



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE

CENTRO DE EDUCAÇÃO E SAÚDE

CAMPUS DE CUITÉ

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE SÍLICA MESOPOROSA CONTENDO
FERRO PARA PROCESSOS DE DESSULFURIZAÇÃO**

CUITÉ – PB

2012

FÁBIO JUNIOR MOTA DOS SANTOS

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE SÍLICA MESOPOROSA CONTENDO
FERRO PARA PROCESSOS DE DESSULFURIZAÇÃO**

Monografia apresentada ao
Curso de Química da
Universidade Federal de
Campina Grande, como
requisito parcial para a
obtenção do Grau de licenciado
em Química.

Orientadora: Prof^ª. Dra. Joana Maria de Farias Barros

CUITÉ – PB

2012

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA NA FONTE
Responsabilidade Jesiel Ferreira Gomes – CRB 15 – 256

S237s Santos, Fabio Junior Mota dos.

Síntese e caracterização de sílica mesoporosa contendo ferro para processos de dessulfurização. / Fabio Junior Mota dos Santos. – Cuité: CES, 2012.

55 fl.

Monografia (Curso de Licenciatura em Química) – Centro de Educação e Saúde / UFCG, 2012.

Orientadora: Joana Maria de Farias Barros.

1. MCM - 41. 2. Dessulfurização. 3. Poluição ambiental.
I. Título.

Biblioteca do CES - UFCG

CDU 54

FÁBIO JUNIOR MOTA DOS SANTOS

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE SÍLICA MESOPOROSA CONTENDO
FERRO PARA PROCESSOS DE DESSULFURIZAÇÃO**

Aprovada em ___ / ___ / _____

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Joana Maria de Farias Barros (Orientadora)

Profa. Dra. Ana Regina Nascimento Campos (UFCG/ CES/ UAE)

Profa. Dra. Jacqueline do Carmo Barreto (UFCG/ CES/ UAE)

Dedico,

“Aos que tanto me apoiaram e que de alguma forma contribuíram para que alcançasse essa conquista.”

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela vida e pela saúde que me possibilita crescer a cada dia.

Aos meus pais, José Freires e Maria de Fátima pelo apoio, amor e confiança em mim depositados.

A minha orientadora Joana Barros, pela confiança e apoio prestado durante todo esse tempo de trabalho em conjunto.

A todos os professores que me ensinaram a Química e principalmente a enxergar a sociedade com outros olhos.

As irmãs Patrícia pelo apoio prestado durante todo o decorrer do curso e também a Adriana por desenvolver o papel de irmã como nenhuma outra pessoa o faria.

Ao irmão Jailson por todos os momentos juntos.

A sobrinha linda, Arianny, que Deus me deu de presente para alegrar ainda mais a vida.

A todos os amigos da UFCG que me apoiaram durante a formação.

Aos companheiros de estudos, em especial Bruno Linhares e Erissandro dos Santos pela dedicação e principalmente pela amizade verdadeira desenvolvida durante esse período e que continuará para sempre.

Aos meus colegas de viagem de Barra até Cuité que compartilhamos muitos momentos alegres.

“Durante a nossa vida aqui na Terra muitas situações se apresentarão, e de muitas vamos querer participar. Como as situações não se repetem, quanto mais preparados estivermos mais oportunidades vamos aproveitar.”

Nelson Wedderhoff.

RESUMO

A peneira molecular mesoporosa do tipo MCM-41 é considerada promissora com suporte para metais em diversos processos de refino de materiais à base de petróleo, como catalisador e como adsorvente em processos ambientalmente corretos (dessulfurização entre outros). Neste trabalho foi sintetizada a peneira molecular MCM-41 e nesta impregnada diferentes proporções de metal (Fe^{3+}), com o objetivo de utilizar esses catalisadores em processos de dessulfurização de óleos pesados. O suporte (MCM-41) foi sintetizado através do método hidrotérmico a 100 °C por 7 dias e submetido a calcinação por 2 horas. Após a calcinação o suporte foi caracterizado por difração de raio-X (DRX), termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG), adsorção/dessorção de Nitrogênio (Método BET), e espectroscopia na região do infravermelho (FTIR). Em seguida ao suporte foi impregnada a fase ativa (ferro) e o catalisador resultante testado em um micro-reator, conectado a um cromatógrafo equipado com um detector PFPD (detector de fotometria de chama pulsante), seletivo a enxofre. E a partir das análises físico-químicas e do teste catalítico verificou-se que o suporte foi sintetizado com sucesso através do método hidrotérmico, e que este catalisador mostrou-se eficiente no processo de dessulfurização utilizando o tiofeno como molécula sonda.

Palavras chave: MCM-41, dessulfurização, poluição ambiental, tiofeno e adsorção.

ABSTRACT

The mesoporous molecular sieve MCM-41 type is considered promising with support for metals in various refining processes of petroleum-based materials, such as adsorbent and catalyst for environmentally friendly processes (desulfurization among others). This work was synthesized molecular sieve MCM-41 and impregnated this different proportions of metal (Fe^{3+}), with the goal of using these catalysts in processes of desulfurization of heavy oils. The support (MCM-41) was synthesized through hydrothermal method at 100°C for 7 days and subjected to calcination for 2 hours. After calcination support was characterized by X-ray diffraction (XRD), thermogravimetry (TG) and derivative thermogravimetry (DTG), adsorption / desorption of nitrogen (BET method), and infrared spectroscopy (FTIR). Then the support was impregnated with the active phase (iron) and the resulting catalyst tested in a micro-rhetorician, connected to a gas chromatograph equipped with a PFPD detector, the selective sulfur. And from analysis of physico-chemical and catalytic test verified that support was successfully synthesized by hydrothermal method, and that this catalyst was efficient in desulfurization process using thiophene as a probe molecule.

Words Key: MCM-41, desulfurization, environmental pollution, thiophene and adsorption.

LISTA DE FIGURAS

Figura 01 - Representação das estruturas, (A) hexagonal, (B) cúbica, e (C) lamelar.....	18
Figura 02 - Possíveis mecanismos para a formação da MCM-41: (1) Fase cristal líquido (2) mecanismo cooperativo.....	21
Figura 03 - Difratoograma padrão de uma amostra de MCM-41.....	22
Figura 04 - Isoterma de adsorção-dessorção de nitrogênio da MCM-41.....	24
Figura 05 - Moléculas de tiofeno.....	25
Figura 06 - Esquema de cromatógrafo a gás: 1. Fonte de gás de arraste; 2. Controlador da vazão; 3. Sistema de injeção; 4. Coluna cromatográfica; 5. Sistema de detecção; 6. Sistema de registro e tratamento de dados.....	27
Figura 07 - Fluxograma das etapas de síntese da MCM-41.....	34
Figura 08 - Diagrama esquemático do sistema utilizado para a calcinação das amostras. Onde: 1 e 2 - cilindros de N ₂ e ar sintético respectivamente, 3 - válvula de seleção de gases, 4 - adsorvente para retenção de umidade, 5 - válvula de ajuste de vazão, 6 - forno e 7 - amostra.....	35
Figura 09 - Aparato experimental para a realização de testes de dessulfurização Onde: 1, 2 – Cilindros de gases (hidrogênio e nitrogênio) respectivamente, 3 – Controladores de temperatura do reator e das linhas aquecidas, 4 – Forno, 5 – Reator em U de vidro contendo a amostra, 6 – Saturador, 7 – Linha aquecida conectada ao cromatógrafo, 8 – Válvula pneumática de injeção, 9 – Cromatógrafo a gás, 10 - Saída de gases para exaustão.....	39
Figura 10 - Difratoograma de raio-X da amostra MCM-41/CTMABr calcinada a 500°C. Difratoograma de raio-X da amostra MCM-41/CTMABr calcinada a 500°C.....	41
Figura 11 - Curvas termogravimétricas TG/DTG da amostra MCM-41/CTMABr não calcinada.....	42
Figura 12 - Espectros de infravermelho da amostra MCM-41: (a) amostra não calcinada e (b) amostra calcinada.....	44

Figura 13 - Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ a 77K da amostra MCM-41/CTMABr calcinada.....	45
Figura 14 - Concentração em tiofeno em função do tempo de processo a temperatura ambiente.....	47
Figura 15 - Concentração em tiofeno em função do tempo de processo a 200 °C.....	47

SUMÁRIO

I. Introdução e Objetivos	13
1.1. Introdução	13
1.2. Objetivos	15
1.2.1. Geral	15
1.2.2. Específicos	15
II. Revisão da Literatura	17
2.1. Materiais Porosos	17
2.1.1. Das Zeólitas Microporosas as Peneiras Mesoporosas	17
2.2. Peneira molecular tipo MCM-41	18
2.2.1. Síntese de Materiais Mesoporosos (MCM-41)	19
2.2.2. Caracterização Físico-Química do MCM-41	21
2.2.2.1. Difração de Raios X	21
2.2.2.2. Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG)	22
2.2.2.3. Adsorção de Nitrogênio (Método BET)	23
2.2.2.4. Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)	24
2.3. Poluição Ambiental por Compostos Sulfurados (Tiofeno)	24
2.4. Cromatografia a gás (CG)	26
2.4.1. Teoria de funcionamento do detector PFPD	27
2.5. Adsorção	28
2.6. Dessulfurização	29
2.7. Metais de transição	30
III. Materiais e Métodos	33
3.1. Materiais precursores	33
3.2. Síntese da MCM-41	33
3.3. Calcinação da MCM-41	34

3.4. Impregnação da fase ativa.....	35
3.5. Caracterização Físico-Química dos Materiais.....	36
3.5.1. Difração de Raios-X	36
3.5.2. Análise termogravimétrica.....	37
3.5.3. Espectroscopia na região do infravermelho	37
3.5.4. Adsorção física de Nitrogênio (Método BET)	38
3.6. Determinação da composição química por fluorescência de raios-x com energia dispersiva.....	38
3.7. Testes de dessulfurização.....	38
IV. Resultados e Discussão.....	41
4.1. Difração de raios – X	41
4.3. Espectroscopia na região do infravermelho.....	43
4.4. Adsorção física de Nitrogênio (Método BET).....	44
4.5. Determinação da composição química por fluorescência de raios-x com energia dispersiva	46
4.6. Testes de dessulfurização.....	46
V. Conclusões	50
VI. Referências Bibliográficas.	53

CAPÍTULO I

I. Introdução e Objetivos

1.1. Introdução

Atualmente a maioria da população mundial encontra-se preocupada com o futuro do planeta Terra, principalmente quanto as questões relacionadas à poluição atmosférica cada vez mais crescente nos grandes centros urbanos. Uma das principais causas dessa poluição é a queima de combustíveis fósseis, pois além da liberação de gases como o dióxido de carbono (CO_2) produto da queima completa dos hidrocarbonetos e um dos responsáveis pelo efeito estufa, são liberados também para a atmosfera os óxidos de enxofre (SO_x) advindos dos combustíveis através da combustão de compostos sulfurados, também chamados contaminantes que estão presentes em todas as frações do petróleo.

Enxofre em combustíveis de transporte é uma das principais fontes de poluição atmosférica. Processos de dessulfurização eficiente em combustíveis são assuntos de grande interesse não só por causa da crescente preocupação em atender as exigências dos órgãos ambientais, mas também porque combustíveis com baixo teor em enxofre são requisitos essenciais para aplicações em célula à combustível (SONG, 2003).

