

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE**

**CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**AVALIAÇÃO DE PROPRIEDADES DE CATALISADORES CoMo SUPORTADOS  
EM ZEÓLITA BETA PREPARADOS POR IMPREGNAÇÃO: DISPERSÃO FÍSICA E  
MISTURA ÚMIDA.**

**LILIAN BARBOSA DA SILVA**

**Campina Grande-PB**

**Dezembro-2013**

**LILIAN BARBOSA DA SILVA**

**AVALIAÇÃO DE PROPRIEDADES DE CATALISADORES CoMo SUPORTADOS  
EM ZEÓLITA BETA PREPARADOS POR IMPREGNAÇÃO: DISPERSÃO FÍSICA  
E MISTURA ÚMIDA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós  
Graduação em Engenharia Química da Universidade  
Federal de Campina Grande, em cumprimento às  
exigências para obtenção do grau de Mestre em  
Engenharia Química.

**Orientadora:** Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria W. Nunes C. Carvalho.

**Campina Grande – PB**

**Dezembro-2013**



S586a      Silva, Lilian Barbosa da.  
Avaliação de propriedades de catalisadores CoMo suportados em zeólita beta preparados por impregnação : dispersão física e mistura úmida / Lilian Barbosa da Silva. - Campina Grande, 2013.  
74 f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2013.  
"Orientação: Profa. Dra. Maria Wilma Nunes Cordeiro Carvalho".  
Referências.

1. Catalisadores. 2. Zeólitas. 3. Zeólita Beta. 4. Dispersão Física. 5. Dissertação - Engenharia Química. I. Carvalho, Maria Wilma Nunes Cordeiro. II. Universidade Federal de Campina Grande - Campina Grande (PB). III. Título

CDU 66.097.3(043)

**LILIAN BARBOSA DA SILVA**

**AVALIAÇÃO DE PROPRIEDADES DE CATALISADORES CoMo SUPORTADOS  
EM ZEÓLITA BETA PREPARADOS POR IMPREGNAÇÃO: DISPERSÃO FÍSICA E  
MISTURA ÚMIDA.**

**BANCA EXAMINADORA**

---

**Profª. Drª. Maria Wilma Nunes Cordeiro Carvalho (UAEQ/CCT/UFCG)**  
**(Orientadora)**

---

**Profª. Drª. Rucilana Patrícia Bezerra Cabral (UAEM/CCT/UFCG)**  
**(Examinadora externa)**

---

**Profª. Drª. Maristela Alves da Silva (Departamento de Química/UEPB)**  
**(Examinadora externa)**

---

**Pesquisador Dr. Kleberson Ricardo de Oliveira Pereira (UAEQ/CCT/UFCG)**  
**(Examinador externo)**

## **DEDICATÓRIA**

Dedico esse trabalho ao meu Deus por todo auxílio em minha vida e ao meu pai (José Gomes Barbosa), incentivador da busca do conhecimento, infelizmente ele não está entre nós fisicamente, mas continua eternizado no coração daqueles que tiveram a honra de conhecê-lo.

**Bendize, ó minha alma, ao Senhor!**

**Senhor, Deus meu, como tu és magnificante:**

**Sobrevestido de glória e majestade,**

**Coberto de luz como de um manto.**

**Tu estendes o céu como uma cortina.**

**(Salmos 104. 1-2)**

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a DEUS pelo dom da vida, por todas as forças, pela saúde, por todas as pessoas que colocou no meu caminho e pelas oportunidades concebidas, e assim, meus sonhos foram e são concretizados. Enfim, Mestre! Muito obrigada, SENHOR!

Sou grata aos meus pais-avós que me ensinaram o caminho a ser percorrido e mesmo com tantas dificuldades eles foram exemplos: honestidade, amor, carinho e amor ao próximo em nosso lar.

A orientadora Professora Dr.<sup>a</sup> Maria Wilma Nunes Cordeiro Carvalho pelo seu compromisso e pela contribuição a este trabalho como também a minha vida pessoal. Muito obrigada!

A professora Dr.<sup>a</sup> Rucilana Patrícia Bezerra Cabral pelo apoio, paciência que direcionou meus estudos para que esse pudesse chegar ao término.

Aos integrantes da banca examinadora Dr.<sup>a</sup> Maristela Alves da Silva e Dr. Kleber Ricardo de Oliveira Pereira por suas avaliações minuciosas e contribuições valiosas durante o seminário que colaboraram para o aprimoramento desta dissertação.

A Professora Dr.<sup>a</sup> Sílvia Dias e o Professor Dr. Zeca pelo acolhimento no momento que mais precisei, pelas palavras de conforto e conhecimento transmitido no decorrer desse trabalho.

Aos professores que tive a oportunidade de conhecer e que contribuíram para a minha formação ética e profissional no decorrer do mestrado.

Ao CENPES pelo material do suporte (zeólita Beta) cedido para a realização deste trabalho.

A secretária do PPGEQ Maricé por seus serviços prestados com sua atenção, competência e alegria.

Aos funcionários da Unidade Acadêmica de Engenharia Química/UFCG.

Ao pessoal do Certbio e Laboratório de Caracterizações de Materiais – UFCG.

Ao pessoal do LabCat-UnB pelas análises realizadas e especialmente ao amigo Elon o qual contribuiu imensamente para que esse trabalho chegasse ao término.

A família LabCAB- UFCG com quem compartilhei o laboratório durante estes longos meses de trabalho, pelos momentos de desabafo e pelas gargalhadas compartilhadas, em especial, Danielle e André por ter se disponibilizado seus finais de semana para estar comigo na execução deste trabalho.

Ao CNPQ pelo apoio financeiro.

Aos amigos e companheiros que o mestrado me proporcionou: Deivid Figueroa, Simone Lins, Germano Gomes, Eduardo, Cláudio, Mariana Medeiros, Wanessa Karla, Patrícia Marinho, Fabiana Medeiros, Janaina Marinho, Janaina Menezes, que compartilhei conhecimentos, momentos difíceis e felizes.

Aos amigos Enivaldo Barbosa e Saulo Capim pelos ensinamentos e palavras amigas em qualquer ocasião, pois sei que com vocês posso contar sempre. Muito Obrigada!!

A minha amada mãe Solange Barbosa pela oportunidade ao estudo e por apoio em momentos difíceis...

As minhas amadas irmãs: Betânia, Simone e Vitória pela paciência, compreensão nos momentos que mais precisei.

Aos meus familiares que indiretamente ou diretamente contribuíram para a minha formação ética e profissional.

As minhas amigas Karla Mota, Rita de Cássia, Joziane Gonzaga, Amanda Lima, Herika Batista, Micheline Neves, Maria do Carmo que mesmo sem entender muito bem o meu trabalho sempre me ouviram e me apoiaram dando-me palavras de conforto, encorajamento...

Gostaria também de agradecer a qualquer pessoa que acidentalmente possa ter esquecido, mas que a minha gratidão vai muito além do que possam imaginar...

Cada um de vocês teve um papel diferente no decorrer deste trabalho, mas todos foram fundamentais para a concretização do mesmo.

Ficavos-ei eternamente grata e lembrarei este momento para o resto da minha vida!

**Lilian Barbosa da Silva**

## RESUMO

As zeólitas pertencem à classe dos aluminossilicatos e são tecnologicamente importantes por exibirem propriedades catalíticas notáveis. A zeólita Beta vem se destacando por apresentar estrutura microporosa aberta que permite a transferência de materiais entre o espaço intracristalino e o ambiente circundante, além da alta razão Si/Al, alta acidez, estabilidade térmica e hidrotérmica, tornando-se um material interessante para a indústria química e petrolífera como suporte para catalisadores. O Cobalto e o Molibdênio são metais ativos e de baixo custo que proporcionam ao suporte atividade quando suportado em zeólita Beta. Esses metais têm sido usados na preparação de catalisador para ser utilizado no craqueamento e isomerização de frações de petróleo. No presente trabalho foram preparados catalisadores CoMo suportados em zeólita Beta utilizando os métodos de dispersão física (A1) e mistura úmida (B1) para a incorporação dos óxidos metálicos sobre o suporte com objetivo de avaliar as propriedades superficiais dos catalisadores. As avaliações texturais foram obtidas por técnicas de caracterização. As análises de difração de Raios-X indicaram que o método de impregnação A1 foi menos eficiente, em relação à cristalinidade, que o método B1, no qual a fase cristalina foi mantida. A composição química dos catalisadores foi avaliada por Energia Dispersiva de Raios X (EDX), em que os resultados apresentaram uma composição bem próxima da composição nominal proposta. Os resultados de FTIR indicaram bandas características para a zeólita Beta e seu caráter ácido foi mantido para ambos os métodos de impregnação. Os catalisadores HB1CoMo foram submetidos a análise térmica por adsorção da piridina e a identificação/quantificação dos sítios ácidos por análise de FTIR e TG, respectivamente, e os resultados obtidos demonstraram um incremento dos sítios ácidos para os catalisadores impregnados pelo método B1 e os espectros de FTIR evidenciaram a formação de sítios ácidos de Brønsted para os catalisadores impregnados pelo método B1. Para o a análise de BET foi possível observar que após a impregnação dos metais ao suporte pelos métodos A1 e B1 as áreas superficiais externas sofreram um decréscimo e para as áreas superficiais internas houve um aumento significativo.

## ABSTRACT

Zeolites belong to the class of aluminosilicates and are technologically important because they exhibited remarkable catalytic properties . The Beta zeolite has been highlighted by presenting open microporous structure that allows the transfer of materials between intracrystalino space and surroundings , plus the high ratio Si / Al , high acidity, thermal and hydrothermal stability , making it an interesting material for industry chemical and petroleum as a support for catalysts. The Cobalt and Molybdenum are active and low cost to provide that support activity when supported on zeolite Beta metals . These metals have been used in the preparation of catalysts for use in isomerisation and cracking of oil fractions. In this work were prepared CoMo catalysts supported on zeolite Beta using the methods of physical dispersion ( A1 ) and wet mixture ( B1 ) for the incorporation of metal oxides on the support to evaluate the surface properties of the catalysts . The textural ratings were obtained by characterization techniques . The analysis of X- ray diffraction indicated that A1 impregnation method was less efficient with respect to crystallinity , the B1 method in which the crystalline phase was retained. The chemical composition of the catalysts was measured by Energy Dispersive X-ray ( EDX ) , in which the results showed a composition very close to the nominal composition proposal. The results showed characteristic bands of FTIR for the Beta zeolite and its acid character is retained for both impregnation methods . HB1CoMo The catalysts were subjected to thermal analysis by adsorption of pyridine and identification / quantification of acid sites by FTIR analysis and TG , respectively, and the results showed an increase in acid sites of the catalyst impregnated by the method B1 and the infrared spectra showed formation of Brønsted acid sites in the catalyst impregnated by the method B1. To the the BET analysis it was observed that after impregnation of the metals to the support by the methods A1 and B1 external surface areas suffered a decrease and the internal surface area has increased significantly .

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>A</b>	Zeólita
<b>Å</b>	Angstroms
<b>A1</b>	Método de impregnação por dispersão física
<b>Al</b>	Alumínio
<b>ANP</b>	Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustível
<b>B1</b>	Método de impregnação por mistura úmida
<b>BEA</b>	Zeólita Beta
<b>BET</b>	Área específica pelo método Brunauer, Emmet e Teller
<b>CENPES</b>	Centro de Pesquisa da Petrobrás
<b>Co</b>	Cobalto
<b>CoMo</b>	Cobalto e Molibdênio
<b>DRX</b>	Difração de Raios-X
<b>EDX</b>	Energia Dispersiva de Raios-X
<b>FAU</b>	Estrutura Faujasita
<b>Fe</b>	Ferro
<b>HY</b>	Zeólita Y
<b>HB</b>	Zeólita Beta padrão
<b>HB1</b>	Suporte zeólita Beta comercial
<b>HCC</b>	Hidrocraqueamento Catalítico
<b>FCC</b>	Craqueamento Catalítico de leito Fluidizado
<b>IUPAC</b>	International Union of Pure and Applied Chemistry
<b>IZA</b>	International Zeolite Association
<b>FTIR</b>	Infravermelho por Transformada de Fourier
<b>JCPDS</b>	Joint Committee on Powder Diffraction Standards

<b>LTA</b>	Zeolite Linde Type A
<b>LABCAB</b>	Laboratório de Catálise Adsorção e Biocombustíveis
<b>MFI</b>	Mordenite Framework Inverted
<b>MoO<sub>3</sub></b>	Trióxido de Molibdênio
<b>Na-BEA</b>	Zeólita Beta Sódica
<b>Na-FAU</b>	Zeólita Faujasita Sódica
<b>OH</b>	Hidroxila
<b>Py</b>	Piridina
<b>Si</b>	Silício
<b>SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Relação de Sílica – Alumina
<b>STF</b>	Síntese de Fischer-Tropsch
<b>UFCG</b>	Universidade Federal de Campina Grande

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Condições de análises de EDX.....	37
<b>Tabela 2:</b> Teores teóricos dos óxidos nos catalisadores suportados em zeólita Beta .....	<b>Erro! Indicador não definido.</b> 38
<b>Tabela 3:</b> Resultados EDX dos catalisadores através dos métodos por dispersão física (A1) e mistura úmida ( B1). ....	46
<b>Tabela 4:</b> Quantidade de piridina gasosa adsorvida nos catalisadores HB1CoMo pelos métodos A1 e B1. ....	50
<b>Tabela 5:</b> Dados de adsorção dos catalisadores. ....	59

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Representação de uma rede tridimensional .....	<b>Erro! Indicador não definido.22</b>
<b>Figura 2:</b> Seletividade de forma das peneiras moleculares.....	<b>25</b>
<b>Figura 3:</b> Representação esquemática dos polimorfos A, B e C da zeólita Beta.....	<b>29</b>
<b>Figura 4:</b> Esquema do diâmetro dos canais da zeólita Beta. ....	<b>29</b>
<b>Figura 5:</b> Sítios ácidos das zeólitas.....	<b>32</b>
<b>Figura 6:</b> Representação esquemática do sistema simultâneo da adsorção da piridina.....	<b>.38</b> Erro! Indicador não definido.
<b>Figura 7:</b> Rampa de calcinação dos catalisadores. ....	<b>40</b>
<b>Figura 8:</b> Difratoograma padrão de raios-X da zeólita Beta.....	<b>30</b>
<b>Figura 9:</b> Padrão de DRX do suporte da zeólita Beta comercial HB CABRAL (2008) (a) e da zeólita Beta comercial cedida pelo CENPES (b).....	<b>43</b>
<b>Figura 10:</b> Difratoograma do suporte ( zeólita Beta) utilizado para os catalisadores HB1CoMo pelo método A1.....	<b>44</b>
<b>Figura 11:</b> Padrão de DRX dos catalisadores bimetálicos ( HB1CoMo) impregnados pelo método A1 com 3 % de Mo e 2% Co(a) e 6% de Mo e 2% de Co.....	<b>44</b>
<b>Figura 12:</b> Padrão de DRX dos catalisadores bimetálicos (HB1CoMo) impregnados pelo método B1 com 3% de Mo e 2% de Co (a) e 6% de Mo e 2% de Co (b). ....	<b>45</b>
<b>Figura 13:</b> Espectros de FTIR dos catalisadores (HB1CoMo) pelo método A1 de 3% de Mo e 2% de Co (a) e 6% de Mo e 2% de Co (b).....	<b>47</b>
<b>Figura 14:</b> Espectros de FTIR dos catalisadores (HB1CoMo) pelo método B1 de 3% de Mo e 2% de Co(a) e 6% de Mo e 2% de Co (b). ....	<b>48</b>
<b>Figura 15:</b> Análise TG da amostra zeólita Beta antes da adsorção gasosa da piridina.....	<b>49</b>
<b>Figura 16:</b> Análise TG da amostra zeólita Beta após adsorção gasosa da piridina. ....	<b>49</b>
<b>Figura 17:</b> Espectros de FTIR após adsorção da piridina nos catalisadores (HB1CoMo +Py) com 3% de Mo e 2% de Co (a) e 6% de Mo e 2% de Co (b). ....	<b>51</b>
<b>Figura 18:</b> Espectros de FTIR após adsorção da piridina nos catalisadores pelo método B1 3% de Mo e 2% de Co(a) e 6% de Mo e 2% de Co(b). ....	<b>51</b>
<b>Figura 19:</b> Isotermas de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> impregnado pelo método A1 dos catalisadores com 3% de Mo(a) e 2% de Co e 6% de Mo 2% de Co(b).....	<b>59</b>

**Figura 20:** Isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> impregnado pelo método B1 dos catalisadores com 3% de Mo(a) e 2% de Co e 6% de Mo 2% de Co(b).....59

## SUMÁRIO

<b>1.0 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>16</b>
<b>2.0 OBJETIVOS .....</b>	<b>18</b>
<b>2.1 Objetivo Geral.....</b>	<b>18</b>
<b>2.2 Objetivos Específicos .....</b>	<b>18</b>
<b>3.0 REVISÃO DA LITERATURA.....</b>	<b>19</b>
<b>3.1 Catálise.....</b>	<b>19</b>
3.1.1 Catálise homogênea.....	19
3.1.2 Catálise heterogênea.....	19
3.1.3 Catálise enzimática.....	20
<b>3.2. Suporte.....</b>	<b>20</b>
<b>3.3 Zeólitas .....</b>	<b>21</b>
3.3.1 Propriedades ácidas das zeólitas.....	26
3.3.1.1 Sítios ácidos de Brønsted .....	26
3.3.1.2 Sítios de ácidos de Lewis .....	27
3.3.2 Zeólita Beta .....	27
3.3.2.1 Características da Zeólita Beta.....	28
3.3.2.2 Utilizações da Zeólita Beta.....	30
<b>3.4 Catalisadores Ácidos.....</b>	<b>31</b>
<b>3.5 Catalisadores Bifuncionais .....</b>	<b>33</b>
<b>3.6 Métodos de Incorporação do Metal ao Suporte .....</b>	<b>34</b>
3.6.1 Impregnação .....	34
3.6.2 Troca iônica.....	35
3.6.3 Coprecipitação.....	35
3.6.4 Precipitação- deposição.....	35
<b>3.7 Técnicas de Caracterizações .....</b>	<b>35</b>
3.7.1 Espectroscopia de Raios- X por Energia Dispersiva ( EDX).....	36
3.7.2 Difração de Raios X ( DRX).....	36
3.7.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	37
3.7.4 Adsorção Gasosa da Piridina.....	37
3.7.5 Análises Térmicas (TG) para Quantificação dos Sítios Ácidos após Adsorção Gasosa de Piridina.....	38

3.7.6 Adsorção e dessorção de Nitrogênio ( BET).....	59
<b>4.0 MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>39</b>
<b>4.1 Preparação dos Catalisadores.....</b>	<b>39</b>
4.1.1 Método de Dispersão Física (A1).....	40
4.1.2 Método por Mistura Úmida (B1).....	41
<b>5.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>43</b>
<b>5.1 Análise por difração de raios-X (DRX).....</b>	<b>43</b>
5.1.1 Análise por difração de raios-X (DRX) dos catalisadores bimetálicos impregnados pelo método A1. ....	44
<b>5.2 Energia Dispersiva de raios-X (EDX) .....</b>	<b>46</b>
<b>5.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho.....</b>	<b>47</b>
<b>5.4 Adsorção Gasosa da Piridina .....</b>	<b>48</b>
<b>6.0 CONCLUSÕES.....</b>	<b>55</b>
<b>7.0 PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>56</b>
<b>8.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>57</b>
<b>Anexo .....</b>	<b>62</b>
<b>Apêndice .....</b>	<b>65</b>

## 1.0 INTRODUÇÃO

A segurança energética é uma das preocupações da atualidade e com ela o desenvolvimento sustentável que ao longo dos anos vem ganhando atenção, devido aos problemas ambientais. A utilização de catalisadores em escalas industriais permite orientar a reação para obter o produto desejado em um tempo menor, por isso, a indústria petroquímica e petrolífera busca novas descobertas de catalisadores.

Foi Berzelius quem cunhou o termo “CATÁLISE”, em 1836, para descrever certo número de fenômenos aparentemente dispare, como a ação de fermentos da produção de álcool, e o efeito de certas substâncias capazes de, pela mera presença, iniciar reações de decomposição e síntese (RIBEIRO, 2007). A catálise tem maior destaque na indústria petroquímica por boa parte das reações nos processos serem catalíticas. Visando atender ao aumento da demanda de derivados de petróleo, as refinarias vêm investindo fortemente em seus processos. As inovações de processos que vêm sendo implantadas nas refinarias geram novas oportunidades para o aproveitamento de correntes de hidrocarbonetos como matéria-prima para a produção de combustíveis.

