

## INFLUÊNCIA DO $\text{MoO}_3$ INCORPORADO EM DIFERENTES SUPORTES CATALÍTICOS

André Miranda da Silva<sup>1</sup>  
Vitória de Andrade Freire<sup>2</sup>  
Bianca Viana de Sousa Barbosa<sup>3</sup>

### INTRODUÇÃO

Os sólidos porosos capazes de adsorver moléculas cujos tamanhos são compatíveis a seus canais são empregados na indústria como catalisadores das mais variadas reações (LUNA e SCHUCHARDT, 2001). E segundo a IUPAC os poros podem ser classificados como: microporos, mesoporos ou macroporos de acordo com o diâmetro do seu poro.

As zeólitas são exemplos de materiais microporosos e possuem uma estrutura cristalina, dentre as zeólitas destaca-se a MCM-22, devido a sua estabilidade térmica e hidrotérmica e uma porosidade complexa, com a presença de poros com diâmetro médio e grande (BERLIER *et al.*, 2005). As estruturas zeolíticas apresentam limitações difusionais com relação ao transporte de moléculas volumosas. Assim diversos procedimentos tem sido desenvolvidos para superar tal limitação e dentre eles destaca-se a síntese de materiais micro-mesoporosos.

Os materiais micro-mesoporosos são materiais que reúnem as características como a elevada acidez, estabilidade térmica e hidrotérmica dos materiais microporosos com o tamanho de poros dos materiais mesoporosos. Dentre as estruturas mesoporosas destaca-se a MCM-41 que é membro da família M41S. A MCM-41 é composta por mesoestrutura com arranjos hexagonais de poros uniformes e unidimensionais, apresentando boa estabilidade térmica, elevada área superficial específica e paredes amorfas (SANTANA *et al.*, 2015).

Os óxidos metálicos podem ser utilizados como fase ativas dos catalisadores, contribuindo com um aumento da quantidade de sítios ativos para as reações. E dentre esses óxidos metálicos os de molibdênio podem ser utilizados (RHIMI *et al.*, 2016). Os catalisadores de molibdênio são utilizados em reações como oxidação de alquenos, desidratação de álcoois, reações de esterificação e transesterificação. O molibdênio possui vários estados de oxidação sendo o mais estável o +6, esse alto estado de oxidação permite a atuação como ácido de Lewis ou precursor de sítios ácidos de Bronsted-Lowry. (BAIL, 2012).

Portanto, este trabalho tem como objetivo a impregnação do  $\text{MoO}_3$  na zeólita MCM-22, na peneira molecular mesoporosa MCM-41 e no material micro-mesoporoso do tipo MCM-22/MCM-41 para serem destinados a reação de transesterificação do óleo de soja para a produção do biodiesel.

### METODOLOGIA

*Síntese do MCM-22P e obtenção da zeólita MCM-22 por calcinação*

<sup>1</sup> Doutorando em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, [andre.equfcg@gmail.com](mailto:andre.equfcg@gmail.com);

<sup>2</sup> Doutoranda em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, [vitoriaquil14@gmail.com](mailto:vitoriaquil14@gmail.com);

<sup>3</sup> Professora do Curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, [biancavianaeq@gmail.com](mailto:biancavianaeq@gmail.com);

A síntese do precursor MCM-22P foi realizada por adaptações do método desenvolvido por Marques *et al.*, (2000). Inicialmente, o NaOH e o NaAlO<sub>2</sub> foram dissolvidos em H<sub>2</sub>O. A esta solução foi adicionado o direcionador e logo após foi adicionada a SiO<sub>2</sub>. Ao fim do envelhecimento, este gel foi levado a estufa a temperatura de 150 °C por 9 dias, após decorrido os 9 dias, o material foi lavado até atingir pH = 7 e seco a 60 °C por 24 horas. O material obtido foi ativado por calcinação para obtenção da forma zeolítica MCM-22 e a calcinação foi realizada a 250 °C por uma hora com uma rampa de aquecimento de 10 °C•min<sup>-1</sup> e depois a 550 °C por seis horas a 10 °C•min<sup>-1</sup>.