Hidrocarbonetos líquidos são considerados um potente combustível para automóveis e células à combustível portáteis (SONG, 2003) devido à sua maior densidade energética e infra-estrutura prontamente existente para a produção, entrega e armazenamento. No entanto, os níveis de enxofre orgânicos presentes nos combustíveis líquidos, especialmente gasolina e diesel, são suficientes para reduzir consideravelmente a atividade e a vida útil dos catalisadores utilizados no processador de combustível (VOSS, 1999). Além disso, os atuais processos de hidrodessulfurização (HDS) para a redução de enxofre na gasolina e diesel, especialmente os LCO (light cycle oil), exigem difíceis condições de processamento para eliminar os últimos 100 ppm de enxofre, ocasionando penalidades na octanagem da gasolina, em investimento no consumo de hidrogênio. Isto é devido à presença, nos LCO, de compostos de enxofre, tais como benzotiofenos ou dibenzotiofenos, que exigem maiores pressões de hidrogênio, temperaturas, e um maior tempo de contato para conseguir combustíveis com concentração de enxofre inferior a 10ppm. Em particular, 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT) e 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) são muito difíceis de se converter em HDS devido ao seu impedimento estérico (KILANOWSKI, 2008). É preciso notar,

porém, que a oxidação destes compostos por ácido fórmico e peróxidos pode ser realizada sob condições rápidas de reação (OTSUKI, 2000). Durante a dessulfurização oxidativa, compostos de enxofre podem ser oxidados pela adição eletrofílica de oxigênio aos átomos de enxofre para formar sulfóxidos (1-óxidos) e sulfonas (1,1-dióxido). As propriedades físicas e químicas destes compostos são significativamente diferentes das dos hidrocarbonetos no óleo combustível, e conseqüentemente, eles podem ser removidos por destilação, extração por solvente ou adsorção. As rotas de oxidação catalítica para produzir combustíveis com baixa concentração de enxofre incluem vários tipos de oxidantes, tais como: óxidos de nitrogênio, ácido nítrico, peróxido de hidrogênio, ozônio, hidroperóxidos orgânicos, oxigênio molecular, perácidos, e outros. A oxidação de derivados de tolueno com H_2O_2 ocorre através de vários sistemas catalíticos, tais como $HCOOH$, CF_3COOH , ácido fosfotungstênico, e de metal suportado em alumina ou peneiras moleculares. A utilização de complexos de metais de transição (Ti, Mo, Fe, V, W, Re, Ru) como catalisadores ativos para oxidação seletiva de compostos de enxofre em condições homogêneas, também tem sido relatado.

No caso das peneiras moleculares contendo metais, as dimensões dos poros do material, bem como o metal de coordenação, agente oxidante e o solvente, desempenham papéis fundamentais na atividade e tempo de vida do catalisador para a dessulfurização oxidativa de óleos. Neste sentido, vêm sendo estudada a reação de sulfetos pelo peróxido de hidrogênio sobre o TS-1 e Ti-Beta e por H_2O_2 e terebutilhidroperóxido (TBHP) sobre Ti-Beta e Ti-MCM-41, respectivamente, utilizando vários solventes orgânicos. O TS-1 foi o menos ativo para compostos de enxofre com elevado peso molecular devido ao acesso restrito destas moléculas nos poros da zeólita. Em contraste, peneiras moleculares com elevado diâmetro de poros, tais como Ti-Beta e Ti-MCM-41, foram muito ativas na fase líquida, quando grandes quantidades de solventes tais como: metanol, etanol, ou acetonitrila foram utilizados para facilitar a solubilidade do H_2O_2 .

Neste estudo, serão sintetizados sílica amorfa e funcionalizada tipo MCM-41 contendo metais de transição e suas performances em processos de dessulfurização.

1.2. Objetivos

1.2.1. Geral

O Objetivo desse trabalho é o desenvolvimento da sílica contendo ferro, e suas performances no processo de dessulfurização.

1.2.2. Específicos

- Síntese e caracterização do suporte catalítico do tipo MCM-41;
- Impregnação da fase ativa metálica nos suportes;
- Tratamento e ativação dos catalisadores metálicos;
- Caracterização estrutural e cristalográfica dos materiais obtidos;
- Determinação das propriedades ácidas dos materiais;
- Testes catalíticos em reator de leito fixo com fluxo contínuo;
- Análise dos produtos por cromatografia a gás e detecção por PFPD (detector de fotometria de chama pulsante) seletivo a enxofre.

CAPÍTULO II

II. Revisão da Literatura

2.1. Materiais Porosos

2.1.1. Das Zeólitas Microporosas as Peneiras Mesoporosas

Os materiais porosos constituem uma classe de substâncias de grande aplicação em processos químicos. Devido principalmente apresentarem alta seletividade de formas e características químicas bem peculiares para uma grande quantidade de processo que se queira trabalhar fazendo uso desses materiais. Dentre esse grupo de materiais merece bastante destaque as zeólitas, que por sua vez são aluminosilicatos de grande importância para o processamento de reagentes, e com isso a obtenção de produtos altamente específicos. Segundo Silva (2009), sua descoberta data de 1756 pelo mineralista sueco Alex Cronsdet, destacando este algumas propriedades físico-químicas importante desse material, como sua desidratação sem que sua estrutura seja danificada, ou seja, tal material apresenta uma boa estabilidade térmica e, portanto poderá ser utilizado em processos que necessitem de “altas” de temperaturas.

A primeira zeólita descoberta pelo mineralista anteriormente citado apresenta origem natural, mas tão logo suas propriedades foram divulgadas começaram-se vários estudos e especulações quanto a sua possível síntese em laboratório. Porém, foram necessários aproximadamente dois séculos até que se alcançasse esse feito, tais dificuldades são praticamente ignoradas nos dias atuais, pois com todos os aparatos tecnológicos disponíveis atualmente é possível detectar nesses materiais, propriedades até então desconhecidas há dois séculos que facilitam sua síntese e também permitem adaptações a cada tipo de aplicação química a que esse material será utilizado. As peneiras microporosas (grupo das zeólitas) atualmente ainda são bastante utilizadas como catalisadores e adsorventes (SCHWANKE *et al.*, 2010). Porém sua utilização torna-se um pouco restrita a alguns processos devido ao tamanho de poro desse material, equivalente a cerca de 16Å.

De acordo com Schwanke *et al.*,(2010. p.100) esse tamanho de poro é suficiente para acomodar um grande número de moléculas pequenas de grande interesse tecnológico. No entanto com o avanço dessas tecnologias surgem também outras necessidades no aperfeiçoamento e síntese de novos materiais para uso não só no processamento de moléculas pequenas, mas também com substâncias de pesos

moleculares um pouco superiores (como alguns hidrocarbonetos que constituem o petróleo).

Até ao final da década de oitenta não se tinha nenhum conhecimento de uma peneira molecular com diâmetro de poros que fosse seletiva a esse tamanho de molécula (hidrocarbonetos) e apenas por volta do início da década de noventa esse problema foi finalmente solucionado, quando um grupo de pesquisadores da Mobil Oil Co. em 1992 (KRESGE *et al.*, 1992) conseguiram sintetizar estruturas organizadas (peneiras mesoporosas) a quem deram o nome de família M41S (*Mobil 41: Synthesis*), e são constituintes desse grupo alguns silicatos e aluminosilicatos que variam entre se em arranjos de poros (figura 01) em fase hexagonal (MCM-41), fase cúbica (MCM-48) e lamelar (MCM-50). Dentre as fases que compõe a família M41S merece bastante destaque a fase hexagonal (MCM-41) por ser a mais pesquisada (KRESGE *et al.*, 1992).

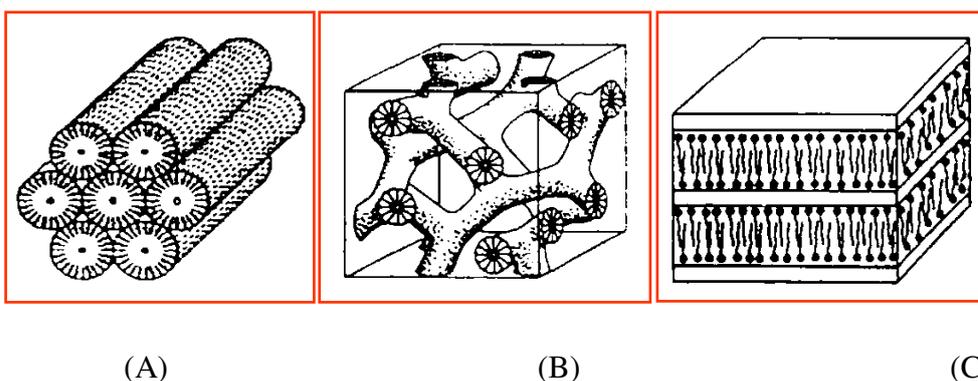


Figura 01 - Representação das estruturas, (A) hexagonal, (B) cúbica, e (C) lamelar (SAYARI, 1996).

Dentre as características dessa família de peneiras moleculares, a área superficial específica acima de $700 \text{ m}^2/\text{g}$ e os tamanhos de poros de 20 a 100 \AA foram os principais elementos inovadores desse material (SCHWANKE, 2010). No entanto também podem ser atribuídas a essas peneiras mesoporosas outras características como, elevada capacidade de troca iônica (que permite sua funcionalização para o uso em vários processos distintos e bastante específicos) entre outras.

2.2. Peneira molecular tipo MCM-41

A peneira molecular mesoporosa do tipo MCM-41 apresenta uma estrutura altamente ordenada com matriz hexagonal de canais uniformes mesmo tendo uma

estrutura amorfa (NAGATA *et al.*, 2006). As propriedades dessa peneira chamaram a atenção de pesquisadores do mundo inteiro, principalmente por esse material apresentar grande potencial como transportador adsorvente e catalisador, devido sua grande área de superfície cerca de $1000 \text{ m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ e diâmetro de poro na faixa de 2 a 4 nm.

No início, pouco depois de sua descoberta a sílica mesoporosa (MCM-41) teve sua utilidade bastante questionada, por não apresentar-se como um corpo sólido e sim na forma de pó (NAGATA *et al.*, 2006), por esse fato vários estudos se voltaram em busca de novas rotas de síntese desse material que conservassem as suas propriedades de mesoporos, mais que apresentasse um corpo sólido.

2.2.1. Síntese de Materiais Mesoporosos (MCM-41)

Para que se chegasse até a síntese das peneiras moleculares da família M41S foram necessários diversos ensaios. Mas a principal inovação dos pesquisadores da Mobil Oil para se chegar aos materiais da família M41S, foi a utilização de compostos orgânicos auto-organizados, [exemplificado pelo brometo de cetiltrimetilamônio $[\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)\text{N}+\text{Br}]$ ou genericamente CTMABr] como agente direcionador de estrutura, e uma fonte de silício e ou alumínio (MARTINS & CARDOSO, 2006). Esse mecanismo foi inicialmente chamado de direcionamento via cristal líquido, tal método difere um pouco da síntese da zeólita que se utiliza de espécies catiônicas muito mais simples BECK (1992 *apud*, SILVA, 2009).

A formação estrutural pelo mecanismo via cristal líquido mostra de modo claro o que ocorre durante o processo de síntese dos materiais da família M41S, onde o direcionamento é feito por um composto orgânico que apresenta em sua estrutura uma cabeça polar (hidrofílica) e uma calda apolar (hidrofóbica). Essa espécie denominada surfactante, interage molécula a molécula entre si e desta forma se auto-organizam na forma de micelas esféricas.

Inicialmente ao se atingir uma concentração de surfactante que exceda um valor limite de acordo com Silva (2009, p.11) atinge-se um nível crítico denominado CMC1 (First Critical Micelle Concentration) onde a partir desse ponto são formadas as micelas esféricas com a parte externa dessas micelas totalmente polarizadas, pois a cabeça hidrofílica da molécula do surfactante se volta para fora enquanto a calda hidrofóbica passa a constituir o centro da micela. Logo após a formação das micelas esféricas ocorre

um segundo nível crítico o CMC2 (Second Critical Micelle Concentration) que consiste em uma agregação adicional das micelas formadas no estágio anterior para a formação de barras cilíndricas Sayari (1996 *apud* SILVA, 2009 p.11) também chamadas bastões micelares, onde para que haja tal arranjo alguns fatores como, temperatura, condições do meio reacional e entre outros são de extrema importância.

Após a formação dos bastões micelares, esses se organizam numa estrutura hexagonal que em contato com a sílica presente no meio formam o silicato estruturado (sílica funcionalizada) que é um material de grande aplicação em diversos processos. Todo o processo de síntese da peneira molecular (MCM-41) poderá levar dias até que esta estrutura esteja totalmente uniformizada.

