

Síntese de nanocompósitos de ferritas de cobalto em copolímeros estireno-divinilbenzeno para aplicações em reações de interesse industrial

Nayara Rodrigues Miranda¹ e Denílson Rabelo²

Palavras Chave: Copolímeros; carvão ativado; ferritas de cobalto, catalisadores

Introdução

O interesse por desenvolver materiais nanométricos magnéticos à base de óxidos metálicos, suportados em carvão ativado obtido a partir de matrizes poliméricas, tem se expandido muito desde a descoberta dos fulerenos e dos nanotubos de carbono, por suas propriedades particulares e suas possíveis aplicações. (MAKSIMOVA *et al*, 2000)

Entre as possíveis aplicações tecnológicas destes materiais nanométricos magnéticos estão: a separação de células, a separação de óleo da água, com o objetivo de minimizar o efeito de acidentes ambientais, e a preparação de fluídos magneto-reológicos (GOULD, 2004). Além disso, compósitos formados por nanopartículas de óxidos magnéticos dispersos em partículas micrométricas de polímeros têm potencial para aplicação como catalisadores de interesse industrial (LÁSZLO *et al*, 2000).

Entretanto, devido à baixa estabilidade térmica da maioria dos polímeros orgânicos, essas aplicações ficam restritas a temperaturas inferiores a 300 °C. Assim, esta restrição vem sendo minimizada com a carbonização da matriz polimérica, sendo esta realizada tanto antes da incorporação dos óxidos metálicos (OLIVEIRA, 2007) quanto depois (OTTO *et al*, 2007).

A carbonização dos polímeros, em geral, produz materiais com alta estabilidade química e térmica e alta resistência mecânica. Além disso, é possível produzir-se carvões com elevadas áreas superficiais e volume de poros através de diversas matrizes carbonáceas. E ainda, os carvões têm sido produzidos através de matrizes poliméricas para garantir o menor nível possível de impurezas inorgânicas (LÁSZLO *et al*, 2001).

¹ Instituto de Química – Universidade Federal de Goiás – nay@quimica.grad.ufg.br

² Instituto de Química – Universidade Federal de Goiás – denilson@quimica.ufg.br

Um dos polímeros utilizados como matriz é o copolímero estireno-divinilbenzeno, devido a possibilidade de controle do tamanho dos seus poros durante a síntese. Essas características foram estudadas por COUTINHO e RABELO (1992), os quais obtiveram copolímeros com porosidade diferente através da variação das quantidades de monômeros, das quantidades de diluentes inertes e mudanças no grau de diluição durante o processo de polimerização.

A reação de desidrogenação catalítica do etilbenzeno (DCE) é uma das reações industriais em que se tem investindo intensos esforços na produção de novos catalisadores, buscando elevadas taxas de conversão e seletividade.

O interesse em produzir catalisadores para a reação de DCE deve-se ao fato de que o estireno é um dos intermediários químicos mais valiosos e mais utilizados em sínteses orgânicas, devido ao seu emprego como matéria-prima na produção de borrachas sintéticas, plásticos e resinas copoliméricas (SHREVE e BRINK, 1997). Cerca de três milhões de toneladas de estireno são produzidas por ano na Ásia, quinze bilhões de toneladas na Europa e oito bilhões de toneladas na América. (OLIVEIRA e RANGEL, 2003). Além disso, o catalisador comercial empregado é tóxico porque contém cromo em sua composição e é facilmente desativado ao longo do tempo devido à perda de potássio. Portanto, há uma demanda por novos catalisadores (MIMURA e SAITO, 2000) (OLIVEIRA *et al*, 2005).

A maior parte dos novos catalisadores, bem como o catalisador comercial, utilizados na reação de DCE é constituída de óxidos de ferro (OLIVEIRA e RANGEL, 2003) (MIMURA *et al*, 1998). Entre os outros metais que junto com o ferro, formam catalisadores promissores estão: o vanádio, cobalto, cério, molibidênio e cromo. Estes metais em pequenas concentrações podem melhorar consideravelmente a atividade catalítica (OGANOWSKI *et al*, 1996). E ainda, tem-se evidenciado que o carvão ativado é a uma alternativa promissora, em virtude de suas propriedades texturais e dos grupos funcionais na superfície (OLIVEIRA *et al*, 2005).

