

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS

Programa de Pós-Graduação em Química



Dissertação de Mestrado

**Inoculação de cobalto em sílica mesoporosa do tipo
MCM-41**

Eduardo Vargas Pereira

Pelotas, 2013

Eduardo Vargas Pereira

Inoculação de cobalto em sílica mesoporosa do tipo MCM-41

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Wilhelm Martin Wallau

Pelotas, 2013

Dados de catalogação na fonte:
(Marlene Cravo Castillo – CRB-10/744)

P436i Pereira, Eduardo Vargas

Inoculação de cobalto em sílica mesoporosa do tipo MCM-41 / Eduardo Vargas Pereira ; orientador Wilhelm Martin Wallau. Pelotas, 2013. - 85f. : il. -Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Química. Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos. Universidade Federal de Pelotas. Pelotas, 2013.

1. MCM-41 2. Materiais Mesoporosos I.Wallau, Wilhelm Martin (orientador) II.Título.

CDD 541.375

A banca examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação de Mestrado intitulada “Inoculação de cobalto em sílica mesoporosa do tipo MCM-41”, de autoria de Eduardo Vargas Pereira.

Banca examinadora:

.....

Prof. Dr. Wilhelm Martin Wallau (Orientador PPQG-UFPeI)

.....

Prof. Dr. Hueder Paulo Moisés de Oliveira (PPGQ-UFPeI)

.....

Prof. Dr. Cesar Antonio Oropesa Avallaneda (Coordenador do Curso de Engenharia de Materiais - UFPeI)

A minha família, principalmente
aos meus padrinhos, e aos meus
amigos que fizeram e fazem muito
por mim.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus, por ter me proporcionado fé e força na concretização deste sonho.

Agradecimento ao CNPq pelo suporte financeiro.

Ao professor Wilhelm Martin Wallau, ter aceitado ser meu orientador e ter dado todo o suporte para realização deste trabalho.

Aos meus colegas de mestrado: Antonio Corrêa da Silva, Aline Colvara Almeida e Valéria Oliveira.

Aos colegas de laboratório: Lara Montenegro, Doris Sippel, Sandra Santos, Patrícia Bersch, Jéssica Arsand e Luiza Santin.

Aos amigos: Diego Moura, Isabel Cândia, Leila Pereira e Pâmela Pereira.

Aos meus padrinhos, Lorena Maria Pereira Bastos e Marco Antônio da Costa Bastos, por sempre me apoiarem em todas as decisões da minha vida.

RESUMO

Título: Inoculação de cobalto em sílica mesoporosa do tipo MCM-41

Autor: Eduardo Vargas Pereira

Orientador: Prof. Dr. Wilhelm Martin Wallau

A síntese de materiais mesoporosos do tipo MCM-41 tem provocado grandes interesses para vários grupos de pesquisas, pelo simples fato destas estruturas mesoporosas possuírem poros regulares altamente ordenados e área superficial elevada. Assim, por estes materiais apresentarem estas características bastante acentuadas são utilizados como catalisadores e adsorventes em diversos processos químicos. As propriedades texturais (porosidade, área superficial, etc.) destes materiais, durante o processo de síntese, podem ser variadas permitindo assim a confecção de catalisadores e adsorventes sob medida. Quando são aplicados como suportes de metais cataliticamente ativos a interação do metal com o suporte influencia significativamente nas propriedades catalíticas dessas estruturas mesoporosas. Neste trabalho estuda-se a inoculação de um precursor de cobalto ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), em sílica mesoporosa obtida através da desboronização de borossilicatos análogos a MCM-41. O processo de desboronização destas estruturas mesoporosas permite o aumento da quantidade dos grupos silanóis na superfície da sílica mesoporosa, possibilitando assim a formação de catalisadores com uma maior interação entre o suporte e a espécie metálica.

A caracterização dos borossilicatos sintetizados e desboronizados, como também os suportes mesoporosos após o processo de inoculação do cobalto, detectados a partir das técnicas de difração de raios-X (DRX), de espectroscopia no infravermelho (IV) e de redução à temperatura programada (TPR) mostraram que a incorporação de boro na estrutura é favorecida na presença de acetona. Por outro lado, foi possível observar que o aumento da concentração de etanol na estrutura sílica resulta, durante a síntese dos borossilicatos, na precipitação de boratos; isto é,

este processo pode inibir a formação da estrutura mesoporosa da MCM-41. Além disso, constatou-se que o tipo das espécies metálicas formadas dependem mais das propriedades superficiais da sílica precursora, do que das propriedades estruturais e texturais. No processo de Inoculação de nitrato de cobalto em silicato mesoporoso com alta hidrofiliçidade constatou-se, após a calcinação em 550 °C por 5 h, que quantidades bastante significativas de nitrato não foram transformadas em óxido de cobalto. Neste caso o TPR mostrou que grande parte do cobalto está possivelmente como nitrato não decomposto, presente fora da estrutura mesoporosa. Em relação ao nitrato de cobalto inoculado em silicato mesoporoso de baixa hidrofiliçidade o TPR em combinação com a espectroscopia no IV revela que depois da calcinação em 550 °C o cobalto está presente como tetraóxido de tricobalto na superfície dos mesoporos. Em todos os casos também se observou espécies de cobalto com forte interação com os grupos silanois e silanolatos na superfície dos mesoporos, especialmente quando o cobalto foi inoculado em sílica altamente hidrofílica, preparada pela desboronização de borossilicato com alto teor de boro incorporado na estrutura, verificou-se um grande número de diversas espécies de cobalto coordenado à superfície da sílica. Com isso, por haver uma forte interação do cobalto com a superfície do suporte mesoporoso, os resultados desse estudo podem dar indicações para preparação de catalisadores sob medida para os mais diversos processos técnicos; tais como: em processos de redução de NO_x ou de oxidação de hidrocarbonetos; ou ainda em processos Fischer-Tropsch na qual os óxidos de cobalto precipitados na superfície dos mesoporos são precursores para catalisadores ativos.

Palavras-chave: borossilicatos, mesoporosos análogos a MCM-41: síntese, desboronização; inoculação de cobalto.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Dissertação de Mestrado em Química

Pelotas, maio de 2013

ABSTRACT

Title: Incorporation of Cobalt into mesoporous MCM-41 type silica

Author: Eduardo Vargas Pereira

Academic Advisor: Prof. Dr Wilhelm Martin Wallau

The synthesis of mesoporous MCM-41 like materials have gained the interest of numerous research groups, due to their highly ordered structure of regular mesopores and high specific surface area, which results in a high potential as catalyst, catalyst support or as adsorbent in chemical processes. During their synthesis process the textural properties (porosity, surface area etc.) of these materials can be varied, thus allowing the tailor-made preparation of catalysts and adsorbents. If they are applied as support of catalytically active metals the interaction between the metal and the support influences significantly the catalytic properties. In this study the inoculation of a cobalt precursor ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) into mesoporous silica obtained by deboronation of MCM-41 analogous borosilicates is investigated. The deboronation of this mesoporous structures allows enhancing the number of silanol groups on the surface of the mesoporous silica and permits the formation of catalysts with a stronger interaction between the support and the metallic species.

The characterisation by X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (IR) and temperature programmed reduction (TPR) of the synthesised borosilicates, the deboronated silica and after the inoculation of cobalt, showed that the incorporation of boron into the structure is favoured in the presence of acetone. It is also observed that enhancing the ethanol concentration in the synthesis gels results during the synthesis in the precipitation of borates, which occasionally may inhibit the formation of the mesoporous MCM-41 structure. Furthermore it was found that the kind of the formed metallic species depends on the surface properties of the silica precursor, rather than on its textural properties.

When cobalt nitrate is inoculated into highly hydrophilic mesoporous silicate part of the nitrate is not transformed into cobalt oxide after calcination at 550 °C for 5 h. In these cases TPR showed a significant part of the cobalt is present as extra-structural nitrate. When cobalt nitrate was inoculated into mesoporous silica with low hydrophilicity tPR combined with IR spectroscopy reveals that after calcination at 550 °C cobalt is present as tricobalttetraoxide at the mesopore surface. In all samples also cobalt species strongly interacting with silanol and silanolate groups at the mesopore surface are observed. Especially when cobalt was inoculated into highly hydrophilic silica, prepared by deboronation of borosilicate with high boron content in its structure a large number of different cobalt species coordinated to the silica surface was observed.

It is known that cobalt with strong interaction with the support surface is active in the reduction of NO_x or the oxidation of hydrocarbons, while cobalt oxides precipitated on the mesopore surface are precursors for catalysts active in Fischer-Tropsch synthesis. Therefore the results of this study may indicate suggestions for the preparation of tailor-made catalysts for different technical processes.

Key-words: borosilicate, similar to mesoporous MCM-41: synthesis, deboronation; inoculation cobalt

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Master Dissertation in Chemistry

Pelotas, may, 2013.

Lista de Figuras

Figura 1 – Representação esquemática das estruturas mesoporosas, (a) MCM-41, (b) MCM-48 e (c) MCM-50. (adaptada de SELVAM et al., 2001)	10
Figura 2 – Mecanismos de formação de (alumos)silicatos mesoporosos ordenados (adaptada de BECK et al., 1992).....	12
Figura 3 – Brometo de Cetil – Trimetil Amônio, agente direcionador utilizado na síntese da MCM-41	13
Figura 4 – Difração de radiação monocromática em planos cristalográficos paralelos (Röntgenbeugung, Wikipedia).....	16
Figura 5 – Difratoograma de sílica com estrutura MCM-41 (BECK et al, 1992).	17
Figura 6 - Difratoograma de sílica com estrutura MCM-48 (BECK et al. 1992).....	17
Figura 7 – Espectro FTIR da Zeólita H-Y (KOCH,1999).....	20
Figura 8 – Espectro FTIR da H-MCM-41 (KOCH, 1999).	21
Figura 9 – Indicação dos picos em temperatura máxima das Curvas do TPR de MCM-41(A) e de MCM-41 com diversos metais impregnados (JIBRIL; AHMED, 2006).	23
Figura 10 – Amostra 7 seca depois da inoculação com nitrato de cobalto (a) e do processo de calcinação (b).....	31
Figura 11 – Difratoograma da Amostra 1.	31
Figura 12 – Difratoograma da Amostra 2.	31
Figura 13 – Difratoograma da Amostra 3.	32
Figura 14 – Difratoograma da Amostra 4.	32
Figura 15 – Difratoograma da Amostra 5.	32
Figura 16 – Difratoograma da Amostra 6.	32
Figura 17 – Possíveis arranjos ordenados e desordenados de mesoporos uniformes (adaptada de CHEN et al., 1995).	33

Figura 18 – Indexação da Amostra 1 $[(1/d^2) \text{ vs. } (h^2 + hk + k^2)]$	34
Figura 19 – Indexação da Amostra 5 $[(1/d^2) \text{ vs. } (h^2 + hk + k^2)]$	34
Figura 20 – Indexação da Amostra 6 $[(1/d^2) \text{ vs. } (h^2 + hk + k^2)]$	34
Figura 21 – Espectro no IV da amostra 1.....	36
Figura 22 – Espectro no IV de sílica (Spectrum ID BR184382).....	37
Figura 23 – Espectro no IV da amostra 2.....	38
Figura 24 – Espectro no IV da amostra 3.....	38
Figura 25 – Espectro no IV da amostra 4.....	38
Figura 26 – Espectro no IV da amostra 5.....	38
Figura 27 – Espectro no IV da amostra 6.....	38
Figura 28 – Espectro no IV da amostra 7.....	38
Figura 29 – Espectro no IV da amostra 8.....	39
Figura 30 – Espectro no IV de B_2O_3 (Spectrum ID BR091488).....	39
Figura 31 – Espectro no IV da amostra 1 desboronizada.	40
Figura 32 – Espectro no IV da amostra 4 desboronizada.	40
Figura 33 – Espectro no IV da amostra 7 desboronizada.	40
Figura 34 – Espectro no IV da amostra 8 desboronizada.	40
Figura 35 – Espectro no IV do cobaltossilicato A.....	42
Figura 36 – Espectro no IV do cobaltossilicato B.....	42
Figura 37 – Espectro no IV do cobaltossilicato C.....	42
Figura 38 – Espectro no IV do cobaltossilicato D.....	42
Figura 39 – Espectros no IV de (a) Co_3O_4 (NASSAR e AHMED, 2011) e; (b) CoO (Spectrum ID NIDA73423); (c) Co_2O_3 (Spectrum ID NIDA71119) (d) $Co(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ (Spectrum ID BR091476).	43
Figura 40 – Comparação dos espectros no IV da amostra 1 calcinada e desboronizada com da amostra A com Co inoculado.	44

Figura 41 – Comparação dos espectros no IV da amostra 4 calcinada e desboronizada com a amostra B com Co inoculado.	44
Figura 42 – Comparação dos espectros no IV da amostra 7 calcinada e e desboronizada com a amostra C com Co inoculado.	44
Figura 43 – Comparação dos espectros no IV da amostra 8 calcinada e desboronizada com a amostra D com Co inoculado.	44
Figura 44 – TPR da amostra A.....	45
Figura 45 – TPR da amostra B.....	45
Figura 46 – TPR da amostra C.....	45
Figura 47 – TPR da amostra D.....	45

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Classificação dos poros pelo diâmetro (SING 1982; ROUQUEROL 1994).	9
Tabela 2 – Característica dos sistemas cristalino cúbico e hexagonal e atribuição dos planos cristalinos aos índices de Miller.	16
Tabela 3 – Frequências de absorção características de grupos funcionais no infravermelho.....	19
Tabela 4 – Precursores da síntese das (Boros)silicatos do tipo MCM-41.	24
Tabela 5 – Proporção molar e massa (g) dos precursores utilizados na preparação da B-MCM-41.....	25
Tabela 6 – Quantidades utilizadas na inoculação de cobalto.....	27
Tabela 7 – Condições para obtenção dos difratogramas	28
Tabela 8 – Quantidade e rendimento dos borossilicatos sintetizados.....	30
Tabela 9 – Dados cristalográficos dos borossilicatos sintetizados.....	35
Tabela 10 – Transmitância das bandas no IV em 1640 e 1088 cm ⁻¹	41

Lista das Equações

Equação 1 – Equação de Bragg.....	15
Equação 2 – Energia adsorvida durante a transição entre estados de energia diferente.	18
Equação 3 – Calculo de parâmetro da cela pseudo-hexagonal para mesoporos desordenados.....	33
Equação 4 – Calculo do parâmetro da cela hexagonal de mesoporos ordenados....	33

Lista de Esquemas

Esquema 148

Esquema 249

Esquema 351

Esquema 452

Lista de abreviaturas e siglas

M41S	Família N° 41 de materiais mesoporosos
MCM-41	Mobil Composition of Matter N° 41
MCM-48	Mobil Composition of Matter N° 41
CnTMABr	Brometo de Alquil – Trimetil Amônio
DRX	Difração de Raio-X
TEOS	Tetra – Etil Orto – Silicato
TPR	Redução à Temperatura Programada

Sumário

AGRADECIMENTOS	v
RESUMO.....	vi
Lista de Figuras.....	x
Lista de Tabelas	xiii
Lista das Equações	xiv
Lista de Esquemas.....	xv
Lista de abreviaturas e siglas	xvi
Sumário.....	1
1. Introdução	3
2. Objetivos	6
3. Revisão de literatura	7
3.1. Catalisadores heterogêneos à base de cobalto em processos catalíticos	7
3.1.1. Catalisadores para o Processo Fischer-Tropsch	7
3.1.2. Catalisadores à base de Cobalto na remoção de óxidos de nitrogênio .	7
3.1.3. Catalisadores à base de Cobalto na oxidação seletiva de hidrocarbonetos	8
3.2. Classificação de material poroso	8
3.3. Peneiras moleculares mesoporosas	9
3.3.1. Estruturas de peneiras moleculares mesoporosas da família M41S	9
3.3.2. Mecanismo de formação e agente direcionador	11
3.3.3. Agente direcionador.....	12
3.3.4. Modificação da estrutura.....	13
3.4. Métodos de caracterização de peneiras moleculares mesoporosas.....	15

3.4.1.	Caracterização de materiais mesoporosos por difração de raios-X (DRX)	15
3.4.2.	Espectroscopia de Infravermelho.....	18
3.4.3.	Redução à temperatura programada (TPR)	21
4.	Metodologia (Materiais e Métodos)	24
4.1.	Síntese dos Borossilicatos mesoporosos.....	24
4.2.	Processo de desboronização	26
4.3.	Inoculação de cobalto nos materiais mesoporosos	26
4.4.	Métodos de caracterização	27
4.4.1.	Medidas de difração de raios-x.....	27
4.4.2.	Espectroscopia no infra-vermelho (IV)	28
4.4.3.	Redução à temperatura programada (TPR)	28
5.	Resultados	30
5.1.	Rendimento e aparência das amostras sintetizadas.....	30
5.2.	Difração de raios-X (DRX)	31
5.3.	Espectroscopia no infravermelho (IV)	35
5.4.	Redução a Temperatura Programada (TPR)	45
6.	Discussão.....	48
7.	Conclusões	54
8.	Sugestões para futuros Trabalhos	57
	Referências	58

1. Introdução

Atualmente, a demanda de petróleo está cada vez mais crescente na nossa sociedade. Este fato é constatado simplesmente pela grande variedade de materiais que utilizam como matéria-prima na sua fabricação este tipo de recurso. O petróleo é um composto natural constituído fundamentalmente por hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos. Esse composto também é formado por substâncias, tais como enxofre, água salgada e traços de metais que o tornam praticamente inutilizável em seu estado bruto (THOMAS, 2002).

Com isso, levando em consideração todo o tratamento suplementar que é realizado com este material para suprir os altos índices de consumo e principalmente se preocupando com o desenvolvimento de processos e produtos menos poluentes aos seres vivos; a Química acabou interferindo para o melhoramento do uso deste composto (MARCILLY, 2002).

Desta forma, a Química, procurando meios que preenchessem todos os pré-requisitos exigidos pela sociedade, facilitou bastante através de processos catalíticos e de adsorção, a elaboração de produtos industrializáveis derivados do petróleo. No entanto, para que estes processos Químicos ocorressem de formas eficazes foi preciso procurar meios adequados, como a utilização de catalisadores heterogêneos, que auxiliassem no desenvolvimento desses materiais. A Catálise heterogênea é o termo que descreve o processo de catálise, o qual o catalisador está em uma fase diferente (sólido, líquida e gasosa) em relação ao reagente químico (SARMA, 2011). Na maioria dos casos estes catalisadores heterogêneos, são constituídos de uma parte inorgânica como, por exemplo, sílica de alta superfície, porosidade específica e um metal inserido ou adsorvido neste suporte poroso (DRY, 2002).

Os materiais porosos, por possuírem tamanho de poros distintos, foram subdivididos em três grandes grupos: os microporosos, como por exemplo, as zeólitas (LIN et al. 2012); os mesoporosos, como a MCM-41 e a MCM-48 (KRESGE et al., 2004) e os macroporosos como, por exemplo, aerogéis (GURAV et al., 2010). Os materiais microporosos têm altos índices de aceite mundialmente, pois estes

catalisadores são utilizados principalmente em processo de craqueamento do Petróleo nas indústrias Químicas. Entretanto, este tipo de peneira molecular, por apresentar uma rede de poros muito estreita, ocorre uma seletividade de adsorção de moléculas em certas dimensões, proporcionando assim uma rejeição de moléculas maiores. Assim, com a grande necessidade de materiais que apresentassem estrutura de poros com dimensões superiores as das zeólitas surgiram, então os materiais mesoporosos (LANG, 2002).

Estas estruturas mesoporosas da família M41S foram caracterizadas em três tipos diferentes: a MCM-41 que apresenta poros cilíndricos com arranjo espacial hexagonal; a MCM-48 que possui poros cilíndricos com arranjo tridimensional de simetria cúbica; e a MCM-50 com um arranjo laminar. No caso da MCM-50 é difícil realizar a remoção do surfactante, uma vez que durante o processo de calcinação ocorre o colapso das camadas de sílica da estrutura laminar. A MCM-48 por possuir poros tridimensionais menos sensíveis a bloqueios promete uma maior estabilidade catalítica. Entretanto, as condições para formação da MCM-41 podem ser variadas numa faixa mais ampla tornando assim mais simples sua obtenção por meio de condições laboratoriais (TUEL, 1999). Sendo assim, levando em consideração este fato, a MCM-41 foi o principal foco estudado deste trabalho.

