



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**ESTUDO DE CASO DA PREPARAÇÃO DA PENEIRA MOLECULAR  
MESOPOROSA AI-MCM-41.**

MARIANA RODRIGUES DE MEDEIROS

Campina Grande, PB – Brasil

Fevereiro/ 2013

**Mariana Rodrigues de Medeiros**

**“ESTUDO DE CASO DA PREPARAÇÃO DA PENEIRA MOLECULAR  
MESOPOROSA AI-MCM-41.”**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Química da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito à obtenção do título de Mestre aprovação em Engenharia Química.

Orientadora:  
Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Wilma N. C. Carvalho

Campina Grande  
Fevereiro/ 2013

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

M488e      Medeiros, Mariana Rodrigues de.  
              Estudo de caso da preparação da peneira molecular mesoporosa Al-MCM-41 / Mariana Rodrigues de Medeiros. – Campina Grande, 2013.  
              58 f. : il.

              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. Peneira Molecular. 3. Al-MCM-41. I. Carvalho, Maria Wilma Nunes Cordeiro. II. Título.


CDU 54-44(043)

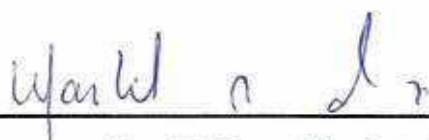
**Mariana Rodrigues de Medeiros**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

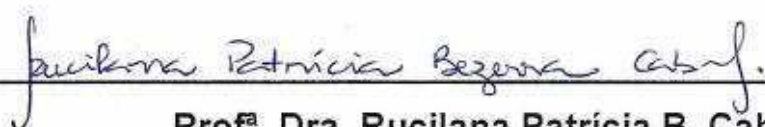
**ESTUDO DE CASO DA PREPARAÇÃO DA PENEIRA MOLECULAR  
MESOPOROSA AI-MCM-41.**

**BANCA EXAMINADORA**

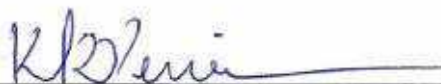
  
Prof.ª. Dra. Maria Wilma N. C. Carvalho  
UAEQ/CCT/UFCG (Orientadora)



Prof.ª. Dra. Maristela Alves da Silva  
DQ/CCT/UEPB (Examinadora externa)



Prof.ª. Dra. Rucilana Patrícia B. Cabral  
UAEP/CCT/UFCG (Examinadora externa)



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

**Campina Grande**

**Fevereiro/ 2013**

## DEDICATÓRIA

*Ao meu amável pai Francisco, que em vida me proporcionou inúmeras alegrias e deixou muitas saudades.*

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Deus fiel por sempre estar comigo, me dando forças e me fazendo crer que tudo tem solução, não importa o momento e o tamanho das dificuldades. Só Ele é soberano e sabe de todos os meus passos e o que é melhor para a minha vida.

Aos meus pais Francisco e Carmen, que me proporcionaram uma vida abençoada e com todos os valores que um ser humano precisa pra ter caráter, saber respeitar as pessoas e principalmente saber se respeitar. Dois guerreiros que sempre trabalharam pra dar o máximo de educação para suas filhas.

As minhas irmãs Talita e Thaís, que sempre foram minhas companheiras e confidentes.

A toda minha família, meu porto seguro e exemplo de união. Agradeço principalmente aos meus avós, a minha madrinha Lúcia, e minhas tias Rossana e Sílvia que já me ajudaram muito e estão sempre presentes.

Aos amigos que fazem parte dos momentos de descontração, em especial à Krsthianna e Any Giselle, por serem amigas atenciosa e extremamente prestativas.

Aos companheiros do LabCAB Janaína, Fabiana, Mitshuia, Lilian e Eivaldo por compartilharem dos momentos de trabalho e descontração, tornando as atividades mais prazerosas, e ao pesquisador Dr. Kleberson, pela ajuda nas minhas análises de DRX e EDX.

Ao amigo Theódulo, que sempre me incentivou a acreditar na execução desse trabalho.

A UFCG pelo forte incentivo na área de pesquisas, tornando-se cada vez mais reconhecida no cenário nacional.

A coordenação de pós-graduação em Engenharia Química, especialmente ao Professor Dr. Luis Vasconcelos e a secretária Maricé que sempre me atenderam com atenção e compreensão.

A professora e orientadora de mestrado Dra. Maria Wilma por ter me dado a oportunidade de realizar esse projeto, sempre estando de prontidão quando precisei tirar minhas dúvidas, e a professora Dra. Rucilana Cabral por me orientar sempre que precisei, me deixar mais tranquila para a conclusão desse trabalho.

A professora Dra. Maristela Alves por ter se disponibilizado a participar da banca na defesa final deste projeto.

Ao CNPq pelo incentivo financeiro durante os dois anos de pesquisa.

Ao departamento de Engenharia de Materias (DEMA), em especial aos professores Dra. Crislene Rodrigues, responsável pelas análises termogravimétricas, juntamente com o aluno de doutorado Francisco, Dr. Marcus Vinicius que concedeu-me as análises de FTIR no CERTbio, Dr. Marcelo Rabello, que foi responsável pelas análises de MEV, EDX e DRX no LCM.

**Título:** ESTUDO DE CASO DA PREPARAÇÃO DA PENEIRA MOLECULAR MESOPOROSA Al-MCM-41.

**Autora:** Mariana Rodrigues de Medeiros

**Orientadora:** Prof<sup>a</sup> Dra. Maria Wilma N.C. Carvalho

## RESUMO

O hidrorrefino passou a ser um processo de grande importância na indústria petrolífera, devido à necessidade de tratamento de óleos cada vez mais pesados. Nesse contexto, as refinarias vêm apostando na utilização de peneiras moleculares mesoporosas, a exemplo do MCM-41 com o metal Alumínio incorporado (Al-MCM-41). Este material vem sendo amplamente utilizado nas refinarias como suporte de catalisadores, sobretudo no tratamento das frações do petróleo contaminadas por compostos sulfurados, nitrogenados, aromáticos, olefinas e oxigenados, devido este ser caracterizado pela alta estabilidade térmica e hidrotérmica, área superficial em torno de 1000 m<sup>2</sup>/g, elevada acidez (sítios de Bronsted e Lewis), dentre outras propriedades. Nesse contexto, o objetivo deste trabalho foi sintetizar e caracterizar a Al-MCM-41, avaliando sua viabilidade nas principais operações do hidrorrefino. A Al-MCM-41 foi sintetizada hidrotermicamente, seguindo a metodologia de Poladi *et. al.*, (2002), com adaptações de Saha *et. al.*, (2008) que utilizou a razão SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 32, sulfato de alumínio como a fonte de alumínio e o TEOS como direcionador estrutural. A Al-MCM-41 sintetizada foi caracterizada pelas técnicas de DRX, FTIR, EDX e MEV. O produto de síntese foi calcinado e novamente submetido às mesmas técnicas de caracterização. Os resultados apresentados das análises de DRX e FTIR confirmaram a síntese do sólido Al-MCM-41, havendo a formação da fase mesoporosa hexagonal característica do material. Através da análise semi-quantitativa EDX observou-se que a composição química da Al-MCM-41 sintetizada foi basicamente de sílica e óxido de alumínio, o que já era esperado. A análise de MEV apresentou um material de morfologia característica da Al-MCM-41, com partículas arredondadas, ora sobrepostas ora aglomeradas. Através das curvas de TGA/ DTG do material não calcinado foram observadas quatro regiões de perda de massa atribuídas ao processo de dessorção de água e dos direcionadores utilizados, enquanto que no material calcinado ocorreram duas perdas em massa. A análise de adsorção física pelo método BET revelou um material com baixos valores de área superficial e volume poroso em relação à Saha *et. al.*, (2008), que foi a literatura de referência, provavelmente devido o tratamento térmico ter sido realizado em um curto período de tempo.

**Palavras-chave:** Catalisadores, Peneira Molecular, Al-MCM-41



**Title:** CASE STUDY OF PREPARATION OF MOLECULAR SIEVE MESOPOROUS Al-MCM-41.

**Author:** Mariana Rodrigues de Medeiros

**Supervisor:** Prof<sup>a</sup> Dra. Maria Wilma N.C. Carvalho

## ABSTRACT

The hydrotreating became a process of great importance in the petroleum industry due to the need of increasingly heavy oils treatment. In this context, the refineries are betting on the use of mesoporous molecular sieves, such as MCM-41 with Aluminum metal embedded (Al-MCM-41). This material has been widely used in refineries as a support for catalysts, particularly in the treatment of petroleum fractions contaminated by sulfur compounds, nitrogen, aromatics, olefins and oxygenates, due this one be characterized by high thermal and hydrothermal stability, surface area around 1000 m<sup>2</sup> / g, high acidity (Bronsted and Lewis), among other properties. In this context, the aim of this study was to synthesis and characterization the Al-MCM-41, assessing their viability in main hydrotreating operations. The Al-MCM-41 was synthesized hydrothermally following the of Poladi *et. al.*, (2002) methodology, with Saha *et. al.*, (2008) adaptations using the SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio of 32, source of aluminum and aluminum sulfate TEOS as a silica source and driver structure. The synthesized Al-MCM-41 was characterized by the techniques of XRD, FTIR, EMV and XRD at first. The synthesized product was calcined and again subjected to the same characterization techniques. The results of the presented analysis XRD and FTIR confirmed the synthesis of solid Al-MCM-41, with the formation of characteristic phase hexagonal mesoporous material. Quantitative analysis EDX showed that the chemical composition of Al-MCM-41 was essentially synthesized of silicon dioxide and aluminum trioxide, which was expected. The EMV analysis showed a material with the morphology characteristic of Al-MCM-41, with rounded and thin particles, sometimes overlapping sometimes crowded. Through the TGA curves / DTG uncalcined material was observed four regions mass loss attributed to desorption of water and drivers used, while in the calcined material were two mass loss. The analysis of physical adsorption using the BET method showed a material having low values of surface area and pore volume relative to Saha et al. al. (2008), which was the reference literature, probably due to the heat treatment was carried out in a short period of time.

**Keywords:** Catalysts, Molecular Sieve, Al-MCM-41.

## LISTA DE SÍMBOLOS

|                         |  |
|-------------------------|--|
| <b>AI-MCM-41</b>        | Peneira molecular mesoporosa de estrutura hexagonal formada a partir de silicatos contendo Alumínio                |
| <b>BET</b>              | Brunauer, Emmet e Teller. Autores da metodologia da determinação da área superficial específica de sólidos porosos |
| <b>CNPq</b>             | Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico  |
| <b>CTMA<sup>+</sup></b> | Cátion cetiltrimetilamônio   |
| <b>CTMABr</b>           | Brometo de cetiltrimetilamônio   |
| <b>CERTBio</b>          | Laboratório de Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais   |
| <b>d<sub>100</sub></b>  | Distância interplanar entre os planos (100)  |
| <b>D<sub>p</sub></b>    | Diâmetro de poros  |
| <b>DRX</b>              | Difratometria de Raios-X   |
| <b>DTA</b>              | Análise Térmica Diferencial  |
| <b>EDX</b>              | Energia Dispersiva de Raios-X  |
| <b>FCC</b>              | Craqueamento catalítico em reator de leito fluidizado  |
| <b>FTIR</b>             | Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier  |
| <b>HCC</b>              | Hidrocraqueamento Catalítico   |
| <b>HDN</b>              | Hidrodeshidrogenação   |
| <b>HDO</b>              | Hidrodeshidrogenação   |
| <b>HDS</b>              | Hidrodessulfurização   |
| <b>HDT</b>              | Hidrotratamento  |
| <b>(hkl)</b>            | Plano Cristalográfico com Índice de Miller   |
| <b>IUPAC</b>            | União Internacional de Química Pura e Aplicada/ <i>Union of Pure and Applied Chemistry</i>                         |
| <b>LabCAB</b>           | Laboratório de Catálise, Adsorção e Biocombustíveis  |
| <b>LAT</b>              | Laboratório de Análise Térmica   |
| <b>LCM</b>              | Laboratório de Caracterização de Materiais   |
| <b>LCT</b>              | <i>Liquid Crystal Templating</i>   |
| <b>M41S</b>             | Família de materiais mesoporosos que agrega o MCM-41, MCM-48 e MCM-50  |
| <b>MCM-41</b>           | <i>Mobil Composition of Matter/</i> estrutura mesoporosa hexagonal   |

formada por silicatos

**MEV**

Microscopia Eletrônica de Varredura

**TG**

Análise Termogravimétrica

**S<sub>BET</sub>**

Área Superficial do sólido calculada pela Equação BET

**UAEQ**

Unidade Acadêmica de Engenharia Química

**UFCG**

Universidade Federal de Campina Grande

## LISTA DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| <b>Figura 2.1</b> Moléculas lineares sendo adsorvidas pela Zeólita A (a); impedimento estérico nos poros (b).....                               | 13 |
| <b>Figura 2.2</b> Representação da família M41S nas fases (a) hexagonal (MCM-41); (b) cúbica (MCM-48) e (c) lamelar (MCM-50).....               | 15 |
| <b>Figura 2.3</b> Possíveis rotas de síntese para as peneiras moleculares mesoporosas (1) Mecanismo LCT e (2) Mecanismo cooperativo.....        | 17 |
| <b>Figura 2.4</b> Representação do sítio de Bronsted na Al-MCM-41.....  | 20 |
| <b>Figura 2.5</b> Esquema de representação do arranjo mesoporoso na estrutura hexagonal da MCM-41 antes e depois do processo de calcinação..... | 24 |
| <b>Figura 2.6</b> Tipos de isotermas de adsorção de acordo com a IUPAC.....   | 28 |
| <b>Figura 2.7</b> Histereses de adsorção de nitrogênio de acordo com a IUPAC  | 29 |
| <b>Figura 3.1</b> Fluxograma das etapas de Síntese do Al-MCM-41.....  | 31 |
| <b>Figura 3.2</b> Fluxograma da etapa de Calcinação da Al-MCM-41.....   | 32 |
| <b>Figura 4.1</b> Difratoograma Padrão da MCM-41.....   | 35 |
| <b>Figura 4.2</b> Difratoograma de raios-X da Al-MCM-41 não calcinada (A1).   | 36 |
| <b>Figura 4.3</b> Difratoograma de raios-X da Al-MCM-41 calcinada (AC1).....  | 36 |
| <b>Figura 4.4</b> Difratoogramas de raios-X da Al-MCM-41 não calcinada (A2, A3, A4, A5).....  | 37 |
| <b>Figura 4.5</b> Difratoogramas de raios-X da Al-MCM-41 calcinada (AC2, AC3, AC4, AC5).....  | 38 |
| <b>Figura 4.6</b> Espectro de FTIR da Al-MCM-41 não calcinada (Amostra 5)   | 43 |
| <b>Figura 4.7</b> Espectro de FTIR da Al-MCM-41 calcinada (Amostra 5)   | 44 |
| <b>Figura 4.8</b> Microscopia eletrônica de varredura da Al-MCM-41 não calcinada com ampliações de 2000x (a) e 5000x (b)..                      | 45 |
| <b>Figura 4.9</b> Microscopia Eletrônica de Varredura da Al-MCM-41 calcinada com ampliações de 2000x (a) e 5000x (b).....                       | 45 |
| <b>Figura 4.10</b> Curvas TGA e DTG para a Al-MCM-41 não calcinada a 10 °C.min-1.....   | 46 |

|  |    |
|--|----|
| <b>Figura 4.11</b> Curvas TGA e DTG para a Al-MCM-41 calcinada a 10 °C.min-1.....              | 47 |
| <b>Figura 4.12</b> Isotherma de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> da Al-MCM-41 calcinada... | 49 |

## LISTA DE TABELAS

|  |    |
|--|----|
| <b>Tabela 2.1</b> Classificação quando à razão surfactante/SiO <sub>2</sub>                    | 22 |
| <b>Tabela 2.2</b> Surfactantes utilizados na síntese de materiais mesoestruturados             | 23 |
| <b>Tabela 4.1</b> Parâmetros Cristalográficos das Amostras de Al-MCM-41.....                   | 40 |
| <b>Tabela 4.2</b> Energia Dispersiva de Raios-X para amostras de Al-MCM-41 não calcinadas..... | 41 |
| <b>Tabela 4.3</b> Energia Dispersiva de Raios-X para amostras de Al-MCM-41 calcinadas.....     | 41 |
| <b>Tabela 4.4</b> Absorção na Região do Infravermelho da Al-MCM-41.....                        | 43 |
| <b>Tabela 4.5</b> Propriedades Texturais da Amostra 5 Calcinada.....                           | 48 |

## SUMÁRIO

### CAPÍTULO I

|                                  |   |
|----------------------------------|---|
| <b>1. INTRODUÇÃO</b> .....       | 1 |
| <b>1.1 Objetivos</b> .....       | 4 |
| 1.1.1 Objetivo Geral.....        | 4 |
| 1.1.2 Objetivos Específicos..... | 4 |

### CAPÍTULO II

|   |    |
|---|----|
| <b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....   | 5  |
| <b>2.1 O Refino do Petróleo</b> .....   | 5  |
| 2.1.1 Processos de Separação.....   | 6  |
| 2.1.2 Processos de Conversão.....   | 6  |
| 2.1.3 Processos de Tratamento.....  | 6  |
| 2.1.4 Processos Auxiliares.....   | 7  |
| <b>2.2 O Hidrorrefino</b> .....   | 7  |
| 2.2.1 O Hidrotratamento (HDT).....  | 8  |
| 2.2.1.1 Catalisadores para o HDT.....   | 10 |
| 2.2.2 O Hidrocrackeamento Catalítico (HCC).....   | 11 |
| 2.2.2.1 Catalisadores para o HCC.....   | 11 |
| <b>2.3 A Evolução dos Catalisadores nas Refinarias de Petróleo</b> .....                | 12 |
| 2.3.1 As Peneiras Moleculares.....  | 13 |
| 2.3.1.1 A família M41S.....   | 15 |
| 2.3.1.2 A MCM-41 e seus mecanismos de síntese.....                                      | 16 |
| 2.3.1.3 Aplicações catalíticas da MCM-41.....   | 18 |
| 2.3.1.4 Incorporação de Alumínio à MCM-41.....  | 19 |
| 2.3.1.5 Síntese da Al-MCM-41.....   | 20 |
| 2.3.1.6 Fatores que influenciam a síntese dos materiais mesoporosos.....                | 21 |
| <b>2.4 Caracterizações dos Materiais Mesoporosos</b> .....                              | 24 |
| 2.4.1 Difractometria de Raios-X.....  | 24 |
| 2.4.2 Energia Dispersiva de Raios-X (EDX).....  | 25 |
| 2.4.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)..... | 26 |

|   |    |
|---|----|
| 2.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....                | 26 |
| 2.4.5 Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica (DTA/TG)..... | 27 |
| 2.4.6 Adsorção de Nitrogênio.....                                   | 27 |

### **CAPÍTULO III**

|   |    |
|---|----|
| <b>3. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....   | 30 |
| 3.1 Reagentes.....  | 30 |
| 3.2 Síntese Hidrotérmica da Al-MCM-41.....  | 30 |
| 3.3 Tratamento pós-síntese (calcinção).....   | 32 |
| 3.4 Caracterização da peneira molecular Al-MCM-41.....                                  | 33 |
| 3.4.1 Difractometria de Raios-X.....  | 33 |
| 3.4.2 Energia Dispersiva de Raios-x (EDX).....  | 33 |
| 3.4.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)..... | 33 |
| 3.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....                                    | 34 |
| 3.4.5 Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica (DTA/TG).....                     | 34 |
| 3.4.6 Análise de BET.....   | 34 |

### **CAPÍTULO IV**

|   |    |
|---|----|
| <b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....  | 35 |
| 4.1 Difractometria de Raios-X (DRX).....  | 35 |
| 4.2 Energia Dispersiva de Raios-x (EDX).....  | 40 |
| 4.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)..... | 42 |
| 4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....                                    | 44 |
| 4.5 Análise Termogravimétrica (TGA/DTG).....  | 46 |
| 4.6 Adsorção Física de Nitrogênio (Método de BET).....                                | 48 |

### **CAPÍTULO V**

|                            |    |
|----------------------------|----|
| <b>5. CONCLUSÕES</b> ..... | 51 |
|----------------------------|----|

### **CAPÍTULO VI**

|  |    |
|--|----|
| <b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> ..... | 52 |
|--|----|







## CAPÍTULO I

### 1. INTRODUÇÃO

A composição típica do petróleo é, majoritariamente, constituída por hidrocarbonetos, e este pode ser classificado segundo a proporção de frações específicas na mistura. Como exemplo, petróleos classificados como parafínicos são misturas em que a ocorrência de alcanos (parafinas) totaliza um valor acima de 75% no peso total, enquanto no petróleo típico a faixa é de 15 a 20%. Sendo assim, petróleos leves, ou seja, menos densos, são constituídos, de forma geral, por uma cesta de hidrocarbonetos de cadeias pouco extensas, com grande incidência de butanos ( $C_4H_{10}$ ) ou pentanos ( $C_5H_{12}$ ), por exemplo. No contrário, em um óleo pesado, de maior grau API, haverá maior probabilidade de encontrar hidrocarbonetos de cadeias longas e complexas em sua composição, como o  $C_{35}H_{50}$  ou o  $C_{48}H_{98}$  (SZKLO, 2005).

