



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE**

**CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA**

**UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA QUÍMICA**

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



**IMPREGNAÇÃO DOS ÓXIDOS  $\text{MoO}_3/\text{NiO}$  POR DISPERSÃO FÍSICA E  
VIA ÚMIDA SOBRE  $\text{Al-MCM-41}$  E  $\text{SBA-15}$**

**FABIANA MEDEIROS DO NASCIMENTO SILVA**

**CAMPINA GRANDE, PB – BRASIL**

**JUNHO, 2013**

**FABIANA MEDEIROS DO NASCIMENTO SILVA**

**IMPREGNAÇÃO DOS ÓXIDOS  $\text{MoO}_3/\text{NiO}$  POR DISPERSÃO FÍSICA E  
VIA ÚMIDA SOBRE AI-MCM-41 E SBA-15**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora:

**Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Wilma Nunes Cordeiro Carvalho**

**CAMPINA GRANDE, PB – BRASIL.**

**JUNHO, 2013**



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFEG

S586i Silva, Fabiana Medeiros do Nascimento.  
Impregnação dos óxidos  $\text{MoO}_3/\text{NiO}$  por dispersão física e via úmida sobre Al-MCM-41 e SBA-15 / Fabiana Medeiros do Nascimento. - Campina Grande, 2013.  
112 f. : il. Color.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.

"Orientação: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Wilma Nunes Cordeiro Carvalho".  
Referências.

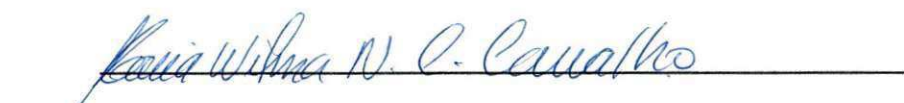
1. Impregnação. 2. Peneira Molecular Mesoporosa. 3. Catalisador. 4. Óxido de Molibdênio. I. Carvalho, Maria Wilma Nunes Cordeiro. II. Título.


CDU 622.756.3(043)

**FABIANA MEDEIROS DO NASCIMENTO SILVA**


**IMPREGNAÇÃO DOS ÓXIDOS  $\text{MoO}_3/\text{NiO}$  POR DISPERSÃO FÍSICA E  
VIA ÚMIDA SOBRE  $\text{Al-MCM-41}$  E  $\text{SBA-15}$**

**BANCA EXAMINADORA**

  
\_\_\_\_\_  
**Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Wilma Nunes Carvalho (UAEQ/CCT/UFCG)**  
**(Orientadora)**

  
\_\_\_\_\_  
**Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Rucilana Patrícia Bezerra Cabral (UAEM/CCT/UFCG)**  
**(Examinadora externa)**

  
\_\_\_\_\_  
**Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maristela Alves da Silva (Departamento de Química/UEPB)**  
**(Examinadora externa)**

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

“É preciso força pra sonhar e perceber que a estrada vai além do que se vê”.

(Los Hermanos)

“Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar.  
Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota”.

(Madre Teresa de Calcutá)

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus o criador, pela coragem, força e perseverança que Ele me proporciona todos os dias.

Aos meus pais João Ferreira e Maria do Carmo pela oportunidade, amor, confiança, esperança, carinho, dedicação, apoio e por acreditarem em mim, investindo em minha educação.

Ao meu amado esposo Gerônimo Eduardo pelo apoio, dedicação, companheirismo, paciência e amor, a todo tempo e principalmente nas horas de dificuldades.

As minhas irmãs Juliana e Gerlaine e meu irmão Júnior pelo apoio e incentivo.

A professora Wilma pela confiança, orientação, encorajamento e apoio no desenvolvimento do trabalho.

A professora Rucilana Patrícia pelo apoio, paciência, incentivo e amizade, pois nas muitas vezes de meu desespero agiu como uma verdadeira amiga e a ela toda minha gratidão por todo esse tempo só tenho a dizer, muito obrigada.

Ao Pesquisador Kleberson por tantas dúvidas sanadas, conversas no LabCAB e por tantas análises realizadas.

Aos amigos Erivaldo, Priscila Nóbrega, Mariana, Lilian, Patrícia, Janaína Menezes, Claudinha, Clarice, Joseane, Rochélia e Henrily primeiramente pela ajuda, pelo conhecimento compartilhado, pelos momentos de distração e conversas agradáveis.

Aos futuros Engenheiros de Petróleo Vinícius, Renan, Sammyra, André e Dani pelas novas amizades conquistadas e apoio nos mais diversos momentos.

Ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Química pela oportunidade para desenvolvimento do projeto.

A Maricé pela atenção e simpatia.

Aos funcionários da Unidade Acadêmica de Engenharia Química/UFCG.

Aos coordenadores Gelmires de Araújo Neves e Heber Carlos Ferreira do Laboratório de Caracterização de Materiais (LCM), da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais (UAEMa) e ao coordenador Marcos Vinicius do Laboratório de Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais do Nordeste, da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), pelas análises realizadas.

A professora Crislene Rodrigues Silva Morais e seu aluno Francisco Pinto Filho da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande, pelas análises de Termogravimetria realizadas.

Ao professor José Marcos Sasaki coordenador do Laboratório de Raios X da Universidade Federal do Ceará, pelas análises de DRX realizadas.

A professora Maria Isabel Pais da Silva do Departamento de Química da PUC-RJ, pela amostra de SBA-15 cedida para o desenvolvimento do trabalho.

A professora Soraia Teixeira Brandão e Camila Ribeiro de Oliveira Félix do Laboratório de Catálise e Polímeros da Universidade Federal da Bahia, pelas análises de EDX realizadas.

As professoras Rucilana e Maristela e ao pesquisador Kleberson membros da banca examinadora pela leitura e críticas.

Ao CNPq pela bolsa concedida.

## RESUMO

A indústria petrolífera busca cada vez mais materiais que convertam hidrocarbonetos pesados em leves os quais apresentam um maior valor agregado. O crescente rigor das legislações ambientais, a pressão social por combustíveis com melhor desempenho e a necessidade da utilização do óleo cru cada vez mais pesado e com alto teor de nitrogenados, tem gerado uma grande demanda para o desenvolvimento de catalisadores de hidrorrefino. Um exemplo de catalisadores promissores são os materiais ácidos mesoporosos devido a sua vasta aplicação como suportes para catalisadores sólidos em processos químicos industriais, despertando um maior interesse em muitos pesquisadores, impulsionando cada vez mais a pesquisa nesta área. A peneira molecular mesoporosa, Al-MCM-41 é um suporte para catalisador interessante por apresentar alta estabilidade térmica e hidrotérmica, alta área superficial, elevados diâmetros de poros o que fornece possibilidades para o preparo de catalisadores que possuam elevada capacidade de dispersão de metais NiMo em Al-MCM-41. Outro suporte mesoporoso interessante à catálise é a sílica mesoporosa SBA-15 que vem sendo amplamente estudada, principalmente em função de suas características: estável termicamente, química e mecanicamente, além de sua capacidade de adsorver cátions metálicos, permitindo sua utilização como suporte de metais para catalisadores. Desta forma, o objetivo deste trabalho foi sintetizar e caracterizar o suporte MCM-41 com adição de alumínio (Al-MCM-41) e os catalisadores NiMo suportados. O suporte Al-MCM-41 foi sintetizado com razão Si/Al = 31,9 através do método hidrotérmico a 150°C por 12 horas e caracterizados por DRX, EDX, FTIR, MEV, TG. Neste trabalho foi utilizada uma amostra de SBA-15, como suporte para catalisadores NiMo, previamente sintetizada e cedida ao LabCAB por pesquisadores da PUC-RJ. Os catalisadores foram sintetizados pelo método de impregnação via úmida e dispersão física em concentrações de 4 e 8% em massa de MoO<sub>3</sub> e 2% em massa de NiO e foram caracterizados por DRX, EDX, FTIR e MEV. Os resultados obtidos a partir das caracterizações indicaram que a fase hexagonal da Al-MCM-41 foi obtida, após calcinação do material houve um aumento característico na ordenação hexagonal desse material. Ocorreu uma redução na ordenação da fase hexagonal após a impregnação dos óxidos MoO<sub>3</sub> e NiO, mantendo-se ainda sua fase hexagonal de peneira molecular mesoporosa. A dispersão via úmida sobre Al-MCM-41 mostrou-se mais eficiente quando se dispersa um teor menor de MoO<sub>3</sub> e a dispersão física quando aumentou-se o teor do MoO<sub>3</sub>. A partir da análise termogravimétrica foi possível averiguar uma boa estabilidade térmica para ambos os suportes Al-MCM-41 e SBA-15. Com as análises de DRX para o suporte SBA-15, constatou-se uma boa organização hexagonal mesoporosa, seguida da redução hexagonal após a impregnação dos óxidos MoO<sub>3</sub> e NiO. Para os dois tipos de impregnação dos óxidos sobre SBA-15 verificou-se a presença das fases cristalinas de molibdênio e níquel.

Palavras – chave: impregnação, peneira molecular mesoporosa, catalisador, óxido de Molibdênio.



## ABSTRACT

The oil industry increasingly seeks materials that convert heavy hydrocarbons to light which have a higher added value. The strict environmental laws, the social pressure for fuel with better performance and the need for use of crude oil more and more heavy and with high nitrogen content, have generated a great demand for the development of hydrorefining catalysts. An example of promising catalysts is acidic mesoporous material because of its wide application as support for solid catalysts in industrial chemical process, raising a greater interest in many researchers driving research in this area. The mesoporous molecular sieve, Al-MCM-41 is an interesting catalyst support due to high thermal and hydrothermal stability, high surface area, high pore diameters which provide possibilities for the preparation of catalysts that have high dispersion metal NiMo on Al-MCM-41. Another interesting mesoporous support in catalysis is the mesoporous silica SBA-15, it has been widely studied, mainly due to its characteristics: thermal, chemical and mechanics stable, in addition to its ability to adsorb metal cations, allowing its use as support for metal catalysts. Thus, the aim of this work was to synthesize and characterize the support MCM-41 with the addition of aluminum (Al-MCM-41) and NiMo catalysts supported. The support Al-MCM-41 was synthesized with ratio Si/Al= 31,9 through the hydrothermal method at 150°C for 12 hours and characterized by XRD, EDX, FTIR, MEV and TG. In this work was used a sample of SBA-15 as support for NiMo catalysts previously synthesized and ceded to LabCAB by researchers from PUC-RJ. The catalysts were synthesized by the wet impregnation method and physical dispersion at concentrations of 4 and 8 wt% MoO<sub>3</sub> and 2 wt% NiO and were characterized by XRD, EDX, FTIR and MEV. The results obtained from the characterization indicated that the hexagonal phase of the Al-MCM-41 were obtained, after calcination of the material there as an increase in the characteristic hexagonal ordering of the material. There was a reduction in the hexagonal phase ordering after impregnation of the oxides NiO and MoO<sub>3</sub>, still remain its hexagonal phase of mesoporous molecular sieve. The wet dispersion on Al-MCM-41 was more efficient when dispersed a lower MoO<sub>3</sub> content and the physical dispersion when the content of MoO<sub>3</sub> was increased. From the thermal analysis it was possible verify good thermal stability for both of supports, Al-MCM-41 and SBA-15. With the XRD for SBA-15 support, it was found good organization hexagonal mesoporous followed by hexagonal reduction after impregnation of the oxides NiO and MoO<sub>3</sub>. For both types of impregnation of the oxides on SBA-15 was found the presence of crystalline phases of molybdenum and niquel.

Keywords: Impregnation, mesoporous molecular sieve, catalysts, molybdenum oxid.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 -	Classificação da IUPAC dos materiais em função do tamanho dos poros.....	31
Figura 2.2 -	Fases apresentadas pela MCM; (a) MCM-41 de fase hexagonal; (b) MCM-48 de fase cúbica, e (c) MCM-50 de fase lamelar.....	31
Figura 2.3 -	Micrografia da (A) HMS.....	32
Figura 2.4 -	Estrutura mesoporosa da SBA-15.....	32
Figura 2.5 -	Perfil estrutural da MCM-41, (a) perfil estrutural e (b) micrografia.....	33
Figura 2.6 -	Mecanismo de formação da estrutura hexagonal da MCM-41.....	34
Figura 2.7 -	Representação de uma molécula de surfactante CTMABr.....	35
Figura 2.8 -	Formação do agregado micelar.....	35
Figura 2.9 -	Representação esquemática do sítio de Brønsted na Al-MCM-41.....	36
Figura 2.10 -	Representação das estruturas: (A) neutra, para a MCM-41 (B) após introdução do alumínio Al-MCM-41.....	37
Figura 2.11 -	Estrutura 2D hexagonal da SBA-15.....	41
Figura 2.12 -	Estrutura de canais hexagonais MCM-41 e SBA-15.....	41
Figura 2.13 -	Representação do arranjo mesoporoso na estrutura hexagonal antes e após calcinação.....	49
Figura 3.1 -	(a) suporte Al-MCM-41 calcinado; (b) sal heptamolibdato de amônio; (c) sal (indicado pela seta) depositado sobre o suporte.....	56
Figura 3.2 -	Determinação do volume aparente do suporte Al-MCM-41.....	56
Figura 3.3 -	Impregnação via úmida dos suportes (a) Al-MCM-41 e (b) SBA-15 com o sal heptamolibdato de amônio.....	57
Figura 4.1 -	Difratograma de raios X da amostra Al-MCM-41 não calcinada.....	62
Figura 4.2 -	Difratograma de raios X da amostra Al-MCM-41 calcinada.....	63
Figura 4.3 -	Difratograma de raios X da amostra SBA-15 calcinada.....	65

Figura 4.4 -	Ampliação do Difratoograma de raios X da amostra SBA-15 calcinada.....	65
Figura 4.5 -	Microscopia Eletrônica de Varredura da Al-MCM-41 não calcinada com ampliações de: (a) 1000 x e (b) 2000 x.....	67
Figura 4.6 -	Microscopia Eletrônica de Varredura da Al-MCM-41 calcinada com ampliações de: (a) 1000 x e (b) 2000 x.....	67
Figura 4.7 -	Espectros de FTIR da Al-MCM-41 (a) não calcinada e (b) calcinada.....	68
Figura 4.8 -	Espectros de FTIR da SBA-15 calcinada.....	70
Figura 4.9 -	Ampliação do número de onda do espectro de FTIR da SBA-15 calcinada.....	71
Figura 4.10 -	Curvas TG e DTG para o Al-MCM-41 não calcinado a 10 °C x min <sup>-1</sup> .....	72
Figura 4.11 -	Curvas TG e DTG para o Al-MCM-41 calcinado a 10 °C x min <sup>-1</sup> ..	73
Figura 4.12 -	Curvas TG e DTG para a SBA-15 calcinada a 10 °C x min <sup>-1</sup> .....	75
Figura 4.13 -	Difratoogramas de raios X (a) MoO <sub>3</sub> e (b) NiO.....	76
Figura 4.14 -	Difratoogramas de raios X nas faixas de ângulos 2 a 90°, (a) 2 a 10° e (b) de 10 a 90°, para o catalisador AIMC1.....	77
Figura 4.15 -	Difratoogramas de raios X nas faixas de ângulos 2 a 90°, (a) 2 a 10° e (b) de 10 a 90°, para o catalisador AIMC2.....	78
Figura 4.16 -	Difratoogramas de raios X nas faixas de ângulos 2 a 90°, (a) 2 a 10° e (b) de 10 a 90°, para o catalisador AIMC3.....	78
Figura 4.17 -	Difratoograma de raios X nas faixas de ângulos 2 a 90°, (a) 2 a 10° e (b) de 10 a 90°, para o catalisador AIMC4.....	79
Figura 4.18 -	Difratoogramas de raios X nas faixas de ângulos (a) 0,5 a 90°, (b) 0,5 a 90°, (c) de 10 a 40° e (d) 40 a 90°, para o catalisador SB1.	82
Figura 4.19 -	Difratoogramas de raios X nas faixas de ângulos (a) 0,5 a 90°, (b) 0,5 a 90°, (c) de 10 a 40° e (d) 40 a 90°, para o catalisador SB2.	82
Figura 4.20 -	Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra de AIMC1 com ampliações de: (a) 1000 x e (b) 2000 x.....	85
Figura 4.21 -	Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra de AIMC2 com ampliações de: (a) 1000 x e (b) 2000 x.....	86
Figura 4.22 -	Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra de AIMC3 com ampliações de: (a) 1000 x e (b) 2000 x.....	86
Figura 4.23 -	Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra de AIMC4 com ampliações de: (a) 1000 x e (b) 2000 x.....	86
Figura 4.24 -	Espectros de FTIR (a) Al-MCM-41 calcinada e AIMC1, AIMC2 e (b) ampliação do número de onda do espectro.....	88

Figura 4.25 -	Espectros de FTIR (a) Al-MCM-41 calcinada e AIMC3, AIMC4 e (b) ampliação do número de onda do espectro.....	<b>88</b>
Figura 4.26 -	Espectros de FTIR do catalisador SB1.....	<b>89</b>
Figura 4.27 -	Espectros de FTIR do catalisador SB2.....	<b>90</b>

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Análise elementar do óleo cru típico .....	23
Tabela 3.1 - Teores dos óxidos nos catalisadores suportados.....	58
Tabela 4.1 - Parâmetros Cristalográficos da Al-MCM-41.....	64
Tabela 4.2 - Análise semi-quantitativa do suporte não calcinado e calcinado, expressos em óxidos.....	66
Tabela 4.3 - Absorção na Região do Infravermelho para Al-MCM-41.....	69
Tabela 4.4 - Faixas de temperatura e das perdas percentuais de massa da Al-MCM-41.....	74
Tabela 4.5 - Faixas de temperatura e das perdas percentuais de massa da SBA-15 calcinada.....	76
Tabela 4.6 - Parâmetros Cristalográficos da Al-MCM-41 calcinada e dos catalisadores sintetizados.....	81
Tabela 4.7 - Análise semi-quantitativa do suporte não calcinado e calcinado e dos catalisadores sintetizados, expressos em óxidos.....	85

## LISTA DE SIGLAS

Å	Angstrom
$a_0$	Parâmetro Mesoporoso
AIMC1	8% MoO <sub>3</sub> /2% NiO – Al-MCM-41/via úmida
AIMC2	4% MoO <sub>3</sub> /2% NiO, – Al-MCM-41/via úmida
AIMC3	8% MoO <sub>3</sub> (dispersão física) /2% NiO – Al-MCM-41/via úmida.
AIMC4	4% MoO <sub>3</sub> (dispersão física) /2% NiO – Al-MCM-41/via úmida.
Al-MCM-41	MCM-41 modificada com alumínio
API	American Petroleum Institute
BET	Brunauer, Emmett and Teller
Co	Cobalto
CTMABr	Brometo de Hexadeciltrimetilamônio
$d_{100}$	Distância interplanar do plano (100)
DBT	Dibenzotiofeno
DDA	Dodecilamina
DMDBT	Dimetildibenzotiofeno
DRX	Difração de Raios X
EDX	Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva
EOn	Óxidos de Polietileno
FCC	Craqueamento Catalítico em Leito Fluidizado
Fe	Ferro
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de Ferro
FTIR	Infravermelho por Transformada de Fourier
GLP	Gás Liquefeito de Petróleo
HCC	Hidrocraqueamento Catalítico
HDN	Hidrodenitrogenação
HDR	Hidrorrefino
HDS	Hidrodessulfurização
HDT	Hidrotratamento
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
M41S	Família de peneiras moleculares compostas de silicato ou aluminossilicato
MCM-41	Matriz de Composição da Mobil n° 41
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MoO <sub>3</sub>	Óxido de Molibdênio
Ni	Níquel
NiMo	Níquel e Molibdênio
NiO	Óxido de Níquel
POm	Óxidos de Polipropileno
SAPO – n	Silicoaluminofosfatos
SBA-15	Santa Bárbara Amorphos
SiO <sub>2</sub>	Sílica
TEOS	Tetraortossilicato
TG	Termogravimetria
TGA	Análise Térmica Diferencial
USY	Ultrastable Zeolite (Zeólita Y ultraestável)
V	Vanádio
WTI	West Texas Intermediate