Recentemente, foram produzidos catalisadores com um potencial promissor para a reação de desidrogenação catalítica do etilbenzeno, através da precipitação *in situ* de ferritas de cobalto nas matrizes poliméricas, seguida da carbonização e ativação com vapor d'água das matrizes carbonáceas (OTTO *et al*, 2007). Além disso, catalisadores a base de ferritas de cobalto, suportados em carvão ativado, tem sido utilizados frequentemente nas reações de produção de amônia (RARÓG-PILEKA *et al*, 2006).

Objetivos

O presente trabalho tem os seguintes objetivos: Produzir partículas micrométricas de copolímero estireno-divinilbenzeno por polimerização em suspensão; Preparar carvão ativado a partir da carbonização do copolímero sulfonado e em seguida precipitar ferritas de cobalto em meio alcalino; Comparar as propriedades morfológicas dos carvões ativados preparados neste trabalho com os produzidos pela precipitação das ferritas antes da carbonização;

Materiais e Métodos

O monômero estireno (Sty) foi previamente lavado em solução de hidróxido de sódio 5%. O monômero divinilbenzeno (DVB), o agente iniciador (peróxido de benzola), os diluentes (tolueno e heptano), a hidroxietilcelulose, a gelatina, o cloreto de sódio, o ácido sulfúrico, o nitrato de potássio, o hidróxido de potássio, sulfato de ferro II e o cloreto de cobalto foram usados sem nenhum tratamento prévio. Ambos monômeros foram doados pela Nitriflex.

O copolímero à base de estireno (Sty) e divinilbenzeno (DVB) foi sintetizado através de polimerização em suspensão, em presença de diluentes inertes (heptano e tolueno), conforme descrito por COUTINHO e RABELO (1992). Estes diluentes foram utilizados como agentes formadores de poros na razão volumétrica de 85/15, para produzir estruturas macroporosas. O copolímero foi purificado e peneirado e utilizou-se, neste trabalho, a fração de esferas com maior rendimento durante a síntese.

A sulfonação do copolímero Sty-DVB foi realizada a 70°C, com ácido sulfúrico e dicloroetano. A proporção volumétrica de ácido sulfúrico foi de 15 mL por grama do copolímero. O volume utilizado de dicloroetano foi de 40% do volume de ácido. O sistema foi mantido sob agitação mecânica por 4 h. O copolímero sulfonado foi filtrado e lavado com água até pH neutro e denominado de PS.

As amostras PS foram calcinadas a 250 °C, sob fluxo de ar, por 2 h, para a eliminação da água intersticial e estabilização da estrutura polimérica, gerando as amostras PS 250C. Em seguida, os materiais foram carbonizados a 900 °C sob atmosfera de nitrogênio por 3 h, gerando as amostras PS 900C. Os sólidos carbonizados foram ativados a 900 °C, por 3h, sob fluxo ascendente de nitrogênio saturado com vapor d'água de 10mL.min⁻¹, obtendo-se as amostras de carvão

ativado polimérico esférico, denominadas de CAPE . Todos os aquecimentos foram conduzidos com uma velocidade de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e intercalados com resfriamentos à temperatura ambiente.

Foram preparadas duas soluções, em meio alcoólico 10%, com concentração total de metal de $0,3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ contendo Co^{+2} e Fe^{+2} . Usou-se algumas gotas de ácido clorídrico fazendo que o pH ficasse entorno de 2 para evitar a precipitação de Fe^{+3} . Essas duas soluções se diferenciaram pelas razões de Co^{+2} utilizadas: 6 e 33%. Essas razões de cobalto foram escolhidas para comparar os resultados obtidos pelos catalisadores sintetizados anteriormente.

A incorporação de íons no CAPE foi conduzida à temperatura ambiente, utilizando-se para cada grama de carvão 20 mL de solução, previamente preparada, contendo íons ferro e cobalto. O carvão foi imerso na solução por um período de 15 minutos. Para cada razão de cobalto utilizaram-se duas amostras de carvão. As amostras foram filtradas a pressão reduzida e neste ponto uma das amostras de cada solução foi lavada com água e a outra não.