No Brasil, o processamento de petróleos mais pesados já é uma realidade. O petróleo do Campo de Marlim, por exemplo, caracteriza-se por apresentar altos teores de compostos nitrogenados em sua composição, fazendo com que as correntes derivadas de refino na faixa de gasóleo tenham um conteúdo muito acima daquele que se considera usual em termos de nitrogenados.

Os compostos nitrogenados se apresentam no petróleo, quase que em sua totalidade na forma orgânica (piridinas, quinolinas, pirróis, compostos policíclicos com oxigênio, enxofre, metais, etc.), podendo se transformar, por hidrocraqueamento, em  $NH_3$ . Assim como os compostos de enxofre, tendem a se concentrar nas frações mais pesadas do petróleo (gasóleos e resíduos de vácuo). Cerca de 90% dos óleos crus contém 0,20% em peso de nitrogênio, situando-se o seu valor médio nas frações mais pesadas e residuais do petróleo. Considerando-se como altos teores acima de 0,25% em peso. Estes compostos são termicamente estáveis, aumentam a capacidade do óleo de reter água em emulsão e tornam instáveis os produtos de refino, formando gomas e alterando a sua coloração, além de provocar o envenenamento de catalisadores o que interfere nos processos de conversão. A saída é desenvolver catalisadores mais resistentes à ação desses contaminantes(SZKLO,2005;FARAH,2003).

O processo de tratamento das frações de petróleo com gás hidrogênio ( $H_2$ ) é denominado de hidrotratamento (HDT). Como este processo ocorre normalmente na presença de catalisadores, recebe a denominação de hidrotratamento catalítico, e quando os catalisadores são sólidos, é denominado hidrotratamento catalítico heterogêneo. O principal objetivo do hidrotratamento é reduzir o teor de compostos sulfurados (hidrodessulfurização - HDS), nitrogenados (hidrodesnitrogenação - HDN) e oxigenados (hidrodesoxigenação - HDO). Estas reações, esquematizadas a seguir (eq. 1, 2 e 3), ocorrem normalmente submetidas à alta severidade de pressão (acima de 200 atm) e temperatura (300-450°C). As condições destas reações dependem comumente do teor de compostos a serem eliminados das cargas, as quais são amplamente utilizadas nas refinarias de todo o mundo.



Na remoção do enxofre, ocorre a degradação da carga em ácido sulfídrico e um hidrocarboneto. As reações de hidrodesnitrogenação têm a finalidade de degradar a carga nitrogenada em amônia e hidrocarboneto. Por fim, o processo de hidrodesoxigenação degrada a carga oxigenada em água e hidrocarboneto (SOUZA, 2005).

De acordo com Deepa (2012), a remoção de compostos nitrogenados nas frações de petróleo, especialmente a partir de destilados médios, torna-se importante devido, por exemplo, as novas adequações na especificação de  $NO_x$  na exaustão dos veículos automotivos. Os catalisadores mais utilizados atualmente nos processos de hidrodessulfurização (HDS) e hidrodesnitrogenação (HDN) são do tipo CoMo e NiMo/ $Al_2O_3$ . Inúmeras melhorias na composição destes catalisadores são relatadas, e isso inclui o uso de suportes como sílica, sílica-alumina, de carbono, zeólitas e materiais mesoporosos ordenados de sílica (LU *et. al.*, 2007). Existem muitos relatos sobre o uso de materiais mesoporosos ordenados compostos por sílica, tais como o MCM-41, SBA-15 e HMS, como suportes para catalisadores HDS. Rayo (2008) desenvolveu um estudo sobre a influência do pH nas características e atividade do NiMo/SBA-15 como catalisador no HDS de tiofeno.

A classe dos materiais mesoporosos, tem despertado grande interesse nos pesquisadores quanto a sua preparação e utilização em reações catalíticas. De acordo com a definição da IUPAC, materiais mesoporosos são aqueles que têm diâmetro de poros entre 20 e 500 Å. Tal interesse reside no fato das limitações dos materiais microporosos como, por exemplo, permitir que moléculas de grandes dimensões tenham acesso às cavidades mantendo se possível às propriedades interessantes dos materiais microporosos e, desta forma, associando as vantagens das peneiras micro e mesoporosas (HUANG e LI, 1998).

Em 1992, foi relatada por pesquisadores da *Mobil Oil Research and Development Corporation* a descoberta dos materiais mesoporosos da família denominada M41S, que é formada por três fases distintas. A primeira fase é hexagonal e pertence ao grupo P6mm, denominada MCM-41, com estrutura porosa uniforme (BECK *et al.*, 1992) e possui um arranjo regular de canais uniformes com diâmetro que varia de 15 a 100 Å, dependendo das condições de síntese. A segunda fase é cúbica, apresentando simetria Ia3d, denominada MCM-48. A terceira fase é lamelar instável, denominada MCM-50 (FIFE e FU, 1995). Segundo Pereira (2010), uma limitação destes materiais é a baixa atividade catalítica, por apresentarem uma estrutura de sílica quimicamente inerte. Desta forma, a adição de alumínio ou outros cátions trivalentes na estrutura dos materiais da família M41S, como a MCM-41, tornam-os mais ativos cataliticamente em reações de craqueamento, isomerização e hidrocrackeamento (LIEPOLD *et al.*, 1996).

Pesquisas recentes mostram diferentes rotas de síntese de alumino silicatos mesoporosos (SELVARAJ *et al.*, 2005; GONZALEZ *et al.*, 2009; KANG *et al.*, 2005; SAHA *et al.*, 2008), sendo estes caracterizados pela alta estabilidade térmica e hidrotérmica, área superficial em torno de 1000 m<sup>2</sup>/g, elevada acidez (Bronsted e Lewis), dentre outras propriedades.

Diante do exposto, este trabalho é focado na síntese hidrotérmica e caracterização da peneira molecular MCM-41 com o metal alumínio incorporado, Al-MCM-41, à sua estrutura. Este material será analisado quanto a sua possibilidade de utilização como suporte de catalisadores direcionados ao hidrorrefino do petróleo.

## **1.1 Objetivos**

### **1.1.1 Objetivo Geral**

O objetivo deste trabalho corresponde a síntese e caracterização da peneira molecular mesoporosa, Al-MCM-41, a ser aplicada como suporte de catalisadores utilizados em processos de hidrorrefino do petróleo.

### **1.1.2 Objetivos Específicos**

- Sintetizar hidrotermicamente a Al-MCM-41;
- Avaliar as propriedades texturais da Al-MCM-41 através das análises de difratometria de raios-x (DRX), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia de energia dispersiva de Raios-X (EDX), termogravimetria (TG/DTA), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de área superficial específica (BET).

## **CAPÍTULO II**

### **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **2.1 O Refino do Petróleo**

O refino de petróleo é, basicamente, um conjunto de processos físicos e químicos que objetivam a transformação dessa matéria-prima em derivados. Ele começa pela destilação atmosférica, que consiste no fracionamento do óleo cru a ser processado em toda e qualquer refinaria. Tal operação é realizada em colunas de fracionamento, de dimensões variadas, que possuem vários estágios de separação, um para cada fração desejada (ANP, 2010).

O petróleo, proveniente dos tanques de armazenamento, é pré-aquecido e introduzido numa torre de destilação atmosférica. Os derivados deste fracionamento são, principalmente, gás, GLP, nafta, gasolina, querosene, óleo diesel e resíduo atmosférico. Tais frações, retiradas ao longo da coluna em seus vários estágios de separação, deverão ser tratadas, para se transformarem em produtos finais, ou serem enviadas como matéria-prima para outros processos de refino, que as beneficiarão (ANP, 2010).

O resíduo atmosférico, fração mais pesada obtida no fundo da torre de destilação atmosférica, após novo aquecimento, é submetido a um segundo fracionamento, agora sob vácuo, no qual são gerados cortes de gasóleos e um resíduo de vácuo, conhecido como óleo combustível (ANP, 2010).

As frações geradas na torre de destilação a vácuo são utilizadas como cargas de outros processos de refino que visam, principalmente, a obtenção de produtos de menor peso molecular e maior valor agregado. Exemplos clássicos desses processos são o craqueamento catalítico fluido (FCC) de gasóleos de vácuo, que apresenta como principais produtos o GLP e a gasolina, e o coqueamento de resíduo de vácuo, que gera GLP, nafta e óleo diesel. As correntes obtidas nesses processos de craqueamento (catalítico, no primeiro exemplo, e térmico, no segundo) são também enviadas para unidades de tratamento, onde transformam-se em produtos acabados (ANP, 2010).

De acordo com Abadie *apud* Tavares (2005), os processos que ocorrem nas refinarias podem ser classificados em quatro grandes grupos, sendo eles: os processos de separação, conversão, tratamento e auxiliares.

### **2.1.1 Processos de separação**

São processos de natureza física e têm por objetivo desdobrar o petróleo em suas frações básicas ou processar uma fração previamente produzida no sentido de retirar dela um grupo específico de componentes. Os agentes físicos responsáveis por estas operações ocorrem por ação de energia (na forma de modificação de temperatura e/ou pressão) ou de massa (na forma de relações de solubilidade a solventes) sobre o petróleo ou suas frações. Destacam-se neste grupo as operações de destilação, desasfaltação, desaromatização, desparafinação e a desoleificação (TAVARES, 2005).

### **2.1.2 Processos de conversão**

São processos de natureza química que visam transformar uma fração em outra (s), ou alterar profundamente a constituição molecular de determinada fração, sem, no entanto, transformá-la em outra. Esta operação é possível através de quebra, reagrupamento ou reestruturação molecular.

Processos de conversão normalmente são de alta rentabilidade, principalmente quando transformam frações de baixo valor comercial (gasóleos ou resíduos) em outras de maior valor agregado (GLP, naftas, querosene e diesel).

As conversões podem ser catalíticas, através dos processos de craqueamento catalítico fluido, hidrocraqueamento, alcoilação, reformação e isomerização, e não catalíticas (craqueamento térmico, coqueamento retardado e o coqueamento fluido) (TAVARES, 2005).

### **2.1.3 Processos de tratamento**

Os tratamentos convencionais são aplicados aos derivados de petróleo com o objetivo de reduzir o teor de impurezas de caráter ácido (como os compostos



contendo enxofre), que possam ser removidos por substâncias químicas de caráter básico.

Geralmente, na produção de petróleo obtêm-se três fluidos simultaneamente: óleo, gás e água, além de impurezas. Após extração e envio dessa corrente para a planta de tratamento, o próximo passo é separar adequadamente a mistura, retirando impurezas e o máximo possível de água dos outros produtos de interesse econômico. Nessa etapa do processamento, também é de grande importância o condicionamento da água para descarte no mar ou reinjeção nos poços. E a complexidade da planta de processamento primário de petróleo depende da dificuldade em separar tais substâncias (TRIGGIA *et al.*, 2001). No início do processo, tipicamente são utilizados separadores bifásicos e/ou trifásicos (NUNES, 1994) em série, responsáveis pela separação das fases líquida e gasosa (SILVEIRA, 2006).

Há uma tendência de se manter a utilização dos tratamentos, ditos convencionais, para as frações mais leves, como o gás natural, gás combustível, GLP e nafta leve, obtida na destilação. Entretanto, para as naftas oriundas de processos de conversão, o querosene e o diesel, o HDT vem sendo cada vez mais usado (BRASIL, ARAÚJO E SOUSA, 2012).

#### **2.1.4 Processos auxiliares**

São aqueles que se destinam a fornecer insumos à operação dos outros anteriormente citados ou tratar os rejeitos desses mesmos processos. Desta forma, pode ser realizado o tratamento das águas oleosas e fluviais e a geração de energia, de maneira que todos os produtos e rejeitos provenientes das operações na refinaria tenham o máximo de aproveitamento de forma a visar sustentabilidade no processo (TAVARES, 2005).

#### **2.2 O Hidrorrefino**

O hidroprocessamento ou hidrorrefino consiste no processo de tratamento de frações de petróleo através da adição de hidrogênio, na presença de materiais com propriedades catalíticas, submetidos a determinadas condições de temperatura, pressão e velocidade espacial (PACHECO, 2008). Trata-se de uma tecnologia

consagrada na indústria do refino de petróleo, cujo início da aplicação remete ao período anterior à Segunda Guerra Mundial. No entanto, apesar de ser uma tecnologia madura, inovações são necessárias para lidar com as demandas dos principais agentes dos cenários nacional e mundial de refino de petróleo: os refinadores, os órgãos governamentais, os fabricantes de motores para a indústria automotiva e a sociedade. O equilíbrio entre estas demandas dita as tendências atuais e futuras do refino de petróleo e, por conseguinte, atua como força motriz do desenvolvimento da tecnologia de hidrorrefino (LELIVELD e EIJSBOUTS, 2008; HYDROCARBON PUBLISHING COMPANY-HPC, 2007, PERISSE *et al.*, 2004). Desta forma, essa tecnologia corrobora para a diminuição dos diversos tipos de contaminantes das frações do petróleo, aprimorando a qualidade dos produtos finais e atendendo as novas regulamentações ambientais, que visam combustíveis cada vez mais limpos.

O petróleo é constituído na sua maior parte de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos e, em menores quantidades, compostos heteroatômicos (enxofre, nitrogênio e oxigênio) e asfaltenos (TISSOT *et al.*, 1984). Derivados metálicos e ácidos orgânicos também estão presentes nas frações mais pesadas.

O petróleo brasileiro possui menores teores de compostos sulfurados, porém elevadas quantidades de compostos nitrogenados e aromáticos. Quando comparado a outros tipos de petróleo, como o árabe, a conversão do óleo bruto em frações com baixo teor de contaminantes representa um importante desafio tecnológico nas refinarias do país (POLCK, 2010).

### **2.2.1 O Hidrotratamento (HDT)**

O processo de remoção de compostos de nitrogênio, enxofre, oxigênio e metais e a hidrogenação de insaturados para a estabilização destas correntes e atendimento das especificações finais do produto, como teor de enxofre, número de cetano, densidade e viscosidade, é denominado hidrotratamento (HDT), que foi descoberto em 1897 por Sabatier e Senderens. Em 1904, as reações de hidrogenação foram viabilizadas por Ipatieff através do emprego de elevadas pressões de hidrogênio. De modo geral, as reações que compõem o processo de HDT são:

- Dessulfurização (HDS): Hidrogenação de compostos sulfurados, como mercaptanas e sulfetos;
- Desnitrogenação (HDN): Hidrogenação de compostos nitrogenados, como pirróis e piridinas;
- Desoxigenação (HDO): Hidrogenação de compostos oxigenados, como fenóis;
- Desalogenação: Hidrogenação de compostos halogenados, como cloretos.

Além de melhorar as propriedades da carga de petróleo a ser processada, a operação de HDT também é aplicada na proteção de catalisadores de processos de refino subsequentes que possuam um valor elevado e sejam muito sensíveis a determinados contaminantes, como, por exemplo, o nitrogênio para catalisadores que possuam sítios ácidos, o enxofre para catalisadores de reforma catalítica e os metais (Ni,V) para catalisadores de craqueamento catalítico em reator de leito fluidizado (FCC). Estes objetivos são alcançados através de reações de remoção dos heteroátomos (hidrodessulfurização (HDS), hidrodесnitrogenação (HDN), hidrodесoxigenação (HDO) e hidrodесmetalização (HDM)) e reações de saturação das moléculas (hidrogenação de compostos aromáticos (HDA) e hidrogenação de olefinas e diolefinas (HO)) (PACHECO, 2008).

Altos níveis de remoção dos compostos nitrogenados são necessários para que as demais reações de HDT também possam atingir elevados níveis de conversão. Isto ocorre em função da forte adsorção dos compostos nitrogenados nos sítios catalíticos que retarda o processo de ativação do hidrogênio (BREYSSE, 2002). As reações de HDN propiciam a diminuição da instabilidade em relação às reações de oxidação em derivados de petróleo. Estas reações podem levar à formação de borras durante a estocagem, que podem causar danos aos motores dos veículos. Adicionalmente, também estão associadas à redução das emissões veiculares de NOx. Compostos nitrogenados, principalmente os de natureza básica, podem causar envenenamento de catalisadores que possuam sítios ácidos (FURIMSKY e MASSOTH, 2005).

A Petrobrás inaugurou sua primeira unidade de HDT em 1998, na Refinaria Presidente Bernardes, Cubatão-SP. Atualmente, existem unidades de HDT na REDUC-RJ, REPLAN-SP, REVAP-SP, REPAR-PR, REFAP-RS e REGAP-MG. A atual capacidade instalada de HDT no Brasil corresponde a 36% do diesel

consumido no Brasil, ou seja, cerca de 64% do diesel produzido no Brasil não passa pelo processo de HDT (UNIÃO DOS PRODUTORES DE BIOENERGIA, 2012).

### 2.2.1.1 Catalisadores para o HDT

O mercado de catalisadores de HDT é de aproximadamente  $1,2 \times 10^5$  t/ano, com o processamento de destilados médios representando cerca de metade deste mercado. Frente às demandas apresentadas pelo cenário mundial de refino, estima-se um crescimento de 4% ao ano para este mercado (DUFRESNE, 2007).

Sobre os catalisadores utilizados na operação de HDT, ocorrem as reações de hidrogenação (aromáticos, olefinas e diolefinas) e de hidrogenólise de ligações carbono-heteroátomo (S, N e O). Então, estes catalisadores são basicamente constituídos de óxidos de metais suportados total ou parcialmente convertidos em sulfetos (BASTON, 2007). Os principais suportes catalíticos nas reações de HDT são  $\gamma$ -alumina, sílica-alumina e alumina-zeólita (CIOLA, 1981; GUISET e RIBEIRO, 2004).

No HDS, os catalisadores normalmente são constituídos por sulfetos de metais da família VIIB (Mo e W), catalisados por sulfetos de metais da família VIII (Co ou Ni). A atividade catalítica dos sulfetos puros está na seguinte ordem: Mo > W > Ni > Co). Considerando os pares de metais, a atividade está na ordem: CoMo > NiMo > CoW (BRUNET *et. al.*, 2005; SONG, 2003; BABICH e MOULIJN, 1993). Para as frações de destilação direta, os catalisadores CoMo são os mais adequados para o HDS.

Para cargas advindas de processos de craqueamento térmico ou catalítico, contendo elevados teores de compostos insaturados ou de compostos nitrogenados, os catalisadores de NiMo usualmente apresentam melhor desempenho, sendo este efeito potencializado em reações realizadas sob pressões elevadas (TOPSOE *et. al.*, 1996).

Carbonetos e nitretos metálicos e, mais recentemente fosfetos metálicos têm sido utilizados em diversos estudos. No processo de hidrodessulfurização, Wang (2002) comprovou que estes se mostraram mais ativos do que sulfetos metálicos. Oyama (2002) relatou que a atividade do dibenzotiofeno (DBT) por mol de CO, no HDS aumenta na seguinte ordem:  $Fe_2P < CoP < MoP < WP < Ni_2P$ .  $Ni_2P/SiO_2$ . Compostos refratários, tais como 4-metildibenzotiofeno e

4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT), mostraram-se mais eficazes na remoção de S do que um catalisador convencional Co-Mo-S/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (IBRAHIN, 2007).