O mecanismo de síntese do MCM-41 via cristal líquido explica de forma bastante convincente desde a formação das micelas unitárias até a formação do silicato estruturado em si como mostra a Figura 02. Porém esse mecanismo é falho quanto a algumas explicações que devem ser consideradas como as condições em que deve ocorrer a síntese, por exemplo, baixas concentrações de surfactante e pHs alcalinos. Dessa forma alguns pesquisadores propuseram um novo mecanismo levando em conta alguns pequenos fatos como os citados anteriormente desconsiderados no primeiro modelo.

Corma (1997 *apud* SILVA, 2010 p.11) e colaboradores elaboraram um novo modelo que complementa o LTC, e denominaram este, de mecanismo cooperativo apresentado na figura 02. Neste mecanismo o importante é a combinação das cargas na interface entre surfactante-silicato, determinando assim o direcionamento e o tipo da estrutura. Nesse processo ocorrem apenas três etapas que são: a ligação multidentada de oligômeros de sílica; a formação polimérica na interface surfactante-silicato; e a combinação da densidade de cargas na interface [CORMA, 1997; ZHAO *et.al.*, (1996, *apud* SILVA, 2010)].

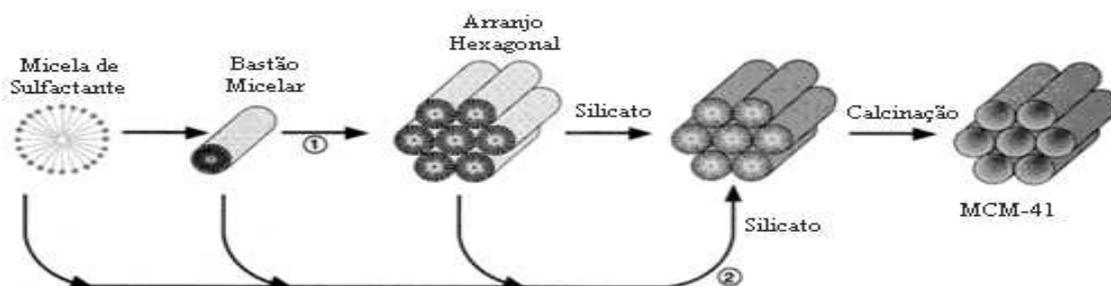


Figura 02 – Possíveis mecanismos para a formação da MCM-41: (1) Fase cristal líquido (2) mecanismo cooperativo (BECK *et al.*, 1992 *apud*, FASOLO, 1992).

2.2.2. Caracterização Físico-Química do MCM-41

A caracterização físico-química de qualquer material é um processo de extrema importância, pois a partir dos dados obtidos por esse processo é possível determinar diversas propriedades da matéria em estudo, como medida de acidez, área de superfície porosidade dentre outras.

São muitas as técnicas de análise de materiais porosos. Para a caracterização do MCM-41 entre as técnicas mais utilizadas merecem destaques difração de raios X (DRX), a análise termogravimétrica (TG), medidas de adsorção, espectroscopia no infravermelho dentre outras.

2.2.2.1. Difração de Raios X

A difração de raios-X consiste em uma técnica analítica baseada no efeito causado pela radiação X através dos planos do retículo cristalino da amostra (SCHWANKE *et al.*, 2010). O difratograma de raios-X de um determinado material nos possibilita obter informações, sobre a arquitetura dos poros na estrutura mesoporosa, arranjo cristalino, simetria e pureza da fase Cejka *et al.*, (2001 *apud* FASOLO, 2006).

O difratograma típico da peneira MCM-41 apresenta de três a cinco picos característicos, onde um desses picos apresenta intensidade bastante elevada com índice de Miller igual a 100 em ângulo baixo, e os demais picos em ângulos mais altos e respectivos índices iguais a 110, 200, 210 e 300, através da figura 03, podemos ver esses picos característicos do MCM-41.

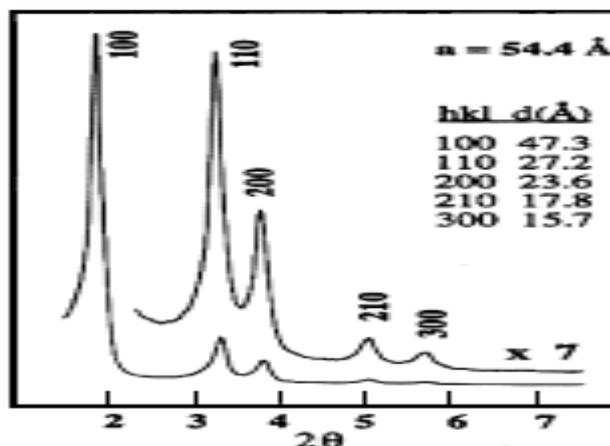


Figura 03- Difratoograma de uma amostra de MCM-41 (SILVA, 2011)

2.2.2.2. Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG)

A termogravimetria baseia-se no estudo da variação de massa de uma amostra resultante de uma transformação física ou química, em função do tempo ou da temperatura (MOTHE & AZEVEDO, 2002).

Existem três tipos distintos de termogravimetria. E são eles a termogravimetria isotérmica, que ocorre quando a variação da massa da amostra é obtida como uma função do tempo em temperatura constante, a semi-isotérmica que consiste no aquecimento de uma massa constante de amostra a cada série de aumento de temperatura, e por fim temos a termogravimetria dinâmica onde a amostra é aquecida em ambiente com intervalos programados de temperatura com velocidade linear. No entanto a termogravimetria dinâmica é a mais utilizada atualmente.

Através do perfil das curvas TG de uma determinada amostra, é possível realizarmos algumas interpretações referentes a cada intervalo de perda de massa deste material, relacionando cada intervalo de temperatura com o percentual de massa perdido naquele espaço de tempo. No caso das peneiras moleculares não é diferente, ou seja, através do perfil termogravimétrico do MCM-41 podemos determinar, por exemplo, quanto de água foi adsorvido na estrutura, quanto do direcionador estrutural continuou até a análise (TG), entre outras diversas informações que podem ser adquiridas por essas curvas.

A primeira perda de massa um pouco abaixo dos 150 °C corresponde à água adsorvida na superfície da peneira [SILVA, 2010; SELVARAJ *et al.*, (2002 *apud*

FAZOLO, 2006)]. Uma segunda perda agora bem mais acentuada ocorre no intervalo de 150-350 °C e é atribuída a desintegração do surfactante composto orgânico contido nos poros da estrutura. E por fim, um outro evento ocorre mais com baixa intensidade e a esse é atribuída a decomposição dos grupos silanóis internos dos poros da estrutura que interagem com o direcionador.

2.2.2.3. Adsorção de Nitrogênio (Método BET)

Esse método de análise nos fornece informações sobre, área de superfície, classificação quanto à porosidade, volume entre outras. Vários modelos podem ser utilizados para se calcular os tamanhos de poros de um material. Porém o nitrogênio é comumente utilizado como adsorbato a uma temperatura de 77 k (FAZOLO, 2006).

Os materiais mesoporosos MCM-41 apresentam isotermas de adsorção do tipo IV quando se utiliza o nitrogênio como adsorbato, em que ocorre adsorção em monocamadas em baixas pressões seguidas de adsorção em multicamadas com o aparecimento do ponto de inflexão a partir de P/P_0 na faixa de 0,25-0,50 (FAZOLO, 2006; SILVA, 2010). É típico da estrutura MCM-41 que nesse intervalo de pressão relativa ocorra uma adsorção máxima de nitrogênio devido a condensação capilar dos mesoporos ficando estes rapidamente preenchidos (SCHWANKE *et al.*, 2010). A figura 04 mostra as isotérmicas de adsorção-dessorção típicas do MCM-41.

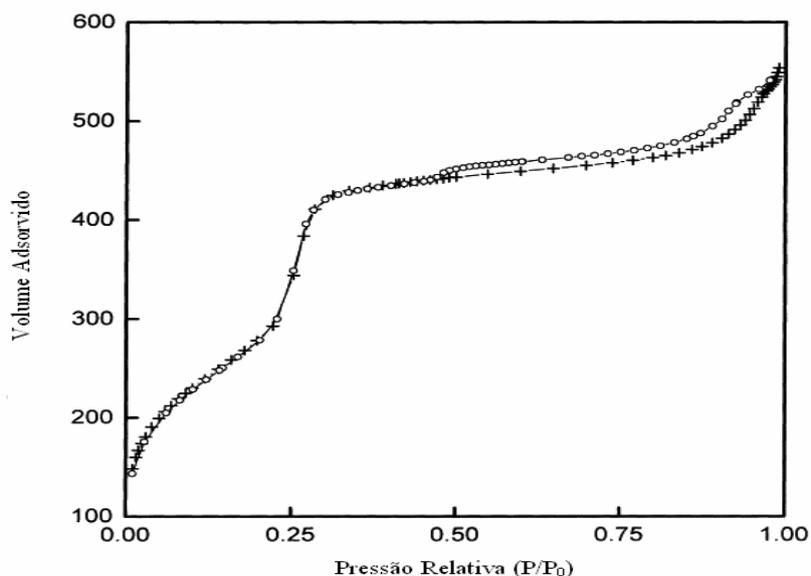


Figura 04 – Isoterma de adsorção-dessorção de nitrogênio da MCM-41 (FAZOLO, 2006).

2.2.2.4. Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)

A espectroscopia na região do infravermelho é uma das técnicas utilizadas para se obter informações a respeito de outros elementos presentes nas estruturas orgânicas ou inorgânicas como metais por exemplo. Todas as moléculas com exceção de algumas poucas homonucleares absorvem radiação no infravermelho e, além disso, cada molécula apresenta espectro único o que facilita a comparação entre o espectro de uma espécie química conhecida com o de outra espécie que se queira analisar (analito) (SKOOG, 2008).

Os espectrômetros mais utilizados atualmente são os com transformada de Fourier que apresentam algumas vantagens em comparação com os demais com, alta sensibilidade, resolução e velocidade na aquisição dos dados, o que permite uma maior rapidez e precisão para a análise realizada.

2.3. Poluição Ambiental por Compostos Sulfurados (Tiofeno)

Compostos contendo enxofre estão presentes nos combustíveis fósseis em concentrações bem significativas. A presença destes compostos sulfurados tanto no óleo não refinado quanto nas suas frações não é algo desejável, devido esse ser um dos

parâmetros classificatórios quanto à qualidade desses combustíveis. Além do mais com a combustão de sulfurados (mercaptanas, tiofeno, benzotiofenos e demais derivados), podemos ter ao fim do processo a formação de óxidos de enxofre (SO_x) um dos gases causadores da chuva ácida além de outros agentes corrosivos nocivos ao meio ambiente (SHERER *et al.*, 2009; PEDROSA *et al.*, 2009).

Diante de tantos problemas ambientais causados pela emissão de poluentes como os SO_x a fiscalização pelos órgãos de controle quanto aos índices de sulfurados presentes nos combustíveis, tornou-se bem mais intensa nos dias atuais. Portanto é necessário que se obtenha cada vez mais combustíveis com baixos teores de enxofre, e por esse e outros vários motivos atualmente no mundo inteiro varias pesquisas estão concentradas na elaboração de processos economicamente viáveis para a remoção desses compostos sulfurados dos combustíveis, principalmente do óleo diesel e da gasolina.

De acordo com as especificações atuais do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) cabe a ANP (Agencia Nacional do Petróleo, Gás Natural e Bicomcombustíveis), a responsabilidade pelo abastecimento de combustíveis e a este mesmo órgão controlar os índices de compostos sulfurados presentes nesses óleos que não poderá ultrapassar os 10 ppms principalmente para o diesel, considerado atualmente como principal responsável pela poluição do ar das cidades metropolitanas devido a sua combustão. Pelo fato do óleo diesel assim como outros combustíveis não apresenta em sua constituição apenas hidrocarbonetos puros e sim outra gama de contaminantes como o tiofeno (figura 05) é de sua responsabilidade quase toda poluição atmosférica dos grandes centros.