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>18</b>
<b>1.1 OBJETIVOS.....</b>	<b>20</b>
<b>1.1.1 Objetivo Geral.....</b>	<b>20</b>
<b>1.1.2 Objetivos Específicos.....</b>	<b>20</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>22</b>
<b>2.1 Petróleo.....</b>	<b>22</b>
<b>2.2 Impurezas do Petróleo.....</b>	<b>23</b>
<b>2.2.1 Impurezas Oleofílicas.....</b>	<b>23</b>
2.2.1.1 Compostos Sulfurados.....	24
2.2.1.2 Compostos Nitrogenados.....	24
2.2.1.3 Compostos Oxigenados.....	24
2.2.1.4 Resinas e Asfaltenos.....	25
2.2.1.5 Compostos Organometálicos.....	25
<b>2.2.2 Impurezas Oleofóbicas.....</b>	<b>25</b>
<b>2.3 Refino.....</b>	<b>25</b>
<b>2.4 O Hidrorrefino.....</b>	<b>26</b>
<b>2.5 Catálise.....</b>	<b>28</b>
<b>2.6 Peneiras Moleculares.....</b>	<b>29</b>
<b>2.6.1 MCM-41.....</b>	<b>33</b>
<b>2.6.2 Al-MCM-41.....</b>	<b>36</b>
<b>2.6.3 SBA-15.....</b>	<b>40</b>
<b>2.6.4 Incorporação do Metal ao Suporte.....</b>	<b>42</b>
<b>2.7 Catalisadores de Hidrorrefino.....</b>	<b>44</b>
<b>2.8 Técnicas de Caracterização.....</b>	<b>47</b>
<b>2.8.1 Difractometria de Raios X (DRX).....</b>	<b>48</b>
<b>2.8.2 Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (EDX).....</b>	<b>50</b>
<b>2.8.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....</b>	<b>51</b>
<b>2.8.4 Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....</b>	<b>51</b>

<b>2.8.5 Análise Termogravimétrica.....</b>	<b>52</b>
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>54</b>
<b>3.1 Síntese do Suporte Al-MCM-41.....</b>	<b>54</b>
<b>3.2 Tratamento Pós-síntese do Suporte Al-MCM-41.....</b>	<b>55</b>
<b>3.3 SBA-15.....</b>	<b>55</b>
<b>3.4 Preparo dos Catalisadores MoO<sub>3</sub>/NiO sobre Al-MCM-41 e SBA-15.....</b>	<b>55</b>
<b>3.4.1 Método por Dispersão Física.....</b>	<b>55</b>
<b>3.4.2 Método por Via Úmida.....</b>	<b>56</b>
<b>3.5 Caracterização do Suporte e dos Catalisadores.....</b>	<b>58</b>
<b>3.5.1 Difractometria de Raios X (DRX).....</b>	<b>58</b>
<b>3.5.2 Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (EDX).....</b>	<b>59</b>
<b>3.5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....</b>	<b>59</b>
<b>3.5.4 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....</b>	<b>60</b>
<b>3.5.5 Análise Termogravimétrica.....</b>	<b>60</b>
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>62</b>
<b>4.1 Caracterização dos Suportes.....</b>	<b>62</b>
<b>4.1.1 Difractometria de Raios X (DRX).....</b>	<b>62</b>
<b>4.1.1.1 Suporte Al-MCM-41.....</b>	<b>62</b>
<b>4.1.1.2 Suporte SBA-15.....</b>	<b>64</b>
<b>4.1.2 Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (EDX).....</b>	<b>66</b>
<b>4.1.2.1 Suporte Al-MCM-41.....</b>	<b>66</b>
<b>4.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....</b>	<b>66</b>
<b>4.1.3.1 Suporte Al-MCM-41.....</b>	<b>66</b>
<b>4.1.4 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....</b>	<b>68</b>
<b>4.1.4.1 Suporte Al-MCM-41.....</b>	<b>68</b>
<b>4.1.4.2 Suporte SBA-15.....</b>	<b>70</b>
<b>4.1.5 Análise Termogravimétrica.....</b>	<b>72</b>
<b>4.1.5.1 Suporte Al-MCM-41.....</b>	<b>72</b>



4.1.5.2 Suporte SBA-15.....	74
<b>4.2 Caracterização dos Catalisadores Óxidos .....</b>	<b>76</b>
<b>4.2.1 Difractometria de Raios X (DRX).....</b>	<b>76</b>
4.2.1.1 MoO <sub>3</sub> /NiO Suportados em Al-MCM-41.....	76
4.2.1.2 MoO <sub>3</sub> /NiO Suportados em SBA-15.....	81
<b>4.2.2 Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (EDX).....</b>	<b>84</b>
4.2.2.1 MoO <sub>3</sub> /NiO Suportados em Al-MCM-41.....	84
<b>4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....</b>	<b>85</b>
4.2.3.1 MoO <sub>3</sub> /NiO Suportados em Al-MCM-41.....	85
<b>4.2.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....</b>	<b>87</b>
4.2.4.1 MoO <sub>3</sub> /NiO Suportados em Al-MCM-41.....	87
4.2.4.2 MoO <sub>3</sub> /NiO Suportados em SBA-15.....	89
<b>5. CONCLUSÕES.....</b>	<b>93</b>
<b>6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>96</b>
<b>7. REFERÊNCIAS.....</b>	<b>98</b>

## **1. INTRODUÇÃO**

## 1. INTRODUÇÃO

O petróleo bruto é uma complexa mistura de hidrocarbonetos, que apresenta contaminações variadas de enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais. A composição exata dessa mistura varia significativamente em função do seu reservatório de origem. No seu estado bruto, o petróleo serve quase que somente como óleo combustível. Para que seu potencial energético seja aproveitado ao máximo, ele deve ser submetido a uma série de processos, a fim de se desdobrar nos seus diversos derivados (MARIANO, 2001).

A descoberta de petróleo em camadas mais profundas exige boas técnicas de extração e de refino. O processamento de cargas pesadas se dá devido a mudanças na composição do petróleo (ZHAO *et al.*, 1996).

Além da demanda no processamento de moléculas que possuam diâmetro cinético mais volumosos (superior a 0,75 nm), o desenvolvimento de catalisadores com alta dispersão de área ativa, é uma necessidade imprescindível na melhoria do desempenho dos processos industriais (GUINET e RIBEIRO, 2004).

No Brasil, a produção de petróleo se concentra basicamente no campo gigante de Marlim (cerca de 80%). Esse petróleo caracteriza-se pela presença de altos teores de compostos nitrogenados. Esse fato tem um impacto negativo sobre os catalisadores de HCC (Hidrocraqueamento catalítico), diminuindo o rendimento do processo. Neste sentido, considerando a importância do processo de HCC para o país, uma estratégia, como o desenvolvimento de catalisadores de hidrocraqueamento com maior resistência a nitrogenados, pode ser instituída para solucionar este problema (CABRAL, 2008).

Catalisadores bifuncionais, compostos por um metal, componente de hidro/desidrogenação e uma função ácida para craqueamento, apresentam papel fundamental no refino de petróleo, especialmente na hidroconversão de alcanos lineares de cadeia longa, provenientes da síntese de Fischer-Tropsch (WEISZ, 1962, DEGNAN e KENNEDY, 1993).

O uso de sólidos ácidos mesoporosos, como suporte de catalisadores, vem desempenhando grande interesse, devido suas características principais

como alta estabilidade térmica e hidrotérmica, alta área superficial, acidez, elevados diâmetros de poros, entre outros.

O óleo pesado apresenta em sua composição moléculas volumosas e densas, incluindo os compostos sulfurados e nitrogenados. Assim, catalisadores de aluminossilicatos do tipo MCM-41 e mesoporosos SBA-15 contendo uma combinação de metais de transição (Ni e Mo) são atrativos a reações de hidroconversão utilizadas nas refinarias (FÉLIX, 2009).

Frente aos inúmeros problemas encontrados na indústria de refino, as peneiras moleculares mesoporosas como a Al-MCM-41 e SBA-15, apresentam forte potencial como catalisadores em virtude de sua alta área superficial ( $>700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) e diâmetro de poro ( $>2\text{nm}$ ) o que os tornam excelentes suportes para íons e óxidos metálicos, além de permitir o acesso dos substratos reacionais aos sítios ativos do catalisador.

Portanto, devido à grande necessidade, de se obter catalisadores direcionados a processos de refino de petróleo, este trabalho teve como proposta a síntese da peneira molecular mesoporosa Al-MCM-41, seguida da impregnação do suporte com diferentes teores de Ni/Mo por via úmida e dispersão física. Também foi realizada a impregnação da peneira molecular SBA-15, com o menor teor da impregnação realizada com a Al-MCM-41 em função da manutenção da fase hexagonal mesoporosa do suporte, verificada pelas caracterizações. O trabalho foi desenvolvido com a finalidade de verificar as propriedades superficiais destes catalisadores, para que possam ser direcionados a processos de hidrorrefino.

## 1.1. OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo Geral

O presente trabalho teve como objetivo geral sintetizar a peneira molecular mesoporosa Al-MCM-41, impregnar os óxidos MoO<sub>3</sub>/NiO sobre Al-MCM-41 e SBA-15 por via úmida e dispersão física, para serem aplicados como catalisadores de hidrorrefino.

### 1.1.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar o suporte Al-MCM-41;
- Impregnar os óxidos dos metais por via úmida e dispersão física;
- Impregnar a peneira molecular mesoporosa SBA-15, com o menor teor de metais impregnados na Al-MCM-41;
- Avaliar as propriedades físico-químicas dos suportes e catalisadores através das análises: Difractometria de Raios X (DRX), Energia Dispersiva de Raios X (EDX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Termogravimetria (TG) e Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Petróleo

O petróleo é uma das principais fontes de energia utilizadas pela humanidade, além de sua grande importância como fonte energética, seus derivados são a matéria-prima para a manufatura de inúmeros bens de consumo, apresentando grande relevância na sociedade.

A participação do petróleo remota a tempos bíblicos, onde os tijolos eram assentados com asfalto e o betume era largamente utilizado pelos fenícios na calafetação de embarcações, utilizados também por egípcios, gregos, romanos entre tantas outras civilizações antigas, as quais aproveitavam o petróleo para diversos fins (THOMAS, 2004).

Em 1859, quando foi iniciada a exploração comercial nos Estados Unidos e até 1945 o petróleo produzido provinha dos Estados Unidos, maior produtor do mundo. No início do século XX os avanços tecnológicos reduzem os custos de exploração e produção, criando um novo ciclo econômico para a indústria de petróleo (THOMAS, 2004). Assim, a indústria petrolífera passa a representar um papel cada vez mais importante no cenário mundial (ARAGÃO, 2005).

No Brasil a história do petróleo tem início em 1858, quando o Marquês de Olinda assina o decreto nº 2266 concedendo a José Barros Pimentel o direito de extrair mineral betuminoso para fabricação de querosene, em terrenos situados às margens do Rio Marau, na então província da Bahia. A produção de petróleo no Brasil cresceu de 750 m<sup>3</sup>/ dia na época da criação da Petrobras para mais de 182000 m<sup>3</sup>/ dia no final dos anos 90, graças aos contínuos avanços tecnológicos de perfuração e produção na plataforma continental (THOMAS, 2004).

O petróleo não é uma substância pura, sendo constituído de uma mistura complexa de diversos compostos químicos. Apesar de existirem vários tipos de petróleo, há certa uniformidade nas composições elementares encontradas. A alta porcentagem de carbono e hidrogênio existente no petróleo mostra que os

seus principais constituintes são hidrocarbonetos, como pode ser observado na Tabela 2.1 (SANTOS, 2006).

De acordo com Szklo (2008), os principais tipos de hidrocarbonetos encontrados no petróleo são hidrocarbonetos saturados (parafinas normais, ramificadas e cíclicas) e os aromáticos. Os outros constituintes aparecem sob a forma de compostos orgânicos que contêm outros elementos, sendo os mais comuns o nitrogênio, o enxofre e o oxigênio, metais também podem ocorrer como sais e ácidos orgânicos (THOMAS, 2004).

Tabela 2.1 – Análise elementar do óleo cru típico.

<b>ELEMENTO</b>	<b>% (m/m)</b>
<b>Carbono</b>	83,0 a 87,0
<b>Hidrogênio</b>	11,0 a 14,0
<b>Enxofre</b>	0,06 a 8,0
<b>Nitrogênio</b>	0,11 a 1,70
<b>Oxigênio</b>	0,10 a 2,0
<b>Metais (Fe, Ni, V, etc)</b>	Até 0,30

Fonte: THOMAS, 2001

## **2.2 Impurezas do Petróleo**

Estes constituintes geralmente são compostos com presença de heteroátomos, como o enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais, podendo aparecer em toda faixa de ebulição do petróleo, tendendo a se concentrar nas frações mais pesadas do petróleo, sendo considerados como impurezas.

### **2.2.1 Impurezas Oleofílicas**

São as impurezas dissolvidas no óleo ou parte integrante do mesmo, pode-se dividir em:



### **2.2.1.1 Compostos Sulfurados**

O enxofre apresenta uma concentração média de 0,65% em peso, sendo o terceiro elemento mais abundante no petróleo, encontram-se na forma orgânica ou inorgânica, são responsáveis pela contaminação de catalisadores de processos de refino, corrosão e determinam cor e cheiro de produtos finais além de serem considerados tóxicos (THOMAS, 2001).

### **2.2.1.2 Compostos Nitrogenados**

A maior parte do petróleo produzido na Bacia de Campos apresenta teor de nitrogenados acima da média mundial, apresentam 0,17% em peso médio, encontram-se normalmente em sua forma orgânica (THOMAS, 2001). Os compostos nitrogenados, em geral, são os responsáveis pelo envenenamento de catalisadores, por oxidação e podem dar coloração aos derivados do petróleo (CUNHA, 2005).

O petróleo oriundo do pré-sal apresenta baixo teor de enxofre e geralmente alto teor de nitrogênio, dificultando ainda mais o processo de refino, visto que os compostos nitrogenados danificam com mais frequência o catalisador.

Os catalisadores de hidrocraqueamento são muito sensíveis aos compostos de nitrogênio presente nas cargas de alimentação, embora essas cargas sejam hidrotratadas primeiramente (por catalisadores de hidrotratamento) para remover o nitrogênio a nível prescrito, porém, ainda assim reagem como os catalisadores de hidrocraqueamento (CABRAL, 2008).

### **2.2.1.3 Compostos Oxigenados**

Tendem a se encontrar nas frações mais pesadas do petróleo, afetando a acidez, o odor e a corrosividade destas frações. Aparecem na forma complexa, como ácidos carboxílicos, ácidos naftênicos, fenóis, cresóis, ésteres, amidas, cetonas, benzofuranos.

#### **2.2.1.4 Resinas e Asfaltenos**

Estes compostos constituem as frações mais polares do petróleo e possuem estrutura molecular parecida, sendo que os asfaltenos tem maior massa molecular (GARSHOL, 2005).

São impurezas que possuem moléculas grandes, com alta relação carbono/hidrogênio, apresentando enxofre, oxigênio e nitrogênio de 6,9 a 7,3%. A estrutura básica das resinas e asfaltenos são semelhantes, mas enquanto as resinas estão dissolvidas no cru e são facilmente solúveis, os asfaltenos encontram-se dispersos em colóides, são consideradas as estruturas mais complexas do petróleo, de caráter polar e altamente aromáticas (THOMAS, 2001).

#### **2.2.1.5 Compostos Organometálicos**

Os compostos organometálicos apresentam-se na forma de sais orgânicos dissolvidos na água emulsionada ao petróleo, facilmente removidos através de processos de separação, e como compostos complexos se concentram em frações mais pesadas de petróleo. Os metais que contaminam o petróleo são: ferro, zinco, cobre, chumbo, molibdênio, cobalto, arsênio, manganês, cromo, sódio, níquel e vanádio (THOMAS, 2001). A presença de metais é mais comum em petróleos que tenham maior teor de enxofre e asfaltenos, além disso, são responsáveis pelo envenenamento de catalisadores (CUNHA, 2005).

#### **2.2.2 Impurezas Oleofóbicas**

A principal fonte destas impurezas está nas conhecidas águas de formação, que acompanham o petróleo nas suas jazidas. Entre estas impurezas incluem-se: águas, sais, argilas, areias e sedimentos.

### **2.3 Refino**

O refino do petróleo consiste em uma série de beneficiamentos pelos quais passa o mineral bruto, para a obtenção de derivados, estes sim, produtos de grande interesse comercial. Refinar petróleo é, portanto, separar as frações desejadas, processá-las e lhes dar acabamento, de modo a se obterem produtos vendáveis (NEIVA, 1983).

O principal objetivo dos processos de refinação é a obtenção de maior quantidade possível de derivados de alto valor comercial, ao menor custo operacional possível, com máxima qualidade, minimizando-se ao máximo a geração dos produtos de pequenos valores de mercado (MARIANO, 2001).

Os processos de refino podem ser divididos em três classes: separação física, transformação química e purificação. A destilação, a extração de solventes, a cristalização por refinamento, a filtração e a absorção estão compreendidas nos processos de separação física (CABRAL, 2008). Estes processos não alteram a natureza das moléculas envolvidas, ocorrem por ação de energia (na forma de modificações de temperatura e/ou pressão) ou de massa (na forma de relações de solubilidade a solventes) sobre o petróleo ou suas frações (ABADIE, 2003).

Os processos de transformação química ou conversão englobam reações de quebra, reagrupamento e reestruturação molecular. As reações específicas de cada processo são conseguidas por ação conjugada de temperatura e pressão sobre os cortes, sendo frequente a presença de um agente promotor reacional (catalisador). Conforme a presença ou ausência desse agente, estes processos podem ser classificados em catalíticos ou não (ABADIE, 2003).

Os processos de purificação neutralizam ou removem os elementos considerados contaminantes como enxofre, nitrogênio. A quantidade de impurezas é significativamente maior nas frações mais pesadas do petróleo, dificultando a sua remoção. Para as frações mais leves são empregados os processos chamados de convencionais que são relativamente mais simples, como por exemplo: o tratamento com aminas e o tratamento cáustico são utilizados principalmente para remoção de enxofre (QUELHAS *et al.*, 2012). Por meio da hidrogenação as frações de petróleo são submetidas a altas pressões de hidrogênio e a temperaturas entre 26 e 538°C, em presença de catalisadores (CABRAL, 2008).

#### **2.4 O Hidrorrefino**

Os processos de hidrorrefino (HDR) figuram-se entre os mais importantes da indústria de refino de petróleo. São definidos por processos nos quais as

frações de petróleo são tratadas com hidrogênio, na presença de um catalisador adequado. A utilização desse processo vem aumentando em função de determinados aspectos: permite o processamento de vários petróleos, reduz emissões de enxofre e toxidade dos produtos, promove a redução da geração de derivados pesados (SILVA *et al.*, 1998).

Nestes processos com aplicação de hidrogênio tem-se o hidrotreatamento (HDT) tem como objetivo a remoção de impurezas tais como enxofre, nitrogênio, oxigênio, haletos, oxigenados, metálicos, hidrocarbonetos aromáticos e olefinas, buscando a melhoria e qualidade de produtos. Já o hidrocraqueamento (HCC) é um processo de craqueamento catalítico realizado sob pressões parciais de hidrogênio elevadas; tem como objetivo a conversão de hidrocarbonetos pesados em frações de menor massa molecular e maior valor comercial, reduzir a deposição de coque sobre o catalisador, hidrogenar os compostos aromáticos polinucleados, facilitando sua decomposição, e hidrogenar as mono e di-olefinas que são formadas durante o processo de craqueamento, aumentando, deste modo, a estabilidade química dos produtos finais (MARIANO, 2001).

O óleo nacional, por ser pesado e ácido, tem dificuldade de encontrar mercado, sendo comercializado com elevado desconto em relação a óleos de referência (leves) como o West Texas Intermediate – WTI e o Brent (TAVARES, 2005). Aliado ao fato de que cerca de 40% das reservas brasileiras consistem de óleos com grau API abaixo de 20 (SZKLO *et al.*, 2006), portanto, existe um grande incentivo para que se invista em tecnologias que se adequem ao processamento de óleos nacionais.

Neste sentido, a pesquisa em processos de hidrorrefino (HDR), mais especificamente o processo de hidrocraqueamento torna-se fundamental no que diz respeito à situação do petróleo nacional, onde cada vez mais se processa cargas pesadas (CABRAL, 2008).

O Hidrocraqueamento é um processo catalítico de refino capaz de melhorar cargas de petróleo por meio da adição de hidrogênio, remoção de impurezas e craqueamento para faixas de ebulição desejadas (GRUIA, 2006).

As cargas para o hidrocraqueamento são, frequentemente, aquelas frações mais difíceis de craquear ou que não podem ser efetivamente craqueadas em unidades de craqueamento catalítico. Esse processo também quebra as moléculas pesadas que contêm enxofre e nitrogênio eliminando-os dos produtos finais (MARIANO, 2001).

As principais vantagens do processo de hidrocraqueamento catalítico são os altos rendimentos em gasolina de boa octanagem e óleo diesel, a produção de uma quantidade volumosa da fração de gás liquefeito de petróleo (GLP), melhor balanceamento na produção de gasolina e frações intermediárias destiladas e complementação ao FCC, com a conversão de cargas que não podem ser tratadas neste processo (FÉLIX, 2009).