Depois de filtrados, os carvões contendo ferro e cobalto foram adicionados a uma solução, previamente aquecida a 90°C , de nitrato de potássio e de hidróxido de potássio com concentrações de $0,03\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e $0,4\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ respectivamente, para realizar a coprecipitação dos íons. Essa mistura foi mantida sob leve agitação durante 5 minutos. Após esse período aguardou-se o resfriamento do composto. Todos os compostos foram filtrados e lavados com água.

O procedimento de adsorção e coprecipitação dos íons foi repetido por 4 vezes para cada amostra. Os compostos obtidos após as repetições dos ciclos adsorção/coprecipitação são os catalisadores sintetizados neste trabalho. O quadro abaixo apresenta a descrição das amostras CAT 01, CAT 02, CAT 03 e CAT 04.

RARÓG-PILEKA *et al*, (2006) descrevem um procedimento semelhante para a obtenção de compostos de carvão ativado e ferritas de cobalto, para atuarem como catalisadores.

Tabela 1: Descrição dos catalisadores obtidos

Amostra	Descrição
CAT 01	Compósito sintetizado a partir do CAPE e da solução com 6% de cobalto, filtrado e não lavado durante a adsorção.
CAT 02	Compósito sintetizado a partir do CAPE e da solução com 6% de cobalto, filtrado e lavado durante a adsorção.
CAT 03	Compósito sintetizado a partir do CAPE e da solução com 33% de cobalto, filtrado e não lavado durante a adsorção.
CAT 04	Compósito sintetizado a partir do CAPE e da solução com 33% de cobalto, filtrado e lavado durante a adsorção.

A densidade aparente foi determinada através de uma adaptação do método ASTM D1895 (1969), utilizado na indústria de catalisadores e polímeros particulados.

A determinação da capacidade de troca iônica do copolímero modificado foi feita através da adaptação do método utilizado por Helfferich (1962).

A área superficial específica (BET) e as propriedades texturais do carvão e dos compósitos foram medidas por adsorção de nitrogênio a 77K, em um equipamento da Micromeritics modelo 2010.

A estrutura cristalina das ferritas de cobalto foi determinada por difração de raios X, em um equipamento da Shimadzu, modelo XRD6000.

Na obtenção dos espectros de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) das amostras foi utilizado um equipamento Bomem Michelson MB-Series Hartmann & Braun. As pastilhas foram obtidas pela prensagem da mistura das amostras secas com KBr.

As percentagens de ferro e cobalto adsorvidas foram determinadas por espectrofotometria de absorção atômica, utilizando um equipamento Perkin-Elmer 306.

Resultados e Discussões

A copolimerização em suspensão resultou em materiais no formato de pequenas esferas brancas. O maior rendimento obtido foi na faixa granulométrica de 125 a 250 μm . Durante o processo de sulfonação a resina apresentou uma mudança na coloração passando a uma cor marrom clara. A sulfonação auxilia no processo

de estabilização da resina durante as etapas de tratamento térmico e carbonização. Quando as resinas foram submetidas ao tratamento térmico de 250 °C tornaram-se pretas, e permaneceram sem alterações de cor até o processo de ativação. Durante a etapa de carbonização o material apresentou em média uma perda de massa de 50%.

O espectro de FTIR do copolímero estireno-divinilbenzeno (Figura 01) apresentou bandas de absorção na região do infravermelho que caracterizam este composto. Foram observadas absorções em 3058 cm^{-1} e 1601 cm^{-1} , correspondentes a deformação axial das ligações de C-H de compostos aromáticos e C=C do anel aromático, respectivamente. Apresentou também bandas em 2851 cm^{-1} e 2922 cm^{-1} referentes ao estiramento simétrico e assimétrico da ligação C-H do grupo CH_2 , respectivamente. Notou-se, ainda, a presença de banda devido a deformação angular da ligação C-H do alceno (1492 a 1451 cm^{-1}) e do alceno (1068 a 1028 cm^{-1}) no plano, além de uma absorção em 697 cm^{-1} atribuída a deformação angular da ligação =CH fora do plano.