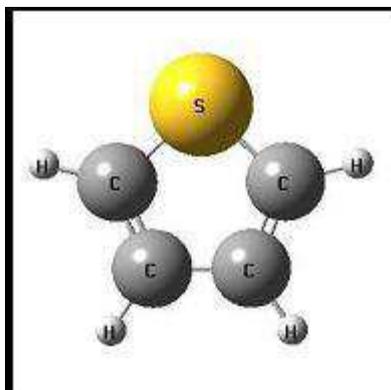


Figura 05 - Molécula de tiofeno (ALECRIM, 2005)

HDS (Hidrodesulfurização) é um processo que implica grandes investimentos em instalações; além de operar sob elevadas temperatura (300 – 340 °C) e pressão de hidrogênio (20 – 100 atm de H₂), utiliza catalisadores sofisticados de cobalto e molibdênio (Co-Mo/Al₂O₃, Ni-Mo/Al₂O₃) no processo (YANG *et al.*, 2003; HERNÁNDEZ & MALDONADO, 2003). No caso da gasolina, um outro agravante é que o processo de hidrodesulfurização promove a hidrogenação de outros compostos insaturados, podendo diminuir a sua octanagem. Faz-se necessário então o desenvolvimento de rotas alternativas que não utilizem o hidrogênio e operem em condições mais brandas do que a HDS (ULLER *et al.*, 2003). Novas propostas têm aparecido visando à remoção adicional de enxofre na gasolina por intermédio de processos de adsorção. Tais processos são mais viáveis e partem do princípio de que adsorventes específicos são capazes de, seletivamente, capturar compostos como tióis, tiofenos e benzotiofenos, ainda presentes nas correntes efluentes dos sistemas de dessulfurização.

2.4. Cromatografia a gás (CG)

A técnica de desenvolvimento usada em cromatografia a gás é a eluição. Uma corrente de gás passa continuamente pela coluna e, quando a amostra vaporizada é introduzida rapidamente nessa corrente de gás, ela é arrastada através da coluna. As substâncias presentes na amostra, depois de separadas, chegam ao detector, que gera um sinal para um sistema de registro e tratamento dos dados (COLLINS *et al.*, 2006).

O esquema básico de um cromatógrafo a gás é mostrado na Figura 06. As temperaturas dos componentes delimitados pela linha tracejada são controladas individualmente.

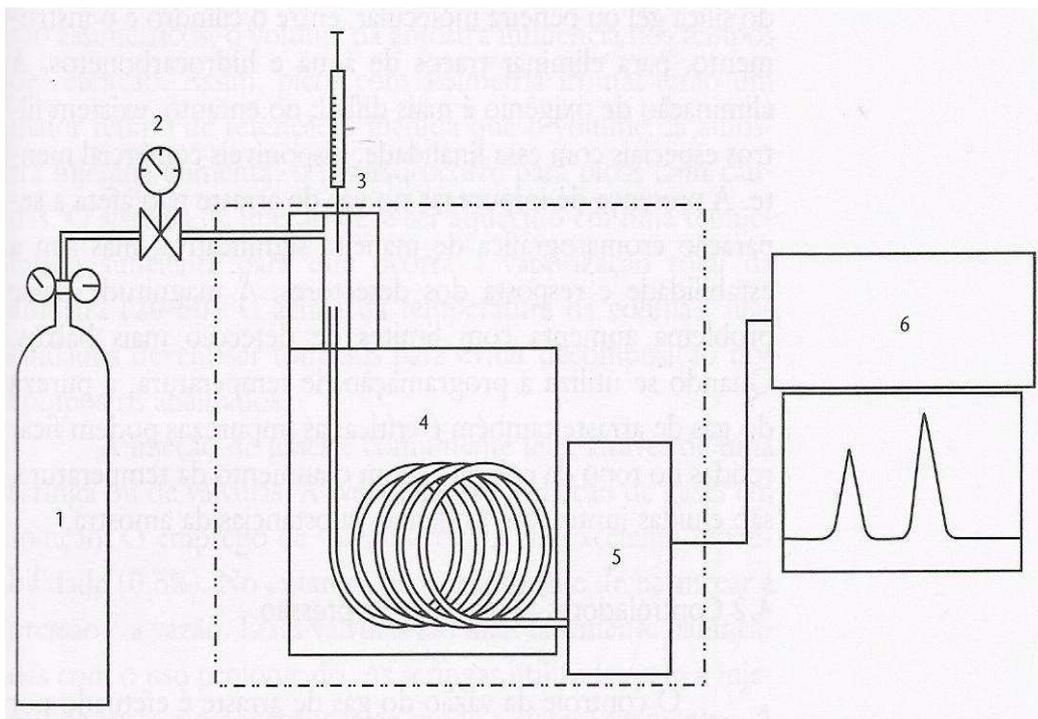


Figura 06 - Esquema de cromatógrafo a gás: 1. Fonte de gás de arraste; 2. Controlador da vazão; 3. Sistema de injeção; 4. Coluna cromatográfica; 5. Sistema de detecção; 6. Sistema de registro e tratamento de dados (COLLINS *et al.*, 2006).

Os sistemas de detecção devem possuir algumas características, tais como, sensibilidade, seletividade, quantidade mínima de detecção, devem ser, quando possível, insensíveis a alterações de vazão e de temperatura e, também, resistentes as condições de trabalho (COLLINS, 2006).

2.4.1. Teoria de funcionamento do detector PFPD

O princípio de funcionamento do PFPD (pulsed flame photometric detector - detector de fotometria de chama pulsante), baseia-se na limitação do fluxo de ar e hidrogênio no interior de uma câmara de combustão, fazendo com que uma chama contínua não possa existir. O PFPD usa uma chama de ar/hidrogênio, em que a chama rica em hidrogênio favorece uma variedade de reações químicas na fase gasosa, como produtos moleculares que emitem luz. Dentre os produtos mais importantes resultantes da combustão, destacam-se as espécies moleculares excitadas CH, C e OH. A luz oriunda destes produtos de combustão é chamada de emissão de fundo (SOUZA, 2002).

As etapas de operação do PFPD são as seguintes:

- Preenchimento da câmara: uma mistura de ar e hidrogênio entra na câmara de combustão através de dois pontos. Parte da corrente do gás combustível mistura-se com o efluente da coluna e move-se através de um tubo combustor de quartzo. Uma segunda parte da corrente de gás escoar para fora do tubo combustor de quartzo e entra na câmara de ignição.
- Ignição: A câmara de ignição contém um fio ignitor previamente aquecido. Quando a mistura de gás combustível alcança o fio aquecido ocorre a ignição da mistura.
- Propagação: A frente da chama propaga-se para baixo, dentro da câmara de combustão. No fundo da câmara de combustão, a chama extingue-se. Durante a fase de propagação, as moléculas presentes na amostra são quebradas em outras mais simples e /ou átomos.
- Emissão: Durante e após a propagação da chama, os átomos sofrem nova reação para formar espécies eletronicamente excitadas, onde luz é emitida. A emissão de fundo da chama dura pelo menos 0,3 milissegundos. Espécies com fósforo e enxofre presentes em sua composição emitem durante um tempo maior que o anterior. Esta diferença nos tempos de emissão faz com que a detectividade e seletividade do PFPD sejam elevadas.

2.5. Adsorção

De acordo com Drabowski (2001 *apud* FRUTUOSO, 2010) “a adsorção consiste na captação do adsorbato, seja ele líquido ou gás, pela superfície ou interior de um sólido, o adsorvente”. O processo de adsorção poderá ocorrer de duas maneiras principais, a adsorção física também denominada fisissorção e a química chamada quimissorção. A fisissorção baseia-se nas interações de Van der Waals que são interações fracas e por esse motivo esse tipo de adsorção é rápida e reversível, já quando ocorre a quimissorção, elétrons são transferidos entre o sólido (adsorvente) e as moléculas adsorvidas acarretando assim na formação de novas substâncias químicas. De modo geral podemos considerar a adsorção química como a base das reações catalíticas, enquanto que as físicas fundamentam os processos de separação.

Atualmente uma grande quantidade de estudos estão focados na descoberta de materiais adsorventes alternativos, como resíduos agroindustriais (MOTTA *et al.*, 2011), naturais (TARLEY & ARRUDA, 2003; CALVETE, 2011) entre outros. Esses novos adsorventes por apresentarem baixo custo, se mostram como materiais bastante promissores em relação aos sintetizados em laboratórios que em muitos casos agregam alto valor ao fim do processo. Porém ao se realizar a síntese de um adsorvente em laboratório, é possível controlar algumas propriedades desse material, como porosidade, área de superfície, distribuição de tamanho de poros, entre outras. E são justamente essas características que determinam a capacidade de adsorção de um material (CALVETE, 2011 p. 28).

2.6. Dessulfurização

Atualmente no mundo inteiro os combustíveis fósseis dominam o mercado, devido o crescente consumo desses produtos. Porém com o alto uso desses tipos de combustíveis a poluição atmosférica proveniente da queima dos mesmos aumenta também proporcionalmente. Além dos gases liberados durante a combustão completa e incompleta de hidrocarbonetos temos também a queima e conseqüentemente a liberação de outros gases como os SO_x, oriundos de compostos sulfurados também presentes nas frações de petróleo.

Os sulfurados presentes no petróleo (mercaptanas, tiofeno, benzotiofeno, etc.) nos dias atuais, são vistos por muitos como o principal problema quanto ao uso do mesmo e seus derivados em células a combustível e automóveis, devido o fato desses produtos apresentarem alto potencial oxidante, ou seja, esses compostos interferem de forma direta no desempenho de catalisadores diminuindo potencialmente sua vida útil. Por esse e vários motivos existe atualmente grande interesse na total remoção dos sulfurados dos combustíveis fósseis, principalmente os policíclicos benzotiofeno e dibenzotiofeno presentes em altas concentrações e que podem ser removidos por dessulfurização (MORALES, TAYLOR & FARMER, 2010).

O processo de dessulfurização consiste na remoção de sulfurados por meio de técnicas adsorssivas, pouco diferente dos hidrotreatamentos empregados nos dias atuais que são processos com custo bastante elevados como no caso da hidrodessulfurização que faz uso de catalisadores sofisticados de cobalto e molibdênio para a eliminação do enxofre (MALVESTI *et al.*, 2009). Diversos produtos adsorventes podem ser utilizados

no processo de dessulfurização, carvão ativado (DEHGHANI & BRIDJANIAN, 2010), aluminossilicatos (SCHERER *et al.*, 2009; MALVESTI *et al.*, 2009), agroindustriais (MOTTA *et al.*, 2011) entre outros.

Existe no mundo inteiro uma grande quantidade de trabalhos consolidados com relação a diferentes ensaios para a dessulfurização de óleos pesados. Schere (2009) e colaboradores estudaram o processo de dessulfurização de um diesel comercial, utilizando como material adsorvente três tipos de aluminas (ácida, básica e neutra).

Morales (2010) em conjunto com outros pesquisadores, realizaram estudos da dessulfurização utilizando como catalisadores os metais lítio e sódio em conjunto com o dioxano e perceberam que esse solvente influencia de forma significativa na formação dos sulfetos. Um pouco menos recente Malveste (2009) e outros, realizaram testes de remoção de sulfurados fazendo uso de zeólitas contendo alumínio e sua estrutura.

Diante de tantos relatos e resultados quanto ao uso de materiais adsorventes para processos de dessulfurização, torna-se cada vez mais necessário alto investimento nessa área de pesquisa, pois nem todas as dificuldades para a remoção dos últimos 100 ppms de enxofre das frações mais pesadas do petróleo foram vencidas.

2.7. Metais de transição

Os metais de transição por apresentarem orbitais *d* semi-preenchidos são bastante reativos, podendo assim atuarem como catalisadores, fornecendo uma superfície adequada para que uma dada reação ocorra.

O ferro é o segundo elemento químico mais abundante da crosta terrestre (aproximadamente 5%) sendo somente o alumínio mais abundante do que ele, e o mais abundante do planeta terra.

No processo de obtenção do metal ferro, geralmente é usado a hematita (Fe_2O_3) seu principal minério, que apresenta ponto de fusão de 1560 °C. Esse metal assim como boa parte dos elementos do bloco *d* caracteriza-se por sua alta reatividade e assim é facilmente oxidado.