Os catalisadores heterogêneos MCM-41, têm despertado um grande interesse para vários grupos de pesquisas, não somente por possuírem área superficial e volume poroso elevados, mas também por apresentarem altos potenciais de aplicações como catalisadores e conseguirem agregar alguns tipos de metais específicos, como por exemplo, o cobalto. Nesse caso, a estrutura mesoporosa precisa ter um suporte poroso com geometria adequada que carrega o metal altamente disperso, para que assim garanta uma maior eficiência catalítica do material poroso (DRY, 2002).

Os catalisadores inoculados com cobalto possuem altas aplicações comerciais no âmbito da Química. As peneiras moleculares microporosas com cobalto incorporado na estrutura são utilizadas como catalisadores para oxidação seletiva de hidrocarbonetos (THOMAS et al., 2004). Os Catalisadores à base de cobalto também são utilizados para remoção de óxidos de nitrogênio e de fuligem em gases de exaustão de motores à Diesel (CORBOS et al., 2009; FINO et al.,

2006) e na transformação de gás de síntese (CO/H_2) em hidrocarbonetos no processo Fischer-Tropsch (VALERO e RAYBAUD, 2012; GUAL et al., 2012).

2. Objetivos

Neste trabalho pretende-se verificar as propriedades químicas dos materiais mesoporosos MCM-41 inoculados com cobalto, partindo do estudo de diversas condições de síntese e de técnicas de caracterização.

No primeiro instante serão observados, partindo essencialmente das variações de concentração de água, de amônia, de etanol e de acetona a presença de características bastante destacadas nas estruturas mesoporosas MCM-41 incorporadas com boro; isto é, identificar se as estruturas mesoporosas apresentam arranjos hexagonais com poros definidos e área superficial específica.

No segundo momento será realizado o processo de desboronização, através da remoção do boro da estrutura sílica das amostras, com o intuito de criar “ninhos de silanol”, observados a partir do aumento da quantidade dos grupos silanóis nas estruturas sílica.

Por último, será realizado o processo de inoculação de cobalto no suporte mesoporoso nas amostras desboronizadas, com o objetivo de observar o desempenho catalítico nessas estruturas sílicas mesoporosas incorporadas com cobalto.

Para determinação dos diversos parâmetros e propriedades Químicas destas peneiras mesoporosas serão utilizadas as técnicas de difração de raios-x, espectroscopia de infravermelho, e de redução a temperatura programada (TPR).

3. Revisão de literatura

3.1. *Catalisadores heterogêneos à base de cobalto em processos catalíticos*

3.1.1. **Catalisadores para o Processo Fischer-Tropsch**

Os catalisadores heterogêneos impregnados à base de cobalto utilizado no processo de Fischer – Tropsch (FTS = *Fischer-Tropsch synthesis*), auxiliam a formação de hidrocarbonetos ($C_nH_{(2n+2)}$) líquidos de cadeia longa, para substituição de materiais derivados de petróleo (gasolina, diesel, querosene), a partir de gás de síntese (CO/H_2), com um alto rendimento em massa (DRY, 2000). No entanto os catalisadores de cobalto para serem eficientes no processo de FTS são necessários disporem de uma alta densidade dos locais ativos da superfície mesoporosa e principalmente uma estabilidade desejável do metal sobre o meio estrutural do catalisador para que ocorram as reações FTS (SOUZA, 2011). A espécie de cobalto cataliticamente ativa utilizada no FTS a partir de partículas de cobalto metálico inseridas na superfície mesoporosa (de la OSA et al. 2011; BAZIN e GUCZI, 2004) é resultante da redução de partículas de óxido de cobalto(II) e de óxido de cobalto(II,III) (tetróxido de tricobalto), cuja redutibilidade aumenta com o tamanho das partículas de óxido e do tamanho dos poros do suporte poroso (BAZIN e GUCZI, 2004).

3.1.2. **Catalisadores à base de Cobalto na remoção de óxidos de nitrogênio**

Os óxidos de nitrogênio (NO_x) produzidos em motores de combustão são altamente reativos e nocivos para o meio ambiente contribuindo tanto para formação de chuva ácida e ozônio troposférico, como para destruição da camada de ozônio, e para o efeito estufa (RICHTER, 2009). Todavia, a utilização dos catalisadores para redução de NO_x nos gases de exaustão é necessário cumprir as exigências legais

de redução dos níveis de emissão. Um dos processos investigados para redução das emissões de NO_x é a redução catalítica seletiva de óxido nítrico por hidrocarbonetos. Esse processo auxilia na eliminação de NO_x de gases de exaustão produzidos por motores à diesel (CORBOS et al., 2009). Existem vários estudos sobre a atividade catalítica de cobalto suportado em zeólitas microporosas; como no caso da mordenita, da ZMS-5 (CAMPA et al., 2012) e da zeólita β (JANAS et al., 2012), em sílica mesoporosa do tipo MCM-41 (JENTYS et al., 1997; 2000, CHEN e KAWI, 2001) em catalisadores utilizados para redução catalítica seletiva de NO_x . O tipo do sítio ativo ainda não é completamente esclarecido. Martins et al. (2005), reportaram que a espécie ativa em Co-ZSM-5 consiste de cátions de Co^{2+} em sítios extras estruturais compensando pela carga negativa da zeólita microporosa. Outros autores, atribuem a atividade de zeólita β , modificada por troca iônica com Co^{2+} na presença de espécies isolados de Co(II) , pela incorporação desse metal na estrutura zeolítica de coordenação tetraédrica (JANAS et al., 2012).

3.1.3. Catalisadores à base de Cobalto na oxidação seletiva de hidrocarbonetos

Desde os anos 90 uma ampla faixa de metais de transição incorporados na estrutura de zeólitas microporosas (ARENDS et al., 1997; SHELDON et al., 1998) ou de metalossilicatos mesoporosos do tipo MCM-41 (CARVALHO, 1997) foram estudados como catalisadores para oxidação seletiva de hidrocarbonetos. Na maioria dos trabalhos os cátions de Co^{2+} incorporados em sítios isolados na estrutura das peneiras moleculares micro e mesoporosas foram identificados como espécies ativas (ARENDS et al., 1997; SHELDON et al., 1998; CARVALHO, 1997; MA et al., 2011; LI et al., 2010a, LI et al., 2010b). Todavia, recentemente, Zhu et al. (2011) reportaram que partículas de Co_3O_4 suportadas em carvão ativado também foram, na fase líquida, ativas para oxidação de álcoois com oxigênio.

3.2. Classificação de material poroso

Um material pode ser considerado poroso pelo simples fato de ter uma estrutura sólida contendo cavidades, canais ou interstícios. Nesse caso, estes materiais sólidos podem ser classificados através de tipos diferentes de poros. De

acordo com a definição da IUPAC, os poros devem ser classificados pelo seu diâmetro, conforme mostrado na Tab. 1 (SING, 1982; ROUQUEROL, 1994).

Nos materiais mesoporosos da família M41S o diâmetro dos poros é extremamente afetado por parâmetros como o tipo de agente direcionador (surfactante), a razão molar sílica/surfactante, o pH e a temperatura do meio reacional. A estrutura destes poros podem ainda influenciar a estabilidade mecânica, a seletividade de moléculas e íons de iguais ou menores tamanhos ao diâmetro da abertura dos poros; e a condutibilidade térmica do sólido (AKIRA, 2004).

Tabela 1 - Classificação dos poros pelo diâmetro (SING 1982; ROUQUEROL 1994).

Tipo de poro (Exemplos)	Diâmetro de poros (nm)
Microporoso (Zeólita Y, Zeólita β)	≤ 2
Mesoporoso (MCM-41, MCM-48, MCM-50)	$2 < d \leq 50$
Macroporoso (Carvão ativado, Aerogeís)	> 50

3.3. Peneiras moleculares mesoporosas

3.3.1. Estruturas de peneiras moleculares mesoporosas da família M41S

Em 1932 McBain definiu o termo peneira molecular com o principal intuito de constatar que certos sólidos eram capazes de adsorver seletivamente moléculas de acordo com o tamanho destas, isto é; esse pesquisador queria confirmar, por meio desses sólidos, a possível separação dos componentes de uma mistura com base da diferença de tamanho e forma das moléculas. Assim, logo após vários estudos e testes, foram descobertas primeiramente as Zeólitas, sendo estas estruturas microporosas; e posteriormente a família M41S, sendo esta um conjunto de

estruturas mesoporosas (BECK *et al.*, 1992; SCHÜTH *et al.*, 1999; HAIMING *et al.*, 2010).

As zeólitas são aluminossilicatos constituídos por tetraedros de tipo TO_4 (onde T representa Si ou Al) que levam a formação de uma rede tridimensional bastante diversificada, gerando assim sistemas com poros particulares; que tornam essas peneiras microporosas importantes em processos de purificação, adsorção e catálise (WEITKAMP *et al.*, 1999).

Em meados de 1992, devido à necessidade de materiais que tivessem tamanho de poros bastante definidos e ajustáveis; isto é, maiores que os conhecidos para as zeólitas, cujos diâmetros são menores que 20 nm; um grupo de pesquisadores da Mobil Oil Co. descobriu uma nova família de peneiras moleculares, denominada como M41S (KRESGE *et al.*, 1992). A síntese destes materiais é realizada basicamente através do processo sol-gel. Este método é realizado a partir de dois precursores, sendo o primeiro a fonte sílica, composto inorgânico, e o segundo o surfactante, sendo este último o composto orgânico. O surfactante (CTMABr) geralmente é conhecido como agente direcionador ou agente modelador, pois este composto orgânico funciona como molde da estrutura mesoporosa. O agente direcionar utilizado na síntese do material mesoporoso é formado por uma parte hidrofílica (cabeça) constituída de íons quaternários de amônio e pela parte hidrofóbica (cauda) constituída por uma cadeia alquila longa.

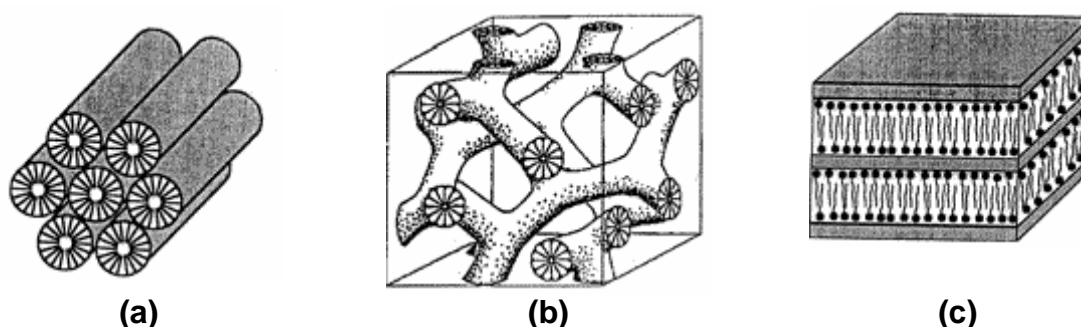


Figura 1 – Representação esquemática das estruturas mesoporosas, (a) MCM-41, (b) MCM-48 e (c) MCM-50. (adaptada de SELVAM *et al.*, 2001)

Assim, dependendo das condições de síntese, principalmente em relação às quantidades destes precursores utilizado para o preparo destes produtos

mesoporosos, esta família M41S, ficou subdividida em três grandes grupos: a MCM-41 que apresenta um arranjo hexagonal de poros; a MCM-48 que possui um sistema cúbico e a MCM-50 que apresenta uma estrutura laminar (BECK *et al.*, 1992), conforme mostrado na Fig. 1. Ao contrário das zeólitas os aluminossilicatos da família M41S possuem paredes amorfas, ou seja, a parede dos poros é formada por sílica que apresenta uma ordenação a curta distância.

3.3.2. Mecanismo de formação e agente direcionador

Os métodos e o tempo de síntese são fatores extremamente importantes para formação de uma estrutura MCM-41 composta de arranjos hexagonais altamente ordenados com poros unidimensionais bastante definidos e com uma área superficial específica acima de 700 m²/g. As peneiras moleculares que apresentam essas propriedades abundantemente ressaltadas possuem grande utilidade como agentes adsorventes e como catalisador na química, possibilitando assim produção de vários compostos químicos do nosso cotidiano (KRESGE *et al.*, 1992; MAGALHÃES, 2002; MELO, 2000).

Entretanto, em relação à atividade catalítica destes materiais, a MCM-48 (sistema tridimensional), possui maior vantagem do que a MCM-41, pois esta estrutura cúbica é mais resistente ao bloqueio dos poros e assim permite o processo de difusão mais rápido. Todavia, a MCM-41, por ser mais simples do que os outros tipos de materiais mesoporosos, é mais frequentemente estudada (SCHÜTH *et al.*, 2004).

O processo de formação da MCM-41, geralmente ocorre através de dois mecanismos totalmente distintos, conforme mostrado na Fig. 2. No primeiro mecanismo o surfactante direcionará os ânions silicato, partindo da polimerização desses íons na região continua entre as micelas, a formarem as paredes inorgânicas da MCM-41. Desta forma, o surfactante formará micelas cilíndricas com um arranjo hexagonal, caracterizando assim uma estrutura MCM-41. Esta etapa, também caracterizada pelo mecanismo de direcionamento por cristal líquido, ou LCT (*Liquid Crystal Templating*) (BECK *et al.*, 1992); foi denominada assim, pelo simples fato dos sistemas constituídos de surfactante puro em água apresentarem grandes semelhanças entre as estruturas finais dos M41S e as estruturas de fase de cristal líquido.

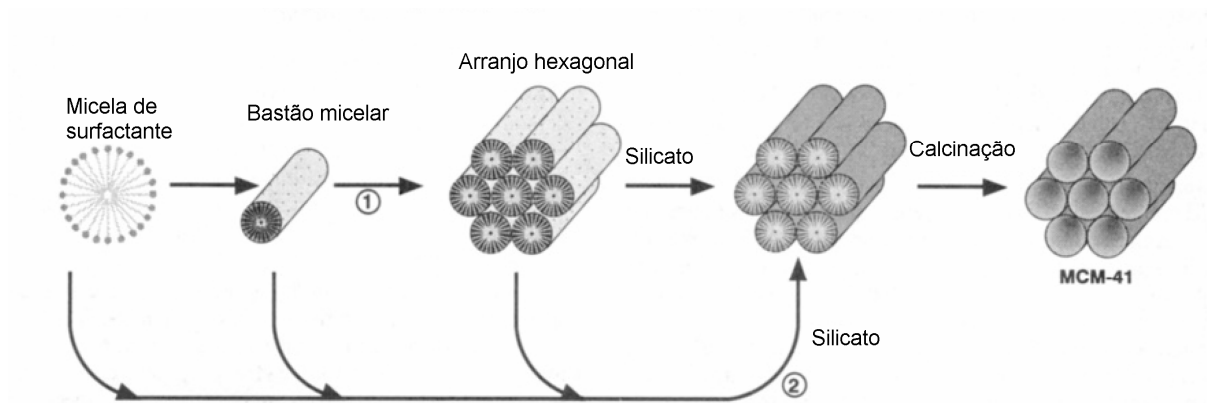


Figura 2 – Mecanismos de formação de (alumos)silicatos mesoporosos ordenados (adaptada de BECK et al., 1992).

No segundo mecanismo, caracterizado por cooperativo, os ânions silicatos influenciam a formação de micelas cilíndricas e seu arranjo. No primeiro instante de síntese da MCM-41, as moléculas do surfactante, sem a presença dos precursores inorgânicos, se encontram em equilíbrio dinâmico com seus agregados micelares esféricos. Todavia, após a adição da fonte sílica, ocorre a formação de uma estrutura orgânico-inorgânica (mesófase silicatrópica). Este processo acontece devido os contra-íons do surfactante a serem deslocados pelos ânions silicatos, promoverem o crescimento das micelas (FIROUZI *et al.*, 1995).

3.3.3. Agente direcionador

A escolha do tipo de agente direcionador utilizado no processo de síntese da estrutura mesoporosa é muito importante para formação de catalisadores com características acentuadas. Na síntese da MCM-41 é utilizado, conforme mostrado na Fig. 3, o Brometo de Alquil – Trimetil Amônio ($C_{16}TMABr$), o qual resulta um material com alta área superficial e com diâmetro dos poros bastante elevados. O surfactante, influenciado pela temperatura e concentração dos reagentes inseridos no meio reacional, organiza os materiais mesoporosos a formarem micelas esféricas, onde o agrupamento polar do agente direcionador constitui a superfície externa da micela e o agrupamento apolar se direciona para o interior da estrutura (HUO *et al.*, 1996).

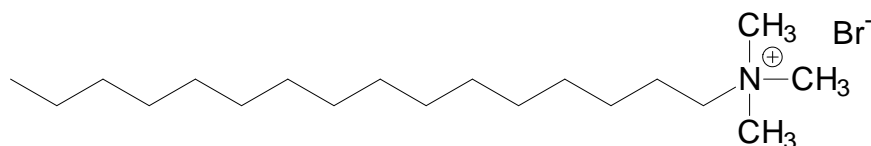


Figura 3 – Brometo de Cetil – Trimetil Amônio, agente direcionador utilizado na síntese da MCM-41.

O aumento do agrupamento alquila do agente direcionador é realizado através da adição de um agente auxiliar (etanol) na solução mesoporosa. A incorporação do etanol aumenta o diâmetro da micela e consequentemente o tamanho dos poros das peneiras moleculares ordenados (BECK *et al.*, 1992).

Todavia, no final do processo de síntese da estrutura porosa é preciso remover, através de várias lavagens e/ou por meio de calcinação do material, o agente direcionador dos poros da estrutura sílica. A retirada do surfactante do produto final permitirá que o material silício apresente características necessárias, tais como, área superficial, porcentagem de grupos silanóis; e poros regulares e ordenados.

3.3.4. Modificação da estrutura

Desde que foram descobertos os materiais mesoporosos, em 1992, são realizados pesquisas por meio de técnicas de inoculação de metais de transição inseridos na matriz destes compostos. A estabilidade química destes materiais é influenciada fortemente pela espessura da parede da peneira mesoporosa e do metal utilizado no processo de síntese destes catalisadores, como por exemplo, Cobalto, o Ferro, o Níquel, Vanádio e o Rutênio. Todavia, os metais de cobalto e de ferro são mais economicamente aplicáveis e proporcionam uma boa eficiência em processos catalíticos. No caso do cobalto por ser utilizado em processos de elevadas temperatura e possuir uma alta porcentagem em massa aplicáveis em catalisadores heterogêneos usados em processo de Fischer – Tropsch, ele garante um satisfatório desempenho como catalisador (DRY, 2002).

A incorporação de metais realizados por diversas técnicas no meio reacional pelos pesquisadores surgiu com o principal intuito de aumentar o poder catalítico dos catalisadores (GHATTAS, 2006). Os catalisadores de cobalto ganharam

bastante interesse aos pesquisadores, pois são utilizados em alguns processos químicos, tais como, Fischer-Tropsch (HUA et al., 2006) e reações-redox (CARVALHO et al., 1997).

As técnicas geralmente usadas são a partir dos métodos diretos (processo hidrotérmico) ou indiretos (inoculação). No processo direto a fonte sílica e o precursor do íon metálico são adicionados juntamente no meio reacional. Já no processo indireto o precursor metálico é adicionado na solução após a estrutura mesoporosa sintetizada (KUMAR, 2004). O método direto é mais complicado do que o método indireto. Os processos hidrotérmicos operam em altas temperaturas para o aquecimento dos reagentes, sendo assim, necessitam de um tempo maior para obtenção dos materiais e são mais caros. Todavia, o método indireto é um processo mais simples e mais rápido para obtenção dos materiais mesoporosos modificados (KHALIL, 2007).

Nos catalisadores, como por exemplo, do tipo V-MCM-41, preparados pela síntese hidrotérmica, geralmente seus cátions tetravalentes substituem os íons de silício (Si^{4+}), incorporados na parede dos poros da estrutura. Entretanto, quando são incorporados íons, como os cátions trivalentes de Al^{3+} e Cr^{3+} , é preciso adicionar íons metálicos, como os de sódio (Na^+), para compensar o excesso negativo de carga na superfície mesoporosa (TODOROVA, 2007).

A técnica de inoculação é caracterizada por ser um processo de simples preparo e de fácil obtenção de catalisadores. Os catalisadores de cobalto têm utilizado bastante essa técnica, devido sua elevada atividade em reações de síntese com o meio reacional (TODOROVA, 2007). No processo de inoculação, a peneira mesoporosa é posta primeiramente juntamente com etanol e o precursor metálico, contido na fonte de nitrato de cobalto (II) hexahidratado ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$); em seguida o meio reacional é agitado, seco e por fim o sólido é calcinado. O processo de agitação é realizado até a evaporação total do etanol. Na etapa de calcinação ocorre a decomposição do precursor nitrato e a deposição do catalisador na superfície interna e externa da estrutura (CIOLA, 1981).

