

SÍNTESE DE CATALISADORES DE ÓXIDO DE CÉRIO SUPORTADOS NA PENEIRA MOLECULAR MCM-41

E. L. S. SOUZA¹, T. R. B. BARROS¹, B. V. de SOUSA¹

¹Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia Química.

Rua Arrojado Lisboa, 273, apartamento 208. Prata, Campina Grande – PB. CEP: 58400-610

E-mail para contato: emylle.souza@gmail.com

RESUMO

Os materiais porosos têm sido largamente estudados como catalisadores e suporte de catalisadores. Dentre eles, a estrutura MCM-41 é a que tem sido mais estudada devido às suas possibilidades de aplicação em processos químicos. Este trabalho teve como objetivo obter e caracterizar catalisadores de óxido de cério suportados na peneira molecular MCM-41. A peneira molecular foi sintetizada pelo método convencional com a seguinte composição molar: 1 SiO₂ : 0,30 CTABr : 11 NH₃ : 144 H₂O. Em seguida, 25% em peso de cério foi incorporado na MCM-41, utilizando o processo de impregnação por via úmida, e o material obtido foi ativado através de calcinação. A partir dos difratogramas foi possível confirmar a obtenção da peneira molecular, bem como identificar as fases do óxido de cério em sua estrutura. As características texturais dos catalisadores foram investigadas mediante isotermas de adsorção/dessorção de N₂ (método de BET).

Palavras-chave: materiais mesoporosos, peneira molecular, impregnação via úmida, óxido de cério.

1. INTRODUÇÃO

O óxido de cério é amplamente utilizado na área de catálise em diversos processos, desde a indústria de refino e tratamento de combustíveis até exaustores automotivos para conversão de CO em CO₂. O cério é o mais abundante elemento da família das terras raras, possui baixo potencial de ionização e é muito eletropositivo, suas interações são predominantemente iônicas.

O estado de oxidação mais estável para esse elemento é (+3). No entanto, é facilmente oxidado ao estado (+4), que também possui alta estabilidade devido à configuração eletrônica semelhante à de um gás nobre. Os compostos de cério possuem alta mobilidade de oxigênio na rede cristalina e alta afinidade por compostos contendo oxigênio, nitrogênio e enxofre⁽¹⁾.

Dentre os compostos de Ce^{4+} , o dióxido de cério (CeO_2) é o mais estável. Esse composto possui estrutura do tipo fluorita, pode ser obtido a partir de sais precursores por calcinação⁽¹⁾ e apresenta uma cor amarelo clara⁽²⁾. No entanto, CeO_2 raramente é utilizado sozinho como catalisador, devido à sua baixa estabilidade térmica e alto custo⁽³⁾.

Desde a descoberta dos materiais mesoporosos ordenados, no início dos anos 90⁽⁴⁾, eles tem atraído grande interesse por possuir elevada área superficial (>1000 m^2/g), sistema de poros regular (com tamanho uniforme entre 2 e 10 nm) e alta estabilidade térmica⁽⁵⁾⁽⁶⁾. Assim, tornou-se uma prática comum modificar estes materiais a partir da introdução de espécies reativas adicionais⁽⁷⁾. Tendo em vista as vantagens apresentadas pela MCM-41, outros materiais com estruturas e propriedades diferenciadas podem ser obtidos a partir da incorporação de metais, como o cério, à estrutura desta peneira molecular.

Materiais contendo cério tem despertado o interesse dos pesquisadores, especialmente MCM-41 contendo cério, por apresentar atividade em diversas reações, dentre as quais: acilação e alquilação seletiva⁽⁸⁾, oxidação em fase líquida do ciclohexano⁽⁹⁾, desidratação do ciclohexanol na fase-gasosa e hidroxilação do 1-naftol com peróxido de hidrogênio e terc-butil peróxido⁽¹⁰⁾. Este material apresenta ainda aplicação industrial em áreas como: cerâmicas de alta temperatura, células de combustíveis e catálise, principalmente na oxidação de particulados de diesel e redução do óxido de nitrogênio⁽¹¹⁾.