É o metal mais usado em todo o mundo alcançando cerca de 95% em peso da produção mundial de metal. É indispensável devido ao seu baixo preço e dureza, especialmente empregado em automóveis, barcos e componentes estruturais de edifícios. Porém esse metal pode ser utilizado em diversos outros processos.

Durante muito tempo para a realização de diversas reações catalíticas utilizou-se de materiais de alto valor como os metais nobres (Au, Pt, Ti, e etc.), encarecendo de forma assustadora esse tipo de processo catalítico. Porém atualmente muitos estudos estão voltados justamente para a possível substituição desses metais nobres por outros de menor custo, como ferro, alumínio, cobre e entre outros. Na literatura diversos trabalhos já apontam resultados promissores quanto à substituição de metais nobres por outros não-nobres, como a utilização de ferro e cobre como fase ativa no processo de redução do óxido nítrico por dióxido de carbono (SILVA *et al.*, 2012), apresentando esses dois metais além de outros, uma alta atividade catalítica para esse tipo de reação.

Trabalhos recentes também apontam o ferro suportado em zeólitas para atuar como catalisador na reação de fischer-tropsch (GONZAGA, 2007) onde o gás natural (CH_4) é convertido em outros combustíveis líquidos (gasolina, diesel, entre outros) de maior interesse comercial. Diante de todos esses relatos percebemos o quanto o ferro vem ganhando espaço dentre os metais de transição.

CAPÍTULO III

III. Materiais e Métodos

3.1. Materiais precursores

- Sílica gel (95% SiO₂ e 5% H₂O, Merck), como fonte de Si;
- Silicato de sódio (63% SiO₂ e 18% Na₂O, Riedel de Häen), como fonte de Si e Na;
- Brometo de cetiltrimetilamônio (98%, Vetec), como direcionador estrutural;
- Água destilada, como solvente;
- Ácido clorídrico (37%, Merck);
- Etanol absoluto (99,5%, Merck);
- Ácido acético (99,7%, Vetec);
- Nitrato Ferro hexahidratado (99%, Merck), como fonte de ferro

3.2. Síntese da MCM-41

A MCM-41 foi sintetizada pelo método hidrotérmico, preparando-se uma solução aquosa de sílica (Merk) com silicato de sódio que permaneceu por 2 horas em agitação constante sob temperatura aproximada de 60 °C. Após a total homogeneização dessa mistura, foi adicionada uma outra solução aquosa contendo o surfactante brometo de cetiltrimetilamônio (CTMABr) permanecendo a mistura resultante por mais 1 hora em agitação a temperatura ambiente. O gel resultante apresenta composição molar igual a:



O gel obtido pelo processo descrito foi adicionado a um vaso de teflon com tampa e este inserido a uma autoclave de aço inox e submetido à temperatura de 100 °C por um período de 120 horas (5 dias), com ajuste de pH a cada 24 horas para uma faixa de 9,5-10, com uma solução de ácido acético 30% até que esse atingisse a estabilidade. O sólido final foi separado do sobrenadante por filtração a vácuo e em seguida esse foi lavado com uma solução 2% de HCl/Etanol, ao fim do processo esse material foi lavado novamente com água deionizada em excesso, e seco em estufa. Todo esse procedimento experimental encontra-se representado esquematicamente na Figura 07.

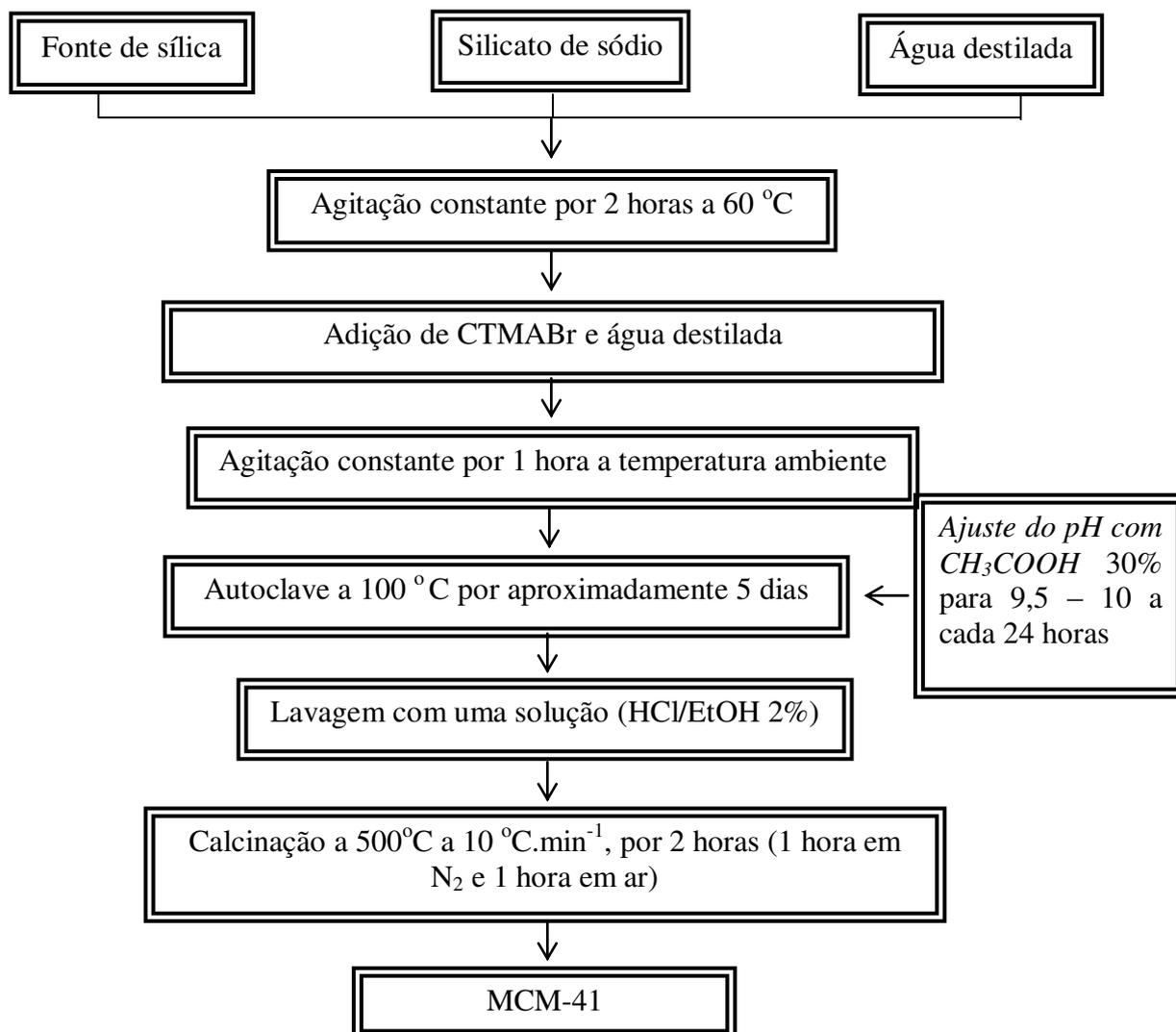


Figura 07- Fluxograma das etapas de síntese da MCM-41.

3.3. Calcinação da MCM-41

O sistema utilizado para este processo está representado na Figura 08. A etapa de calcinação deste catalisador ocorreu em duas etapas onde inicialmente a amostra foi submetida a uma rampa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ da temperatura ambiente até 500°C em atmosfera inerte de nitrogênio a uma vazão de 100 mL min^{-1} . Após ter atingido a temperatura de 500°C , o sistema permaneceu nesta condição por 1 hora. Em seguida, o fluxo de nitrogênio foi trocado por ar sintético na vazão de 100 mL min^{-1} por tempo adicional de 1 hora. Este processo de calcinação visa à remoção do direcionador estrutural dos poros do catalisador.

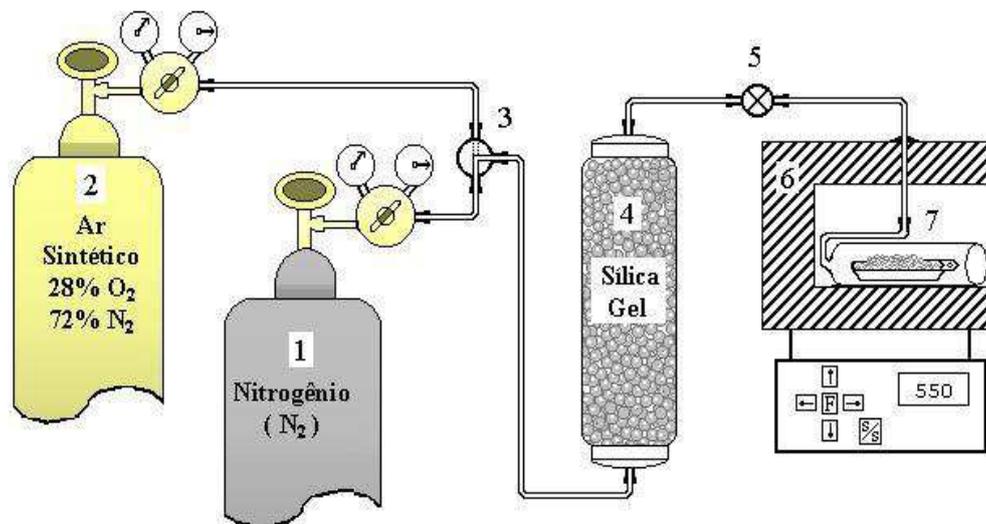


Figura 08 - Diagrama esquemático do sistema utilizado para a calcinação das amostras. Onde: 1 e 2 - cilindros de N_2 e ar sintético respectivamente, 3 - válvula de seleção de gases, 4 - adsorvente para retenção de umidade, 5 - válvula de ajuste de vazão, 6 - forno e 7 - amostra.

3.4. Impregnação da fase ativa

A fase ativa, ferro na sua forma Fe^{3+} foi depositada sobre o suporte mesoporoso MCM-41 através da técnica de impregnação com excesso de solvente utilizando-se etanol absoluto: C_2H_5OH (99,5%, Merck) como solvente e nitrato de ferro hexahidratado (99%, Merck) como fonte de ferro. Antes das impregnações o suporte foi submetido a uma corrida de TG em atmosfera de nitrogênio a uma razão de aquecimento de $20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ de 30 a $900\text{ }^\circ\text{C}$, com o objetivo de determinar os teores de umidade relativa de cada suporte, a partir das perdas de massa na faixa de 30 a $130\text{ }^\circ\text{C}$ e utilizar esse dado para corrigir as massas em base seca dos suportes (M_s) de modo a minimizar os erros de pesagem durante a etapa da deposição do sal precursor ferro. O procedimento de impregnação dos metais consistiu em pesar a massa do suporte levando em consideração a umidade relativa (MH). Pesou-se as quantidades necessárias de nitrato de ferro para se obter um percentual em massa de ferro de 5, 10 e 20%, em cadinho de porcelana e solubilizou em 10 mL de etanol absoluto com ajuda de bastão de vidro. Após a solubilização do sal, o suporte foi lentamente adicionado, agitando com o bastão de vidro. O cadinho com a suspensão foi transferido para a manta de

aquecimento a 70 °C, homogeneizando periodicamente, para evaporar o excesso de solvente. Após a evaporação do excesso de etanol, o cadinho foi transferido para a estufa e seco a 100 °C por 6 horas.

3.5. Caracterização Físico-Química dos Materiais

3.5.1. Difração de Raios-X

Os materiais foram caracterizados por difração de raios X (DRX) em um equipamento da Shimadzu modelo XRD-6000 utilizando-se uma fonte de radiação de $\text{CuK}\alpha$ com voltagem de 30 kV, corrente de 30 mA e filtro de Ni. Os dados foram coletados na faixa de 2θ de 1 a 10 graus com velocidade de goniômetro de 2° min^{-1} com um passo de 0,02 graus.