A principal desvantagem reside na necessidade de implantar equipamentos caros e de grande porte, devido às condições drásticas do processo. Unidades de geração de hidrogênio e de recuperação de enxofre devem também estar presentes, de forma que elevado investimento deve ser feito na construção do sistema completo (FÉLIX, 2009).

## **2.5 Catálise**

Um dos problemas a ser combatido atualmente é a utilização de processos não específicos e não seletivos, que levam à geração de grande quantidade de resíduos tóxicos e subprodutos que são descartados (LENARDÃO, 2003). Nesse sentido, a catálise é um dos pilares da química, pois o uso de catalisadores aumenta a eficiência dos processos, reduzindo a formação de subprodutos indesejáveis (SILVA, 2011b).

Segundo a definição da IUPAC (1976), a catálise é o fenômeno pelo qual uma quantidade relativamente pequena de uma substância estranha à estequiometria, o catalisador, aumenta a velocidade de uma reação química sem ser consumida no processo.

O catalisador intervém no mecanismo da reação formando ligações químicas com um ou mais reagentes proporcionando assim um novo percurso para a sua conversão em produtos.

Em cada caso de uma determinada reação, o catalisador favorece uma entre várias reações possíveis. Quando o catalisador e os reagentes se encontram em fases diferentes, configura-se a Catálise Heterogênea e neste caso a reação ocorre na interface entre as fases, uma característica importante é a existência de centros ativos (sítios ativos) na superfície do catalisador (FIGUEIREDO, 2007). Sendo a superfície do sólido a responsável pela sua atividade catalítica, convém que o catalisador apresente uma superfície extensa e acessível aos reagentes.

Os catalisadores suportados, são os catalisadores com maior utilização industrial, são constituídos por um suporte sobre o qual se dispersa uma substância ativa, o suporte confere ao catalisador porosidade e resistência mecânica (FIGUEIREDO, 2007).

Os catalisadores a base de zeólitas, que foram descobertas em 1756 pelo cientista sueco Crönsted, têm sido utilizados nos processos de refino de petróleo. Mas com a demanda cada vez maior na exploração, o petróleo vem se tornando mais pesado, dificultando assim a difusão das moléculas maiores para os poros ativos das zeólitas, que são classificados como materiais microporosos (CASTRO, 2009).

Nas refinarias de petróleo utilizam-se catalisadores para obtenção de produtos leves oriundos de frações pesadas do petróleo, já que a demanda por tais produtos está cada dia mais crescente (CASTRO, 2009). A partir desta necessidade, grupos de pesquisa direcionam seus estudos no sentido de sintetizar materiais com poros maiores, como as peneiras moleculares mesoporosas para servirem de suporte catalítico.

## **2.6 Peneiras Moleculares**

As peneiras moleculares mesoporosas apresentam alta área superficial e diâmetros de poro bem definidos e ajustáveis (BECK *et al.*, 1992), propriedades que as tornam alvo de intensa pesquisa. Estes materiais não possuem a restrição imposta pelo menor diâmetro de poros, presentes nas zeólitas (< 15Å), permitindo a difusão de moléculas bem maiores (FÉLIX, 2009). São geralmente sólidos não cristalinos ou paracristalinos tais como sílica, aluminas

de transição ou lamelares modificados como argilas pilarizadas e silicatos. Os poros destes materiais são em geral irregularmente espaçados com larga distribuição de tamanhos (SENNA JUNIOR, 1999).

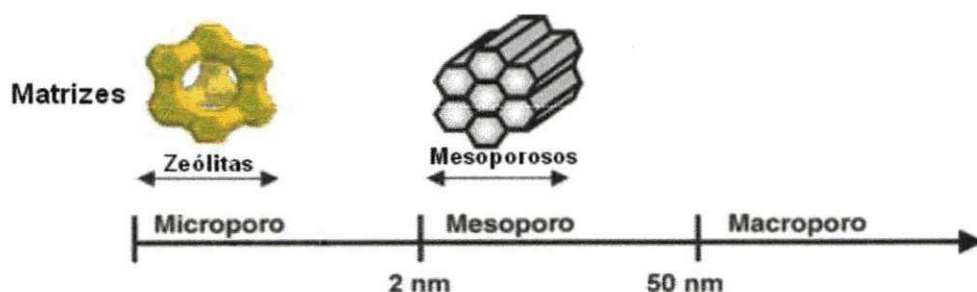
O conceito de peneira molecular só foi iniciado em 1932 por McBain (FLANIGEN, 1991), que as definiu como sólidos porosos capazes de adsorver moléculas seletivamente. A estrutura porosa de uma peneira molecular baseia-se em uma extensa rede de íons oxigênio contendo elementos do tipo  $(TO_4)$ , onde T representa o átomo central do sítio tetraédrico (PEREIRA, 2010).

As peneiras moleculares constituem uma família de materiais porosos que possuem a capacidade de difusão seletiva de moléculas em seu espaço intracristalino. Essa propriedade se deve a existência de canais e cavidades de dimensões bem definidas (FÉLIX, 2009).

Essa discriminação de moléculas baseada nas dimensões moleculares é o efeito de peneiramento molecular. Por causa dessa relação estrutura – discriminação e do fato de que hoje são conhecidas várias estruturas sem análogos naturais e várias composições diferentes de aluminossilicatos e aluminofosfatos, os materiais sólidos porosos com uma estreita distribuição de dimensões e poros são atualmente conhecidos, coletivamente, como peneiras moleculares (BARBOSA, 2009).

No intuito de classificar a porosidade dos materiais de acordo com suas dimensões, materiais com diâmetro de poro excedendo  $0,05\ \mu\text{m}$  ou  $50\ \text{nm}$  ( $500\ \text{Å}$ ) são denominados macroporosos e materiais com diâmetro de poro  $2,0\ \text{nm}$  ( $20\ \text{Å}$ ) são denominados microporosos e com diâmetro de poro intermediário são denominados mesoporosos (IUPAC, 1972); conforme pode-se verificar na Figura 2.1.

Figura 2.1 – Classificação da IUPAC dos materiais em função do tamanho dos poros.

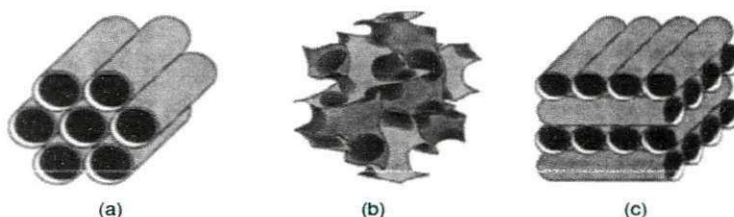


Fonte: Souza, 2011

No contexto atual das peneiras moleculares mesoporosas, três materiais, obtidos por métodos diferentes de síntese, vem sendo preferencialmente estudados (MARTINS e CARDOSO, 2006).

O primeiro faz parte da família de peneiras moleculares denominadas M41S, descoberto pela empresa Mobil (BECK *et al.*, 1992), e compostos basicamente formados por silício ou silício e alumínio. Esta família inclui a peneira molecular com arranjo hexagonal MCM-41, a MCM-48, que possui organização cúbica, e a lamelar MCM-50, (Figura 2.2). A preparação desses materiais da família M41S envolve o uso de um surfactante, exemplificado pelo brometo de cetiltrimetilamônio ( $C_{16}H_{33}(CH_3)N^+Br^-$ ), como grande direcionador da estrutura, e uma fonte de silício e alumínio (MARTINS e CARDOSO, 2006).

Figura 2.2- Fases apresentadas pela MCM; (a) MCM-41 de fase hexagonal; (b) MCM-48 de fase cúbica, e (c) MCM-50 de fase lamelar.



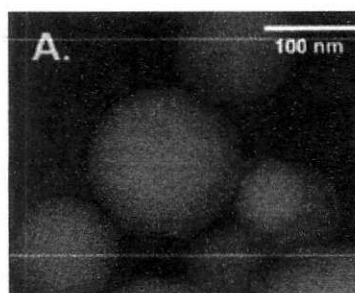
Fonte: Corma *et al.*, 1995.

O segundo material, introduzido por Pinnavaia *et al.*, (1994), foi obtido na presença de amins neutras (hexadecilamina) ou de surfactantes neutros à



base de óxido de polietileno, resultando nas estruturas (A) HMS (Figura 2.3) e MSU, respectivamente.

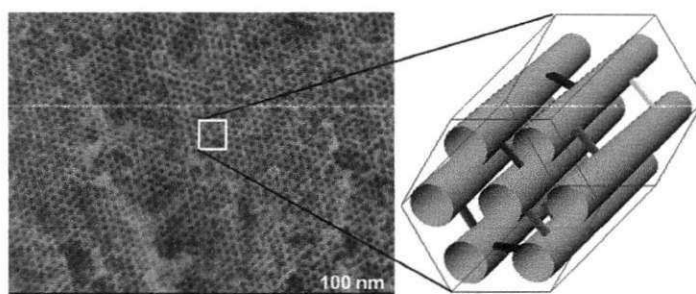
Figura 2.3 – Micrografia da (A) HMS.



Fonte: Pinnavaia *et al.*, 2004.

O terceiro material foi desenvolvido por Stucky *et al.*, (1998) através de uma nova rota de síntese para materiais mesoporosos envolvendo copolímeros tribloco como agentes direcionadores de estrutura. Estes materiais, exemplificados pela SBA – 15, apresentam mesoporos também ordenados e monodirecionais, mas com diâmetros maiores que 50 nm e paredes mais espessas que a MCM – 41 (MARTINS e CARDOSO, 2006). Sua estrutura mesoporosa é apresentada na Figura 2.4.

Figura 2.4 – Estrutura mesoporosa da SBA-15.



Fonte: Kleitz, 2000.

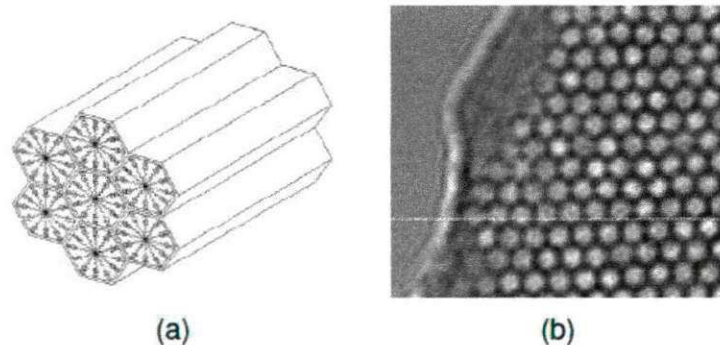
Dentre os mais variados materiais mesoporosos a MCM-41 e a SBA-15 são os materiais mais estudados e aplicados em testes catalíticos (SILVA, 2011a).

### 2.6.1 MCM-41

Apesar das peneiras moleculares microporosas, a exemplo, das zeólitas apresentarem larga utilização industrial devido suas características, suas limitações de tamanho de poros incentivam a busca por materiais mesoporosos como é o caso da MCM-41.

A Mobil Composition of Mater (MCM-41), descoberta em 1992, é a principal representante da família M41S, conforme a Figura 2.5. É um material puramente de silício com paredes amorfas em torno de canais ordenados, formando uma estrutura que apresenta ordenamento a longa distância (VERHOEF, 1999).

Figura 2.5 - Perfil estrutural da MCM-41, (a) perfil estrutural e (b) micrografia.



Fonte: Wan e Zhao, 2009.

Suas principais propriedades são: poros ordenados e uniformes, elevada área superficial ( $>700 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), alta estabilidade térmica ( $>900^\circ\text{C}$ ), hidrotérmica, química, mecânica e grande capacidade de adsorção (CORMA, 1997).

A maioria das aplicações catalíticas para processamento de hidrocarbonetos sobre materiais nanoestruturados está relacionada com MCM-41, e foram patenteados pela Mobil Oil Corporation. Isso pode ser justificado pelo fato deste apresentar um arranjo hexagonal de mesoporos bem definidos com diâmetro variável de 2 a 10 nm, de moléculas volumosas aos sítios ativos no interior dos poros (CASTRO, 2009).

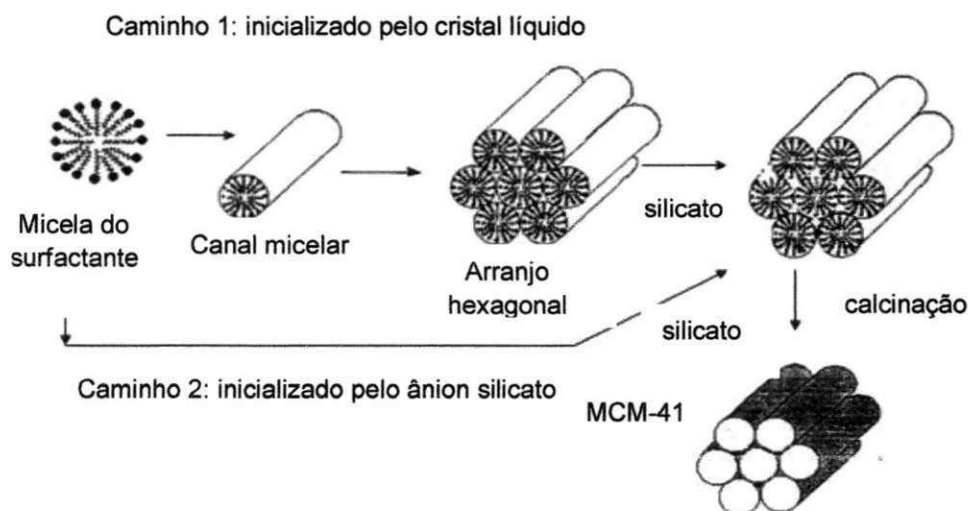
Diferentes procedimentos tanto em temperatura ambiente como por métodos hidrotérmicos (BRAGA, 2011) têm sido propostos para a obtenção da

MCM-41. Na síntese deste material devem estar presentes três componentes principais: direcionador da estrutura, fonte de silício e o mineralizante (ácido ou básico). O direcionador orienta a formação da estrutura da MCM-41 e influencia no tamanho dos poros do material obtido (REDDY, 1994).

Vários artigos relatam a síntese da MCM-41, esses buscando melhores condições de síntese (Klimova *et al.*, 2003, Zhao *et al.*, 1995, Corma *et al.*, 1994, Tanev *et al.*, 1994, Chen *et al.*, 1993, Kresge *et al.*, 1992, Beck *et al.*, 1992).

Dois mecanismos típicos de síntese foram propostos por (BECK *et al.*, 1992), acompanhados por outras rotas modificadas (ZHAO *et al.*, 1998). Na Figura 2.6 observa-se o mecanismo proposto inicialmente, o LCT – Mecanismo do Direcionamento por Cristal Líquido. No caminho 1, a fase micelar do tipo hexagonal forma-se primeiro e o silicato adicionado precipita-se em volta deste arranjo formado. No caminho 2, ocorre uma interação entre o silicato e as micelas formadas, permitindo a formação das micelas cilíndricas e em seguida a livre organização dos agregados na formação da fase hexagonal (VARTULI *et al.*, 1994; BECK *et al.*, 1992).

Figura 2.6 – Mecanismo de formação da estrutura hexagonal da MCM-41.



Fonte: Barbosa, 2009

O direcionador estrutural no caso dos mesoporos é o próprio surfactante (PEREIRA, 2010), também chamado tensoativo, é uma molécula que possui em sua estrutura molecular dois grupos (um hidrofílico, em uma extremidade, e

um hidrofóbico composto por uma cadeia de carbonos de comprimento variável na extremidade oposta) (BARBOSA, 2009), conforme pode ser observado na Figura 2.7 o brometo de cetiltrimetilamônio (CTMABr).

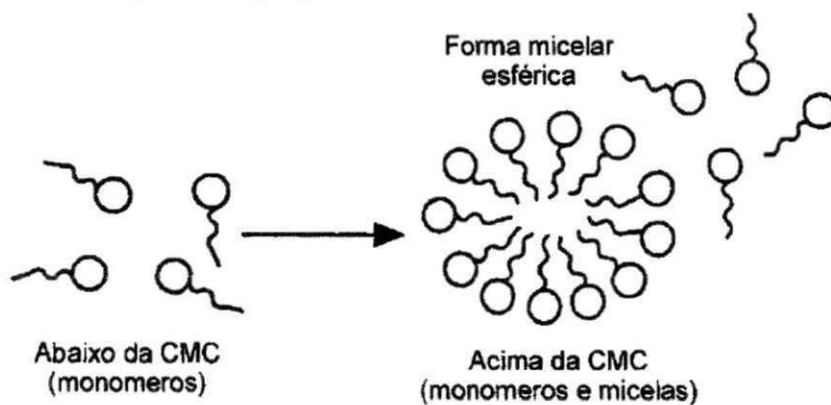
Figura 2.7 – Representação de uma molécula de surfactante CTMABr.



Fonte: Barbosa, 2009.

Em solução aquosa, estas espécies tendem a se auto-organizar (agregação de moléculas) e podem formar, dependendo das condições da solução, micelas esféricas ou cilíndricas, como verifica-se na Figura 2.8 (BARBOSA, 2009).

Figura 2.8 – Formação do agregado micelar.



Fonte: Maniasso, 2001

Devido às suas características peculiares, tais como ampla superfície interna uniforme e a facilidade do controle do diâmetro de poros, a MCM-41 tem-se apresentado viável para aplicação na catálise (CORMA *et al.*, 1995). Entretanto, as peneiras moleculares puramente de silício possuem uso limitado

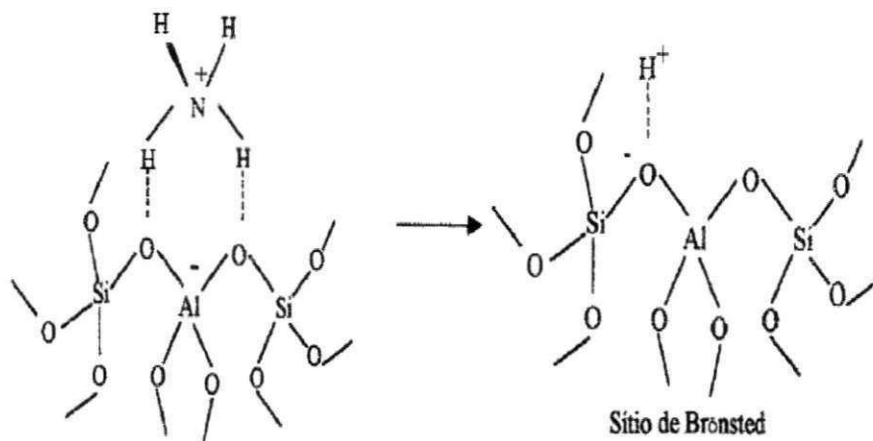
devido à pequena quantidade de sítios ácidos ou de oxi-redução em suas matrizes (WANG *et al.*, 2008). Para que esse material seja proveitoso em aplicações catalíticas é essencial que a incorporação de íons metálicos aconteça na sua rede (BRAGA, 2011).

### 2.6.2 Al-MCM-41

A incorporação de heteroátomos dentro das paredes da MCM-41 tem sido reportada por alterar tanto a ordem estrutural quanto a estabilidade hidrotérmica, principalmente o alumínio, o qual proporciona uma melhor atividade catalítica. O grande interesse na Al-MCM-41 é devido à incorporação do alumínio dentro das paredes da MCM-41, gerando sítios ativos por adsorção, troca iônica e catálise, processos nos quais podem ser executados em meio aquoso (BARBOSA, 2009).

Quando um heteroátomo trivalente ( $M^{+3}$ ), como o alumínio na Al-MCM-41 (Figura 2.9), é incorporado isomorficamente numa posição do silício, é gerada uma densidade de carga negativa em torno do mesmo, fazendo-se necessário um cátion de compensação extraestrutural. Quando um próton é utilizado como contraíon surge a acidez de Brönsted. Este sítio ácido pode ser representado como um grupo hidroxila em ponte ligando o alumínio e o silício (PEREIRA, 2010).

Figura 2.9 – Representação esquemática do sítio de Brönsted na Al-MCM-41.