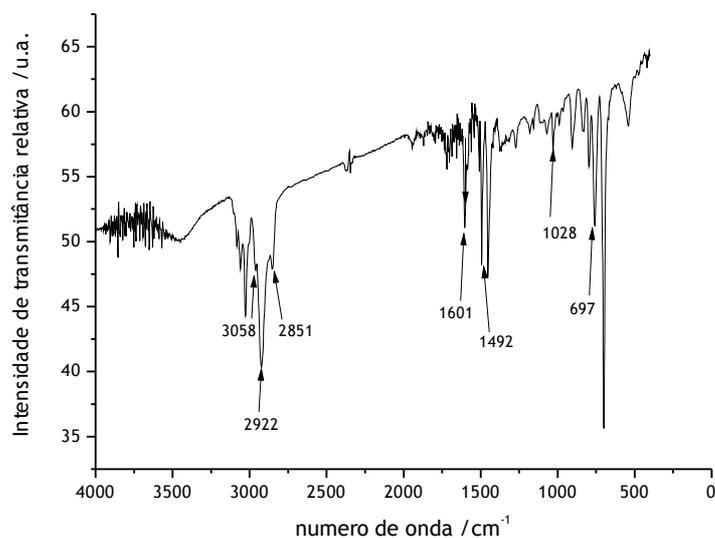


Figura 1 – Espectro de FTIR do Copolímero estireno divinilbenzeno

Já o espectro de FTIR obtido para os carvões (Figura 2) não apresentou bandas muito claras. Os tratamentos térmicos e a carbonização do copolímero levaram a perda das ligações C-H de compostos aromáticos, C=C do anel aromático e da ligação C-H do grupo CH_2 , as quais não tem bandas características indicadas pelo espectro de FTIR.

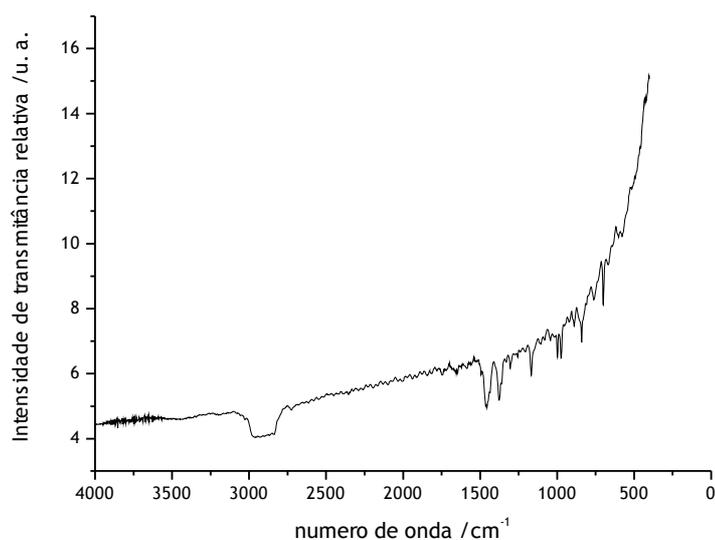


Figura 2 – Espectro de FTIR do Carvão.

A tabela 2 mostra que o copolímero sintetizado apresentou $S_{\text{BET}} = 513 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Este alto valor de área está relacionado com o fato da resina ser muito reticulada e com elevada porosidade, conseqüências estas da razão entre os monômeros e os diluentes utilizada durante a copolimerização. Já a resina sulfonada apresentou $S_{\text{BET}} = 315 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Essa redução na área superficial específica está relacionada com o colapso dos poros durante o processo de sulfonação.

Após a carbonização dos materiais há um novo aumento na área superficial. Esse fato indica que a saída dos gases produzidos pelas reações de desidratação, aromatização e despolimerização produziu a canalização na estrutura do material com a conseqüente formação de poros, em concordância com os estudos anteriores (KOCIRIK *et al.*, 2001).