### **2.2.2 O Hidrocraqueamento Catalítico (HCC)**

O hidrocraqueamento é um processo que necessita de condições operacionais bastante severas. O objetivo principal é produzir frações mais leves do que a carga que entra no processo, através de reações de craqueamento (PACHECO, 2008). O processo ocorre normalmente em um reator de leito fixo sob pressão elevada de hidrogênio (80-140atm), e tem a finalidade de reduzir a deposição de coque sobre o catalisador, além de hidrogenar os compostos aromáticos polinucleados, facilitando sua decomposição e hidrogenar as mono e diolefinas formadas durante o craqueamento. Desta forma, a estabilidade química dos produtos finais é aumentada (CASTRO, 2009).

As frações que sofrem hidrocraqueamento incluem os óleos combustíveis residuais, destilados médios e óleos cíclicos. O uso de hidrogênio suprime a formação de materiais residuais pesados e aumenta a produção de gasolina ao reagir com produtos craqueados. No entanto, esse processo também quebra as moléculas pesadas que contêm enxofre e nitrogênio, liberando impurezas que podem envenenar o catalisador. Desta forma, as cargas são submetidas ao processo de hidrotratamento cuja finalidade é remover essas impurezas antes de serem enviadas para o hidrocraqueador catalítico. A água também é removida antes do processo através da passagem de uma corrente de alimentação contendo sílica gel ou outro agente dessecador (MARIANO, 2001).

#### **2.2.2.1 Catalisadores para o HCC**

Os catalisadores utilizados no HCC normalmente consistem de compostos óxidos de cobalto e molibdênio suportados em alumina ou óxidos de níquel e tungstênio com alumina e zeólitas. As correntes de alimentação recebem um tratamento inicial com hidrogênio, que retira o gás sulfídrico e a amônia da carga a ser processada para que não haja o envenenamento do catalisador. Estes catalisadores são regenerados após um período que varia de dois a quatro anos de

utilização, evidenciando a pouca ou nenhuma emissão atmosférica gerada pelos processos de regeneração (CASTRO, 2009).

### **2.3 A Evolução dos Catalisadores nas Refinarias de Petróleo**

As zeólitas foram descobertas em 1756, pelo mineralogista sueco Axel Fredrick Crönsted. O nome zeólita, vem do grego zein que significa “ferver” e lithos, que significa “pedra”, uma alusão a sua característica peculiar quando aquecido pelo maçarico do mineralogista. Desde então, aproximadamente 50 espécies naturais foram reconhecidas, e pelo menos 150 espécies foram sintetizadas em laboratório (MING e MUMPTON, 1989). Este material tem sido utilizado há alguns anos nas refinarias, pois na década de 60, o cientista Donald W. Breck, que colaborava com pesquisas para *Mobil Oil Corporation*, desenvolveu a zeólita tipo Y. A síntese da zeólita Y representou um grande avanço para a indústria petrolífera, pois passou a ser um dos principais componentes de um catalisador utilizado tipicamente na operação de craqueamento catalítico das frações de petróleo, o catalisador de FCC (CIOLA, 1981).

Por volta de 1972, Argauer e Laudolt sintetizaram a zeólita ZSM-5. Este material foi amplamente aplicado em processos da indústria petroquímica, como na isomerização de xilenos, alquilação, desproporcionamento e conversão de álcoois em olefinas e parafinas (CASTRO, 2009).

Na década de 80, outros materiais porosos, como os alumino fosfatos (ALPO's) (BIZ *et. al.*, 1998) e os sílico alumino fosfatos (SAPO's) (LOK *et. al.*, 1984) foram descobertos. Mas, a estabilidade térmica e a atividade catalítica desses materiais são limitadas pelo fato da estrutura dos mesmos ser eletricamente neutra (CASTRO, 2009).

Com o surgimento dos processos de purificação do petróleo contendo os heteroátomos (S, N e O) como contaminantes e diâmetros cinéticos elevados em função do aumento de peso das frações, houve a necessidade da descoberta de materiais com poros maiores (mesoporosos). Então, os processos catalíticos foram ganhando novos rumos com a catálise ambiental que vinha para caminhar lado a lado com os processos convencionais de refino de petróleo.

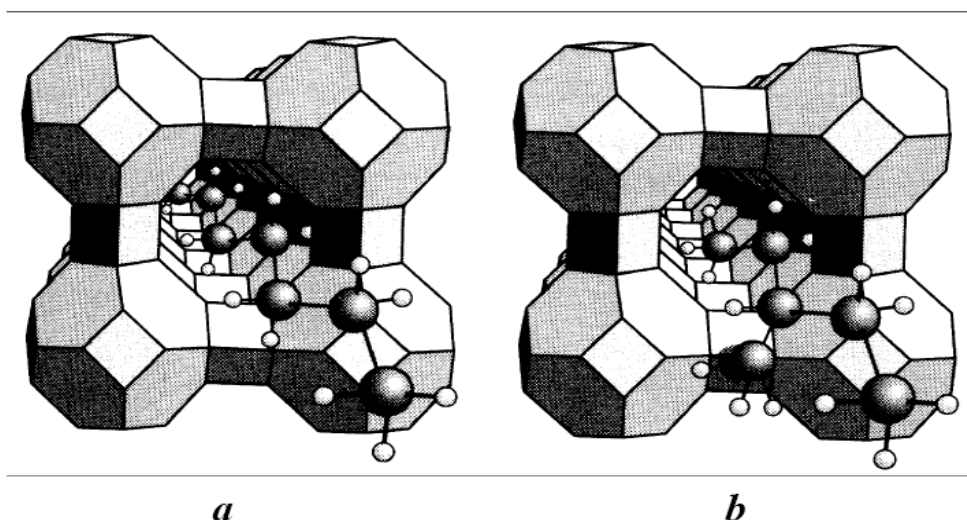
### 2.3.1 As Peneiras Moleculares

Em 1932, McBain iniciou o conceito de peneiras moleculares definindo-as como sólidos porosos capazes de adsorver moléculas de forma seletiva. A superfície destes sólidos possui acesso delimitado pelo diâmetro de seus poros, e isso explica o termo *peneira molecular*. A estrutura porosa de uma peneira molecular baseia-se em uma extensa rede de íons oxigênio contendo elementos do tipo  $TO_4$ , onde T representa o átomo central (Si, Al) do sítio tetraédrico (PEREIRA *et. al.*, 2010). A Figura 2.1 apresenta a estrutura de uma Zeólita A, que adsorve moléculas lineares através de seus poros (a) e o efeito do impedimento estérico nos poros (b).

De acordo com a IUPAC, as peneiras moleculares podem ser classificadas em função do tamanho de poro, sendo microporosas (< 2nm), mesoporosas (2 a 50 nm) ou macroporosas (> 50 nm).

Entre a família dos materiais microporosos, temos as zeólitas, que são alumino silicatos cristalinos obtidos na forma natural ou sintética. Esses aluminosilicatos possuem sistemas de microporos abertos com elevada área superficial e estabilidade térmica, dentre outras propriedades que lhes conferem uma diversidade de aplicações, tais como na adsorção e na catálise (PEREIRA, 2010).

**Figura 2.1** - Moléculas lineares sendo adsorvidas pela Zeólita A (a); impedimento estérico nos poros (b).



Fonte: Del Val ALONSO, 1995

Vistas de um aspecto histórico, as peneiras moleculares microporosas, em geral, as zeólitas, eram importantes catalisadores e adsorventes. Mesmo ainda sendo um material utilizado em larga escala, sua utilização, no entanto, estava restrita a processos em que moléculas pequenas estavam envolvidas devido ao tamanho de seus poros, de cerca de até 1,6nm (GERCES, 1996). Esse tamanho de poros era suficiente para acomodar um grande número de moléculas pequenas de grande interesse tecnológico. Contudo, havia a necessidade de materiais que pudessem suportar moléculas grandes, como os hidrocarbonetos de alto peso molecular ou os polímeros (SCHWANKE *et. al.*, 2010).

No final da década de 70, laboratórios industriais investiram na procura de uma nova geração de materiais porosos, através da exploração de novas composições, além dos bastante conhecidos silicatos e aluminosilicatos (BARBOSA, 2009).

De acordo com os estudos de Wilson *et. al.*, (1982), surgiu uma nova classe de materiais cristalinos, denominados aluminofosfatos ( $\text{AlPO}_4$ ). A adição de silício aos elementos estruturais resultou no surgimento dos silicoaluminofosfatos (SAPO) (DAVIS *et. al.*, 1988). Entretanto, estes materiais possuíam estabilidade térmica limitada e atividade catalítica baixa em virtude de apresentar estrutura eletricamente neutra (BARBOSA, 2009).

Os materiais mesoporosos representam uma nova classe de sólidos que possuem tamanhos de poroso uniformes (1,5 e 40 nm), ampla área superficial (até  $2500 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) e estruturas que podem ser modificadas de diversas formas (SILVA, 2011). De acordo com Corma *et. al.*, (1995), estes materiais são de grande interesse na indústria química, principalmente na área da catálise.

Wan e Zhao (2009) agrupam os materiais mesoporosos em dois tipos de estrutura, os materiais mesoestruturados 2D e 3D. Os materiais mesoestruturados 2D apresentam simetria hexagonal e são os mais fáceis de se produzir, sendo a MCM-41, FSM-16, SBA-3 e SBA-15 os mais importantes. Estes materiais por sua vez apresentam uma estrutura hexagonal compacta de poros cilíndricos, pertencente ao grupo espacial  $p6mm$ . Através de micrografias pode-se constatar duas características: estruturas hexagonais acompanhado de um sistema de canais e tubos paralelos quando visto de modo perpendicular à direção dos canais. As mesoestruturas 3D podem apresentar vários tipos de fases estruturais, destacando-se a hexagonal compacta (SBA-2, SBA-7 e SBA-12) (HUO *et al.*, 1996), cúbica

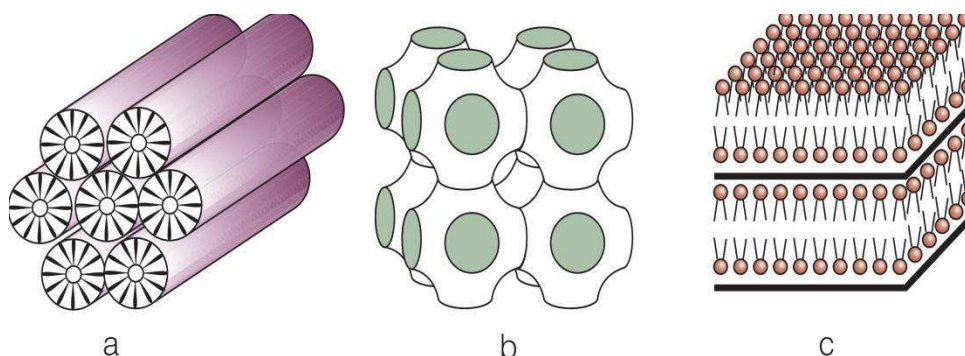


compacta (SBA-2, SBA-7) (ZHAO *et al.*, 1998), cúbica bicontínua (MCM-48, FDU-5, KIT-6) (LIU *et al.*, 2002), cúbica simples (SBA-1, SBA-6, AMS-10 e SBA-11) (SAKAMOTO *et al.*, 2002), cúbica de face centrada (FDU-12) (KLEINTZ *et al.*, 2003) e cúbica de corpo centrado (SBA-16) (HAN *et al.*, 2004). Dentre os mais variados materiais mesoporosos a MCM-41, MCM-48 e a SBA-15 são os materiais mais estudados e aplicados em testes catalíticos (SILVA, 2011).

### 2.3.1.1 A Família M41S

A necessidade do processamento de moléculas cada vez mais volumosas fez com que, de acordo com Beck *et al.*, (1992), no mesmo ano de sua publicação, em 1992, pesquisadores da Mobil Oil Corporation desenvolvessem uma nova classe de peneiras moleculares mesoporosas, a família M41S (*Mobil 41: Synthesis*). Estas são compostas por silicatos e alumino silicatos que podem apresentar diferentes arranjos de poros e por isso foram classificadas em três fases. A primeira fase é a MCM-41, formada por um arranjo hexagonal de tubos paralelos. A segunda é denominada MCM-48, formada por tubos organizados em um arranjo cúbico. A terceira fase é sólida lamelar, conhecida como MCM-50. Dentre os membros da família M41S, a MCM-41 (*Mobil Composition of Matter*) é a mais pesquisada (KRESGE *et al.*, 1992; BECK *et al.*, 1992). A Figura 2.2 apresenta a estrutura das três fases da família M41S.

**Figura 2.2-** Representação da família M41S nas fases (a) hexagonal (MCM-41); (b) cúbica (MCM-48) e (c) lamelar (MCM-50).



Fonte: Beck *et al.*, 1992; Kresge *et al.*, 1992.

Uma diferença importante entre as peneiras moleculares mesoporosas e as microporosas e zeólitas está na organização das paredes desses materiais. Nas estruturas da Figura 2.2 não é possível discernir as posições dos átomos T nem tampouco as arestas correspondentes às ligações T-OT. Isto se deve ao fato das paredes dos tubos e poros dos materiais mesoporosos não terem uma organização igual à dos microporosos, isto é, enquanto nos materiais microporosos era possível definir uma célula unitária e posições cristalográficas, nos materiais mesoporosos a única organização é a geometria tetraédrica dos átomos T. A partir da unidade  $TO_4$  não existe um arranjo definido de átomos. As paredes desses materiais são ditas amorfas. Entretanto, esse material não é completamente desorganizado, pois, existe uma organização hexagonal entre os tubos, que define a MCM-41, e uma organização cúbica entre os poros, que define a MCM-48, por exemplo.

### **2.3.1.2 A MCM-41 e seus mecanismos de síntese**

A MCM-41 é a peneira molecular mais importante da família M41S, pois esta apresenta um arranjo hexagonal de mesoporos unidimensionais com diâmetro que varia de 2 a 10nm, uma estabilidade térmica adequada, alto volume de poros ( $>0,5\text{mL g}^{-1}$ ) e elevada área superficial ( $> 700 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ), além de permitirem o acesso de moléculas grandes aos sítios ativos no interior dos poros. Essas características fazem com que a MCM-41 se torne um material cada vez mais promissor na área da catálise, sendo aplicadas como suporte de catalisadores heterogêneos (RANI, 2005).

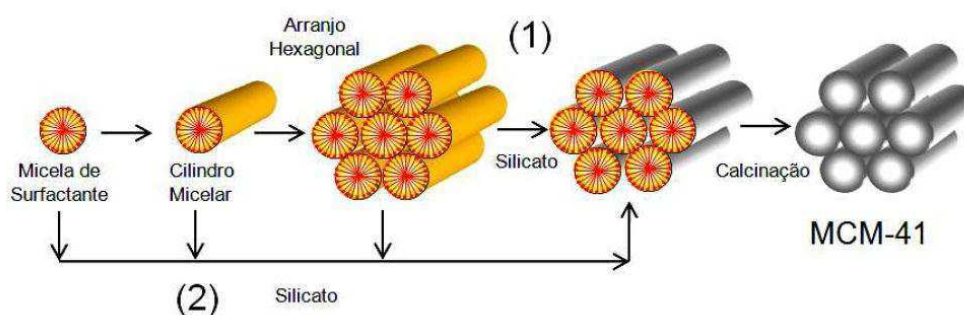
Existe uma grande variedade de rotas de síntese para a MCM-41. Estas são caracterizadas pela presença essencial de um agente direcionador, orientador da estrutura, que em geral são íons quaternários de amônio com cadeias de alquilas pequenas, e de uma fonte de silício. Utiliza-se um agente mineralizante (solução de hidróxido de sódio ou amônio) para dissolver a fonte de silício, formando os íons silicato. Através de micro emulsões micelares do direcionador, os ânions se difundem pelas superfícies micelares, devido à atração eletrostática, formando a superfície da MCM-41 (CHEN et. al., 1993).

O agente direcionador, após a síntese da MCM-41, precisa ser removido do sistema de poros da peneira molecular através da operação de calcinação realizada no forno mufla. As elevadas temperaturas fazem com que ocorra um rápido

craqueamento e eliminação do direcionador. Mas é preciso um estudo do tempo e temperatura ideais para a remoção desse direcionador através de análise termogravimétrica (TG/DTA), pois a sílica que compõe a MCM-41 pode ter sua estrutura ordenada destruída durante a calcinação, dependendo da temperatura e do tempo que esse material ficará exposto (SOUZA, 2005).

Em geral, os modelos de mecanismos de formação dos materiais mesoporosos nas diversas rotas de síntese se baseiam na presença de arranjos supramoleculares de surfactantes para guiar a formação da mesoestrutura inorgânica a partir de precursores inorgânicos solubilizados no meio. Estes modelos, embora ainda seja um tema de discussão devido às limitações encontradas, contribuem para o entendimento da morfologia macroscópica bem como da orientação dos poros (SOUZA, 2006). Dois mecanismos de formação foram propostos por Beck *et. al.*, (1992), e posteriormente acompanhados por (ZHAO *et. al.*, 1998) que seguiu rotas modificadas. O primeiro mecanismo de síntese proposto foi o LCT – Mecanismo do direcionamento por Cristal Líquido, mostrado na rota 1 da Figura 2.3. Na rota 1 as micelas de surfactante formadas se agrupam em tubos micelares servindo como suportes para a polimerização da interação eletrostática, gerando assim as paredes inorgânicas.

**Figura 2.3** – Possíveis rotas de síntese para as peneiras moleculares mesoporosas (1) Mecanismo LCT e (2) Mecanismo Cooperativo.



Fonte: Pereira (2010)

O segundo caminho proposto, apresentado na rota 2, denominado mecanismo cooperativo, sugere que a adição das espécies de silicato levaria a ordenação das micelas do surfactante presente em uma das fases de cristal líquido. Nesse caso, é desprezada a ideia de arranjo micelar, levando-se em consideração a

forte interação entre o par iônico inorgânico-orgânico, de maneira que a combinação entre as cargas na interface surfactante-silicato é quem direciona e define o tipo final da estrutura (SILVA, 2009). O segundo modelo é mais aceito pelos pesquisadores, principalmente porque não está restrito a concentrações específicas do surfactante, além do que soluções de silicato são sistemas complexos de espécies oligoméricas e ânions poliméricos cuja composição e concentração podem influenciar a fase de cristal líquido do direcionador (PEREIRA, 2010).

Silva (2009) propôs a síntese hidrotérmica da MCM-41, utilizando-se o quartzo como fonte de sílica, silicato de sódio como fonte de sódio e o CTMABr como o direcionador estrutural. A composição molar do gel de síntese foi: 1,0 CTMABr: 4,0SiO<sub>2</sub>: 1,0Na<sub>2</sub>O: 200H<sub>2</sub>O.

A metodologia de síntese da MCM-41 empregada por Silva (2011) utilizou o TEOS como fonte de silício, amônia em solução no controle de pH e o CTMABr como agente direcionador, obtendo-se a composição molar do gel: 1,0SiO<sub>2</sub>: 0,12CTMABr: 2,5NH<sub>4</sub>OH: 150H<sub>2</sub>O.

### **2.3.1.3 Aplicações catalíticas da MCM-41**

A MCM-41 apresenta diversas vantagens em relação às zeólitas no que diz respeito a sua utilização como catalisadores, por apresentarem moléculas relativamente grandes na sua constituição. A elevada área superficial e a presença de mesoporos de diâmetro bem definidos, conferem a MCM-41 uma ampla possibilidade de aplicações na catálise. A superfície destes materiais é constituída por sílica, que não apresenta carga elétrica. Desta forma, para sua utilização como catalisadores, é necessária a sua funcionalização (CORMA *et al.*, 1995).

A maioria das aplicações catalíticas para craqueamento e hidrocrackeamento de hidrocarbonetos sobre materiais nanoestruturados está relacionada foram patenteadas pela Móbil Oil. Os sítios ácidos em silicatos mesoporosos podem ser gerados tanto pela substituição isomórfica de cátions trivalentes (Al ou B por Si), quanto pela adição de um componente ácido, como as zeólitas HY, estabilizada (USY) e HZSM-5. Dessa forma, a MCM-41 ácida tem sido testada em diversos processos de refino de petróleo (BARBOSA, 2008). Os estudos de Chen *et. al.*, (1997) constataram que a Al-MCM-41 sendo utilizado no

craqueamento de gasóleo produz uma quantidade elevada de combustíveis líquidos e poucos gases de coque, em comparação com a sílica/alumina amorfa.