De maneira geral, compostos de cério são empregados preferencialmente em sistemas heterogêneos. Assim, o desenvolvimento de materiais com melhores propriedades superficiais, tais como maior área superficial, porosidade e morfologia da partícula, contribui para ampliar as possibilidades do emprego do cério em sistemas em escala industrial. ⁽¹⁾

Muitos pesquisadores têm estudado a incorporação do cério na MCM-41 por diferentes métodos. Laha *et al.*, (2002) prepararam MCM-41 contendo cério a partir de um método hidrotermal utilizando ácido silícico e sulfato de cério⁽¹⁰⁾. Uma preparação similar por métodos hidrotérmicos utilizando ácido silícico e cloreto de cério foi relatada por Araújo *et al.* (2003)⁽¹²⁾. Yao *et al.* (2006) prepararam Ce-MCM-41 a partir de ortossilicato de tetraetila (TEOS) e $(Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O)$, na presença de um surfactante catiônico (CTAB) e NaOH⁽⁹⁾. Kumar *et al.* (2012) sintetizaram Ce-

MCM-41 utilizando impregnação por evaporação em um rotoevaporador, com nitrato de cério como precursor⁽¹³⁾.

Nesse contexto, é notório que os compostos de cério têm um enorme potencial para aplicação em diversas vertentes tecnológicas. Assim, este trabalho teve como objetivo obter e caracterizar catalisadores de óxido de cério suportados na peneira molecular mesoporosa MCM-41.

2. METODOLOGIA

2.1 Síntese da peneira molecular MCM-41

A metodologia utilizada na síntese da peneira molecular MCM-41 foi baseada no trabalho de Santos *et al.* (2014)⁽¹⁴⁾. Inicialmente adicionou-se o direcionador estrutural (CTABr) em água deionizada a 50 °C sob agitação, mantendo-se esta condição por 30 minutos. Em seguida, deixou-se esfriar a solução a aproximadamente 25 °C e adicionou-se a amônia (NH₃). A mistura permaneceu sob agitação durante 15 minutos. Posteriormente, adicionou-se lentamente a fonte de sílica (TEOS) ao meio reacional, agitando-se a solução por mais 2 horas. A composição molar da mistura reacional obtida foi: 1 SiO₂ : 0,3 CTABr : 11 NH₃ : 144 H₂O.

O gel formado seguiu para tratamento térmico em autoclaves na estufa, a 30 °C, durante 24 horas. O material obtido foi lavado com água deionizada para auxiliar na remoção do direcionador orgânico e ajudar no controle do pH, que deve ser mantido próximo a 11. Em seguida, realizou-se a secagem das amostras em estufa a 60°C por 24 horas.

2.2 Incorporação e ativação do óxido de cério

A inserção de heteroelementos na MCM-41 ou a impregnação de fases ativas pode ser feita por diversos métodos, dentre os quais, os métodos indiretos (também conhecidos como pós-síntese), tais como, impregnação úmida e troca iônica do direcionador, e os métodos diretos que podem ser hidrotérmicos ou não hidrotérmicos. O método de inserção dos heteroelementos influencia as propriedades catalíticas e físico-químicas dos catalisadores obtidos⁽¹³⁾, por isso o estudo das características destes materiais tem sido objeto de interesse de muitos

pesquisadores. Essas modificações possibilitam a preparação de catalisadores com novas propriedades e atividades catalíticas em diversas reações.

Neste trabalho, o cério foi incorporado à peneira molecular MCM-41 utilizando o método de impregnação via úmida, com uma porcentagem de 25% em massa, utilizando o nitrato amoniacal de cério $((\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6)$ como precursor. A peneira molecular foi posta em contato com uma solução aquosa 0,1 M deste sal, durante 30 minutos, sob agitação. O suporte impregnado foi então seco em estufa à 100 °C, durante 24 horas. O óxido de cério suportado na peneira molecular foi ativado em forno de calcinação sob fluxo de ar sintético, da temperatura ambiente até 400°C, durante 4 horas.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Difratomia de raios X – DRX

As Figuras 1a e 1b apresentam os difratogramas de raios-X do suporte mesoporoso MCM-41 sintetizado e calcinado, respectivamente.