Com a ativação há um novo acréscimo na área superficial dos materiais, o que justifica a opção de utilizar esses materiais como catalisadores para reações industriais. Ainda é possível constatar que há um acréscimo na área de microporos com maior ênfase no carvão e no carvão ativado, devido, principalmente aos gases liberados durante esses processos.

Tabela 2 : Propriedades texturais do copolímero, copolímero modificado, carvão, carvão ativado e dos compósitos

Amostras	Área Superficial BET/m ² .g ⁻¹	Superfície de microporos/m ² .g ⁻¹	Volume de poros/cm ³ .g ⁻¹	Diâmetro de poros/nm
Sty-DVB	513	0	1,01	13
PS	315	25	0,59	11
PS 250C	230	55	0,51	16
PS 900C	499	349	0,63	17
CAPE	534	386	0,61	17

A figura 3 apresenta os difratogramas de raios X do copolímero estireno divinilbenzeno e do copolímero sulfonado. Neles fica evidenciado o aspecto amorfo das resinas sintetizadas. Mostra também que a sulfonação não influencia nesta característica da resina.

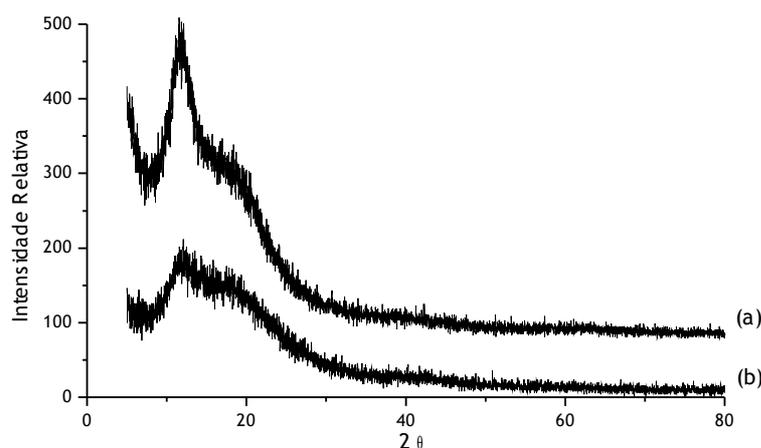


Figura 3 - Difratograma de raios X: (a) Estireno divinilbenzeno; (b) Copolímero Sulfonado

O mesmo pode ser observado nos difratogramas do copolímero calcinado a 250 °C, no carvão e no carvão ativado apresentados na figura 4. Ambos apresentaram aspecto amorfo.

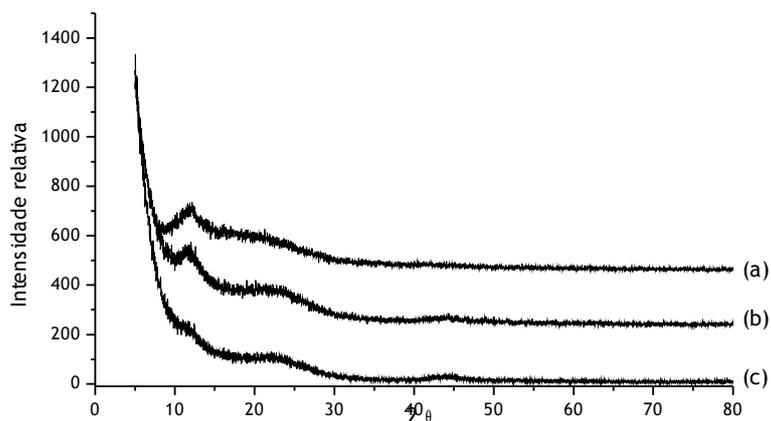


Figura 4 - Difratoograma de raios X: (a) Copolímero calcinado a 250 °C; (b) Carvão; (c) Carvão ativado.