A forma ácida da Al-MCM-41 junto com  $A_2O_3$  pode ser utilizada no craqueamento da nafta (LE, *et al.*, 1993). A utilização da Al-MCM-41 no craqueamento do gasóleo, resulta em mais fluidos líquidos com menor formação de gases e coque se comparada com a sílica-alumina amorfa.

Alquilações de Friedel-Crafts podem ser realizadas na presença da MCM-41. Sua excelente seletividade foi demonstrada durante a alquilação de 2,3-di-terc-butil-fenol com álcool cinâmico (ARMENGOL *et al.*, 1995). A Al-MCM-41 também é eficiente na diacetalização do aldeído com trimetil-orto-formaldeído, que requer baixa força ácida (CLIMENT *et al.*, 1996).

Climent *et al.*, (1998) relatam o uso da  $SO_4^{2-}/Al-MCM-41$  como catalisador na preparação do jasminaldeído, um material de perfumaria tradicional.

Jin *et al.*, (2006) constataram que o ácido tungstenofosfórico apresenta uma alta dispersão na superfície da MCM-41, o que aumenta a acessibilidade dos reagentes aos sítios ácidos na reação de condensação do tolueno a formaldeído.

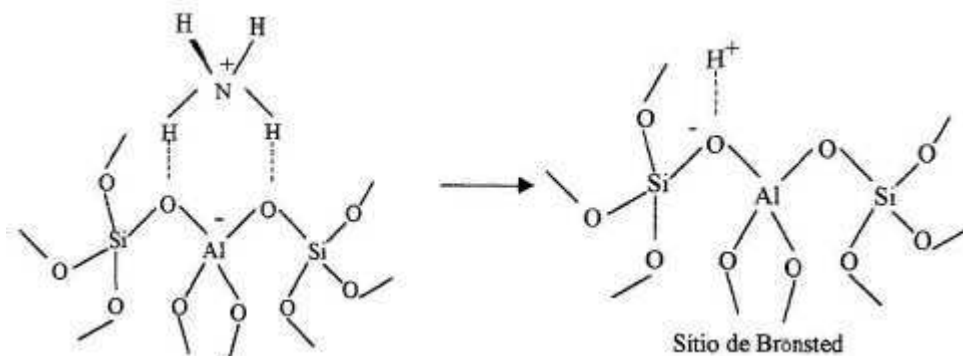
A dificuldade na utilização de catalisadores ácidos minerais fortes em processos de alquilação devido a sua alta periculosidade para contato e transporte, corrosão e difícil separação destes do produto final, encontra no uso de catalisadores sólidos como a MCM-41 a solução a esses problemas, pois são mais seletivos, seguros, menos agressivos ao meio ambiente, regeneráveis e de mais fácil separação no final do processo (SELVARAJ, *et al.*, 2003).

#### **2.3.1.4 Incorporação de Alumínio à MCM-41**

A sílica pura (MCM-41) apresenta a atividade catalítica e estabilidade térmica limitada. Então, torna-se necessária a geração de sítios ativos cataliticamente na estrutura deste material. A presença do grupo hidroxila associado a um metal tetracoordenado e trivalente ( $M^{3+}$ ), como, por exemplo, o alumínio, dentro da estrutura da MCM-41, faz surgir a Al-MCM-41 que favorece a acidez de Brönsted. O que ocorre é a incorporação do alumínio, que é trivalente, isomorficamente numa posição de silício, que gera uma densidade de carga em torno do metal, fazendo-se necessário a presença de um cátion de compensação extraestrutural. A acidez de Brönsted surge quando um próton é utilizado como

contração. O grupo hidroxila em ponte ligando o alumínio e o silício pode representar este sítio ácido (PEREIRA, 2010), que pode ser visualizado na Figura 2.4.

**Figura 2.4** - Representação do sítio de Brønsted na Al-MCM-41



Fonte: Schuth (1995)

### 2.3.1.5 Síntese da Al-MCM-41

As peneiras moleculares do tipo Al-MCM-41 são sintetizadas partindo-se, essencialmente, de um agente direcionador tensoativo estrutural que geralmente é uma amina ou um sal de amônio quaternário, e das fontes de silício e alumínio. O gel de síntese, de aparência leitosa, é obtido através da utilização desses componentes dissolvidos em água sob agitação constante em meio básico, com pH em torno de 11 que tem esse valor alcançado pela adição de hidróxidos de metais alcalinos ou de amônio dissolvidos. O tamanho dos poros e o formato dos cristais do Al-MCM-41 estão relacionados com o tipo de cadeia do agente direcionador usado, anexado ou não a moléculas expansivas auxiliares, já que estes são responsáveis pela orientação estrutural do material.

A síntese de Al-MCM-41 permite a utilização de variadas fontes de alumínio, e as principais são: sulfato de alumínio, isopropóxido de alumínio, cloreto de alumínio hexahidratado, aluminato de sódio e pseudoboehmita. A escolha da fonte de alumínio é muito importante, pois ela influenciará na localização e coordenação do alumínio na estrutura dos alumino silicatos mesoestruturados (GONZALEZ *et. al.*, 2009; SAHA *et. al.*, 2008; AJAIKUMAR e PANDURANGAN, 2008; SELVARAJ *et. al.*, 2005; KANG *et. al.*, 2005).

Durante o processo de calcinação da Al-MCM-41, devido às altas temperaturas, o alumínio estrutural é hidrolisado pelo vapor de água gerado

proveniente da combustão do surfactante (agente direcionador). Então, a necessária eliminação do surfactante vem acompanhada da diminuição do alumínio tetraédrico, que é uma das limitações da síntese desse material (SOUZA, 2001(a)). Outra limitação ocorre quando a quantidade de alumínio na síntese é aumentada, provocando diminuição na resolução do difratograma de raios-X, que é uma das caracterizações para os materiais mesoporosos, indicando uma menor região de ordenamento estrutural em relação à encontrada na MCM-41 (MELO, 2000).

DEEPA E SANKARANARAYANAN (2012) sintetizaram a Al-MCM-41 utilizando o método sol-gel rápido à razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$ , com a composição molar do gel de síntese: 1TEOS: 0.3CTAB: 11 $\text{NH}_3$ : 144 $\text{H}_2\text{O}$ : 27.06EtOH: 0.067. O tetraetilortosilicato (TEOS) e o sulfato de alumínio foram utilizados como fonte de sílica e alumínio, respectivamente. Como direcionador de estrutura foi utilizado o brometo de cetiltrimetilamônio (CTMABr).

AJAIKUMAR e PANDURANGAN (2008) sintetizaram a Al-MCM-41 nas razões  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 36, 57, 81 e 108, utilizando o método hidrotérmico com a seguinte composição molar de gel:  $\text{SiO}_2$ :  $x\text{Al}_2\text{O}_3$ : 0.2CTAB: 0.89 $\text{H}_2\text{SO}_4$ : 120 $\text{H}_2\text{O}$ , com x variável em função da razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . O metasilicato de sódio e o sulfato de alumínio foram usados como fontes de silício e alumínio, respectivamente. O direcionador estrutural utilizado o brometo de cetiltrimetilamônio (CTMABr) (SOUZA, 2010).

### **2.3.1.6 Fatores que influenciam na síntese dos materiais mesoporosos**

Os materiais mesoporos do tipo M41S muitas vezes são obtidos sob uma variedade de condições. Portanto, alguns fatores podem influenciar no processo de síntese, como o tempo de reação, a temperatura de cristalização, pH, composição do gel de síntese, a fonte de sílica utilizada, adição de cosolventes, o tipo de surfactante escolhido, bem como a razão surfactante/  $\text{SiO}_2$ .

Para a síntese da MCM-41, várias fontes inorgânicas são utilizadas. No que diz respeito à fonte de silício, é mais frequente a utilização do TEOS (tetraetilortosilicato), bem como o TMA-silicato (tetrametilamônio silicato) e a denominada sílica amorfa (Waterglas, Aerosil, Ludox) (SILVA, 2009).

Conforme estudos realizados por Sayari (1996), dependendo das diferentes condições de síntese (fonte de sílica; pH; comprimento da cadeia do surfactante;

entre outras), a cristalização do material pode ocorrer à temperatura ambiente. Mas, normalmente a cristalização acontece entre 80 e 120°C. A condensação dos grupos silanóis é proporcional à temperatura empregada. Então, à temperaturas baixas, a agregação das moléculas é dirigida através de interações iônicas. À altas temperaturas (> 50°C), a cinética da condensação dos grupos inorgânicos domina e ambos, a temperatura e a cinética, favorecem para sua diminuição, que inicia-se com o agrupamento dos silicatos.

Em relação às condições do pH, estas podem variar de diversas formas, desde extremamente ácidos, para neutros ou muito básicos. Desta forma, a alcalinidade da mistura reacional é determinante no tipo de espécies de silicatos presentes na solução. O ajuste do pH torna possível à formação de uma determinada mesofase, variando-se a densidade de cargas e a geometria das espécies de silicatos que interagem com grupos hidrofílicos do surfactante. Modificações no tratamento hidrotérmico e o ajuste do pH utilizando ácido acético (pH=11), levam à produção da MCM-41 com uma melhor cristalização e elevado rendimento devido um deslocamento no equilíbrio (RYOO *et. al.*, 1998).

Dependendo de sua natureza, os co-solventes podem provocar diferentes efeitos se forem utilizados. Dentre estes, o mais conhecido é o TMB (trimetilbenzeno), que se dissolve no interior da parte hidrofóbica da micela, agindo como um promotor de aumento, para obtenção de materiais de células unitárias mais largas (BIZ e OCCELLI, 1998).

**Tabela 2.1-** Classificação quanto à razão surfactante/SiO<sub>2</sub>

| Surfactante/SiO <sub>2</sub> | Estrutura   |
|------------------------------|---|
| <1,0                         | Fase Hexagonal (MCM-41)                                   |
| 1,0-1,5                      | Fase Cúbica (MCM-48)                                      |
| 1,2-2,0                      | Materias termicamente instáveis                           |
| 2,0                          | Octâmetro Cúbico [(CTMA)SiO <sub>2,5</sub> ] <sub>8</sub> |

**Fonte:** Biz e Occelli (1998)

Durante o mecanismo *LCT*, um dos aspectos mais relevantes na obtenção dos materiais mesoporosos é a capacidade de ajuste no tamanho do poro entre 2 e 10nm. Isto pode ser alcançado utilizando-se surfactantes com diferentes comprimentos de cadeia. A estrutura dos materiais mesoporosos preparados pelo



método sol-gel também pode ser alterada a partir da variação da razão surfactante-SiO<sub>2</sub>. Se a razão molar for aumentada, os produtos obtidos podem ser agrupados dentro de quatro categorias (BIZ e OCCELLI, 1998; VARTULI *et. al.*, 1994), conforme é descrito na Tabela 2.1.

Diversos tipos de surfactantes podem ser empregados na síntese de materiais mesoporosos, sendo estes apresentados na Tabela 2.2. Os hidróxidos ou haletos de alquiltrimetilamônio são as fontes mais utilizadas. Dependendo das condições de síntese, estruturas hexagonais, cúbicas ou lamelares são formadas (SAYARI, 1996).

**Tabela 2.2-** Surfactantes utilizados na síntese de materiais mesoestruturados.

| <b>Tipos de Surfactantes</b>                             | <b>Número de Carbonos</b> |
|--|---------------------------|
| <b>Catiônicos</b>  |                           |
| $C_nH_{2n+1}(CH_3)_3N^+X^-$                              | n=8-22                    |
| $C_nH_{2n+1}(C_2H_5)_3N^+X^-$ / $X^- = Cl^-, Br^-, OH^-$ | n=12,14,16,18             |
| $(C_nH_{2n+1})_2(CH_3)_2N^+X^-$                          | n=10-18                   |
| $C_{16}H_{33}N(CH_3)_2C_nH_{2n+1}$                       | n=1-12                    |
| <b>Gêmeos</b>  |                           |
| $[C_nH_{2n+1}(CH_3)_2N^+-C_sH_{2s}$                      | n=16,s=2-12               |
| $-N^+(CH_3)_2C_mH_{2m+1}]Br_2$                           | m=1-16                    |
| <b>Aniônicos</b>   |                           |
| $C_{14}H_{29}COOH$ ; $C_{17}H_{35}COOH$                  |                           |
| $C_{12}H_{25}OPO_3H_2$ ; $C_{14}H_{29}OPO_3K$            |                           |
| $C_nH_{2n+1}OSO_3Na$                                     | n=12,14,16,18             |
| $C_{16}H_{33}OSO_3H$ ; $C_{12}H_{25}C_6SO_3Na$           |                           |
| <b>Neutros</b>   |                           |
| $C_nH_{2n+1}NH_2$  | n=10-16                   |
| $C_nH_{2n+1}N(CH_3)_2$                                   | n=10-16                   |
| $C_{11-15}(EO)_n$ ; C=alquil                             | n=9,12,15,20,30           |
| $C_nPh(EO)_m$ ; Ph=fenil                                 | n=8ou12 m=8,10,18         |
| $(PEO)_{13}(PPO)_{30}(PEO)_{13}$                         |                           |

Fonte: Sayari (1996)

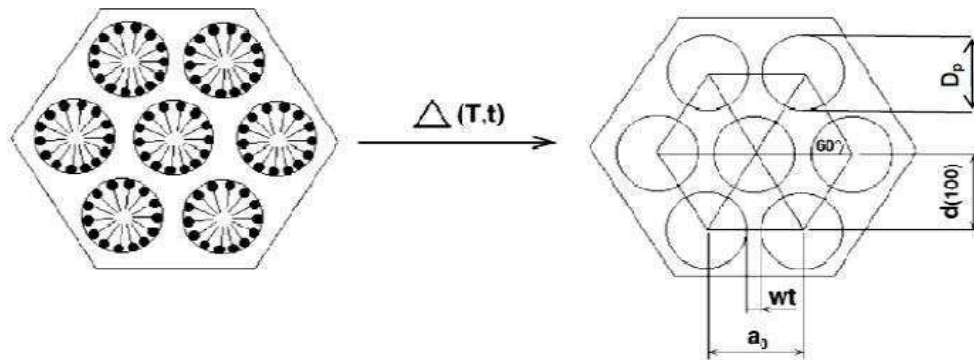
## 2.4 Caracterizações dos materiais mesoporosos

A estrutura hexagonal mesoporosa pode ser caracterizada através de diversas técnicas. Dentre as principais estão: a difratometria de raios-X (DRX), energia dispersiva de raios-X (EDX), espectroscopia na Região do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise térmica diferencial e termogravimétrica (DTA/TG) e adsorção de nitrogênio (BET).

### 2.4.1 Difratometria de Raios-X

A estrutura dos materiais mesoporosos, representada na Figura 2.5, é constituída por um arranjo hexagonal de cilindros. Então pode ser caracterizada por valores de espaçamento interplanar ( $d_{100}$ ), parâmetro de célula unitária hexagonal ( $a_0$ ) e espessura da parede de poros do silicato ( $W_t$ ) (PEREIRA, 2010).

**Figura 2.5** - Esquema de representação do arranjo mesoporoso na estrutura hexagonal da MCM-41 antes e depois do processo de calcinação.



Fonte: Pereira (2010)

O espaçamento interplanar ( $d_{100}$ ) pode ser determinado conforme a Equação 2.1, que foi apresentada por Perchasky e Zavalij (2005).

$$d_{100} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (\text{Equação 2.1})$$

O parâmetro de cela unitária para a rede hexagonal da MCM-41 ( $a_0$ ) foi obtido através da Equação 2.2.

$$\frac{1}{d^2(h,k,l)} = \frac{4(h^2 + kh + k^2)}{3a_0^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{Equação 2.2})$$

O termo  $d_{(h,k,l)}$  representa a distância interplanar relativa ao plano de reflexão do difratograma de raios-x.

Para o plano (100), tem-se a simplificação da Equação 2.2:

$$\frac{1}{d(100)^2} = \frac{4}{3a_0^2} \quad (\text{Equação 2.3})$$

Então,

$$a_0 = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}} \quad (\text{Equação 2.4})$$

A seguir, a Equação 2.5 apresenta a determinação da distância interplanar para o plano (100):

$$\lambda CuK\alpha = 2d_{(100)} \text{sen} \theta \quad (\text{Equação 2.5})$$

Onde:

$\lambda CuK\alpha$  = comprimento de onda para o  $CuK\alpha = 1,5418$  (CULLITY, 1956).

$\theta$  = ângulo de Bragg para o pico de maior intensidade no plano (100).

A estimativa da espessura da parede dos cilindros pode ser feita a partir do parâmetro de rede hexagonal  $a_0$  e do diâmetro de poro  $D_p$  obtido por adsorção de nitrogênio. Então, a espessura é expressa pela Equação 2.6 a seguir.

$$w_t = a_0 - D_p \quad (\text{Equação 2.6})$$

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

Conhecida como a técnica de emissão atômica de caráter não destrutivo, fundamentada no efeito fotoelétrico. Desta forma, um átomo de determinada substância é submetido a um processo de irradiação por fonte de raios-x e então algum elétron proveniente de camadas eletrônicas mais internas pode ser ejetado deste átomo. Para que ocorra o processo de estabilização, elétrons de camadas eletrônicas mais externas caem rapidamente para as vacâncias geradas, liberando a diferença de energia que existe entre os dois níveis de energia envolvidos (CASTRO, 2009). De forma simplificada, cada elemento de determinado material possui um nível de energia característico, a radiação de raios-x emitida para cada transição de elétrons é caracterizada, e então os componentes de determinada

amostra podem ser identificados pela análise de EDX. A intensidade da radiação emitida é diretamente proporcional à concentração da espécie.

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

De acordo com Castro (2009), esta técnica é baseada fundamentalmente na medição da absorção em frequências de infravermelho de uma amostra posicionada na direção do feixe de radiação infravermelha. As análises permitem a caracterização de uma larga faixa de compostos orgânicos e inorgânicos.

Os espectros de infravermelho são gráficos que relacionam o número de onda ou comprimento de onda (eixo das abscissas) e a absorbância ou transmitância (eixo das ordenadas).

No caso de peneiras moleculares, que são sólidos de granulometria fina, determina-se o espectro na região do infravermelho utilizando a técnica da pastilha de KBr, com base na mistura de 1mg de substância com 100-200mg de KBr. A mistura é prensada à alta pressão para a obtenção de uma pastilha transparente (SKOOG *et. al.*, 1998). Portanto, para os materiais da família M41S, a técnica permite o monitoramento da formação dos mesmos, permitindo a investigação da relação entre a estrutura e o espectro de infravermelho dos alumino silicatos, que podem solucionar diversos problemas estruturais.

### **2.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A finalidade do microscópio eletrônico de varredura é apresentar as informações morfológicas e topográficas da superfície de variados tipos de materiais sólidos. As análises são feitas através da varredura do sólido por um feixe de elétrons focalizado e as interações desse feixe com o sólido geram uma variedade de sinais que são coletados em uma tela de raios catódicos. As análises podem ser feitas em variadas ampliações (CASTRO, 2009).

#### **2.4.5 Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica (DTA/TG)**

A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica de caracterização que mede a variação de massa (perda ou ganho) de uma substância ou material em função da temperatura e/ou tempo. As curvas TG são de natureza empírica, então estas dependem principalmente da amostra a ser analisada e do tipo de equipamento utilizado.