3.4. Métodos de caracterização de peneiras moleculares mesoporosas

3.4.1. Caracterização de materiais mesoporosos por difração de raios-X (DRX)

No mundo da ciência, uma das principais preocupações da química é descobrir informações sobre a estrutura interna das moléculas. No entanto, para conhecer as propriedades químicas, físicas e biológicas das estruturas é necessário determinar o arranjo dos átomos nas moléculas. Com isso, é preciso utilizar uma técnica que auxilie na detecção das informações das resoluções atômicas, permitindo obter uma imagem correspondente a uma estrutura porosa. Desta forma, dentre as inúmeras técnicas existentes, utiliza-se a difração de raios-X. Assim, através desta técnica é possível constatar por meio de difratogramas em ângulos baixos as propriedades estruturais de materiais mesoporosos; como no caso da MCM-41 e da MCM-48 (RUSSEL, 1994).

A difração de raio-x é estudada, conforme mostrado na Fig. 4, a partir da radiação monocromática sobre um conjunto de planos cristalográficos paralelos com comprimento de onda λ e distância entre os átomos de mesma ordem. Esta afirmação é possível confirmar quando a diferença do caminho percorrido ($\Delta = 2\delta$) da intensidade dos raios difratados for igual ao múltiplo inteiro de comprimento de onda $n\lambda$. Assim, esta constatação estará respeitando a lei de Bragg, conforme mostrado na Eq. 1; e ilustrada na Fig. 4, onde θ é o ângulo de reflexão e d a distância entre os planos cristalográficos (RUSSEL, 1994).

Equação 1 – Equação de Bragg.

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

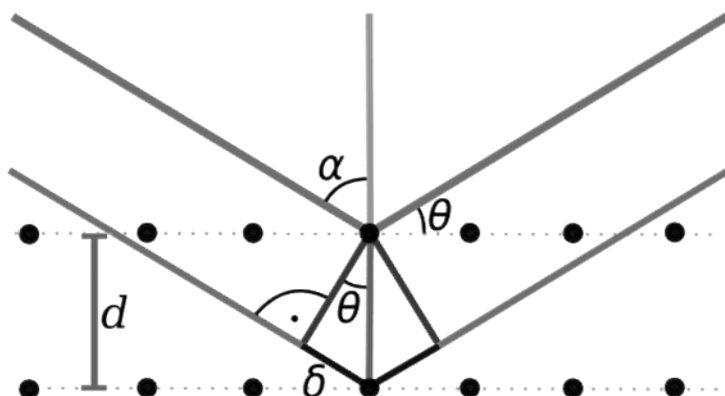


Figura 4 – Difração de radiação monocromática em planos cristalográficos paralelos (Röntgenbeugung, Wikipedia).

Como mostra a Tab. 2 para os sistemas cristalinos cúbico e hexagonal há uma relação entre a distancia dos planos cristalinos e os respectivos índices de Miller (hkl), que permite a atribuição (indexação) dos reflexos observados num difratograma e consequentemente a identificação do sistema cristalino da estrutura investigada.

Tabela 2 – Característica dos sistemas cristalino cúbico e hexagonal e atribuição dos planos cristalinos aos índices de Miller.

Sistema	Eixos	Ângulos	$1/d^2$
Cúbico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$	$\frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$

No difratograma da MCM-41 resultando do arranjo bidimensional dos poros é possível visualizar reflexões que permitem a indexação de uma simetria hexagonal, correspondente a um grupo espacial primitivo hexagonal ($P6mm$). Nesse caso o arranjo dos mesoporos é caracterizado por uma cela unitária bidimensional com um

sistema pseudo-hexagonal com os ângulos $\alpha = \beta = 90^\circ$ e $\gamma = 120^\circ$ e os eixos $a = b$ e $c = \infty$. A Fig. 5 apresenta um difratograma típico de MCM-41, adquirido utilizando a radiação Cu-K α , mostrando a indexação dos picos observados.

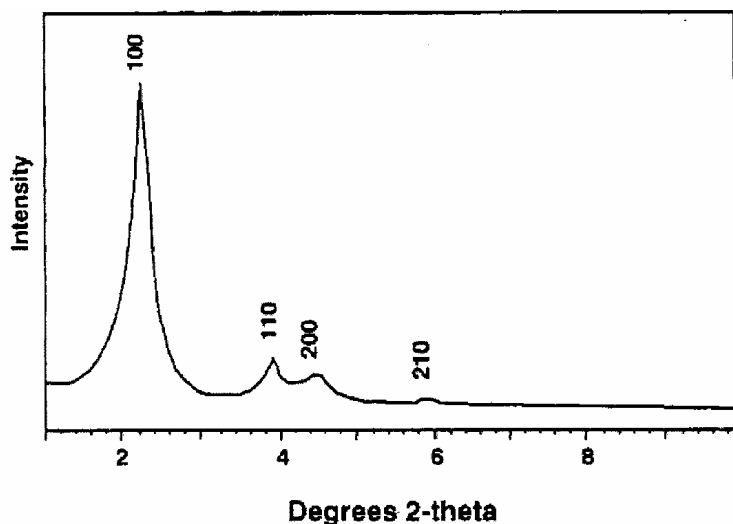


Figura 5 – Difratograma de sílica com estrutura MCM-41 (BECK et al, 1992).

Todavia, o difratograma da MCM-48 é mais complicado do que a MCM-41, pois este material mesoporoso apresenta uma estrutura cúbica, pertencendo ao grupo espacial cúbica de corpo centrado $Ia\bar{3}d$. Assim, a estrutura MCM-48 resultará um difratograma bastante complexo, como mostra a Fig. 6.

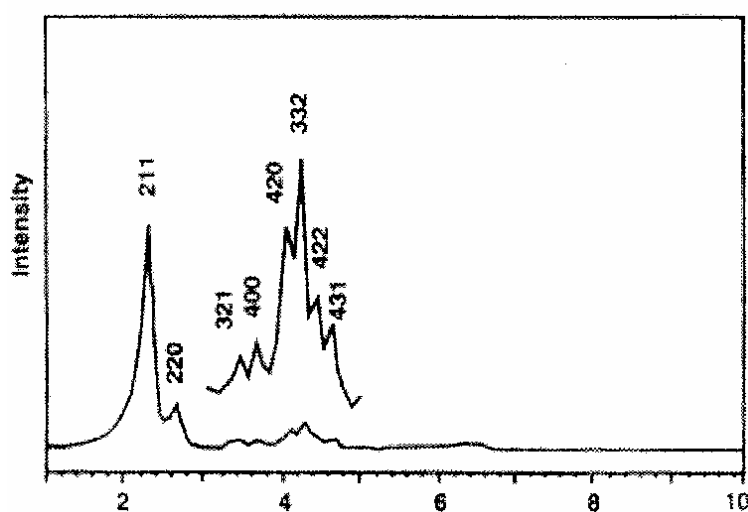


Figura 6 - Difratograma de sílica com estrutura MCM-48 (BECK et al. 1992).

3.4.2. Espectroscopia de Infravermelho

A espectroscopia é o estudo de métodos e técnicas das radiações emitidas, absorvidas ou difundidas por uma substância. Este processo parte do intuito da análise dos níveis de energia de átomos ou moléculas através de suas transições eletrônicas situadas na região do ultravioleta ou visível, das vibrações na região do infravermelho, das rotacionais na região de micro-ondas e, em casos particulares, na região do infravermelho longínquo (CIVITA, 1999).

Uma molécula ou um átomo que passa de um estado energético E_1 para um outro E_2 pode emitir ou absorver um fóton de energia pela relação conforme mostrado na Eq. 2; onde c é a velocidade da luz, h , a constante de Planck e λ , o comprimento de onda da radiação associada ao fóton.

Equação 2 – Energia adsorvida durante a transição entre estados de energia diferente.

$$\Delta E = E_1 - E_2 = h \cdot \frac{c}{\lambda}$$

Desta forma, a análise espectroscópica permite relacionar o comprimento de onda da radiação emitida ou absorvida com as propriedades do conjunto dos átomos e moléculas que constituem a substância considerada. Os espectros moleculares formados de raias extremamente numerosas, algumas das quais agrupadas em séries muito próximas, permitem a aparência de faixas ou bandas. Estes espectros se explicam como os dos átomos, mas além da energia associada às camadas eletrônicas, a energia de uma molécula é composta de outros termos que correspondem aos movimentos de rotação e de vibração próprios de cada molécula. Cada átomo ou grupo de átomos que entra em vibração ou em rotação corresponde a uma banda de absorção, em determinado comprimento de onda. No entanto, a condição para que ocorra absorção da radiação infravermelha é que haja variação do momento de dipolo elétrico da molécula como consequência de seu movimento vibracional ou rotacional. Somente nessas circunstâncias, o campo elétrico alternante da radiação incidente interage com a molécula, originando os espectros. (CIVITA 1999)

Tabela 3 – Frequências de absorção características de grupos funcionais no infravermelho.

Grupo	Classe de Composto	Frequência de Absorção (cm⁻¹)	Intensidade
C-H	Alcano	2965-2850	Forte
	Alqueno	2095-3000	Média
	Aquino	3300	Forte
C-O	Aldeído	1725	Forte
	Cetona	1715	Forte
	Ácido Carboxílico	1710	Forte
	Éster	1735	Forte
	Amida	1650	Forte
Si-O-Si	Sílicos	470,800 e 1080	Forte
O-H	Álcool	3600-3300	Forte
Si-OH	Álcool	3750 – 3400	Forte
N-H	Amina	3500	Média
	NH ₃ Insaturada	3352 -3285	Forte
	NH ₃ e ácido fraco de Bronsted	1660	Forte
	NH ₃ e ácido de Lewis	1625	Forte
	NH ₃ e ácido forte de Brønsted	1450	Forte
C	Nitrila	1400-1000	Forte
C-X	Cloreto	800-600	Forte
	Brometo	600-500	Forte
	Iodeto	500	Forte

A descrição das frequências vibracionais de uma molécula na espectroscopia de infravermelho esta relacionada com as ligações químicas destas substâncias, onde estas frequências dependem da geometria molecular, das massas dos átomos e do acoplamento vibrônico. Com isso, cada substância apresentará frequências de vibrações específicas uma das outras correspondente aos níveis de energia de sua respectiva molécula.

A espectroscopia no infravermelho transformada de Fourier (FTIR) é um método mais acelerado e com aparelhagem com custo menor, pois todos os dados das frequências são colhidos simultaneamente, em relação a outras técnicas utilizadas para a análise de estruturas químicas de compostos inorgânicos, elementos simples e grupos funcionais de uma substância orgânica (Tab. 3). O FTIR coleta um espectro idêntico ao da espectroscopia de infravermelho convencional, porém de forma diferente, pois a FTIR utiliza um interferômetro que detecta o sinal medido da amostra sem precisar variar a frequência da luz infravermelha monocromática, como é vista no aparelho convencional (KOCH, 1999).

Desta forma, a partir da faixa de absorção e da intensidade da estrutura é possível detectar cada tipo de amostra mostrada no espectro FTIR. (Fig. 7 e 8)

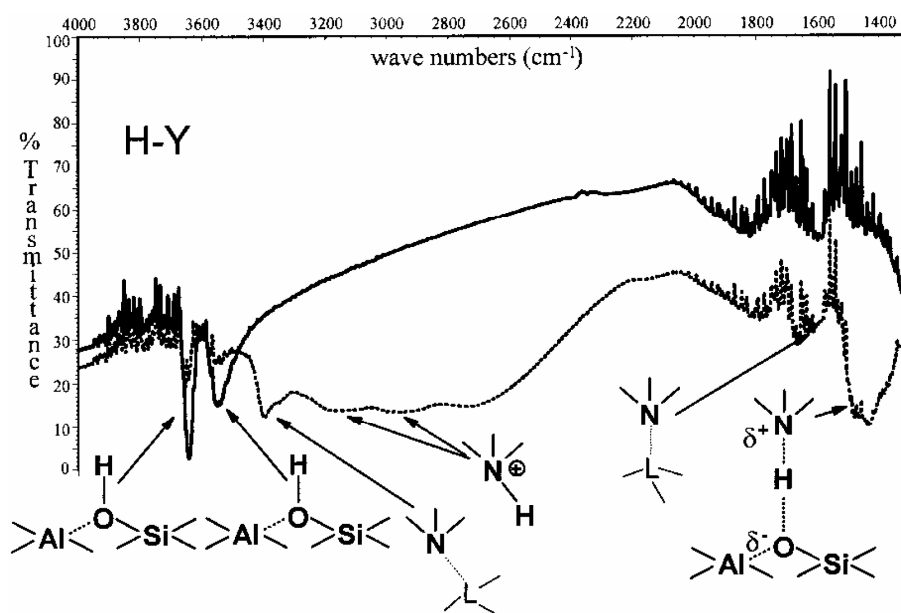


Figura 7 – Espectro FTIR da Zeólita H-Y (KOCH,1999).

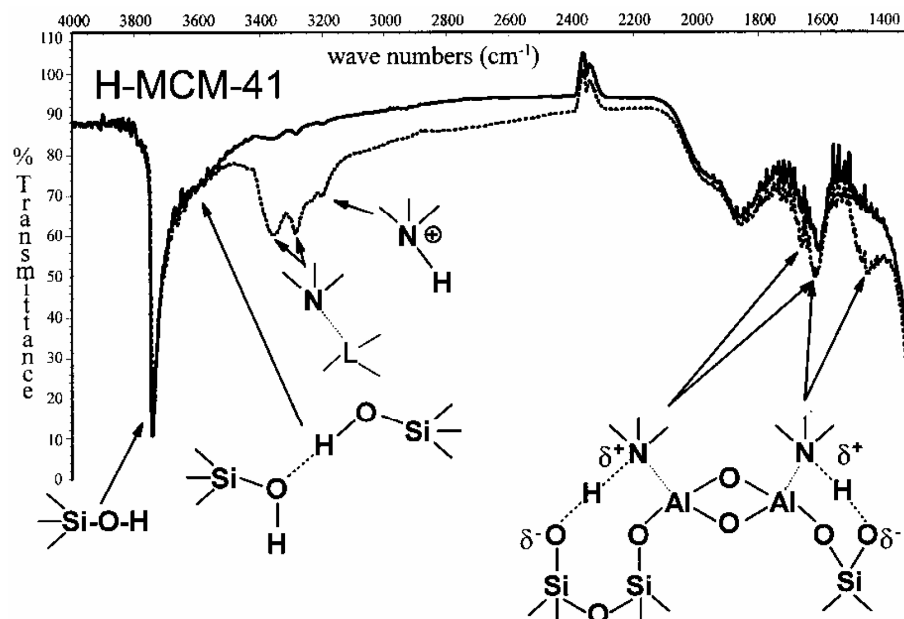


Figura 8 – Espectro FTIR da H-MCM-41 (KOCH, 1999).

3.4.3. Redução à temperatura programada (TPR)

O TPR é uma técnica utilizada para caracterização de óxidos metálicos inseridos em suportes normalmente porosos e para verificação do grau de redução das espécies precursoras da fase ativa de catalisadores metálicos. Além disso, esta técnica avalia a interação entre a partícula metálica e o suporte. Ela se baseia na medição do consumo de hidrogênio durante a redução do óxido metálico, como o caso do óxido de cobalto, contido na amostra do catalisador (SHIELDS; THOMAS; THOMES, 2004). Geralmente se utiliza uma mistura gasosa de hidrogênio como agente redutor em um gás inerte, medindo o consumo de hidrogênio mediante um detector de condutividade elétrica.

A redução dos precursores metálicos do catalisador por meio de um gás redutor ocorre durante o aumento programado da temperatura no sistema. Com isso, através da visualização de picos distintos de consumo de hidrogênio é possível observar cada processo de redução do catalisador. A posição de cada pico reflete a natureza química dos componentes constituídos no catalisador, enquanto sua área está relacionada com a concentração do componente no catalisador. Os fatores que influenciam as curvas do TPR são: velocidade de aquecimento, vazão da mistura redutora, massa da amostra contida no reator e concentração do gás redutor na

mistura (FÁVERO; CANTÃO; JORGE, 2009). A água sendo o principal produto das reações químicas que ocorrem para formação dos óxidos metálicos precisa ser removida do fluxo do gás para que o aparelho detecte um sinal limpo (SHIELDS; THOMAS; THOMES, 2004).

O óxido de cobalto (Co_3O_4) obtido através da calcinação em temperaturas extremamente elevadas do material mesoporoso na presença do nitrato de cobalto é a forma mais estável de obtenção deste metal (cobalto). Assim, por meio do TPR a obtenção do Cobalto é constatada através da redução do Co_3O_4 que ocorre, geralmente, em duas etapas; primeiramente a redução do Co_3O_4 em CoO e depois a redução do CoO em Co .

Todavia quando há uma forte interação entre o metal e o suporte ocorre uma maior dificuldade de redução das espécies precursoras, com isso ocorre um maior consumo de hidrogênio em temperaturas maiores (SILVA; OLIVEIRA; GUARINO, PASSOS, 2008).

Na Fig. 9 se mostra a comparação de TPR de MCM-41 sem e com diversos metais impregnados (JIBRIL; AHMED, 2006). É possível visualizar a diferença de uma estrutura MCM-41 sem a presença do metal de cobalto incorporado na sua estrutura com a Co-MCM-41, a qual tem o metal de cobalto inserido em sua estrutura mesoporosa. Na estrutura MCM-41 mostra essencialmente nenhum sinal de redução. Em relação ao pequeno pico a cerca de 80°C , este pode ser atribuído à presença de resíduos de matéria orgânica na superfície da amostra. Embora a redutibilidade da estrutura for modificada, conforme constatado na estrutura Co-MCM-41, o pico permaneceu na análise do equipamento, mesmo após a incorporação do metal. A estrutura impregnada com cobalto (B) mostrou um pico agudo atribuível à redução completa e única do cobalto. O pico de 676°C corresponde a redução da superfície mesoporosa (Co-MCM-41) em Co^{2+} (JIBRIL; AHMED, 2006).

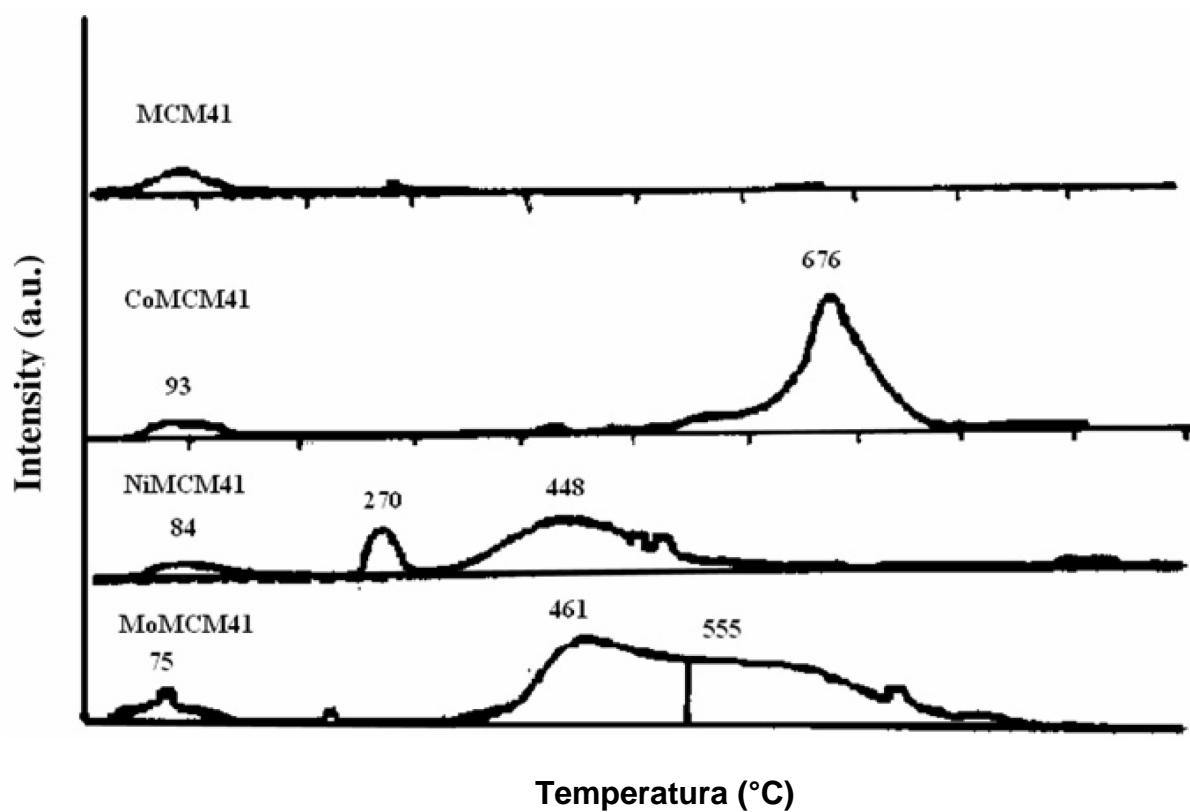


Figura 9 – Indicação dos picos em temperatura máxima das Curvas do TPR de MCM-41(A) e de MCM-41 com diversos metais impregnados (JIBRIL; AHMED, 2006).