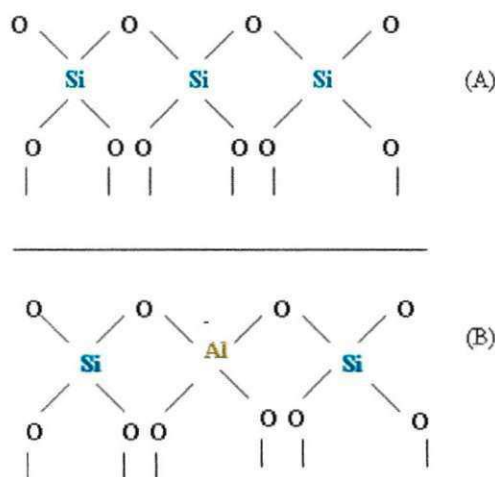


Fonte: Schuth, 1995

A presença dos grupos hidroxilas associados a um metal tetracoordenado como, por exemplo, o alumínio, favorece a acidez de

Brönsted, melhorando a atividade catalítica dos materiais mesoporosos, já que estes geralmente possuem estrutura neutra, como verifica-se na Figura 2.10 (GONÇALVES, 2006).

Figura 2.10 – Representação das estruturas: (A) neutra, para a MCM-41 (B) após introdução do alumínio Al-MCM-41.



Fonte: Barbosa, 2009

Diversas publicações mostram a modificação da peneira molecular com íons: alumínio, vanádio, nióbio, estanho, titânio, bário, níquel, cromo, entre outros. A incorporação de alumínio na estrutura hexagonal da MCM-41 pode ser realizada utilizando diferentes reagentes como: aluminato de sódio, isopropóxido de alumínio, sulfato de alumínio e pseudo boemita. Dentre essas fontes, as que apresentam características catalíticas mais apropriadas são o isopropóxido de alumínio e o sulfato de alumínio (BRAGA, 2011), pois permitem uma maior geração de alumínio coordenado tetraedricamente, promovendo a compensação da carga negativa do alumínio com  $H^+$  na estrutura (acidez de Brönsted), resultando em um aumento das características ácidas do material (CORMA, 1997).

Esse material modificado tem sido utilizado em diferentes aplicações. Segundo (CORMA, 1997), os poros largos da MCM-41 combinados com a acidez das paredes contendo Al tornam o material um bom catalisador para o craqueamento catalítico de moléculas grandes.

Um fator importante a ser determinado é a razão observada entre silício e alumínio (Si/Al) na estrutura. Essa razão pode variar de 2 a 80 (MOKAYA, 2000; CORMA, 1997), e permite inferir se o alumínio está coordenado tetraedricamente (nas paredes da estrutura hexagonal) ou octaedricamente (fora da estrutura) (LUAN *et al.*, 1995). Portanto, quanto menor a razão mais alumínios tetraédricos serão gerados, proporcionando a preparação de compósitos que podem abrir novas oportunidades para a engenharia de moléculas seletivas dentro da superfície interna dos mesoporos (BRAGA, 2011; MOKAYA, 2000).

Uma das limitações encontradas na síntese da Al-MCM-41 ocorre durante a etapa de calcinação. Devido às altas temperaturas, ocorre a hidrólise do alumínio estrutural pelo vapor de água gerado da combustão do surfactante; desta forma, após o processo de eliminação do surfactante, observa-se uma diminuição do alumínio tetraédrico (SOUZA, 2001). Outra limitação na incorporação do alumínio a MCM-41 se dá porque o aumento da quantidade de alumínio provoca uma diminuição na resolução do difratograma de raios - X, (uma das caracterizações utilizadas para os materiais mesoporosos), indicando uma menor região de ordenamento estrutural em relação à encontrada na estrutura da MCM-41 (CASTRO, 2009; MELO, 2000).

Os estudos de Braga (2011) evidenciaram que a inserção de alumínio na estrutura da MCM-41 melhora a acidez desse material com a presença de dois tipos de sítios: Brönsted e ligação de hidrogênio, apesar de alguns parâmetros estruturais terem sido modificados com o alumínio, o suporte Al-MCM-41 permaneceu como material mesoporoso.

Medeiros (2013) obteve bons resultados para a síntese da peneira molecular mesoporosa Al-MCM-41 utilizando um tratamento térmico de 150°C/12h, com uma razão Si/Al 32, confirmados por caracterizações de DRX, EDX, BET, FTIR e TG.

As reações de HCC de 1, 3, 5 – triisopropilbenzeno (TIPB), isopropilação de naftaleno e hidrogenação de naftaleno e fenantreno utilizando MCM-41, já foram reportadas na literatura (Reddy *et al.*, 1996), verificou-se que a MCM-41 modificada com Al apresentava características interessantes para ser utilizada em reações catalisadas por ácidos. Assim, diversas reações foram estudadas utilizando Al-MCM-41 como catalisador, tendo como exemplo: hidroconversão

do n-heptano (LIU, 2009), isopropilação de tolueno com 1-dodecano (LLANOS, 2008), isopropilação de tolueno (SELVARAJ *et al.*, 2004), transformação de metilcicloexano (HABIB *et al.*, 2008), entre outros.

Medeiros (2013) avaliou a síntese hidrotérmica da peneira molecular Al-MCM-41 com razão Si/Al = 32 a 150 °C/12 h. Em suas análises foi possível verificar que houve uma boa ordenação do material mesoporoso caracterizado pelas análises de Difractometria de Raios X e Infravermelho por Transformada de Fourier, apresentando um valor da distância interplanar relativa ao plano (100) ( $d_{100}$ ) igual a 3,75 nm e o parâmetro de rede hexagonal ( $a_0$ ) um valor de 4,33 nm característicos da peneira Al-MCM-41.

Carmo *et al.*, (2009) utilizou como catalisador mesoporoso o Al-MCM-41 para produção de biodiesel por esterificação do ácido palmítico, para tanto, sintetizou a peneira molecular mesoporosa Al-MCM-41 com razões Si/Al = 8, 16 e 32 a temperatura ambiente. A partir da caracterização dos materiais sintetizados, observou-se a formação hexagonal estrutural correspondente a Al-MCM-41, com destaque à desordem na ordenação causada pelo aumento na quantidade de alumínio, caracterizado pela análise de Difractometria de raios X, foi possível a constatação do valor da distância interplanar relativa ao plano (100) ( $d_{100}$ ) igual a 4,0 nm e o parâmetro de rede hexagonal ( $a_0$ ) um valor de 4,6 nm, como também maior valor para área superficial de 815 m<sup>2</sup>/g para a síntese de razão Si/Al = 32. A peneira molecular Al-MCM-41 foi avaliada como um bom catalisador para a reação de esterificação do ácido palmítico.

Conforme relatou Chen *et al.*, (1997) em seus estudos, para o craqueamento de gasóleo, a Al-MCM-41 produziu uma quantidade elevada de combustíveis líquidos e poucos gases e coque, em relação à sílica/alumina amorfa.

Portanto, o Al-MCM-41, mostra-se como uma boa alternativa catalítica para moléculas volumosas. Visando uma maior atividade e acidez a estrutura do catalisador formado, mesmo com a incorporação do Al na estrutura da MCM-41, faz-se necessário a modificação nesse tipo de suporte por impregnação permitindo que estes materiais possam ser usados como catalisadores ácidos, básicos ou bifuncionais.



### 2.6.3 SBA-15

Novos materiais mesoporosos foram sintetizados variando-se a fonte de silício, o direcionador e as condições de síntese. Alguns exemplos de outras terminologias para mesofases encontradas na literatura e suas respectivas fontes de sílica e direcionadores de estrutura, são: FSM-16 (Kanemita, cloreto de cetiltrimetilamônio), SBA-3 (tetraalquilortosilicato, brometo de cetiltrimetilamônio e HBr), SBA-15 (tetraalquilortosilicato, copolímero tribloco comercial), entre outros (SELVAM, 2001).

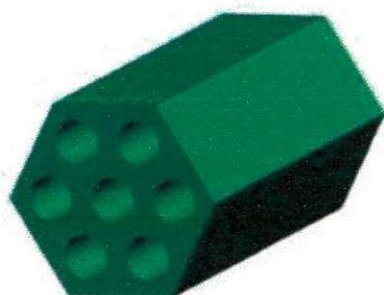
Em 1998, uma nova família de materiais a base de sílica com mesoporos altamente ordenados foi sintetizada em um meio de acidez média pelo uso de copolímeros tri-blocos não iônicos comercialmente disponíveis (EOn P<sub>m</sub> EOn, onde n e m são os números de monômeros) com extensos blocos de óxidos de polietileno (EO)<sub>n</sub> e óxidos de polipropileno (PO)<sub>m</sub> (ZHAO, FENG e HUO, 1998).

Diferentes materiais com diversos arranjos periódicos foram preparados e denominados SBA (Santa Bárbara Amorphous). Uma extensa variedade de materiais SBA's foram reportados na literatura, entre eles SBA-1 (cúbico) (KAO, WU e CHENG, 2006), SBA-11 (cúbico), SBA-12 (rede 3-D hexagonal) (KIM e STUCKY, 2000), SBA-14 (lamelar) (ZHAO, HUO e FENG, 1998), SBA-15 (2-D hexagonal) (KIM e STUCKY, 2000) e SBA-16 (cúbico de corpo centrado) (VOORT, BENJELLOUN e VANSANT, 2002). A SBA-15 atraiu imediatamente muita atenção e agora é a mais intensamente estudada estrutura SBA (MEYNEN, COOL E VANSANT, 2009).

A SBA-15 apresenta estrutura hexagonal com poros altamente ordenados e interligados, paredes relativamente espessas (3,1 – 6,4 nm) e notável estabilidade térmica, hidrotérmica e mecânica (ZHAO *et al.*, 1998). Sua síntese é realizada utilizando uma fonte de sílica, o copolímero tribloco, poli – (óxido etileno) – poli – (óxido propileno) – poli- (óxido etileno) PEO – PPO – PEO é um bom candidato a agente direcionador da estrutura, por apresentar propriedade de ordenação mesoestrutural e ser biodegradável, utilizando meio ácido para dissolução do surfactante e subseqüentemente calcinação para formação dos mesoporos. O tamanho dos poros e a espessura da parede podem ser ajustados variando a temperatura (35° a 140°C) e o tempo (11 a 72 horas) da reação. A análise Difractometria de raios X da SBA-15 é realizada em

baixo ângulo onde revela uma estrutura de poros 2D hexagonal do grupo espacial P6mm, como pode-se observar na Figura 2.11, nenhum padrão pode ser observado em alto ângulo devido a natureza amorfa das paredes dos poros (LIMA, 2010; ZHAO *et al.*, 1998).

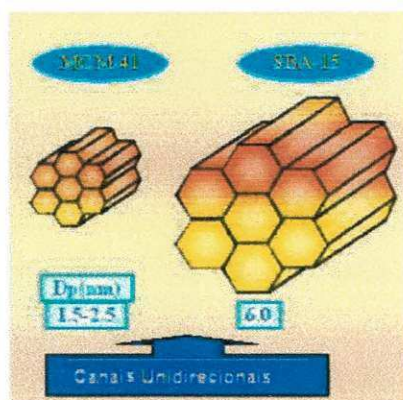
Figura 2.11 – Estrutura 2D hexagonal da SBA-15.



Fonte: Wan e Zhao, 2007

A SBA-15 é um exemplo típico de materiais mesoporosos que formam arranjo hexagonal de aproximadamente 6,0 nm de diâmetro, maior que os poros característicos da estrutura da MCM-41 (Figura 2.12), uma estreita distribuição de tamanho de poros, usualmente na faixa de 4,6 a 30 nm e áreas superficiais na faixa de  $800 \text{ m}^2 \times \text{g}^{-1}$  (SOUZA, 2011). A MCM-41 é sintetizada utilizando um surfactante catiônico diferentemente da SBA-15 a qual utiliza-se um surfactante não iônico, ambas apresentam características das peneiras moleculares mesoporosas, a SBA-15 tem se destacado por apresentar diâmetros de poros maiores e melhor estabilidade hidrotérmica.

Figura 2.12 – Estrutura de canais hexagonais MCM-41 e SBA-15.



Fonte: Souza, 2011

Após sua síntese, em 1998, a sílica mesoporosa SBA-15 vem sendo amplamente estudada, principalmente em função de suas características: estável termicamente, química e mecanicamente, além de sua capacidade de absorver cátions metálicos, permitindo sua utilização como suporte de metais para catalisadores.

As peneiras moleculares mesoestruturadas MCM-41 e SBA-15 funcionalizadas com óxidos e metais são avaliadas como catalisadores ácidos e básicos, pois mostram-se interessantes para o processamento de moléculas complexas, devido ao tamanho de poros favorável e uma elevada área superficial (GEORGIANNI *et al.*, 2009; ALBUQUERQUE, 2008; LIMA, 2008).

#### **2.6.4 Incorporação de metal ao suporte**

Embora materiais mesoporosos sejam considerados como catalisadores potenciais em reações envolvendo moléculas grandes, por possuírem poros relativamente largos, eles são constituídos de uma estrutura de sílica quimicamente inerte apresentando baixa força ácida (FASOLO, 2006).

A indução de uma atividade catalítica específica pelo aumento do número de sítios ácidos pode ser obtida pela incorporação de uma variedade de metais na mesoestrutura por síntese direta, por impregnação ou por troca iônica (ESWARAMOORTHY *et al.*, 2004). A dispersão espontânea de sais inorgânicos em materiais mesoporosos durante a impregnação é um fenômeno de interação sólido-sólido (XIAO *et al.*, 1998).

Li; Gao; Zheng (2002) relataram que alguns óxidos de metais ativos poderiam se espalhar espontaneamente nas superfícies de alguns suportes e durante a calcinação ocorreria à formação de uma monocamada ou submonocamada. Segundo Félix (2009) as áreas superficiais dos suportes têm um importante papel na dispersão de óxidos metálicos.

Alguns suportes, como o aluminofosfato AIPO, MCM-41, MCM-22, entre outros, necessitam, da inserção de uma fase ativa na sua estrutura para que possam ser aplicados como catalisadores (SILVA, 2010). Para cargas craqueadas, com teores mais altos de olefinas e aromáticos e para cargas com teores de nitrogênio significativos, os catalisadores NiMo tem apresentado melhor desempenho (SONG, 2003).

Os catalisadores sólidos, basicamente, consistem de dois ou mais componentes: o suporte e uma ou mais fases ativas, que são os principais responsáveis pela atividade catalítica. O suporte catalítico age como o veículo da fase ativa, isto é, este permite que os reagentes envolvidos na reação cheguem até a fase ativa do catalisador. Além disso, maximiza a área superficial da fase ativa, por meio do espalhamento das partículas da fase ativa sobre a superfície. A fase ativa, normalmente, pode constituir de 0,1 a 20% do catalisador sob a forma de pequenas partículas cristalinas (1 a 50 nm). Estas partículas por sua vez são obtidas mediante a incorporação de íons ou óxidos metálicos (alcalinos, alcalinos terrosos, metais de transição, entre outros.), heteropoliácidos, complexos de metais de transição, complexos orgânicos, aminas, entre outros, à estrutura do suporte (MOULIJN; LEEUVEN; VAN SANTEN ;1993).

Para impregnação, parte-se de uma solução do metal com concentração suficiente para atingir determinado teor sobre um suporte, variando o tempo, a temperatura e o pH para adsorver a fase ativa, tal que após a secagem e calcinação o metal seja fixado e estável (SCHAMAL, 2011).

Um dos métodos de preparação de catalisadores mais utilizado é a impregnação de um suporte poroso com uma solução de um componente ativo (WINJNGAARDEN; KRONBERG; WESTERTERP; 1996). A impregnação consiste em colocar em contato com um suporte sólido um volume de solução contendo o precursor de fase ativa, que, num passo subsequente, é seco para remover o solvente adsorvido (CAMPANATI; FORNASARI; VACCARI; 2003). Dois métodos de contato podem ser distinguidos, dependendo da quantidade de solução utilizada:

- Impregnação via úmida, que envolve o uso de um excesso de solução com respeito ao volume do poro do suporte (PINNA, 1998).
- Impregnação por “umidade incipiente” ou “seca”, onde, o volume de solução contendo o precursor não excede o volume do poro do suporte (CAMPANATI; FORNASARI; VACCARI; 2003).

A dispersão física é um processo de preparação de catalisador que consiste na mistura mecânica da fase ativa (metal, óxido metálico, entre outros) com o suporte, seguido da calcinação para a distribuição do metal sobre a superfície do suporte (KNÖZINGER e TAGLAUER, 1999). A dispersão física é amplamente utilizada na dispersão do trióxido de molibdênio ( $\text{MoO}_3$ ), óxido de tungstênio ( $\text{WO}_3$ ), entre outros, em suportes como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , MCM-41, zeólitas (HUANG *et al.*, 2003; XIAO *et al.*, 1998).

Portanto, a análise dos métodos de incorporação de metais por via úmida e dispersão física sobre a estrutura dos suportes mesoporosos Al-MCM-41 e SBA-15 é de relevância científica para as pesquisas desenvolvidas no ramo da indústria do petróleo.

## 2.7 Catalisadores de Hidrorrefino

A composição química do petróleo que atualmente chega às refinarias tem se modificado gradativamente, sendo processadas moléculas de maior massa molar. Esta modificação se dá pela descoberta de petróleo em camadas cada vez mais profundas, fazendo com que surjam novas tecnologias de extração e, principalmente no tratamento de refino de petróleo. Um dos materiais que tem sido muito estudado com a possibilidade de aplicação em novos processos de refino são as peneiras moleculares mesoporosas (OLIVEIRA *et al.*, 2005).

Um catalisador ideal para o melhor aproveitamento desse petróleo pesado deve ser capaz de promover a hidrogenação, craquear moléculas volumosas, reduzir a quantidade de heteroátomos nos produtos finais e resistir aos venenos das cargas de alimentação quando se opera sob condições severas de pressão e temperatura (CABRAL, 2008).

Nos processos de hidrorrefino são geralmente empregados catalisadores à base de sulfetos de molibdênio ou tungstênio, promovidos por cobalto ou níquel, suportados sobre  $\gamma$ -alumina. No caso dos processos de HCC, os catalisadores costumam conter ainda, zeólitas em sua composição, visando conferir-lhes acidez adequada (SILVA *et al.*, 1998).

A concordância entre a função ácida e hidrogenante é um parâmetro indispensável para a atividade e seletividade de um catalisador. Em caso de

uma determinada reação, o catalisador favorece uma entre várias reações caracterizando-se sua seletividade.

Os catalisadores utilizados no HCC são bifuncionais, ou seja, apresentam dois tipos de sítios ativos, os sítios metálicos, cuja função é hidrogenar/desidrogenar e os ácidos, responsáveis por craquear ou isomerizar (metais suportados em peneiras moleculares) (CABRAL, 2008).

Conforme estudaram Brunet *et al.*, (2005) e Song (2003), para cargas craqueadas com teores mais altos de olefinas e aromáticos e para cargas com teores de nitrogênio significativos, os catalisadores NiMo tem apresentado melhor desempenho.

Corma *et al.*, (1995) compararam a atividade catalítica do NiMo/MCM-41 e da NiMo/USY na hidroconversão do gasóleo de vácuo não tratado e do gasóleo de vácuo hidrotratado. Em seus resultados observou-se que o catalisador mais ácido baseado em USY foi menos reativo para o hidro craqueamento moderado (450°C e 30 atm) do que o catalisador baseado em MCM-41. Segundo os pesquisadores, estes resultados podem sugerir que a acessibilidade das moléculas grandes da alimentação aos sítios ácidos de Brønsted do suporte desempenham um papel importante na conversão de hidro craqueamento observada. Assim, a fração dos sítios ativos acessíveis às moléculas da alimentação foi maior no aluminossilicato mesoporoso NiMo/MCM-41 do que no sistema microporoso da zeólita NiMo/USY.

Klimova *et al.*, (2003) estudaram o efeito dos catalisadores Mo e NiMo suportados em Al-MCM-41 (com razões Si/Al = 15 e 30) e Si-MCM-41 na reação de hidrodessulfurização do DBT (dibenzotiofeno), pôde-se verificar que a incorporação do alumínio no suporte melhora a dispersão dos óxidos de Ni e Mo. Em função da conversão do DBT o catalisador NiMo/Al-MCM-41(30) obteve mais de 80% de conversão diante dos demais catalisadores avaliados.

Baston (2007) desenvolveu catalisadores Mo, NiMo e CoMo suportados em  $\gamma$ -alumina e Al-MCM-41 na avaliação da hidrodessulfurização do dibenzotiofeno, os resultados evidenciaram que esses catalisadores são altamente ativos, com os bimetálicos contendo Mo e Ni (ou Co) apresentando

altos valores de conversão. Apresentando uma maior atividade para a peneira molecular com estrutura MCM-41.