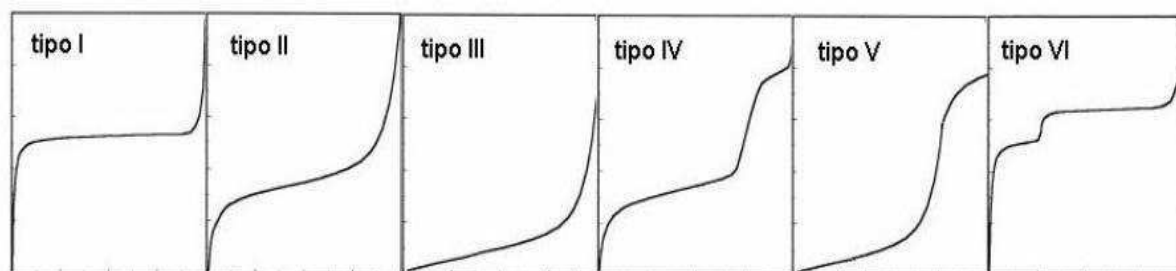
Na análise térmica diferencial (DTA), são registradas curvas da derivada da massa em função da temperatura  $T$  ou do tempo  $t$ . Então, obtém-se uma série de picos, no lugar da curva degrau, onde a área abaixo dos picos é proporcional ao total de massa perdida pela amostra. A curva DTA permite a determinação rápida da temperatura em que a velocidade de perda de massa apresenta um máximo. Os picos agudos permitem distinguir claramente uma sucessão de reações que muitas vezes não podem ser claramente distinguidas nas curvas TG. (MOTHE *et. al.*, 2002; ARAÚJO *et. al.*, 2001).

#### **2.4.6 Adsorção de Nitrogênio**

De acordo com Castro (2009), a adsorção, de maneira simplificada, é definida como sendo um fenômeno no qual moléculas de um fluido se concentram espontaneamente sobre uma superfície sólida. Isso ocorre através de forças não balanceadas que atuam na superfície do sólido atraindo as moléculas de um fluido que esteja em contato com o mesmo por um tempo finito.

A adsorção permite que as propriedades superficiais de diversos materiais sejam medidas, dentre elas, estão a área superficial, o diâmetro e a distribuição de poros. De acordo com a IUPAC, a maioria dos sólidos obedece a um dos seis tipos de isotermas de adsorção. Quatro tipos de isotermas (I, II, III e IV) são mais utilizadas nas caracterizações dos catalisadores em geral (EVERET *et. al.*, 1988). Para cada material específico existe um determinado tipo de isoterma, conforme são apresentadas na Figura 2.6.

**Figura 2.6**– Tipos de isotermas de adsorção de acordo com a IUPAC.



Fonte: Castro (2009)

Onde:

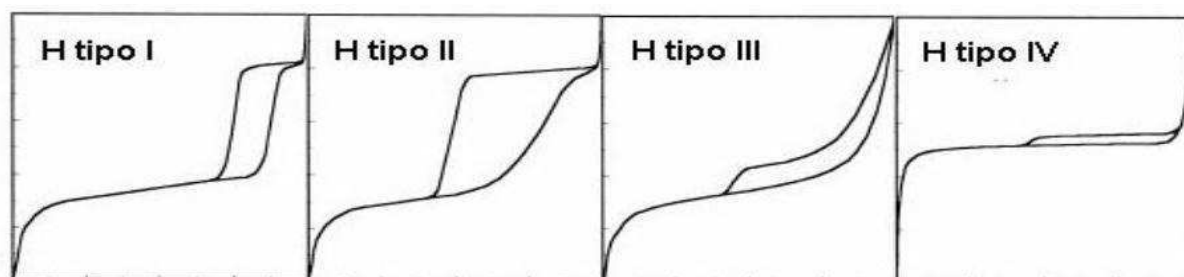
- ✓ **Tipo I:** é a representação típica de uma isoterma de materiais microporosos, onde a adsorção ocorre a baixas pressões devido a forte interação entre as paredes porosas do sólido e o fluido adsorbato.
- ✓ **Tipo II:** isoterma característica de materiais porosos ou com poros de grandes tamanhos. Quando a adsorção ocorre a baixas pressões relativas, há a formação de uma monocamada de moléculas adsorvidas. Se a adsorção acontece a pressões relativas maiores, o sólido fica coberto por diversas camadas até que na saturação esse número de moléculas se torna infinito.
- ✓ **Tipo III:** caracterizadas por calores de adsorção inferiores ao calor de liquefação do adsorbato. Assim, conforme a adsorção procede, a adsorção adicional é facilitada porque a interação do adsorbato com a camada adsorvida é maior do que a adsorção com a superfície do adsorvente.
- ✓ **Tipo IV:** vão ocorrer em materiais mesoporosos, ocorrendo inicialmente a cobertura de uma monocamada. O segundo grau de adsorção indica a adsorção que ocorre na faixa dos mesoporos. O “loop” de histerese, quando a isoterma não segue o mesmo caminho para a adsorção e dessorção, é uma característica desse tipo de isoterma.

- ✓ **Tipo V:** ocorre quando a interação entre o adsorvente e o adsorbato é baixa, como também ocorre no Tipo III. Mas, o tipo V está associado a estruturas porosas que produzem o mesmo degrau referente ao Tipo IV.
- ✓ **Tipo VI:** materiais ultra microporosos estão dentro deste grupo, onde a pressão em que a adsorção é efetivada depende fundamentalmente da interação entre a superfície porosa e o adsorbato.

De acordo com a IUPAC, as histereses que são observadas em isotermas do tipo IV por adsorção de nitrogênio com pressão relativa ( $P/P_0$ ) variando de 0 a 1 se dividem em quatro tipos, conforme é apresentado na Figura 2.7.

As histereses do tipo I e II são características de materiais que apresentam sistema de poros cilíndricos, ou feitos a partir de agregados ou aglomerados de partículas esferoidais. Os poros podem ter tamanho uniforme (H tipo I) ou não uniforme (H tipo II). Histereses do tipo III e IV são usualmente encontradas em sólidos formados a partir de partículas agregadas, que formam poros de geometrias variadas, nas quais a uniformidade é característica da histerese do tipo III e a não uniformidade é característica da histerese do tipo IV (CASTRO, 2009).

**Figura 2.7**– Histereses de adsorção de nitrogênio de acordo com a IUPAC.



Fonte: Castro (2009)

A determinação da área superficial total de sólidos porosos tem um dos principais métodos proposto por Brunauer, Emmet e Teller (método BET) (BRUNAUER, 1945; BRUNAUER et. al., 1938). Esse método permite a determinação da massa de gás necessária para recobrir uma monocamada ( $W_m$ ) a temperatura de 77K. Outros gases, de maneira alternativa, podem ser adsorvidos, como o kriptônio, argônio e hélio, em substituição ao nitrogênio (CASTRO, 2009).

## CAPÍTULO III

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Os procedimentos experimentais descritos neste trabalho foram realizados no Laboratório de Catálise, Adsorção e Biocombustíveis (LabCAB), da Unidade Acadêmica de Engenharia Química (UAEQ).

As caracterizações do material sintetizado foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais e Laboratório de Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais (CERTBio), da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais (UAEMa). Os resultados de área superficial, diâmetro de poro e volume poroso foram fornecidos pelo Laboratório de Processos Catalíticos (LPC) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE).

#### 3.1 Reagentes

Para a síntese hidrotérmica da peneira molecular mesoporosa Al-MCM-41, com razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 32$ , foram utilizados os seguintes reagentes:

- Hidróxido de Sódio, NaOH (ISOFAR);
- Sulfato de Alumínio,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , teor de  $\text{H}_2\text{O}$  [14-18] (VETEC);
- Brometo de Cetiltrimetilamônio (CTMABr),  $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$  (ISOFAR);
- Tetraetilortosilicato (TEOS),  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , 98% (ALDRICH);
- Água Deionizada.

#### 3.2 Síntese Hidrotérmica da Al-MCM-41

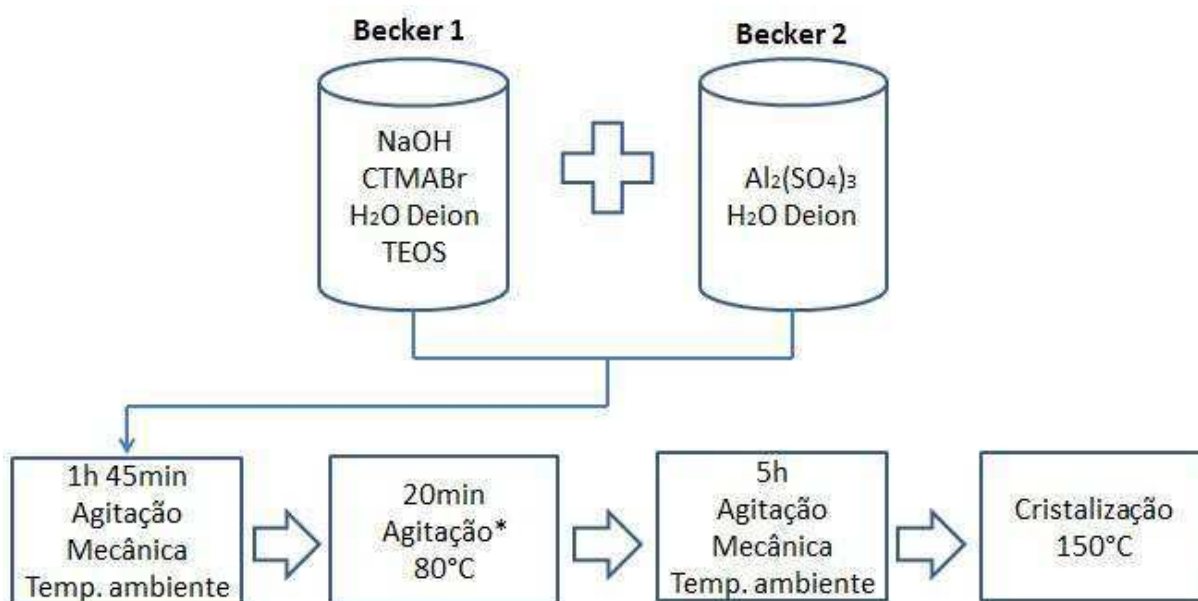
A síntese hidrotérmica da Al-MCM-41 foi realizada de acordo com o procedimento experimental descrito por Poladi *et. al.*, (2002), com razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 32$ . As quantidades dos reagentes foram aumentadas em três vezes para uma melhor viabilidade no processo de agitação. Inicialmente, em um Becker de politetrafluoretileno (Teflon<sup>®</sup>), foi efetuada a dissolução de 1,2g de NaOH e 1,8g de CTMABr em 96ml de água deionizada, seguida da adição de 11,55g de TEOS. Em



outro becker do mesmo material, foi dissolvido 1,11g de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  em 30ml de água deionizada, e essa solução foi adicionada à primeira. A mistura de soluções foi então submetida a uma agitação mecânica à temperatura ambiente (aproximadamente 24 °C) na velocidade de 480 rpm, em agitador mecânico IKA LABORTECHNIK, durante 1h 45min. O gel de síntese, de aparência leitosa e com uma leve espuma na superfície, foi submetido a um diferente processo de agitação, realizado inicialmente no agitador-aquecedor magnético FANEM à aproximadamente 80°C durante 20min e posteriormente a agitação foi efetuada com o auxílio de um bastão de vidro. Desta forma foi possível um melhor controle na temperatura de agitação. Após esse tempo, o gel de síntese foi submetido novamente à agitação mecânica de 480 rpm por período aproximado de 5 horas, e então submetido à cristalização em estufa FANEM, em autoclaves de aço inox, compostas por recipientes de Teflon, a temperatura de 150°C por um período de 12 horas. A composição molar do gel de síntese foi: 1,0SiO<sub>2</sub>: 0,031Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 0,27Na<sub>2</sub>O: 0,089CTAMABr: 130H<sub>2</sub>O.

Após o período de cristalização, a Al-MCM-41 foi recuperada por filtração a vácuo utilizando-se aproximadamente 2L de água deionizada para a lavagem. O produto filtrado foi submetido à secagem em estufa à 70°C por no mínimo 24 horas. O material seco apresentou-se como um pó fino e de coloração branca. A Figura 3.1 descreve o fluxograma das etapas de síntese da Al-MCM-41.

**Figura 3.1-** Fluxograma das etapas de Síntese da Al-MCM-41



\*- Agitação magnética (1ª amostra) e com bastão de vidro (outras).

Foram realizadas dez repetições do experimento. Em cada síntese, foi obtido 4g de material, o qual foi submetido, após cada síntese, à análise por difração de raios-X para identificação da fase desejada. Durante a realização da síntese 1, observou-se descontinuidade da agitação magnética vindo a gerar variação de 10°C em relação à temperatura de síntese padrão, que foi de 80°C. Assim, optou-se em efetuar a agitação com bastão de vidro nas sínteses posteriores.

### 3.3 Tratamento pós-síntese (calcinação)

Para a etapa de calcinação, o produto seco de cada amostra foi peneirado em peneira PAVITEST de 140 Mesh (0,105mm de abertura) para evitar possíveis aglomerações de partículas no pó branco. Apenas cinco delas foram submetidas ao processo de calcinação. Desta forma, este material foi colocado em cadinhos de porcelana que depois foram dispostos na Mufla QUIMIS. A calcinação do material foi realizada à temperatura de 550°C, aumentando-se a temperatura da mufla em 100°C a cada 20min até a estabilização, e com fluxo de 100 mL.min<sup>-1</sup> de ar sintético. O período de calcinação foi de 12 horas. O fluxograma do processo de calcinação da Al-MCM-41 está resumido na Figura 3.2.

**Figura 3.2-** Fluxograma da etapa de Calcinação da Al-MCM-41



### **3.4 Caracterização da peneira molecular Al-MCM-41**

A Al-MCM-41 sintetizada na razão de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=32$ , foi caracterizada por difratometria de raios-X (DRX), fluorescência de raios-X por energia dispersiva (EDX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise termogravimétrica (TG/DTA), no LCM da UAEMa, bem como por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), realizada no CERTbio e pela análise de área superficial, diâmetro de poros e volume poroso através do método de BET, fornecida pelo LPC da UFPE.

#### **3.4.1 Difratometria de Raios-X**

Esta técnica de caracterização foi utilizada com a finalidade de confirmação da estrutura do material sintetizado. O difratômetro utilizado foi o Shimadzu, modelo XRD 6000, com fonte de radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ), obtida por 40kV em corrente de filamento de 30 mA. As medidas foram realizadas com o passo de  $0,02^\circ$  e em tempo de 0,6s. O método empregado, bastante conhecido, nas análises foi o método do pó (SETTLE, 1997). A coleta de dados foi realizada no intervalo de variação angular  $2\theta = 2^\circ$  à  $30^\circ$ .

#### **3.4.2 Energia Dispersiva de Raios-x (EDX)**

Foram realizadas análises de EDX da Al-MCM-41 sintetizada em espectrômetro Shimadzu modelo 720.

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

Os espectros de FTIR para as amostras de síntese hidrotérmica de Al-MCM-41 foram obtidos em número de ondas na faixa de  $4000\text{-}600 \text{ cm}^{-1}$ , com resolução de  $2\text{cm}^{-1}$ . O método de análise foi o do pó, através do espectrômetro Nicolet modelo Avatar-369.

#### **3.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

As análises de MEV foram realizadas nas amostras de Al-MCM-41 não calcinada e calcinada, respectivamente. Estas receberam um pré-tratamento que consistiu em um “banho” de uma fina camada de ouro, para a melhor condução de elétrons nas mesmas, corroborando para boas resoluções de imagens. As micrografias foram obtidas com ampliações de 2000 e 5000x.

#### **3.4.5 Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica (DTA/TG)**

Na análise térmica, foi utilizada a balança termogravimétrica modelo Shimadzu TG/DTA 60H em atmosfera dinâmica de nitrogênio com fluxo de 40-50 mL.min<sup>-1</sup>. A faixa de temperatura foi de 30-500°C, com taxa de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup> para as amostras de Al-MCM-41 não calcinada e calcinada. A massa da amostra analisada foi em torno de 2mg. Esta foi colocada em cadinho de alumínio.

#### **3.4.6 Análise de BET**

Os parâmetros texturais (área superficial específica, volume poroso e diâmetro de poro), bem como a isoterma de adsorção e dessorção da Al-MCM-41 calcinada foram determinados através da adsorção de nitrogênio a 77,4K, utilizando-se o equipamento Quantachrome NOVWin2. Desta forma, cerca de 98mg da amostra recebeu tratamento térmico a 300 °C sob vácuo durante 3 h para que a água absorvida fisicamente fosse removida, utilizando nitrogênio como adsorbato. A isoterma de adsorção de N<sub>2</sub> para a amostra foi obtida na faixa de pressão relativa P/P<sub>0</sub> de aproximadamente 0,05 até 0,98.

## CAPÍTULO IV

### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

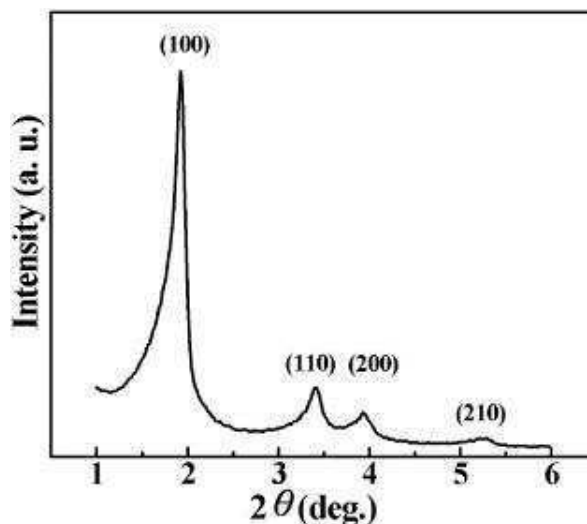
Neste capítulo são apresentados os resultados das análises de caracterização da peneira molecular mesoporosa Al-MCM-41.

#### 4.1 Difratometria de Raios-X (DRX)

Através das análises de difração de raios-X, foi possível observar as propriedades estruturais da Al-MCM-41.

O padrão de difração de raios-X do MCM-41 (Figura 4.1) apresenta quatro picos bem definidos que podem ser atribuídas as reflexões dos planos [100], [110], [200] e [210]. Tais características são relacionadas com uma estrutura hexagonal bem definida (SHEN *et. al.*, 2003).

**Figura 4.1** – Difratograma padrão do MCM-41

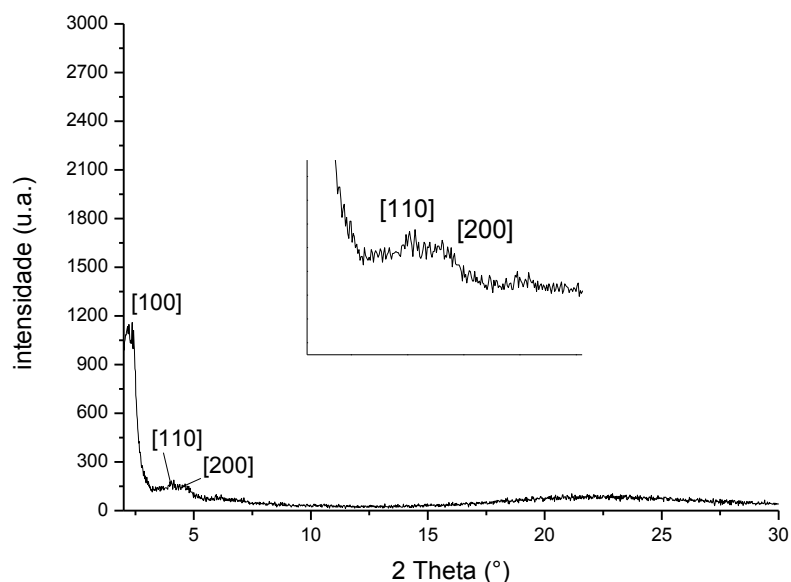


Fonte: SHEN *et. al.*, 2003

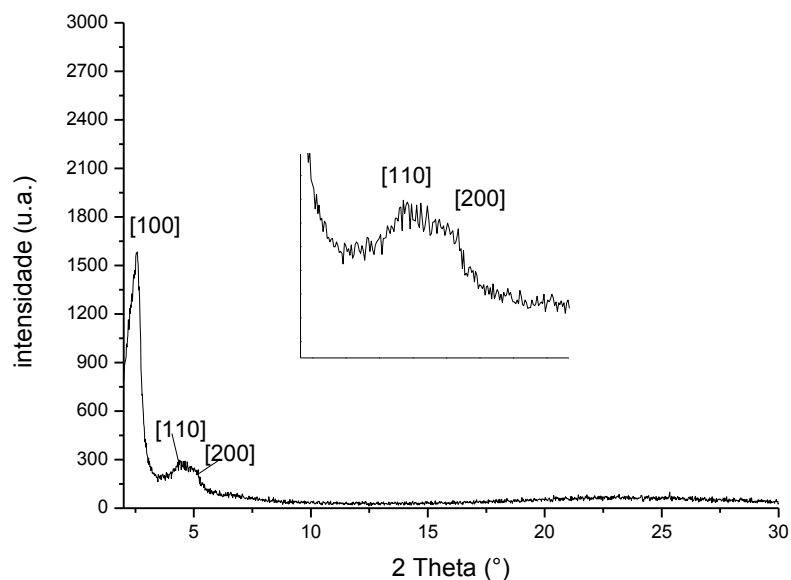
Das dez sínteses realizadas, foram descritos os resultados dos difratogramas de raios-X das amostras 1, 2, 3, 4 e 5, não calcinadas e calcinadas, respectivamente. Na síntese da amostra 1 utilizou-se o método de agitação magnética durante o aquecimento do gel e síntese. A partir da amostra 2, foi utilizado o bastão de vidro, obtendo-se um melhor controle da temperatura.