#### *Síntese do material mesoporoso MCM-41*

Inicialmente adicionou-se o direcionador estrutural, brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), em água deionizada a 50 °C sob agitação durante trinta minutos. Em seguida adicionou-se o agente mineralizante, NH<sub>4</sub>OH, por 15 minutos e logo após foi adicionado a fonte de sílica, ortossilacato de tetraetilo (TEOS), deixando-se sob agitação por duas horas. O material foi levado a estufa por um período de 24 h a 30 °C. O material foi lavado com água deionizada para ajuste do pH = 11, e seco a 60 °C por 24 h. A amostra foi calcinada a 200 °C por uma hora com uma rampa de aquecimento de 10 °C•min<sup>-1</sup> e depois a 550 °C por seis horas a 2 °C•min<sup>-1</sup>.

#### *Síntese do material micro-mesoporoso MCM-22/MCM-41*

O material foi sintetizado conforme a metodologia adaptada por Xue (2010), inicialmente sintetizou-se o gel da peneira molecular MCM-41 e ao fim adicionou-se 1% em peso da zeólita MCM-22 ao gel de síntese da peneira molecular mesoporosa e deixou-se sob agitação por trinta minutos. O material foi levado a estufa por um período de 24 h a 30 °C. O material foi lavado com água deionizada para ajuste do pH = 11, e seco a 60 °C por 24 h. A amostra foi calcinada a 200 °C por uma hora com uma rampa de aquecimento de 10 °C•min<sup>-1</sup> e depois a 550 °C por seis horas a 2 °C•min<sup>-1</sup>.

#### *Incorporação do sal heptamolibdato de amônio por saturação de poros*

Inicialmente, secaram-se os suportes a 60 °C durante 24 horas. Após esse tempo, pesou-se a massa do sal requerida em relação ao percentual de óxido de molibdênio desejado (15% de MoO<sub>3</sub>) e dissolveu-se em um volume de água deionizada, o volume de água utilizado na diluição do sal foi proporcional ao volume de poros do suporte. Com o auxílio de uma pipeta de Pasteur dispersou-se a solução no suporte até atingir a saturação dos poros do mesmo. A amostra impregnada foi seca a 60 °C durante 24 horas. A ativação foi realizada em uma única etapa sob fluxo de ar da temperatura ambiente até 550 °C, a uma taxa de aquecimento de 5 °C•min<sup>-1</sup>, permanecendo nesta temperatura por 5 horas.

#### *Caracterizações dos materiais sintetizados*

Na difratometria 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 KV, 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 50°.

As análises de adsorção física de  $N_2$  foram realizadas através do equipamento Quantachrome Instruments version 3.01. A técnica de BET possibilita a construção de isotermas de adsorção e dessorção gasosa, das quais se extrai informações como a área superficial, volume poroso e distribuição do tamanho de poros. Os materiais sintetizados foram caracterizados por adsorção e dessorção de  $N_2$  a aproximadamente 77 K.

## DESENVOLVIMENTO

A zeólita MCM-22 foi sintetizada pela primeira vez e patenteada por Rubin e Chu pesquisadores da Mobil Oil Corporation em 1990 numa faixa de razões molares de  $SiO_2/Al_2O_3$  desde 10 a 150. Em todos os exemplos apresentados pela patente utilizou-se apenas silício e alumínio como átomos T e hexametilenimina (HMI) como agente direcionador orgânico. A temperatura utilizada para a cristalização deste material pode variar desde 80 °C até 225 °C, por um período de tempo suficiente para que a cristalização ocorra à temperatura escolhida (variando de 24 horas a 60 dias de síntese) (GARCIA, 2008).

Uma grande descoberta no campo dos materiais foi feita por pesquisadores da Mobil Oil em 1992, que é a formação das peneiras moleculares de silicatos e aluminossilicatos com templates de cristais líquidos. Essa família de materiais chamados de M41S possui largos canais de 1,5 a 10 nm, ordenados em arranjo hexagonal (MCM-41), cúbico (MCM-48) e lamelar (MCM-50). Os materiais mesoporos da família M41S são obtidos por síntese hidrotérmica a partir de um gel aquoso contendo uma fonte de sílica, um direcionador de estrutura, co-solvente e um agente mineralizante. Esses materiais foram desenvolvidos afim de solucionar problemas de difusão presentes em zeólitas devido aos seus microporos que limitam o uso de moléculas grandes para conversões catalíticas (BECK *et al.* 1992).