Os difratogramas de raios X foram utilizados para a identificação da estrutura hexagonal característica dos materiais mesoporosos tipo MCM-41. O parâmetro do arranjo hexagonal mesoporoso a_0 (parâmetro de rede) da estrutura MCM-41 é obtido através do pico de reflexão para o plano (100), o qual é o mais característico no difratograma de raios-X, sendo calculado pelas equações 01 a 03.

$$\frac{1}{d_{(hkl)}^2} = \frac{4h^2 + hk + 1^2}{3 a_0^2} + \frac{1^2}{c^2} \quad (\text{Equação 01})$$

para o plano (100) teremos:

$$\frac{1}{d_{(100)}^2} = \frac{4}{3 a_0^2} \quad (\text{Equação 02})$$

$$a_0 = \frac{2 d_{(100)}}{\sqrt{3}} \quad (\text{Equação 03})$$

Em que:

$d_{(hkl)}$ = distância interplanar relativa ao plano (100)

a_0 = parâmetro do arranjo hexagonal da estrutura mesoporosa MCM-41

A distância interplanar para o plano (100) pode ser obtida pela equação 04:

$$\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 2 d_{(100)} \sin\theta \quad (\text{Equação 04})$$

Em que:

$\text{CuK}\alpha$ = comprimento de onda para o $\text{CuK}\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$ (Cullity, 1956)

3.5.2. Análise termogravimétrica

As análises termogravimétricas (TG/DTG) dos materiais em estudo foram realizadas em uma termobalança da Mettler Toledo TGA/SDTA 851, a uma taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, na faixa de temperatura ambiente até $900 \text{ }^\circ\text{C}$, utilizando-se atmosfera dinâmica de nitrogênio na vazão de 25 mL min^{-1} . Em todas as análises foram utilizados cadinhos de alumina de $70 \text{ }\mu\text{L}$ e uma massa de amostra de aproximadamente 15 mg .

A partir das curvas termogravimétricas das amostras antes da etapa de calcinação, foram determinadas as quantidades de água e de direcionador orgânico presentes (CTMABr), bem como, as faixas de temperatura onde estas moléculas foram removidas.

3.5.3. Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier da Bomem modelo MB 102, usando pastilhas de KBr como agente dispersante. As pastilhas foram preparadas pela mistura de aproximadamente $0,7 \text{ mg}$ de amostra com uma quantidade suficiente de KBr para se atingir a concentração de 1% em massa. Em seguida, a mistura foi homogeneizada em um almofariz, transferida para o empastilhador e submetida a uma pressão de 8 ton cm^{-2} , formando uma pastilha fina e translúcida. Os espectros foram obtidos na região de $4000 \text{ a } 400 \text{ cm}^{-1}$.

3.5.4. Adsorção física de Nitrogênio (Método BET)

As medidas de área superficial específica e isoterma de adsorção foram obtidas por adsorção de nitrogênio (N₂) sobre o material, pelo método BET. Para a realização desse ensaio foi utilizado um medidor de área específica Quanta Chrome NOVA-1200E Sufarce and Poro Análise, equipado com um software para este fim. As amostras foram degasificadas por 3 horas a 300 °C, para que todo material que pudesse estar fisissorvido no interior dos poros e na superfície do material fosse eliminado.

3.6. Determinação da composição química por fluorescência de raios-x com energia dispersiva

Os catalisadores sintetizados na forma de óxidos foram submetidos à análise química via fluorescência de raios X (FRX) por energia dispersiva em um equipamento Shimadzu modelo EDX-800, onde foram quantificadas as concentrações de Si e Fe

Os espectros de fluorescência de raios X foram obtidos utilizando-se cerca de 300 mg de catalisador na forma de um pó fino. O fundo do porta-amostra utilizado para as medidas é formado por um filme plástico de polietileno, que apresenta baixa absorção de raios X na faixa de energia de interesse. Durante as análises foi passado uma corrente de He de alta pureza (vazão de 200 mL min⁻¹) entre o porta-amostra e o detector para purgar o ar. Os resultados de composição química obtidos a partir das análises de FRX foram utilizados para verificar a eficiência do processo de impregnação adotado neste trabalho.

3.7. Testes de dessulfurização

As reações de dessulfurização do tiofeno foram realizadas em um aparato experimental como mostra a Figura 09, formado por um micro-reator, do tipo em U de borossilicato de 0,64 cm de diâmetro externo e é provido de bulbo (1,9 cm de diâmetro) onde, por colocação de lã de vidro, o sólido é suportado. O bulbo possui um acoplamento para um termopar através do qual a temperatura do sistema é monitorada. O micro-reator é conectado à unidade por flanges de aço inox 316. O sistema é operado em fluxo contínuo de nitrogênio à temperatura ambiente e pressão de 1atm.

Em cada corrida, utilizou-se 100 mg de catalisador o qual foi ativado à 200 °C e à temperatura ambiente. O fluxo foi ajustado para se obter uma razão de fluxo molar de reagente por massa de catalisador (F/W) igual a $0,7 \text{ mol h}^{-1} \text{ m}_{\text{cat}}^{-1}$. A saída do reator está conectada, através de uma linha de aço inox aquecida à 120 °C, com um cromatógrafo a gás Varian Modelo CP 3800 equipado com uma válvula automática de injeção de amostras gasosas. O sistema de análise cromatográfica possui um detector PFPD seletivo a enxofre. O contaminante utilizado foi o tiofeno e o gás de arraste utilizado na reação foi o N₂, o qual foi introduzido em um tubo de permeação dentro do saturador para arrastar os vapores de tiofeno até o micro-reator contendo a amostra, com uma vazão de 30 mL/min. A separação e identificação dos produtos da reação foi realizada em uma coluna do tipo VF5 MS, com diâmetro de 0,25 mm, comprimento de 30 m e espessura de 0,25 µm. O sistema automático de injeção das amostras gasosas foi pré-programado para realizar análises (corridas) dos produtos da reação em intervalos de 10 minutos.

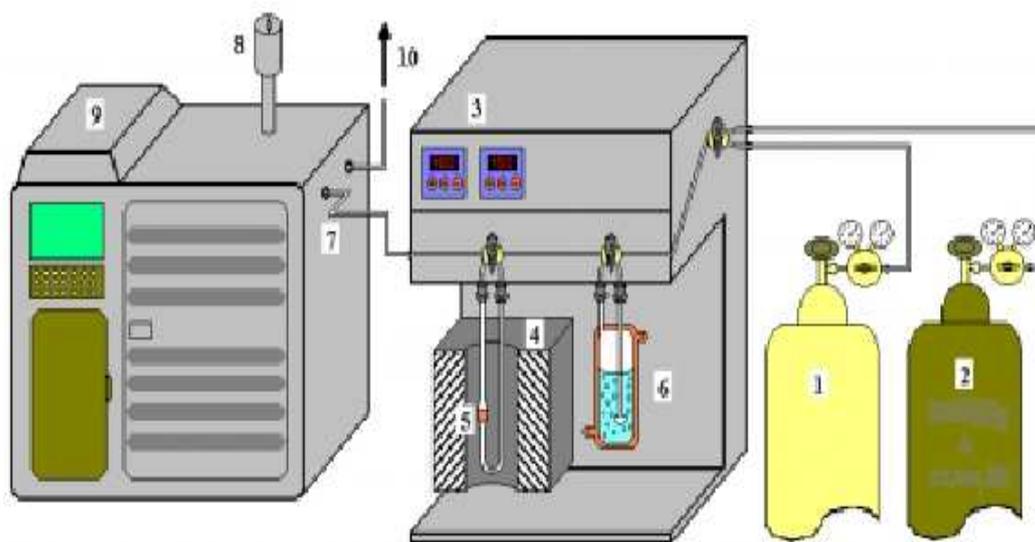


Figura 09 - Aparato experimental para a realização de testes de dessulfurização Onde: 1, 2 – Cilindros de gases (hidrogênio e nitrogênio) respectivamente, 3 – Controladores de temperatura do reator e das linhas aquecidas, 4 – Forno, 5 – Reator em U de vidro contendo a amostra, 6 – Saturador, 7 – Linha aquecida conectada ao cromatógrafo, 8 – Válvula pneumática de injeção, 9 – Cromatógrafo a gás, 10 - Saída de gases para exaustão (Barros, 2005).

CAPÍTULO IV

IV. Resultados e Discussão.

4.1. Difração de raios – X

As propriedades estruturais da amostra MCM-41 utilizando o CTMABr como direcionador estrutural foram obtidas por medidas de DRX. O resultado desta análise está apresentado na Figura 10. O padrão de DRX da amostra apresenta três picos típicos, um com uma elevada intensidade, atribuída a linha de reflexão do plano (100) e dois outros com menor intensidade atribuídos às reflexões dos planos (110) e (200) característicos da estrutura hexagonal mesoporosa como descrito por Beck *et al.*, (1992).

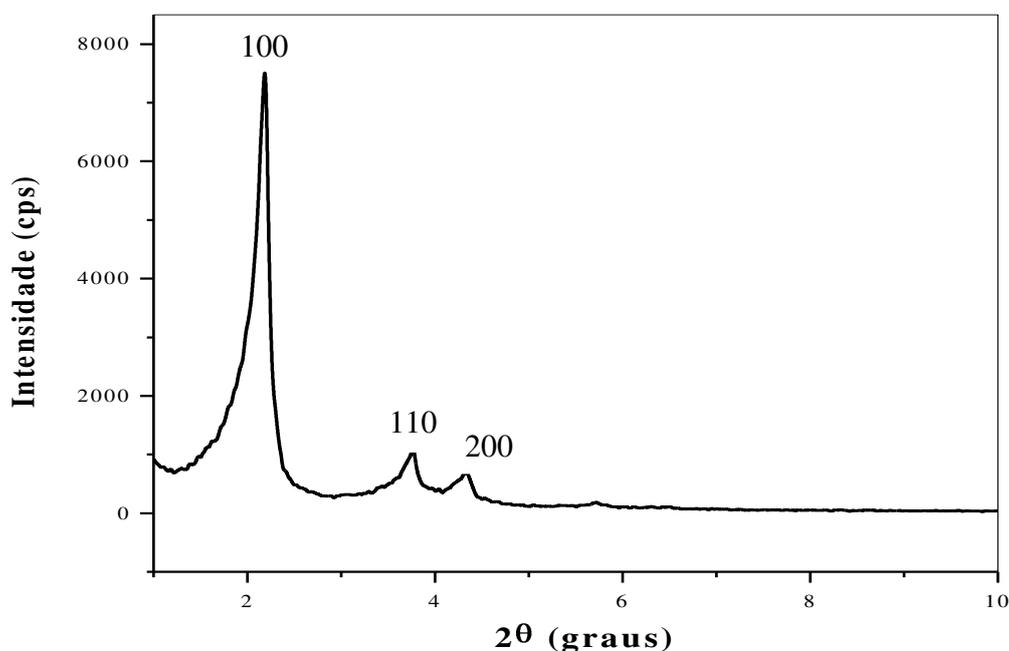


Figura 10 -Difratograma de raio-X da amostra MCM-41/CTMABr calcinada a 500°C.

Um pico em $2\theta = 2,20$ nm, correspondente à reflexão (100) na amostra MCM-41/CTMABr, nos fornece, de acordo com a regra de Bragg, a dimensão do parâmetro de rede hexagonal (a_0) para o MCM-41 de 4,64 nm.

4.2. Análise termogravimétrica

As análises termogravimétricas das amostras sintetizadas na forma não calcinada, obtidas em atmosfera de nitrogênio, estão apresentadas na Figura 11.

De acordo com dados da literatura (KRUK, 2000) a análise termogravimétrica do material mesoporoso do tipo MCM-41 apresenta três perdas de massa principais, são feitas as seguintes atribuições para estes eventos:

- (I) Dessorção de água fisicamente adsorvida;
- (II) Decomposição do surfactante;
- (III) Condensação de grupos silanóis.