4. Metodologia (Materiais e Métodos)

4.1. Síntese dos Borossilicatos mesoporosos.

Os percussores utilizados na síntese das estruturas mesoporosas, consistiram de hidróxido de amônio concentrado (27 %), água destilada, brometo de cetiltrimetilamônio ($C_{16}TMABr$), ácido bórico (H_3BO_3), tetraetil-ortossilicato (TEOS), etanol e acetona. Todavia este último reagente foi utilizado apenas na síntese da primeira e na oitava amostra. Na Tab. 4 temos uma relação dos precursores utilizados.

Tabela 4 – Precursores da síntese das (Boros)silicatos do tipo MCM-41.

Precursores	Símbolo	Peso Molecular ($g.mol^{-1}$)	Densidade ($g.mL^{-1}$)
Tetraetilortossilicato	TEOS	208,33	0,934
Brometo de Hexadeciltrimetil Amônio	CTMAB	364,45	-
Ácido bórico	H_3BO_3	61,83	1,5
Amônia (27%)	NH_4OH	17,04	0,9
Água	H_2O	18,02	0,9982
Etanol	EtOH	46,07	0,789
Acetona	C_3H_6O .	58,08	0,79

Tabela 5 – Proporção molar e massa (g) dos precursores utilizados na preparação da B-MCM-41.

Amostra	TEOS n/(m)	H ₃ BO ₃ n/(m)	CTMAB n/(m)	NH ₄ OH n/(m)	H ₂ O n/(m)	EtOH n/(m)	C ₃ H ₆ O n/(m)
1	1/(6,94)	0,2/(0,41)	0,14/(1,71)	5/(315,55)	150/(230,15)	-	20/(116,16)
2	1/(6,94)	0,2/(0,41)	0,3/(3,64)	0,35/(22,43)	14,45/(22,17)	22,87/(132,89)	-
3	1/(6,94)	0,2/(0,41)	0,3/(3,64)	0,35/(22,43)	14,45/(22,17)	22,87/(132,89)	-
4	1/(6,94)	0,2/(0,41)	0,4/(4,86)	0,39/(24,37)	150/(230,9)	12,89/(74,90)	-
5	1/(6,94)	0,2/(0,41)	0,4/(4,86)	0,39/(24,37)	150/(230,9)	12,89/(74,90)	-
6	1/(6,94)	0,2/(0,41)	0,4/(4,86)	0,39/(24,37)	150/(230,9)	12,89/(74,90)	-
7	1/(13,88)	0,4/(0,82)	0,8/(7,28)	0,78/(44,86)	300/(461,6)	25,78/(265,78)	-
8	1/(13,88)	0,4/(0,82)	0,28/(3,42)	10/(631,10)	300/(460,7)	-	40/(232,32)

Em relação à preparação das amostras, inicialmente, foram definidas as proporções molares dos precursores e subsequentemente calculados todas as quantidades exatas utilizadas para síntese de cada amostra separadamente, como é mostrado na Tab. 5.

No primeiro momento dissolveu-se brometo de cetiltrimetilamônio em água e adicionou o ácido bórico e a amônia. Após a dissolução realizou-se a adição de etanol, sendo que apenas na síntese da primeira e na oitava amostra este reagente foi trocado por acetona; seguida de uma agitação por 20 minutos. Em seguida, adicionou-se tetraetil-ortossilicato sob agitação de duas horas. O processo de agitação realizou-se com um auxílio de um agitador magnético. Terminado o processo anterior, filtrou-se a vácuo o produto da reação e lavou-se com água destilada em abundância.

As amostras obtidas foram secas durante a noite em estufa a noventa graus Celsius (90 °C). Após o processo de secagem, estes materiais foram calcinados em corrente de ar por cinco horas a 550 °C. Por fim realizou-se o resfriamento das amostras em um dessecador com sílica.

4.2. Processo de desboronização

O processo de desboronização foi realizado com as amostras 1, 4, 7 e 8. No primeiro instante foram pesados 0,1 g de cada amostra, onde posteriormente misturou-se estas alíquotas com HCl (0,001 mol/l) em seus respectivos frascos. Em seguida realizou-se o refluxo dessas soluções durante 6 horas. Depois, filtrou-se o produto dessas amostras no processo de filtração á vácuo com água destilada em abundância. Por fim, as amostras obtidas foram postas na estufa a 100 °C durante 24 horas.

4.3. Inoculação de cobalto nos materiais mesoporosos

A técnica de inoculação de metal nos materiais mesoporosos foi realização através do processo pós-síntese, no qual cada amostra desboronizada foi dividida em porções, para em seguida receber um teor definido de cobalto. A fonte de cobalto para inoculação foi nitrato de cobalto (II) hexahidratado da VETEC ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), com 98 % de pureza e $\text{PM} = 296,97 \text{ g.mol}^{-1}$. Na Tab. 6 estão incluídas medidas para preparação dos metalossilicatos mesoporosos.

Tabela 6 – Quantidades utilizadas na inoculação de cobalto.

Amostra	Massa de MCM-41 (amostra)	Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O (g)	Cobalto	
			(g)	(%)
A	0,02370 g (1)	0,00600	0,00121	5,11
B	0,47000 g (4)	0,12598	0,02551	5,43
C	0,47000g (7)	0,12598	0,02551	5,43
D	0,47000g (8)	0,12598	0,02551	5,43

Cada porção de (Co(NO₃)₂.6H₂O) foi totalmente dissolvida com etanol. A evaporação inicial do solvente (etanol) foi feita em agitador ultra-som com aquecimento. Essa técnica foi realizada com intuito de acelerar o processo e auxiliar em uma melhor distribuição do cobalto na amostra (Figura 18 e 19). Em seguida, cada amostra foi seca a noite em estufa a noventa graus Celsius (Figura 20). Posteriormente, as amostras foram submetidas à calcinação em corrente de ar por cinco horas a 550 °C, com o intuito de eliminar todo e qualquer resíduo do ânion nitrato (NO₃⁻) no *composite*. O resfriamento do *composite* catalisador se fez em dessecador com sílica e, a armazenagem das amostras se deu em frascos vedados à umidade.

4.4. Métodos de caracterização

4.4.1. Medidas de difração de raios-x

Os difratogramas, com as devidas condições mostradas na Tab. 7 foram realizados na Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) em um equipamento Shimadzu RX 6000.

Tabela 7 – Condições para obtenção dos difratogramas

	Alvo	Cu
Tubos de raios-x	Voltagem	30.0 (KV)
	Corrente	30.0 (Ma)
	divergência	1.00000 (°)
Fendas	espalhamento	1.00000 (°)
	detecção	0.30000 (mm)
	eixo	Theta- 2Theta
Escaneamento	limites	2.000 – 8.000
	modo	Escapamento contínuo
	velocidade	1.0000 (°/min)
	amostragem	0.0200 (°)
	tempo	1.20 (s)

4.4.2. Espectroscopia no infra-vermelho (IV)

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro Perkin Elmer FT-IR 1600 na Universidade Federal de Pelotas (UFPel) em pastilhas de KBr contendo cerca de 3% de cada uma das oito amostras respectiva. A mistura dessas amostras com KBr foram trituradas e prensadas a fim de formarem uma pastilha pela qual a luz conseguisse passar. Essas pastilhas precisaram ser prensadas a altas pressões a fim de garantir que elas sejam translúcidas para que o aparelho faça a sua leitura. O brometo de potássio não absorverá radiação infravermelha. As únicas linhas espectrais observadas serão do analito. Os espectros foram registrados entre 4000 e 500 cm^{-1} .

4.4.3. Redução à temperatura programada (TPR)

No processo de análise através da técnica de TPR foram utilizado cerca de 0,03 g de cada amostra (1, 4, 7 e 8), respectivamente. Essas amostras, inseridas em um porta-amostra, foram analisadas no equipamento (Modelo CHEMBET - 3000) na Universidade Federal de Pelotas (UFPel). Nessa técnica foi utilizado uma mistura de gás hidrogênio e gás nitrogênio. O H_2 TPR foi realizado com fluxo de uma mistura de 5 % H_2/N_2 a 75 $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, com um intervalo de temperaturas entre 30 a 1000 °C,

com atenuação em 16 e corrente elétrica do detector de condutibilidade térmica (TCD) a 150 mA. Em cada TPR foi aplicada uma taxa de aquecimento de $15\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ e, previamente a cada medida, foi realizado uma etapa de desgaseificação com fluxo dinâmico de $\text{N}_{2(g)}$, num período de 1h. Antes da caracterização por TPR as amostras permaneceram, pelo menos, 12 horas em estufa a 90°C .

5. Resultados

5.1. *Rendimento e aparência das amostras sintetizadas*

A Tab. 8 lista as quantidades de tetraetilortosilicato (TEOS) utilizadas como fonte de sílica e as quantidades das amostras calcinadas com os seus respectivos rendimentos teóricos. O rendimento dos borossilicatos, com exceção das amostras 1 e 2, foram praticamente quantitativos.

Tabela 8 – Quantidade e rendimento dos borossilicatos sintetizados.

Amostra	Quantidade TEOS		Massa SiO ₂ teoria (g)	Massa amostra (g)	Rendimento teórico (%)
	Massa (g)	n (mol)			
1	6,94	$3,331 \cdot 10^{-2}$	2,002	0,73	36
2	6,94	$3,331 \cdot 10^{-2}$	2,002	1,46	73
3	6,94	$3,331 \cdot 10^{-2}$	2,002	1,98	99
4	6,94	$3,331 \cdot 10^{-2}$	2,002	1,98	99
5	6,94	$3,331 \cdot 10^{-2}$	2,002	1,96	98
6	6,94	$3,331 \cdot 10^{-2}$	2,002	1,96	98
7	13,88	$6,663 \cdot 10^{-2}$	4,004	3,92	98
8	13,88	$6,663 \cdot 10^{-2}$	4,004	3,92	98

A Fig. 10 mostra, utilizando como exemplo a amostra 7, a aparência típica das amostras desboronadas depois da inoculação do cobalto (Fig. 10a) e após o processo de calcinação a 550 °C (Fig. 10b). A coloração rosa observada na Fig. 10a

indica a presença de cobalto(II) em coordenação octaédrica, sendo este provavelmente uma estrutura de ânions de complexos $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (HOLLEMAN-WIBERG, 2007, p. 1691). A coloração da amostra calcinada (Fig. 10b) indica a formação de tetraóxido de tricobalto (Co_3O_4) com coloração preta, que se forma na presença de oxigênio durante o processo de calcinação do nitrato de cobalto(II), a 400 – 500 °C. (HOLLEMAN-WIBERG, 2007, p. 1686)

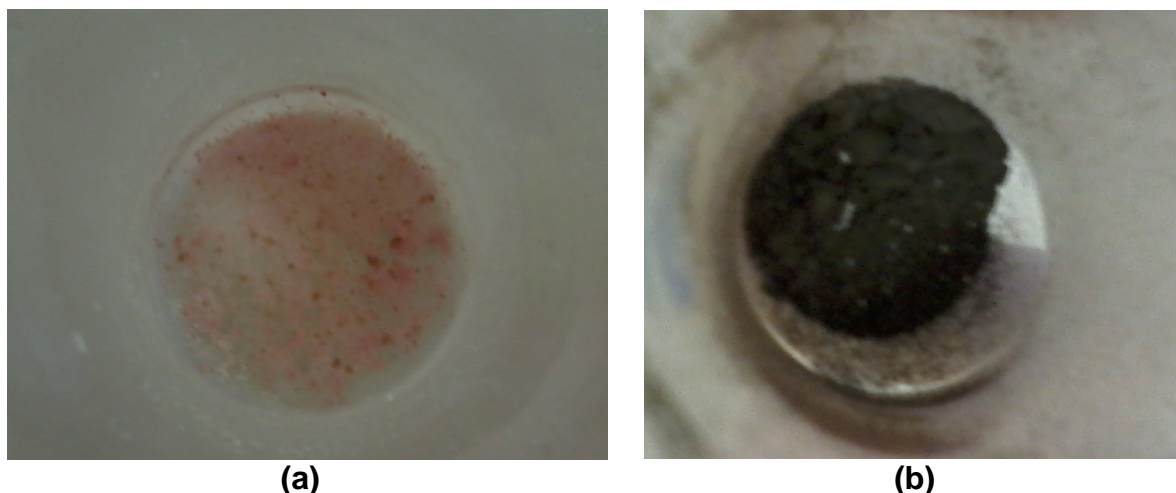


Figura 10 – Amostra 7 seca depois da inoculação com nitrato de cobalto (a) e do processo de calcinação (b).

5.2. Difração de raios-X (DRX)

Os difratogramas dos borossilicatos sintetizados obtidos utilizando radiação de Cu-K α , são mostrados na Fig. 11 – Fig. 16.

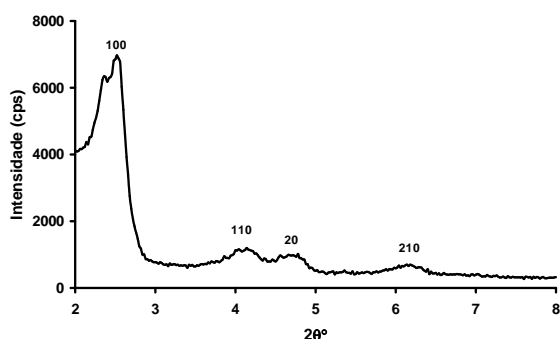


Figura 11 – Difratograma da Amostra 1.

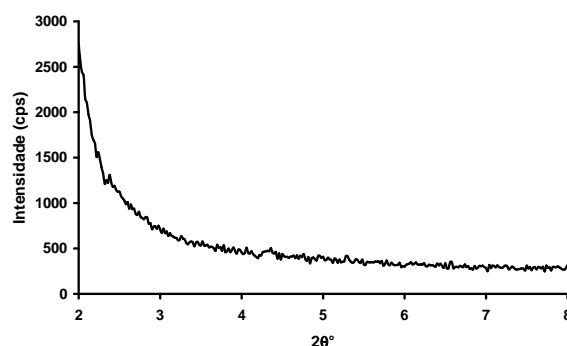


Figura 12 – Difratograma da Amostra 2.

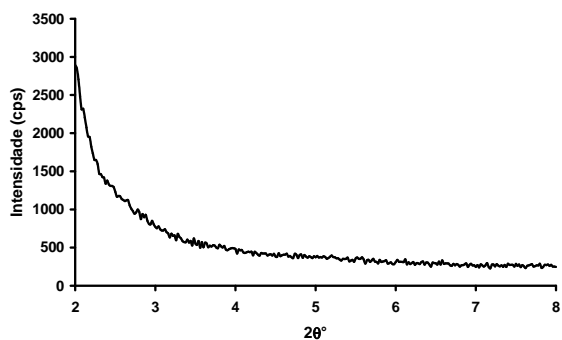


Figura 13 – Difratograma da Amostra 3.

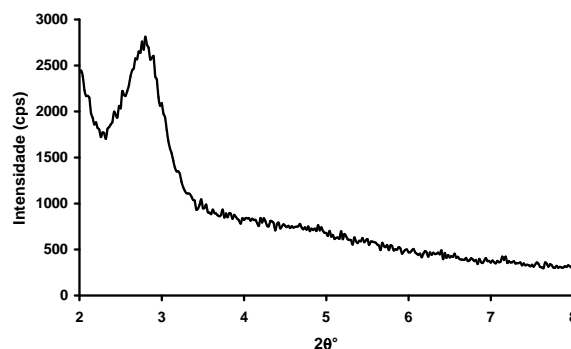


Figura 14 – Difratograma da Amostra 4.

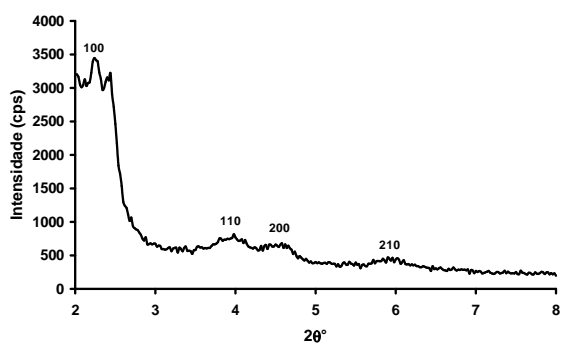


Figura 15 – Difratograma da Amostra 5.

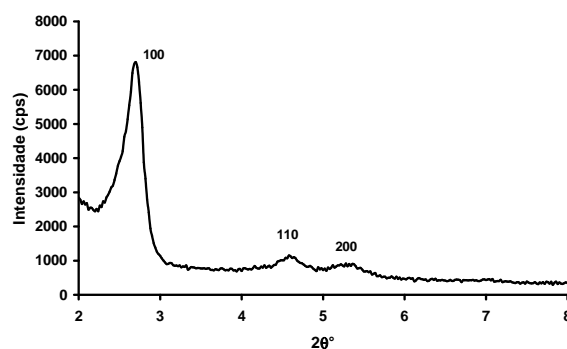


Figura 16 – Difratograma da Amostra 6.

Nos difratogramas das amostras 2 e 3 é possível visualizar apenas a presença de materiais amorfos. Todavia, como pode ser observado nas amostras 1, 4, 5 e 6, conseguiu-se constatar a formação de materiais com mesoporos uniformes.

Na amostra 4 somente um pico foi observado no difratograma (Fig. – 14). Com isso, foi possível interpretar a indicação de materiais contendo mesoporos desordenados ao longo alcance (CHEN et al., 1995), mas com diâmetro uniforme, conforme exemplificado na Fig. 17. Assumindo que parte dos mesoporos mostra um arranjo pseudo-hexagonal o parâmetro a da cela pode ser estimado com a Eq. 3.

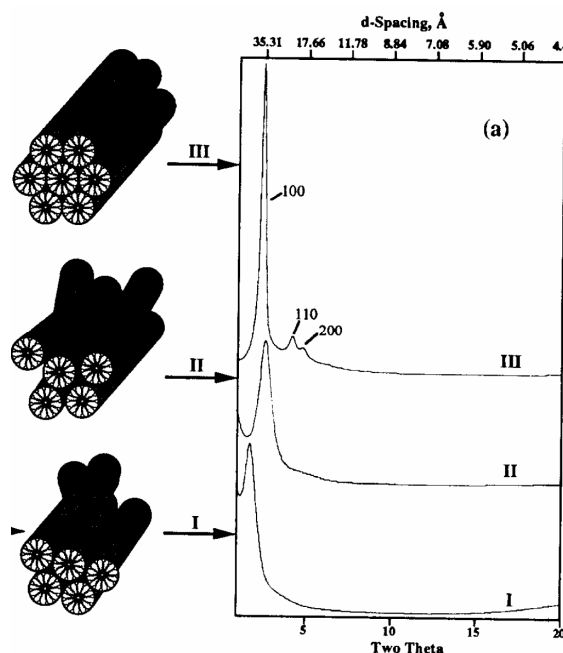


Figura 17 – Possíveis arranjos ordenados e desordenados de mesoporos uniformes (adaptada de CHEN et al., 1995).

Equação 3 – Calculo de parâmetro da cela pseudo-hexagonal para mesoporos desordenados.

$$a = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}}$$

Nas amostras 1, 5 e 6 foram observados até 4 picos, que são característicos do grupo espacial primitivo hexagonal (P6mm). O parâmetro a da cela hexagonal foi obtido a partir inclinação (m) da reta, de acordo com os gráficos das Fig. 18 – 20 que mostram para estas amostras os valores $1/d_{hkl}^2$ em função de $(h^2 + hk + k^2)$. Neste caso a foi calculado pela Eq. 4. A Fig. 17 foi utilizada como parâmetro para diferenciar as estruturas de arranjos ordenados das estruturas com arranjos desordenados. Todos os parâmetros cristalográficos determinados das amostras estão resumidos na Tab. 9.