Na atualidade tem-se desenvolvido e adaptados diversos procedimentos para a síntese de materiais micro-mesoporosos (SANTANA, 2015). Esses materiais combinam as características dos materiais microporosos com as dos materiais mesoporosos. Os pioneiros na pesquisa de desenvolvimento de materiais micro-mesoporosos foram Kloestra *et al.* (1996) quando sintetizaram um material utilizando o direcionador de estrutura MFI, tetrapropilamônio (TPAOH), com as peneiras Al-MCM-41 e Al-HMS ( $Si/Al = 30$ ). Yuping *et al.* (2007), sintetizaram o material do tipo MCM-22/MCM-41, utilizando como precursor a zeólita MCM-22 e o CTAB como direcionador de estrutura. Já Xue *et al.* (2010), obtiveram a estrutura H-MCM-22/MCM-41 através do processo *Overgrowing*, utilizando a peneira molecular MCM-41 e a zeólita HMCM-22.

O  $MoO_3$  têm sido estudado como fase ativa do catalisador nas reações de transesterificação de diversos óleos vegetais, devido a propriedade de apresentar tanto sítios ácidos de Lewis quanto de Brönsted. Sankaranarayanan *et al.* (2011) sintetizaram materiais do tipo  $MoO_3/\gamma-Al_2O_3$  com diferentes percentuais de  $MoO_3$  (8, 12 e 16 % em peso), calcinados a diferentes temperaturas (800, 950 e 1100 K) e aplicados na transesterificação do óleo de girassol com metanol. Xie e Zhao (2014) avaliaram catalisadores heterogêneos CaO- $MoO_3$ -SBA-15 na reação de transesterificação do óleo de soja para produção de biodiesel.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir dos difratogramas pode-se confirmar a obtenção do precursor MCM-22P e da zeólita MCM-22, conforme com o padrão estabelecido pela *Database of Zeolite Structures - IZA Structure Commission* e por alguns autores (CARRIÇO *et al.* 2016; HERNANDO, *et al.*, 2018). O precursor MCM-22P possui picos localizados nos planos (0 0 1) e (0 0 2) situados na posição  $2\theta = 3,00^\circ$  e  $2\theta = 6,52^\circ$ , respectivamente. Sendo que a presença evidente desses picos

faz referência ao espaçamento interlamelar atribuído a presença do direcionador estrutural orgânico (HMI) entre as camadas. O pico observado em  $2\theta$  de  $6,52^\circ$  é característico do plano (0 0 2) do material sintetizado MCM-22P que após a calcinação desaparece e se sobrepõe ao pico no plano (1 0 0), evidente em  $2\theta = 7,17^\circ$  para a MCM-22 calcinada. Após a calcinação verifica-se um alargamento na distância interplanar basal dos picos de difração e a elevação da intensidade entre os picos  $2\theta = 7$  a  $25^\circ$  e  $2\theta = 25$  a  $29^\circ$ . Como também, é possível perceber que após a calcinação ocorre o aparecimento dos picos  $2\theta = 23$  a  $26^\circ$  e  $2\theta = 27$  a  $28^\circ$ , confirmativo da presença de uma estrutura pura e cristalina.

De acordo com o difratograma da peneira molecular MCM-41 observou-se dois picos característicos da peneira molecular mesoporosa MCM-41 conforme a carta cristalográfica JCPD 00-049-1711, o primeiro de elevada intensidade entre  $2\theta = 2,56^\circ$  atribuído ao plano (1 0 0) é referente a estrutura hexagonal mesoporosa e o segundo de menor intensidade entre  $2\theta = 4,20^\circ$ , atribuído ao plano (1 1 0), é característico da organização estrutural do material. Esses picos referentes a peneira molecular MCM-41 também foram identificados por outros autores (MOHAMMADNEZHAD *et al.*, 2017; SIKARWAR *et al.*, 2018). E de acordo com o difratograma do material micro-mesoporoso MCM-22/MCM-41 observaram-se os dois picos característicos da peneira molecular mesoporosa MCM-41 e os picos referentes a MCM-22 na faixa de  $2\theta = 7,00$  a  $30,00^\circ$ .

Mediante os difratogramas de raios-X dos materiais impregnados foram identificadas às espécies de óxidos de molibdênio cristalinos formados após o processo de calcinação das amostras impregnadas com o sal precursor. Nos difratogramas referentes aos materiais impregnados com  $\text{MoO}_3$  observaram-se os picos característicos do óxido de molibdênio entre  $2\theta = 12,8 - 50,0^\circ$  para todos os suportes impregnados com o sal heptamolíbdate de amônio. Os referentes picos foram identificados com o auxílio da carta cristalográfica ICDD padrão de N<sup>o</sup>. 00-005-0508 do software PDF-2/Release 2013.