Nas Figuras 4.2 e 4.3 são descritos os difratogramas de raios-X da amostra 1, não calcinada (A1) e calcinada (AC1), a qual utilizou-se agitação magnética.

**Figura 4.2** - Difratograma de raios-X da Al-MCM-41 não calcinada (A1)



**Figura 4.3** - Difratograma de raios-X da Al-MCM-41 calcinada (A1C)

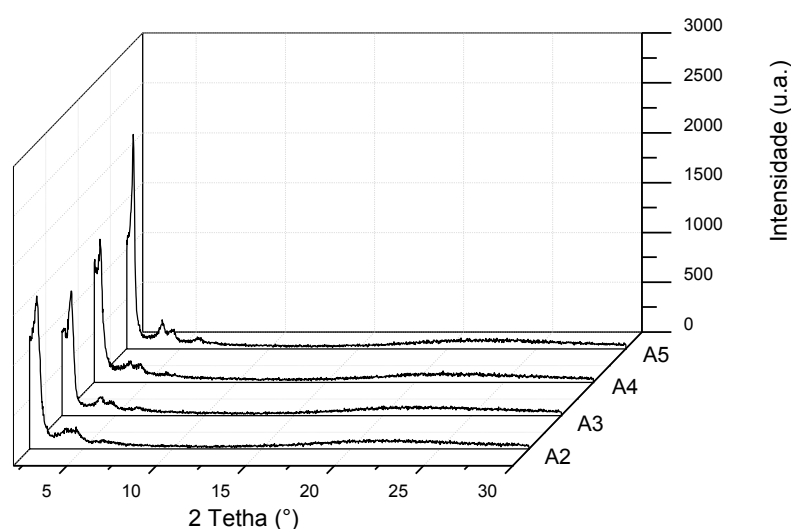


A amostra 1 apresentou um pico de maior intensidade para 2θ em torno de 2°, tanto para a amostra não calcinada, quanto para a calcinada, referentes à reflexão do plano [100]. A identificação do plano [100] e dos planos de menores intensidades [110] e [200], confirmam a obtenção da mesofase hexagonal P6mm do

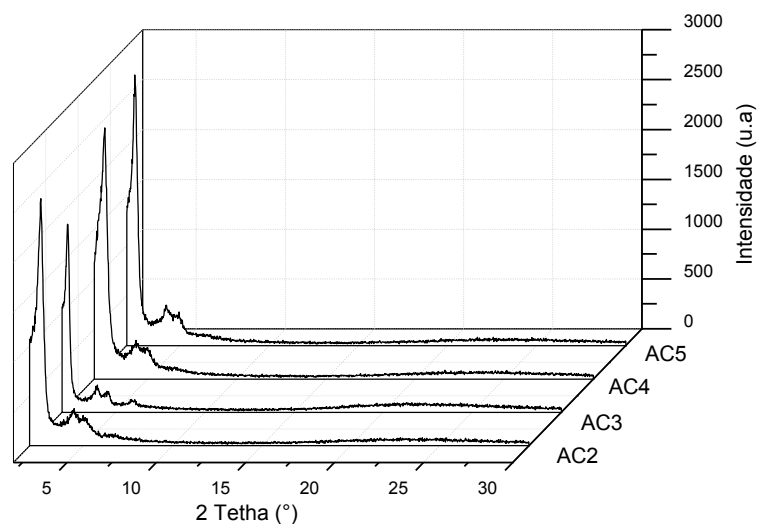
material, conforme identificado também por Kresge (1992) e Beck *et. al.*, (1992). O plano [210] não foi observado nos difratogramas das amostras não calcinada e calcinada, respectivamente, embora seja identificado na amostra padrão (Figura 4.1), que pode ser atribuído à retirada significativa de moléculas de água das micelas da Al-MCM-41 durante a etapa de cristalização. Embora tenha sido detectado o plano [100], foi observado que o mesmo não está bem definido na amostra não calcinada, fato este que nos levou a avaliar a influência da temperatura na síntese do material.

Nas Figuras 4.4 e 4.5 estão apresentados os difratogramas de raios-X das amostras 2, 3, 4 e 5 (A2, A3, A4 e A5) não calcinadas e calcinadas (AC2, AC3, AC4 e AC5), respectivamente, para efeito de comparação com os difratogramas da amostra 1.

**Figura 4.4** - Difratogramas de raios-X da Al-MCM-41 não calcinada (A2, A3, A4, A5)



**Figura 4.5** - Difratogramas de raios-X da Al-MCM-41 calcinada (AC2, AC3, AC4, AC5)



Analogamente à amostra A1 não calcinada (Figura 4.2), os difratogramas das amostras A2, A3, A4 e A5 não calcinadas (Figura 4.4) apresentaram o pico referente ao plano [100] característico da mesofase hexagonal, mas os valores de suas intensidades foram maiores e os picos são mais definidos. As amostras A2, A3 e A5 destacaram-se por apresentarem, além do plano [100], os planos secundários [110], [200] e [210], conforme foi visto na amostra padrão (Figura 4.1), indicando que a incorporação do alumínio à estrutura na etapa de cristalização do mesmo não afetou a organização hexagonal. Desta forma, fica evidente a importância da agitação durante a fase de homogeneização do gel de síntese na obtenção da fase de Al-MCM-41.

Nos difratogramas das amostras AC2, AC3, AC4 e AC5 calcinadas (Figura 4.5), observou-se um aumento na intensidade dos picos referentes ao plano [100], assim como ocorreu na amostra AC1, mas percebeu-se um aumento na intensidade do pico [100] para estas amostras. De acordo com Silva (2011), a contração observada após a calcinação do suporte está relacionada com a reorganização dos íons Si-O<sup>-</sup> e a condensação do grupo silanol ( $\equiv$ Si-OH) devido à remoção do agente direcionador brometo de cetiltrimetilamônio (CTMABr). Com a remoção do CTMABr, o qual desempenha função mantenedora da estrutura, ocorre um desequilíbrio na tensão superficial da parede interna do poro, a qual tende a levar o sistema a se contrair fisicamente. Com a remoção do direcionador os grupos Si-O<sup>-</sup> se reorganizam formando novas ligações entre siloxanas, como também, os grupos Si-



OH se condensam de modo a restabelecer o equilíbrio. Assim, há um aumento no ordenamento do sistema poroso, aumentando a intensidade dos picos, e uma contração do parâmetro de rede hexagonal, deslocando o ângulo dos picos para valores maiores (SOUSA, 2009; YU *et al.*, 2000). Desta forma, se tomamos como referência para análise uma célula unitária da Al-MCM-41, é mais evidente a percepção de que a presença da água e do direcionador na etapa de cristalização desta célula fazem com que os cilindros que a compõe estejam dilatados, e no difratograma isto é observado através dos picos referentes aos planos característicos da estrutura, que ficam dispostos de forma bem definida e há um espaçamento entre os mesmos. Na etapa de calcinação, em que se retiram água e direcionador dos poros da célula unitária, ocorre a redução no diâmetro dos cilindros que acarretam numa contração da estrutura do material. Portanto, o difratograma da amostra calcinada geralmente é apresentado com seus picos menos espaçados e contraídos, o que explica o desaparecimento do pico referente ao plano [210] e o aumento na intensidade do pico referente ao plano [100].

Analisando as intensidades dos picos [100], bem como suas definições, podemos observar que a amostra A5 obteve os resultados mais satisfatórios dentre as outras amostras que também foram sintetizadas utilizando-se o bastão de vidro na agitação do gel. A agitação na síntese da amostra A5 foi mais vigorosa, o que ajudou a manter a temperatura o mais próxima possível de 80°C. Comparando as amostras não calcinadas A1 (Figura 4.2) e A5 (Figura 4.4), nos picos de difração no plano [100] constatou-se uma diferença de valores de intensidade, o que indica um menor ordenamento estrutural, em relação à amostra padrão. Enquanto que na amostra A5 a intensidade apresentou valor maior que 2000, na amostra A1 a intensidade não chegou a 1200. Também foi observada uma diferença no formato dos picos, que na amostra A1 apresentou-se mais largo e com algumas vibrações.

Ao comparar os difratogramas das amostras calcinadas AC1 (Figura 4.3) e AC5 (Figura 4.5), observa-se uma diferença nos valores de intensidade dos picos referentes ao plano de reflexão [100]. Na amostra AC1 a intensidade do plano [100] chegou próxima a 1600 e na amostra AC5 foi de 2700. Após a calcinação, houve um aumento considerável na intensidade do pico de difração referente ao plano [100] para a amostra AC1, mas ainda foi baixo em relação à amostra AC5. A partir destes resultados, fica evidente a importância de uma agitação do gel de síntese mais eficiente, mantendo uma temperatura o mais constante possível.

Os parâmetros cristalográficos de variação angular ( $2\theta$ ) e distância interplanar relativa ao plano de reflexão (100) do difratograma de raios-X ( $d_{100}$ ), foram fornecidos pela análise de difração de raios-X em arquivo pdf. Com o valor de  $d_{100}$  foi efetuado o cálculo do parâmetro da cela unitária para a rede hexagonal da Al-MCM-41 ( $a_0$ ) através da Equação 2.4. Os valores de todos esses parâmetros para as amostras não calcinadas e calcinadas são apresentados na Tabela 4.1.

**Tabela 4.1** - Parâmetros cristalográficos das amostras de Al-MCM-41

| Amostra   | Não Calcinada     |                |            | Calcinada         |                |            |
|-----------|-------------------|----------------|------------|-------------------|----------------|------------|
|           | $2\theta$ (graus) | $d_{100}$ (nm) | $a_0$ (nm) | $2\theta$ (graus) | $d_{100}$ (nm) | $a_0$ (nm) |
| <b>A1</b> | 2,33              | 3,72           | 4,29       | 2,49              | 3,53           | 4,07       |
| <b>A2</b> | 2,38              | 3,74           | 4,32       | 2,60              | 3,39           | 3,91       |
| <b>A3</b> | 2,30              | 3,80           | 4,39       | 2,56              | 3,50           | 4,04       |
| <b>A4</b> | 2,40              | 3,79           | 4,38       | 2,54              | 3,48           | 4,02       |
| <b>A5</b> | 2,35              | 3,75           | 4,33       | 2,46              | 3,59           | 4,14       |

De acordo com as pesquisas de Carmo *et. al.*, (2008), para a razão Si/Al<sub>Teórica</sub> 16, que é equivalente à razão SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 32, tem-se os valores dos parâmetros cristalográficos  $d_{100}$  e  $a_0$  iguais a 3,6nm e 4,2nm, respectivamente.

A razão de SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> empregada na síntese da Al-MCM-41 para este trabalho foi de 32. Comparando os parâmetros cristalográficos calculados para a Al-MCM-41 nesta razão com os mesmos parâmetros obtidos por Carmo *et. al.*, (2008), tem-se uma satisfatória semelhança de resultados.

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

Nas Tabelas 4.2 e 4.3 são apresentadas as análises de EDX referentes às cinco amostras de Al-MCM-41 não calcinadas e calcinadas, respectivamente (cada amostra representa uma síntese).

**Tabela 4.2** - Energia dispersiva de raios-X (EDX) para amostras de Al-MCM-41 não calcinadas

| <b>Componente</b>              | <b>A1(%)</b> | <b>A2(%)</b> | <b>A3(%)</b> | <b>A4(%)</b> | <b>A5(%)</b> |
|--------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| SiO <sub>2</sub>               | 91,76        | 91,5         | 91,75        | 91,69        | 91,39        |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 8,20         | 8,48         | 8,21         | 8,27         | 8,61         |
| Outros*                        | 0,04         | 0,06         | 0,04         | 0,04         | -            |

\*- Traços de possíveis contaminantes

**Tabela 4.3** - Energia dispersiva de raios-X (EDX) para amostras de Al-MCM-41 calcinadas

| <b>Componente</b>              | <b>A1(%)</b> | <b>A2(%)</b> | <b>A3(%)</b> | <b>A4(%)</b> | <b>A5(%)</b> |
|--------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| SiO <sub>2</sub>               | 90,24        | 89,75        | 89,46        | 89,96        | 89,53        |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 8,43         | 8,62         | 8,36         | 8,73         | 8,68         |
| SO <sub>3</sub>                | 1,33         | -            | 2,15         | 1,28         | 1,73         |
| Outros*                        | 0,003        | 0,05         | 0,04         | 0,04         | 0,07         |

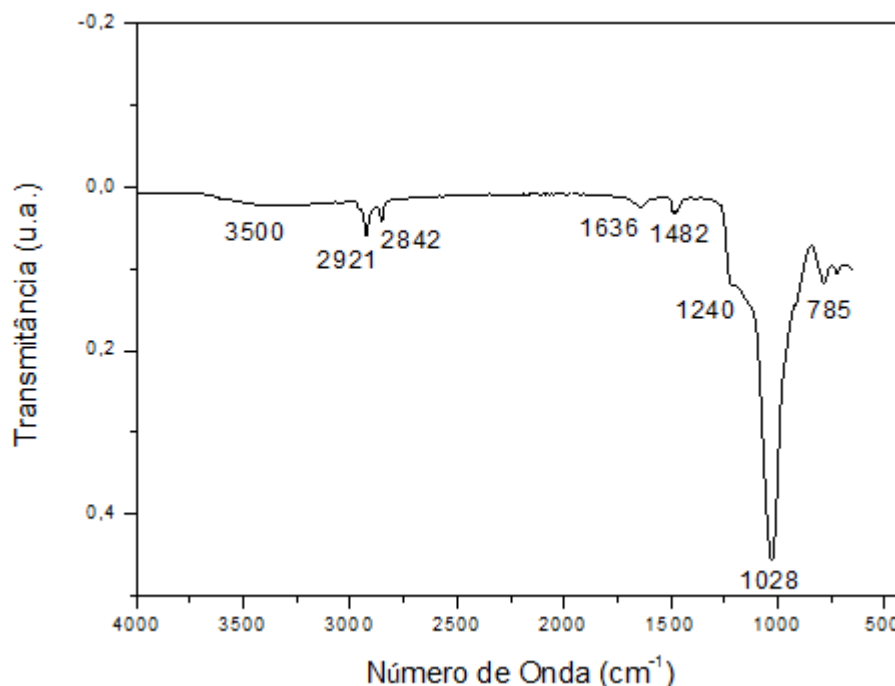
Os resultados das análises do EDX para as cinco amostras não calcinadas demonstraram que em todas elas as porcentagens de sílica e óxido de alumínio apresentaram valores semelhantes e bem maiores em relação aos demais componentes encontrados nos sólidos. Isso comprova que o material formado foi composto basicamente de sílica e alumina. A amostra A5 não calcinada destacou-se por ser composta exclusivamente de SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Os demais componentes que foram observados nas outras amostras apareceram em porcentagens mínimas (menos de 1%). Estes podem ter sido decorrentes de contaminantes no recipiente de armazenagem da amostra, no pincel de manipulação do sólido ou até mesmo nas vidrarias ou utensílios.

As amostras calcinadas apresentaram uma redução na porcentagem de sílica e um aumento na porcentagem de óxido de alumínio em relação às amostras não calcinadas. Este fato pode ser explicado se analisarmos o processo de filtragem do material após a etapa de cristalização do mesmo, visto que foram utilizados cerca de 2L de água deionizada na lavagem da Al-MCM-41. Desta forma, grande parte da sílica amorfa, ou seja, não cristalizada, foi eliminada durante a filtragem, e isso pode ser observado na coloração esbranquiçada da água. Portanto, quando ocorre perda em porcentagem de sílica, o alumínio a compensa aumentando sua porcentagem no material.

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

As amostras não calcinadas normalmente apresentam uma absorção larga ( $3500\text{ cm}^{-1}$ ), que é relativa ao grupo silanol e/ou grupo hidroxila (água). O espectro de FTIR para a Amostra 5 não calcinada é apresentado na Figura 4.6. Nas regiões próximas a  $2842\text{ cm}^{-1}$  e  $2921\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_3$ ) podem ser observadas absorções alusivas aos estiramentos (C-H) dos íons surfactantes  $\text{CTMA}^+$ . As absorções nas regiões próximas a  $1482$  e  $1636\text{ cm}^{-1}$  estão relacionadas às vibrações deformacionais de  $\text{C}=\text{C}$ . Próximo à região de comprimentos de  $1240\text{ cm}^{-1}$  observam-se estiramentos assimétricos externos e internos dos grupos siloxanos ( $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ ). A absorção em  $1028\text{ cm}^{-1}$  pode estar relacionada com a incorporação do alumínio no MCM-41. Trabalhos publicados por SELVARAJ *et. al.*, 2003 e Castro 2009 reportam que essa absorção é em torno de  $1070\text{ cm}^{-1}$ , já que o aparecimento da absorção para o MCM-41 ocorre na região de  $1074\text{ cm}^{-1}$ . O deslocamento na região para a Al-MCM-41 ocorre devido às vibrações simultâneas dos tetraedros  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4$ . Nas regiões próximas a  $785\text{ cm}^{-1}$ , podem ser observadas absorções relativas aos estiramentos simétricos dos grupos  $\text{Si}-\text{O}$ . Os valores obtidos corroboram com dados espectroscópicos presentes na literatura (VIDYA *et. al.*, 2004; CASTRO, 2009; SELVARAJ *et. al.*, 2003; MOHAMED, 2005).

**Figura 4.6** – Espectro de FTIR da Al-MCM-41 não calcinada (Amostra 5)



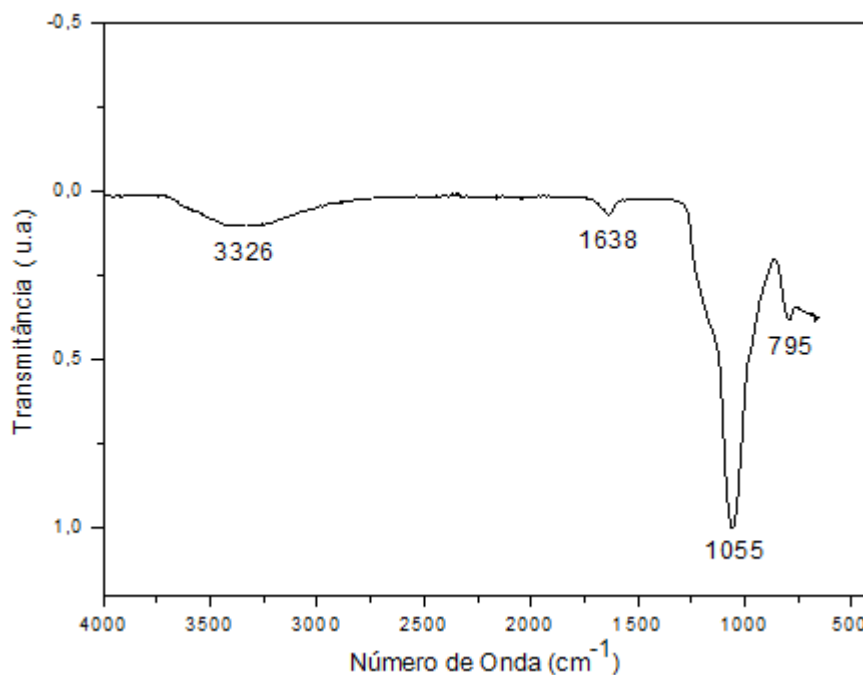
De acordo com Castro (2009) e Mohamed (2005), o comportamento do material Al-MCM-41 frente à absorção na região do infravermelho, representado pelas bandas de absorção, caracteriza as ligações existentes no mesmo, como pode ser analisado na Tabela 4.4, comparando com os resultados obtidos neste trabalho.