Equação 4 – Calculo do parâmetro da cela hexagonal de mesoporos ordenados.

$$a = \frac{2}{\sqrt{3m}}$$

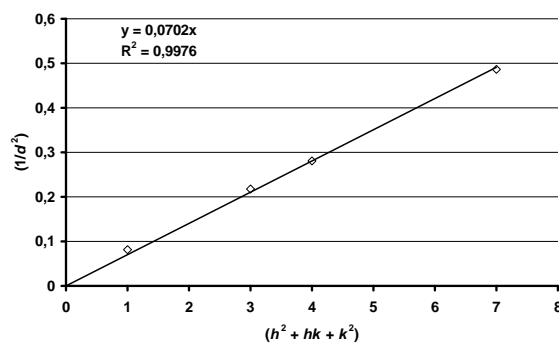


Figura 18 – Indexação da Amostra 1
 $[(1/d^2) \text{ vs. } (h^2 + hk + k^2)]$.

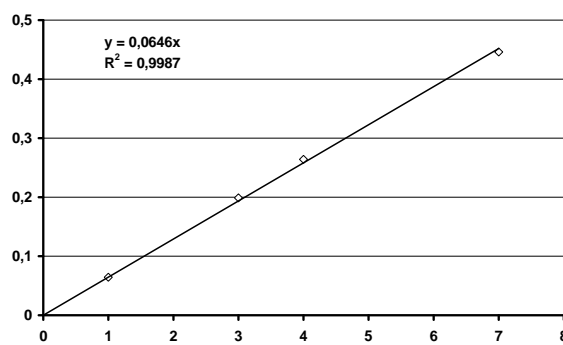


Figura 19 – Indexação da Amostra 5
 $[(1/d^2) \text{ vs. } (h^2 + hk + k^2)]$.

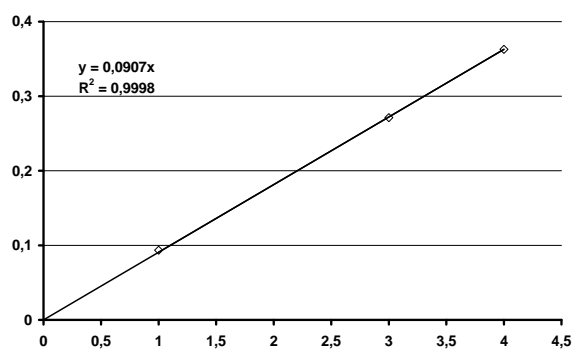


Figura 20 – Indexação da Amostra 6
 $[(1/d^2) \text{ vs. } (h^2 + hk + k^2)]$.

Tabela 9 – Dados cristalográficos dos borossilicatos sintetizados.

Amostra	θ (°)	d (nm)	hkl	m^*	a (nm)	R^2
1	1,26	3,50	100	0,0702	4,36	0,9976
	2,06	2,14	110			
	2,34	1,89	200			
	3,08	1,43	210			
2	Material amorfo					
3	Material amorfo					
4	1,40	3,15	100	-	3,64 [†]	-
5	1,12	3,94	100	0,0646	4,54	0,9987
	1,97	2,24	110			
	2,27	1,95	200			
	2,95	1,50	210			
6	1,35	3,27	100	0,0907	3,83	0,9998
	2,30	1,92	110			
	2,66	1,66	200			

*inclinação observado nas Fig. 18 – 20; [†]calculado com Eq. 4.

5.3. Espectroscopia no infravermelho (IV)

A Fig. 21 mostra o espectro no IV do borossilicato mesoporoso da amostra 1 calcinada. A banda larga observada entre 3750 e 3050 cm^{-1} é atribuída a absorção relativa aos grupos OH do tipo Si-OH na superfície do silicato ou de grupos OH acoplados a cátions extra-estruturais (KARGE, 2001). As bandas estreitas em torno

de 2990 e 2850 cm^{-1} podem ser atribuídas pelas vibrações de valência de grupos $-\text{CH}_2$ e $-\text{CH}_3$ (HESSE et al., 1979) e a banda em torno de 1470 cm^{-1} é atribuída pelas vibrações de deformação desses grupos (HESSE et al., 1979). A banda em 1640 cm^{-1} é uma indicação para água adsorvida (HESSE et al., 1979). As bandas em torno de 1220 e 1050 cm^{-1} são ocasionadas por vibrações de esticamento assimétrico nos tetraedros de $[\text{SiO}_4]$ e as bandas na faixa de 1150 – 1050 cm^{-1} são causadas pelas vibrações de esticamento assimétrico entre os tetraedros $[\text{SiO}_4]$ (KARGE, 2001). As bandas observadas nas faixas entre 720 – 650 cm^{-1} e 820 – 750 cm^{-1} são atribuídas, respectivamente, pelas vibrações de esticamento simétrico nos e entre os tetraedros $[\text{SiO}_4]$ (KARGE, 2001). As bandas nas faixas de 500 – 420 cm^{-1} e 650 – 500 cm^{-1} podem ser, respectivamente, atribuídas ao dobramento de ligações Si-O e vibrações de anéis duplos (KARGE, 2001).

A banda em torno de 960 – 970 cm^{-1} é atribuída pelas vibrações de esticamento de grupos Si-O e Si-OH superficiais em coordenação assimétrica nos mesoporos da MCM-41 (CAMBLOR et al., 1993; CHEN et al., 1997; GU et al., 1999).

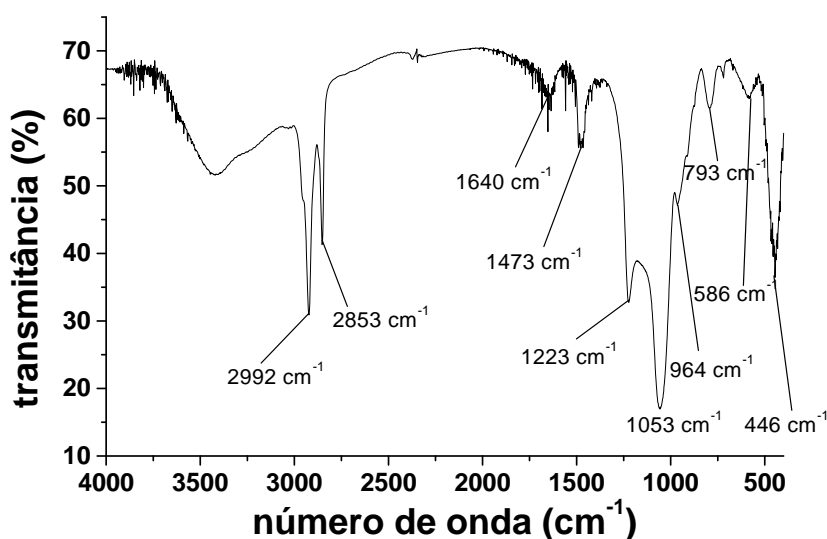


Figura 21 – Espectro no IV da amostra 1.

Em comparação com o espectro de sílica amorfa (Fig. 22) é possível observar nos espectros do IV dos borosilicatos mesoporosos uma maior intensidade da banda em torno de 1220 cm^{-1} . No espectro da amostra 4, cujo difratograma (Fig. 14) indica um arranjo desordenado dos mesoporos, esta banda no IV (Fig. 25) mostra uma

baixa intensidade. Assim, supõe-se que esta constatação esteja relacionada com a banda em 960 cm^{-1} característica de um arranjo mesoporo. Esta observação é reforçada pelos resultados descritos por Jervis et al. (2004), que atribuíram a diminuição da banda observada em 1240 cm^{-1} ao colapso parcial da estrutura mesoporosa. Chen et al. (1993) também observaram que a banda em 1230 cm^{-1} se manifesta menos em sílica amorfa do que em sílica mesoporosa do tipo MCM-41.

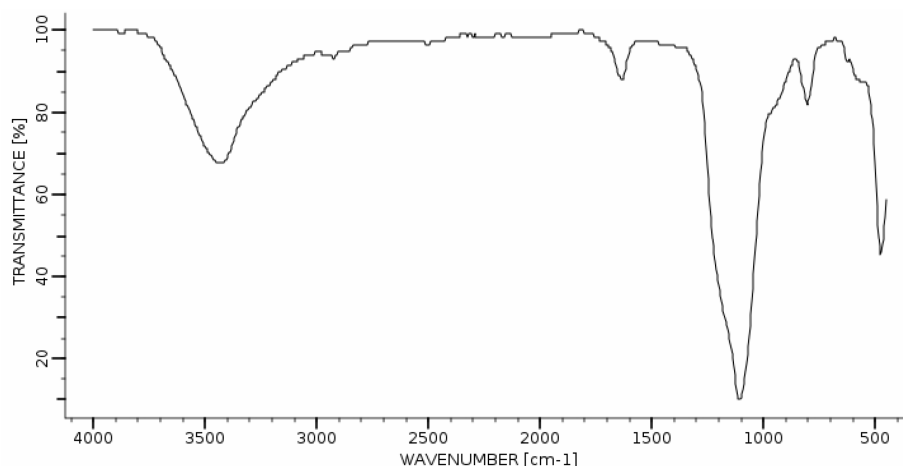


Figura 22 – Espectro no IV de sílica (Spectrum ID BR184382).

Os espectros no IV das demais amostras calcinadas são mostrados nas Fig. 23 – Fig. 29. Nas amostras 2 e 3 não foi possível constatar a formação da MCM-41, pois não foi observado a presença da banda em torno de 960 cm^{-1} , que indica a formação dessa estrutura mesoporosa (CHEN et al., 1997; GU et al., 1999). Assim sendo, os resultados obtidos através do IV confirmam os resultados da DRX (Fig. 11 e Fig. 12). Nestas amostras são observadas bandas adicionais em 1440 e 800 cm^{-1} , que podem indicar a formação de óxido de boro, cujo espectro no IV mostra bandas fortes em 1450 e 750 cm^{-1} (Fig. 30). Nas amostras 4, 6 e 7 são notados uma banda em $1390 - 1400\text{ cm}^{-1}$, que pode ser uma indicação para presença de boro tri-coordenado em sítios extra-estruturais (ZHANG et al., 2011; ADJIR et al, 2009; DE RUITER, 1993).

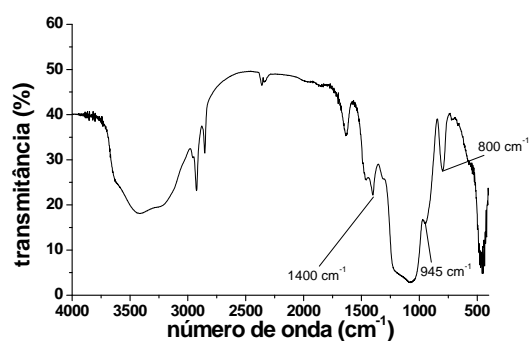


Figura 23 – Espectro no IV da amostra 2.

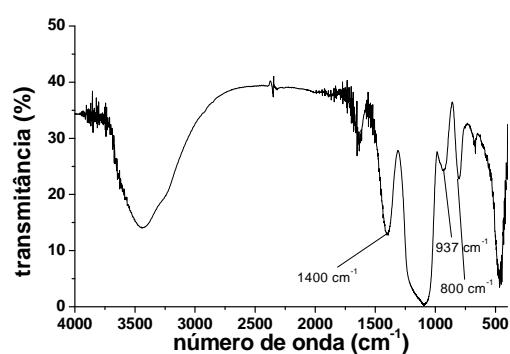


Figura 24 – Espectro no IV da amostra 3.

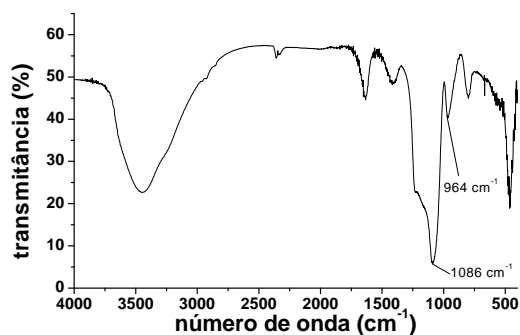


Figura 25 – Espectro no IV da amostra 4.

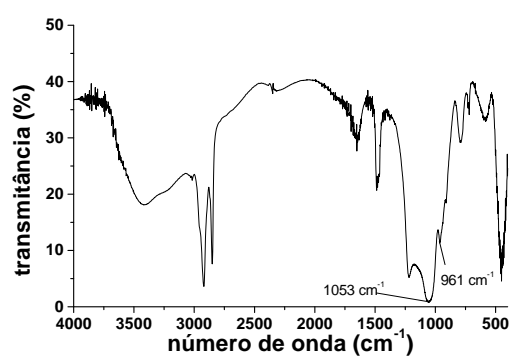


Figura 26 – Espectro no IV da amostra 5.

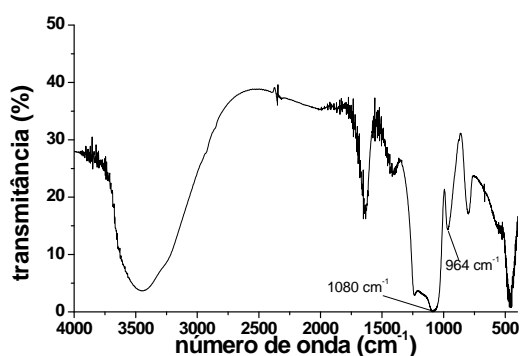


Figura 27 – Espectro no IV da amostra 6.

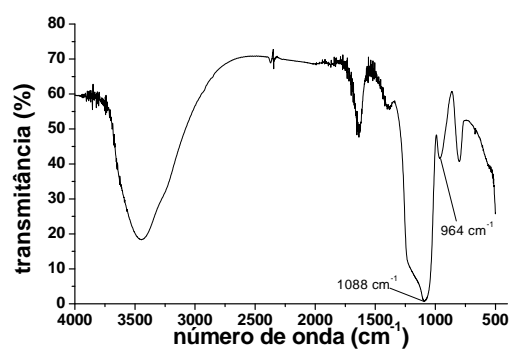


Figura 28 – Espectro no IV da amostra 7.

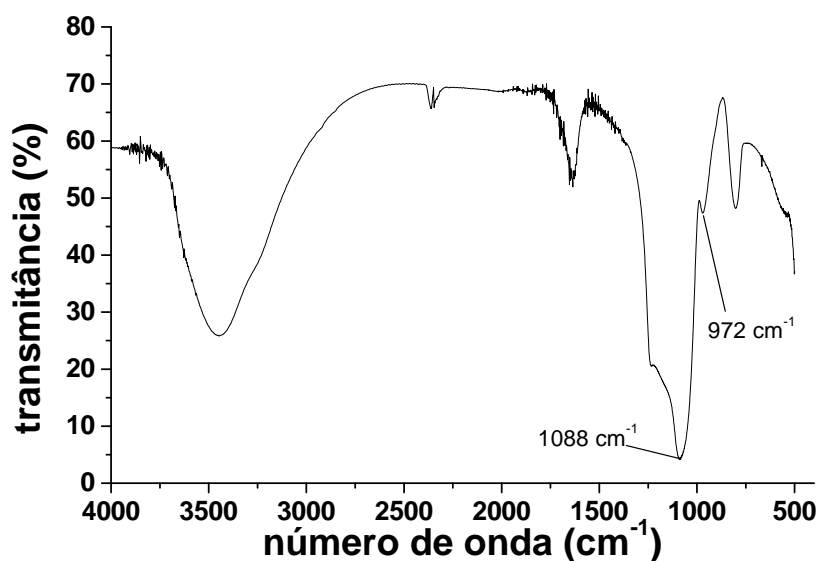


Figura 29 – Espectro no IV da amostra 8.

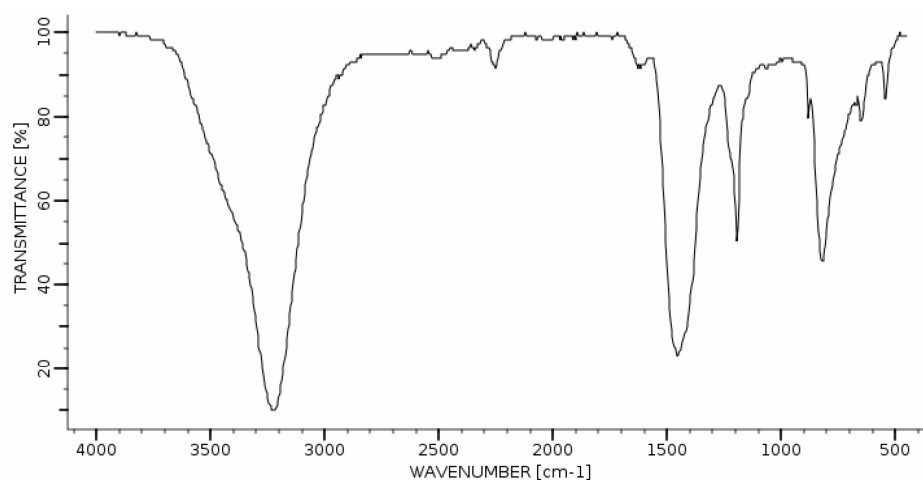


Figura 30 – Espectro no IV de B₂O₃ (Spectrum ID BR091488).

Nas Fig. 31 – 34 são mostrados os espectros no IV das amostras 1, 4, 7 e 8 desboronizadas. No espectro da amostra 1 (Fig. 31) observa-se, indicado pelas bandas em torno de 2920, 2850 e 1475 cm⁻¹, que sua estrutura mesoporosa ainda contém resíduos do surfactante. A presença da banda atribuída às vibrações de esticamento de grupos Si-O e de grupos Si-OH superficiais em coordenação assimétrica nos mesoporos da MCM-41 (CHEN et al., 1997; GU et al., 1999) mostra que a estrutura da MCM-41 é conservada depois da desboronização. A ausência de bandas em torno de 1400 cm⁻¹ neste espectro mostra que a desboronização não

levou a precipitação de B_2O_3 no material mesoporoso e que nas amostras 4 e 7 as espécies extraestruturais de boro tri-coordenado foram removidas.

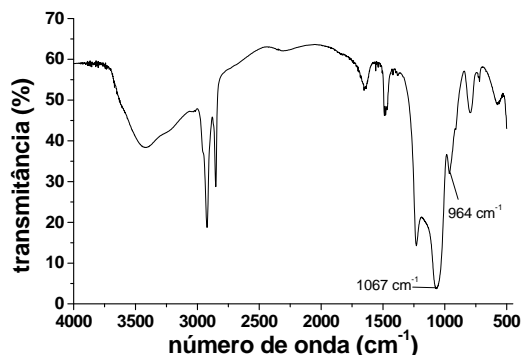


Figura 31 – Espectro no IV da amostra 1 desboronizada.

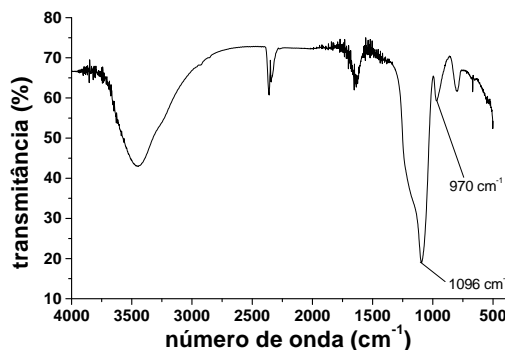


Figura 32 – Espectro no IV da amostra 4 desboronizada.

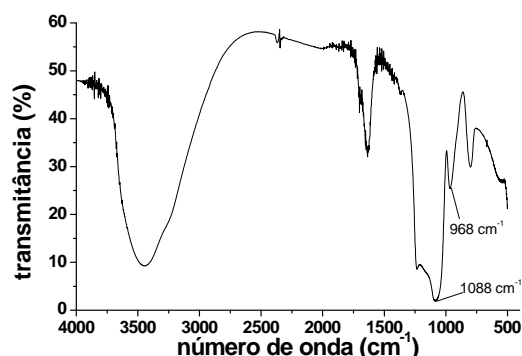


Figura 33 – Espectro no IV da amostra 7 desboronizada.

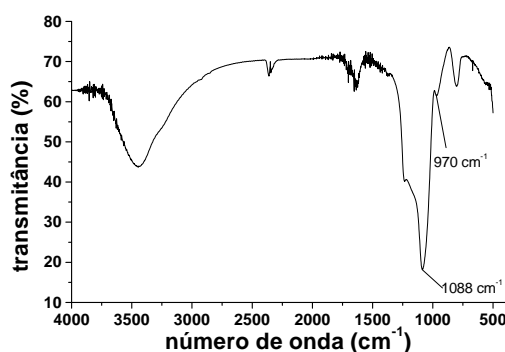


Figura 34 – Espectro no IV da amostra 8 desboronizada.

Considerando que a banda em torno de 1088 cm^{-1} é atribuída a estrutura da sílica e a banda em torno de 1640 cm^{-1} a presença de água adsorvida na superfície, a razão entre as duas bandas pode servir como indicação da quantidade de água adsorvida e assim verificar o grau de hidrofiliicidade no suporte mesoporoso. Na Tab. 10 para as amostras 1, 4, 7 e 8 calcinadas, desboronizadas e inoculadas com cobalto é possível constatar a razão da intensidade das bandas $1088\text{ cm}^{-1}/1640\text{ cm}^{-1}$. Nesse caso, observa-se que esta razão aumenta como exceção da amostra 1 depois da desboronização, indicando um aumento da

hidrofilicidade após o processo de desboronização devido a formação de “ninhos silanois”.