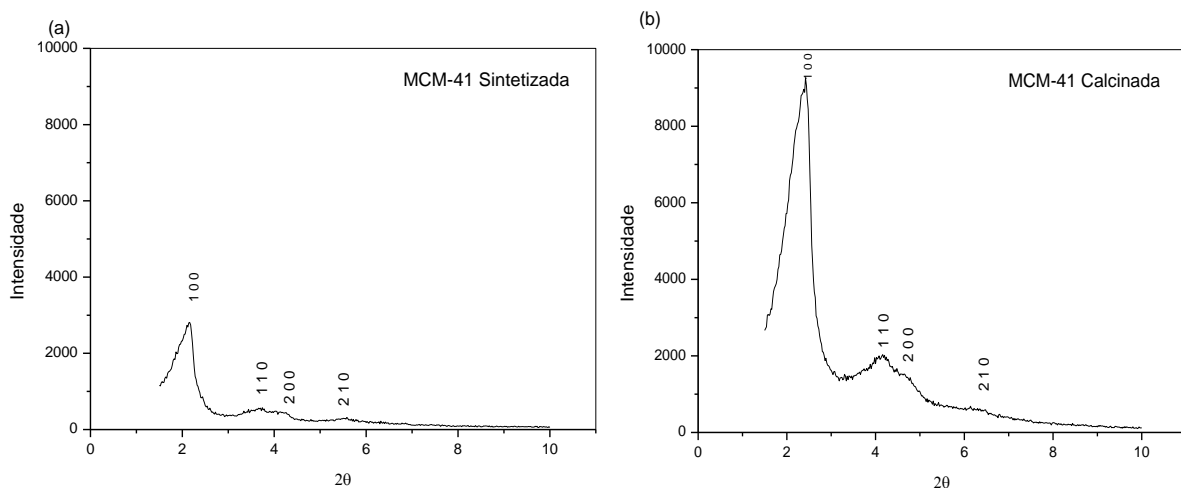


Figura 1. Difratomogramas das amostras: (a) MCM-41 sintetizada e (b) MCM-41 calcinada.

O difratograma de raios-X apresentado na Figura 1a confirma que o material obtido é característico da peneira molecular MCM-41, devido a presença de picos entre $2\theta = 2^\circ$ e 7° descritos como indicativa de um material de estrutura bem definida.³ O primeiro pico, atribuído a linha de reflexão do plano (1 0 0), possui

elevada intensidade e é característico da estrutura hexagonal. Os demais, de menor intensidade, são característicos da organização estrutural da peneira molecular.

O difratograma apresentado na Figura 1b indica 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. Observou-se também um aumento na intensidade dos picos após o processo de calcinação, ou seja, o processo favoreceu a organização da estrutura da peneira molecular.

O difratograma de raios-X da amostra impregnada com 25% de cério, após o processo de impregnação e calcinação, está mostrado na Figura 2.

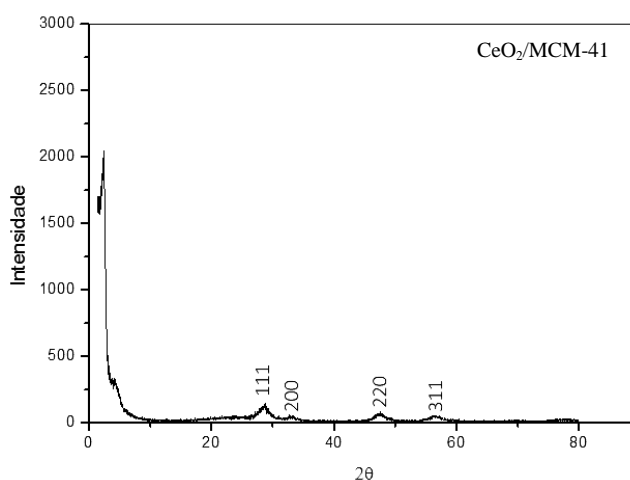


Figura 2. Difratograma de raios X da amostra $\text{CeO}_2/\text{MCM-41}$ após impregnação e calcinação.