O craqueamento catalítico em leito fluidizado, FCC (Fluid Catalytic Cracking), é o sistema mais empregado. Ele utiliza calor, pressão e catalisadores, como agentes no fracionamento da mistura de hidrocarbonetos. O catalisador empregado (15% em peso) consiste na mistura de um aluminossilicato sintético cristalino (zeólita) em suporte de sílica-alumina sintética amorfa (SZKLO e ULLER, 2008).

Há cerca de 250 anos iniciaram-se pesquisas relativas às zeólitas (GUISNET e RIBEIRO, 2004). Aproximadamente são conhecidos 48 tipos de zeólitas naturais e mais de 150 sintetizadas. As zeólitas naturais formam-se em locais de rochas vulcânicas, raramente são puras, geralmente, apresentam outros materiais como: metais, quartzo ou outras zeólitas. As zeólitas são aluminossilicatos hidratados, que representam uma classe de materiais cristalinos, microporoso, e tem sido extensivamente estudados e utilizados em processo físicos e químicos (ARAUJO, 2006).

As zeólitas sintéticas são geradas a partir de materiais variados, como exemplos: resíduos de indústrias, argilominerais, dentre outros. Elas são elaboradas sob condições rígidas de variações físicas e químicas.

Vários processos industriais de refinação petroquímica e química fina utilizam catalisadores à base de zeólitas. A maior parte dos catalisadores industriais são constituídos por um agente ativo disperso num suporte (RIBEIRO, 2007).

Os catalisadores usados no HCC são bifuncionais, cuja função é hidrogenar/desidrogenar e os ácidos, responsáveis por se craquear ou isomerizar (por exemplo, metais suportados em zeólitas ácidas). Assim, os catalisadores compõem principalmente de um suporte e uma fase ativa, que por sua vez é constituído de um promotor e uma substância catalítica (CABRAL, 2008). A obtenção de catalisadores sólidos pode ser descrita por impregnação, troca iônica, ou precipitação.

Nos catalisadores preparados por impregnação, o suporte confere ao material obtido uma textura, morfologia, e agrupa um conjunto de operações unitárias que permitem a dispersão de um agente sobre o suporte inerte ou ativo que pode ser metais de transição, metais nobres, óxidos, sulfetos. Visando a grande necessidade de obter catalisadores específico com baixo custo e de fácil aquisição, este trabalho teve como proposta utilizar a zeólita Beta como suporte de catalisadores CoMo utilizando como método de preparação a impregnação, por dispersão física e mistura úmida de modo que se observe qual das metodologias de preparação é mais adequada para obtenção dos catalisadores.

## 2.0 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

Desenvolver catalisadores **CoMo** suportados em peneira molecular zeólita Beta através das técnicas de impregnação por dispersão física e mistura úmida.

### 2.2 Objetivos Específicos

- Avaliar a estrutura do suporte de zeólita Beta através da caracterização estrutural (DRX) e análise composicional (EDX);
- Impregnar os metais por dispersão física e mistura úmida;
- Avaliar os catalisadores **CoMo** em termos estruturais por DRX, FTIR, TG , EDX e BET
- Estabelecer uma comparação entre os métodos de impregnação utilizados.

## **3.0 REVISÃO DA LITERATURA**

### **3.1 Catálise**

A catálise pode ser definida como o conjunto de processos e conhecimentos aplicados para aumentar a velocidade das reações químicas ou modificar o caminho delas. Os catalisadores são substâncias eficazes ou misturas de substâncias capazes de promover a melhoria no andamento das transformações químicas (OLIVEIRA, 2008).

Em meados do século XIX, a aplicação da catálise baseava em síntese orgânica, inorgânica e marcou o início da indústria química.

A catálise é essencial no contexto da indústria química, uma vez que a grande maioria dos processos químicos é catalítica. Os principais eventos históricos sobre desenvolvimento de catalisadores estão relacionados com o número de fases do sistema reacional. As reações catalíticas podem ser classificadas em: catálise homogênea, heterogênea e catálise enzimática (RIBEIRO, 2007).

#### **3.1.1 Catálise homogênea**

Os sistemas homogêneos são muito ativos e seletivos, mas exprimem uma grande dificuldade na separação dos produtos e na recuperação dos catalisadores, problemas de ataque químico aos materiais utilizados nas tubulações e nos reatores, problemas de estocagem, problemas ambientais, entre outros.

#### **3.1.2 Catálise heterogênea**

Embora apresentem menores valores de atividade catalítica, seletividade e cinética mais complexa, possuem vantagens industrialmente atraentes como fácil separação entre catalisador e demais fases do sistema reacional, facilidades de regeneração, economicidade, maior controle de contaminação ambiental e menor risco de ataque químico ao sistema. Dentre os catalisadores heterogêneos, os baseados em óxidos de metais de transição são objetivos de grande interesse devido a suas potencialidades em reações catalíticas (COSTA, 2011). A vantagem da catálise heterogênea sobre a catalise homogênea é a utilização de suportes como meio de imobilização de metais para promover as reações desejadas (SOUSA, 2007). Dessa forma, o sistema catalítico “ideal” seria alguma espécie de catalisador

heterogêneo que apresentasse elevada seletividade, atividade e íntimo contato com o substrato (SCARRIOT, 2008).

### 3.1.3 Catálise enzimática

Neste caso, o catalisador é uma enzima e é intermediário entre as duas catálises anteriormente, pois apresentam centros ativos em sua estrutura, capacitando a orientação dos reagentes na reação (RIBEIRO, 2007).

Os processos químicos têm por finalidade transformar matérias-primas em produtos, recorrendo a processos de separação e de reação (RIBEIRO, 2007). A utilização de catalisadores em numerosos processos de refino e na indústria química está na base de grandes progressos realizados nos últimos 50 anos. Este desenvolvimento conquistou a química fina e ambiental (RIBEIRO, 2004) e neste contexto estudos têm sido realizados para obtenção de catalisadores mais eficaz, principalmente com as zeólitas que apresentam características que lhe permitem atuar em diversos ramos da indústria e setor secundária da economia brasileira.

## 3.2. Suporte

O suporte confere ao catalisador porosidade e resistência mecânica, podendo ser inativo do ponto de vista catalítico. Os suportes estruturados de catalisadores são cada vez mais usados em reatores de baixa quebra de pressão, e em unidades de destilação catalítica. Novos materiais compósitos são essenciais para o seu desenvolvimento (FAUSTINO, 2010).

Os suportes são muito importantes, devem ter propriedades constantes e estáveis, resistentes a ataques de ácidos e da influência da temperatura. São utilizados os suportes comerciais, tanto naturais como fabricados, pois apresentam características bem definidas. Assim, podem-se classificar em: naturais e sintéticos.

Os naturais têm como base a sílica e carbono: diatomita ou kielselgur (ferro-sílica) e carvão ativo ou carvão natural, respectivamente. A diatomita e Kielselgur apresentam área relativamente pequena, enquanto o carvão apresenta alta área superficial (SCHMAL, 2011).

Os sintéticos podem ser fabricados em grande escala e têm propriedades bem definidas. No caso, as mais utilizadas são: alumina ( $Al_2O_3$ ), sílica ( $SiO_2$ ) e outras mais, que apresentam áreas superficiais da ordem de  $100-300m^2/g$  e são estáveis (SCHMAL, 2011).

Os catalisadores sólidos, basicamente consistem de dois ou mais componentes: o suporte e uma fase ou mais ativas, que são as principais responsáveis pela atividade catalítica. O suporte catalítico age como o veículo da fase ativa, isto é, permite que os reagentes envolvidos na reação cheguem até a fase ativa do catalisador. Além disso, maximiza a área superficial da fase ativa por meio do espalhamento das partículas da fase ativa sobre sua superfície. A fase ativa, normalmente, pode constituir de 0,1 a 20% do catalisador sob a forma de pequenas partículas cristalinas (1 a 50 nm). Estas partículas por sua vez são obtidas mediante a incorporação de íons ou óxidos metálicos (alcalinos, alcalinos terrosos, metais de transição, etc.) a estrutura do suporte (SILVA, 2011).

### 3.3 Zeólitas

Zeólitas são aluminossilicato microporosos hidratados com estruturas cristalinas extremamente peculiares, largamente utilizadas a nível mundial numa vasta gama de aplicações industriais como: remoção de íons e moléculas em soluções, desodorantes, agentes antibacterianos e suportes de catalisadores entre outros (SOUSA, 2007).

O termo zeólita, designação derivada das palavras gregas *zeo* e *lithos* (zeólito: a pedra que ferve). Durante cerca de 200 anos, as zeólitas foram essencialmente usadas pela beleza dos seus cristais (RIBEIRO, 2004). A primeira zeólita (a estilbite,  $\text{NaCa}_2\text{Al}_5\text{Si}_{13}\text{O}_{36}\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ ) foi descoberta na Suécia pelo mineralogista Cronstedt. Em 1925, Weigel e Steinhof foram os primeiros a constatar que a zeólita chabazita adsorvia seletivamente moléculas orgânicas menores e rejeitava as maiores. Apenas em 1926, as características de adsorção das zeólitas (em especial a chabazita) foram atribuídas aos pequenos poros de cerca de 5 Å (Angstrom) de diâmetro, que possibilita a inserção de pequenas moléculas excluindo as maiores, surgindo o termo “peneira molecular”.

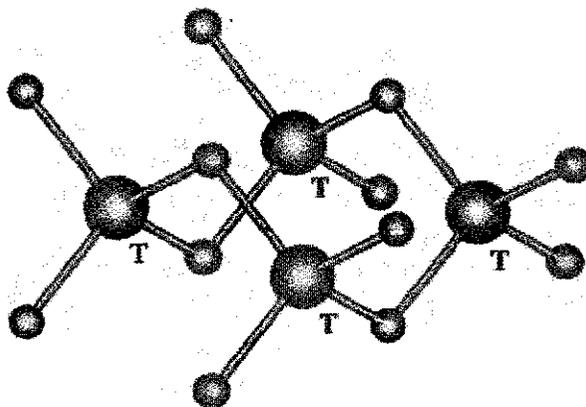
No final da década de 40 surgiram as primeiras zeólitas sintéticas, primeiramente a mordenita e em seguida a produção comercial das zeólitas A ou LTA (“Linde type A” referente à “Linde Division” da organização “Union Carbide”), X (Linde type X) e Y (Linde Type Y) (BRAGA e MORGAN, 2007). Essa descoberta e o desenvolvimento de tratamentos pós-síntese (nomeadamente a desaluminação) que, tornaram possível ajustar as características físico-químicas das zeólitas (porosidade e centros ativos) e fizeram destes sólidos uma das famílias de catalisadores industriais mais importantes (RIBEIRO, 2004).

Os catalisadores representam apenas 9% do consumo anual das zeólitas. No entanto, apesar de representarem apenas esta pequena porcentagem, estes têm o maior valor comercial dentro das zeólitas sintéticas. A mais barata é a zeólita do tipo FAU e representa mais de 95% do mercado dos catalisadores. Esse é consumido em larga escala, pelas companhias petroquímicas para produção da gasolina a partir de petróleo, num processo denominado de FCC (Fluid Catalytic Cracking). Algumas refinarias usam zeólitas do tipo MFI e até mesmo a BEA como aditivos com o intuito de aperfeiçoar o rendimento (FAUSTINO, 2010).

As zeólitas englobam um grande número de minerais naturais e sintéticos que apresentam características comuns. São aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos ou alcalinos terrosos (principalmente sódio, potássio, magnésio e cálcio), estruturados em rede cristalina tridimensionais, compostas de tetraedros do tipo  $TO_4$  ( $T = Si, Al$ ) unidos nos vértices através de átomos de oxigênio (LUZ, 1995).

Para explicar as estruturas cristalográficas das zeólitas, utilizam-se recursos didáticos como a divisão em subunidades com o intuito de descrevê-las e classificá-las, sendo que as mais simples são as chamadas unidades mais complexas. Nas zeólitas, a unidade estrutural básica (unidade primária de construção) é a configuração tetraédrica de quatro átomos de oxigênio ao redor de um átomo central, geralmente, Si e Al (VASCONCELOS, 2010). Na Figura 1 é apresentada a rede tridimensional da estrutura da zeólita.

**Figura 1:** Representação de uma rede tridimensional.

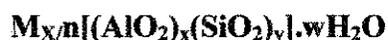


Fonte: Vasconcelos (2010).

Estas unidades tetraédricas referem-se às unidades primárias de construção ( Primary building unitis - PBU) ligadas por unidades secundárias de construção (Secondary building unitis - SBU), que são então organizadas para formar a estrutura da rede dos zeólitos (VIEIRA, 2011).

As zeólitas são diferentes umas das outras na sua composição básica, particularmente, na relação entre a quantidade de silício e de alumínio na estrutura fatores que afetam as suas propriedades de dessorção e como catalisadores. As propriedades exploradas comercialmente são a adsorção, a atividade catalítica e a troca iônica. Vários catalisadores que foram desenvolvidos durante a década de 60 revolucionaram a refinação do petróleo e os processos petroquímicos (VIEIRA, 2011).

A fórmula estrutural das zeólitas é expressa pela cela unitária cristalográfica e, pode ser representada da seguinte forma:



**Onde:**

**M** é a valência do cátion, que balanceia a carga negativa associada aos íons de alumínio da estrutura;

**n** é Valência do cátion;

**(x+y)** é o número total de tetraedros por cela unitária;

**W** representa o número de moléculas de água.

A estrutura das zeólitas possui canais e cavidades de dimensões moleculares, que resulta em uma área superficial interna extremamente grande em relação à superfície externa. Esse tipo de estrutura permite a transferência de matéria entre o espaço intracristalino e o meio que o rodeia. Esta transferência é limitada pelo diâmetro dos canais da zeólita, onde moléculas com dimensões compatíveis com os canais e cavidades podem entrar e sair do espaço intracristalino (FORNER, 2008).

De acordo com o tamanho do poro, a da zeólita pode ser classificada em três categorias:

- Zeólita de poros pequenos - abertura com 8 átomos T e diâmetros livres de 0.30 a 0.45nm;

- Zeólita de poros intermediários - abertura com 10 átomos T e diâmetros livres de 0.45 a 0.60nm;
- Zeólita de poros largos - aberturas com 12 átomos T e diâmetros livres de 0.60 a 0.80nm.

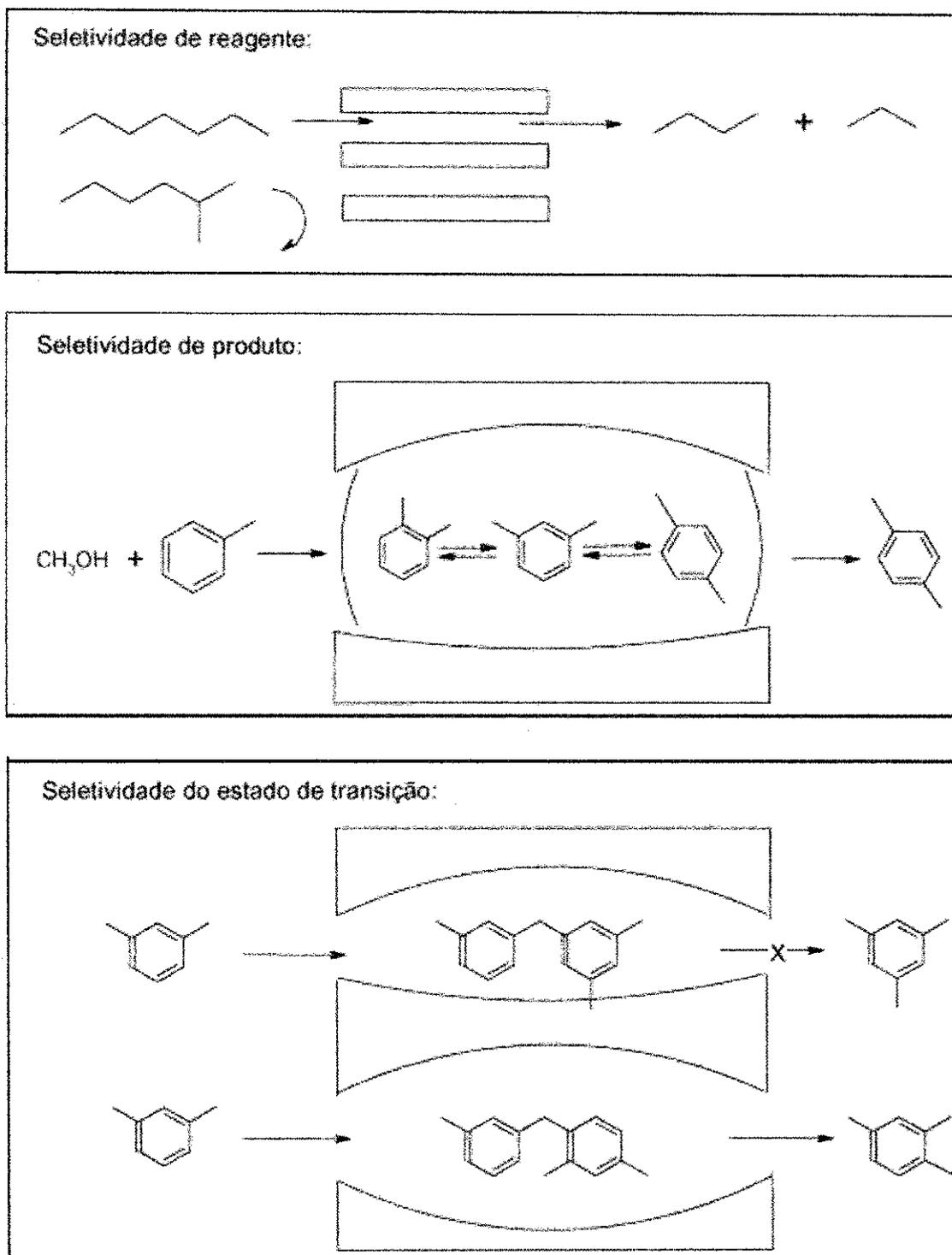
O sistema de canais dessas peneiras moleculares produz sólidos com elevada área superficial e volume de poro, os quais são capazes de adsorver grandes quantidades de hidrocarbonetos. Esse fato combinado com a possibilidade de gerar sítios ativos dentro dos canais e cavidades das zeólitas e zeótipos produzem catalisadores singulares, que por si só podem ser considerados como microrreatores catalíticos (COSTA, 2011).

Comparando-se as aberturas dos poros das zeólitas com o diâmetro cinético de moléculas típicas, verifica-se que as zeólitas podem ser utilizadas como peneiras moleculares. Contudo, é preciso sublinhar que estas dimensões dependem da temperatura, na medida em que este parâmetro aumenta simultaneamente, a flexibilidade das moléculas orgânicas e a dilatação/contração da rede e da entrada dos poros das zeólitas (RIBEIRO, 2004).

O estudo de novos catalisadores mostra que a acidez de materiais acoplada a uma adequada estrutura de área superficial e tamanho de poro otimiza a atividade catalítica e a seletividade em uma série de reações que envolvem compostos inovadores, não só pela natureza dos sítios ácidos, mas também pelos resultados alcançados (COSTA, 2011).

Conforme Luna (2001), a eficiência das zeólitas em catálise se deve a algumas características peculiares desses materiais. Elas apresentam: alta área superficial e capacidade de adsorção, propriedades de adsorção essas que variam num amplo espectro, desde altamente hidrofóbicos a altamente hidrofílicos, uma estrutura que permite a criação de sítios, tais como sítios ácidos cuja força e concentração podem ser desejada, tamanho de canais e cavidades compatíveis com a maioria das moléculas das matérias-primas usadas na indústria, e uma complexa rede de canais que lhes confere diferentes tipos de seletividade de forma, isto é, seletividade de reagente, de produtos e de estado de transição. Na Figura 2 é apresentada uma representação sobre a seletividade de forma das peneiras moleculares.

**Figura 2:** Seletividade de forma das peneiras moleculares.



Fonte: Macedo (2007).

O sistema de canais dessas peneiras moleculares produzem sólidos com elevada área superficial e volume de poro, os quais são capazes de adsorver grandes quantidades de hidrocarbonetos. Esse fato combinado com a possibilidade de gerar sítios ativos dentro dos canais e cavidades das zeólitas e zeotipos produzem catalisadores singulares (COSTA, 2011).

Devido a sua acidez adequada e sua estabilidade hidrotérmica, um grande número de reações químicas nas refinarias e na indústria petroquímica é catalisada por zeólitas. Entretanto, o uso amplo das zeólitas em processos industriais pode ser limitada devido ao custo elevado do catalisador (MORAES, *et al.*, 2010).