Tabela 10 – Transmitância das bandas no IV em 1640 e 1088 cm⁻¹.

Amostra	Transmitância (%)		1088/1640
	1640 cm ⁻¹	1088 cm ⁻¹	
1	63,8	16,9	0,26
1 desboronizada	53,6	3,9	0,07
A	34,5	2,8	0,08
4	45,5	5,9	0,13
4 desboronizada	63,6	19,4	0,31
B	64,6	4,4	0,07
7	47,7	0,83	0,02
7 desboronizada	34,3	1,9	0,06
C	48,2	4,5	0,09
8	53,5	4,2	0,08
8 desboronizada	63,5	18,3	0,29
D	50,8	1,05	0,02

Nas Fig. 35 – 38 são apresentados os espectros no IV das amostras A – D em quais se inoculou o cobalto. Em todos estes espectros se observa a banda em torno de 960 – 970 cm⁻¹ atribuída à estrutura da MCM-41, indicando que a estrutura mesoporosa foi preservada durante a inoculação do Cobalto. Todos os espectros também mostram bandas em torno de 665 e 570 cm⁻¹, típico para tetraóxido de

tricobalto (Co_3O_4) conforme pode ser visto na Fig. 39a. As bandas entre $1500 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ também poderiam ser observadas para óxido de cobalto(II) (CoO) e óxido de cobalto(III) (Co_2O_3) conforme mostra Fig. 39b e c, respectivamente. Entretanto as bandas das amostras analisadas (A – D) estão ausentes nos espectros mostrados nas Fig. 35 – 38.

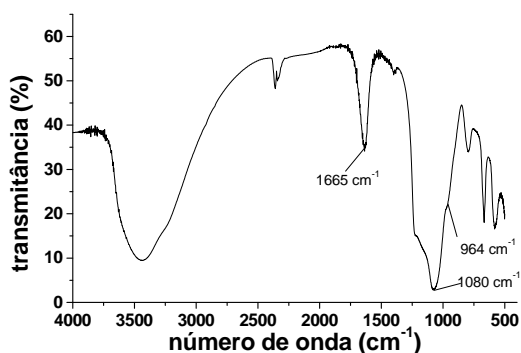


Figura 35 – Espectro no IV do cobaltossilicato A.

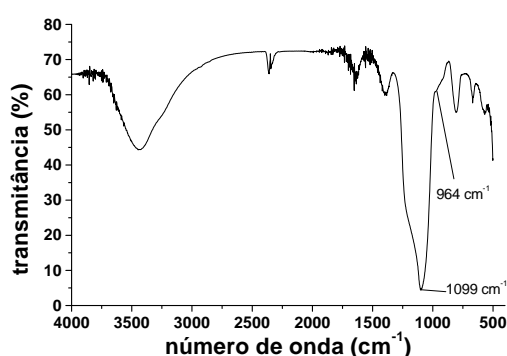


Figura 36 – Espectro no IV do cobaltossilicato B.

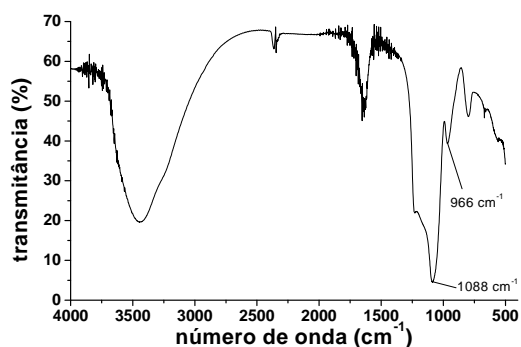


Figura 37 – Espectro no IV do cobaltossilicato C.

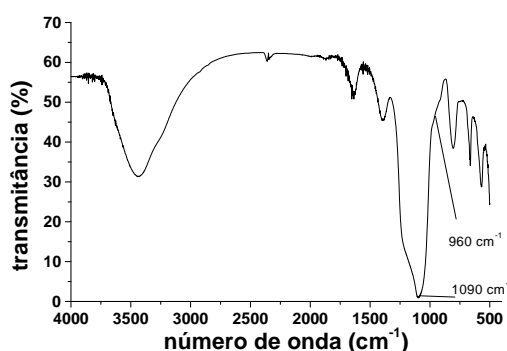


Figura 38 – Espectro no IV do cobaltossilicato D.

A comparação entre a banda em 1088 cm^{-1} , atribuída à estrutura sílica, e a banda em 1640 cm^{-1} , atribuída à água adsorvida na superfície, conforme anexada na Tab. 10 revelam para as amostras A e C um leve aumento da hidrofiliicidade depois da inoculação do cobalto. No entanto, observa-se que as amostras B e D adsorvem muito menos água que seus precursores.

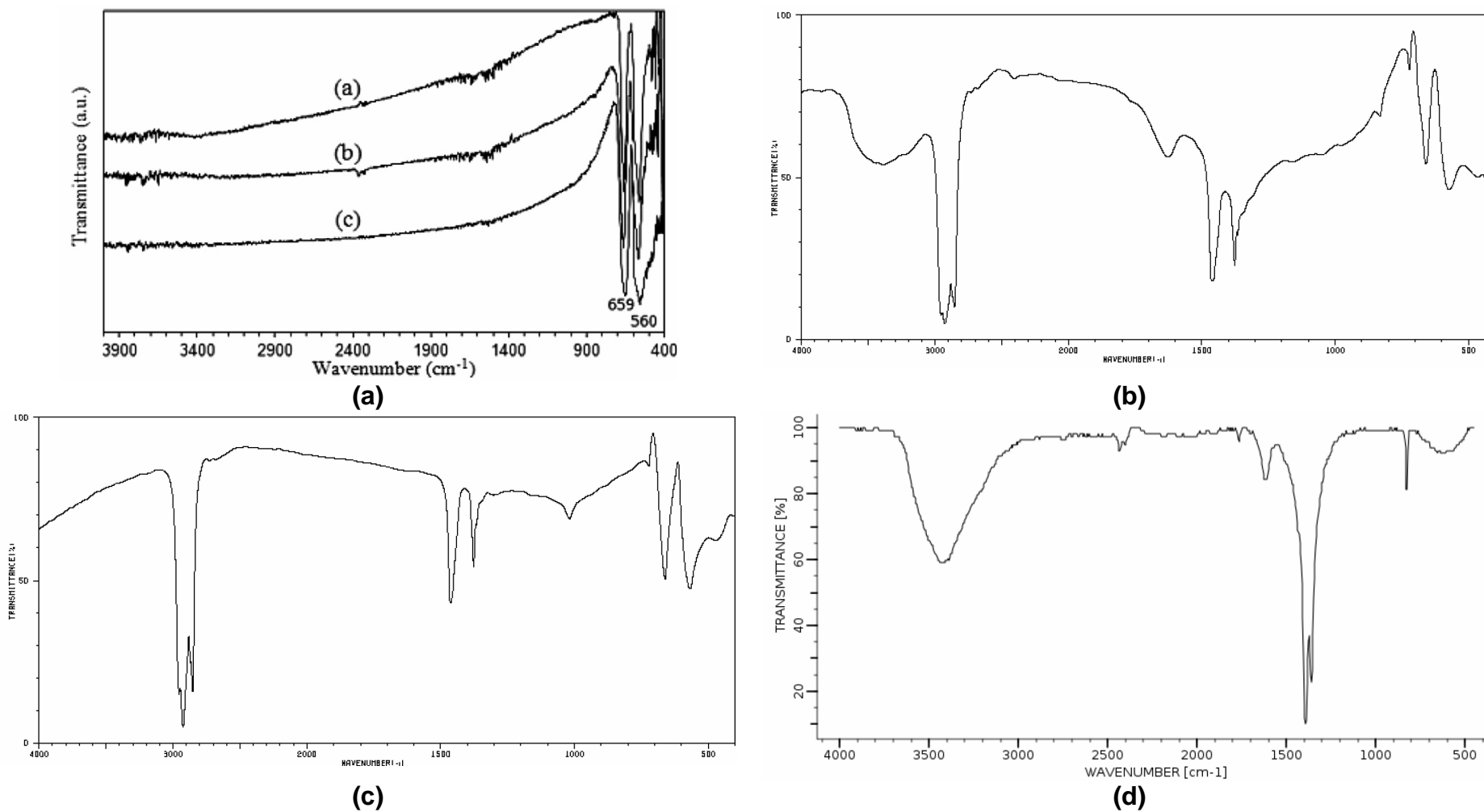


Figura 39 – Espectros no IV de (a) Co₃O₄ (NASSAR e AHMED, 2011) e; (b) CoO (Spectrum ID NIDA73423); (c) Co₂O₃ (Spectrum ID NIDA71119) (d) Co(NO₃)₂·6 H₂O (Spectrum ID BR091476).

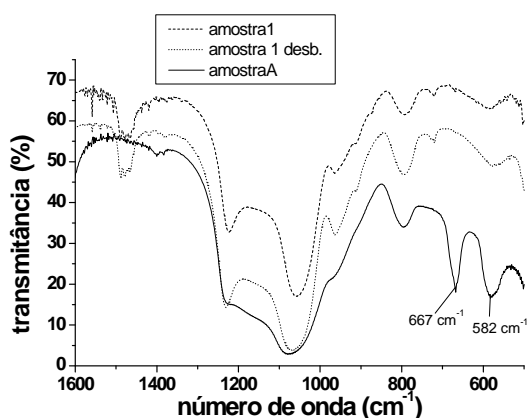


Figura 40 – Comparação dos espectros no IV da amostra 1 calcinada e desbororonizada com da amostra A com Co inoculado.

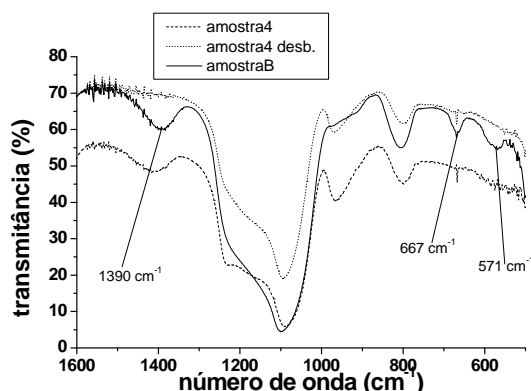


Figura 41 – Comparação dos espectros no IV da amostra 4 calcinada e desbororonizada com a amostra B com Co inoculado.

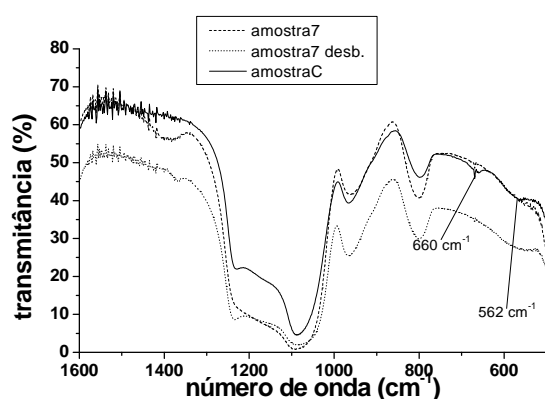


Figura 42 – Comparação dos espectros no IV da amostra 7 calcinada e e desbororonizada com a amostra C com Co inoculado.

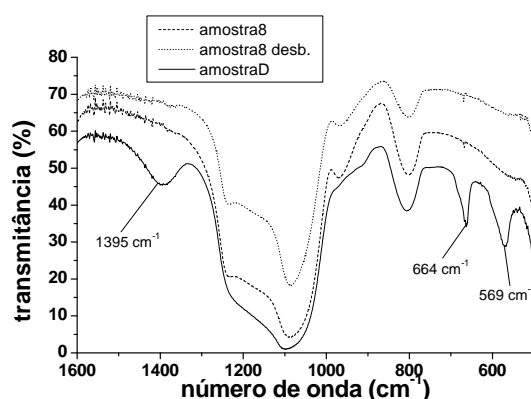


Figura 43 – Comparação dos espectros no IV da amostra 8 calcinada e desbororonizada com a amostra D com Co inoculado.

As espécies de óxido de cobalto formadas pela inoculação (Fig. 40 – 43) foram mais bem identificadas através dos espectros IV das amostras A – D em comparação com seus respectivos precursores na faixa de 1600 – 500 cm^{-1} . Estas Figuras demonstram claramente a presença de bandas em torno de 660 e 570 cm^{-1} ,

indicando assim a formação de Co_3O_4 , e a ausência de bandas entre $1500 - 1300 \text{ cm}^{-1}$, indicando a ausência de CoO ou Co_2O_3 . Nas amostras B e D observa-se mais uma banda em torno de 1390 cm^{-1} , que indica a presença de nitrato de cobalto(II) hexahidratado, cujo espectro no IV (Fig. 39d) possui um duplete forte em 1400 e 1300 cm^{-1} . Com isso é possível constatar, de acordo com a observação de Yuvaraj et al. (2003), que os nitratos, depositados em peneirais moleculares microporosas, não foram completamente decompostos durante a calcinação em temperaturas em torno de 450°C por 6 h.

5.4. Redução a Temperatura Programada (TPR)

Os diagramas da TPR das amostras A – D são mostradas nas Fig. 44 – 47.

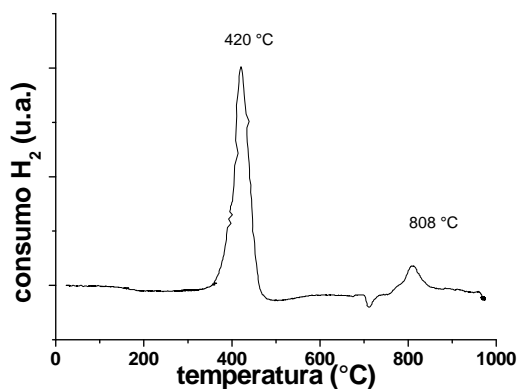


Figura 44 – TPR da amostra A.

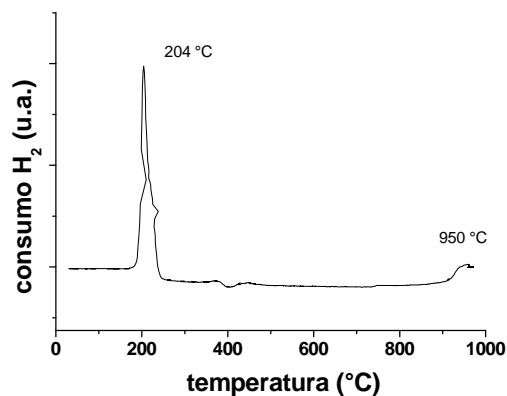


Figura 45 – TPR da amostra B.

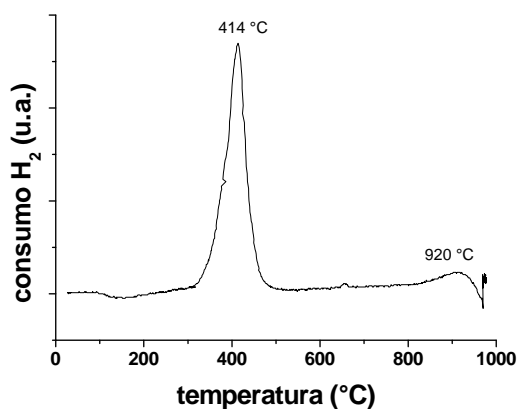


Figura 46 – TPR da amostra C.

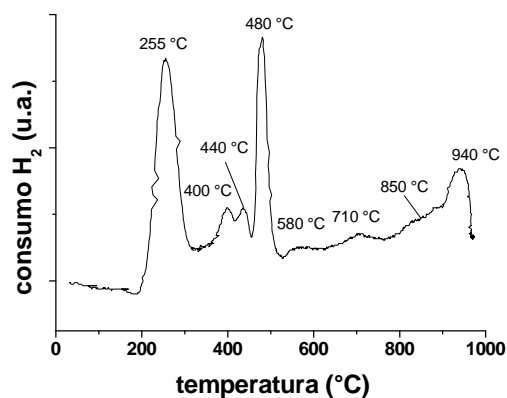


Figura 47 – TPR da amostra D.

Na amostra A (Fig. 44) observa-se dois picos em torno de 420 °C e 808 °C. De acordo com estudos relacionados com o TPR, Van't Blik e Prins (1986) analisaram o TPR de CoO e Co₃O₄ mássico e observaram, que a redução de Co₃O₄ a CoO se inicia em temperaturas acima de 300 °C com temperaturas máximas em 412 para redução de Co₃O₄ a CoO e 430 °C para redução de CoO a Co. Nas partículas pequenas de óxido de cobalto que interagem com o suporte de sílica é observado um aumento da temperatura de redução (BOUBEKR et al., 2011; LI et al., 2006; KHODAKOV et al. 1996). Assim os picos observados na Fig. 44 podem ser atribuídos à redução de partículas de Co₃O₄, provavelmente distribuídos nos poros da MCM-41, e a redução de cátions de cobalto coordenados aos grupos Si-O⁻ ou Si-OH na superfície da MCM-41.

No termograma da amostra B, mostrado na Fig. 45, observa-se 2 picos em 204 e 950 °C. O último pode ser atribuído à redução de cátions de cobalto coordenados aos grupos Si-O⁻ ou Si-OH presente na superfície dos mesoporos (BOUBEKR et al., 2011; LI et al., 2006; KHODAKOV et al. 1996). Em regime experimental o pico em 204 °C pode ser atribuído a redução de nitrato de cobalto depositado fora da estrutura mesoporosa, uma vez que Erhardt et al. (2005) observaram para Co(NO₃)₂ uma quantidade mássica em temperatura atmosfera de 10 % de H₂ em N₂ com uma redução para Co metálico na faixa de 200 – 300 °C. As espécies de óxido de cobalto depositado fora da sílica também poderiam contribuir para este pico, uma vez que para tais espécies Cruz et al. (1998) observaram uma redução em torno de 290 °C, confirmando assim os resultados de Boot et al. (1996) que reportam a redução de Co₃O₄, em misturas físicas com diversos suportes como ZrO₂ ou Al₂O₃, em torno de 250 – 290 °C.

Nas amostra A e C o termograma (Fig. 44 e Fig. 46) mostra dois picos em torno de 410 – 420 °C e em torno de 800 – 920 °C. Estes picos devam ser atribuídos à redução de Co₃O₄ precipitado nas estruturas mesoporas e a redução de cátions de cobalto coordenados aos grupos Si-O⁻ ou Si-OH na superfície interna da MCM-41 (BOUBEKR et al., 2011; LI et al., 2006; KHODAKOV et al. 1996) , respectivamente.

O termograma da amostra D (Fig. 47) revela vários picos abaixo de 500 °C. O pico em 255 °C pode ser atribuído a óxido de cobalto fora da estrutura mesoporosa (CRUZ et al., 1998; BOOT et al. 1996) ou a redução de nitrato de cobalto(II) fora da estrutura mesoporosa (ERHARDT et al., 1995). Os picos em 400 e 440 °C atribuídos

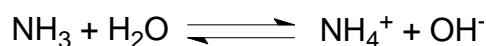
a redução de $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$ (VAN'T BLIK e PRINS 1986; BOUBEKR et al., 2011; LI et al., 2006; KHODAKOV et al. 1996) e o pico em 480 °C a redução de $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^0$ (BOUBEKR et al., 2011; LI et al., 2006; KHODAKOV et al. 1996). O sinal muito largo iniciando em 500 °C e com várias máximas em 580, 710, 850 e 940 °C, indica a presença de varias espécies de cobalto coordenadas aos grupos Si-O^- e/ou Si-OH na superfície dos mesoporos (BOUBEKR et al., 2011; LI et al., 2006; KHODAKOV et al. 1996).

6. Discussão

Os difratogramas de DRX e espectros no IV mostram a formação de borossilicatos mesoporosos análogos a MCM-41. Este fato é possível confirmar através da variação no gel de síntese a partir da relação molar B_2O_3/SiO_2 entre 0,1 – 0,2, a relação molar CTMAB/ SiO_2 entre 0,14 – 0,8 e a relação molar NH_4OH/SiO_2 entre 0,39 – 10. Somente nas amostras 2 e 3 a formação da estrutura mesoporosa não foi observado.