Através do difratograma de raios X apresentado na Figura 2, foi possível identificar as espécies do óxido de cério, formado a partir da decomposição do sal precursor ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) sobre a peneira molecular mesoporosa MCM-41. Os picos característicos do óxido de cério foram identificados com auxílio da biblioteca do ICDD (International Center for Diffraction Data), onde estão disponíveis cartas cristalográficas de diversos materiais. Para o óxido de cério (CeO_2) utilizou-se a carta cristalográfica número 00-004-0593.

3.2 Determinação da capacidade de adsorção – Método de BET

A Figura 3 mostra as isotermas de adsorção-dessorção de N_2 referentes as amostras: (a) MCM – 41 Calcinação e (b) 25% $\text{CeO}_2/\text{MCM-41}$.

As isotermas de adsorção/dessorção de N_2 apresentadas na Figura 3a são do Tipo IV, relativas a materiais mesoporosos⁽¹⁵⁾. Três regiões podem ser distinguidas: a primeira, dada a baixas pressões relativas ($P/P_0 < 0,2$) corresponde à adsorção de N_2 na monocamada; a segunda inflexão dada entre $P/P_0 = 0,4 - 0,8$, ocorre a condensação capilar característico de materiais mesoporosos e a terceira ($P/P_0 > 0,9$), pode ser atribuída a adsorção das multicamadas da superfície externa⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾.

A curva de dessorção apresentou “loop” de histerese do tipo H1 a pressões parciais (P/P_0) maior que 0,9. Histereses do tipo H1 e H2 são características de sólidos que consistem de sistemas de canais cilíndricos ou feito por agregados ou aglomerados de partículas esferoidais. Em ambos os casos os poros podem ter tamanho e forma uniforme (tipo H1) ou tamanho não uniforme (tipo H2). Histereses são comuns em materiais mesoporosos e podem ser associadas às formas dos poros, alongadas ou em forma de cilindros uniformes⁽¹⁸⁾. Isto pode ser explicado pelo fato de que a evaporação do gás condensado em poros mais finos não ocorre tão facilmente como a sua condensação.

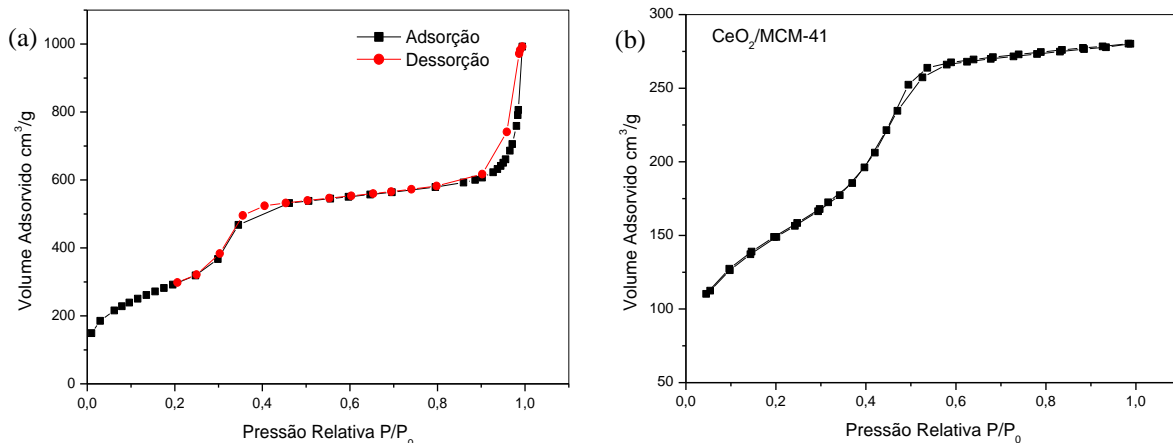


Figura 3. Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 da peneira molécula mesoporosa (a) MCM-41 calcinada e (b) 25% $CeO_2/MCM-41$