De acordo com a adsorção e dessorção física de  $\text{N}_2$  para a zeólita MCM-22, confirmou-se o comportamento de material microporoso devido ao material apresentar uma área superficial de  $492 \text{ m}^2/\text{g}$ , desse total  $425 \text{ m}^2/\text{g}$  pertencente a região de microporosidade e  $67 \text{ m}^2/\text{g}$  pertencente a região externa, e um diâmetro de poro de  $15,3 \text{ \AA}$ , que de acordo com a IUPAC, o caracteriza como estrutura microporosa. Para a peneira molecular MCM-41 as propriedades texturais obtidas foram alta área específica de  $1024,96 \text{ m}^2/\text{g}$  e um volume total de poros de  $1,15 \text{ cm}^3/\text{g}$ , características específicas da peneira MCM-41, além de apresentar um diâmetro de poro de  $44,7 \text{ \AA}$ , o que de acordo com a IUPAC o caracteriza como poro mesoporoso. As propriedades texturais obtidas para o material micro-mesoporoso, área específica de  $995,36 \text{ m}^2/\text{g}$ , volume de poros de  $0,99 \text{ cm}^3/\text{g}$  e diâmetro de poros de  $19,9 \text{ \AA}$ , demonstram a contribuição de ambas as fases, tanto microporosa quanto a mesoporosa, para a formação do material micro-mesoporoso, visto que os valores das propriedades texturais foram maiores do que as do material microporoso MCM-22 e menor do que as do material mesoporoso MCM-41.

A área específica do  $\text{MoO}_3/\text{MCM-22}$  foi de  $66,56 \text{ m}^2/\text{g}$  e volume total de poros de  $0,06 \text{ cm}^3/\text{g}$ ; a área específica do  $\text{MoO}_3/\text{MCM-41}$  foi de  $226,02 \text{ m}^2/\text{g}$  e volume total de poros de  $0,38 \text{ cm}^3/\text{g}$  e a área específica do  $\text{MoO}_3/\text{MCM-22/MCM-41}$  foi de  $292,85 \text{ m}^2/\text{g}$  e volume total de poros de  $0,19 \text{ cm}^3/\text{g}$ , indicando que houve uma redução nas propriedades texturais em relação ao suporte sem o  $\text{MoO}_3$ , tal fato está associado ao  $\text{MoO}_3$  provocar uma mudança parcial na estrutura porosa, adicionado a um aumento de massa pela unidade de área dentro do material. Esta modificação parcial também é produzida devido aos tratamentos aquosos e térmicos nos materiais obtidos. O decréscimo da superfície, também pode estar associado a um bloqueio de poros, devido a possível migração de  $\text{MoO}_3$ , como é evidenciado nas isotermas de adsorção e dessorção dos catalisadores. Em relação aos diâmetros de poros os catalisadores apresentaram valores de  $64,07$ ;  $34,02$  e  $43,89 \text{ \AA}$ , respectivamente.



De acordo com Oliveira (2008), as moléculas de triglicerídeos possuem tamanhos que variam na faixa de 15 a 20 Å. E o diâmetro médio dos poros dos catalisadores são superiores a estes valores, propriedade favorável para a aplicação desses catalisadores na reação de transesterificação para produção de ésteres metílicos.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

A impregnação do sal heptamolibdato de amônio por saturação de poros e ativação por calcinação a 550 °C em fluxo de ar é um método de obtenção do molibdênio na forma do MoO<sub>3</sub> independente do suporte catalítico, pois o óxido foi obtido tanto suportado em material microporoso quanto em mesoporoso, além de ser obtido em material que combinam ambas as estruturas denominado de micro-mesoporoso. Porém em relação as propriedades texturais dos catalisadores em estudo nota-se uma diferença significativa entre os mesmos, dando ênfase ao diâmetro de poros dos catalisadores que é uma propriedade a qual determina a difusão das moléculas de triglicerídeos para dentro dos poros dos catalisadores e obtenção de ésteres metílicos.

**Palavras-chave:** MCM-22; MCM-41, Micro-mesoporoso, Molibdênio, Catálise.

## REFERÊNCIAS

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.** Tese de Doutorado em Química - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.

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. 10834-10843, 1992.