De acordo com Corma (1995) as zeólitas podem ser considerada como microrreatores catalíticos. Elas indicam uma sequência de eventos que ocorrem durante uma reação catalítica por zeólitas. Primeiramente, o processo começa pela difusão dos reagentes nos microporos da zeólita, até alcançar o sítio ativo da reação. Após esse procedimento, ocorre a adsorção do reagente no sítio e a reação química que gera o produto adsorvido. Por fim, ocorre a dessorção do produto, o qual se difunde novamente pelos canais da zeólita. Esse processo está submetido a uma série de outros eventos como: efeito da difusão, efeito de adsorção e efeito de confinamento que estão diretamente conectados as características do material escolhido e das moléculas reagentes em uma dada reação. Diante disso, as zeólitas possuem propriedades singulares, que as colocam em posição de destaque como catalisadores sólidos ácidos.

O uso pioneiro das zeólitas no craqueamento de petróleo ainda continua sendo mais importante na aplicação prática desses materiais. Como catalisadores ou suporte de catalisadores, são listados as principais aplicações industriais das zeólitas sintéticas: craqueamento, hidrocraqueamento, hidroisomerização, conversão de metanol ou gasolina, alquilação ente outros (MENDONÇA, 2005).

### **3.3.1 Propriedades ácidas das zeólitas**

#### **3.3.1.1 Sítios ácidos de Brønsted**

O Estudo de novos catalisadores mostra que a acidez de materiais acoplada a uma adequada estrutura de área superficial e tamanho de poro otimiza a atividade catalítica e a seletividade em uma série de reações que envolvem compostos orgânicos. Neste sentido, as zeólitas se apresentaram como compostos inovadores, não só pela natureza dos sítios, mas também pelos resultados catalíticos alcançados (COSTA, 2011). De acordo com OKUHARA, aproximadamente 180 processos industriais utiliza-se catalisadores ácidos.

A força e a densidade dos sítios nas zeólitas são diretamente dependentes do teor e da distribuição de alumínio na rede cristalina. A acidez é fortemente tomada pela combinação de

dois efeitos durante o processo de desaluminação. A força ácida de um sítio individual aumenta conforme ele está mais isolado, ou seja, sítios vizinhos podem interagir entre si, diminuindo quando reduz o teor de alumínio na rede cristalina (SOHN, 1986; STACH, 1992).

As zeólitas podem apresentar apenas unidades de  $\text{SiO}_4$ , sendo assim, neutras. Entretanto, quando há a substituição isomórfica de um átomo de  $\text{Si}^{4+}$  por um cátion trivalente (com o  $\text{Al}^{3+}$ ), a unidade  $\text{AlO}_4^-$  gera uma carga negativa na rede. Essa carga geralmente é balanceada por contraíons, entre outros ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$  etc). Quando o contraíon é o próton, este se liga ao oxigênio, o qual está ligado a uma ponte Si-O-Al formando grupos hidroxilas que agem como ácidos fortes de Brønsted, pois o oxigênio ligado a essa ponte é mais básico do que o oxigênio ligado a dois átomos de silício. A força ácida desse centro depende entre outros fatores, da composição química da zeólita, do ângulo da ligação Si-(OH)-Al da proximidade dos centros, da taxa de permuta entre os cátions (MACEDO, 2003).

### 3.3.1.2 Sítios de ácidos de Lewis

Sítios ácidos de Lewis (sítios que aceitam pares de elétrons) estão relacionados à formação de clusters de óxidos ou íons dentro dos poros das zeólitas. Essas espécies são tipicamente alumina e sílica-alumina formas por extração do alumínio da rede, ou íon metálicos trocados pelos prótons de sítios ácidos. Dependendo da natureza do cátion, eles podem conter grupos hidroxilas (por hidrólise parcial da água). Esses cátions juntamente com os átomos de oxigênio adjacentes da rede irão agir como pares ácido/base de Lewis e podem polarizar ligações em moléculas reagentes (MACEDO, 2003).

### 3.3.2 Zeólita Beta

Em 1961, o uso de bases orgânicas com cátions de amônio quaternário como direcionador orgânico, no meio de síntese, possibilitou a síntese de zeólitas de alta sílica como a zeólita Beta (BEA), não conhecida como mineral natural. O uso destes elementos orgânicos teve grande impacto sobre o desenvolvimento das sínteses de novas estruturas, principalmente zeólitas de alta quantidade de sílica (COSTA, 2011).

A zeólita Beta é um aluminossilicato cristalino sintetizado a partir de um gel contendo cátion de metal alcalino e tetraetilamônio. Foi sintetizada pela primeira vez em 1967, por WADLINGER *et al.*, (1975), sendo a primeira zeólita a ser sintetizada utilizando direcionadores orgânicos ( $\text{TEA}^+$ ) (MEIER *et al.*; (1992).

Conforme WADLINGER *et al.*; (1975) a zeólita Beta vem sendo a única zeólita conhecida que, contém um sistema tridimensional de canais de poros grandes, circunscrito por anéis de 12 tetraedros, que pode ser sintetizado diretamente com uma relação Si/Al considerada alta. Suas características de elevada acidez, estabilidade térmica, hidrotérmica e facilidade de difusão de moléculas relativamente grandes, através de seus canais, fizeram desta zeólita um material muito interessante do ponto de vista catalítico.

De acordo com NEWSAN *et al.*; (1988) a estrutura microporosa das zeólitas (< 2nm de diâmetro) permite adsorção seletiva de moléculas e íons iguais ou menores em tamanho que a abertura dos poros. Cada tipo de zeólita possui uma estrutura cristalina bem definida, com tamanhos específicos.

Diante da importância da obtenção das zeólitas específicas, o controle durante a síntese deve considerar propriedades como: aspectos estruturais, razão Si/Al, tamanho do poro e, densidade da rede (número de átomos por cela unitária) BRAGA *et al.*; (2007).

A zeólita BEA tem sido largamente utilizada das refinarias de petróleo e na indústria química fina, devido a sua alta estabilidade térmica e forte acidez. Assim, como as zeólitas FAU, MFI, MOR, e LTA, a zeólita BEA vem sendo produzida em escala industrial (COSTA, 2011).

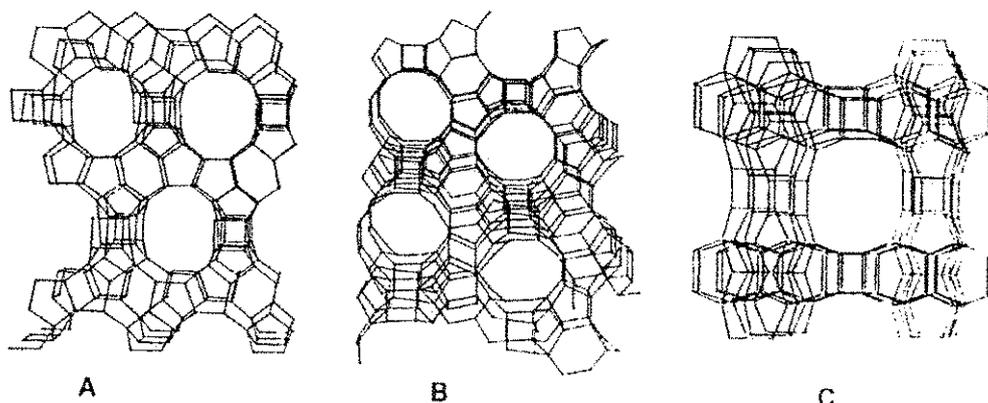
SHU *et al.*; (2007) estudaram a presença de lantanídeos na zeólita Beta. A zeólita Beta preparada pelo método de troca iônica com lantanídeos mostrou uma maior estabilidade e maior conversão para a obtenção de biodiesel quando comparada a zeólita Beta pura. Os autores atribuem essa maior atividade ao aumento na quantidade de sítios ácidos de Brønsted externos disponíveis aos reagentes.

### **3.3.2.1 Características da Zeólita Beta**

A sua estrutura foi descrita por Tracy e Higgins. Algumas isotérmicas de troca iônica de Na-BEA a 25°C indicam que cátions tão grandes como os íons de tetraetilamônio (TEA), foram completamente permutados no sistema de poros. Este tipo de comportamento levou a concluir que a BEA contém pelos menos dois canais abertos com zeólita com 10 anéis, como a ZSM-5. A permuta completa de cátions na BEA indica a presença de canais em vez de buracos, dessas estruturas, tal como o Na-FAU. A BEA é um híbrido de intercrescimento de duas estruturas distintas e inter-relacionadas polimorfo A e B, que tem uma simetria

tetragonal e uma estrutura cristalina monoclinica (VIEIRA, 2011). Na Figura 3 são ilustradas as representações esquemáticas dos polimorfos de zeólita Beta.

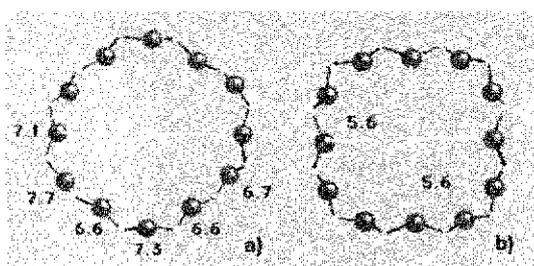
**Figura 3:** Representação esquemática dos polimorfos A, B e C da zeólita Beta.



Fonte: Malvesti *et al.*; (2009).

Em ambos os polimorfos, os 12 canais dos membros anelares estão presentes em duas direções cristalográficas perpendiculares ao eixo, enquanto os anéis com 12 membros ficam com a terceira direção, paralela ao eixo dos dois, que é sinusoidal. Na Figura 4 (a) e (b) está apresentado o diâmetro dos canais da zeólita Beta.

**Figura 4:** Esquema do diâmetro dos canais da zeólita Beta.

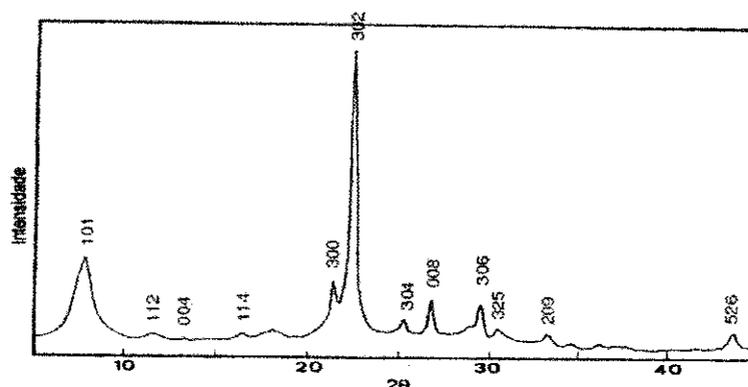


Fonte: Vasconcelos (2010)

Os defeitos de empilhamento e os alumínio parcialmente coordenados influenciam a acidez de Brønsted. As falhas de empilhamento não afetam o volume dos microporos da zeólita Beta, mas influenciam a formação fácil de uma rede porosa secundária que facilita o transporte de reagentes, produtos e influência as propriedades catalíticas (GUNDUZ, 2004).

De acordo com FERNÁNDEZ (1992), a zeólita Beta apresenta uma combinação de picos largos e estreitos que sugerem um alto grau de desordem de empilhamento como apresentado na Figura 5.

**Figura 5:** Difratoograma padrão de raios-X da zeólita Beta.



### 3.3.2.2 Utilizações da Zeólita Beta

Atualmente, se observa crescente interesse na zeólita BEA, devido à sua versatilidade, que pode assumir caráter tanto básico como ácido. No caso básico, aplica-se a reações que envolvem a transesterificação dos triglicerídeos na produção do biodiesel. No caso ácido, muitos trabalhos buscaram estudar as propriedades ácidas de sítios catalíticos e logo percebeu sua grande utilidade na indústria e na produção do biodiesel (GUIMARÃES, 2012).

Yang e Xu (1997) divulgaram resultados comprovados experimentalmente que, devido ao alto grau de deformidade da zeólita Beta, a distorção e a tensão da estrutura zeolítica ocorre quando prótons estão localizados em sítios de troca iônica, levando a uma quebra de ligação Al-O e a remoção de Al. Assim, esta zeólita está sujeita a desaluminação em meios ácidos brandos. Por outro lado, essa alta deformidade também resulta numa relaxação da estrutura da zeólita quando o próton é substituído por outro cátion, e dessa forma as espécies de Al fora da rede também podem voltar para a estrutura permitindo a reinserção dessa espécie.

Macedo (2007) estudou a atividade da zeólita Beta na reação de esterificação do ácido oléico com o etanol e constatou que é alterada pelo tratamento térmico. Quando a temperatura aumentou de 550° C para 700° C houve um incremento no rendimento do oleato de etila de 10 %. Esse aumento é devido as espécies de alumínio fora da rede.

Shu *et al.*; (2007) desenvolveu em seu estudo com Lantanídeos/zeólita-Beta na reação de transesterificação para obter biodiesel de soja e obteve uma conversão de 48,9%.

Cabral (2008) preparou catalisadores de NiMo suportados em zeólita Beta e SAPO-5 e avaliou o comportamento deles em reações de HCC do cumeno. A impregnação para os metais ocorreu com teores de 10,15, 20% de MoO<sub>3</sub> e 4% de NiO. Constatou-se que, os valores da atividade dos catalisadores suportados em zeólita-Beta foram maiores que os catalisadores suportados em SAPO-5.

### 3.4 Catalisadores Ácidos

A catálise ácida é extremamente importante, tanto no contexto da catálise homogênea como da catálise heterogênea. Há um grande número de reações que são catalisadas por substâncias ácidas, e a importância dos sólidos com propriedades ácidas tem vindo constantemente a crescer dadas as grandes vantagens que eles apresentam relativamente à utilização de ácidos em fase homogênea; estas vantagens prendem-se principalmente com a facilidade de separar o catalisador do meio reacional após a reação, garantindo a possibilidade de reutilização, reduzindo assim as emissões de substâncias nocivas para o meio ambiente (RIBEIRO, 2007).

A caracterização físico-química dos catalisadores heterogêneos é fundamental para poderem explicar e prever algumas das suas principais propriedades: atividade, seletividade e estabilidade. Sendo a catálise um fenômeno de superfície, o conhecimento da área específica do catalisador será importante para a interpretação da sua atividade catalítica (RIBEIRO, 2007).

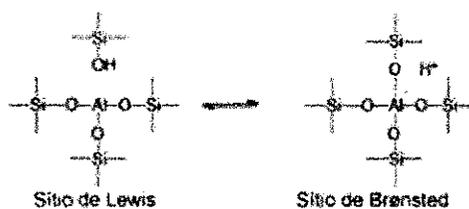
Os sítios ácidos presentes nos catalisadores podem ser de dois tipos: sítios ácidos de Lewis e sítios ácidos de Brønsted, este último ocorre quando há substituição dos cátions compensadores de carga por prótons unidos a átomos de oxigênio que, por sua vez, atuam como sítios de Brønsted. Esta configuração é encontrada na maioria dos aluminossilicatos como a BEA ou HSM-5 (CABRAL, 2008). A força ácida dos sítios de Brønsted depende também do seu ambiente, composição química e da estrutura da zeólita.

Muitas das reações catalisadas por zeólitas fazem apenas uso dos centros protônicos (Brønsted), considerando-se de um modo geral os centros de Lewis do catalisador apenas aumenta a força ácida de centros protônicos vizinhos. A atividade destes é proporcional ao seu grau de acessibilidade, força e, por vezes, densidade (a catálise de certas reações moleculares requer mais do que um centro ativo, por exemplo, transferência de hidrogênio).

A estratégia do uso de catalisadores heterogêneos vem demonstrando que catalisadores sólidos que apresentam acidez de Lewis, como aluminossilicatos e óxidos, são eficientes para promover a desoxigenação dos produtos, sendo que, a seletividade dos produtos depende da natureza do sólido utilizado (PINTO, *et al.*, 2012).

Os sítios de Lewis (sítios que aceitam pares de elétrons) estão relacionados à formação de agregados de óxidos ou íons dentro dos poros das zeólitas. Essas espécies são tipicamente alumina ou sílica-alumina, formados por extração trocados pelos prótons de sítios ácidos de Brønsted (MACEDO, 2007). A Figura 6 representa os sítios.

**Figura 6:** Sítios ácidos das zeólitas



Fonte: SILVESTRE, *et al.*; (2012)

Estudo de novos catalisadores mostra que a acidez de materiais acoplada a uma adequada estrutura de área superficial e tamanho de poro otimiza a atividade catalítica e a seletividade em uma reação que envolvem compostos orgânicos. Nesse sentido, as zeólitas se apresentaram como compostos inovadores, não só pela natureza dos sítios, mas também pelos resultados catalíticos alcançados (COSTA, 2011).

A hidrogenação de Co (ou síntese de Fischer-Tropch) na presença de um catalisador metálico suportado (metal/suporte) está cada vez mais atraente nos últimos tempos. Os catalisadores para SFT são compostos de uma função metálica, constituída de um metal do grupo VIII, tais como Fe, Co, Ru combinados com um suporte (HABER e BRAITHWAITE, 1994).

O cobalto é, portanto, o mais promissor dos metais para o desenvolvimento de catalisadores para a síntese de gasolina ou óleo diesel na reação SFT. Entretanto, como catalisadores de cobalto são preparados com teores metálicos entre 5 e 30 % em peso, deve-se realizar sua dispersão em suportes adequados e uma otimização entre custo e atividade/seletividade (DRY, 2002).

### 3.5 Catalisadores Bifuncionais

Algumas reações na indústria petrolífera utilizam catalisadores bifuncionais, em que se apresentam uma função ácida e uma metálica, a primeira assegura a realização de alguns dos passos envolvidos nas transformações químicas, a segunda, por sua vez, tem a finalidade de certificar etapas reacionais em que ocorrem hidrogenação ou desidrogenação.

A caracterização dos centros ácidos dos catalisadores que promovem as reações é fundamental para interpretar de forma detalhada a sua atividade e seletividade, e permitirá que se relacionem as propriedades catalíticas dos catalisadores com as suas propriedades ácidas (RIBEIRO, 2007).

A atividade de catalisadores bifuncionais de isomerização à base de zeólitas depende de vários fatores, dentre eles, o método de deposição do metal (CARVALHO, 1996).

Simões (2008) estudou a reação de hidrodessnitrogenação utilizando catalisadores a base de zeólitas NaY, HY como suporte e molibdênio foi incorporado por impregnação úmida com  $(\text{NH}_4\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O})$  e a platina por impregnação ao ponto úmido com  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ . Para cada zeólita foi preparado um catalisador monometálico de platina, um catalisador de molibdênio e bimetálico com o objetivo de ampliar o conhecimento das propriedades estruturais e verificar possíveis interações entre os metais e constatou que o catalisador bimetálico apresentou-se o melhor desempenho com relação à atividade e seletividade que podem ser atribuídas principalmente a uma possível interação entre a platina e o molibdênio.

Melo (2010) estudou o comportamento cinético termogravimétrico do óleo de girassol com catalisadores zeólita Beta, AlMCM-41 e MCM-41, partindo da síntese da zeólita Beta com lavagem para ajuste de pH por troca iônica com  $\text{NH}_4\text{Cl}$  e catalisadores mesoporosos MCM-41 e AlMCM-41 através da síntese hidrotérmica com ajuste diário de pH, e comprovou-se que o catalisador AlMCM-41 promoveu a menor energia mostrando que a presença do alumínio contribuiu para o aumento da acidez do material.

Zola (2006) sintetizou catalisadores contendo 2 e 10% de cobalto suportados em zeólitas USY, modernita ZSM-5 e Beta para a verificação do efeito da estrutura no desempenho na síntese de Fischer-Tropsch com catalisadores de cobalto. As zeólitas apresentavam mesma estrutura com razões Si/Al diferentes e algumas amostras foram tratadas para aumentar a acidez por troca iônica e calcinação. A fim de gerar porosidade secundária as amostras de zeólita Beta e modernita foram submetidas à desaluminizações, que

basicamente intercalavam lixiviações ácidas e tratamentos hidrotérmicos. Os catalisadores de 10% foram preparados por impregnação úmida convencional e os catalisadores de 2% foram preparados por troca iônica. As análises texturais indicaram que o processo de desaluminação/lixiviação para a zeólita Beta não foi pronunciado quanto para a mordenita. As amostras de teores 10% de Co mostraram que, provavelmente, o metal está localizado na superfície externa da zeólita, enquanto que para a zeólita com 2% (m/m) de cobalto o metal provavelmente está ocupando posições catiônicas nos poros e cavidades das zeólitas.

Visando uma redução de compostos sulfurados, têm-se buscado o desenvolvimento de tecnologias para a remoção de enxofre de combustíveis. Os processos de hidrotreatamento são bastante utilizados, além de catalisadores sofisticados de cobalto e molibdênio, resultando no alto custo da eliminação do teor de enxofre. Entretanto, um processo alternativo do hidrotreatamento é a adsorção, por ter condições de operação menos e mais severa MALVEST, *et al.*; (2009).

GHEIT *et al.*; (2011) investigaram a influência em substituir metade do conteúdo de Mo em padrão de 6% Mo-HSM-5 com um catalisador de Cu ou de Zn suportados em HSM-5 na conversão direta e obtiveram cristalitos compatíveis com as atividades catalíticas.

