

Método Alternativo de Remoção do Direcionador na Co-MCM-41

Rodrigo de M. B. A. de Oliveira* (IC)¹, Fillipe A. C. Garcia (PG)¹, José A. Dias (PQ)¹, Sílvia C. L. Dias (PQ)¹

¹Universidade de Brasília, Instituto de Química, LabCat, C.P. 04478, Brasília - DF.

*rodrigo.arrais@gmail.com

Palavras Chave: Direcionador, Extração, Co-MCM-41, Soxhlet, Printex-U.

Introdução

A MCM-41 é um material mesoporoso de ordenamento hexagonal (~700 m²/g) muito estudado para aplicação na catálise com diferentes metais inseridos na sua rede. Co₃O₄ é um óxido de valência mista que já vem sendo estudado como catalisador em diversas reações de oxidação. As propriedades do catalisador dependem também da forma de remoção do direcionador que altera as características da superfície do sólido. No presente trabalho foram estudadas formas alternativas de remoção do direcionador.

Resultados e Discussão

Em um balão com 340 mL de NH₄OH, adicionou-se 450 mL de água quartex e 12 mL de cloreto de cetiltrimetilamônio, mantendo-os em constante agitação a 35 °C. A seguir foram adicionados simultaneamente, gota a gota, 16,7 mL de uma solução de tetraortossilicato de etila 25% e 16,7 mL de uma solução com CoCl₂ suficiente para gerar um meio de razão Si/Co = 25. A mistura foi mantida sob agitação por 24 h e depois de filtrada e lavada, foi seca a 100 °C. Dois métodos de remoção foram testados: (i) calcinação inicial a 300 °C por 3 h e a 500 °C por mais 3 h numa taxa de 10 °C/min; (ii) extração em Soxhlet, utilizando uma solução 1% de ácido acético em etanol por 24 e 48 h. O sólido resultante foi seco a 100 °C.

Foram obtidas razões Si/Co iguais a 10,36; 11,57 e 13,90 para o material calcinado, extraído por 24 e 48 h, respectivamente.

O difratograma de raios X (Figura 1) do material recém-preparado indica a substituição isomórfica do metal ou uma boa dispersão do seu óxido sobre a superfície do material¹. Já no calcinado nenhuma linha é observada em todo o intervalo (amorfo). Isso pode ser explicado pela baixa razão Si/Co e que defeitos podem ter sido formados na rede da MCM-41, resultando em um material menos estável termicamente. O material tratado com Soxhlet por 24 h teve os picos de DRX aumentados em cerca de seis vezes. Esse aumento comparado ao material sem tratamento é muito alto e confirma a remoção do direcionador de forma não agressiva à rede estrutural. O mesmo pode ser dito do tratamento por 48 h, porém sem tanto sucesso. Nesse caso, o maior tempo de extração lixiviou uma maior quantidade de Co. Provavelmente mais do Co estrutural tenha sido extraído com 48h do

34^o Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

que com 24h. Além disso, foi observado uma diminuição do diâmetro de partícula, evidenciado pelo alargamento dos picos no DRX² na amostra de 24 h.

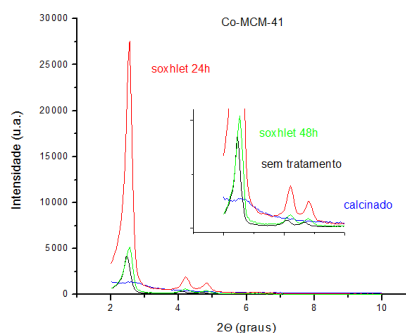


Figura 1. Difratogramas da Co-MCM-41 sem tratamento térmico, calcinado a 300°C/500°C, extração soxhlet 24h e extração soxhlet 48h.

Os valores de eficiência da extração foram calculados a partir dos dados da análise elemental (CHN). Percebe-se que a eficiência não varia muito depois de 24h (de 61,7 para 64,3 %), mostrando que não é possível remover todo o direcionador somente com solvente.

Um teste catalítico inicial destes materiais foi feito na oxidação de particulado modelo (Printex-U). A amostra de MCM-41 com Co (extraído por 24 h) apresentou a menor temperatura de oxidação máxima (528°C) evidenciando que uma maior dispersão do metal resultou em melhor atividade catalítica em relação ao catalisador calcinado (594°C).

Conclusões

O tratamento mais adequado foi o de extração com solvente por 24h (61,7% de eficiência). O material obtido depois do tratamento apresentava menor diâmetro de partícula, maior ordenamento de longo alcance e melhor dispersão da espécie ativa, como pôde ser observado na oxidação do Printex-U.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao suporte financeiro: DPP-IQ-UnB, MCT/CNPq, FINEP/CTInfra, FAPDF e Petrobras.

¹Silva, J.C.M., Dissertação de Mestrado, IQ/UnB, Brasília-DF, 2009.

²Preethi, M.E.L.; Revathi, S.; Sivakumar, T.; Manikandan, D.; Divakar, D.; Rupa, A.V.; Palanichami, M., Catalysis Letters, 56, 120, 2008.