Nessas amostras foi utilizado como solvente uma solução aquosa de etanol com uma relação molar $H_2O/CH_3CH_2OH = 0,63$. Nesse caso, o ácido bórico utilizado como fonte de boro nessas estruturas mesoporosas é pouco solúvel em etanol (HAYNES, 2010) com isso ocorre uma precipitação desse ácido devido ao alto teor do álcool no solvente. Os pesquisadores Matsumoto et al. (1998), através de análise e estudos, observaram que a adição de etanol a soluções de ácido bórico resultou na precipitação de bórax ($Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O$). Entretanto, como o sódio é ausente no gel utilizado na síntese dos borossilicatos mesoporosos a carga negativa dos boratos precipitados deve ser compensada por cátions de amônio. A precipitação de borato de amônio desloca o equilíbrio entre a amônia e o amônio (Esquema 1) para o lado direito aumentando o valor pH do gel de síntese.

Esquema 1



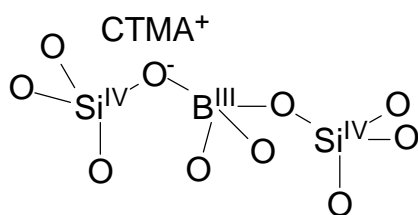
Um aumento do pH para valores acima de $pH = 2$ aumenta proporcionalmente a taxa de condensação da sílica (ILER, 1979, *apud* COUTINHO 2010). Uma maior condensação por sua vez resulta numa diminuição da razão sílica : surfactante, favorecendo segundo Huo et al. (1996) a transformação da fase hexagonal para fase lamelar. Por outro lado um aumento da concentração de etanol na solução mesoporosa diminui a hidrofobicidade dos ânions de sílica e um aumento resultante na competitividade dos cátions de amônio como contra-íons, levando assim também

a uma maior razão sílica : surfactante (TAN e RANKIN, 2004) e ao mesmo tempo uma diminuição do número de micelas formadas. Desta forma, ambos os efeitos comentados favorecem a formação da fase lamelar (MCM-50). Esta fase lamelar é formada depois da eliminação do surfactante em colapso. Assim, este fato explica a ausência da estrutura mesoporosa observada nas amostras calcinadas 2 e 3.

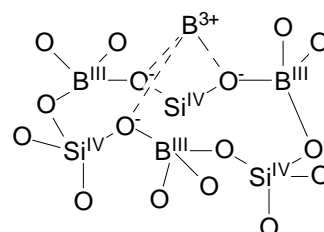
Nos casos onde foram obtidas as estruturas mesoporosas desejadas verificou-se, que na ausência de acetona (amostras 4, 6 e 7) são observados espécies de boro extra-estruturais, enquanto nas amostras sintetizadas utilizando acetona como co-solvente o boro é incorporado na estrutura mesoporosa. O espectro no IV da amostra 5 também não mostra bandas indicando a presença de boro extra-estrutural, todavia visualizar a presença de cátions de CTMA⁺ indicado pelas bandas em 2990, 2850 e 1470 cm⁻¹. Com isso, sugere-se que estes cátions sirvam como contra-íons para o balanceamento das cargas negativas resultantes da incorporação de boro na estrutura da sílica.

A incorporação de boro na estrutura da MCM-41 é favorecida pela adição de acetona é confirmado pelos resultados de Zhang et al. (2011) que observaram que a redução da relação água/acetona no gel de síntese aumenta o teor de boro no material mesoporoso. A incorporação de boro trivalente em coordenação tetraédrica na estrutura da sílica mesoporosa deve resultar em cargas negativas que necessitam serem compensadas pela adição de cátions (Esquema 2). Na amostra 1 a compensação é provavelmente feito por cátions de cetiltrimetilamônio (CTMA⁺ em Esquema 2 a) cuja presença é indicada pelo espectro no IV (Fig. 21). No caso da amostra 8 onde há um maior teor de boro a compensação da carga estrutural negativa pode ser feito por cátions de B³⁺ (Esquema 2b).

Esquema 2



(a)



(b)

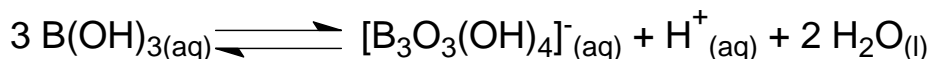
No caso da amostra 1 a presença de cátions de CTMA⁺ permite também que os mesmos consigam proporcionar uma satisfatória interação depois da desboronização com os grupos Si-O⁻ e/ou Si-OH formados nos “ninhos silanoís” evitando assim a adsorção de água. Com isso, analisando este fato ocorrido é permitido confirmar uma baixa hidrofilicidade da amostra 1 desboronizada (ver Tab. 10). Entretanto o tratamento com ácido clorídrico na amostra 8 remove não apenas o boro incorporado na estrutura, mas também o boro em sítios extra-estruturais de compensação de cargas, essa amostra desboronizada deve conter grande número de grupos Si-OH, aumentando assim, conforme os dados indicados na Tab. 10, a sua hidrofilicidade. Em relação à alta hidrofilicidade da amostra 8, outra explicação, pode ser que a mesma possua um arranjo estrutural menos regular, o que, como foi mencionado acima, poderia ser indicado pela menor intensidade da banda em 1220 cm⁻¹. Esta banda também tem uma baixa intensidade no espectro IV da amostra 4, onde essa baixa ordem no arranjo estrutural é confirmada pelo difratograma de DRX.

Depois da desboronização observa-se tanto para a amostra 4 como para a amostra 8 uma diminuição das bandas em 1220 e 960 cm⁻¹, indicando assim um aumento da desordem da estrutura mesoporosa, a qual é acompanhada com um aumento da hidrofilicidade destas amostras devido à formação de sítios defeituosos contendo alto número de grupos Si-OH.

No caso da amostra 1 a desboronização diminui significativamente a hidrofilicidade. Assim, confirma-se a eliminação de boro incorporado na estrutura mesoporosa, pois no espectro no IV não se consegue visualizar uma desorganização da estrutura mesoporosa, que se deve provavelmente a presença do surfactante nesta amostra, a qual estabiliza a mesoporosidade.

Na amostra 7 a desboronização aumenta levemente a hidrofilicidade sem que o espectro no IV indique uma maior desordem no arranjo dos mesoporos. Nesta amostra verificou-se a presença de uma pequena quantidade de boro tri-coordenado em sítios extra-estruturais, mas não foi possível confirmar a incorporação de boro na sua estrutura da sílica. Como esta amostra foi preparada com uma alta quantidade de surfactante e alta concentração de NH₄OH é permitida que, devido ao alto valor pH, durante a síntese o ácido bórico houvesse a formação de ânions poli-nucleares, conforme mostrado no Esquema 3 (SHRIVER & ATKINS, 2006, p. 295).

Esquema 3



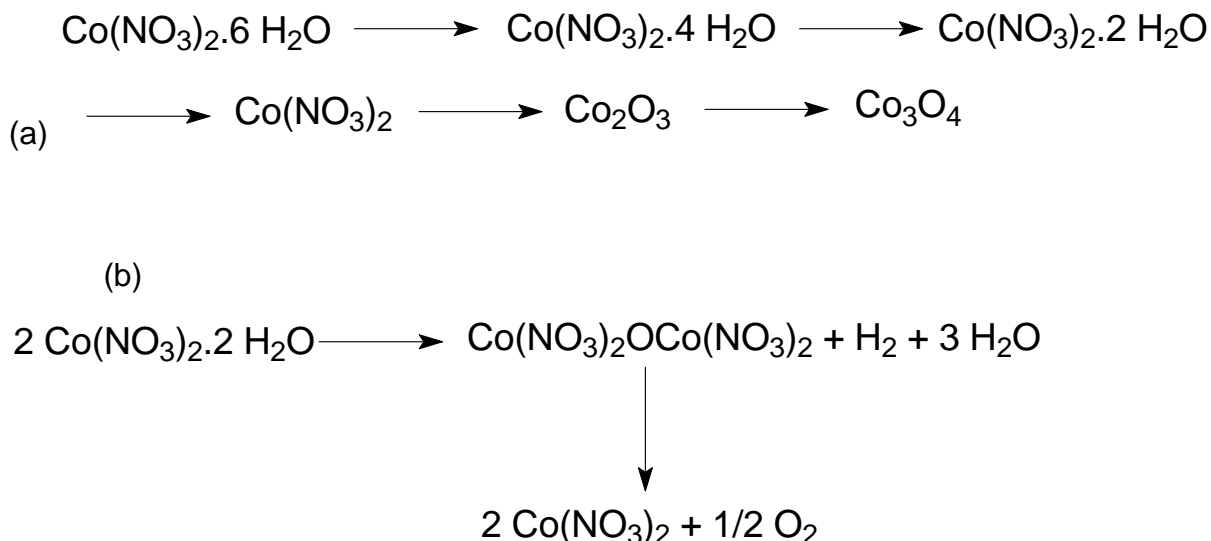
Esses ânions poli-nucleares, provavelmente não podem ser incorporados na estrutura da sílica como prevê a regra de Loewenstein (1954) para alumínio – e gallossilicatos. Com isso, é provável que a amostra 7 seja um silicato com apenas uma pequena quantidade de boro tri-coordenado precipitado nas paredes dos mesoporos. Assim a desboronização com ácido clorídrico somente elimina tais espécies de boro extra-estrutural e não interage com a estrutura mesoporosa como é indicado pelo espectro no IV, pois este não mostra uma diminuição da banda em 960 cm^{-1} .

Após a inoculação de cobalto todas as amostras possuem uma hidrofiliidade pequena indicando que os grupos Si-OH são bloqueados pelas espécies de cobalto nas paredes dos mesoporos. Os resultados da TPR mostram que, no caso da inoculação de cobalto em amostras altamente hidrofílicas (Amostra 4 desboronizada e Amostra 8 desboronizada) é observado basicamente dois tipos de espécies de cobalto. Por um lado o nitrato e/ou óxido de cobalto precipitado fora da estrutura mesoporosa caracterizado por uma redução em torno de $200 - 300^\circ\text{C}$, por outro lado espécies de cobalto com forte interação com a sílica, mostrando uma redução em 950°C (Amostra B) e entre $400 - 1000^\circ\text{C}$ (Amostra D). A formação de espécies de cobalto extra-estruturais durante a inoculação nas amostra 4 e 8 indica, que a alta quantidade de água adsorvida nessas amostras dificulta o acesso do nitrato de cobalto aos mesoporos. Além disso, mesmo depois da secagem do sólido impregnado com a solução de nitrato de cobalto(II) ocorre a formação mássica de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ fora da estrutura mesoporosa. Segundo Erhardt et al. (2005) a decomposição térmica de nitrato de cobalto(II) hexahidratado em atmosfera inerte procede normalmente para Co_3O_4 em 5 passos como mostra o Esquema 4a.

No entanto durante o 3º passo a reação parcial da água eliminada com o nitrato de cobalto é possível observar, em amostras mássicas de empacotamento denso e/ou em recipientes pequenos, o nitrato de cobalto(II) dihidratado formar como produto intermediário o oxonitrato de cobalto(III)cobalto, o qual se decompõe sob aquecimento prolongado em nitrato de cobalto(II) anhidratado como é ilustrado no Esquema 4b (adaptado de ERHARDT et al., 2005). A rehidratação do anhidrato

durante a armazenagem da amostra em atmosfera ambiente leva a formação do $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ observado nos espectros no IV das amostras B e D.

Esquema 4



Na amostra D produzida a partir da amostra 8, onde a incorporação de boro nas estruturas mesoporosas é indicada pelos resultados da espectroscopia no IV, constata-se uma alta quantidade de cobalto interagindo fortemente com a estrutura sílica mesoporosa. Em contrapartida as amostras A e C, preparadas a partir das amostras 1 desboronizada e 7 desboronizada, se mostraram pouco hidrofílicas. Assim, conseguiu-se principalmente verificar espécies de óxido de cobalto na superfície dos mesoporos e somente uma pequena quantidade de cobalto com forte interação com a estrutura sílica.

Sendo assim, considerando que para reações redox com catalisadores à base de cobalto suportado em sílica é preciso que o metal seja incorporado na estrutura do suporte mesoporoso (ARENDS et al., 1997; SHELDON et al., 1998; CARVALHO, 1997; MA et al., 2011; LI et al., 2010a, LI et al., 2010b) e que tais catalisadores também podem ser promissores para a redução seletiva de NO_x em gases de exaustão onde as espécies cataliticamente ativa devem interagir fortemente com o suporte (JANAS et al., 2012; MARTINS et al., 2005); é possível então afirmar que os

catalisadores a base de cobalto podem ser utilizados em diversos processos químicos.

Entretanto os resultados apresentados neste trabalho mostram que a inoculação de cobalto em sílica menos hidrofílica leva a formação de óxido de cobalto dispersada nas paredes dos mesoporos, cuja redução deve resultar em partículas de cobalto metálico dispersadas nas paredes dos mesoporos, e para os catalisadores resultantes se espera uma alta atividade no Processo Fischer – Tropsch (de la OSA et al. 2011; BAZIN e GUCZI, 2004).

7. Conclusões

A incorporação de boro na estrutura sílica da MCM-41 foi possível resultando materiais com arranjo regular mesoporos. Porém o uso de etanol como co-solvente levou a formação de espécies de boro não estruturais. As altas concentrações de etanol no gel na síntese das amostras 2 e 3, detectadas através da técnica espectroscopia no IV, impediram a formação da estrutura MCM-41 e resultaram na precipitação de boratos, os quais se formaram durante a calcinação do trióxido de diboro. Nas amostras 1 e 8 preparadas com o uso de acetona como co-solvente não foram detectados espécies de boro extra-estruturais o que sugere a incorporação do boro na estrutura sílica. Em todos os borossilicatos calcinados, com exceção das amostras 2 e 3, se observou a formação de mesoporos uniformes indicados pelos resultados da DRX e/ou da espectroscopia no IV. A comparação dos espectros no IV das amostras amorfas (amostra 2 e 3) com as de sílica amorfas de referência publicadas e as demais amostras mesoporosas, indicaram que a intensidade da banda em 1200 cm^{-1} é, aparentemente, relacionada com o arranjo regular dos mesoporos.

No processo de desboronização com ácido clorídrico diluído ($0,001\text{ mol/L}$) sob refluxo não se constatou colapso significativo da estrutura mesoporosa nas amostras tratadas (amostra 1, 4, 7, e 8). Por outro lado observou-se por espectroscopia no IV que houve, após o processo de desboronização, um aumento na adsorção de água (hidrofilicidade) nas amostras 4 e 8, indicando assim a formação de ninhos silanóis devido à retirada do boro da estrutura sílica. Embora a amostra 1 contivesse também boro incorporado na estrutura sílica a desboronização não elevou a hidrofilicidade da amostra. Esta afirmação pode ser explicada pelo fato desta amostra conter, mesmo depois da calcinação em $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 5 h, cátions de CTMA^{+} que poderiam se coordenar aos grupos Si-OH/Si-O^{-} na superfície dos mesoporos e assim impedir a adsorção de moléculas de água. Na amostra 7 parte do boro estava presente em sítios extra-estruturais, e assim sua eliminação não gerou grupos

silanois adicionais. Com isso, a partir desta análise, pode-se explicar o baixo aumento da hidrofiliicidade nesta amostra depois do processo de desboronização.

Relacionando os espectros das amostras anteriores e posteriores dos processos de inoculação do cobalto e de desboronização, é possível visualizar a presença de bandas em torno de 660 e 570 cm^{-1} , indicativas para formação de Co_3O_4 e a ausência de bandas entre 1500 – 1300 cm^{-1} , indicativas para formação de CoO ou Co_2O_3 . Nas amostras B e D constatou-se uma banda de 1390 cm^{-1} , indicando assim a presença de nitrato de cobalto(II) hexahidratado com dubletos fortes, que levou-se a conclusão que os nitratos não foram completamente decompostos durante o todo o processo de calcinação das amostras.

Em contrapartida, considerando que as 4 amostras estavam inoculadas com cobalto, foi possível observar através da técnica de TPR a redução do óxido de cobalto(II,III) e do nitrato de cobalto(II) para o metal. Nas amostras A e C através da visualização de dois picos (414 e 920 °C) verificou-se a redução de Co_3O_4 precipitado nos mesoporos e a redução de cátions de cobalto coordenados aos grupos Si-O^- ou Si-OH na superfície interna da MCM-41. Esta ultima constatação também foi visualizada na amostra B. Na amostra D observou-se a presença de vários compostos derivados de cobalto coordenados aos grupos Si-O^- e/ou Si-OH na superfície dos mesoporos.

Estes resultados mostram que a espécie de cobalto formado depende das propriedades superficiais do suporte. Assim, quando o nitrato de cobalto é inoculado em sílica mesoporosa de alta hidrofiliicidade percebe-se que mesmo depois calcinação em ar por 5 h em 550 °C os sólidos ainda contêm nitrato de cobalto. Com isso, provavelmente o alto teor de água nos mesoporos inibe a adsorção de cobalto nos mesoporos.

Entretanto parte do cobalto adsorvido nos mesoporos das amostras 4 e 8 durante a inoculação após o processo de calcinação é fortemente coordenado aos grupos silanois e/ou silanolatos nas paredes de poros como mostram as termogramas das amostras B e D. Nesse caso, especialmente a inoculação de cobalto na amostra 8 depois do processo desboronização, contendo um número considerável de ninhos de silanois, leva a formação de inúmeros sítios diferentes de cobalto na superfície dos mesoporos.

Por sua vez, quando o cobalto é inoculado em sílica de baixa hidrofilicidade observa-se, por meio dos termogramas, a formação de Co_3O_4 precipitado nos mesoporos e somente uma pequena parte do cobalto coordenado aos grupos silanois e/ou silanolatos das paredes de poros. Assim estes resultados preliminares indicam uma possibilidade de gerar diferentes sítios metálicos nos suportes mesoporosos pela manipulação sob medida das propriedades superficiais antes da inoculação do metal.

8. Sugestões para futuros Trabalhos

Em algumas amostras não houve a formação de uma estrutura mesoporosa MCM-41 com características bastante acentuadas. Esse fato relatado deve-se a alguns fatores indesejáveis, tais como: a temperatura do ambiente de trabalho, a concentração dos reagentes, o tempo de calcinação, o tempo de reação e os materiais utilizados para a síntese dos catalisadores heterogêneos. Assim, através de todos esses fatores seria interessante verificar em trabalhos futuros o que cada método procedimental e suas técnicas podem influenciar para formação de MCM-41.

Em outros trabalhos, também seria muito interessante realizar a inoculação com outros metais que possuam uma geometria compatível com a estrutura sílica. Nesse caso poderia comparar os resultados de diversas amostras inoculadas com metais diferentes e verificar quais amostras obteriam o melhor desempenho. No processo de inoculação do metal no meio reacional poderia utilizar distintos teores de cobalto na síntese dos materiais mesoporosos.

A mudança do etanol por outro álcool, como por exemplo, o metanol, seria também muito importante analisar para o processo de formação da estrutura sílica MCM-41.

Referências

ADJDIR, M.; ALI-DAHMANE, T.; WEIDLER, P.G.; The structural comparison between Al-MCM-41 and B-MCM-41; **Comptes Rendus Chimie**, v. 12, p. 793 – 800, 2009.

ARENDS, I.W.C.E.; SHELDON, R.A.; WALLAU, M.; SCHUCHARDT, U.; Oxidative Transformations of Organic Compounds Mediated by Redox Molecular Sieves. **Angewandte Chemie, International Edition English**, v. 36, p. 1144 – 1163, 1997.

ATKINS, P.; PAULA, J.; **Atkins' Physical Chemistry**. 8^a ed. Oxford, Oxford University Press, 2006.

BAZIN, D.; GUCZI, L.; A review of *in situ* study on Co-based bimetallic catalysts relevant to Co hydrogenation. **Studies in Surface Science and Catalysis**, Amsterdam, Elsevier, v. 147, p. 343 – 348. 2004.

BECK, J S. et al, 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.

BOOT, L.A.; KERKHOFFS, M.H.J.V.; VAN DER LINDEN, B.T.; VAN DILLEN, A.J.; GEUS, J.W.; VAN BUREN, F.R.; Preparation, characterization and catalytic testing of cobalt oxide and manganese oxide catalysts supported on zirconia, **Applied Catalysis A: General**, v. 137, p. 69 – 86, 1996.

BOUBEKR, F.; DAVIDSON, A.; CASALE, S.; MASSIANI, P.; Ex-nitrate Co/SBA-15 catalysts prepared with calibrated silica grains: Information given by TPR, TEM, SAXS and WAXS, **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 141, p. 157 – 166, 2011.

CAMPA, M.C.; INDOVINA, V.; PIETROGIACOMIA, D.; The selective catalytic reduction of N_2O with CH_4 on Na-MOR and Na-MFI exchanged with copper, cobalt or manganese. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.111 – 112, p. 90 – 95. 2012.