### **3.6 Métodos de Incorporação do Metal ao Suporte**

Os métodos de preparação comuns de catalisadores metálicos suportados dispersos requerem uma combinação de diferentes operações unitárias, que pode ser descrito como: preparação e incorporação de um metal precursor (fase ativa) no suporte por impregnação, ou troca iônica, ou coprecipitação, ou precipitação-deposição (SOUSA, 2009).

#### **3.6.1 Impregnação**

Parte-se de uma solução do metal com concentração suficiente para atingir determinado teor sobre um suporte, variando o tempo, a temperatura e o pH para adsorver a fase ativa, tal que após a secagem e calcinação o metal esteja fixado e estável. O suporte pode ser inerte ou parcialmente ativo, mas com propriedades bem definidas. Denomina-se impregnação seca quando o suporte (pó) apresenta volume de poro igual ao volume da solução, ou por difusão e que o tempo de difusão seja menor que o tempo de impregnação. A impregnação úmida necessita que o volume da solução seja significativamente maior que o volume do poro (SCHMAL, 2011).

A dispersão física é amplamente utilizada na dispersão do trióxido de molibdênio ( $\text{MoO}_3$ ), óxido de tungstênio ( $\text{WO}_3$ ), entre outros, em suportes como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , zeólitas (XIAO *et al.*, 1998).

De acordo com Huang (2003) a dispersão física é muito importante na preparação de catalisadores, principalmente de catalisadores monocamada. É uma técnica simples com catalisadores tão ativos quanto aqueles preparados pelo método de mistura úmida.

### **3.6.2 Troca iônica**

O processo de troca iônica envolve o contato da fase livre (líquida), com uma fase rígida (sólida), granulada que tem a propriedade de reter e guardar seletivamente uma ou mais de uma, entre as espécies contidas inicialmente no fluido (CIOLA, 1981).

### **3.6.3 Coprecipitação**

Têm-se um precipitado em duas fases ativas, há a coprecipitação do catalisador e o suporte ao mesmo tempo, e por esse processo geralmente, o produto calcinado é constituído por uma mistura (CIOLA, 1981).

### **3.6.4 Precipitação- deposição**

Consiste em permitir fase ativas superficiais homogêneas e altamente dispersas. Utilizando-se suportes em pó que podem ser adicionados a solução principiante. Esta preparação também depende de vários parâmetros, como pH da solução e principalmente da superfície externa do suporte. Os principais problemas são o início da nucleação e formação de partículas pequenas sobre a superfície.

## **3.7 Técnicas de Caracterizações**

Técnicas de caracterizações são utilizadas para identificar e classificar as peneiras moleculares através de processos químicos e ou fisico-químicos para facilitar a sua utilização de materiais na indústria.

### 3.7.1 Difractometria de Raios X ( DRX)

Para o estudo das estruturas cristalinas, os métodos de difração medem diretamente a distância entre os planos paralelos de pontos do reticulado cristalino. Esta informação é usada para determinar os parâmetros do reticulado de um cristal. Os métodos de difração também medem os ângulos entre os planos do reticulado. O método de DRX é descrito pela relação entre a radiação utilizada com o comprimento de onda  $\lambda$  e o material composto de átomos com distribuição própria, cujos planos cristalinos com distância  $d$  funcionam como rede de difração produzindo máximos de interferência de ordem  $n$  para ângulos de Bragg que satisfaçam a lei:

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

#### Onde:

$n$ : número inteiro;

$\lambda$ : comprimento de onda dos raios-X incidentes;

$d$ : distância interplanar;

$\theta$ : ângulo de difração.

A intensidade difratada, dentre outros fatores, é dependente do número de elétrons no átomo, adicionalmente, os átomos são distribuídos no espaço, de tal forma que os vários planos de uma estrutura cristalina possuem diferentes densidades de átomos ou elétrons, fazendo com que as intensidades difratadas sejam, por consequência, distintas para diversos planos cristalinos (CABRAL, 2008). Para a obtenção dos difratogramas foi utilizado um difratômetro Bruker modelo D8 Focus com radiação Cu-K $\alpha$  de 1,5418 Å (40 kV e 30mA). O ângulo de varredura variou entre 1, 5 a 50° com uma velocidade de 1° min<sup>-1</sup> e incremento de 0,05° para todas as amostras analisadas.

### 3.7.2 Espectroscopia de Raios- X por Energia Dispersiva ( EDX)

É uma análise essencial no estudo de caracterização microscópica de materiais metálicos e cerâmicos. Quando o feixe de elétrons incide sobre um mineral, os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes são excitados mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial liberam a energia adquirida a qual é emitida em comprimento de onda no espectro de Raios-X. Um detector instalado na câmara de vácuo da sua posição inicial do MEV mede a energia associada a esse elétron. Como os elétrons de um

determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais os elementos químicos estão presentes naquele local e assim identificar, em instantes, que mineral está sendo observado. O diâmetro reduzido do feixe permite a determinação da composição mineral em amostras de tamanhos muito reduzidos ( $< 5 \mu\text{m}$ ), permitindo uma análise quase que pontual (FELIX, 2009). Os espectros de fluorescência de raios X foram obtidos usando um instrumento EDX 720 da Shimadzu com fonte de raios-X de ródio. A análise foi realizada no Laboratório de Química Analítica-UnB – Brasília DF

**Tabela 1:** Condições de análises de EDX

Método	Quant- Qual
Amostra	Pó
Forma de Resultado	Óxidos

### 3.7.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A técnica permite investigar a estrutura zeolítica pelas vibrações da rede cristalinas e de moléculas adsorvidas na mesma. Distinguem-se em bandas características as vibrações da rede e dos grupos OH. A radiação eletromagnética pode ser descrita como uma onda com propriedades como frequência ( $\nu$ ), comprimento de onda ( $\lambda$ ) e velocidade de propagação ( $c$ ), e é formada por pacotes de energia denominados fótons ou quantas (SCHMAL, 2011). Os espectros de infravermelho foram obtidos por um espectrômetro FTIR Thermo Nicolet 6700. As amostras foram diluídas em KBr na proporção 1:100 (amostra/KBr) objetivando-se verificar a presença das frequências características da estrutura da zeólita Beta e dos metais incorporados.

### 3.7.4 Acidez por Adsorção Gasosa da Piridina

Consiste em quantificar os sítios ácidos presentes no material através de um processo de desidratação em  $\text{N}_2$  e então, ocorre à passagem da piridina gasosa, a fim de mapear a quantificação a quantidade de sítios presentes nas amostras com as análises de TG e FTIR. A adsorção da piridina (Py) em fase gasosa foi realizada para todos os catalisadores de forma simultânea. Os materiais foram colocados em recipientes de alumínio com capacidade de

aproximadamente 20 mg. Cada recipiente contendo uma amostra foi colocado em um barco de porcelana, o qual foi inserido em um forno tubular (modelo F21135, Termolyne).

### **3.7.5 Análises Térmicas (TG) para Quantificação dos Sítios Ácidos após Adsorção Gasosa de Piridina**

A análise termogravimétrica (TG) foi utilizada para simular a dessorção térmica programada (TPD) em um equipamento da TA Instruments de análise simultânea TG-DSC, modelo SDT 2960. Foi utilizada uma rampa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  da temperatura e  $\alpha$ -alumina como referência. As análises foram realizadas para todos os catalisadores em atmosfera de  $\text{N}_2$  com fluxo desse gás a  $100\text{ ml min}^{-1}$ .

### **3.7.6 Adsorção e Dessorção de Nitrogênio (BET)**

BRUNAUER, EMMETT e TELLER (1938), elaboraram um método que permite entrar em detalhes no fenômeno de adsorção física e ele permite determinar a área específica. O método BET pressupõe que cada espécie é adsorvida numa monocamada superficial e atua como um sítio adsorvente de uma segunda molécula, permitindo uma adsorção em multicamadas, ocorrendo a diversas pressões e temperaturas (CARDOSO, 2001 e BRUNAUER, EMMETT e TELLER, 1938).

A área específica (BET) é uma das técnicas mais antigas de caracterização e consiste na determinação da área específica, volume e distribuição de poros. O método de adsorção de nitrogênio empregando a técnica B.E.T. é largamente utilizado para caracterização de porosidade e superfície específica de materiais porosos.

## 4.0 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Preparação dos Catalisadores

Nessa seção serão apresentados os materiais utilizados e as metodologias experimentais adotadas para obtenção dos catalisadores HB1CoMo. Os catalisadores foram preparados no Laboratório de Catálise, Adsorção e Biocombustíveis (LabCAB) localizado no Bloco CX da Unidade Acadêmica de Engenharia Química (UAEQ) e os métodos de impregnação foram: dispersão física (A1) e mistura úmida (B1).

#### Reagentes

- Suporte (zeólita Beta (HB) comercial Si/Al = 13,8) cedido pelo CENPES/PETROBRÁS.
- Óxidos de Molibdênio P.A (MoO<sub>3</sub>)
- Nitrato de Cobalto (CoNH<sub>3</sub> 6H<sub>2</sub>O) –ALDRICH

Para a impregnação por dispersão física (A1) foi adotada a metodologia de Ribeiro (2009), que consiste na união do suporte e o metal com ajuda de um almofariz e pistilo por um período de 30 minutos e para a impregnação por mistura úmida (B1) utilizou-se a metodologia utilizada por Cabral (2008), sendo um dos métodos mais utilizados, que é a deposição de um metal em solução sobre o suporte poroso. Na Tabela 2 são apresentadas as composições dos catalisadores.

**Tabela 2:** Teores teóricos dos óxidos nos catalisadores suportados em zeólita Beta.

Suportes	Valores Teóricos dos reagentes		Método de impregnação dos reagentes
	MoO <sub>3</sub>	Co <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	
<b>Zeólita Beta</b>	3%	2%	(A1)
<b>Zeólita Beta</b>	6%	2%	(A1)
<b>Zeólita Beta</b>	3%	2%	(B1)
<b>Zeólita Beta</b>	6%	2%	(B1)

Fonte: própria

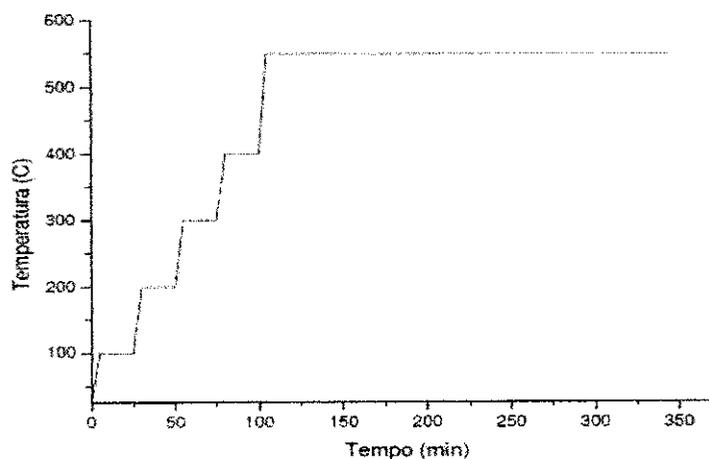
A natureza e a quantidade das espécies precursoras presentes irão depender do tipo de suporte impregnado, do método utilizado no preparo do precursor metálico empregado e do teor metálico presente (MENDES, 2000).

Serão descritos a seguir os procedimentos experimentais para a preparação dos catalisadores HB1CoMo, que consiste de dois métodos denominados método de dispersão física (A1) e mistura úmida (B1).

#### 4.1.1 Método de Dispersão Física (A1)

Para a preparação dos catalisadores de HB1CoMo 3% e HB1CoMo 6% por dispersão física (A1) adotou-se a metodologia de Ribeiro (2009). O processo se realizou mediante uma secagem preliminar em estufa a 100° C do reagente trióxido de molibdênio ( $\text{MoO}_3$ ), e do suporte HB1 calcinado por aproximadamente 12 horas. A deposição de 0,09473 g e 0,1956 g, respectivamente a 3 e 6% de  $\text{MoO}_3$  e 0,0612 g e 0,0653 g a 2% de  $\text{CoNH}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  sobre 3 g suporte HB1, sendo utilizado um almofariz com auxílio de pistilo para a dispersão do trióxido de molibdênio ( $\text{MoO}_3$ ) sobre o suporte por cerca de 30 minutos macerando. Após a impregnação a amostra foi seca em estufa novamente a 110° C por um período de 2 horas e posteriormente ocorreu à calcinação em forno mufla com taxa de início de 25° C a 100°C, que permaneceu por 30 minutos a cada variação de 100° C em todas as temperaturas até atingir 550°C e a partir desta temperatura as amostras foram submetidas por 2h e 30 minutos consecutivas, totalizando 350 minutos de calcinação conforme é apresentado na Figura 7.

**Figura 7:** Rampa de calcinação dos catalisadores.



Após a impregnação com  $\text{MoO}_3$ , foi realizada outra impregnação com nitrato de cobalto ( $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{H}_2\text{O}$ ), seguindo a mesma metodologia de modo a obter 2% em massa de cobalto. As etapas de secagem e calcinação seguiram os procedimentos similares a preparação do  $\text{MoO}_3$ .

#### 4.1.2 Método por Mistura Úmida (B1)

A impregnação segue os seguintes passos:

##### Determinação de Volume de Poro

O conhecimento do volume de poro aparente possibilitou calcular a quantidade de óxido que será depositado ao suporte. A técnica consiste em gotejar (água deionizada) sobre o suporte através da bureta graduada, atingindo-se o ponto que se absorva a água em uma quantidade máxima, assim, denominada de ponto úmido.

##### Secagem

Em seguida o material é seco em uma estufa a  $110^\circ\text{C}$  durante 2 horas para que evapore toda massa de água existente no suporte.

##### Cálculo da massa de sal

O cálculo de massa (g) do sal precursor foi feito com base na equação abaixo:

$$z = \frac{a \cdot c \cdot d}{100b}$$

Onde: **(a)** é a massa molecular do sal, **(b)** é a massa molecular do óxido que será obtido multiplicado pela quantidade de átomos de metal existente em uma molécula do sal, **(c)** é a massa em gramas do suporte e **(d)** é a percentagem de impregnação em relação à massa do suporte.

O volume aparente de poro das zeólitas foi de ordem  $2,01$  e  $2,12 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  calculado a partir da quantidade de volume de água adsorvida pelo suporte. As soluções precursoras dos metais de  $\text{MoO}_3$  3 e 6% foram preparadas e aquecidas no agitador mecânico por aproximadamente 5 minutos com objetivo de dissolver melhor a solução de  $\text{MoO}_3$ . Após a dissolução do metal, a solução foi submetida à bureta para o processo de gotejamento sobre o suporte. Para o reagente de nitrato de cobalto ( $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{H}_2\text{O}$ ) o procedimento seguiu os

mesmos passos do reagente de  $\text{MoO}_3$  com exceção do aquecimento, pois o reagente  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\cdot\text{H}_2\text{O}$  apresenta uma boa dispersão em solução a temperatura ambiente.

Posteriormente a impregnação dos catalisadores com o sal precursor nitrato de cobalto  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\cdot\text{H}_2\text{O}$  2% foram submetidos a um aquecimento em estufa por 2 horas e ao processo de calcinação sem fluxo de ar com as mesmas variações de aquecimento que os catalisadores sofreram no método de impregnação (A1) conforme é apresentado na Figura 7.

## 5.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

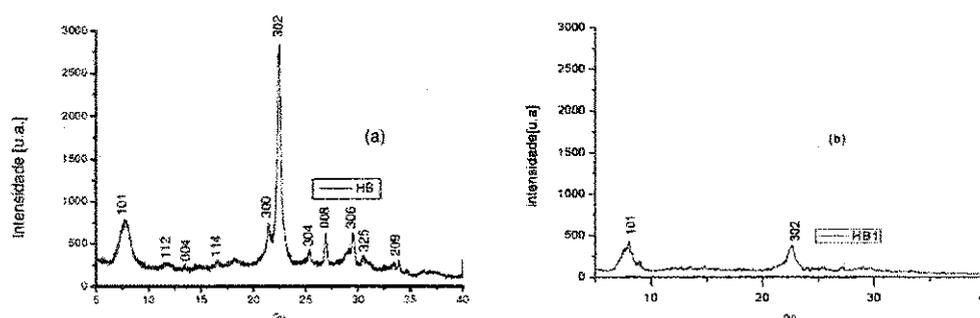
Neste capítulo estão descritos os resultados relacionados às caracterizações dos catalisadores CoMo pelo método de impregnação por dispersão física (A1) e mistura úmida (B1).

### 5.1 Análise por difração de Raios-X (DRX)

A Figura 8 apresenta os difratogramas da zeólita Beta CABRAL (2008) na forma de pó do suporte da zeólita Beta (HB) e da zeólita Beta cedida pelo CENPES estão representados (a) e (b), respectivamente.

**Figura 8:** Padrão de DRX do suporte da zeólita Beta comercial HB CABRAL (2008) (a) e da zeólita Beta comercial (HB1) cedida pelo CENPES (b).

Fonte: Fernández (1992)

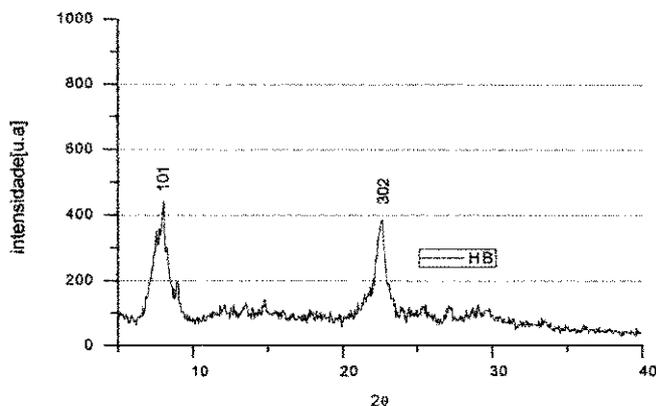


Ao comparar as curvas de difração da zeólita Beta comercial padrão correspondente a Figura 8 (a) e (b) notou-se reflexões características da topologia da zeólita Beta na região de 5 a 40° em ambas amostras. Nenhum novo pico suposto a impurezas da fase cristalina ou ombro devido a material menos cristalino foi encontrado para o suporte (b). Embora sua cristalinidade, identificada pela intensidade relativa dos picos de difração, tenha sido notadamente menor na amostra (b), especula-se que a estrutura da zeólita não tenha sofrido modificações, pois, segundo HIGGINS *et al.*; (1988) a redução de altura do pico principal ( $\sim 2\theta = 22,4^\circ$ ) está relacionado ao aumento nos defeitos estruturais da zeólita.

Ainda segundo Melo (2010) observou que com a calcinação o pico correspondente a  $2\theta \approx 22,4^\circ$  decresce a intensidade, isto sugere a existência de cristais menores ou um maior número de defeitos estruturais da zeólita sem alterar significativamente a sua estrutura.

### 5.1.1 Análise por difração de raios-X (DRX) dos catalisadores bimetálicos impregnados pelo método A1.

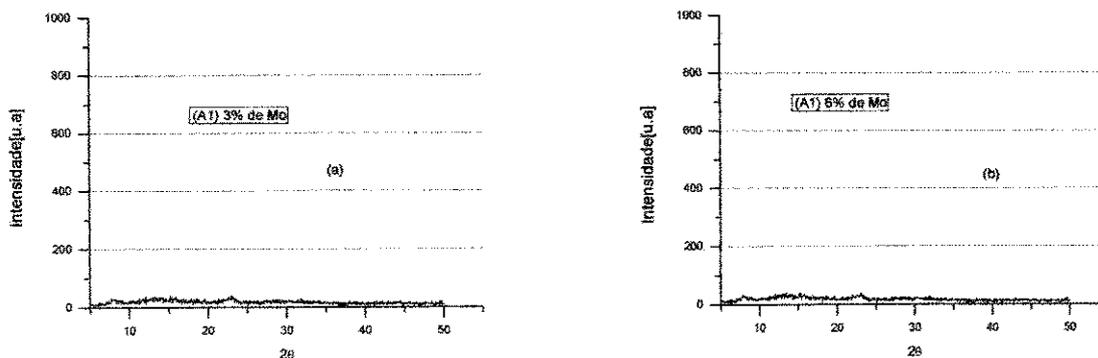
**Figura 9:** Difratoograma do suporte (zeólita Beta) utilizado para os catalisadores HB1CoMo pelo método A1 e B1.



Foi necessário restringir a escala do difratograma da zeólita Beta para obter uma melhor comparação com os difratogramas dos catalisadores HB1CoMo. As características da zeólita Beta são semelhantes com o difratograma obtido na literatura de FERNÁNDEZ (1992) representado na Figura 8.