Cabral (2008) avaliou catalisadores de NiMo suportados em zeólita Beta e SAPO-5 em reações de HCC do cumeno. Impregnando teores de 10, 15, e 20% de  $\text{MoO}_3$  com valor fixo de 4% de NiO. A reação foi realizada a  $300^\circ\text{C}$  e 50 bar. Os valores médio da atividade dos catalisadores em zeólita Beta na reação de HCC do cumeno foram oito vezes maior ( $1,7 \times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ) que os catalisadores suportados em SAPO-5. Verificou-se que o catalisador HB NM02 (13,5%  $\text{MoO}_3$  e 3,8% NiO) foi o mais ativo dentre todos os catalisadores NiMo suportados em zeólita Beta.

Sundaramurthy *et al.*, (2008), sintetizaram os catalisadores de hidrotratamento NiMo suportados em SBA-15 e Al-SBA-15 contendo de 7 a 22% de Mo, com uma proporção Ni/Mo de 0,2% em massa. Foi possível observar que as atividades de HDN e HDS usando gasóleo leve, para o catalisador NiMo/Al-SBA-15 com 17 % em massa de Mo e 3,4 % de Ni, foi considerado o melhor catalisador.

Félix (2009) analisou catalisadores NiMo suportados em MCM-41 em reações de HCC do cumeno. Os teores impregnados foram 1, 2 e 5 % de NiO para um valor fixo de 10% de  $\text{MoO}_3$ . A reação foi realizada a  $400^\circ\text{C}$  e 30 bar. Observou-se que os catalisadores apresentaram atividade média de  $2,91 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1} \text{ min}^{-1}$  para a reação de HCC do cumeno. Observou-se que a atividade diminui com o aumento do metal impregnado sendo o melhor catalisador o Ni1Mo10 (1% de NiO e 10% $\text{MoO}_3$ ).

Sampieri *et al.*, (2010), avaliaram catalisadores Mo e NiMo suportados em SBA-15 e Al-SBA-15 por impregnação via úmida e verificaram que a impregnação do Mo sobre SBA-15 conduziu a uma maior dispersão da fase  $\text{MoS}_2$  e uma elevada atividade catalítica para dibenzotiofeno (DBT) na reação de hidrodessulfurização (HDS). Para os outros catalisadores, observou-se uma fraca dispersão da fase do sulfureto em conjunto com uma baixa atividade para HDS de DBT (Mo/Al-SBA-15) e 4,6 – dimetildibenzotiofeno (NiMo/Al-SBA-15).

A hidrodessulfurização é de considerável atenção ao processo de refino de petróleo, diversos trabalhos vêm sendo desenvolvidos visando à melhoria nos catalisadores de HDS, a MCM-41 e a Al-MCM-41 vêm sendo avaliadas intensamente como suportes em processos de HDS.

Klimova *et al.*, (2012) analisaram o comportamento de catalisadores NiMo suportados em diferentes tipos de suportes (MCM-41, Ti-MCM-41, SBA-15, Ti-SBA-15 e uma sílica comercial) em reação de hidrodessulfuração de dibenzotiofeno (DBT) e 4,6 – dimetildibenzotiofeno ( 4,6 – DMDBT) observou-se uma maior atividade de HDS no catalisador NiMo/Ti-SBA-15. A atividade e seletividade do NiMo/MCM-41 e de NiMo/Ti-MCM-41 foi quase a mesma no processo de HDS de DBT e 4,6- DMDBT.

Hussain *et al.*, (2012) avaliaram a síntese hidrotérmica da MCM-41 pela cristalização com sementes (utilização de uma zeólita nano-agrupada, como fonte de sílica), como suporte para catalisador, em suas análises foi possível verificar uma maior atividade HDS da MCM-41 (sintetizada por semeadura) com Mo suportado, em relação aos demais catalisadores avaliados com Mo suportado (Mo-MCM-41, Mo-ZSM-5, Mo-Al-MCM-41). Verificou-se uma baixa atividade do Mo-MCM-41 e Mo-Al-MCM-41 que foi atribuída a menor quantidade de sítios ácidos e para Mo-ZSM-5 sua menor atividade foi devido sua microporosidade.

Assim sendo, a pesquisa voltada para catalisadores NiMo suportados em sílica mesoporosa, a exemplo da Al-MCM-41 e SBA-15, vem sendo investigada e aprimorada até os dias atuais, sua aplicabilidade em processos de hidrorrefino ganha cada vez mais espaço no mercado do refino. Mostrando-se como suportes mesoporosos promissores para utilização nas mais diversas reações catalíticas.

## **2.8 Técnicas de Caracterização**

A caracterização de peneiras moleculares é feita a partir de estudo em laboratório, que tem como objetivo a determinação das suas propriedades físicas, composição química, estrutura e morfologia (GIANNETTO, 1990).

---



A caracterização físico-química dos catalisadores heterogêneos é de fundamental importância também, para explicar e prever algumas das suas principais propriedades.

São aplicadas várias técnicas para caracterização da estrutura hexagonal mesoporosa, dentre elas: Difractometria de Raios X (DRX), Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (EDX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Análise Termogravimétrica (TG), Adsorção e Dessorção de nitrogênio (BET).

### **2.8.1 Difractometria de Raios X**

A difratometria de Raios X é uma técnica que permite o estudo da caracterização dos sólidos a nível atômico.

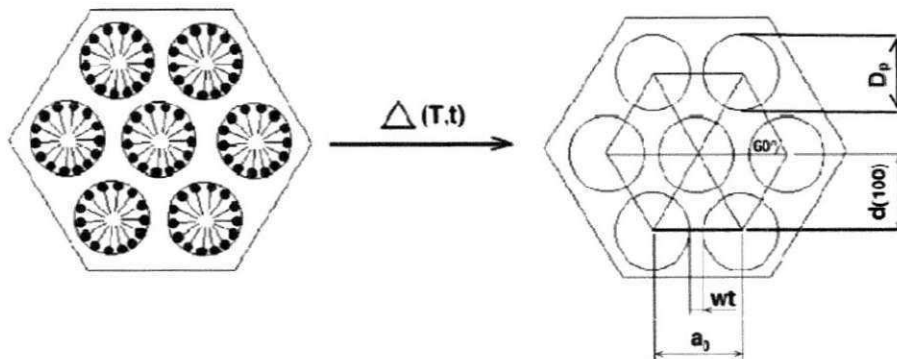
Os raios X são pequenas radiações eletromagnéticas produzidas pela desaceleração de elétrons altamente energéticos ou por transições eletrônicas de elétrons nos orbitais internos dos átomos. A variação dos comprimentos de onda dos raios X variam de 0,1 Å a 100 Å (SKOOG; LEARY, 1992).

Uma técnica bastante utilizada para análise de raios X é o método do pó. O método baseia-se em uniformizar a amostra de modo a obter um pó fino e homogêneo, desta forma quando em feixe de raios X atravessar a amostra, um número significativo de partículas podem ser orientadas em todas as possíveis direções, obedecendo assim a condição de Bragg para reflexão de cada distância interplanar (SKOOG; LEARY, 1992).

O difratograma padrão de raios X para materiais mesoporosos do tipo MCM-41 e SBA-15, apresenta de três a cinco picos de reflexão entre 2° e 10° e 0,5° e 5°, respectivamente. As reflexões são devido ao arranjo hexagonal ordenado de tubos de sílica paralelos, e essas reflexões são chamadas de: (100), (110), (200), (210) e (300). Na Figura 2.13 observa-se um esboço da estrutura hexagonal.



Figura 2.13 – Representação do arranjo mesoporoso na estrutura hexagonal antes e após calcinação.



Fonte: Pereira, 2010

Para determinação dos valores de espaçamento interplanar ( $d_{100}$ ), podem ser obtidas pela equação 2.1:

$$d_{100} = \frac{\lambda}{2 \operatorname{sen} \theta} \quad \text{Equação 2.1}$$

onde:

$\lambda$  = comprimento de onda

$d$  = distância entre os planos cristalinos

$\theta$  = ângulo de Bragg

O parâmetro do arranjo pseudo-hexagonal mesoporoso  $a_0$  (parâmetro de rede) da estrutura mesoporosa da MCM-41 é obtido a partir do pico de reflexão para o plano (100), o qual é sempre o mais representativo no difratograma de raios X dessa estrutura, sendo calculada pela equação 2.2 (KRESGE et al; 1992 e BECK et al; 1992).

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

onde,  $d(hkl)$  - representa a distância interplanar relativa ao plano de reflexão do difratograma de raios X e  $a_0$  - representa o parâmetro do arranjo hexagonal da estrutura.

Para o plano (100), tem-se:

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

Portanto:

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

A distância interplanar para o plano (100) pode ser determinada pela equação 2.5:

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

onde:

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

### 2.8.2 Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)

Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (EDX) é uma técnica analítica usada para a análise elementar ou caracterização química de uma amostra. É uma das variantes da espectroscopia por fluorescência de raios X que se baseia na investigação de uma amostra através de interações entre partículas ou radiação eletromagnética e matéria, analisando os raios X emitidos pela matéria em resposta à incidência de partículas carregadas.

O EDX (Energy dispersive X ray detector) é um acessório essencial no estudo de caracterização microscópica de materiais. Quando o feixe de elétrons incide sobre um mineral, os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia adquirida a qual é emitida em comprimento de onda no espectro de raios X. Um detector instalado na câmara de vácuo do microscópio eletrônico mede a energia associada a esse elétron. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais os elementos químicos estão presentes naquele local e assim identificar, em instantes, que

mineral está sendo observado. O diâmetro reduzido do feixe permite a determinação da composição mineral em amostras de tamanhos muito reduzidos ( $< 5 \mu\text{m}$ ), permitindo uma análise quase que pontual (LAGOIRO, 2001).

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

A microscopia eletrônica de varredura é utilizada tanto para a pesquisa básica como aplicada. Essa técnica permite a observação e a caracterização de diferentes tipos de materiais, a partir da emissão e interação de feixes de elétrons sobre uma amostra, sendo possível caracterizá-los do ponto de vista de sua morfologia e sua organização ultraestrutural. O MEV apresenta intervalo bastante abrangente na sua escala de observação, variando da ordem de grandeza de milímetro (mm) ao nanômetro (nm) (BARBOSA, 2009).

A Microscopia Eletrônica de Varredura é uma caracterização microestrutural bastante versátil disponível, encontrando aplicações em diversos campos do conhecimento, mais particularmente engenharia e ciências dos materiais, engenharia metalúrgica, ciências biológicas entre outros. A interação de um fino feixe de elétrons focalizado sobre a área ou o microvolume a ser analisado gera uma série de sinais que podem ser utilizados para caracterizar propriedades da amostra, tais como composição, superfície topográfica, cristalografia.

### **2.8.4 Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)**

A técnica de espectroscopia na região do infravermelho é utilizada em estudos de superfície com o objetivo de determinar grupos funcionais contidos em um determinado material (BARBOSA, 2009), cada grupo funcional absorve uma frequência característica.

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica de análise para colher o espectro de infravermelho mais rapidamente. Esta técnica permite caracterizar uma larga faixa de compostos orgânicos e inorgânicos, podendo analisar amostras como as peneiras moleculares.

A caracterização de materiais mesoporosos por FTIR complementa informações que podem solucionar alguns problemas estruturais, como por

exemplo a razão Si/Al, o tipo de cátion incorporado, a sua estrutura, as mudanças decorrentes do tratamento térmico e a natureza dos grupos estruturais superficiais (grupos hidroxilas). Esta análise verifica as vibrações intrínsecas dos tetraedros  $TO_4$  que fornecem as bandas internas e externas características desses materiais.

### **2.8.5 Análise Termogravimétrica**

Termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG) são técnicas frequentemente utilizadas para caracterização de suportes e catalisadores (CARDOSO, 2001).

Esta técnica permite determinar propriedades como: estabilidade térmica, água livre e ligada, retenção de solvente, pureza, pontos de ebulição, calores de transição, calores específicos, reações metal-gás, entre outros (BASTON, 2007).

Segundo Cardoso (2001), a TG e DTG permite a determinação da variação de massa em função da temperatura e as temperaturas ótimas onde ocorre um determinado fenômeno, respectivamente. A DTG é representada pela derivação da TG, possibilitando a verificação de pontos de inflexão que ocorrem na curva de TG devido à desidratação e/ou decomposição.

### **3. MATERIAIS E METODOS**

### 3. Materiais e Métodos

#### 3.1 Síntese do suporte Al-MCM-41

Os reagentes utilizados na síntese do suporte Al-MCM-41 foram o brometo de cetiltrimetilamônio (CTMABr) (Isofar), a fonte de silício tetraetilortosilicato (TEOS) (Aldrich), hidróxido de sódio (NaOH) (Isofar), como fonte de alumínio o sulfato de alumínio ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ) (Vetec) e água deionizada.

A Al-MCM-41 foi preparada utilizando-se o método descrito por Saha, Chowdhury e Ghoshal (2008).

Os reagentes foram misturados com o objetivo de se obter a seguinte composição molar:



O procedimento consistiu em dissolver 2,0 g de Hidróxido de Sódio (NaOH) e 3,0 g Brometo de Cetiltrimetilamônio (CTMABr) em 160 ml de água deionizada a temperatura ambiente em um becker de politetrafluoretileno (Teflon<sup>®</sup>), adicionou-se 19,25 g de Tetraetilortosilicato (TEOS), obtendo uma solução homogênea e turva. Em seguida 1,85 g de Sulfato de Alumínio ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ) foi dissolvido em 50 ml de água deionizada em um becker de politetrafluoretileno (Teflon<sup>®</sup>), logo após a dissolução foi adicionado à solução inicial. Após a mistura dos reagentes, a solução obtida foi submetida à agitação contínua por 105 minutos em um agitador mecânico a temperatura ambiente. Após esse período a mistura foi aquecida a 80 °C e agitada por 20 minutos, em um agitador/aquecedor magnético. Após este procedimento foi mantida uma agitação contínua por 4 horas em um agitador mecânico, a temperatura ambiente. Ao final a mistura foi transferida para autoclaves de aço inox, compostas por recipientes de Teflon, sob pressão autógena e tratamento térmico a 150 °C por 12 horas em estufa.

Após a síntese, o material obtido foi filtrado sob vácuo e lavado com cerca de 1500 ml de água deionizada e seco a 80°C em estufa por 8 horas.



### 3.2 Tratamento pós-síntese do suporte Al-MCM-41

Após a secagem o material foi calcinado em forno tipo mufla, sob fluxo de ar  $100 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ , seguindo a sequência de aquecimento de  $100 \text{ }^\circ\text{C}/1\text{h}$ ;  $200 \text{ }^\circ\text{C}/1\text{h}$ ;  $350 \text{ }^\circ\text{C}/1\text{h}$  e  $500 \text{ }^\circ\text{C}/6\text{h}$ , a uma taxa de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . A calcinação foi realizada segundo o método experimentado por Silva (2011a), para remoção do direcionador estrutural utilizado na síntese.

### 3.3 SBA-15

A amostra SBA-15, sintetizada e calcinada foi previamente cedida pela professora Dr<sup>a</sup> Maria Isabel Pais da Silva, da PUC-RJ para desenvolvimento do trabalho. A qual foi submetida à impregnação dos óxidos  $\text{MoO}_3$  e  $\text{NiO}$ .

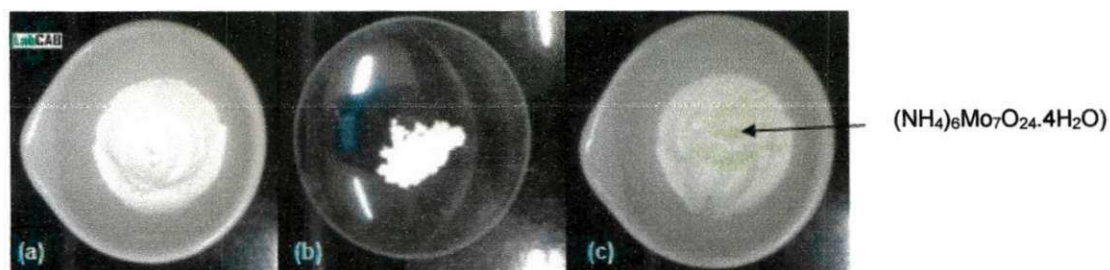
### 3.4 Preparo dos Catalisadores $\text{MoO}_3/\text{NiO}$ sobre Al-MCM-41 e SBA-15

Para o preparo dos catalisadores, pelos métodos por dispersão física e via úmida, utilizou-se como precursores o heptamolibdato de amônio tetra hidratado ( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) (98% - Isofar) e o nitrato de níquel hexa hidratado ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) (97% - Isofar), com concentrações apropriadas para se obter 4 e 8 %  $\text{MoO}_3$ , mantendo o teor de 2 %  $\text{NiO}$ , para os catalisadores suportados em Al-MCM-41 e 4%  $\text{MoO}_3$  e 2%  $\text{NiO}$  para os catalisadores suportados em SBA-15.

#### 3.4.1 Método por Dispersão Física

A metodologia da técnica de dispersão física em catalisadores suportados em Al-MCM-41 e SBA-15 foi baseada nos estudos realizados por Félix (2009). Inicialmente o heptamolibdato de amônio tetra hidratado e os suportes Al-MCM-41 e SBA-15 calcinados foram secos em estufa a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  por 12 horas. A impregnação do heptamolibdato de amônio foi realizada por dispersão física, em almofariz com o auxílio de pistilo, onde foi realizada a dispersão de 0,1564 g de heptamolibdato de amônio sobre 3,0 g do suporte Al-MCM-41 calcinado, e 0,05217g de heptamolibdato de amônio sobre 1,0 g do suporte SBA-15 calcinado, por cerca de 30 minutos, como se verifica na Figura 3.1. Após a impregnação os catalisadores foram secos em estufa por 12 horas a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ , antes da calcinação.

Figura 3.1 - (a) suporte Al-MCM-41 calcinado; (b) sal heptamolibdato de amônio; (c) sal (indicado pela seta) depositado sobre o suporte.



Fonte: própria

Em seguida as misturas obtidas por dispersão física, suportes: Al-MCM-41 e SBA-15 + heptamolibdato de amônio, com as concentrações em estudo, foram submetidas a uma calcinação para dispersão dos óxidos sobre a superfície dos suportes, baseada nos estudos de Félix (2009) e Silva (2011a), em forno tipo mufla a 500 °C por 6 horas, seguindo uma sequência de aquecimento 100°C/0,5h; 200 °C/0,5h; 300 °C/0,5h; 400 °C/0,5h e 500 °C/4h com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

### 3.4.2 Método por Via Úmida

A impregnação via úmida consiste inicialmente na determinação do volume aparente do suporte a ser impregnado, o qual consiste na adição de água deionizada com auxílio de uma bureta à amostra, misturando-se lentamente até que se encontre visualmente umedecida (Figura 3.2 e 3.4), este foi determinado pela quantidade de água adsorvida pelo suporte. O volume aparente da Al-MCM-41 foi da ordem de 2,7 cm<sup>3</sup>/g e da SBA-15 foi de 1,93 cm<sup>3</sup>/g.

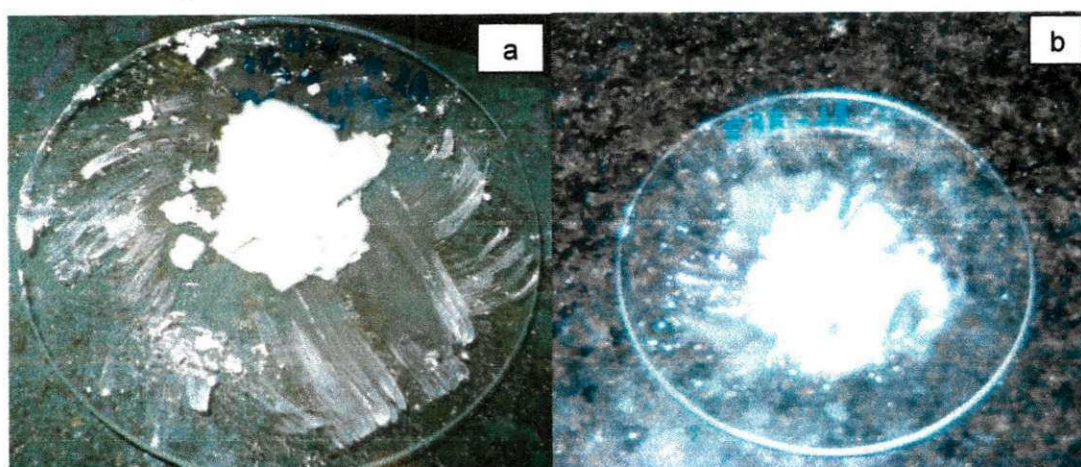
Figura 3.2 - Determinação do volume aparente do suporte Al-MCM-41.