Pode-se observar que para o catalisador 25% $CeO_2/MCM-41$ (Figura 3b) também foram obtidas isotermas similares ao tipo IV, este comportamento é característico de materiais mesoporosos⁽¹⁵⁾. Além disso, as isotermas apresentaram perfis similares aos normalmente observados para MCM-41 calcinada. O comportamento quase constante da curva para altas pressões relativas indica que não há enchimento de poros após $P/P_0 > 0,6$ ⁽¹⁹⁾⁽³⁾.

A Tabela 1 apresenta os resultados da área superficial específica, diâmetro e volume de poros, calculados usando o método de BET, do suporte MCM-41 e do catalisador 25% CeO₂/MCM-41.

Tabela 1. Análise textural do suporte e do catalisador 25% CeO₂/MCM-41.

Catalisadores	S _{BET} (m ² /g)	V _p ^{micro} (cm ³ /g)	V _p ^{mes} (cm ³ /g)	V _p ^{Total} (cm ³ /g)	D _p (nm)
MCM -41 Calcinada	1072,00	0,12	1,02	1,14	3,79
25% CeO ₂ /MCM-41	524,30	0,09	0,25	0,34	1,59

Verificou-se que os valores de área superficial específica (S_{BET}) e de volume de poros reduziram com a presença do metal impregnado. Este fato pode ser atribuído ao bloqueio de poros do suporte pelo óxido de cério. As amostras em estudo apresentaram resultados de área superficial que estão em concordância com os dados apresentados por Khalil *et al.* (2007)⁽¹⁹⁾, Strunk *et al.* (2011)⁽²⁰⁾, Vargas *et al.* (2013)⁽³⁾, considerando que os teores de cério impregnados neste trabalho foram superiores aqueles citados na literatura.

4. CONCLUSÕES

O processo de síntese adotado permitiu a obtenção da peneira molecular mesoporosa MCM-41, uma vez que os difratogramas de raios-X apresentaram picos característicos da estrutura mesoporosa. O catalisador 25% CeO₂/MCM-41 apresentou picos característicos do óxido de cério (CeO₂) confirmando a eficiência dos processos de impregnação via úmida e calcinação sob fluxo de ar para ativação do óxido. Verificou-se que os valores de área superficial específica (S_{BET}) e de volume de poros foram bloqueados pelo óxido de cério, causando a diminuição de sua área. No entanto, os resultados de área superficial estão em concordância com os dados apresentados na literatura.

REFERÊNCIAS

⁽¹⁾ MARTINS, T.; HEWER, T. L. R.; FREIRE, R. S. **Cerium: Catalytic properties, technological and environmental applications.** Química Nova, v. 30, p. 2001, 2007.

- (2) QUEIROZ, C. A. S.; ÁVILA, D. M.; ABRÃO, A.; MUCCILLO, E. N. S. **Synthesis and characterization of high purity cerium precursors.** *Cerâmica*, v. 47, p. 301, 2001.
- (3) 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.
- (4) BECK *et al.*, 1992) 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.
- (5) SONWANE, C.G.; BHATIA, S.K. **Structural characterization of MCM-41 over a wide range of length scales.** *Langmuir*, v. 15, p. 2809, 1999.
- (6) CASSIERS, K.; LINSSEN, T.; MATHIEU, M.; BENJELLOUN, M.; SCHRIJNEMAKERS, K.; VAN DER VOORT, P.; COOL, P.; VANSANT, E. F. **A Detailed Study of Thermal, Hydrothermal, and Mechanical Stabilities of a Wide Range of Surfactant Assembled Mesoporous Silicas.** *Chemistry of Materials*, v. 14, p. 2317, 2002
- (7) TAGUCHI, A.; SCHUTH, F. **Ordered mesoporous materials in catalysis.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 77, p. 1, 2005.
- (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.** *Catalysis Today*, v. 97, p. 225, 2004.
- (9) YAO, W.; CHEN, Y.; MIN, L.; FANG, H.; YAN, Z.; WANG, H.; WANG, J. **Liquid oxidation of cyclohexane to cyclohexanol over cerium-doped MCM-41.** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 246, p. 162, 2006.
- (10) LAHA S. C.; MUKHERJEE P.; SAINKAR S. R.; KUMAR R. **Cerium containing MCM-41 type mesoporous materials and their acidic and redox catalytic properties.** *Journal of Catalysis*, v. 207, p. 213, 2002
- (11) LYONS, D. M.; RYAN, K. M.; MORRIS, M. A. **Preparation of ordered mesoporous ceria with enhanced thermal stability.** *Journal of Materials Chemistry*, v. 12, p. 1207, 2002.