As análises de difração de Raios-X das amostras oriunda após tratamento térmico dos catalisadores bimetálicos de HB1CoMo com 3 e 6% estão apresentados nas Figura 10 (a) 3 % de Mo e (b) 6% de Mo.

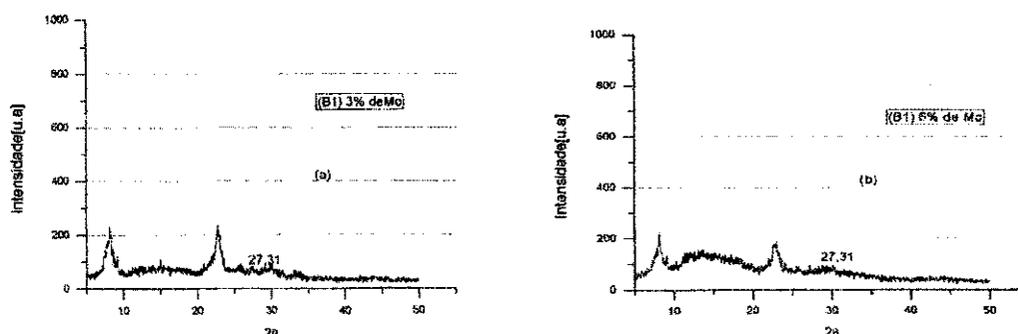
**Figura 10:** Padrão de DRX dos catalisadores bimetálicos ( HB1CoMo) impregnados pelo método A1 com 3 % de Mo e 2% Co(a) e 6% de Mo e 2% de Co.



Os ângulos ( $2\theta = 27,32$ ;  $33,77$ ;  $33,13,$ ) referente aos planos cristalográficos do trióxido de molibdênio, segundo a literatura da biblioteca do International Center for Diffractional Data (JCPDS: 47-1320) como também os ângulos ( $2\theta = 31,3$ ;  $36,9$ ;  $39,4$ ;  $45,1$ ;  $59,4$ ) característicos do óxido de cobalto (JCPDS: 35-06609) não foram encontrados. A partir dos difratogramas apresentados para os catalisadores HB1CoMo com 3 e 6% de molibdênio pelo método A1, pode-se observar que a fase cristalina dos catalisadores foi destruída ou houve bloqueio dos poros. Isto sugere uma boa dispersão para os metais sobre o suporte. Segundo ZHANG *et al.*; (2010) reportaram em seu trabalho que catalisadores NiMo suportado em zeólita Beta e SBA-15 apresentou ausência de picos referente ao  $\text{MoO}_3$  e  $\text{NiO}$  no difratograma indicando uma boa dispersão ou os tamanhos das partículas encontravam-se abaixo do comprimento de detecção de espalhamento de raios-X isto é, menor que 3-4 nm.

### 5.1.2 Análise por difração de raios-X (DRX) dos catalisadores bimetálicos impregnados pelo método B1.

**Figura 11:** Padrão de DRX dos catalisadores bimetálicos (HB1CoMo) impregnados pelo método B1 com 3% de Mo e 2% de Co (a) e 6% de Mo e 2% de Co (b).



Comparando-se os difratogramas dos catalisadores HB1CoMo de 3 e 6% pelo método B1. Pode-se observar que ocorreu uma diminuição nas intensidades relativas dos picos característicos da zeólita Beta nos dois catalisadores, sendo um pouco mais acentuada no catalisador com 6% de Mo, provavelmente devido a maior porcentagem do óxido impregnado. Logo, foi possível evidenciar um dos picos característicos  $\text{MoO}_3$   $2\theta = 27,31$ ; de acordo com a literatura (JCPDS: 47-1320) para ambos catalisadores.

Com base nos resultados pode-se sugerir que o nitrato de cobalto ( $\text{CoNH}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) está bem disperso sobre os suportes, uma vez que não foram detectados picos característicos referente ao trióxido de cobalto para ambos catalisadores, cujas fases cristalinas está a disposição nas cartas catalográficas da biblioteca (JCPDS: 35-06609).

De uma forma geral, observou-se que o método de impregnação B1, via úmida, proporcionou maior manutenção da fase, uma vez que foi possível identificar picos cristalinos do suporte, em baixa intensidade, inferindo numa maior dispersão dos óxidos sobre a superfície, mesmo tendo sido apresentado um pequeno indício do  $\text{MoO}_3$ .

Costa (2011) reportou a influência do trióxido de tungstênio na acidez em zeólitas por impregnação aquosa e observou nos difratogramas na análise de DRX ausência de picos intensos relativos ao  $\text{WO}_3$ , atribuindo-se a elevada dispersão das espécies na superfície da zeólita e evidenciou que houve um leve surgimento de um pico com o aumento da concentração.

## 5.2 Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)

A Tabela 3 apresenta os resultados da análise química da composição dos catalisadores obtidos pelos dois procedimentos A1 e B1.

**Tabela 3:** Resultados EDX dos catalisadores através dos métodos por dispersão física (A1) e mistura úmida (B1).

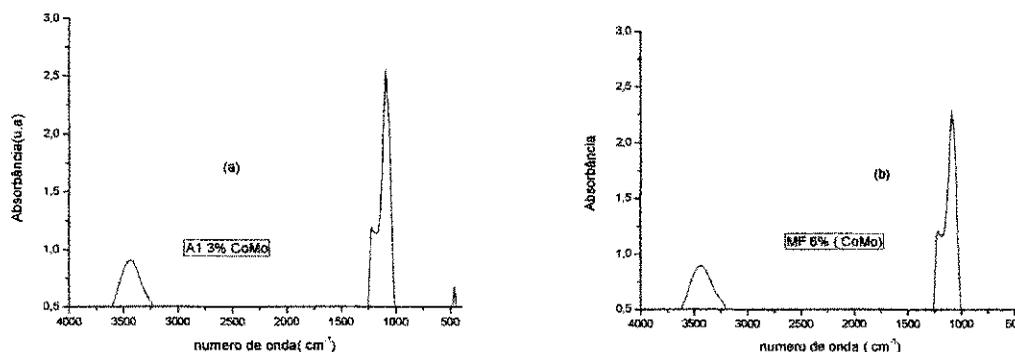
MÉTODO	AMOSTRA	Si(%)	Al(%)	MoO <sub>3</sub> (%)	Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Outros(%)
(A1)	HB1 (3% Mo)	84,27	6,32	2,68	1,66	5,03
(A1)	HB1 (6% Mo)	85,42	5,96	4,31	1,68	3,33
(B1)	HB1(3% Mo)	86,97	6,28	2,83	1,87	2,02
(B1)	HB1 (6% Mo)	84,84	6,31	4,78	1,90	1,87

De acordo com os resultados de composição química, verificou-se que as amostras em estudo apresentaram altos teores de sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) para todos os catalisadores, visto que estão em concordância com as características da zeólita Beta. O procedimento A1 e B1 apresentaram teores próximos dos valores teóricos para cada um dos catalisadores impregnados. O método A1 houve um aproveitamento maior dos óxidos impregnados, comparado com método B1, principalmente quando o trióxido de molibdênio foi impregnado e apresentou teores de 78,6 e 88,5%, para as amostras com 3 e 6% de  $\text{MoO}_3$ , respectivamente. Enquanto que o método B1 apresentou, para os mesmos teores impregnados, 67,6 e 69,6%.

### 5.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho

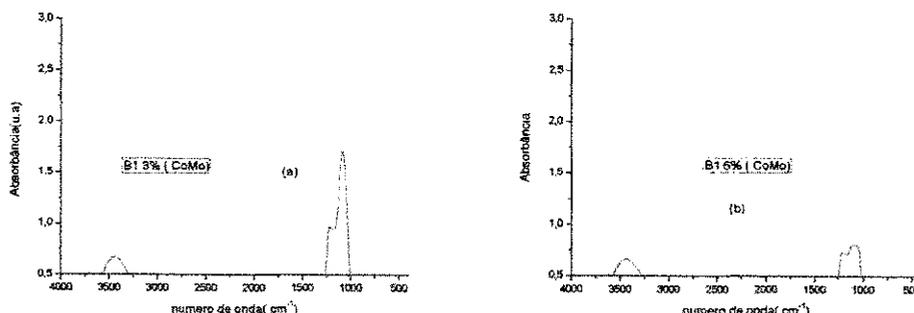
Na Figura 12 estão apresentados os espectros de FTIR para as amostras impregnadas pelo método A1.

**Figura 12:** Espectros de FTIR dos catalisadores (HB1CoMo) pelo método A1 de 3% de Mo e 2% de Co (a) e 6% de Mo e 2% de Co (b).



Distinguem-se em bandas características que vai de 1050 a 1150  $\text{cm}^{-1}$  as vibrações dos poros abertos. A banda devido aos grupos hidroxila conectada a zeólita são considerados mais importantes, e são divididos em silanóis de terminação ( $3740 \text{ cm}^{-1}$ ), grupos compensado por cátions multivalentes ( $3580\text{-}3520 \text{ cm}^{-1}$ ) e OH em ponte como  $\text{Al} \equiv (\text{OH}) \equiv \text{Si}$  com caráter ácido de sítios de Brønsted ( $3600\text{-}3650 \text{ cm}^{-1}$ ), sendo que  $3600 \text{ cm}^{-1}$ . A banda característica de água como adsorbato não foi evidenciada pela banda a  $1640 \text{ cm}^{-1}$  para ambos os catalisadores. Não foram identificadas as bandas características dos óxidos de molibdênio, porém provavelmente a banda formada na região entre  $500 \text{ cm}^{-1}$  de ambos os catalisadores são as bandas características do óxido de cobalto  $\text{Co}_3\text{O}_4$  que estão na região  $594,484, 197 \text{ cm}^{-1}$  presentes na superfície dos catalisadores segundo JONGOMJITJ *et al.*; (2002). Os espectros de FTIR dos catalisadores obtido pelo método B1 estão apresentados na Figura 14.

**Figura 13:** Espectros de FTIR dos catalisadores (HB1CoMo) pelo método B1 de 3% de Mo e 2% de Co(a) e 6% de Mo e 2% de Co (b).



Para os espectros de FTIR dos catalisadores pelo método B1 foram mantidos os picos mais importantes dos grupos hidroxilas  $3600-3650\text{ cm}^{-1}$  e as bandas que vai de  $1050$  a  $1150\text{ cm}^{-1}$  com um decréscimo na intensidade das bandas, sendo atribuído esse decréscimo a boa absorção do método de impregnação, portanto as bandas características dos óxidos não foram identificadas.

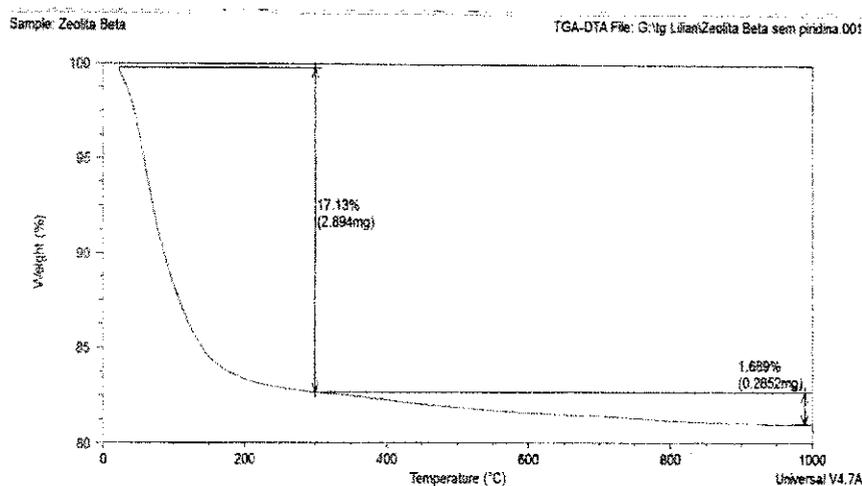
De acordo com ZHANG *et al.*; (1993) as vibrações nas regiões próximas de  $1120-1025\text{ cm}^{-1}$  e  $828-502\text{ cm}^{-1}$  são devidas aos estiramentos das ligações dos tetraedros  $\text{TO}_4$  (T= Al, Si), muito comuns em silicatos e aluminossilicatos. Isso sugere a confirmação da zeólita Beta com suporte dos catalisadores analisados na região entre  $1150\text{ cm}^{-1}$ .

#### 5.4 Determinação de Acidez por Adsorção Gasosa da Piridina

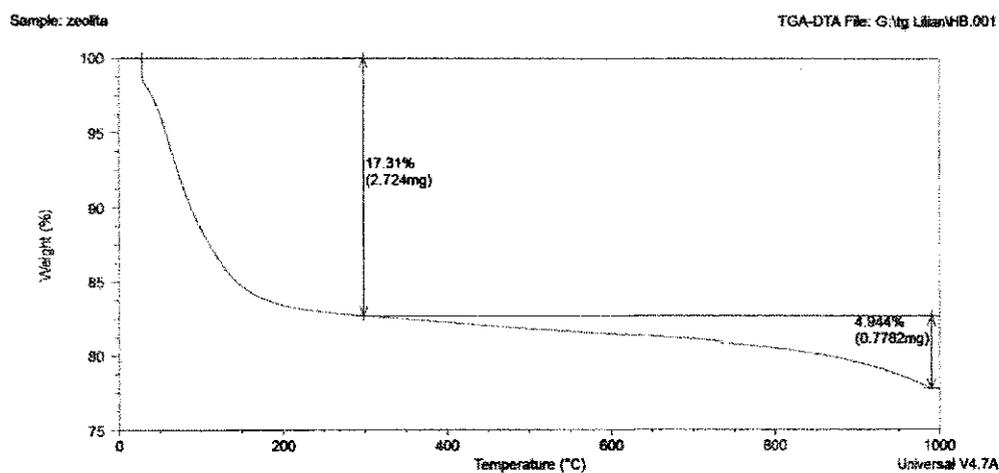
A força dos sítios ácidos nos catalisadores pode ser determinada pela adsorção da piridina. A quantificação dos sítios ácidos foi possível através de análises de TG. A técnica permitiu estimar a quantidade de moléculas provas adsorvida. A técnica de FTIR assenta em identificar os sítios ácidos de Brønsted, Lewis e ligação de hidrogênio. A região espectral foi de  $1600$  a  $1400\text{ cm}^{-1}$ .

Para ilustrar como os cálculos foram realizados a Figura 14 e 15 apresentam a análise térmica e a quantidade de perda de massa da amostra para a zeólita Beta da temperatura de  $300$  até  $1000\text{ °C}$  antes e após a adsorção da piridina. O mesmo procedimento foi realizado para todos os catalisadores.

**Figura 14:** Análise TG da amostra zeólita Beta antes da adsorção gasosa da piridina.



**Figura 15:** Análise TG da amostra zeólita Beta após adsorção gasosa da piridina.



Os cálculos da quantificação de Py nos catalisadores impregnados pelo método A1 e B1 seguiram o passo reportado no trabalho de Macedo (2007). Para a obtenção dos resultados foi utilizada a equação e os passos seguidos estão expostos abaixo:

$$n_{Py} (mmol) = \frac{\left( \frac{m_{1000}}{m_{total} - m_{300}} \right)_{Amostra\_Py} - \left( \frac{m_{1000}}{m_{total} - m_{300}} \right)_{Amostra}}{MM_{Py}} \times 1000$$

- Da massa total ( $m_{total}$ ) da amostra com Py, obtida pela análise de TG, foi subtraída a massa perdida pela amostra até 300° C ( $m_{300}$ ). O resultado encontrado é a massa anidra da amostra e considerou-se que esse aumento na

temperatura removeu a água do material e também moléculas de Py adsorvidas fisicamente.

- A massa perdida entre 300 e 1000° C ( $m_{1000}$ ) foi normalizada para um grama, ou seja, foi determinado quanto em massa foi perdida entre 300 e 1000° C por grama do material. A normalização foi feita dividindo-se a perda de massa de 300 a 1000° C pela massa anidra. Essa perda de massa pode ser relacionada à desidroxilação do sólido e para as amostras analisadas após adsorção gasosa, essa perda corresponde também à piridina adsorvida quimicamente.
- Com a perda de massa ( $m_{1000}$ ) normalizada para a amostra com Py e para a amostra pura, fez-se a subtração desses valores e obteve-se o valor em massa de Py adsorvida por grama.
- Dividindo-se o valor em massa de Py adsorvida pela massa molar de Py e multiplicando-se por 1000, obteve-se o resultado de mmols de Py adsorvida no catalisador. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 2.

**Tabela 4:** Quantidade de piridina gasosa adsorvida nos catalisadores HB1CoMo pelos métodos A1 e B1.

AMOSTRAS	QUANTIDADE DE PIRIDINA ADSORVIDA (mmolg <sup>-1</sup> )
HB	1,55
A1 3% de Mo(HBCoMo <sub>(py)</sub> )	-0,02
A1 6% de Mo(HBCoMo <sub>(py)</sub> )	-0,48
B1 3% de Mo(HBCoMo <sub>(py)</sub> )	0,76
B1 6% de Mo(HBCoMo <sub>(py)</sub> )	0,60

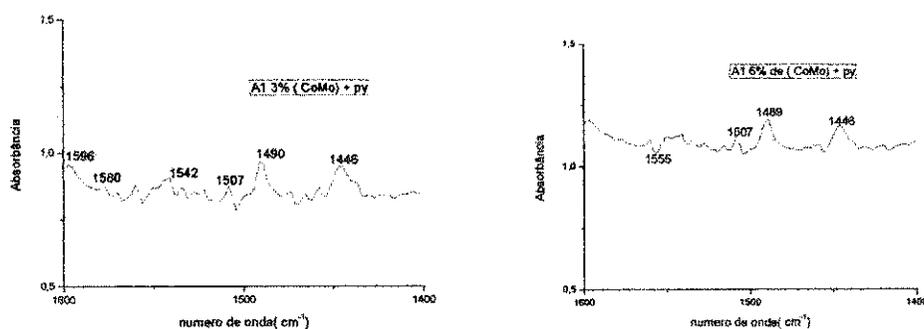
De acordo com os resultados dos números de mmols obtidos nos catalisadores com piridina adsorvida por grama, apresentados na Tabela 4, observou-se uma tendência de diminuição dos sítios ácidos nos catalisadores pelo método B1, após a impregnação dos óxidos. Tal fato pode ser explicado pelo possível bloqueio aos sítios mais ácidos da zeólita e

pode-se com isso, atribuir a impregnação dos óxidos ao suporte, e provavelmente um catalisador mais ativo e também, pode-se constatar que não houve a formação de sítios ácidos para os catalisadores impregnados pelo método A1.

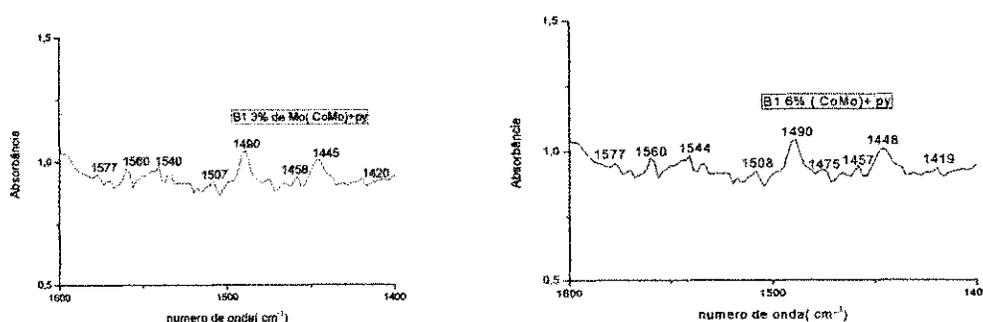
Costa (2011) estudou a influência do trióxido de tungstênio na acidez das zeólitas (USY, ZSM-5, Beta) e para a análise com a Zeólita Beta, observou-se que a medida que aumentava a quantidade de  $WO_3$  impregnado, apresentava um menor valor com relação a piridina adsorvida, e quanto a relação entre as bandas Brønsted/Lewis revelava um aumento relativo substancial do número de sítios ácidos de Brønsted após a impregnação.

Segundo Tanabe (1981), a utilização da piridina como prova para classificar os sítios ácidos obtém basicamente três mecanismos: ligação coordenada com os sítios de Lewis com bandas localizadas em 1440-1455, 1490, 1577 e 1620  $cm^{-1}$ , geração do íon piridina ( $PyH^+$ ) através da protonação por sítios de Brønsted com bandas em 1490, 1545 e 1638  $cm^{-1}$  e por fim, ligações por pontes de hidrogênio com hidroxilas superficiais em 1438, 1490, 1593 e 1614  $cm^{-1}$  para os espectros FTIR. A Figura 16 apresenta os espectros de FTIR dos catalisadores impregnados pelo método A1.