Fonte: própria

Em seguida foi preparada uma solução de heptamolibdato de amônio, de maneira a se obter as concentrações desejadas de 4 e 8 %. 0,1564 g do sal foram dissolvidos em água deionizada para o suporte Al-MCM-41 e 0,05217 g do sal foram dissolvidos para o suporte SBA-15, e utilizando-se uma bureta, a solução foi gotejada lentamente sobre os respectivos suportes (Figura 3.3), de forma que, visualmente o sal se apresente homogêneo sobre os suportes.

Figura 3.3 – Impregnação via úmida dos suportes (a) Al-MCM-41 e (b) SBA-15 com o sal heptamolibdato de amônio.



Fonte: própria

Após impregnação, as amostras foram secas em estufa, a 80 °C por 12 horas. As misturas por via úmida suportes (Al-MCM-41) e (SBA-15) + heptamolibdato de amônio foram submetidas à calcinação seguindo os mesmos procedimentos da calcinação para dispersão física.

A metodologia adotada para a impregnação do óxido de níquel sobre  $\text{MoO}_3/\text{Al-MCM-41}$  e  $\text{MoO}_3/\text{SBA-15}$ , foi a via úmida. Inicialmente foi calculado o volume aparente dos catalisadores  $\text{MoO}_3/\text{Al-MCM-41}$  e  $\text{MoO}_3/\text{SBA-15}$ , de 2,0  $\text{cm}^3/\text{g}$  e 1,9  $\text{cm}^3/\text{g}$  para os catalisadores impregnados (dispersão física e via úmida), respectivamente. O nitrato de níquel foi dissolvido em água deionizada e posteriormente foi preparada uma solução com concentração apropriada para se obter 2 % de níquel na forma de óxido, logo foram realizadas as impregnações e ativação nas mesmas condições para os catalisadores  $\text{MoO}_3/\text{Al-MCM-41}$  e  $\text{MoO}_3/\text{SBA-15}$ . Na Tabela 3.1 estão apresentadas as diferentes composições dos catalisadores. Destaca-se que estes teores de

óxidos, foram pré-determinados baseados nos melhores resultados obtidos na reação de hidrocraqueamento do cumeno por Félix (2009) e Cabral (2008). Em relação aos teores dos óxidos determinados para impregnação da SBA-15, optou-se pelo menor teor de  $\text{MoO}_3$ , visando uma menor agressão ao suporte.

Tabela 3.1 – Teores dos óxidos nos catalisadores suportados.

Suportes	Valores Teóricos		Tipo de impregnação do $\text{MoO}_3$	Nomenclatura
	$\text{MoO}_3$	NiO *		
<b>AI-MCM-41</b>	8%	2%	Via úmida	AIMC1
<b>AI-MCM-41</b>	4%	2%	Via úmida	AIMC2
<b>AI-MCM-41</b>	8%	2%	Dispersão física	AIMC3
<b>AI-MCM-41</b>	4%	2%	Dispersão física	AIMC4
<b>SBA-15</b>	4%	2%	Via úmida	SB1
<b>SBA-15</b>	4%	2%	Dispersão física	SB2

Fonte: própria

\* Todas as impregnações com o NiO foram realizadas por via úmida.

### 3.5 Caracterização dos suportes e dos Catalisadores

A AI-MCM-41, SBA-15 e seus catalisadores foram submetidos às seguintes caracterizações: Difratomia de Raios X (DRX), Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (EDX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Análise Termogravimétrica (TG - apenas para os suportes).

#### 3.5.1 Difratomia de Raios X (DRX)

A caracterização de sólidos através da Difratomia de raios X é de fundamental importância na identificação da estrutura em uma amostra. Esta técnica foi utilizada neste trabalho para a confirmação da ordenação estrutural

do suporte sintetizado e verificação de possíveis alterações na estrutura do material após a impregnação dos óxidos metálicos.

As análises das amostras de Al-MCM-41 e seus catalisadores, foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais (LCM), da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais (UAEMa) na Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), utilizando-se um difratômetro da SHIMADZU, modelo XRD 6000, com fonte de radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1,5406\text{\AA}$ ), obtida por 40 KV em corrente de filamento de 30 mA. As análises das amostras de SBA-15 e seus catalisadores, foram realizadas no Laboratório de Raios X - Departamento de Física - Universidade Federal do Ceará (UFC), utilizando um difratômetro de raios X Rigaku, modelo DMAXB, operando a 40 KV com corrente de 30 mA. As medidas foram realizadas com o passo de  $0,02^\circ$  e em tempo de 0,6 segundos por passo. Os dados foram obtidos na faixa de varredura  $2\theta$  de 2 a 10 graus e  $2\theta$  de 2 a 90 graus.

### **3.5.2 Espectroscopia de raios X por Energia Dispersiva (EDX)**

As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais (LCM), da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais (UAEMa) da UFCG, em espectrômetro Shimadzu modelo 720. Algumas amostras foram analisadas no Laboratório de Catálise e Polímeros da Universidade Federal da Bahia. Estas foram realizadas para determinação química semi-quantitativa do suporte e catalisadores preparados.

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

As análises de MEV do suporte e catalisadores foram realizadas para avaliação e comparação das estruturas morfológicas do material preparado. Estas foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais, o aparelho utilizado para análise de MEV foi um microscópio eletrônico de varredura da marca Philips, modelo XL30. As amostras foram dissolvidas em acetona e dispostas em uma pequena quantidade em um porta amostra de alumínio e receberam um pré-tratamento que consiste em uma pulverização

(nanométrica) com ouro, para uma melhor condução de elétrons. As ampliações foram de 1000, 2000, 5000, 10000 e 20000 vezes.

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

Os espectros de FTIR das amostras foram obtidos em comprimentos de onda na faixa de  $600 - 4000 \text{ cm}^{-1}$  com resolução de  $2 \text{ cm}^{-1}$ . As análises foram realizadas pelo método do pó, na qual a amostra é disposta sobre um porta amostra e analisada, estas foram realizadas no Laboratório CERTbio da UFCG e o equipamento utilizado foi o espectômetro Nicolet modelo Avatar-369.

#### **3.5.5 Análise Termogravimétrica**

A análise térmica foi realizada para os suportes sintetizados Al-MCM-41 e SBA-15 no Laboratório de Caracterização de Materiais (LCM-UFCG), foi usada uma balança termogravimétrica Shimadzu TG/DTA 60H em atmosfera dinâmica de ar sintético com fluxo de  $100 \text{ ml/min}$ . A faixa de temperatura foi de  $30 - 900 \text{ }^\circ\text{C}$ , com taxa de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$ , foi analisado aproximadamente  $3 \text{ mg}$  de cada amostra que foram depositados em cadinhos de alumínio.

## **4. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

## 4. Resultados e Discussão

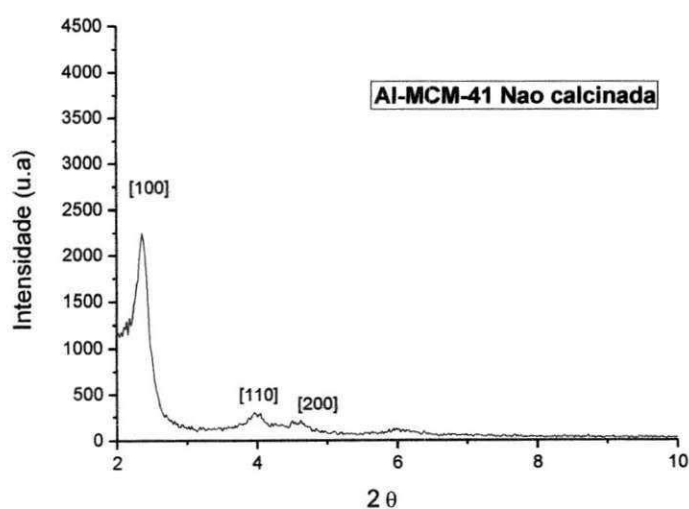
### 4.1 Caracterização dos Suportes

#### 4.1.1 Difratomia de Raios X (DRX)

##### 4.1.1.1 Suporte Al-MCM-41

Os difratogramas de raios X (DRX) do suporte mesoporoso Al-MCM-41 não calcinado e calcinado, são apresentados nas Figuras 4.1 e 4.2, respectivamente. A difratometria de raios X é uma técnica que permite o estudo da caracterização a nível atômico. A análise destes resultados revelou a presença de três picos de reflexão em baixo ângulo (100), (110) e (200), na faixa de  $2\theta$  compreendidos entre 2 e 10 graus, para o suporte mesoporoso Al-MCM-41 não calcinado (Figura 4.1), comprovando a formação da estrutura ordenada de simetria hexagonal do tipo P6mm. Ao compararmos os difratogramas com os obtidos na literatura por Beck *et al.*, (1992), foi possível observar que os materiais correspondem à fase da MCM-41, assim também como Medeiros (2013), Silva (2011a), Pereira (2010), Castro (2009), Félix (2009) e Mody *et al.*, (2008) afirmaram a presença dos três picos de reflexão no difratograma indicando a formação do suporte hexagonal mesoporoso.

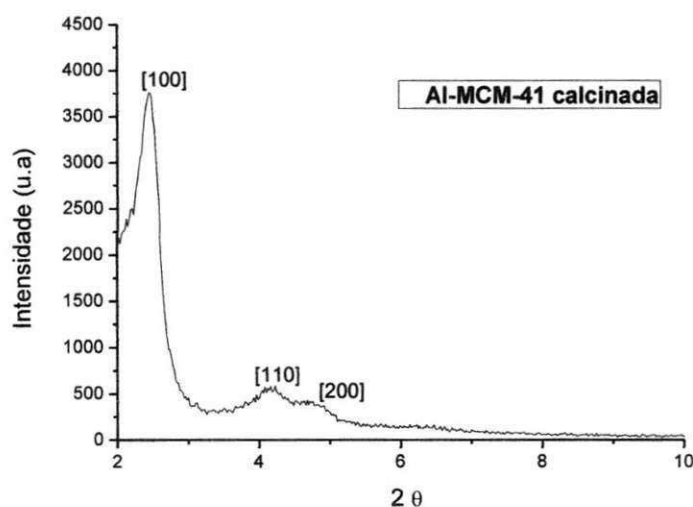
Figura 4.1 - Difrátograma de raios X da amostra Al-MCM-41 não calcinada.





A ordenação estrutural do suporte Al-MCM-41 melhorou significativamente, após a calcinação, o que foi caracterizado pelo aumento da intensidade do pico (100), proveniente da remoção do direcionador, não havendo comprometimento da estrutura de simetria hexagonal do suporte, o que foi verificado pela presença de três picos de reflexão a (100), (110) e (200), como se observa na Figura 4.2. Este resultado foi observado também por Medeiros (2013), Braga (2011), Silva (2011a) e Félix (2009) em suas pesquisas.

Figura 4.2 - Difratoograma de raios X da amostra Al-MCM-41 calcinada.



Outro ponto que se destaca é a boa estabilidade térmica desse material, uma vez que foi submetido à calcinação a 500°C. Além da manutenção da estrutura, houve aumento na ordenação da mesofase hexagonal  $P_6$  mm do material, localizado em aproximadamente 2° ( $2\theta$ ), cujo pico de difração se intensificou. Esses efeitos também foram observados por Kruk; Jaroniec e Sayari; (2000), que atribuíram às mudanças a contração da estrutura, devido à retirada do direcionador, levando a uma maior ordenação da estrutura, com conseqüente aumento na intensidade dos picos, além do aumento de área dos mesmos.

O parâmetro do arranjo hexagonal ( $a_0$ ) foi determinado pela equação 2.3, sendo o  $d_{(100)}$  obtido pela equação 2.4 e o  $2\theta$  corresponde ao pico de

reflexão (100). Na Tabela 4.1 observa-se os valores para estes parâmetros para o suporte mesoporoso Al-MCM-41 não calcinado e calcinado.

Tabela 4.1 – Parâmetros Cristalográficos da Al-MCM-41.

Al-MCM-41	Índice (hkl)	2 $\theta$	$d_{(100)}$ (nm)	$a_0$ (nm)
Não calcinada	100	2,22	3,96	4,58
Calcinada	100	2,42	3,64	4,20

Fonte: própria

Observou-se uma contração, após a calcinação do suporte a qual se relaciona com a reorganização dos íons Si-O<sup>-</sup> e a condensação do grupo silanol ( $\equiv$ Si OH) em virtude da remoção do agente direcionador brometo de cetiltrimetilamônio (CTMABr). Após a remoção do CTMABr, o qual desempenha a função de manter a estrutura, ocorre um desequilíbrio na tensão superficial da parede interna do poro, a qual tende a levar o sistema a se contrair fisicamente. Logo após a remoção do direcionador os grupos Si-O<sup>-</sup> se reorganizam e formam novas ligações entre siloxanas, como também, os grupos Si-OH se condensam de modo a restabelecer o equilíbrio. Portanto, 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 (SILVA 2011a; SOUSA, 2009; YU *et al.*, 2000).

Ao compararmos os parâmetros cristalográficos para Al-MCM-41 com estudos desenvolvidos para razões molares Si/Al aproximadas do suporte sintetizado neste trabalho, ou seja, para razão Si/Al igual a 32 utilizada por Medeiros (2013) e Carmo (2009), observa-se uma semelhança significativa para os resultados dos parâmetros  $d_{100}$  e  $a_0$ .

#### 4.1.1.2 Suporte SBA-15

Os difratogramas de Raios X do suporte mesoporoso SBA-15 calcinado, são apresentados nas Figuras 4.3 e 4.4. A partir da análise do difratograma realizado em baixo ângulo, para a amostra de SBA-15 calcinada, observou-se

um perfil típico dos compostos hexagonais mesoestruturados, com o aparecimento de um pico de reflexão (100) na faixa de  $2\theta$  compreendido entre 1 e 2 graus (Figura 4.3). Ampliando uma pequena região do difratograma para melhor visualização (Figura 4.4), verificou-se a presença de três pequenos picos atribuídos às difrações (110), (200) e (210), características da ordenação da mesofase hexagonal  $P6mm$  do suporte.

Figura 4.3 – Difratograma de raios X da amostra SBA-15 calcinada.

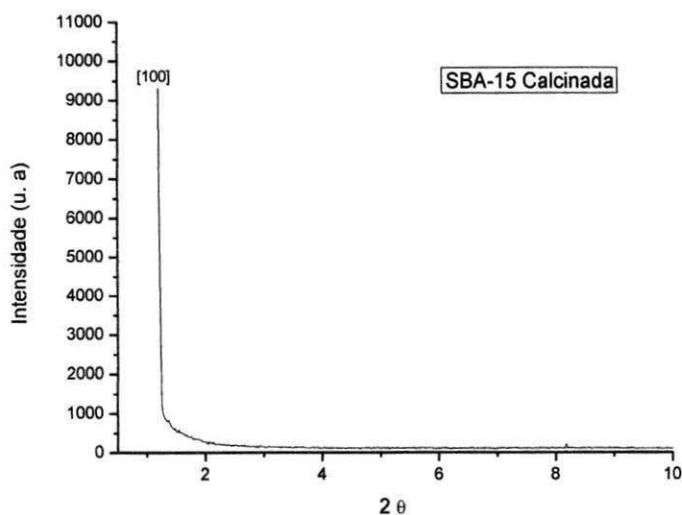
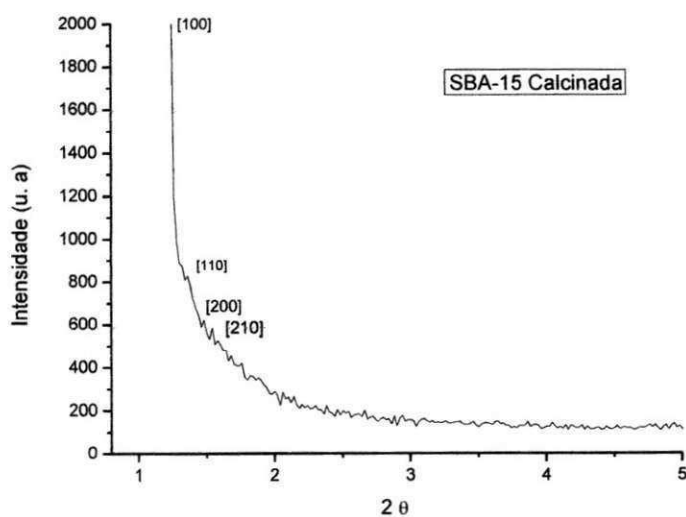


Figura 4.4 – Ampliação do Difratograma de raios X da amostra SBA-15 calcinada.



Os resultados estão de acordo com os obtidos por Badoga *et al.*, (2012), Sharma *et al.*, (2012), Sundaramurthy *et al.*,(2008) e Zhao *et al.*, (1998). Foi possível observar a manutenção da estrutura do suporte após a calcinação.

#### 4.1.2 Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)

##### 4.1.2.1 Suporte Al-MCM-41

Os resultados obtidos por espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDX), para o suporte não calcinado e calcinado, são apresentados na Tabela 4.2. Esta análise foi realizada para a determinação da composição química semi-quantitativa do material sintetizado e calcinado, respectivamente. São apresentados na Tabela 4.2 os percentuais de massa de cada composto e elementos presentes nas amostras. De acordo com os percentuais elementares são observados altos valores de silício, visto que se trata de um material a base de sílica, além de apresentar um percentual referente ao alumínio, característico da amostra de Al-MCM-41. A percentagem referente a outros elementos pode estar relacionada à presença de contaminantes ou derivados dos reagentes. A percentagem característica ao enxofre identificado no EDX é proveniente da incidência de energia no porta amostra.

Tabela 4.2 - Análise semi-quantitativa do suporte não calcinado e calcinado, expressos em óxidos.

Amostra	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	Outros
Al- MCM-41 (Não calcinado)	90,83%	8,01%	1,12%	0,034%
Al-MCM-41 (Calcinado)	90,22%	8,45%	1,28%	0,032%

Fonte: própria

#### 4.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

##### 4.1.3.1 Suporte Al-MCM-41

A Microscopia Eletrônica de Varredura foi utilizada para caracterizar morfologicamente as amostras Al-MCM-41 não calcinada e calcinada e compará-las com os catalisadores dos óxidos de NiMo preparados.

Nas Figuras 4.5a, 4.5b, 4.6a e 4.6b observou-se a micrografia eletrônica de varredura, ampliada 1000 e 2000 vezes para a amostra Al-MCM-41 não calcinada e calcinada, respectivamente. Pode-se verificar que as duas amostras apresentam-se em forma de aglomerados arredondados. Para a amostra calcinada Figura 4.6a, 4.6b observou-se uma maior desagregação das partículas em relação à amostra não calcinada.

Figura 4.5 - Microscopia Eletrônica de Varredura da Al-MCM-41 não calcinada com ampliações de: (a) 1000 x e (b) 2000 x.

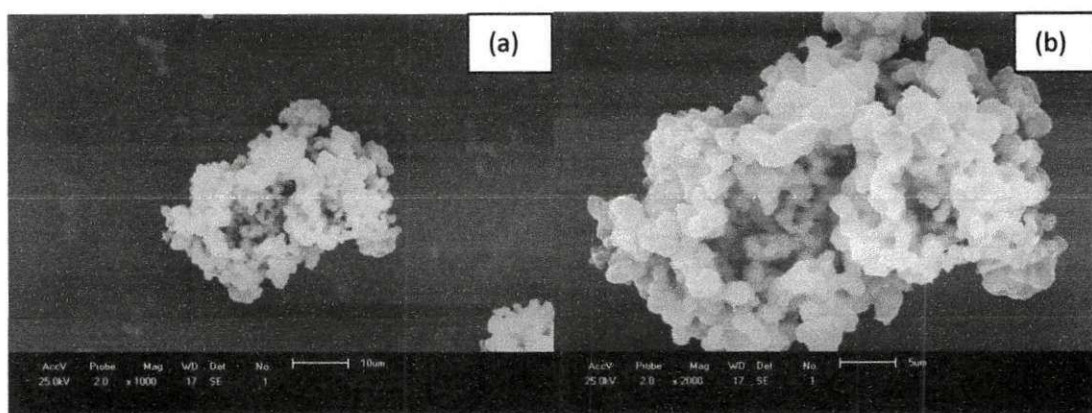
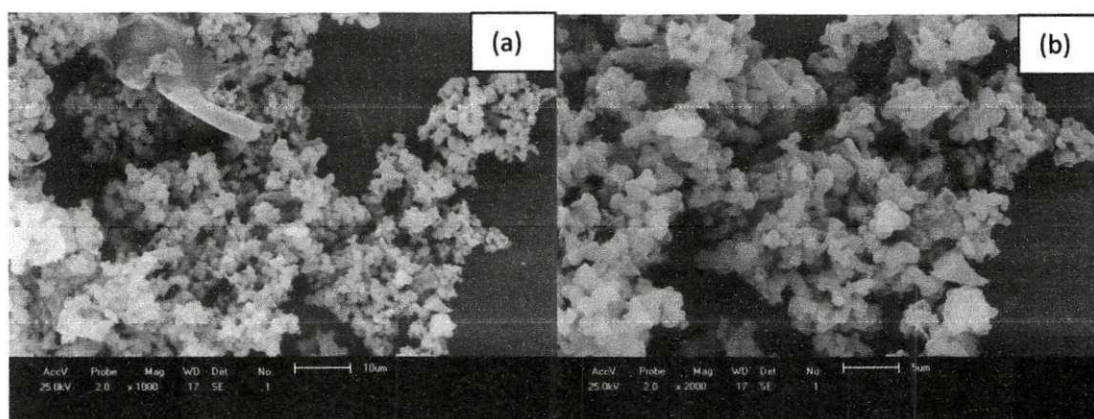


Figura 4.6 - Microscopia Eletrônica de Varredura da Al-MCM-41 calcinada com ampliações de: (a) 1000 x e (b) 2000 x.



