestrado. Universidade de Brasília, 2009.

SINFRÔNIO, F. S. M. **Avaliação Termoanalítica da Reciclagem de Polietileno e Polietileno Tereftalato usando Materiais micro e Mesoporosos**. 2006 (Tese em Química) – Universidade Federal da Paraíba – UFPB

SOUZA, M. J. B. **Desenvolvimento de catalisadores de cobalto e molibdênio suportados em materiais tipo MCM-41 para a hidrodessulfurização de frações de petróleo**. 2005 (Tese em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte- UFRN. Natal.