Na figura 5 apresentamos os difratogramas de raios X dos ciclos de adsorção/coprecipitação dos íons de ferro e cobalto nos carvões ativados, para os compósitos lavados e com razão de 33% de cobalto. Os compósitos apresentaram um aspecto amorfo, com curvas mais próximas das obtidas para os carvões ativados. Não apresentaram sinais característicos das ferritas de cobalto, mesmo com a repetição dos ciclos de adsorção/coprecipitação. Comportamento semelhante foi observado para as outras amostras, lavadas e não lavadas, e para a razão de 6% de cobalto. Esse aspecto pode estar relacionado com a baixa taxa de adsorção dos íons ferro e cobalto na superfície e nos poros do carvão ativado, o que impediria a formação de um retículo cristalino bem definido, diferente dos difratogramas apresentados para adsorção/coprecipitação dos mesmos metais no copolímero sulfonado. Estes apresentaram ângulos e planos característicos das ferritas de cobalto (OTTO *et al*, 2007)

Analisando a figura 6, observamos que a lavagem durante a etapa de adsorção dos íons não influencia na formação do retículo cristalino para os carvões adsorvidos com a razão de 33% de cobalto. Os difratogramas dos compósitos com 6% de cobalto também apresentaram semelhante comportamento, quando comparados os compósitos lavados ou não.

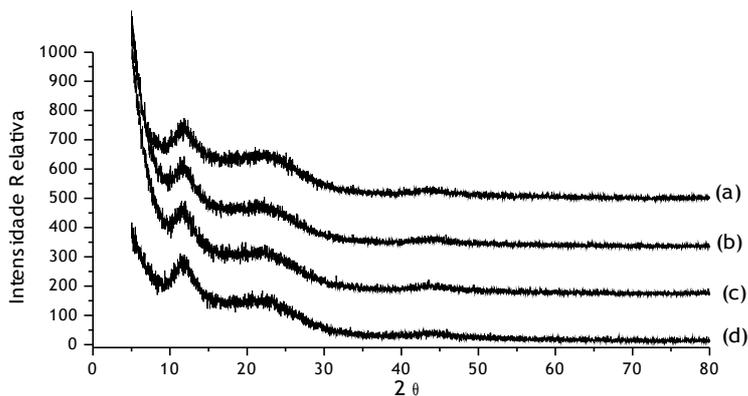


Figura 5 - Difratoograma de raios X: (a) 1º Ciclo, 33% Co, Lavado; (b) 2º Ciclo, 33% Co, Lavado; (c) 3º Ciclo, 33% Co, Lavado; (d) 4º Ciclo, 33% Co, Lavado.

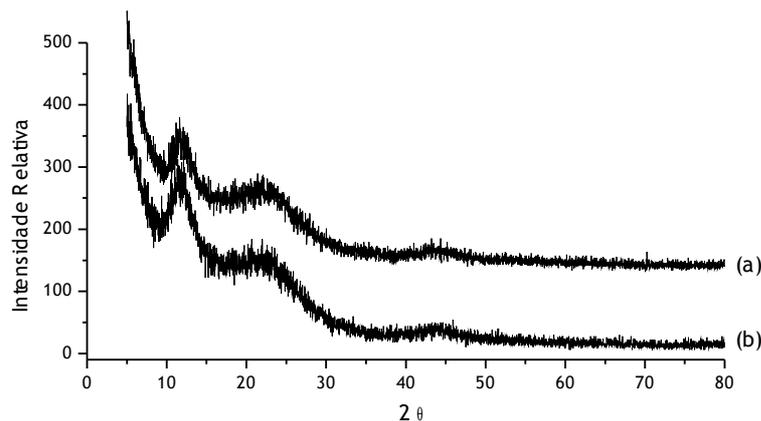


Figura 6 - Difratoograma de raios X: (a) 4º Ciclo, 33% Co, sem lavar; (b) 4º Ciclo, 33% Co, Lavado;.

Conclusões

O processo de carbonização e ativação resultou em carvões esféricos com altas áreas específicas e estruturas mesoporosas, características desejáveis para uso como suportes catalíticos. Diferentemente de carvões ativados preparados a partir de polímeros contendo óxidos, os difratogramas dos carvões após coprecipitação não indicaram os picos característicos de ferritas de cobalto, mesmo após quatro ciclos de carga/coprecipitação. Os materiais após as precipitações dos metais em meio alcalino, não apresentaram propriedades magnéticas, isto pode ser devido a uma baixa retenção de metais devido às propriedades hidrofóbicas do

carvão ativado ou à formação de hidróxidos não magnéticos. Análises por espectrofotometria de absorção atômica e espectroscopia Mössbauer deverão ser realizadas para confirmar essas hipóteses.