Estes resultados são semelhantes aos obtidos por Medeiros (2013), Basha (2006) e Souza *et al.*, (2005) que sintetizaram Al-MCM-41.

Observou-se também uma variação média no tamanho das partículas na amostra não calcinada de aproximadamente 2,5 µm, enquanto que na amostra

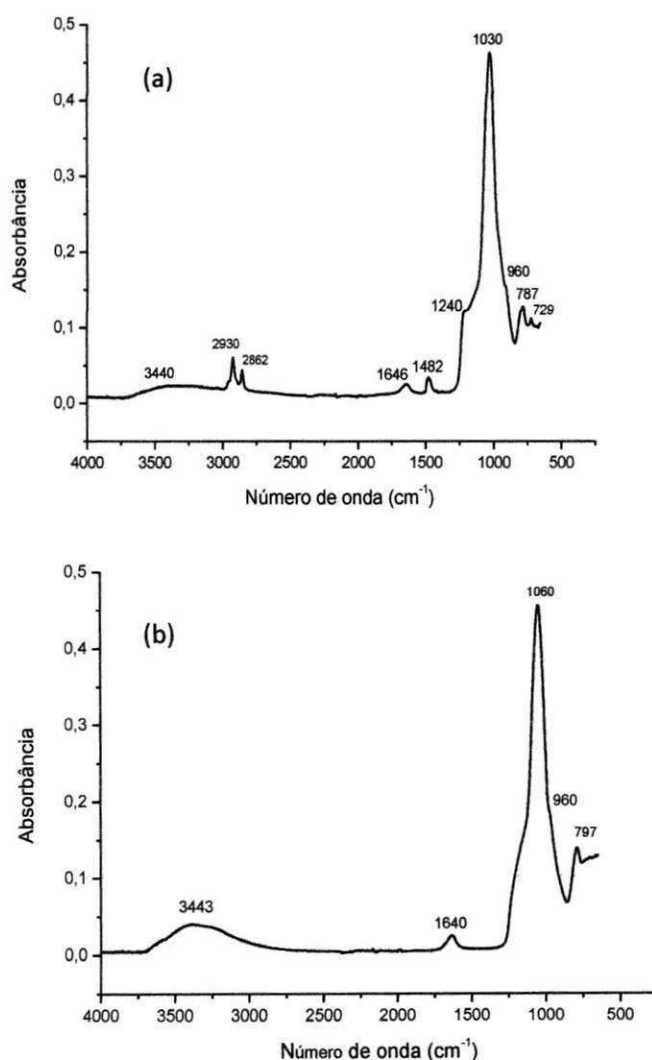
calcinada visualiza-se a desaglomeração destas partículas e uma variação média de tamanho de aproximadamente 1,25  $\mu\text{m}$ .

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

##### 4.1.4.1 Suporte Al-MCM-41

Os espectros de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier obtidos para as amostras de Al-MCM-41 não calcinada e calcinada estão apresentados nas Figuras 4.7a e 4.7b, respectivamente.

Figura 4.7 – Espectros de FTIR da Al-MCM-41 (a) não calcinada e (b) calcinada.



Os resultados obtidos para o FTIR frente à absorção na região do infravermelho, representados pelas bandas de absorção (Figura 4.7), caracterizam as vibrações moleculares dos constituintes existentes para o material sintetizado de Al-MCM-41. Pode-se observar as bandas de absorção na região entre 600 e 3500  $\text{cm}^{-1}$ , característicos das vibrações fundamentais da rede da Al-MCM-41, especificados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Absorção na Região do Infravermelho para Al-MCM-41.

Amostra	Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuições (Castro, 2009)
Al-MCM-41	3440	Moléculas de silanóis superficiais e água adsorvida
	2916 – 2852	Moléculas do surfactante
	1482	Vibração deformacional de moléculas C=C
	1228 – 1080	Estiramento assimétrico Al – O – Si
	960	Vibração $\equiv \text{Si} - \text{OH}$ ou $\equiv \text{Si} - \text{O}$
	785	Estiramento simétrico Si – O

Em análise a Figura 4.7a verificou-se uma absorção bastante larga compreendida na região de 3440  $\text{cm}^{-1}$  pertencentes aos possíveis grupos silanóis, como também a água adsorvida na superfície destes materiais. As bandas vibracionais de 960, 1482, 2852 e 2916  $\text{cm}^{-1}$ , correspondem a presença dos íons CTMA<sup>+</sup>. A banda vibracional 1482  $\text{cm}^{-1}$  refere-se às deformações do íon CTMA<sup>+</sup> e em 2852 e 2916  $\text{cm}^{-1}$  observa-se os estiramentos entre as ligações dos grupos CH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub> do íon CTMA<sup>+</sup>, estes resultados encontram conformidade com os estudos realizados por Medeiros (2013), Silva (2011a), Kaya *et al.*, (2010), Selvaraj, Sinha e Pandurangan; (2004) e Chen *et al.*, (1997).

As observações em regiões próximas a  $1470\text{ cm}^{-1}$  estão relacionadas às vibrações deformacionais de C=C. Próximo da região de números de onda  $1080\text{ cm}^{-1}$  e  $1240\text{ cm}^{-1}$ , observou-se estiramentos assimétricos externos e internos dos grupos siloxanos ( $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ ). Segundo Selvaraj; Sinha e Pandurangan; (2004) a banda correspondente a  $962\text{ cm}^{-1}$  e  $1070\text{ cm}^{-1}$  pode estar relacionada com a incorporação do alumínio na MCM-41, como também verifica-se os estiramentos simétricos correspondente as ligações T – O (T= Si, Al), na região entre  $785$  a  $946\text{ cm}^{-1}$ , muito comuns em materiais do tipo silicatos e aluminosilicatos.

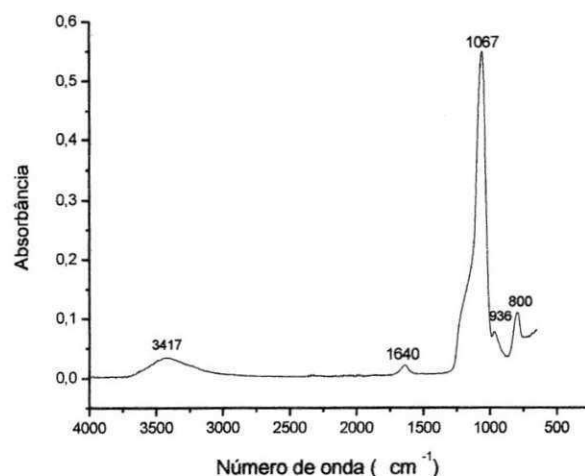
Em virtude da ausência das bandas vibracionais  $1482$ ,  $2852$  e  $2916\text{ cm}^{-1}$  conforme é observado na Figura 4.7b, pode-se concluir que a remoção do direcionador brometo de cetiltrimetilamônio (CTMABr), durante a calcinação do suporte foi eficiente, em concordância com as análises de DRX.

Foi evidenciada pelas bandas vibracionais de  $1646$  e  $3440\text{ cm}^{-1}$  para Al-MCM-41 não calcinada e  $1636$  e  $3449\text{ cm}^{-1}$  para Al-MCM-41 calcinada correspondente a presença de água e de grupos hidroxilas interno e externo na estrutura mesoporosa. Silva (2011a) e Selvaraj *et al.*, (2003), verificaram as mesmas informações.

#### 4.1.4.2 Suporte SBA-15

Os espectros de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier para SBA-15 calcinada são apresentadas na Figura 4.8.

Figura 4.8 – Espectros de FTIR da SBA-15 calcinada.



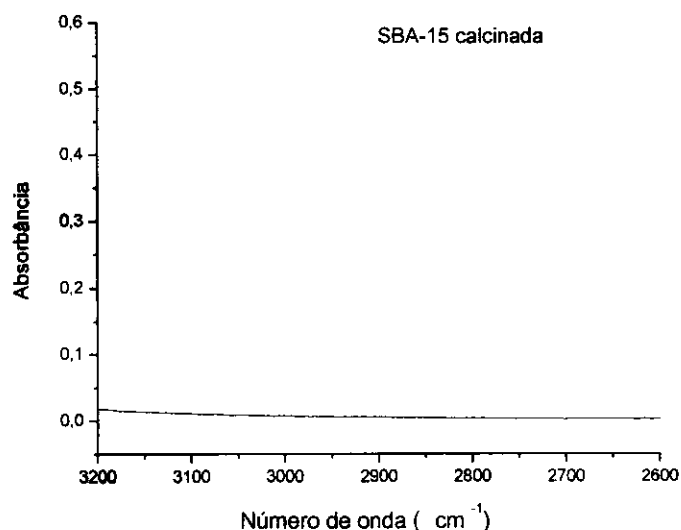


A análise de FTIR para a mostra SBA-15 calcinada foi realizada com o objetivo de identificar, através das bandas de absorção, a eficiência do processo de calcinação, visto que, a amostra cedida para realização do trabalho por pesquisadores da PUC – RJ já se apresentava calcinada.

Nos espectros da amostra calcinada, observam-se bandas de absorção na região entre 600 e 3500  $\text{cm}^{-1}$ , evidenciadas para materiais a base de sílica. Em análise a Figura 4.8, observou-se uma banda na região entre 3200 – 3600  $\text{cm}^{-1}$  (3417  $\text{cm}^{-1}$ ), a qual está relacionada aos grupos hidroxila da água e dos grupos silanóis (Si-OH), e a banda 1640  $\text{cm}^{-1}$  é característica da deformação de OH fora do plano. A região das bandas 1067  $\text{cm}^{-1}$  (atribuída às vibrações assimétricas Si-O-Si) e 800  $\text{cm}^{-1}$  (corresponde às vibrações simétricas de Si-O) na SBA-15, enquanto que a banda de 936  $\text{cm}^{-1}$  também é atribuída às vibrações Si-OH. Estes resultados corroboram com os estudos desenvolvidos por Sharma *et al.*, (2012) e Mouli *et al.*, (2011).

Para a sílica mesoporosa SBA-15, as bandas características ao direcionador estrutural (P123) são evidenciadas nas regiões de 1379  $\text{cm}^{-1}$  (Bérubé e Kaliaguine, 2008), 2868  $\text{cm}^{-1}$  (C-H de  $\text{CH}_2$  – presença do copolímero P123) (Su, Wang e Lui, 2002) e 2933  $\text{cm}^{-1}$ , as quais não foram evidenciadas para a amostra de SBA-15 calcinada (Figura 4.8).

Figura 4.9 – Ampliação do número de onda do espectro de FTIR da SBA-15 calcinada.



A partir da ampliação (Figura 4.9) na faixa do espectro de  $2600\text{ cm}^{-1}$  a  $3200\text{ cm}^{-1}$ , observou-se mais claramente a ausência das bandas  $2868\text{ cm}^{-1}$  e  $2933\text{ cm}^{-1}$  características do direcionador P123, confirmando que o direcionador estrutural foi extraído.

#### 4.1.5 Análise Termogravimétrica

##### 4.1.5.1 Suporte Al-MCM-41

A análise térmica a partir da TG permite a avaliação da perda de massa para uma determinada substância, em regiões características a cada tipo de material.

Os experimentos de análises térmicas referentes à termogravimetria geram curvas de perda de massa em função do aumento de temperatura (TGA), e sua derivada também com relação a este parâmetro (DTG) (LIMA, 2010). As regiões de perda de massa são identificadas a partir da análise derivativa e caracterizadas frente ao estado energético do processo (endotérmico ou exotérmico) (PEREIRA, 2010).

As curvas termogravimétricas (TG/DTG) dos materiais mesoporosos Al-MCM-41 não calcinado e calcinado estão apresentados nas Figuras 4.10 e 4.11, respectivamente. As regiões de perda de massa em função da temperatura estão apresentadas na Tabela 4.4.

Figura 4.10 - Curvas TG e DTG para o Al-MCM-41 não calcinado a  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

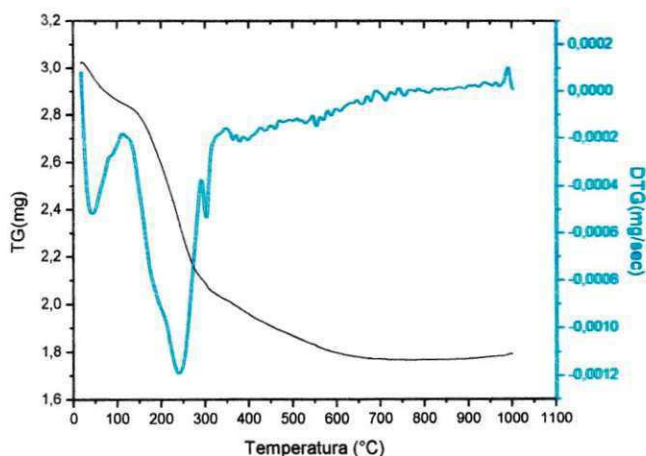
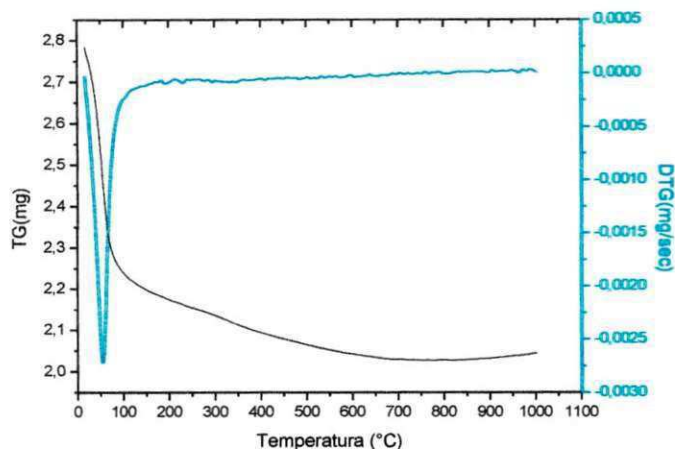


Figura 4.11 – Curvas TG e DTG para o Al-MCM-41 calcinado a  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .



Na Figura 4.10 é apresentado o gráfico da análise térmica para o suporte Al-MCM-41 não calcinado, no qual verificou-se a presença de um primeiro pico exotérmico em  $33,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ , um segundo mais acentuado em  $242\text{ }^{\circ}\text{C}$  e um terceiro em  $303\text{ }^{\circ}\text{C}$ , além de um pico endotérmico em  $113,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

De acordo com as curvas da derivada do suporte Al-MCM-41 não calcinado, verificou-se as perdas de massa a partir da variação na faixa de temperatura. A amostra apresentou uma pequena variação na intensidade do primeiro pico referente à primeira faixa de temperatura que vai de  $25$  a  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ , que foi atribuída a dessorção de água fisissorvida (fisicamente adsorvida) nos poros do suporte, este por sua vez é susceptível a umidade por se tratar de um material à base de sílica. Para as faixas de temperatura entre  $120$  a  $292\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $292$  a  $335\text{ }^{\circ}\text{C}$ , é observado frequentemente para todos os materiais mesoporosos uma grande perda de massa atribuída a remoção do direcionador estrutural (CTMABr) presente nos poros do suporte. A faixa correspondente entre  $335$  e  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  atribui-se a remoção residual do CTMA<sup>+</sup> e liberação de água que é proveniente da condensação secundária dos grupos silanóis (Si-O-Si e Al-O-Si), observou-se também que quase não houve aparecimento de pico após  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ , o que possivelmente indica que o surfactante tenha sido removido. Resultados semelhantes foram encontrados nas pesquisas realizadas por Medeiros (2013), Pereira (2010), Barbosa (2009), Castro (2009), Selvaraj e Pandurangan (2004).

Na Figura 4.11, é apresentado o gráfico da análise térmica do suporte Al-MCM-41 calcinado, onde se pode observar um pico exotérmico na faixa de temperatura entre 25 a 117 °C, segundo Barbosa (2009), peneiras moleculares do tipo MCM-41, na sua forma calcinada, apresentam apenas uma perda de massa referente à água fisissorvida. O máximo da perda de água fisicamente adsorvida ocorreu em 53 °C, a partir de 117 °C observa-se uma linearidade podendo evidenciar uma elevada estabilidade térmica dos grupos silanóis no material, além da possível remoção completa do direcionador estrutural ocluído nos poros do material, tais resultados corroboram com os dados obtidos pelos espectros de FTIR.

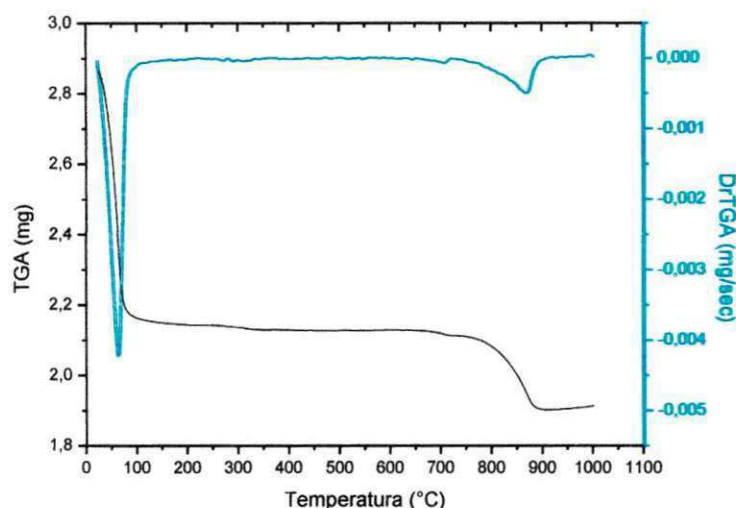
Tabela 4.4 – Faixas de temperatura e das perdas percentuais de massa da Al-MCM-41.

<b>Suporte</b>	<b>Faixa de Temperatura (°C)</b>	<b>Perda de Massa %</b>
<b>Al-MCM-41</b>	25 – 120	5,99
<b>(não calcinado)</b>	120 – 335	27,05
	335 – 1000	7,88
<b>Al-MCM-41</b>	25 – 235	22,3
<b>(calcinado)</b>	235 – 781	4,73

#### 4.1.5.2 Suporte SBA-15

A análise térmica para a amostra SBA-15 calcinada encontra-se na Figura 4.12, na qual se destaca um pico exotérmico na faixa de temperatura de 25 a 105 °C, o qual atribui-se a perda de água fisicamente adsorvida.

Figura 4.12 – Curvas TG e DTG para a SBA-15 calcinada a  $10\text{ }^{\circ}\text{C} \times \text{min}^{-1}$ .



Segundo Sharma, Lazar e Singh (2012), a SBA-15 não calcinada apresenta um pico exotérmico na faixa de temperatura entre  $170$  e  $220\text{ }^{\circ}\text{C}$  o qual é atribuído a remoção do surfactante (copolímero tribloco), considerando que para a amostra calcinada não é visível qualquer pico nesta faixa de temperatura, pode-se dizer que houve a remoção do surfactante dos canais da SBA-15.

A partir de  $105\text{ }^{\circ}\text{C}$  observa-se uma linearidade, porém em  $870\text{ }^{\circ}\text{C}$  verifica-se um segundo pico exotérmico com uma perda de massa de  $8,6\%$ . Segundo Gomes (2005), o pico acima de  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$  pode ser referente à perda de água resultante da condensação dos silanóis, ocasionando perda de estruturação, nessa faixa também ocorre à queima de material orgânico residual.

Conforme verificaram Shah e Ramaswamy (2008), a partir de  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  pode ocorrer uma desidroxilação de espécies OH ocasionando uma pequena perda de massa.