**Figura 16:** Espectros de FTIR após adsorção da piridina nos catalisadores (HB1CoMo +Py) com 3% de Mo e 2% de Co (a) e 6% de Mo e 2% de Co (b).



**Figura 17:** Espectros de FTIR após adsorção da piridina nos catalisadores pelo método B1 3% de Mo e 2% de Co(a) e 6% de Mo e 2% de Co(b).



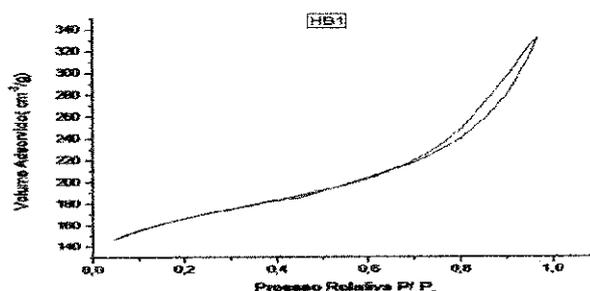
Após a dessorção da piridina nos catalisadores impregnados pelo método A1 representado na Figura 17. Observou-se a formação nos sítios de Lewis para esse método comparado com a literatura. Os sítios ácidos de Lewis (sítios que aceitam pares de elétrons) estão relacionados à formação de agregados de óxidos ou íons dentro da zeólita, que pode ter ocasionado bloqueio e reduzido à intensidade dos picos de difração nos resultados de DRX. Apenas, podem-se perceber as bandas características centrais, que pode está associada a bandas de Lewis e Brønsted. Para os catalisadores impregnados pelo método B1 representado pela Figura 18, podem-se visualizar claramente algumas bandas características dos sítios ácidos de Lewis (1440, 1490, 1577 e 1620  $\text{cm}^{-1}$ ), do íon piridínio através da protonação por sítios de Brønsted com bandas 1490, 1545, 1545 e 1638  $\text{cm}^{-1}$ , e pontes de hidrogênio (1438 1490, 1593 e 1614  $\text{cm}^{-1}$ ). Verificou-se, ainda, que os catalisadores apresentaram as principais bandas em 1577, 1490, 1445 que de acordo com Macedo (2003). Elas correspondem a sítios de Brønsted e Lewis, ou ligação de hidrogênio, respectivamente, que estão relacionadas à formação de agregados de óxidos ou íons dentro dos poros da zeólita.

Segundo Jacobs *et al.*; (1973) as vibrações de Lewis são explicadas pelo caráter nucleofílico do átomo de nitrogênio que favorece ligações de concentração da piridina com aceptores de elétrons. Analisando a interação entre a zeólita Beta e os óxidos impregnados é possível observar que o catalisador impregnado pelo método A1 6% de Mo apresentou uma deformação dos sítios de Lewis. Provavelmente, causada pelo bloqueio dos óxidos aos poros como apresentado no DRX. Outros pequenos sinais foram observados para os catalisadores do método A1, mas não foram atribuídos a nenhum sítio ácido.

### 5.5 Análises de BET

Na Figura 18 estão apresentadas as isotermas de BET para as amostras impregnadas pelo método A1.

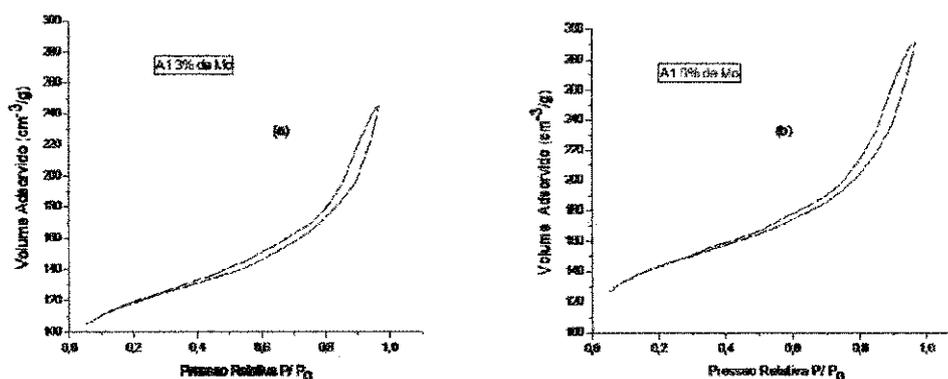
**Figura 18:** Isoterma de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> do suporte (HB1) zeólita Beta.



A isoterma do suporte possui isoterma do tipo II comparado com as isotermas características dos sólidos que sugere uma sequência de I a 6 tipos segundo a IUPAC.

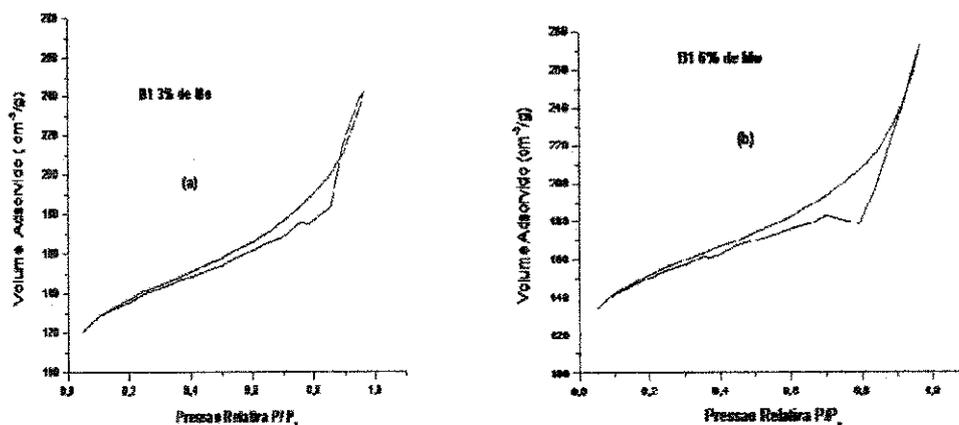
Os catalisadores impregnados pelo método A1. A Figura 19 representa a isoterma para os catalisadores referente a 3 e 6 % de Mo.

**Figura 19:** Isotermas de adsorção/dessorção de  $N_2$  impregnado pelo método A1 dos catalisadores com 3% de Mo (a) e 2% de Co e 6% de Mo 2% de Co(b).



Os catalisadores impregnados pelo método B1. A Figura 15 representa a isoterma para os catalisadores referente a 3 e 6 % de Mo.

**Figura 20:** Isotermas de adsorção/dessorção de  $N_2$  impregnado pelo método B1 dos catalisadores com 3% de Mo (a) e 2% de Co e 6% de Mo 2% de Co(b).



Para os catalisadores impregnados pelo método B1, pode-se observar que após a impregnação dos metais, há uma expansão na isoterma do catalisador com a quantidade maior de Mo.

Outras informações possíveis de se obter a partir da curva de adsorção/dessorção gasosa  $N_2$  são: área superficial, área interna do poro, volume de poros e diâmetro dos poros nos catalisadores impregnados e estão listados na tabela 5.

**Tabela 5.** Dados de adsorção dos catalisadores

Amostras	$S_{Ext}$ ( $m^2 g^{-1}$ ) <sup>a</sup>	$S_{BET}$ ( $m^2$ $g^{-1}$ ) <sup>b</sup>	$V_p$ ( ml $g^{-1}$ ) <sup>c</sup>	$D_p$ ( nm) <sup>d</sup>
HB1	269,1	531,7	0,35	1,40
(A1)HB1CoMo(3%Mo)	233,1	378,9	0,31	1,40
(A1)HB1CoMo(6%Mo)	207,8	454,3	0,27	1,68
(B1)HB1CoMo(3%Mo)	221,1	440,1	0,27	1,40
(B1)HB1CoMo(6%Mo)	204,3	482,1	0,24	1,43

É possível observar que após a impregnação dos metais ao suporte pelos métodos A1 e B1 as áreas superficiais externas sofreram um decréscimo e para as áreas superficiais internas houve um aumento significativo.

## 6.0 CONCLUSÕES

Este trabalho teve como objetivo obter catalisadores CoMo através do método de impregnação A1 e B1. Através das caracterizações de DRX, EDX, FTIR, TG, BET e adsorção da piridina, pode-se concluir que:

- ✓ As análises de raios-X mostraram que o método de impregnação A1 se mostrou menos eficiente com relação à cristalinidade, devido à estrutura ter sido destruída ou ter ocorrido bloqueio dos poros;
- ✓ As análises de EDX evidenciaram os teores desejados para ambos os métodos de impregnação;
- ✓ As análises de FTIR constataram a presença de bandas características da zeólita Beta e seu caráter ácido foi mantido para ambos métodos de impregnação;
- ✓ As análises térmicas mostraram o incremento de sítios ácidos para os catalisadores impregnados pelo método B1;
- ✓ As análises de FTIR constataram a presença de bandas características da zeólita Beta e seu caráter ácido foi mantido para ambos métodos de impregnação;
- ✓ As análises térmicas mostraram o incremento de sítios ácidos para os catalisadores impregnados pelo método B1;
- ✓ As análises de FTIR dos catalisadores após a adsorção da piridina evidenciou a formação de sítios de Brønsted para os catalisadores impregnados pelo método B1.
- ✓ As análises de FTIR dos catalisadores após a adsorção da piridina evidenciou a formação de sítios de Brønsted para os catalisadores impregnados pelo método B1.
- ✓ Foi possível observar que após a impregnação dos metais ao suporte pelos métodos A1 e B1 as áreas superficiais externas sofreram um decréscimo e para as áreas superficiais internas houve um aumento significativo.

## **7.0 PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS**

1. Testar esses catalisadores em reação de esterificação;
2. Variar as porcentagens dos metais impregnados nos suportes,
3. Utilizar um suporte mesoporoso com os mesmos teores dos metais apresentados para averiguar o comportamento dos óxidos impregnados.

## 8.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABOUL-GHEIT, A. K; AWADALLAH, A. E; ABOUL-ENEIN, A. A; MAHMOUD, A. L. H. Molybdenium substitution by copper or zinc in HZSM-5 zeolite for catalyzing the direct conversion of natural gas to petrochemicals under non-oxidative condition. **Fuel**, p. 3040-3046, 2011.

BRAGA, A. A. C.; MORGAN, N. H. Descrições Estruturais Cristalinas de Zeólitos. **Química Nova**. v. 30, p. 178-188, 2007.

CABRAL, R. P. B. **Síntese e avaliação de NiMo/Beta e NiMo/ Sapo-5 no hidrocraqueamento do cumeno com piridina**. 2008. 204f. Tese de doutorado - Engenharia de Processos. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2008.

CABRAL, R. P. B. **Síntese e caracterização de catalisadores de ferro e rutênio suportado na zeólita Beta**. 2003. 71f. Dissertação de mestrado - Engenharia Química. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2003.

CARDOSO, D.; JORDÃO, M. H.; MACHADO, F. J. **2º Curso Ibero- americano sobre Caracterização de Catalisadores e Adsorventes**. São Carlos, Brasil, 2001.

CARVALHO, M. W. N. C. **Efeito do teor de direcionador TEA+ nas propriedades da zeólita Beta**. 1996. 180f. Tese de doutorado. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 1996.

CHEN, H. H.; SHEN, S. C.; CHEN, X.; KAWI, S. Selective catalytic reduction of NO over Co/Beta-zeolite: effects of synthesis condition of Beta-zeolites, Co precursor, Co loading method and reductant. **Applied Catalys B. Environmental** v. 50. p. 37-47, 2004.

COSTA, A. A.; BRAGA, P. R. S.; MACEDO, J. L.; DIAS, J. A.; DIAS S. C. L. Structural effects of WO<sub>3</sub> incorporation on USY zeolite and application to free fatty acids esterification. **Microporous and Mesoporous Materials**. V. 147. p. 142-148, 2012.

COSTA, A. A. **Modificação de zeólitas com trióxido de tungstênio para aplicações em catálise e adsorção**. 2011. p 205. Tese de doutorado - Instituto de Química. Universidade Federal de Brasília. Brasília, 2011.

CORMA, A.; MARTINEZ, A.; MARTINEZ-SORIA, V., MONTÓN, J.B. Hydrocracking of Vacuum Gasoil on the Novel Mesoporous MCM-41 Aluminosilicate Catalyst. Amsterdam. **Journal of Catalysis**, V. 153, n1, p 25-31, 1995.

DRY, M. Fischer-Tropch process. **Catalysis today**, p. 227-241, 2002.

FAUSTINO, G. R. **Síntese de Zeólitos e sua Peletização**. 2010. p 100f. Dissertação de mestrado- Departamento de Química. Universidade de Aveio. Aveio- Portugal. 2010.

FÉLIX, C. R. O. **Avaliação de Catalisadores Mesoporosos na Reação de Hidrocraqueamento do Cumeno**. 2009. p. 92. Dissertação de Mestrado - Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande, 2009.

FORNER, R. **Organometálico [MnCp(CO<sub>3</sub>)] ocluído em zeólito Y**. 2008. p. 134f. Departamento de Química Inorgânica - Universidade Estadual de Campinas. São Paulo, 2008.

GUIMARÃES, T. D. S. L. **Síntese e Otimização da Zeólita Beta**. Prêmio Petrobras, São Carlos- SP, 2012

GUINET, M.; RIBEIRO, F. R. **Zeólitos: Um nanomundo ao serviço da catálise**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, p. 221, 2004.

GUNDUZ, G. , DIMITROVA, R., YILMAZ, S., DIMITROV, L., SPASSOVA, M. Isomerization of  $\alpha$ -pinene over Beta zeolites synthesized by different methods. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 225, n. 1, p. 253-258, 2004.

HABER, J.; BRAITHWAITE, E. R. Molybdenum compounds in heterogeneous catalysis. Molybdenum an outline of its chemistry and uses, studies in inorganic chemistry. **Elsevier**, Amsterdam, v. 19, 1994.

HUANG, Y.; WANG, G.; VALENZUELA, R. X.; CORBERÁN, V. C. The thermal spreading of antimony oxides onto F<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Applied Surface Science**, v. 210, p. 346-352, 2003.

BERGWERFF, J. A; JANSEN, M.; LELIVELD, B. G. J.; VISSER, T.; JONG, K. P.; WECKHUYSSEN, B.M. Influence of the preparation method on the hydrotreating activity of MoS<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> extrudates: A Raman microspectroscopy study on the genesis of the active phase. **Journal of Catalysis** v 243, p. 292-302, 2006.

LUNA, F. Modificação de Zeólita para Uso em Catálise. **Química Nova**, Campos dos Goytacazes, v. 24, p. 885-892, dezembro 2001.

LUZ, A. B. D. **Zeólitas: Propriedades e usos industriais**. CETEM/ CNPq. Rio de Janeiro. 1995.

MACEDO, J. L.; GHESTI, G. F.; DIAS, J.A.; DIAS, S.C.L. Liquid Phase Calorimetry and Adsorption Analyses of Zeolite Beta Acidity. **Physical Chemistry Chemical Physics**. V 10,1584-1592 2008.

MACEDO, J. L. D. **Preparação e Caracterização de Materiais com Base Zeolítica para Aplicação de Catálise**. 2007. p.119. Instituto de Química - Universidade de Brasília. Brasília, 2007.

MALVEST, A.L.MIGNON, M. L. PENHA, F. G. PERGHER, S. C. Estudo de adsorção de compostos sulfurados empregando zeólitas contendo zinco. **Química Nova**, v. 32, p. 1491-1494, 2009.

MELO, H. R. Síntese de Zeólita Na-A a partir de Caulim para obtenção de Zeólita 5A através de troca iônica. **Revista Cerâmica**, p. 340-346. 2010.

MEIER, M. W.; OLSON, D. H. Atlas of zeolite structure types. 3rd revised edition. ed. **Stoneham Butterworth-Heinemann**, 1992.

MELO, A. C. R. D. **Craqueamento termico e termocatalitico do óleo de girassol( *Helianthus annuus L.*) sobre material micro e mesoporoso**. 2010. p.156f. Tese de doutorado- Centro de ciências exatas e da terra. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2010.

MELO, E. D. **Desempenho dos Materiais Micro e Mesoporosos na Atividade e Seletividade das Reações de Hidrorrefino**. 2002. P.90. Dissertação de mestrado. Engenharia Química- Universidade Federal de Campina Grande. 2002.

MENDONÇA, L. D. A. **Estudo de viabilidade técnica de recuperação de metais a partir de zeólitas comerciais desativadas**. 2005. p. 57. Tese de doutorado - Engenharia de Metalúrgica e de Materiais. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2005.

MORAES, M. R. F. S. **Síntese e Caracterização de Catalisadores Zeolíticos do Tipo ZSM-5 Utilizando Diferentes Fontes de Alumínio**. *scientiaplena*, v. 6, 2010.

OLIVEIRA, N. A. D. **Síntese e caracterização de catalisadores de níquel suportados em sílica mesoporosa altamente ordenada para hidrogenação de óleos vegetais.** 2008. p. 108. Dissertação de mestrado. Instituto de química- Universidade de São Paulo. São Paulo, 2008.

PINTO, A. B; BATISTA, C. N; NERES, E. R. Aplicação de Zeólitas Impregnadas com Prata e Ferro no Craqueamento Catalítico de Óleo de Soja para Produção de Compostos Similares ao Diesel Combustível. **Enciclopédia Biosfera Centro Científico Conhecer**, Goiás, 2012.

RIBEIRO, F. R. **Zeólitos Um nanomundo ao serviço da catalise.** Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2004.

RIBEIRO, F. R. **Catálise Heterogênea.** 2º Edição. ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2007.

SANTOS, M. M. M. D. **Glicosilação de Compostos Fenólicos com Catálise Heterogênea Promovida por Zeólitos Ácidos.** 2008. p. 151. Mestrado em Química. Universidade de Lisboa. Lisboa, 2008.

SCARRIOT, M. **Desenvolvimento de nanocatalisadores de cobalto e rutênio em líquido iônico.** 2008. p. 73f. Dissertação de mestrado- Instituto de Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2008.

SCHMAL, M. **Catálise Heterogênea.** Rio de Janeiro: Synergia, 2011.

SILVA, A. S. **Avaliação de Catalisadores NiO MoO<sub>3</sub>, Suportados em MCM-41, na Obtenção de Biodiesel de Óleo de Algodão.** 2011.p.140. Tese de doutorado- Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande, 2011.

SILVESTRE, Á. H. D. O.; VIEIRA, E. B.; BARRETO, L. S. **Revista de divulgação do projeto Universidade Petrobras Fluminense**, v. 2, p. 63-75, 2012.

SIMÕES, R. D. C. C. **Estudo das fases ativas de catalisadores bimetálicos suportados em zeólitas pra a hidredesnitrogenação.** 2008. p.147. Dissertação de mestrado -Instituto de Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2008.

SOUSA, B. V. **Desenvolvimento de Catalisadores( Co/MCM-41) Destinados a Reação de Fischer-Tropsch.** 2009. P.164. Tese de doutorado - Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande, 2009.

SOUSA, C. D. **Síntese e modificação com ferro em zeólita ferrierita visando a redução catalítica do nox propano.** Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, p. 134. 2007.

SHU, Q.; YANG, B. ; ORING, S.; ZHU, G. *Catal.* 2007, 8. 2159.

SZKLO, A. S.; ULLER, V. C. **Fundamentos do Refino de Petróleo.** 2º Edição. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2008.

VASCONCELOS, A. D. **Síntese e caracterização de novos catalisadores zeolíticos e sua utilização como suportes inorgânicos para imobilização de lipase por Rhizomucor miehei e seu estudo catalítico na reação de transterificação do óleo de soja para a produção de biodiesel.**2010. p.126. Dissertação de mestrado - Instituto Biociências. Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho. São José do Rio Preto, 2010.

VEDRINE, J. C. E. A. Infrared, microcalorimetric, and electron spin resonance investigations of the acidic properties of the H-ZSM-5. *Journal of Catalysis.* p. 248-262. 1979. (v-2).

VIEIRA, J. R. A. **Aplicação de Zeólitos e outros Catalisadores Ácidos para a Produção de Combustíveis Líquidos a partir de Plásticos Recicláveis.** 2011. p. 126. Dissertação de mestrado- Engenharia Química e Bioquímica. Universidade de Lisboa. Lisboa- Portugal, 2011.

XIAO, F. S.; ZENG, S.; SUN, J. M., YU, R. B.; QIU, S. L.; XU, R. R. Dispersion of inorganic salts into zeolites and their pore modification. *Journal of Catalysis*, v.176, p.474-487, 1998.

ZOLA, A. S. **Preparação e avaliação de catalisadores de cobalto suportados em diferentes zeólitas para a síntese de Fischer-Tropsch.** 2006. p. 127. Dissertação de mestrado Engenharia Química. Universidade Estadual de Maringá. Maringá, 2006.

ZHANG, J.; CHEN, J.; REN, J. "Support effect of Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for Fischer-Tropsch synthesis". *Fuel*, 82, p.581-586, 2003.