CARVALHO, W.A.; VARALDO, P.B.; WALLAU, M. SCHUCHARDT, U.; Mesoporous redox molecular sieves analogous to MCM-41. **Zeolites**, v. 18, p. 408 – 416, 1997.

CASTELLAN, G.; “**Fundamentos de Físico-Química**”. Tradução de Santos, M.C.P. dos E FARIA, R. B.; LTC Livros Técnicos e Científicos Editora, Rio de Janeiro – São Paulo, Brasil. p. 460-470. 1986.

CHEN, C.-Y.; LI, H.-X.; DAVIS, M.E.; Studies on mesoporous materials I. Synthesis and characterization of MCM-41; **Microporous Materials**, v. 2, p. 17 – 26, 1993.

CHEN, X.; KAWI, S.; A new MFI-type zeolite containing uniform supermicropores: synthesis by structural transformation of CTA^+ -MCM-41 and application in SCR of NO_x . **Chemical Communications**, p. 1354 – 1355, 2001.

CIOLA, Remolo. **Fundamentos de catálise**, 1.ed. São Paulo: Editora Moderna, 1981.

CIVITA, Victor. **Larousse Cultural**. v.15. São Paulo: Nova Cultura, 1999.

CORBOS, E.C.; HANEDA, M.; COURTOIS, X.; MARECOT, P.; DUPREZ, D.; HAMADA, H.; Nox abatement for lean-burn engines under lean–rich atmosphere over mixed NSR-SCR catalysts: Influences of the addition of a SCR catalyst and of the operational conditions. **Applied Catalysis A: General**. v. 365, p.187 – 193, 2009.

COUTINHO, M.R.R.; **Esferas de sílica mesoporosa com estrutura análoga à família M41S – Influência das condições de Síntese às propriedades –**; 2010 Dissertação (mestrado em Ciencias) Programa de Pós-graduação em Química UFPel, Pelotas.

DA CRUZ, R.S.; MASCARENHAS, A.J.S.; ANDRADE, H.M.C.; Co-ZSM-5 catalysts for N₂O reduction, **Applied Catalysis B: Environmental**; v. 18; p. 223 – 231; 1998.

DE LA OSA, A.R.; DE LUCAS, A.; VALVERDE, J.L.; ROMERO, A.; MONTEAGUDO, I.; COCA, P.; SÁNCHEZ, P.; Influence of romot romoter on synthetic diesel production over Co catalyst. **Catalysis Today**, v. 167, p. 96 – 106, 2006. 5f. VIII Congresso de Engenharia Química em Iniciação Científica -

DE RUITER, R.; KENTGENS, A.P.M.; GROOTENDORST, J.; JANSEN, J.C.; VAN BEKKUM, H.; Calcination and deboronation of [B]-MFI single crystals; **Zeolites**, v. 13, p. 128 – 138, 1993.

DRY, M. The Fischer-Tropsch Process: 1950-2000. **Catalysis Today**, v. 71. p. 227-241, 2002.

EHRHARDT, C.; GJIKAJ, M.; BROCKNER, W.; Thermal decomposition of cobalt nitrate compounds: Preparation of anhydrous cobalt(II)nitrate and its characterisation by Infrared and Raman spectra; **Thermochimica Acta**, vol. 432; p. 36 – 40; 2005.

FAVERO, C.; CANTÃO, M.; JORGE, L.; Jorge, R. **Caracterização e Análise de Catalisadores Industriais de Reforma a vapor de Metanol e Shift. 2009** – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais.

FERREIRA, Y. K. **Nanoesferas de Sílica – Otimização das Condições de Síntese e Estudo de Propriedades** . 2004. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

FIROUZI, A.; KUMAR, D.; BULL, L.; BESIER, T.; SIEGER, P.; HUO, Q.; WALKER, S.; ZASADZINSKI.; GLINKA, C.; NICOL, J. Cooperative organization of inorganic surfactant and biometric assemblies. **Science Magazine**, v. 267, p. 1138- 1143, 1995.

GHATAS, M. S.; Cobalt-modified mesoporous FSM-16 silica: Characterization and catalytic study. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 97, p.107-113. 2006.

GROEN J.; PEFFER L.; RAMÍREZ J.; Pore size determination in modified micro- and mesoporous materials. Pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis. **Microporous e Mesoporous Materials**, v. 60, p. 1-17, 2003.

GRÜN, M.; Novel Pathways For The Preparation of Mesoporous MCM-41 Materials: Control of Porosity and Morphology. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 27, p. 207 – 216, 1999.

GURAV, J.L.; JUNG, I.-K.; PARK, H.-H.; KANG, E.S.; NADARGI, D.Y.; Silica Aerogel: Synthesis and Applications. **Journal of Nanomaterials**, p. 1 – 11. 2010.

HAIMING N.; QIANG C.; QIANYAO S.; JUANJUAN Q.; YUSHAN L.; HUI Z.; YIXUAN Y.; WEILIN S.; TIANSHENG W.; CHUNMING X.; HENDGE L.; Direct synthesis of hydrothermally stable micro–mesoporous silicas templated by unsaturated α -linolenic acid self-assemblies under high temperature hydrothermal conditions . **Microporous e Mesoporous Materials**, v. 142, p. 585 – 591, 2010.

HAYNES, W.M. (ed.); **Handbook of Chemistry and Physics**, 91^a ed. Boca Raton, Taylor & Francis, 2010, p. 4-53.

HESSE, M.; MEIER, H.; ZEEH, B.; **Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie**, Stuttgart: Thieme, 1979. p. 62.

HOLLEMAN-WIBERG, **Lehrbuch der Anorganischen Chemie**, 102^a edição, Walter de Gruyter, Berlin, 2007.

HUO, Q; MARGOLESE, D.I.; STUCKY, G.D.; Surfactant Control of Phases in the Synthesis of Mesoporous Silica-Based Materials; **Chemistry of Materials**; v. 8; p. 1147 – 1160; 1996.

ILER, R.K., **The chemistry of Silica – Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry**, Wiley, New York, 1979

JANAS, J.; ROJEK, W.; DZWIGAJ, S.; The influence of C₁ and C₂ organic reducing agents on catalytic properties of Co(II)-single site BEA zeolite in SCR of NO. **Catalysis Today**, v. 191, p. 32 – 37, 2012.

JENTYS, A.; SCHIESSER, W.; VINEK H.; Changes in the oxidation state of transition metal containing MCM-41 during de Nox reactions, **Catalysis Letters**, v. 47, p. 193 – 198, 1997.

JERVIS, H.; KAZARIAN, S.G.; CHAN, K.L.A.; BRUCE, D.; KING, N.; Water vapour-induced mesoporous structure collapse observed by VGI and FT-IR spectroscopy; **Vibrational Spectroscopy**; v. 35, p. 225 – 231, 2004.

JIBRIL, B.; AHMED, S.; Oxidative dehydrogenation of propane over Co, Ni and Mo mixed oxides/MCM-41 catalysts: Effects of intra- and extra-framework locations of metals on product distributions. **Catalysis Communications**, n. 7, p. 990 – 996, 2006.

KARGE, H.G.; **Characterization by IR spectroscopy**, ed: ROBSON, H. (ed.) *Verified Synthesis of Zeolitic Material*, 2^a ed., Amsterdam, Elsevier, 2001, p. 69 – 71.

KHALIL, H.; RAO K.; KODAKI, T.; MATSUSHIGE, K.; MAKINO, K.; A Novel method of synthesis of silica nanoparticles. **Journal of Colloid and interface Science**, v.289, p. 125-131, 2005.

KHODAKOV, A.Y., LYNCH, J., BAZIN, D., REBOURS, B., ZANIER, N., MOISSON, B., CHAUMETTE, P.; Reducibility of Cobalt Species in Silica – Supported Fischer – Tropsch Catalysts; **Journal of Catalysis**, v. 168, p. 16 – 25, 1997.

KOCH, H.; LIEPOLD, A.; ROOS K.; STOCKER M.; RESCHETILOWSKI W. Comparative Study of the Acidic and Catalytic Properties of the Mesoporous Material H-MCM-41 and Zeolite H-Y. **Chemical Engineering & Technology**, v. 22, p. 807-811, 1999.

KRESGE, C. T.; LEONOWICZ, M. E.; ROTH, W. J.; VARTULI, J. C.; BECK, J. S.; Ordered Mesoporous Molecular-Sieves Synthesized by a Liquid-Crystal Template Mechanism. **Nature**, v. 6 p. 489 – 498, 2004.

KRESGE, C.T.; VARTULI, J.C.; ROTH, W.J.; LEONOWICZ, M.E.; The Discovery of ExxonMobil's M41S Family of Mesoporous Molecular Sieves. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 148, p. 53 – 73, 2004.

KUMAR, N.; ARVELA, P.; HAJEK, J.; SALMI, T.; MURZIN, D. Y.; HEIKKILÄ, T.; LAINE, E.; LAUKKANEN, P.; VÄYRYNEN, J.; 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. 71-77, 2012.

LANG, N.; DELICHERE, P.; TUEL, A.; Post-synthesis introduction of transition metals in surfactant-containing MCM-41 materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.56, p. 203-217, 2002.

LI, H.; LI, J.; NI, H.; SONG, D.; Studies on cobalt catalyst supported on silica with different pore size for Fischer – Tropsch synthesis; **Catalysis Letters**, v. 110, p. 71 – 76, 2006.

LI, J.; SHI, Y.; XU, L.; LU, G.; Selective Oxidation of Cyclohexane over Transition-Metal-Incorporated HMS in a Solvent-Free System. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 49, p. 5392 – 5399, 2010.

LI, L.; LI, H.; JIN, C.; WANG, X.; JI, W.; PAN, Y.; VAN DER KNAAP, T.; VAN DER STOEP, R.; AU, C.T.; Surface Cobalt Silicate and CoO_x Cluster Anchored to SBA-15: Highly Efficient for Cyclohexane Partial Oxidation. **Catalysis Letters**, v. 136, p. 20 – 27, 2010.

LIN, C.C.H.; DAMBROWITZ, K.A.; KUZNICKI, S.M.; Evolving Applications of Zeolite Molecular Sieves. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 90, p. 207 – 216, 2012.

LIU, S.; COOL, P.; COLLART, O.; VAN DER VOORT, P.; VANSANT, E.F.; LEBEDEV, O.I.; VAN TENDELOO, G.; JIANG, M.; The Influence of the Alcohol Concentration on the Structural Ordering of Mesoporous Silica: Cosurfactant versus Cosolvent. **Journal of Physical Chemistry B**, v 107, p. 10405 – 10411, 2003.

LOEWENSTEIN, W.; The distribution of aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminates; **American Mineralogist**; v. 39; p. 92 – 96; 1954.

LOWELL, S.; SHIELDS, E.; THOMAS, M.; THOMMES, M.; Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density. **Kluwer Academic Publishers**, v. 3, p. 248, 2004.

MA, Y.; ZENG, M.; HE, J.; DUAN, L.; WANG, J.; LI, J.; WANG, J.; Syntheses and characterizations of cobalt doped mesoporous alumina prepared using natural rubber latex as template and its catalytic oxidation of tetralin to tetralone. **Applied Catalysis A: General**, v. 396, p. 123 – 128, 2011.

MAGALHÃES, Juliano. **Síntese de Peneiras Moleculares MCM-41 Ativas em Catálise Básica Para Produção de Chalconas**. 2006. 53f. Tese (Mestrado em Concentração em Cinética) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

MARCILLY, C. Present status and future trends in catalysis for refining and petrochemicals. **Journal of Catalysis**, v.106, 2002.

MARTINS, L.; PEGUIN, R.P.S.; WALLAU, M.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E.A.; Selective Catalytic Reduction of NO to N₂ with Copper and Cobalt Exchanged ZSM-5 Zeolites: The Effect of Calcium Addition. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 16, p. 589 – 596, 2005.

MATSUMOTO, M.; MATSUI, T.; KONDO, K.; Recovery of borax from stripping solution by adding alcohol; **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 31, p. 853 – 855, 1998. (apud: Chemical Abstracts CAN 129:304266 (1998))

MELO, R.A.A. **Síntese e Propriedades da Peneira Molecular Mesoporosa MCM-41**. 2000. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, Brasil.

MOORE, W.J.; HUMMEL, D.O.; **Physikalische Chemie**, 2ª edição, Walter de Gruyter, Berlin, 1976.

NASSAR, M.Y., AHMED, I.S.; Hydrothermal Synthesis of cobalt using different counter ions: An efficient precursor to nano-sized cobalt oxide (Co_3O_4); **Polyhedron**, v. 30, p. 2431 – 2437, 2011.

PANPRANOT, J.; Synthesis and Characteristics of MCM-41 Supported Co/Ru Catalysts. **Catalysis Today**, v.77, p. 269 – 284, 2002.

PUC-RJ. Síntese de Hidrocarbonetos por Redução Catalítica. **Certificação Digital**, n. 002493/CA.

RAMOS DA SILVA, C.; WALLAU, M.; URQUIETA-GONZÁLEZ; E.A.; Mesoporous Carbons Prepared by Nano – Casting with Meso – or Non-porous Silica Nanoparticles. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.17, p. 1170-1180, 2006.

RICHTER, A.; Nitrogen oxides in the troposphere – What have we learned from satellite measurements? **The European Physical Journal Conferences**, v. 1, p. 149 – 156, 2009.

Röntgenbeugung,

<http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/7/74/BraggPlaneDiffraction.svg>,
acessado 13/12/2012.

ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T.; Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure and Applied Chemistry**, v. 44, p. 603 - 619, 1985.

RUITER, R.; KENTGENS, J.; GROOTENDORST, J.; JANSEN, B. Calcination and deboronation of [B]-MFI single crystals. **Zeolites**, v.13, p. 128-138, 1993.

RUSSELL, J.B. **Química Geral**. Tradução Márcia Guekezian e colaboradores. 2ª ed. São Paulo: Makron Books Editora do Brasil Ltda, 1994.

SARMA A.; CHOUHAN A.; Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, p.4378-4399, 2011.

SCHUMACHER K.; GRUN M.; UNGER K.; Novel Synthesis of Spherical MCM-48. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 27, p. 201 – 206, 1999.

SCHÜTH, F.; CIESLA U.; Ordered mesoporous materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 27, p. 131- 149, 1999.

SCHWANKE, A.J; WITTEE, C.; BERTELLA, F.; PERGHER, S.; Preparação e caracterização de materiais tipo Si-MCM-41 e Al-MCM-41. **Perspectiva**, Erechim, v.34, n-127, p. 99-104, 2010.

SELVAM, P., BHATIA, S.K., SONWANE, C.G.; Recent Advances in Processing and Characterization of Periodic Mesoporous MCM-41 Silicate Molecular Sieves. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 40, p. 3237 – 3261, 2001.

SEMWAL, S.; ARORA A.; BADONI R.; TULI D. Biodiesel production using heterogeneous catalysts. **Energy & Fuels**, v. 22, p. 207 - 217, 2010.

SHELDON, R.A.; WALLAU, M.; ARENDS, I.W.C.E.; SCHUCHARDT, U.; Heterogeneous Catalysts for Liquid-Phase Oxidations: Philosophers' Stones or Trojan Horses?. **Accounts of Chemical Research**, v. 31, p. 485 – 493, 1998.

SHRIVER & ATKINS; **Inorganic Chemistry**, 4ª ed., Oxford, Oxford University Press, 2006.

SILVA, R.; OLIVEIRA, B.; GUARINO, A.; PASSOS, F.; Decomposição do Metano em Catalisadores de Coblato Suportados – O efeito das Propriedades Texturais na Atividade Catalítica para Formação de Carbono Filamentar. **Engevista**, v. 10, n. 2, p. 91-99, 2008.

SING, K.S.W.; EVERETT, D>H.; HAUL, R.A.W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R.A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting Physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure and Applied Chemistry**, v.57, n. 4, p. 603 -619, 1985.

SING, K.S.W.; Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems. **Pure and Applied Chemistry**; v. 54, p. 2201 – 2218, 1982.

SOUZA, B.; RODRIGUES, M.; CANO, L.; CAGNOLI, M.; BENGIOA, J.; PECCHI, G.; Study of the effect of cobalt content in obtaining olefins and paraffins using the Fischer-Tropsch reaction; **Catalysis Today**, v. 172, p. 152-157, 2011.

Spectrum ID BR091476

(https://scifinder.cas.org/scifinder/output/print?nav=eNpb85aBtYsBKT-vhEFdKTg5My0zLyW1yCOzuCS_qNLIwNBY18BQ19gw3tDA0MTQUq8gJU0JpLykhEE-tzl-talgv6hEF6s6ANevGhl; acessada: 30/01/2013)

Spectrum ID BR091488

(https://scifinder.cas.org/scifinder/output/print?nav=eNpb85aBtYsBKT-vhEFdKTg5My0zLyW1yCOzuCS_qNLIwNBY18BI19A03tDA1MTIVK8gJU0JpLykhEE-tzl-talgv6hEF6s6ANi9Gho; acessada 15/02/2013)

Spectrum ID BR184382

(https://scifinder.cas.org/scifinder/output/print?nav=eNpb85aBtYsBKT-vhEFdKTg5My0zLyW1yCOzuCS_qNLIwNBY18BI19A03tDIwNTAQK8gJU0JpLykhEE-tzl-talgv6hEF1WdiakISB0A1zEaFQ; acessada: 15/02/2013)

Spectrum ID: NIDA 71119; Source Integrated Spectral Database System of Organic Compounds;

(https://scifinder.cas.org/scifinder/output/print?nav=eNpb85aBtYsBKT-vhEFdKTg5My0zLyW1yCOzuCS_qNLIwNBY18BQ19gg3sDM0MLAVK8gJU0JpLykhEE-tzl-talgv6hEF6s6ANhrGhg); acessada: 30/01/2013).

Spectrum ID: NIDA 73423; Source Integrated Spectral Database System of Organic Compounds;

(https://scifinder.cas.org/scifinder/output/print?nav=eNpb85aBtYSBKT-vhEFdKTg5My0zLyW1yCOzuCS_qNLIwNBY18BQ19gg3sDM0NTYVK8gJU0JpLy_khEE-tzI-talgv6hEF6s6ANhIGhg; acessada: 30/01/2013).

STRIEFLER, M.E.; BARSCH, G.R.; AKIMOTO, S.-Y.; **Infrared absorption spectroscopy of the spinels Fe_2SiO_4 and Co_2SiO_4** , Spectrochimica Acta, vol. 36A, p. 275 – 278, 1980.

TAGUCHI, A.; SCHÜTH, F.; Ordered mesoporous materials in catalysis. **Microporous and Mesoporous Materials** (Germany), n. 77, p. 1-45, 2004.

TAN, B.; RANKIN, S.E.; Interfacial Alignment Mechanism of Forming Spherical Silica with Radially Oriented Nanopores; **Journal of Physical Chemistry B**; v. 108; p. 20122 – 20129; 2004.

THOMAS, F.; DEGNAN, J.; The implications of the fundamentals of shape selectivity for the development of catalysts for the petroleum and petrochemical industries. **Journal of Catalysis (USA)**, v. 216, p. 32-46, 2002.

TODOROVA, S.; PARVULESCU, V.; KADINO, V.; TENCHEV, K.; SOMASESCU, S., SU, B.; Metal states in cobalt- and cobalt–vanadium-modified MCM-41 mesoporous silica catalysts and their activity in selective hydrocarbons oxidation. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.113, p. 22-30, 2008.

TUEL, A.; Modification of mesoporous silicas by incorporation of heteroelements in the framework. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.27, p. 151-169,1999.

VAN'T BLIK, H.F.J.; PRINS, R.; Characterization of Supported Cobalt and Cobalt-Rhodium Catalysts I. Temperature-Programmed Reduction (TPR) and Oxidation (TPO) of Co-Rh/ Al_2O_3 , **Journal of Catalysis**, v. 97, p. 188 – 199, 1986.

WEITKAMP, J.; Zeolites and Catalysis. **Solid Ionics**, v. 131. p. 175, 2000.

YUVARAJ, S., CHANG, T.-H., YEH, C.-T., Nitrate anions intact in calcination treatment of Pt/MOR catalysis: a temperature-programmed reduction study, **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 66, p. 103 – 108, 2003.

ZHANG, J.; LIU, M.; SONG, C.; GUO, X.; Facile synthesis of B-MCM-41 with controlled morphologies using water–acetone media; **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 139; p. 31 – 37. 2011.

ZHU, J.; KAILASAM, K.; FISCHER, A.; THOMAS, A.; Supported Cobalt Oxide Nanoparticles As Catalyst for Aerobic Oxidation of Alcohols in Liquid Phase. **ACS Catalysis**, v. 1, p. 342 – 347, 2011.