- (12) ARAUJO, A. S.; AQUINO, J. M. F. B.; SOUZA, M. J. B.; SILVA, A. O. S. **Synthesis, characterization and catalytic application of cerium-modified MCM-41.** Journal of Solid State Chemistry, v. 171, p. 371, 2003.
- (13) KUMAR, N.; LEINO, E.; MÄKI-ARVELA, P.; AHO, A.; KÄLDSTRÖM, M.; TUOMINEN, M.; LAUKKANEN, M.; ERÄNEN, K.; MIKKOLA, J.; SALMI, T.; MURZIN, D. M. **Synthesis and characterization of solid base mesoporous and microporous catalysts: Influence of the support, structure and type of base metal.** Microporous and Mesoporous Materials, v. 152, p. 71, 2012.
- (14) 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.
- (15) LEOFANTI, G.; PADOVAN, M.; TOZZOLA, G.; VENTURELLI, B. **Surface area and pore texture of catalysts.** Catalysis Today, v. 41, p. 207, 1998.
- (16) SCHMIDT, R.; STOCKER, M.; HANSEN, E.; AKPORIAYE, D.; ELLESTAD, OLE HENRIK. **MCM-41: a model system for adsorption studies on mesoporous Materials.** Microporous and Mesoporous Materials, v. 3, p. 443, 1995.
- (17) SUVANTO, S.; HUKKAMAKI, J.; PAKKEAMAKI, T. T.; PAKKANEN, T. A. **High-Cobalt-Loaded MCM-41 via Gas-Phase Method.** Langmuir, v. 16, p. 4109, 2000.
- (18) KRUK, M.; JARONIEC, M. **Gas adsorption characterization of ordered organic – inorganic nanocomposite materials.** Chemistry of Materials, v. 13, p. 3169, 2001
- (19) KHALIL, K. M. S. **Cerium modified MCM-41 nanocomposite materials via a nonhydrothermal direct method at room temperature.** Journal of Colloid and Interface Science, v. 315, p. 562, 2007.
- (20) STRUNK, J.; VINING, W. C.; BELL, A. T. **Synthesis of Different CeO₂ Structures on Mesoporous Silica and Characterization of Their Reduction Properties.** The Journal of Physical Chemistry, v. 115, p. 4114, 2011.

SYNTHESIS OF CERIUM OXIDE CATALYSTS SUPPORTED ON MCM-41 MOLECULAR SIEVE

ABSTRACT

Porous materials have been widely studied as catalysts and catalyst support. The MCM-41 structure is the one that has been most studied because of its application possibilities in chemical processes. This work aimed to obtain and characterize cerium oxide catalysts supported on MCM-41 molecular sieve. The molecular sieve was synthesized by the conventional method with the following molar composition: 1 SiO₂: 0.30 CTABr: NH₃ 11: 144 H₂O. Then, 25% w/w cerium was incorporated into the MCM-41 using the wet impregnation process and the material obtained was activated by calcination. From the XRD patterns was confirmed the structure of the molecular sieve, and were identified the cerium oxide phases in its structure. The textural catalysts characteristics were investigated by isotherms of N₂ adsorption/desorption (BET method).

Keywords: mesoporous materials, molecular sieve, wet impregnation, cerium oxide.