# **Anexo**

## \*BEA      Beta, Polymorph A SiO<sub>2</sub> Framework

CHEMICAL COMPOSITION: [Si<sub>64</sub>O<sub>128</sub>]

REFINED COMPOSITION: [Si<sub>64</sub>O<sub>128</sub>]

CRYSTAL DATA: P4<sub>3</sub>22 (No. 91)

*a* = 12.661 Å    *b* = 12.661 Å    *c* = 26.406 Å

*α* = 90°        *β* = 90°        *γ* = 90°

DLS refinement.

REFERENCE: J. M. Newsam, M. M. J. Treacy, W. T. Koestler and C. B. deGruyter, *Proc. Roy. Soc. (London)* A-420 375-406 (1988).

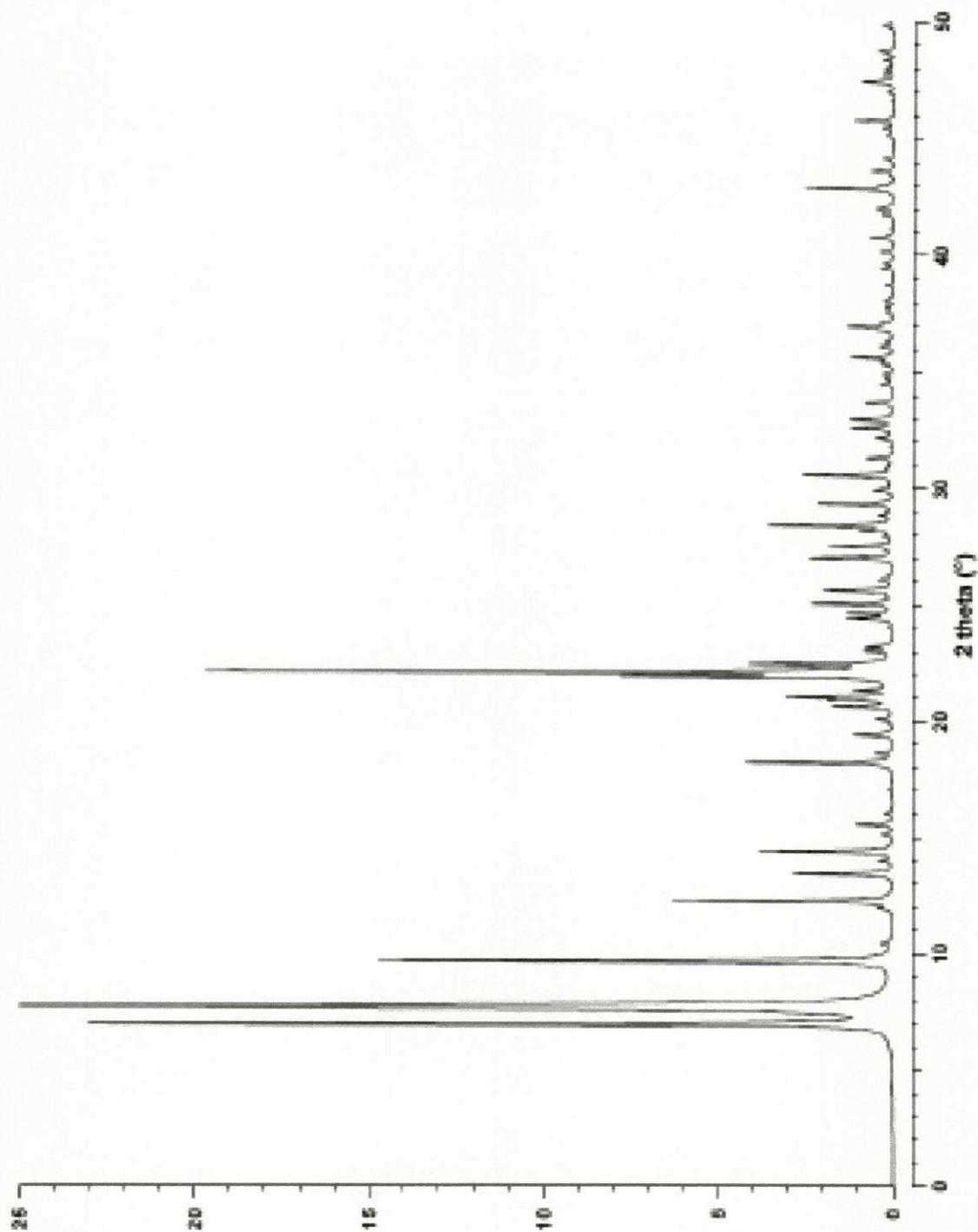
<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2θ	<i>d</i>	<i>M</i>	<i>I</i> <sub>rel</sub>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2θ	<i>d</i>	<i>M</i>	<i>I</i> <sub>rel</sub>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2θ	<i>d</i>	<i>M</i>	<i>I</i> <sub>rel</sub>
1	0	0	6.08	12.661	4	22.8	3	2	2	26.26	3.384	36	8.1	2	1	10	37.58	2.300	16	0.1
1	0	1	7.74	11.417	8	190.8	0	0	8	27.01	3.301	2	2.4	5	1	8	37.64	2.300	16	0.1
1	0	2	9.68	9.335	8	14.7	2	0	7	27.32	3.241	8	1.8	4	2	6	37.79	2.303	16	0.2
1	1	1	10.43	8.479	8	0.3	1	0	8	27.93	3.184	8	0.2	3	1	9	38.02	2.307	16	0.1
1	1	2	11.94	7.410	8	0.3	4	0	0	28.19	3.145	4	0.3	5	0	4	38.06	2.304	8	0.1
1	0	3	13.26	7.227	8	0.3	4	0	1	28.46	3.143	8	2.8	1	0	11	38.36	2.354	8	0.1
0	0	4	13.41	6.932	2	2.9	2	1	7	28.45	3.129	36	0.5	5	1	4	38.74	2.324	16	0.2
2	0	0	13.66	6.831	4	0.3	2	2	6	28.44	3.128	8	0.6	4	0	8	39.44	2.265	8	0.3
2	0	1	14.39	6.255	8	3.8	3	2	4	28.90	3.100	36	0.4	2	2	10	39.63	2.274	8	0.1
1	0	4	15.14	5.894	8	0.3	4	0	2	29.01	3.078	8	0.2	8	2	2	39.69	2.271	16	0.2
2	0	2	15.52	5.708	8	1.8	3	0	6	29.32	3.046	8	2.1	2	0	11	40.77	2.245	8	0.4
2	1	1	16.01	5.539	16	0.2	3	3	0	29.94	2.994	4	0.8	8	2	4	40.74	2.219	16	0.9
2	1	2	17.04	5.034	16	0.1	2	0	8	30.54	2.927	8	1.8	2	1	11	40.83	2.218	16	0.1
1	0	5	18.29	4.974	8	4.2	3	2	5	30.57	2.924	36	1.9	5	3	1	41.74	2.164	16	0.1
2	1	3	18.62	4.762	16	0.5	4	1	5	30.94	2.889	36	0.1	5	1	6	41.77	2.163	16	0.5
2	0	4	19.43	4.589	8	1.1	2	2	7	31.06	2.881	8	0.1	4	0	9	41.99	2.152	8	0.4
1	1	5	19.51	4.549	8	0.1	1	0	9	31.29	2.859	8	0.7	5	2	5	42.07	2.148	16	0.2
2	2	1	20.12	4.413	8	0.5	4	1	4	32.15	2.784	36	0.5	3	2	10	42.85	2.118	16	0.3
2	1	4	20.67	4.288	16	1.7	4	2	2	32.34	2.768	36	0.1	6	8	0	42.86	2.118	4	2.1
2	2	2	20.98	4.239	8	1.4	3	1	7	32.51	2.746	36	1.1	6	3	8	42.90	2.108	16	0.2
3	0	0	21.05	4.220	4	2.8	3	3	4	32.94	2.719	8	1.1	5	0	7	43.02	2.102	8	0.3
1	0	6	21.37	4.167	8	1.8	4	0	5	32.99	2.715	8	0.2	6	1	1	43.62	2.078	16	0.2
2	0	5	21.62	4.055	8	0.8	2	0	9	33.07	2.692	8	0.8	6	2	6	43.65	2.074	16	0.4
3	0	2	22.11	4.029	8	19.2	4	1	5	33.70	2.633	36	0.1	2	1	12	44.33	2.051	16	0.3
2	1	0	22.28	4.004	8	0.7	2	1	9	34.49	2.585	36	0.1	1	0	19	45.21	2.006	8	0.1
2	2	3	22.39	3.980	8	0.3	4	2	4	34.47	2.582	36	0.1	5	2	7	45.46	1.986	16	0.2
3	1	1	22.46	3.959	16	2.7	3	0	8	34.50	2.580	8	0.2	5	1	8	45.72	1.984	16	0.2
1	1	6	22.51	3.950	8	0.4	1	0	10	34.70	2.565	8	0.2	3	2	11	45.78	1.982	16	1.1
2	1	5	23.03	3.862	16	0.7	3	2	7	34.91	2.520	36	0.2	2	8	13	46.98	1.934	8	0.2
3	1	2	23.21	3.831	16	0.7	3	1	8	35.24	2.547	36	0.2	6	8	9	47.42	1.917	8	0.9
3	1	3	24.42	3.644	16	1.3	5	0	0	35.45	2.522	4	0.2	5	2	8	47.48	1.915	16	0.2
1	0	7	24.62	3.615	8	1.8	4	3	1	35.62	2.521	36	0.7	6	0	6	47.80	1.909	8	0.3
2	0	6	24.64	3.614	8	0.3	5	0	1	35.62	2.521	8	0.4	5	1	0	48.00	1.906	16	0.1
3	0	4	25.04	3.569	8	2.3	4	3	2	36.12	2.487	36	0.2	8	4	4	48.09	1.894	16	0.2
3	2	0	25.36	3.512	8	0.1	5	1	1	36.34	2.472	36	0.2	5	3	7	48.37	1.882	16	0.3
3	2	1	25.59	3.481	16	0.8	5	1	2	36.35	2.440	36	0.4	6	2	5	48.64	1.872	16	0.2
2	1	6	25.64	3.475	16	1.4	4	3	8	36.94	2.424	36	0.7	6	3	2	48.74	1.868	16	0.4
3	1	4	26.03	3.423	16	0.3	5	0	3	36.94	2.424	8	0.6	5	2	9	49.09	1.835	16	0.2
2	2	5	26.09	3.415	8	0.2	4	0	7	37.08	2.425	8	0.2	5	0	10	49.90	1.828	8	0.4

Zeolite beta and its mineral analog tobermorite are intergrown materials and \*BEA represents the framework of a hypothetical end member. Simulated powder patterns for intergrown variants are presented later in this book.

### AI - Picos característicos da Zeólita Beta (TREACY e HIGGINS, 2001).

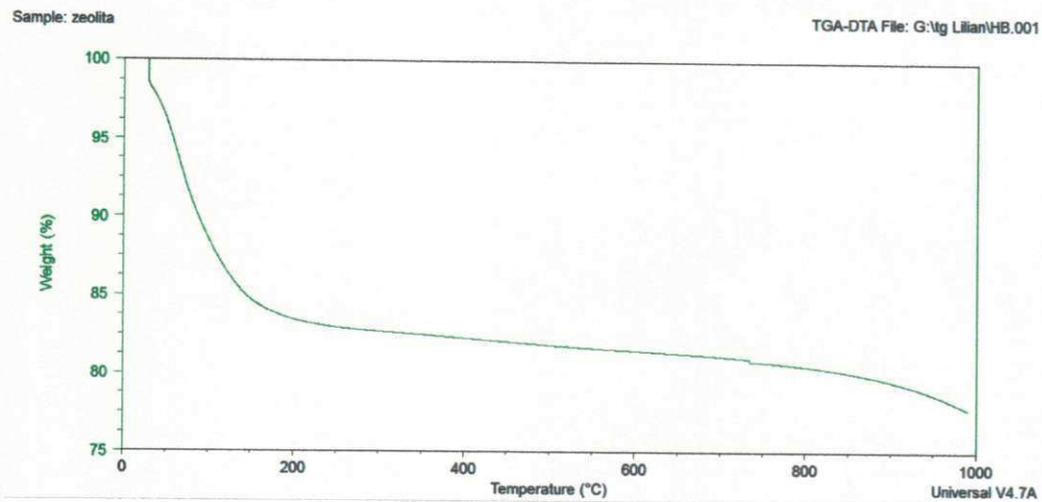
Beta, Polymorph A  $\text{SiO}_2$  Framework

\*BEA

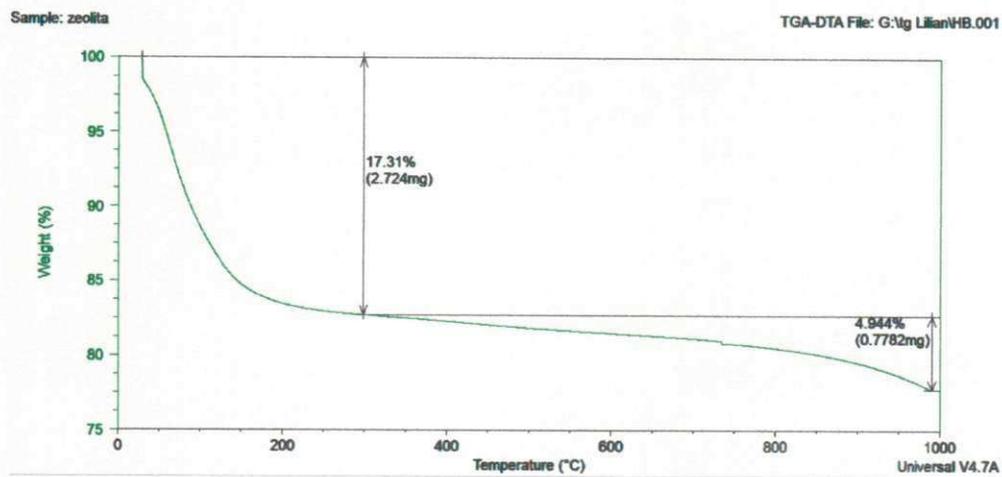


**A II - Difratograma padrão da Zeólita Beta (TREACY e HIGGINS, 2001).**

## **Apêndice**



### Zeólita Beta (com piridina)

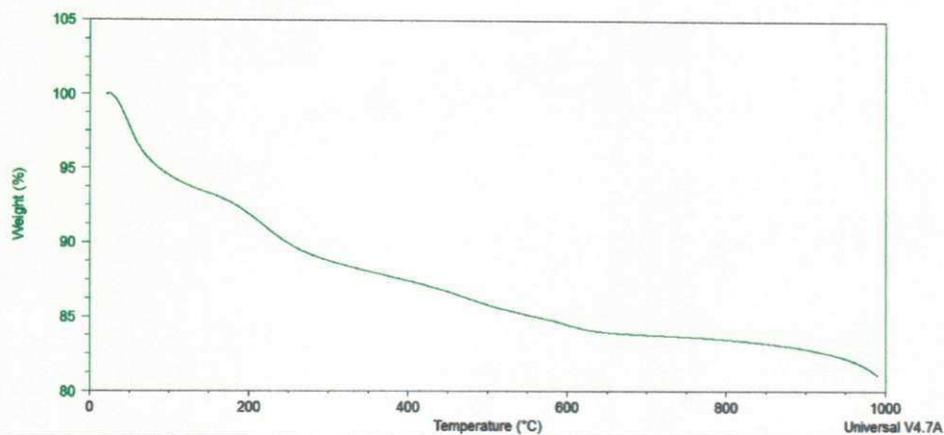


### Mistura Úmida( B1)

### Amostra de 3% de Mo ( CoMo) +PY

Sample: MU 3% de Mo ( CoMo) + Py

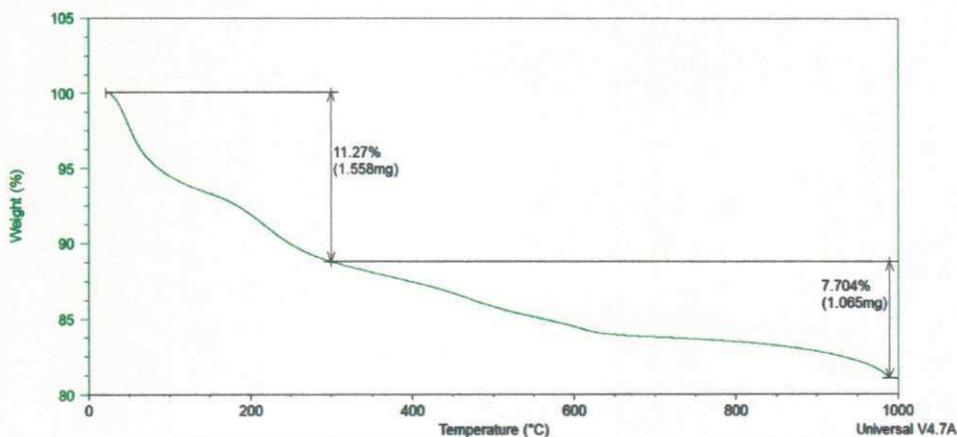
TGA-DTA File: G:...MU 3 % de Mo ( CoMo) + Py.001



### Amostra de 3 % de Mo (CoMo) +py ( com dados)

Sample: MU 3% de Mo ( CoMo) + Py

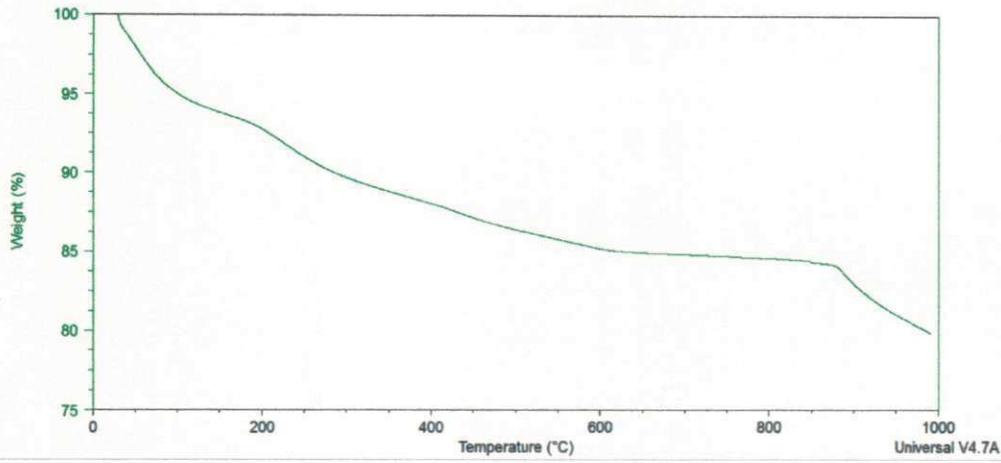
TGA-DTA File: G:...MU 3 % de Mo ( CoMo) + Py.001



### 6 % de Mo ( CoMo) + py

Sample: MU 3% de Mo ( CoMo) + Py

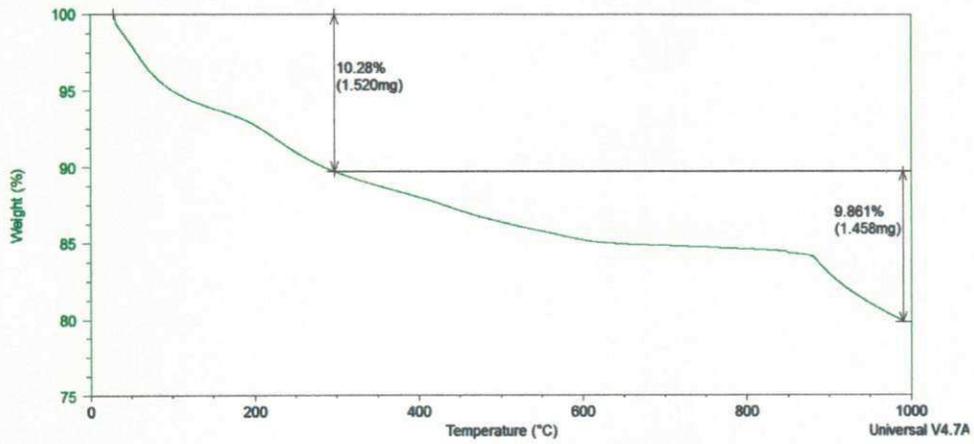
TGA-DTA File: G:...MU 6% de Mo ( CoMo) + Py.001