**Tabela 4.4** – Absorção na Região do Infravermelho da Al-MCM-41

| <b>Banda (cm<sup>-1</sup>)<br/>Castro (2009)</b> | <b>Banda (cm<sup>-1</sup>)<br/>A5 não<br/>calcinada</b> | <b>Banda (cm<sup>-1</sup>)<br/>AC5<br/>calcinada</b> | <b>Atribuição</b>  |
|--|---|--|--------------------|
| 3440   | 3500  | 3326   | O-H                |
| 2930   | 2921  | -  | CH <sub>2</sub>    |
| 2850   | 2842  | -  | CH <sub>2</sub>    |
| 1470   | 1482 e 1636   | 1638   | C=C                |
| 1240   | 1240  | -  | Si-O-Si            |
| 1070   | 1028  | 1055   | Si-O-Si<br>Si-O-Al |
| 970  | 785   | 795  | Si-OH<br>Si-O-Al   |

A amostra AC5 calcinada obteve o espectro de infravermelho apresentado na Figura 4.7

**Figura 4.7** - Espectro de FTIR da Al-MCM-41 calcinada (Amostra 5)

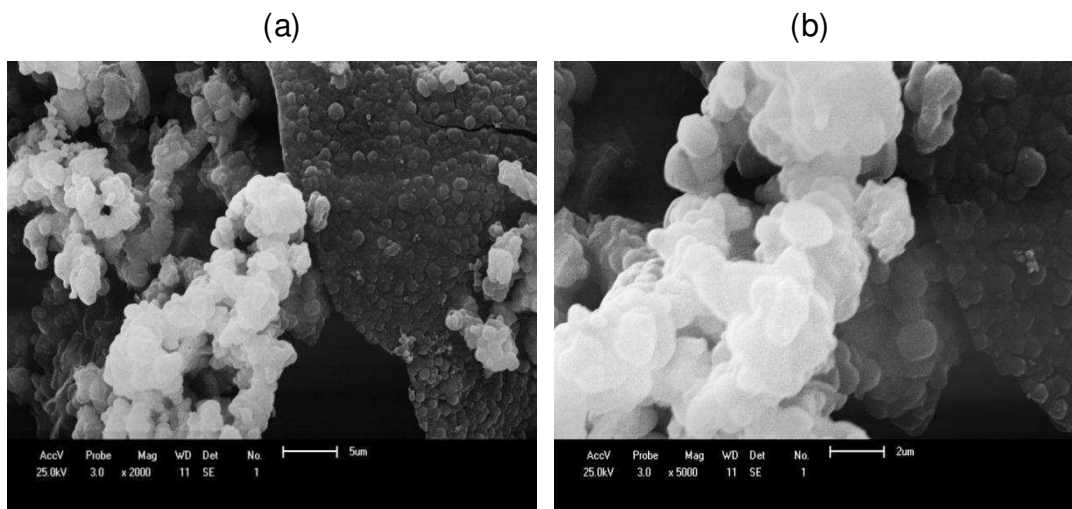


Na comparação dos resultados das análises das amostras não calcinada e calcinada apresentadas nas Figuras 4.7 e 4.8, respectivamente, observa-se que na amostra calcinada são identificadas as bandas de absorção relativas aos estiramentos simétricos dos grupos  $Si-O$  ( $795\text{ cm}^{-1}$ ), à incorporação do alumínio na estrutura da MCM-41 ( $1055\text{ cm}^{-1}$ ), às vibrações deformacionais da ligação  $C=C$  ( $1638\text{ cm}^{-1}$ ) e a presença do grupo silanol e/ou hidroxila ( $3326\text{ cm}^{-1}$ ). Em contrapartida observa-se a ausência das bandas de absorção na região entre  $2830$  e  $2850\text{ cm}^{-1}$ , que, de acordo com Castro (2009), é decorrente da remoção do direcionador orgânico presente nos mesoporos antes da etapa de calcinação.

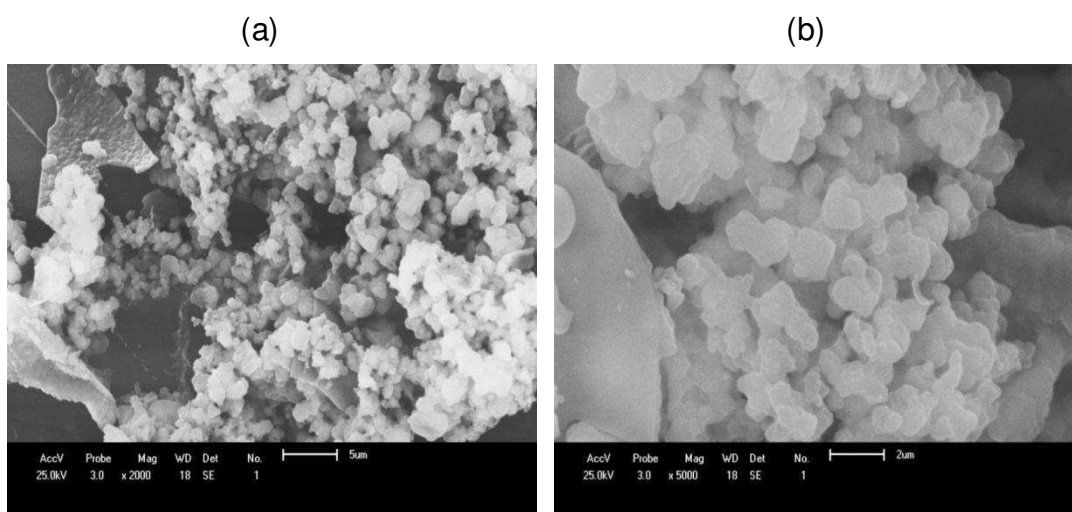
#### **4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

Através da Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra A5 de Al-MCM-41 não calcinada e calcinada, foram encontrados os seguintes resultados, apresentados nas Figuras 4.8 e 4.9, respectivamente. As ampliações foram de  $2000\times$  (a) e  $5000\times$  (b) respectivamente.

**Figura 4.8** – Microscopia eletrônica de varredura da Al-MCM-41 não calcinada com ampliações de 2000x (a) e 5000x (b).



**Figura 4.9** - Microscopia eletrônica de varredura da Al-MCM-41 calcinada com ampliações de 2000x (a) e 5000x (b).



As imagens apresentadas nas Figuras 4.8 e 4.9, mostram a formação de um material constituído de partículas aparentemente circulares e sobrepostas. Em algumas regiões são observados aglomerados, tendo a formação de pequenos cristais.

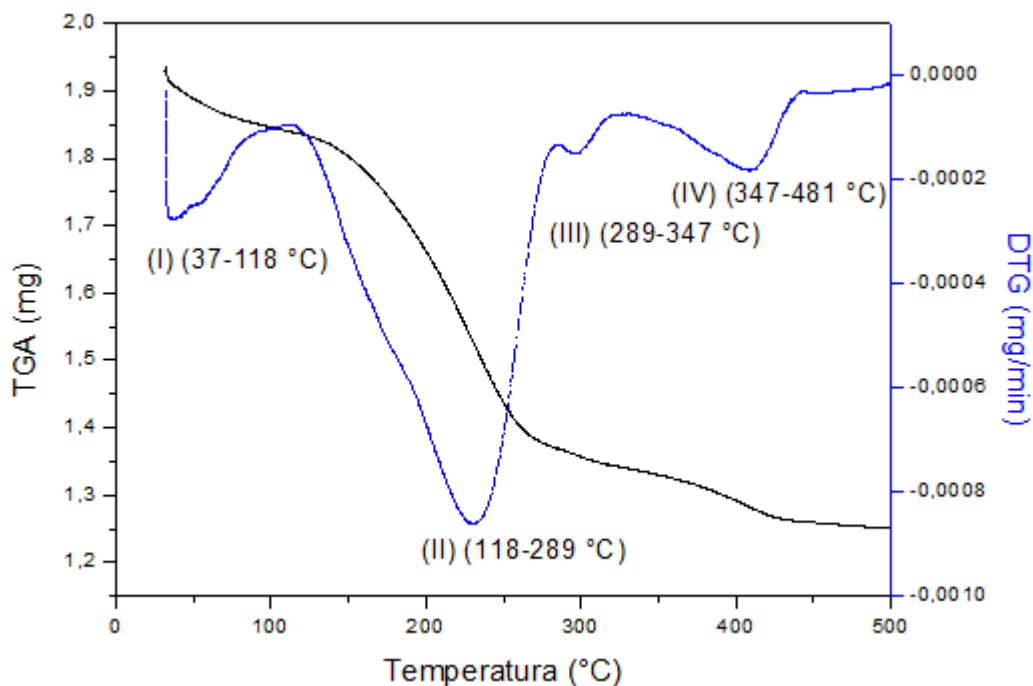
A análise de MEV para a amostra AC5 da Al-MCM-41 calcinada demonstra que as partículas que compõem o material estão dispostas de forma semelhante à apresentada para a amostra não calcinada. Isso indica que o processo de calcinação não danificou a morfologia do material.

De acordo com Barbosa (2009), através das micrografias de materiais mesoporosos observa-se que os mesmos são formados pela aglomeração de partículas geralmente arredondadas. A estrutura hexagonal do tipo MCM-41 não pode ser identificada através da análise de MEV, pois esta não fornece a resolução de imagem que possa revelar visualmente os canais mesoporosos hexagonais, assim como os cilindros de sílica. Portanto, isso só pode ser determinado através da análise de microscopia eletrônica de transmissão.

#### 4.5 Análise Termogravimétrica (TGA/DTG)

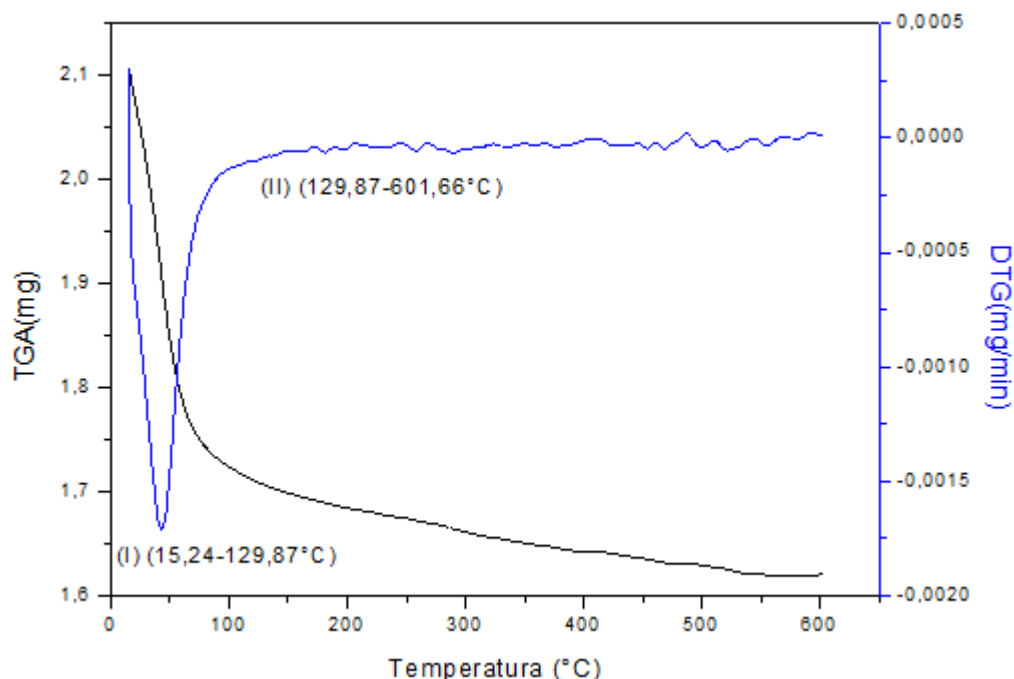
As análises termogravimétricas referentes à amostra A5 da Al-MCM-41 não calcinada e calcinada, com taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , são apresentadas nas Figuras 4.10 e 4.11, respectivamente.

**Figura 4.10** – Curvas TGA e DTG para a Al-MCM-41 não calcinada a  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .





**Figura 4.11** - Curvas TGA e DTG para a Al-MCM-41 calcinada a  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .



Através das curvas de TGA/ DTG na Figura 4.10 são observadas quatro regiões de perda de massa. Entre 37 e 118 °C há uma perda de 4,64 % em massa atribuída à dessorção da água superficial presente na amostra A5 de Al-MCM-41. Na faixa entre 118 e 289 °C, as moléculas do direcionador, que se encontram nos poros do suporte, são dessorvidas e ocorre uma considerável perda em massa de 24,15 %. A terceira região de perda em massa ocorre entre 289 e 347 °C, decorrente da remoção de material orgânico, que é o direcionador protonado. Esta perda é em torno de 1,75 %. Finalmente, na faixa que vai de 347 a 481 °C ocorre a condensação de grupos silanóis da amostra, que acarreta na perda de 4,02 % em massa do suporte analisado.

De acordo com os resultados de Pereira (2010), também foram observadas quatro regiões de perda de massa para as amostras não calcinadas de Al-MCM-41. A primeira região de perda, abaixo de 7%, está atribuída à dessorção da água fisissorvida. No pico exotérmico em torno de 250 °C ocorre a segunda região de perda de massa atribuída à decomposição de moléculas do surfactante ocluído nos poros juntamente com a dessorção de água fisissorvida, enquanto que a terceira região de perda de massa com pico exotérmico em torno de 263 a 463°C está associada à combustão do direcionador protonado, indicando que houve a geração

de acidez nos materiais. A última região, com pico em torno de 550°C, é atribuída à perda de água devido à condensação dos grupos silanóis estruturais.

A amostra AC5 calcinada (Figura 4.11) apresenta duas regiões de perda de massa: a primeira ocorre na faixa de temperatura entre de 15,4 e 129,87°C e é decorrente da dessorção de água presente na amostra, sendo bastante significativa (18,11% em perda); a segunda perda de massa é de 4,03% e é atribuída à eliminação de água e de parte do direcionador estrutural após a calcinação do material, ocorrendo em uma faixa extensa de temperatura, entre 129,87 e 601,66°C. Comparando-se a perda de direcionador em termos de massa da amostra A5 não calcinada submetida à análise (24,15%) com a perda em massa do mesmo na amostra AC5 calcinada (4,03%), observa-se que a amostra AC5 calcinada já foi analisada com uma grande quantidade de direcionador eliminado, mas esperava-se que houvesse uma perda em massa menor que 4,03%. Este resultado indica que ainda há direcionador a ser retirado da estrutura hexagonal da Al-MCM-41, e para isso é provável que seja necessária uma nova calcinação deste material.

#### 4.6 Adsorção Física de Nitrogênio (Método de BET)

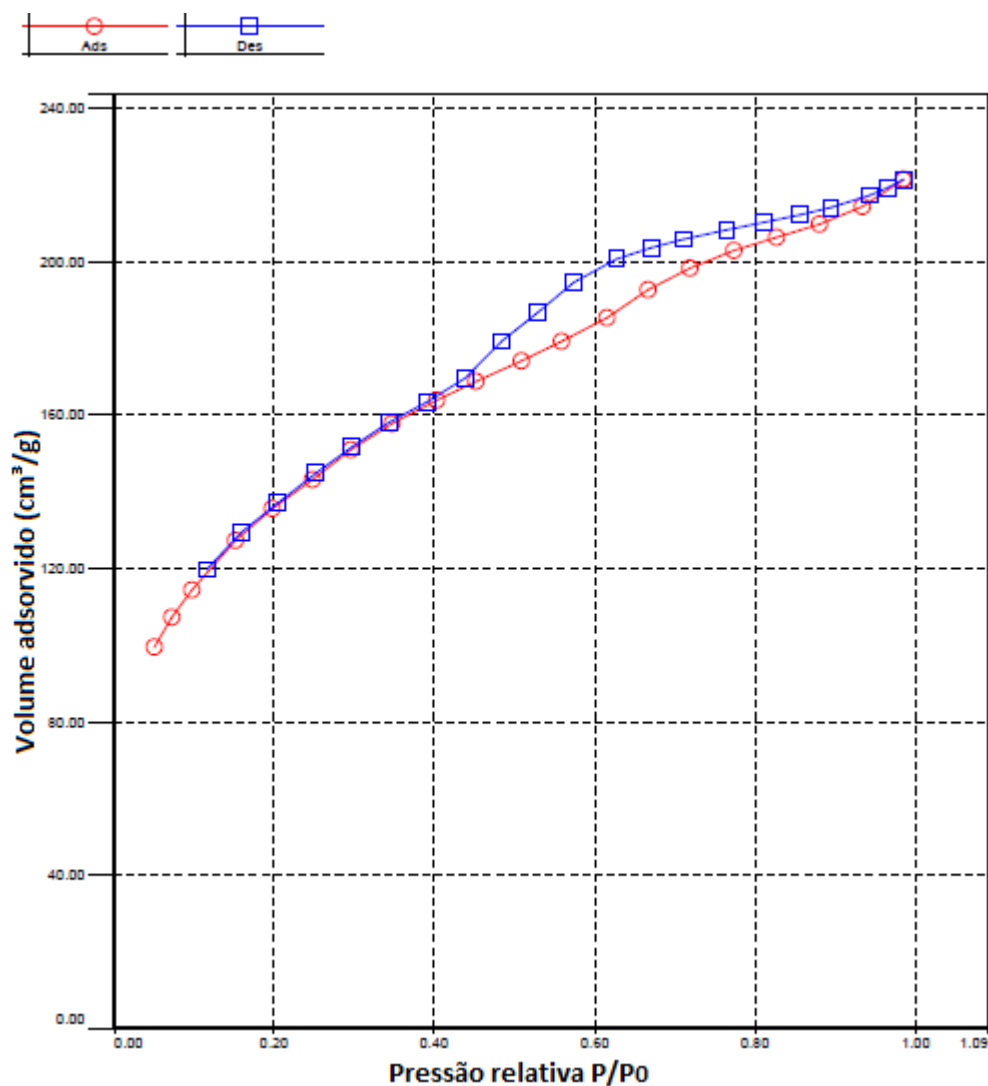
Na Tabela 4.5 são descritas as propriedades texturais da amostra AC5 da Al-MCM-41 calcinada.

**Tabela 4.5** - Propriedades Texturais da Amostra 5 Calcinada

| <b>Propriedades<br/>(Al-MCM41)</b>                 | <b>Amostra 5<br/>Calcinada</b> | <b>Literatura<br/>Saha (2008)</b> | <b>Literatura<br/>Deepa (2012)</b> |
|--|--------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|
| Área superficial (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ) | 475                            | 1020                              | 734                                |
| Diâmetro de Poro (nm)                              | 3,43                           | 4,00                              | 2,5                                |
| Volume de poro (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )  | 0,13                           | 0,82                              | 0,45                               |

A isoterma de fisissorção de N<sub>2</sub> para a amostra AC5 da Al-MCM-41 calcinada é visualizada na Figura 4.12.

**Figura 4.12-** Isoterma de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> da Al-MCM-41 calcinada.



De acordo com Saha (2008) e Deepa (2012), os resultados obtidos de área superficial específica e volume de poro foram divergentes em relação aos valores observados neste trabalho. Os baixos valores de área superficial e volume poroso podem ser atribuídos ao tratamento térmico sob vácuo da amostra no equipamento ter sido de apenas 3 horas, bem como a presença de traços de direcionador estrutural confirmados através da análise de TGA/DTG, que ainda apresentava perda em massa durante extensa faixa de temperatura. Nos experimentos de Silva (2011), antes da realização da análise, uma amostra de MCM-41 calcinada foi seca em estufa sem circulação de ar a 150°C por 12 horas e posteriormente sob vácuo no equipamento, a 300°C por 6 horas, e observaram-se os resultados de área superficial específica e volume poroso de 1119 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> e 0,652 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>. Desta forma, quanto maior o tempo do tratamento térmicos das amostras, mais moléculas de

água podem ser eliminadas dos poros do material, o que melhora a captação da área ativa do suporte catalítico e do volume dos poros do mesmo. O diâmetro de poro obtido na amostra 5 calcinada AC5 é semelhante ao encontrado por Saha (2008).