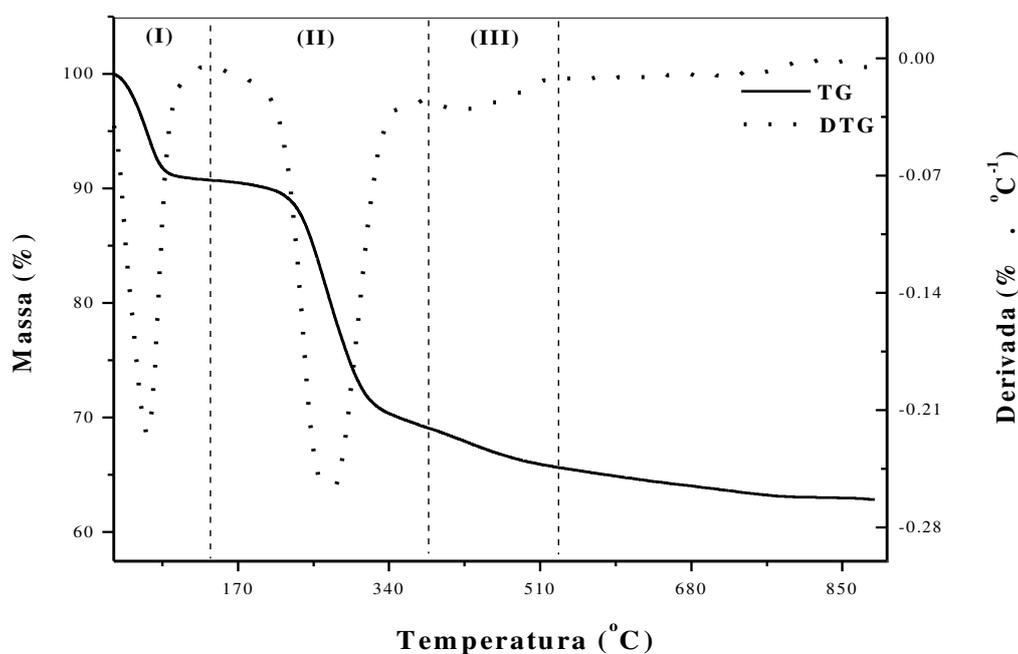


Figura 11 - Curvas termogravimétricas TG/DTG da amostra MCM-41/CTMABr não calcinada.

A amostra sintetizada apresentou as três perdas de massa características do material mesoporoso tipo MCM-41. A Tabela 01 apresenta as faixas de temperaturas e as respectivas perdas de massa para cada evento.

Tabela 01 - Quantificação das etapas de perda de massa da peneira molecular MCM-41/CTMABr

Amostra	Faixa de Temperatura (°C)			Perda de Massa (%)		
	(I)	(II)	(III)	(I)	(II)	(III)
MCM-41/CTMABR	35-141	141-395	395-579	10,13	34,57	3,50

4.3. Espectroscopia na região do infravermelho

Espectros de infravermelho têm sido muito aplicados para caracterização de zeólitas. Nos espectros FTIR do material MCM-41 as bandas das vibrações dos estiramentos assimétricos e simétricos Si – O presentes na estrutura, atribuídos para zeólitas por Sohn *et al.* aparecem nas regiões 1243-1091 e 806 cm^{-1} respectivamente. O espectro de absorção na região do infravermelho do material mesoporoso MCM-41/CTMABr está apresentado na Figura 12, correspondendo à região espectral entre 4000 e 400 cm^{-1} .

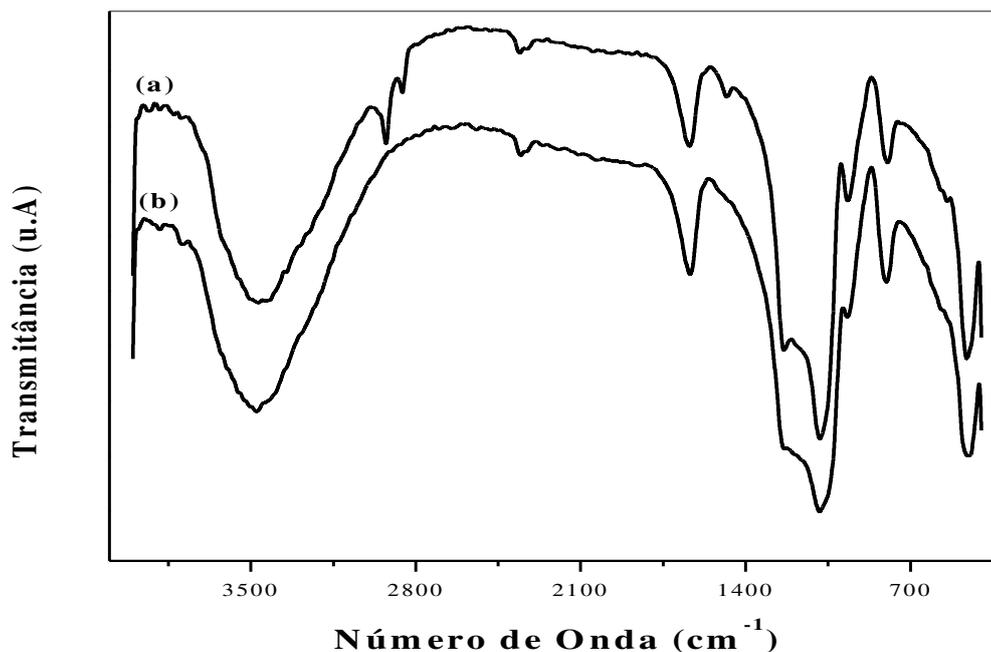


Figura 12- Espectros de infravermelho da amostra MCM-41: (a) amostra não calcinada e (b) amostra calcinada

Os espectros da amostra MCM-41/CTMABr antes da etapa de calcinação, apresentam uma banda de absorção em 2930 e 2849 cm^{-1} correspondente a moléculas do surfactante (material orgânico). A ausência desta banda nos espectros do material calcinado evidencia a completa remoção do direcionador orgânico das estruturas originais.

4.4. Adsorção física de Nitrogênio (Método BET)

A Figura 13 mostra as isotermas de adsorção/ dessorção de N_2 a 77 K. A amostra apresentou isoterma do tipo IV de acordo com a classificação da IUPAC, com baixa adsorção a pressões relativas $< 0,1$. A partir do resultado desta análise foi possível determinar a área superficial específica pelo método de BET, o diâmetro médio dos poros através do método BJH e a espessura da parede de sílica de acordo com a Equação 05. Estes dados estão apresentados na Tabela 02.

$$wt = a_o - d_p \quad (\text{Equação 05})$$

Onde:

wt = Espessura da parede de sílica

a_0 = Parâmetro de rede

d_p = Diâmetro de poro

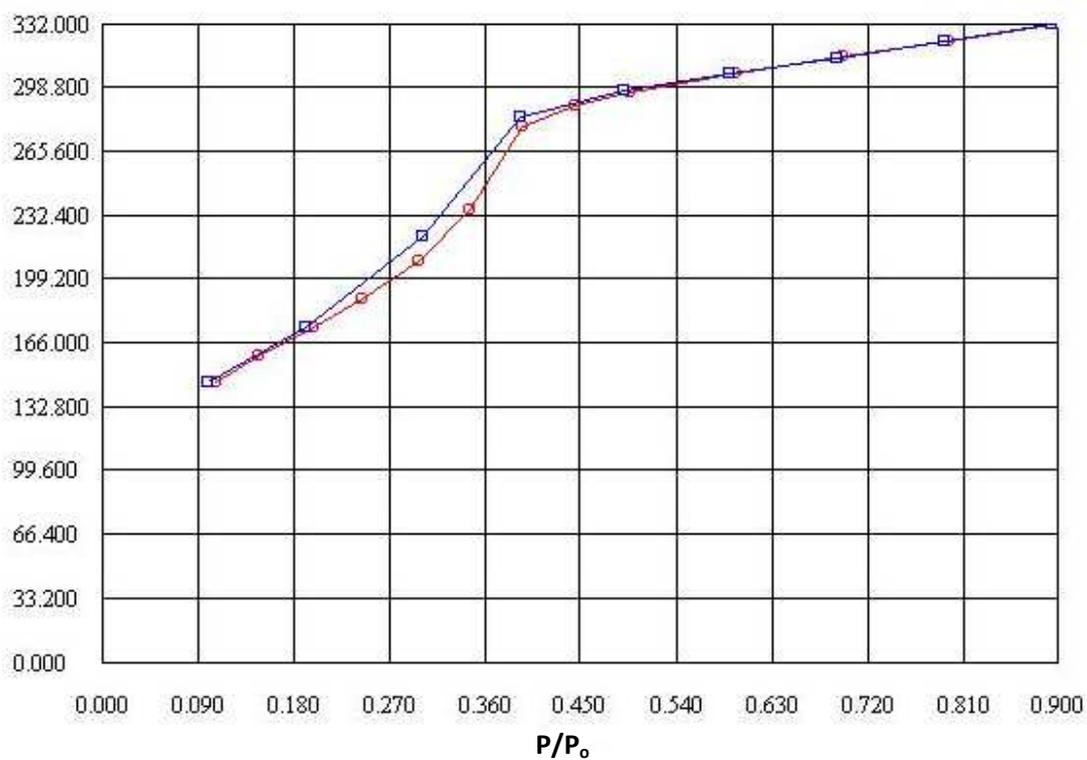


Figura 13- Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ a 77K da amostra MCM-41/CTMABr calcinada.

Tabela 02 - Propriedades estruturais das amostras

Amostra	Área superficial específica BET (m ² g ⁻¹)	Diâmetro médio dos poros (nm)	Espessura da parede de sílica (nm)
MCM-41/CTMABr	730	3,12	1,58

4.5. Determinação da composição química por fluorescência de raios-x com energia dispersiva

O percentual de ferro impregnado nas amostras após a etapa de calcinação está apresentado na Tabela 03. De acordo com os resultados apresentados, observa-se que a quantidade de ferro no material mesoporoso é menor do que a quantidade impregnada. Esta caracterização foi realizada com o propósito de comprovar a eficiência do processo de impregnação.

Tabela 03 - Composição química das amostras

Amostra	Composição na Forma de Óxido (%)		
	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Impurezas
MCM-41	100	-	-
5Fe/MCM-41	95,52	4,48	-
10Fe/MCM-41	86,58	9,54	3,88
15Fe/MCM-41	75,26	13,46	11,28

4.6. Testes de dessulfurização

Os testes de dessulfurização usando o tiofeno como molécula sonda foram realizados com as amostras de 5Fe/MCM-41, 10Fe/MCM-41 e 20FeMCM/41. As Figuras 14 e 15 apresentam os percentuais de tiofeno em função do tempo de reação à temperatura ambiente e a 200 °C, respectivamente.

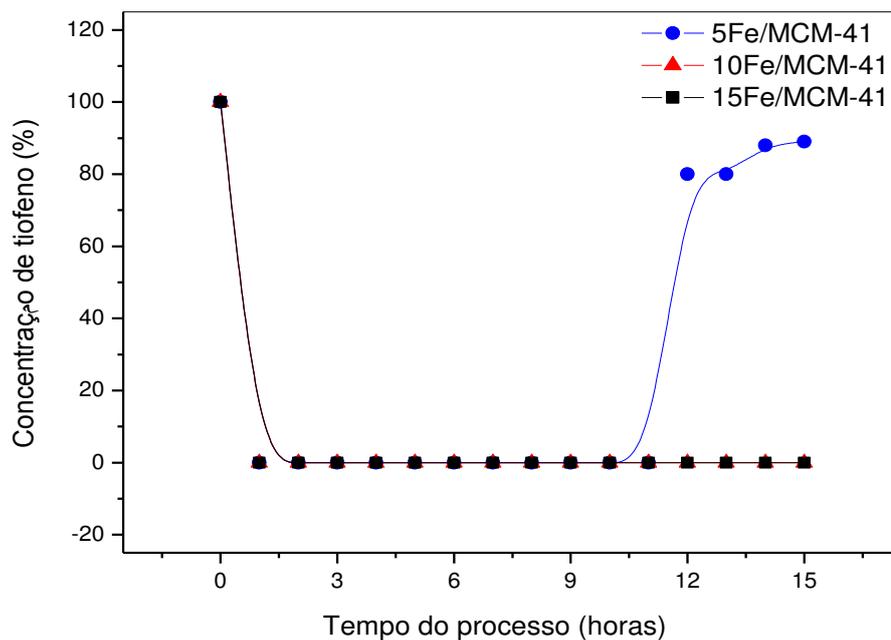


Figura 14– Concentração em tiofeno em função do tempo de processo a temperatura ambiente.