BERLIER, G.; POURNY, M.; BORDIGA, S.; SPOTO, G.; ZECCHINA, A.; LAMBERTI, C. **Coordination and oxidation changes undergone by iron species in Fe-MCM-22 upon template removal, activation and red-ox treatments: an in situ IR, EXAFS and XANES study.** Journal of Catalysis, v. 229, p. 45-54, 2005.

CARRIÇO, C. S.; CRUZ, F. T.; SANTOS, M. B.; OLIVEIRA, D. S.; PASTORE, H. O.; ANDRADE, H. M. C; MASCARENHAS, A. J. S. **MWW-type catalysts for gas phase glycerol dehydration to acrolein.** Journal of Catalysis, v. 334, p. 34-41, 2016.

GARCIA, L. S. **Influência dos parâmetros de síntese nas propriedades da zeólita MCM-22.** Dissertação (Mestre em Química), Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro – Rio de Janeiro, 2008.

HERNANDO, H.; FERMOSE, J.; HERNÁNDEZ, C.O.; OPANASENKO, M. PIZARRO, P.; CORONADO, J.M.; CEJKA, J.; SERRANO, D.P. **Performance of MCM-22 zeolite for the catalytic fast-pyrolysis of acid washed wheat straw.** Catalysis Today, v. 304, p. 30-38, 2018.

KLOESTRA, K. R.; ZANDBERGEN, H. W.; JANSEN, J. C.; BEKKUM, H. V. **Overgrowth of mesoporous MCM-41 on faujasita.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 6, p. 287-293, 1996.

LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. **Modificações de zeólitas para uso em catálise.** *Química Nova*, v. 24, p. 885-892, 2001.

MARQUES, A. L. S. **Preparação de MCM-22 em sistemas estático e agitado.** Dissertação de Mestrado em Química - Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2000.

MOHAMMADNEZHAD, G.; ABAD, S.; SOLTANI, R.; DINARI, M. **Study on thermal, mechanical and adsorption properties of aminefunctionalized MCM-41/PMMA and MCM-41/PS nanocomposites prepared by ultrasonic irradiation.** *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 39, p. 765-773, 2017.

OLIVEIRA, N. A. **Síntese e caracterização de catalisadores de níquel suportados em sílica mesoporosa altamente ordenada para hidrogenação de óleos vegetais.** Dissertação de Mestrado em Química Analítica - Universidade de São Paulo - São Paulo, 2008.

RHIMI, B.; MHAMDI, M.; GHORBEL, A.; KALEVARU, V. N.; MARTIN, A.; CADENAS, M. P.; RUIZ, A. G. **Amoxidation of ethylene to acetonitrile over vanadium and molybdenum supported zeolite catalysts prepared by solid-state ion exchange.** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 416, p.127-139, 2016.

RUBIN, M. K.; CHU, P. **Composition of Synthetic Porous Crystalline Material, Its Synthesis and Use.** U.S. Patent, v.4, p. 959, 325, 1990.

SANKARANARAYANAN, T. M.; PANDURANGAN, A.; BANU, M.; SIVASANKER, S. **Transesterification of sunflower oil over MoO<sub>3</sub> supported on alumina.** *Applied Catalysis A: General*, v. 409-410, p. 239-247, 2011.

SANTANA, J. C.; MACHADO, S. W.; SOUZA, M. J.; PEDROSA, A. M. **Desenvolvimento de materiais híbridos micro-mesoporosos do tipo ZSM-12/MCM-41.** *Química Nova*, v. 38, p. 321-327, 2015.

SIKARWAR, P.; KUMAR, U. K. A.; GOSU, V.; SUBBARAMAIAH, V. **Catalytic oxidative desulfurization of DBT using green catalyst (Mo/MCM-41) derived from coal fly ash.** *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 6, p. 1736-1744, 2018.

XIE, W.; ZHAO, L. **Heterogeneous CaO-MoO<sub>3</sub>-SBA-15 catalysts for biodiesel production from soybean oil.** *Energy Conversion and Management*, v. 79, p. 34-42, 2014.

XUE, B.; XU, J.; XU, C.; WU, R.; LI, Y.; ZHANG, K. **A novel shape-selective H-MCM-22/MCM-41 composite catalyst: Synthesis, characterization and catalytic performance.** *Catalysis Communications*, v. 12, p. 95-99, 2010.

YUPING, L.; WEI, Z.; XIAOLI, W.; TAO, D.; KECHANG, X. **Synthesis of MCM-22/MCM41 composites with zeolite MCM-22 as a precursor.** *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 165, p. 487-490, 2007.