### 6% de Mo( CoMo) + Py ( com dados)

Sample: MU 3% de Mo ( CoMo) + Py

TGA-DTA File: G:...MU 6% de Mo ( CoMo) + Py.001

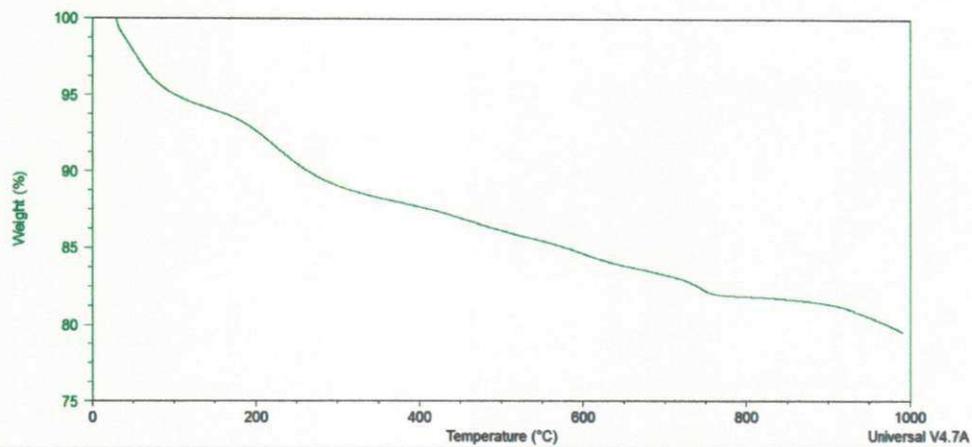


Mistura Física (A1)

## 6% de Mo ( CoMo) +Py

Sample: MU 3% de Mo ( CoMo) + Py

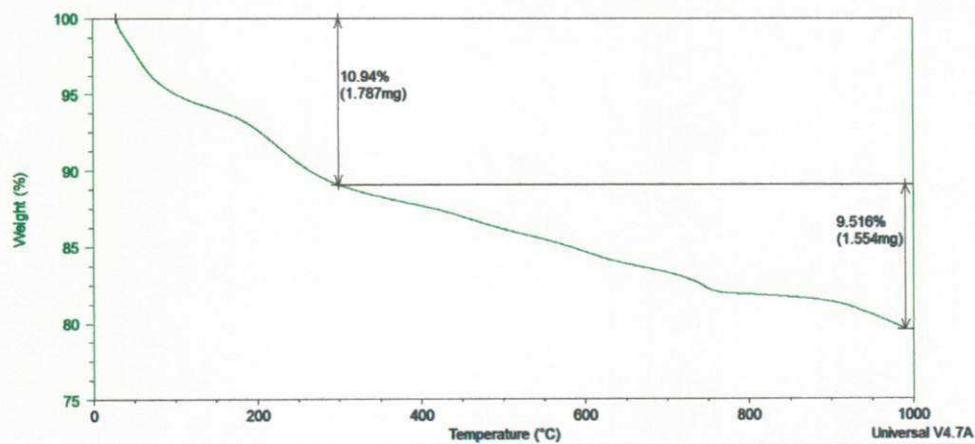
TGA-DTA File: G:...MF 6% de Mo ( CoMo) + Py.001



## 6% de Mo( CoMo) + Py (com dados)

Sample: MU 3% de Mo ( CoMo) + Py

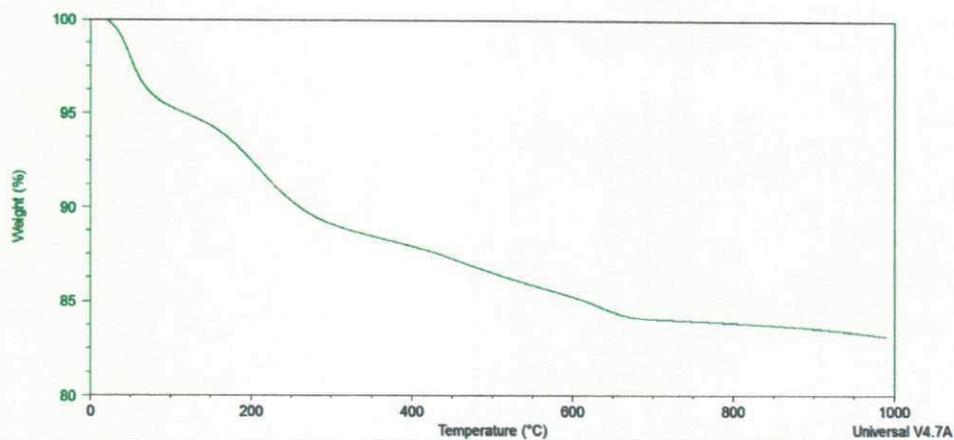
TGA-DTA File: G:...MF 6% de Mo ( CoMo) + Py.001



## 3 % de Mo( CoMo) + Py

Sample: MF 3% de Mo( CoMo) + Py

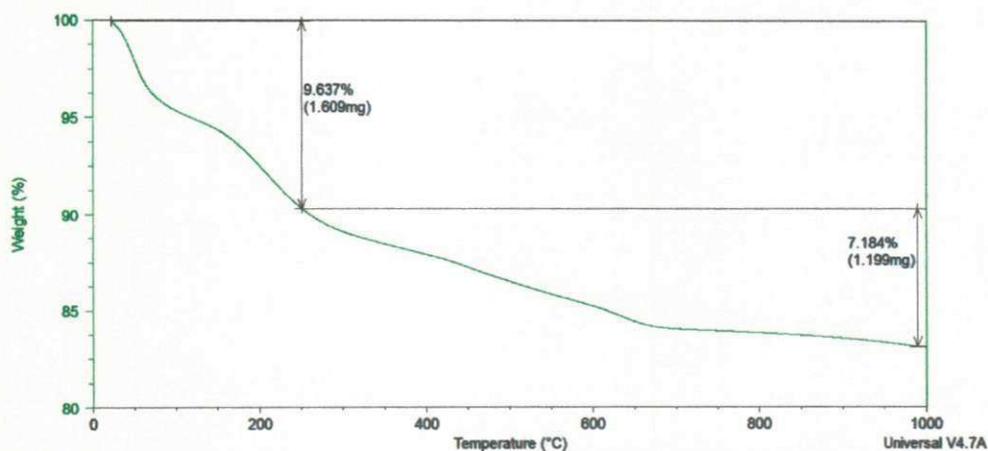
TGA-DTA File: G:\...MF 3% de Mo( CoMo) + PY.002



### 3 % de Mo ( CoMo) + Py( com dados)

Sample: MF 3% de Mo( CoMo) + Py

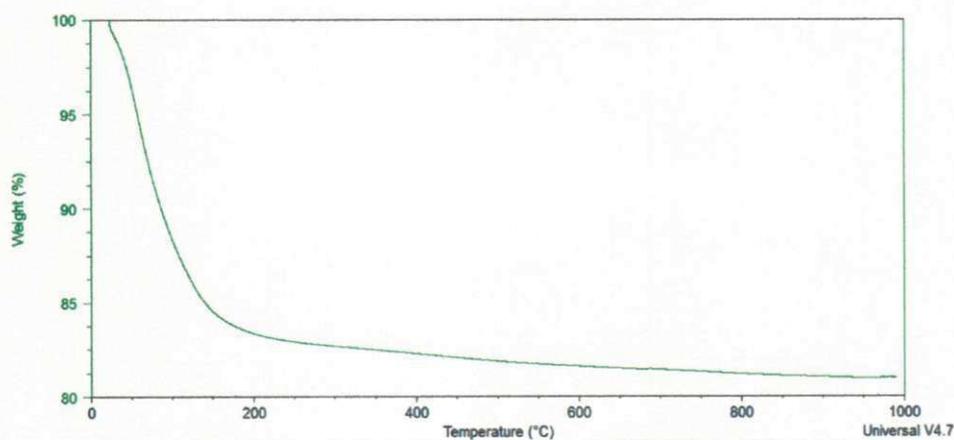
TGA-DTA File: G:\...MF 3% de Mo( CoMo) + PY.002



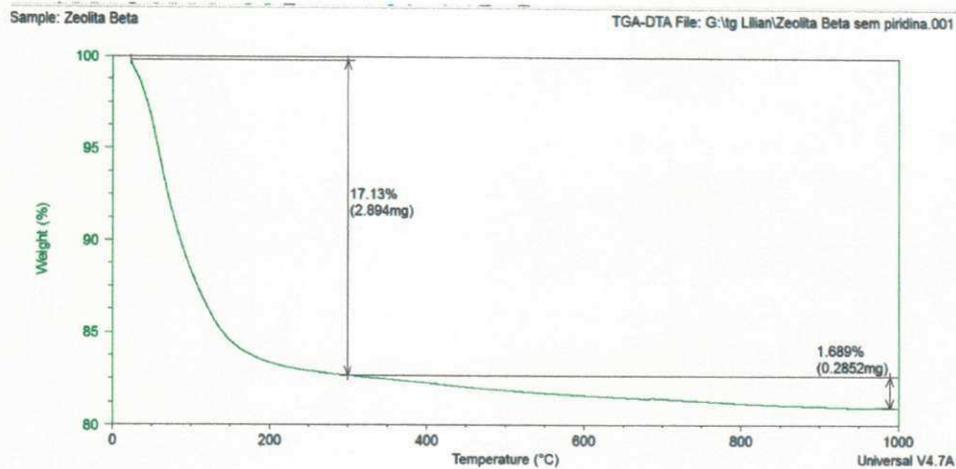
### Zeólita Beta sem piridina

Sample: Zeolita Beta

TGA-DTA File: G:\tg Lillian\Zeolita Beta sem piridina.00

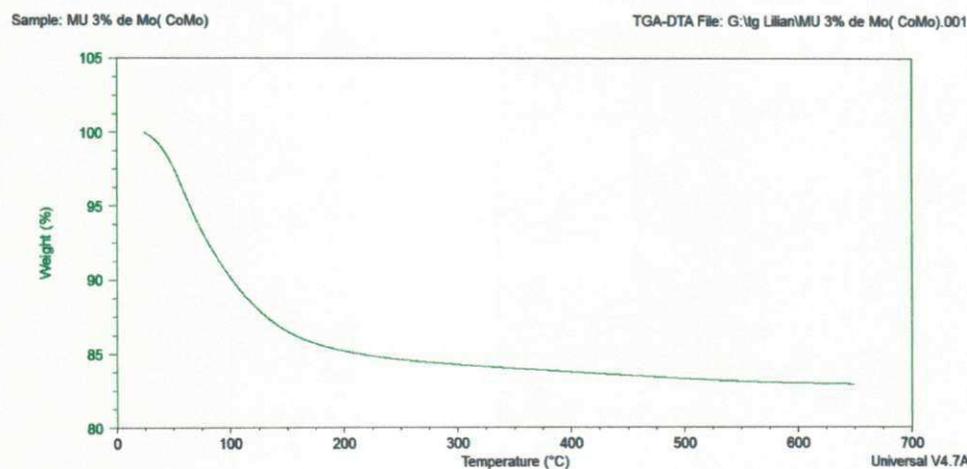


### Zeólita Beta (sem piridina e com dados)

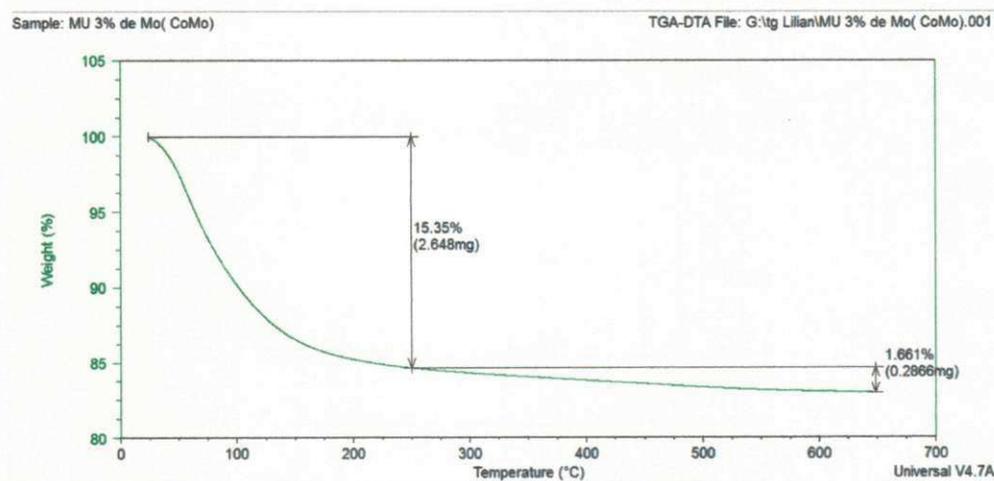


## Mistura Úmida

### 3% de Mo (CoMo) sem Py



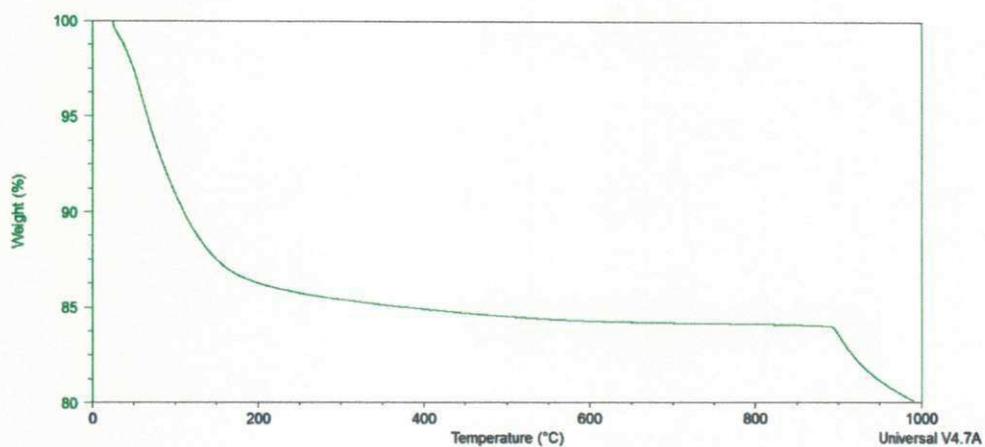
### 3 % de Mo (CoMo) com dados



### 6% de Mo(CoMo) sem Py

Sample: MU 6% de Mo ( CoMo)

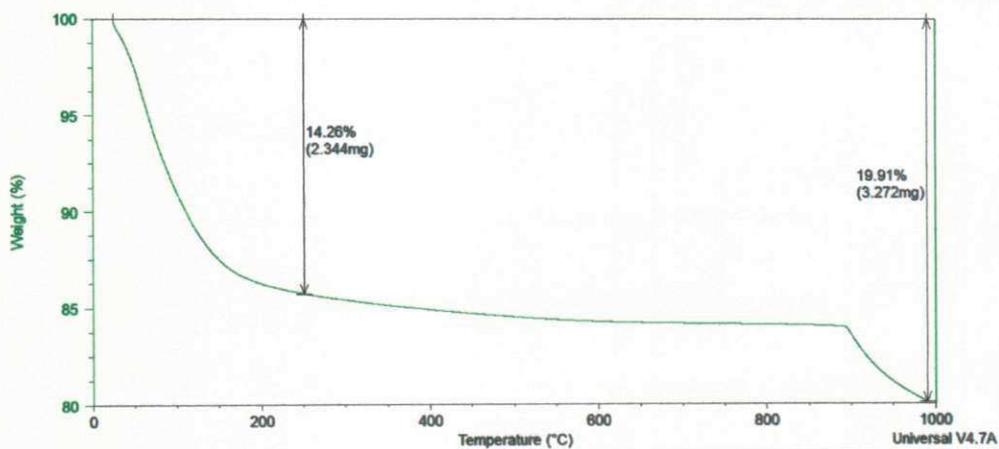
TGA-DTA File: G:\tg Lilian\MU 6% de Mo( CoMo).001



### 6% de Mo (CoMo) com dados

Sample: MU 6% de Mo ( CoMo)

TGA-DTA File: G:\tg Lilian\MU 6% de Mo( CoMo).001

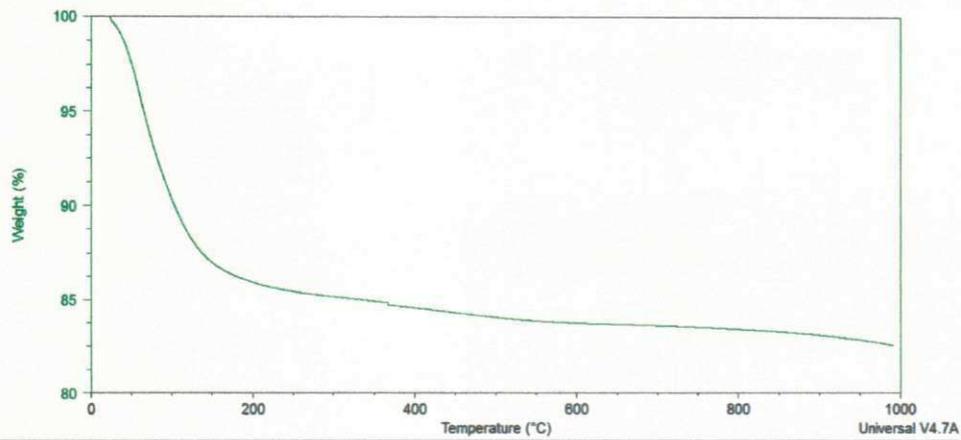


**Dispersão Física (A1)**

### 3% de Mo (CoMo)

Sample: MF 3% de Mo ( CoMo)

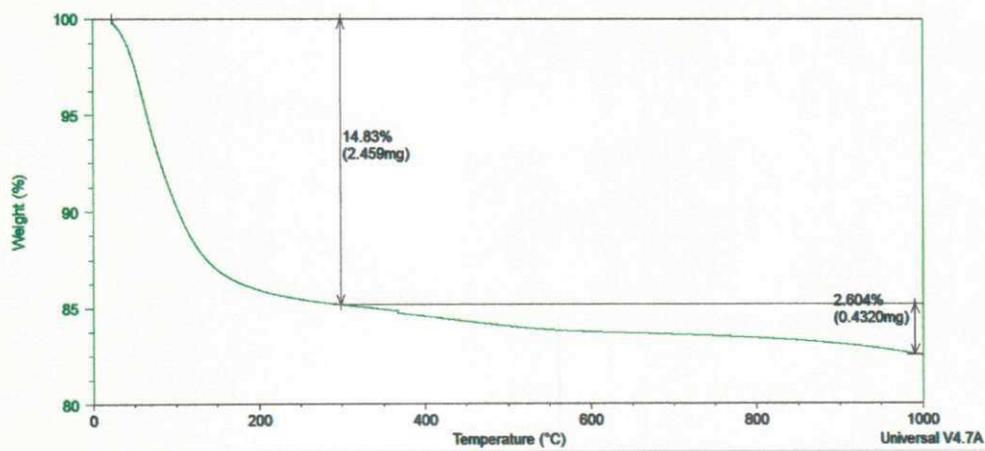
TGA-DTA File: G:\tg Lillian\MF 3% de Mo( CoMo).001



### 3 % de Mo (CoMo) com dados

Sample: MF 3% de Mo ( CoMo)

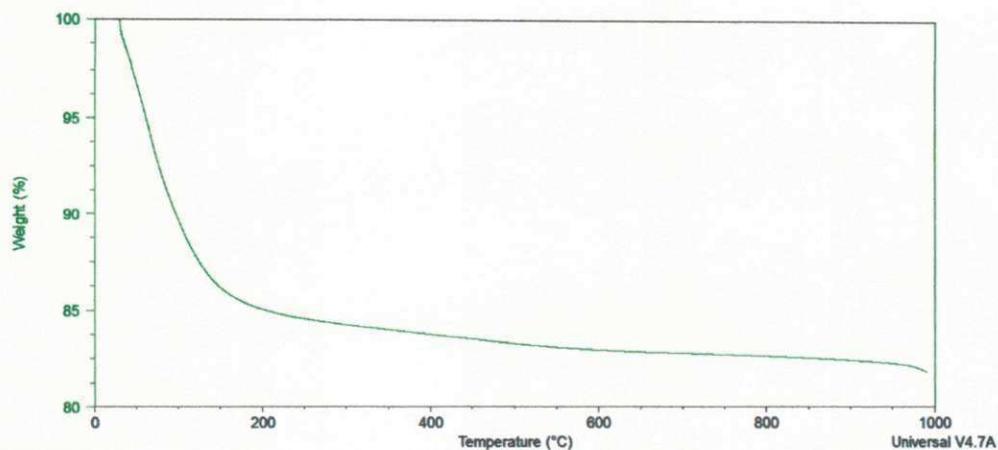
TGA-DTA File: G:\tg Lillian\MF 3% de Mo( CoMo).001



### 6% de Mo (CoMo)

Sample: MF 3% de Mo( CoMo) + Py

TGA-DTA File: G:\tg Lilian\MF 6% de Mo( CoMo).001



### 6% de Mo (CoMo) com dados

Sample: MF 3% de Mo( CoMo) + Py

TGA-DTA File: G:\tg Lilian\MF 6% de Mo( CoMo).001