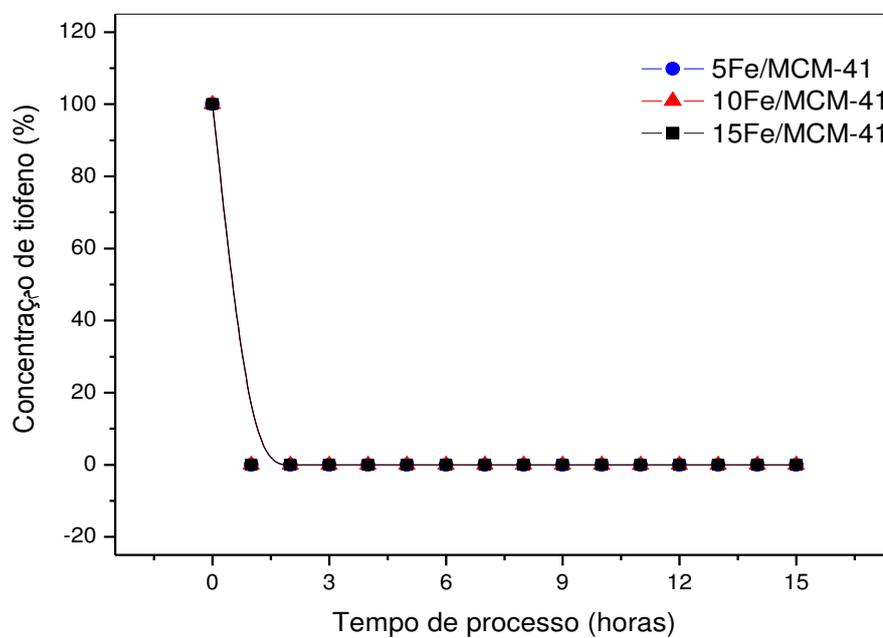


Figura 15– Concentração em tiofeno em função do tempo de processo a temperatura de 200 °C.

De acordo com as Figuras 13 e 14 a conversão a capacidade de adsorção dos materiais 10Fe/MCM-41 e 20Fe/MCM-41 é máxima por todo o período de processo estudado, para a amostra 5Fe/MCM-41 após 10 h o material apresenta o início da sua desativação, a carga de fase ativa nesta amostra é insuficiente para reter o tiofeno por mais tempo a temperatura ambiente. Para a dessulfurização realizada a 200 °C a conversão do tiofeno é máxima para todas as amostras em todo o período de tempo estudado, evidenciando que a temperatura interfere no processo aumentando a ativação dos sítios adsorptivos presentes nos materiais favorecendo a formação de sulfeto de ferro.

CAPÍTULO V

V. Conclusões

Os resultados das diversas análises físico-químicas, juntamente com os dados obtidos através dos testes de dessulfurização realizados nos catalisadores MCM-41 contendo diferentes quantidades de Fe permitiram-nos obter as seguintes conclusões:

- O suporte mesoporoso do tipo MCM-41 foi sintetizado com sucesso através do método hidrotérmico, utilizando o brometo de cetiltrimetilamônio como direcionador estrutural, a 100°C por 120 horas, com ajuste de pH para a faixa de 9,5-10 a cada 24 horas;
- O padrão de DRX da amostra do suporte apresentou três picos típicos, um com uma elevada intensidade, atribuída a linha de reflexão do plano (100) e dois outros com menor intensidade atribuídos às reflexões dos planos (110) e (200) característicos da estrutura hexagonal mesoporosa tipo MCM-41;
- Através do espectro de FTIR é possível verificar que o processo de calcinação remove todo o material orgânico contido nos poros dos materiais, uma vez que os espectros das amostras calcinadas não apresentam a banda na região relacionada ao material orgânico;
- As análises termogravimétricas dos materiais apresentam as perdas de massa características, sendo a primeira relacionada à saída de água fisissorvida na superfície, a segunda à decomposição do surfactante e a terceira relacionada à condensação dos grupos silanóis, sendo esta, importante para se concluir onde as ligações Si – OH estão sendo mais significativas;
- A deposição da fase ativa, íons ferro, no suporte pelo método da impregnação úmida foi satisfatória na obtenção de diferentes materiais;
- A atividade adsortiva da peneira molecular tipo MCM-41 contendo íons Fe foi testada usando a reação de dessulfurização de tiofeno como reação modelo, apresentando conversão de 100%. Os resultados dos testes de adsorção apresentados indicaram que os materiais obtidos podem ser utilizados na remoção de compostos sulfurosos. Para o processo realizado a temperatura ambiente, as amostras com maiores quantidades de ferro apresentam percentual de conversão máximo em todo o tempo de estudo, já a amostra 5Fe/MCM-41 inicia sua desativação em aproximadamente 11 horas. Para o processo realizado a 200 °C obtém-se um percentual de adsorção máximo,

em todo o período de tempo estudado, mesmo para a amostra com menor quantidade de fase ativa;

CAPÍTULO VI

VI. Referências Bibliográficas.

ALECRIM, A. M.; **Dissertação de Mestrado: Estudo Teórico Químico-Quântico da Interação de Metais de Transição com Dibenzotiofeno**, UFAM, Manaus, Brasil, 2005.

BABICH, I.V.; MOULIJN, J.A. **Fuel** 82 (2003) 607.

BECK, J.S.; VARTULI, J.C.; ROTH, W.J.; LEONOWICZ, M.E.; KRESGE, C.T.; SCHMITT, K.D.; CHU, C.T.; OLSON, D.H.; SHEPPARD, E.W.; McCULLEN, S.B.; HIGGINS J.B. and SCHLENKER, J.L. **J. Am. Chem. Soc.** 114. p. 10834, 1992.

CALVETE, T. **Casca de pinhão-in natura e carvão ativo- Adsorventes para remoção de corantes em efluentes aquosos**. 2011. 129 f. Tese (Doutorado em Química) Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

ČEJKA, J.; KREJČÍ A.; ŽILKOVÁ, N.; DĚDEČEK, J.; HANIKA, J., Alkylation and disproportion of aromatic hydrocarbons over mesoporous molecular sieves, **Microporous and mesoporous materials** v.44-45, p.499-507, 2001.

CORMA, A. **Chem. Rev.**, 97, p. 2393, 1997.

DABROWSKI, A., Adsorption — from theory to practice, **Advances in Colloid and Interface Science**, 93 (2001) 135-224.

DEGHANI, A., BRIDJANIAN, H. Flue gas desulfurization methods to conserve the Environment. **Petroleum&Coal** 52 (4) 220-226, 2010. Disponível em: Available online at www.vurup.sk/pc

FASOLO, W. V. **Peneiras moleculares MCM-41 apresentando propriedades ácidas obtidas por várias técnicas**. 2006. 54f (Dissertação de Mestrado em Engenharia Química) UFRRJ – RJ.

FRUTUOSO, L. F. A. **Caracterização de carbono ativado por adsorção e simulação molecular usando metano como gás-sonda**. 2010. 48f. Trabalho de conclusão de curso. Universidade Federal do Ceará.

GONZAGA, A. C. Desenvolvimento de nanocatalisadores (fe/zsm-5) destinados a reação de fischer-tropsch. 2007. 112f. Monografia (Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo e Gás para o Setor de Petróleo e Gás PRH-25/ANP/MCT) Universidade Federal de Campina Grande.

KILANOWSKI, D.R.; TEEUWEN, H.; BEER, V.H.J.; GATES, B.C.; SCHUIT, G.C.A.; KWART, H. **Catal.** 55 (2008) 129.

KRESG, C. T.; LEONOWICZ, M. E.; ROTH, W. J., VARTULI, J. C. & BECK, J. S. **Nature**. 359, 1992. p. 710 - 712.

KRUK, M.; SAYARI, A.; JARONIEC, M., **Stud. Surf. Sci. Catal.**, 129 (2000) 567.

MARTINS, L.; CARDOSO, D. Aplicação catalítica de peneiras moleculares básicas MICRO e mesoporosas. **Quim. Nova**, Vol. 29, No. 2, 358-364, janeiro/2006.

MORALES D. P., TAYLOR A. S., FARMER, S. C. Desulfurization of Dibenzothiophene and Oxidized Dibenzothiophene Ring Systems. **Molecules** 2010, 15, p.1265-1269;

MORALES. D. P., TAYLOR, A. S., FARMER, S. C., SAYARI, A. Stud. Surf. **Sci. Catal.**, 102 (1996) 1

MOTHE, C. G., AZEVEDO, A. D. de. **Análise Térmica de Materiais**. São Paulo. editora, 2002

MOTTA, C. V., ALMEIDA, N. S., ALMEIDA, P. B. de., LOBO, V. S., MONTANHER, S. F. **Resíduos agroindustriais como materiais adsorventes**. Anais do 3º Encontro de Divulgação Científica e Tecnológica. Toledo. Brasil. 2011.

NAGATA, H.; et al. Syntheses and Characterization of Bulky Mesoporous Silica MCM-41 by Hydrothermal Hot-Pressing Method. **Materials Transactions**, Vol. 47, No. 8 (2006) pp. 2103 to 2105

OTSUKI, S.; NONAKA, T.; TAKASHIMA, N.; QIAN, W.; ISHILARA, A. **Energy Fuels** 14 (2000) 1232.

PARK, S.; KIN, D. S.; CHANG, J. S.; KIN, W. Y. Synthesis of mcm-41 using microwave heating with ethylene glycol. **Catalysis Today**, v.44, p.304-308, 1998.

PEDROSA, M., CHIARO, S. S., BARBOSA, C. M. B. de. **Resumos do 5º congresso brasileiro de pesquisa e desenvolvimento em petróleo e gás**. Fortaleza. Brasil. 2009

SAYARI, A., Stud. Surf. **Sci. Catal.**, 102 (1996) 1

SCHERER R. P., MALVESTI, Á. L., PERGHER S. B. C., SOUZA, W. F. de. Estudo de adsorção de compostos sulfurados utilizando um diesel comercial dopado com benzotiofeno e dibenzotiofeno. **Quim. Nova**, Vol. 32, No. 1, p. 34-37, 2009.

SCHWANKE, A. J., et al. Preparação e caracterização de materiais mesoporosos tipo Si-mcm-41 e Al-mcm-41. **Perspectiva, Erechim**. v.34, n.127, p. 99-104, setembro/2010

SELVARAJ M.; PANDURANGAN A.; SESHADRI K. S.; SINHÁ P.K.; LAL K.B. Synthesis, characterization and catalytic application of MCM-41 mesoporous molecular sieves containing Zn and Al. **Applied Catalysis A: General** v.186, p.347-364, 2002

SILVA, D. G. da. *et al.*, Influência da ordem de adição da fase ativa no desempenho de materiais do tipo CuO-Fe₂O₃/ZrO₂ na redução do óxido nítrico por monóxido de carbono. **Exatas online**, v. 3, n.1, p. 1-11, fevereiro/2012.

SILVA, M. L. P. **Síntese e caracterização de peneiras moleculares mesoporosas do tipo MCM-41 e AlMCM-41 a partir de fontes alternativas de sílica e de alumínio.** 2009. 82f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

SKOOG., Et al. **Fundamentos de Química Analítica.** [tradução Marco Grassi; revisão técnica Celio Pesquini]. São Paulo: Cengage Learning., p. 768- 770, 2008.

SONG, C. Catal. **Today** 86 (2003) 211.

SONG, C; MA, X. **Appl. Catal. B** 41 (2003) 207

TARLEY, C. R. T., ARRUDA, M A. Z. Adsorventes naturais: potencialidades e aplicações da esponja natural (*luffacylindrica*) na remoção de chumbo em efluentes de laboratório. **Revista Analytica**, Nº 04, p. 24-30, Maio/2003.

VOSS, D. **Science** 285 (1999) 683.

ZHAO, X. S.; LU, G.Q.; MILIAR, G.J. Ind. Eng. **Chem. Res.**, 35, p. 2075, 1996.