De acordo com as isotermas de adsorção estabelecidas pela IUPAC, Figura 2.6, a que mais se assemelha à apresentada na Figura 4.12 é a do tipo IV, característica de materiais mesoporosos MCM-41 quando se utiliza nitrogênio como adsorbato. Como é sabido, para as isotermas do tipo IV ocorre o fenômeno das histereses de adsorção, apresentadas na Figura 2.7. Neste trabalho, a histerese foi do tipo II, o que caracteriza um material com sistema de poros cilíndricos ou feitos de agregados de partículas esferoidais. A histerese do tipo II também indica que não há uniformidade no tamanho dos poros.

Conforme descrito em Silva (2009), inicialmente, a adsorção ocorre em monocamada a baixas pressões. A partir da pressão relativa  $P/P_0=0,3$ , surge um ponto de inflexão decorrente da adsorção em multicamadas, observando-se um aumento na quantidade de gás adsorvido com pouca variação de pressão devido à baixa concentração das moléculas de nitrogênio abaixo de sua pressão de vapor em mesoporos primários. A inclinação da curva diminui quando o adsorbato (nitrogênio), em estado líquido, preenche todos os mesoporos primários.

Através do método BJH (Barret, Joyner e Halenda), que foi aplicado à isoterma de adsorção e assumindo a geometria cilíndrica dos poros do material, determinou-se o volume poroso e o diâmetro de poro, que foram de  $0,13 \text{ cm}^3/\text{g}$  e  $3,43 \text{ nm}$ , respectivamente. O baixo volume poroso do material também está associado a presença de traços de direcionador estrutural no material, que impedem que o gás nitrogênio possa passar de forma livre no interior dos poros, ou seja, sem o obstáculo que o direcionador representa para a captação eficiente do volume poroso. Na análise do diâmetro dos poros não é necessário que haja a entrada de nitrogênio nos mesmos para que seu valor seja mensurado pelo equipamento, então este valor é captado superficialmente, o que explica a coerência do diâmetro de poro encontrado neste trabalho com os diâmetros apresentados por Saha (2008) e Deepa (2012).

## CAPÍTULO V

### 5. CONCLUSÕES

A síntese hidrotérmica do Al-MCM-41 na razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  32 originou um material de fase mesoporosa, confirmada pelas análises de DRX. Os resultados da análise semi-quantitativa EDX comprovaram a formação de um material composto basicamente por óxido de silício e óxido de alumínio, característica da peneira molecular mesoporosa Al-MCM-41, mas nas amostras calcinadas observou-se a diminuição nas porcentagens de silício e um aumento de óxido de alumínio que foi atribuído a remoção da sílica amorfa no processo de filtragem do material, acarretando numa compensação em termos de percentagem de alumínio, e ainda foi possível observar-se a presença de porcentagens acima de 1% de resíduo a base de enxofre ( $\text{SO}_3$ ), proveniente do surgimento de coque durante a calcinação e também foram identificados diversos outros componentes que não foram encontrados nas amostras não calcinadas, que podem ter sido provenientes de contaminação com outros materiais que foram analisados no equipamento. A microscopia eletrônica de varredura mostrou que não houve modificação nas características morfológicas da Al-MCM-41, comparando-se a amostra A5 não calcinada com a AC5 calcinada. A análise termogravimétrica da amostra 5 não calcinada apresentou quatro regiões de perda de massa, devido à dessorção da água superficial, das moléculas do direcionador e do material orgânico, bem como a condensação de grupos silanóis, e na amostra AC5 calcinada foram observadas duas regiões de perda de massa, decorrentes da dessorção de água e do direcionador estrutural presentes na amostra mesmo após a calcinação. Os resultados de área superficial específica e volume poroso para a amostra A5 calcinada de Al-MCM-41 não apresentaram conformidade com a literatura de referência, provavelmente devido o processo de tratamento térmico ter sido durante um curto período de tempo e a presença de traços de direcionador na estrutura do material, confirmados através da análise de TGA/DTG da amostra A5 calcinada.

## CAPÍTULO VI

### 6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AJAIKUMAR, S., PANDURANGAN, A. Reaction of benzaldehyde with various aliphatic glycols in the presence of hydrophobic Al-MCM-41: A convenient synthesis of cyclic acetals. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 290: 35, 2008.

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis. O que é Refino?, Atualizado em 22/01/2010. Disponível em <<http://www.anp.gov.br/?pg=15699&m=nitrog%EAnio&t1=&t2=nitrog%EAnio&t3=&t4=&ar=0&ps=1&cachebust=1366133679740>>Acessado em 16/04/2013.

ARMENGOL, E.; CANO, M. L.; CORMA, A.; GARCIA, H.; NAVARRO, M. T. Mesoporous aluminosilicate MCM-41 as convenient acid catalyst for Friedel-Crafts alkylation of a bulky aromatic compound with cinnamyl alcohol. *Journal Chem. Soc. Chem. Commun*, v.5, p.519-520, 1995.

BARBOSA, M. N. Síntese, caracterização e aplicação de MCM-41 funcionalizado com di-isopropilamina no processo de adsorção do dióxido de carbono. Dissertação (Mestrado)- Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de pós-graduação em Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2009.

BECK, J. S.; VARTULI, J. C.; ROTH, W.J.; LONOWICZ, M. E.; KRESGE, C. T.; SCHMITT, K. D.; CHU, C. T. W.; OLSON, D. H.; SHEPPARD, E. W.; MCCULLEN, S. B.; HIGGINS, Y. B.; SCHELENKER, I. L. A new family of mesoporous molecular-sieves prepared with liquid-crystal templates. *American Chemical Society*, v. 114, p. 10834 -10843, 1992.

BIZ, S.; OCCELLI, M. L. Synthesis and characterization of mesostructured materials. *Catalysis, Science and Engineering*, V.40, p.329-407, 1998.

BRASIL, N. I. do; ARAÚJO, M. A. S. A.; SOUSA, E. C. M de. *Processamento de Petróleo e Gás*. Editora LTC, Rio de Janeiro, 2012.

BREYSSE, M. ; AFANASIEV, P.; GEANTET, C.; VRINAT, M. Overview of support effects in hydrotreating catalysts. *Catal. Today*, v. 86, p. 5-16, 2003. vation by transition metal sulfides”. *Catalysis Reviews*, v. 44, n° 4, pp. 651-735, 2002.

CARMO, A. C. Jr.; SOUZA, L. K. C. de; COSTA, C. E. F. da; LONGO, E.; ZAMIAN, J. R. e ROCHA, G. N. da. Production of biodiesel by esterification of palmitic acid over mesoporous aluminosilicate Al-MCM-41. *Fuel*, 88: 461, 2009.

CASTRO, K. K. V. Síntese, caracterização e aplicação do MCM-41 e Al-MCM-41 na pirólise do resíduo atmosférico de petróleo. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.

CHEN, C. Y.; BURKETT, S. L.; LI, H. X.; DAVIS, M. E. Studies on mesoporous materials II. Synthesis mechanism of MCM-41, *Microporous Materials*, V.2, p. 27-34, 1993.

CLIMENT, M. J.; CORMA, A.; IBORRA, S.; NAVARRO, M. C.; PRIMO J. Use of mesoporous MCM-41 aluminosilicates as catalysts in the production of fine chemicals: preparation of dimethylacetals. *Journal of Catalysis*, v.161, p.783-789, 1996.

CIOLA, R. Fundamentos da catálise. São Paulo. Editora USP, 1981.

CONCEIÇÃO, L., ALMEIDA, C., NASCIMENTO FILHO, I., DALLAGO, R. "Fracionamento em fase Sólida de Compostos Nitrogenados do Petróleo Marlim", *Espaço Química*, v. 1, pp. 13-17. 2004.

CORMA, A.; MARTINEZ, A.; MARTINEZ-SORIA, V.; MONTON, J. B. Hydrocracking of vacuum gasoil on the novel mesoporous MCM-41 aluminosilicate catalyst. *Journal of Catalysis*, vol.153, p.25-31, 1995.

CULLITY, B. D. Elements of X-ray diffraction. Massachusetts: Addison- Wesley Publishing Company, 1956.

DEL VAL ALONSO, S. Sintesis y Caracterizacion Del Tamiz Molecular de Poro Grande VPI-5. Universidad Autonoma de Madrid - Facultad de Ciências - Departamento de Química Inorgánica, Tesina , Madrid, España, 1995.

DEEPA, G.; SANKARANARAYANAN, T. M.; SHANTHI, K.; VISWANATHAN, B. Hydrodenitrogenation of model N-compounds over NiO-MoO<sub>3</sub> supported on mesoporous materials. *Catalysis Today*. Department of Chemistry, Anna University. India, 2012.

DUFRESNE, P. "Hydroprocessing catalysts regeneration and recycling". *Applied Catalysis A: General*, v. 322, pp. 67-75, 2007.

FARAH, M. A. "Petróleo e Derivados". PETROBRAS/ RH/UC/DTA, 2003

FASOLO, W. V. Peneiras moleculares MCM-41 apresentando propriedades ácidas obtidas por várias técnicas. Dissertação de mestrado em Engenharia Química. UFRRJ, 2006.

FU, G. R.; HU, Z.; XIE, L.; JIN, X.; XIE, Y. et al. Electrodeposition of nickel hydroxide films on nickel foil and its electrochemical performances for supercapacitor. *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 4, p. 1052-1062, 2009.

FURIMSKY, E., MASSOTH, F. E., "Hydrodenitrogenation of petroleum". *Catalysis Reviews - Science and Engineering*, v. 47, n° 3, pp. 297-489, 2005.

GAYDHANKAR, T. R.; SAMUEL, V.; JHA, R. K.; KUMAR, R.; JOSHI, P. N. Room temperature synthesis of Si-MCM-41 using polymeric version of ethyl silicate as a source of silica, *Material Research Bulletin*., vol. 42, p. 1473-1484, 2007.

GERCES, J. M.; On void fraction and the nature of porous solids. *Advanced materials*, v.8, p.434-437, 1996.

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

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*, vol. 210, p. 346-352, 2003.

IBRAHIM I. ABU, KEVIN J. SMITH. HDN and HDS of model compounds and light gas oil derived from Athabasca bitumen using supported metal phosphide catalysts. Department of Chemical & Biological Engineering, University of British Columbia. Canada, 2007.

JIN, D.; HOU, Z.; LUO, Y.; ZHENG, X. Synthesis of dimethyldiphenylmethane over supported 12-tungstophosphoric acid (H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>). *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v.243, p.233–238, 2006.

KRESGE, C. T.; LEONOWICZ, M.E.; BECK, J. S.; VARTULI, J. C.; ROTH, W. J. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature*, v. 359, p. 710, 1992.

LE, Q. N.; THOMSON, R. T. U. S. Patent nº 5232580, 1993.

LELIVELD, R. G., EIJSBOUTS, S. E., “How a 70-year-old catalytic refinery process is still ever dependent on innovation”. *Catalysis Today*, v. 130, pp. 183-189, 2008.

LIEPOLD, A.; ROOS, K.; RESCHETILOWSKI, W. Mesoporous MCM-41 materials-effect of acidity and porosity on catalytic properties. *Chemical Engineering Science*, v. 51, n. 11, p. 3007-3012, 1996.

LOK, B. M.; MESSINA, C. A.; PATTON, R. L.; GAJEK, R. T.; CANNAN, T.R.; FLANIGEN, E. Silicoaluminophosphate molecular sieves: another new class of microporous crystalline inorganic solids. *Journal American Chemistry Society*, v.106, p.6092-6095, 1984.

LU, M.; WANG, A.; LI, X.; DUAN, Y.; TENG, Y.; WANG, C. SONG, Y. HU, *Energy & Fuels* 21; 554–560. (2007).

MARIANO, J. B. Impactos ambientais do refino de petróleo. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2001.

MELO, R. A. A. Síntese e propriedades da peneira molecular mesoporosa MCM-41. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2000.



MOHAMED, A. B. Synthesis, characterization and activity of Al-MCM-41 catalyst for hydroxyalkylation of epoxides. Malásia, Universidade Tecnológica da Malásia. Dissertação de mestrado, 118p. 2005.

MOULIJIN, J. A.; LEEUVEN, P. W. N. M.; VAN SANTEN, R. A. Catalysis: an integrated approach to homogeneous, heterogeneous and industrial catalysis. In: DELMON, B.; YATES, J. T. Studies in Surface Science and Catalysis, 1<sup>a</sup> ed. Amsterdam: Elsevier, 1993.

NEIVA, J. Conheça o petróleo. 4. Ed. Ao livro técnico: Rio de Janeiro, 1986.

NUNES, G. C. Modelagem e simulação dinâmica de separador trifásico Água-Óleo-Gás. Tese (Doutorado)- COPPE. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 1994.

OLIVEIRA, E. C. Estudo dos compostos nitrogenados em frações do Petróleo. Tese (Doutorado). Programa de pós-graduação em Engenharia química - Instituto de Química; Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2004.

PACHECO, M. E. Desenvolvimento de metodologia para desativação acelerada de catalisadores de hidrotreatamento em plantas piloto. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

PEREIRA, F. A. R. Síntese, caracterização e avaliação catalítica do aluminossilicato mesoestruturado Al-MCM-41 na transesterificação de óleos vegetais. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2010.

PERISSE, J. B., ODDONE, M. R. R., BELATO, D. A. S., “A influência dos petróleos pesados e ácidos no parque de refino da PETROBRAS”. Rio Oil & Gas Conference, Rio de Janeiro, outubro, 2004.

POLCK, D. G. Estudo cinético da hidrodessulfurização profunda de dibenzotiofeno e 4,6-dimetilbenzotiofeno. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Processos Químicos e Bioquímicos. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

POLADI, R. H. P. R.; LANDRY, C. C. Synthesis, Characterization, and Catalytic Properties of a Microporous/Mesoporous Material, MMM-1. Journal of Solid State Chemistry. 2002.

RAYO, P.; MOHAN, S.; RANA, J.; RAMÍREZ, J.; ANCHEYTA, A. Aguilar-Elguézabal, Catalysis Today 130 283–291. (2008).

RYOO, R.; HIM, J. M.; KO, C. H. improvement of structural integrity of mesoporous molecular sieves for practical applications. Studies in Surface Science and Catalysis, v.117, p.151-158, 1998.

SAHA, B.; CHOWDHURY, P.; GOSHAL, A. K. Al-MCM-41 catalyzed decomposition of polypropylene and hybrid genetic algorithm for kinetics analysis. Applied Catalysis B: Environmental, 2008.

SAYARI, A. Periodic mesoporous materials: synthesis, characterization and potencial applications. Studies in surface and catalysis, V.102, p.1-32, 1996.

SCHMIDT, R.; AKPORYAE, D.; STOCKER, M.; ELLESTAD, B. V. Synthesis of Alcontaining MCM-41 materials: template interaction and removal, studies in surface science and catalysis Elsevier Science, v.48, p.61-68, 1994.

SELVARAJ, M.; LEE, T. G. A novel route to produce phthalic anhydride by oxidation of o-xylene with air over mesoporous V-Mo-MCM-41 molecular sieves. Microporous and Mesoporous Materials, vol. 85, p. 39-51, 2005.

SELVARAJ, M.; PANDURANGAN, A.; SESHADRI, K. S.; SINHA, P. K.; LAL, K. B. Synthesis, characterization and catalytic application of MCM-41 mesoporous molecular sieves containing Zn and Al. Departament of chemistry, Anna university. India, 2003.

SHEN, J. L.; LEE, Y. C.; LUI, Y. L. CHENG, P. W.; CHENG, C. F. Blue-green Photoluminescence in MCM-41 Mesoporous Nanotubes. J. Phys.: Condens. Matter. v. 15, 20, 2003.

SILVA, A. S. Avaliação de catalisadores de NiO e MoO<sub>3</sub>, suportados em MCM-41, na obtenção de biodiesel de óleo de algodão. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2011.

SILVA, M. L. P. Síntese e caracterização de peneiras moleculares mesoporosas do tipo MCM-41 e Al-MCM-41 a partir de fontes alternativas de sílica e de alumínio. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Norte; Natal, 2009.

SILVEIRA, M. A. C. Controle de um processo de tratamento primário de petróleo. Dissertação (Mestrado)- COPPE. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2006.

SOUSA, B. V. Desenvolvimento de catalisadores (Co/MCM-41) destinados à reação de Fischer-Tropsch. Tese de Doutorado em Engenharia de Processos; UFCG. Campina Grande, 2009.

SOUZA, C. D. R. Síntese, caracterização e estudo da atividade catalítica do Al-MCM-41 no craqueamento do n-heptano. Dissertação de mestrado-Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química. UFRN, Natal, 2001(a).

SOUZA, M. J. B. Desenvolvimento de catalisadores de cobalto e molibdênio suportados em materiais tipo MCM-41 para a hidrodessulfurização de frações de petróleo. Tese de Doutorado em Engenharia Química; p. 224; UFRN. Natal, 2005.

SOUZA, M. J. B.; ARAUJO, A. S.; PEDROSA, A. M. G.; MARINKOVIC, B. A.; JARDIM, P. M.; JUNIOR, E. M. Textural features of highly ordered Al-MCM-41 molecular sieve studied by X-ray diffraction, nitrogen adsorption and transmission electron microscopy. *Materials Letters*, 60, 2682, 2006.

SZKLO, A. S. "Fundamentos do Refino do Petróleo". Interciência: PETROBRAS. Rio de Janeiro, 2005.

TAVARES, Marina Elisabete Espinho. Análise do refino no Brasil: estado e perspectiva – uma análise "cross-section". Tese de Doutorado em Ciências em Planejamento Energético. COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro, 2005.

TISSOT, B.; WELTE, P. H. *Petroleum formation and occurrence*. Springer, Berlim, v.2, p.699, 1984.

THOMAS, E. *Fundamentos de Engenharia do Petróleo*. Editora Interciência. Rio de Janeiro, 2001.

TOPSØE, H., CLAUSEN, B. S., MASSOTH, F. E., "Hydrotreating Catalysis". In: *Science and Technology*, v. 11, Anderson, J.R., Boudart, M. (eds.), Springer- Verlag-Berlin-Heidelberg, New York, 1996.

TRIGGIA, A. A.; CORREIA, C. A.; FILHO, C. V. "Processamento Primário de Fluidos". In: Thomas, J. E.; Barros, V.; Santos, C. L.; Fernandes, E. *Fundamentos de Engenharia de Petróleo*, 2ª ed., Capítulo 9; Editora Interciência. Rio de Janeiro, Brasil, 2001.

VARTULI, J. C.; SCHMITT, K. D.; KRESGE, C. T.; ROTH, W. J.; LEONOWICZ, M. E.; Mc CULLEN, S. B.; HELLRING, S. D.; BECK, J. S.; SHLENKER, J. L.; OLSON, D. H.; SHEPPARD, E. W. Development of a mechanism for M41S materials. *Studies in Surface and Catalysis*, v.84, p.53-59, 1994.

VIDYA, K.; GUPTA, N. M.; SELVAM, P. Influence of PH on the sorption behaviour of uranyl ions in mesoporous MCM-41 and MCM-48 molecular sieves. *Materials Research Bulletin*, v.39, p.2035-2048, 2004.

WILSON, S. T. Aluminophosphate molecular-sieves. A new class of microporous crystalline inorganic solids. *Journal American Chemistry Society*, v.104, p.1146-1147, 1982.

ZHANG, Y.; WU, D.; SUN, Y.; PENG, S. Synthesis of more stable MCM-41 under high-pressurized conditions. *Materials Letters*, vol. 55, p. 17-19, 2002.

ZHAO, D. Y., HUO, Q. S., FENG, J. L., CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D. Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 120, p. 6024-6036, 1998.

YU, J.; SHI, J. L.; WANG, L. Z.; RUAN, M. L.; YAN, D. S. Room temperature synthesis of mesoporous aluminosilicate materials. *Ceramics International*, 2000.