Referências Bibliográficas

COUTINHO, F. M. B; RABELO, D. Scanning electron microscopy study of styrene-divinylbenzene copolymers. **European Polymer Journal**, vol.28, p. 1553, 1992.

GOULD, P. Nanoparticles probe biosystems. **Materials Today**, vol. 7, p.36-43, 2004.

HELFFERICH, F. **Ion Exchange**. New York: McGraw-Hill, 1962.

KOCIRIK, M.; BRYCH, J.; HRADIL, J. Carbonization of bead-shaped polymers for application in adsorption and in composite membranes. **Carbon**, v. 39, p. 1919-1928, 2001.

LÁSZLO, K; BÓTA, A; NAGY, L.G. Comparative adsorption study on carbons from polymer precursors. **Carbon**, vol 38, p.1965–1976, 2000.

LÁSZLO, K; TOMBÁCZB, E; JOSEPOVITSC, K. *Effect of activation on the surface chemistry of carbons from polymer precursors*, **Carbon**, vol. 39, 1217–1228, 2001.

MAKSIMOVA, N.I; KRIVORUCHKO, O.P; ZAIKOVSKII, G.M.V; CHUVILIN, L.A; SALANOV, A.N; BURGINA, E.B. Catalytic synthesis of carbon nanostructures from polymer nanostructures from polymer. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, vol.158, p. 301-307, 2000.

MIMURA, N; SAITO, M; Dehydrogenation of ethylbenzene to styrene over $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts in the presence of carbon dioxide. **Catalysis Today**, vol. 55, p.173, 2000.

MIMURA, N; TAKAHARA, M; SAITO, T; HATTORI, K; OHKUMA, M. Dehydrogenation of ethylbenzene over iron oxide-based catalyst in the presence of carbon dioxide. **Catalysis Today**, vol.45, p.61-64, 1998

OGANOWSKI, W; HANUZA, J; DRULIS, H; MIGTA, W; MACALIK, L. Promotional effect of molybdenum, chromium and cobalt on a V-Mg-O catalyst in oxidative dehydrogenation of ethylbenzene to styrene. **Applied Catalysis A: General**, vol.136 p.143-159, 1996.

OLIVEIRA, A.C.; RANGEL, M.C. Desidrogenação do etilbenzeno sobre compostos de ferro e alumínio. **Química Nova**, São Paulo, vol 26, nº 2 , 2003.

OLIVEIRA, S.B. **Preparação de catalisadores baseados em carvão ativado polimérico para a desidrogenação do etil benzeno com dióxido de carbono.**

2007. 107 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2007.

OLIVEIRA, S. B; BARBOSA, D. P; HOLTZ, R.D; RABELO. D; RANGEL, M.C. *Desidrogenação do etilbenzeno sobre carvão ativado polimérico esférico*. In: XIII Congresso Brasileiro de Catálise, 2005. **Anais do XIII Congresso Brasileiro de Catálise, 2005**.

OTTO, C.R.N; RABELO, D; ALCANTÁRA,E.F.C; MORAIS, P.C.; OLIVEIRA, A.C.; GARG, V.K. Síntese e caracterização de nanocompósitos de ferritas de cobalto dispersas em carvão ativado esférico. In: IV Congresso Brasileiro do Carbono, 2007. **Anais do IV Congresso Brasileiro do Carbono**, Gramado: UFRGS, 2007.

RARÓG-PILEKA, W; JEDYNAK-KOCZUC, A.; PETRYK, J.; JODZIS, E.M.S.; KASZKUR, Z.; KOWALCZYK, Z. Carbon-supported cobalt–iron catalysts for ammonia synthesis. **Applied Catalysis A: General** vol .300, p.181–185, 2006

SHREVE, M. R; BRINK, A. J.; **Indústria dos Processos Químicos**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan S. A, vol. 1, p. 140, 1977.