De acordo com o que foi observado na Figura 4.12, pode-se considerar uma boa estabilidade térmica da amostra calcinada SBA-15 até a temperatura de  $720\text{ }^{\circ}\text{C}$ , considerando como perda principal a que ocorre na primeira faixa de temperatura até  $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ , os resultados confirmam os obtidos por FTIR.

Tabela 4.5 – Faixas de temperatura e das perdas percentuais de massa da SBA-15 calcinada.

Material Mesoporoso	Faixa de temperatura (°C)	Perda de Massa (%)
	25 – 220	23,6
SBA-15 (Calcinada)	720 – 923	8,6

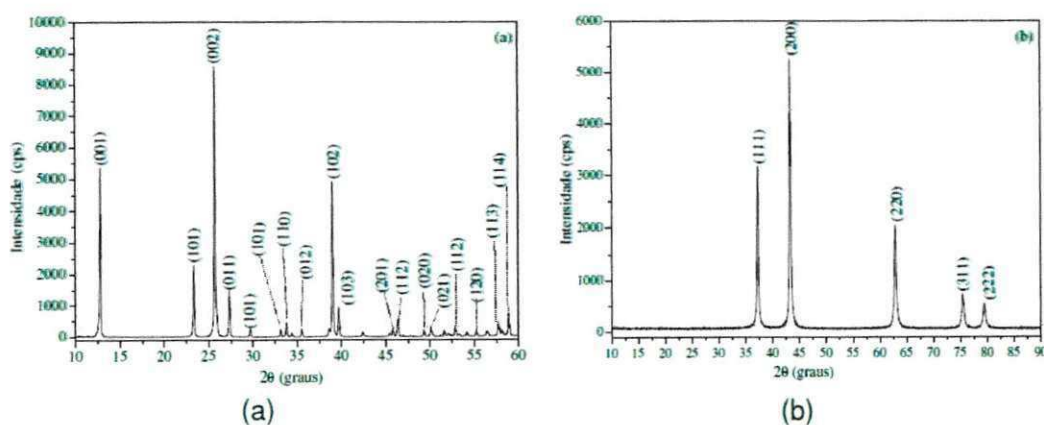
## 4.2 Caracterização dos Catalisadores Óxidos

### 4.2.1 Difratometria de Raios X (DRX)

#### 4.2.1.1 MoO<sub>3</sub>/NiO suportados em Al-MCM-41

Os difratogramas do trióxido de molibdênio (MoO<sub>3</sub>) e do óxido de níquel (NiO) utilizados na obtenção dos catalisadores encontram-se nas Figuras 4.13a e 4.13b, respectivamente. O difratograma obtido para o MoO<sub>3</sub> (Registro JCPDS:47-1320) encontrado na biblioteca do International Center for Diffractional Data (JCPDS), registra a presença de um material monoclinico, cujos picos (2θ) são: 12,78; 23,34; 25,71; 25,92; 27,32; 33,13; 33,77; 38,99; 39,67; 45,78; 46,31; 52,82; 57,69 e 58,84. Para o difratograma do NiO verifica-se um material cúbico de face centrada (Registro JCPDS:73-1523) cujos picos identificados (2θ) encontram-se a 37,23; 43,25; 62,83; 75,35 e 79,34.

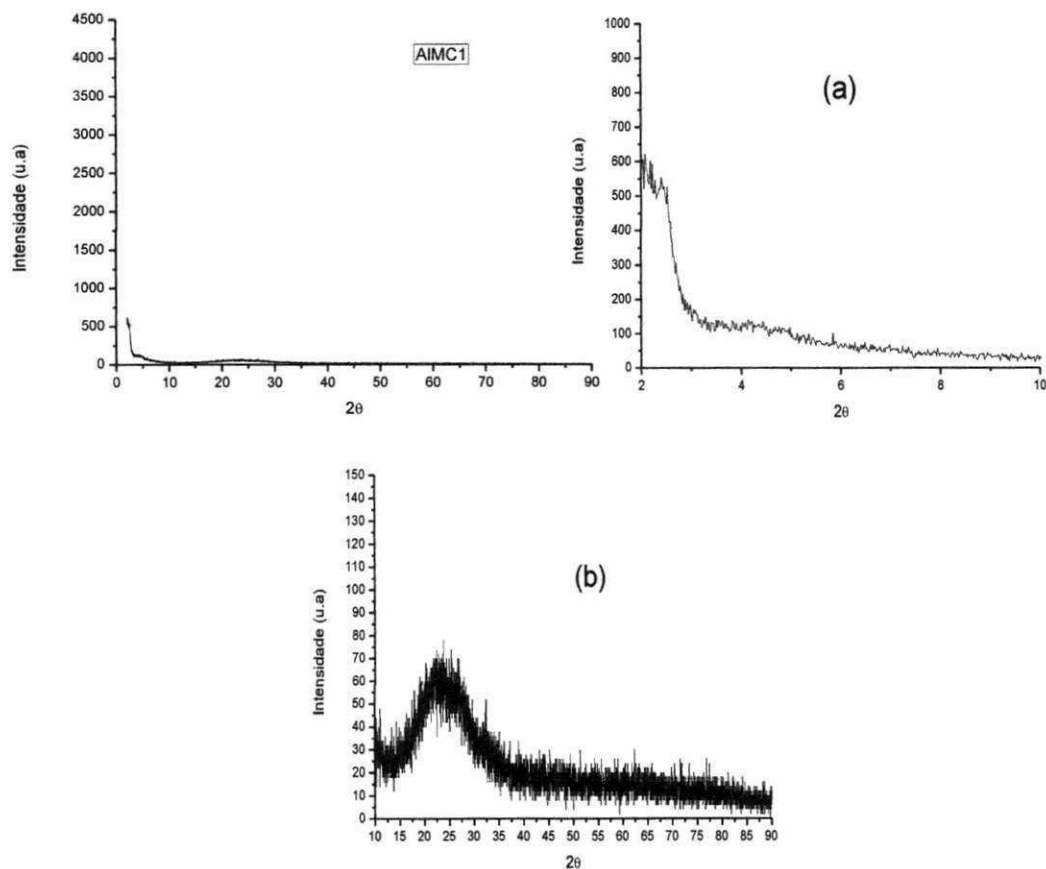
Figura 4.13 – Difratomogramas de raios X (a) MoO<sub>3</sub> e (b) NiO.



Fonte: Silva, 2011a.

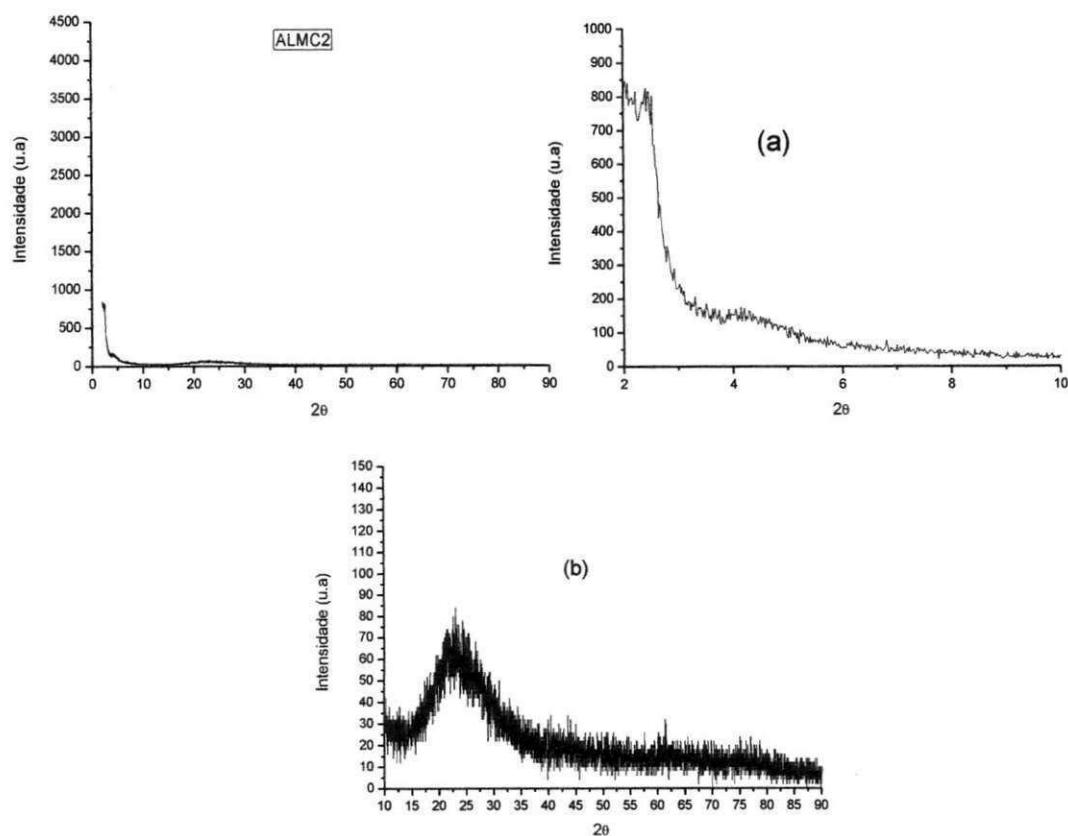
A análise de difração de raios X do catalisador AIMC1 proveniente da dispersão via úmida de 8 %  $\text{MoO}_3$  e 2 %  $\text{NiO}$  em peso, após calcinação, estão representadas na Figura 4.14.

Figura 4.14 – Difratogramas de raios X nas faixas de ângulos 2 a 90°, (a) 2 a 10° e (b) de 10 a 90°, para o catalisador AIMC1.



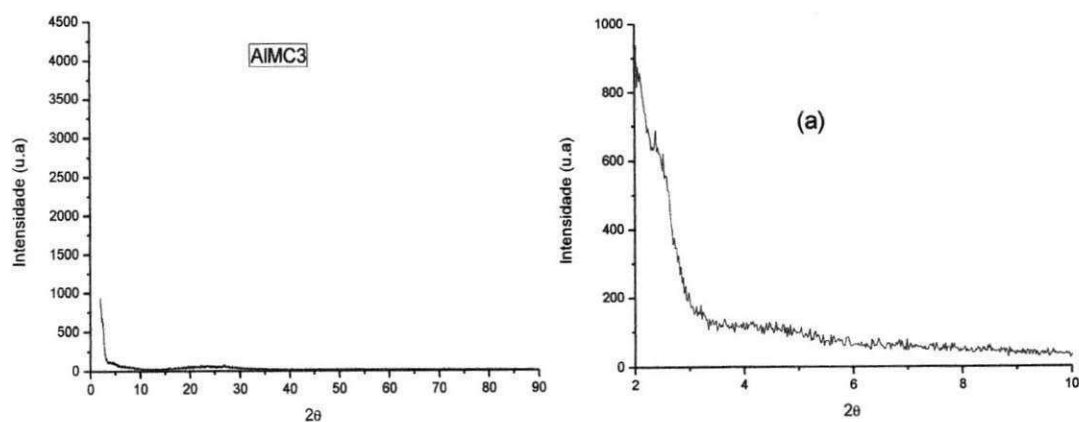
Na Figura 4.15 encontra-se representada o difratograma de raios X do catalisador AIMC2 oriundo da dispersão por via úmida de 4%  $\text{MoO}_3$  e 2%  $\text{NiO}$ , após calcinação.

Figura 4.15 – Difratogramas de raios X nas faixas de ângulos 2 a 90°, (a) 2 a 10° e (b) de 10 a 90°, para o catalisador AIMC2.



Nas Figuras 4.16 e 4.17 apresenta-se os difratogramas de raios X dos catalisadores AIMC3 proveniente da dispersão física de 8%  $\text{MoO}_3$  e dispersão via úmida de 2%  $\text{NiO}$  e AIMC4 proveniente da dispersão física de 4%  $\text{MoO}_3$  e dispersão via úmida de 2%  $\text{NiO}$ , após calcinação.

Figura 4.16 – Difratogramas de raios X nas faixas de ângulos 2 a 90°, (a) 2 a 10° e (b) de 10 a 90°, para o catalisador AIMC3.





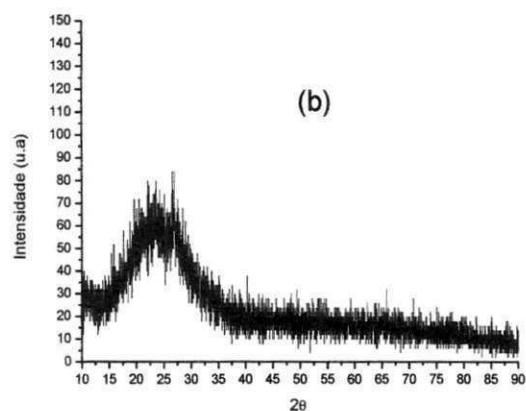
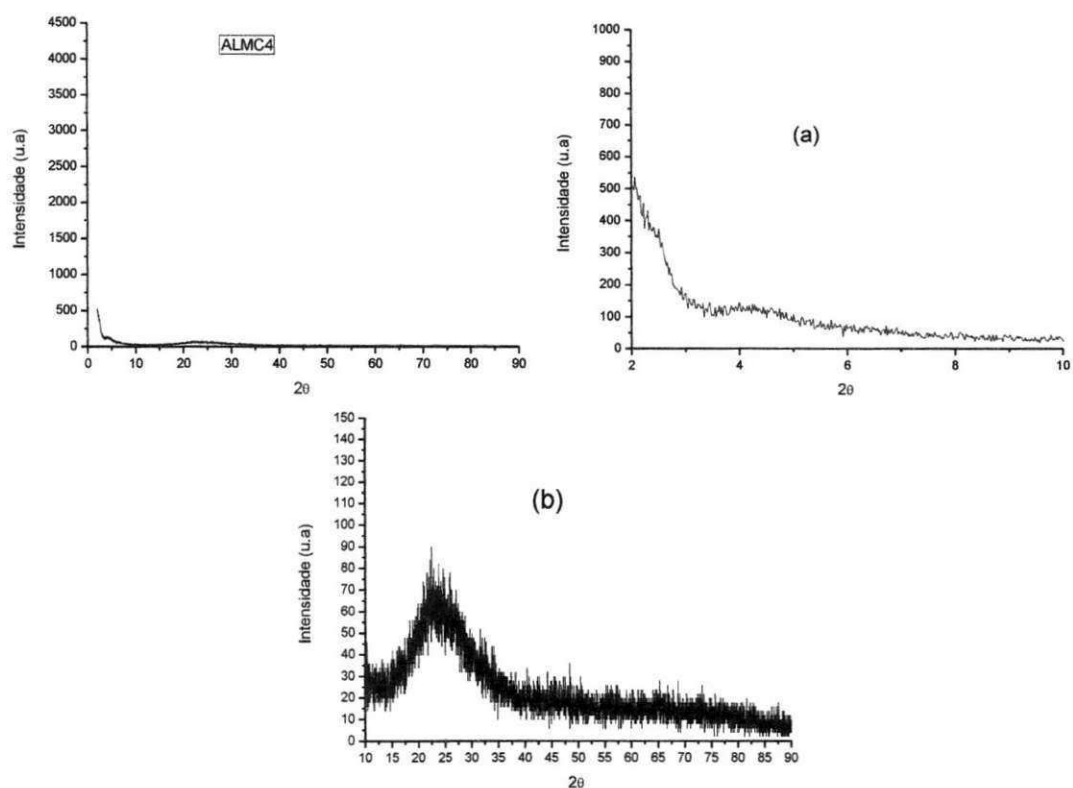


Figura 4.17 – Difratoograma de raios X nas faixas de ângulos 2 a 90°, (a) 2 a 10° e (b) de 10 a 90°, para o catalisador AIMC4.



A análise dos resultados contidos nas Figuras 4.14, 4.15, 4.16 e 4.17 revelam que ambos os processos de dispersões utilizadas comprometeram a ordenação da estrutura do suporte, verificado pela menor intensidade do pico (100) na faixa de  $2\theta$  compreendidos entre 2 e 10°. Foi verificado também por Félix (2009), que após a impregnação de  $\text{MoO}_3$  e  $\text{NiO}$  sobre a MCM-41 ocorreu uma diminuição da ordenação estrutural mesoporosa. Segundo Li; Gao; Zheng (2002), a estrutura da MCM-41 diminui consideravelmente com o aumento da

carga de  $\text{MoO}_3$ , quando esta carga excede a capacidade de dispersão crítica do  $\text{MoO}_3/\text{MCM-41}$ .

Ao compararmos os catalisadores AIMC1 e AIMC3 que apresentam os mesmos teores de óxidos metálicos impregnados, observou-se uma maior ordenação estrutural hexagonal para o catalisador AIMC3 no qual o  $\text{MoO}_3$  foi impregnado por dispersão física. Entretanto para o catalisador AIMC2 quando comparado com o catalisador AIMC4, que apresentam os mesmos teores de óxidos impregnados, diferenciando-os pelos métodos de impregnação de  $\text{MoO}_3$ , (AIMC2 por dispersão via úmida e AIMC4 por dispersão física), houve uma maior redução na organização do material mesoporoso para o catalisador AIMC4. Além disso, verificou-se pelas Figuras 4.14, 4.15, 4.16 e 4.17 uma distribuição uniforme de  $\text{MoO}_3$  sobre a superfície do suporte evidenciado pela ausência da fase cristalina deste óxido, pois não foram encontrados picos intensos de difração do  $\text{MoO}_3$  e  $\text{NiO}$  nos padrões de DRX dos catalisadores suportados em Al-MCM-41, indicando maior dispersão de ambos os metais sobre o suporte. Esta afirmação encontra suporte nas pesquisas desenvolvidas por Basha *et al.*, (2006), os quais utilizaram como suporte Al-MCM-41 para 7 %NiO – x $\text{MoO}_3$ /Al-MCM-41 (x = 12, 18, 24 e 30 %) e observaram que estes óxidos, com teores maiores que os utilizados neste trabalho, foram bem dispersos sobre o suporte. Encontram conformidade também nos estudos desenvolvidos por Klimova *et al.*, (2003) que preparou catalisadores Mo/Al-MCM-41 e NiMo/Al-MCM-41 e verificaram que quando Ni e Mo são depositados simultaneamente sobre o suporte ocorre uma maior dispersão dos metais.

Para os difratogramas de raios X apresentados nas Figuras 4.14, 4.15, 4.16 e 4.17 com os catalisadores NiMo suportados em Al-MCM-41, foi possível verificar um sinal largo para  $2\theta$  entre 15 e 40°, o qual pode ser atribuído a presença de sílica amorfa nos respectivos suportes. Não havendo presença de picos pertencentes a óxidos de molibdênio e níquel, apontando, mais uma vez, para uma boa dispersão do Ni e Mo depositados. Estes resultados encontram suporte no trabalho desenvolvido por Klimova *et al.*, (2012) que desenvolveu catalisadores NiMo/SBA-15 e NiMo/MCM-41 e verificaram resultados semelhantes aos encontrados nesta pesquisa.

Na Tabela 4.6 estão apresentados os resultados do espaçamento interplanar  $d_{(100)}$  correspondente aos ângulos dos picos dos difratogramas de raios X, e o parâmetro unitário da rede hexagonal ( $a_0$ ), obtidos para os catalisadores, com as concentrações dos óxidos de Ni e Mo em estudo.

Em relação aos catalisadores preparados (Tabela 4.6), verifica-se aumento nos valores de  $d_{100}$  e  $a_0$ , com exceção ao catalisador AIMC4, quando comparados aos valores do suporte Al-MCM-41 calcinado (Tabela 4.1). Segundo Silva (2011a) esta constatação indica uma possível difusão dos óxidos metálicos sobre a superfície do suporte. Entretanto, para o catalisador AIMC4 houve uma redução significativa podendo estar atribuída a intensa redução da ordenação, conforme diagnosticado pelo difratograma correspondente a Figura 4.17.

Tabela 4.6 – Parâmetros Cristalográficos da Al-MCM-41 calcinada e dos catalisadores sintetizados.

Amostras	$2\theta$ (graus)	$d_{100}$ (nm)	$a_0$ (nm)
Al-MCM-41 (calcinada)	2,42	3,64	4,20
AIMC1	2,29	3,85	4,45
AIMC2	2,29	3,85	4,45
AIMC3	2,33	3,81	4,40
AIMC4	4,36	2,02	2,33

#### 4.2.1.2 MoO<sub>3</sub>/NiO suportados em SBA-15

Os difratogramas de raios X dos catalisadores oriundo da impregnação via úmida de 4% MoO<sub>3</sub> e 2% NiO - SB1 e da dispersão física de 4% MoO<sub>3</sub> e 2% NiO – SB2, suportados em SBA-15 estão apresentados nas Figura 4.18 e 4.19, respectivamente.

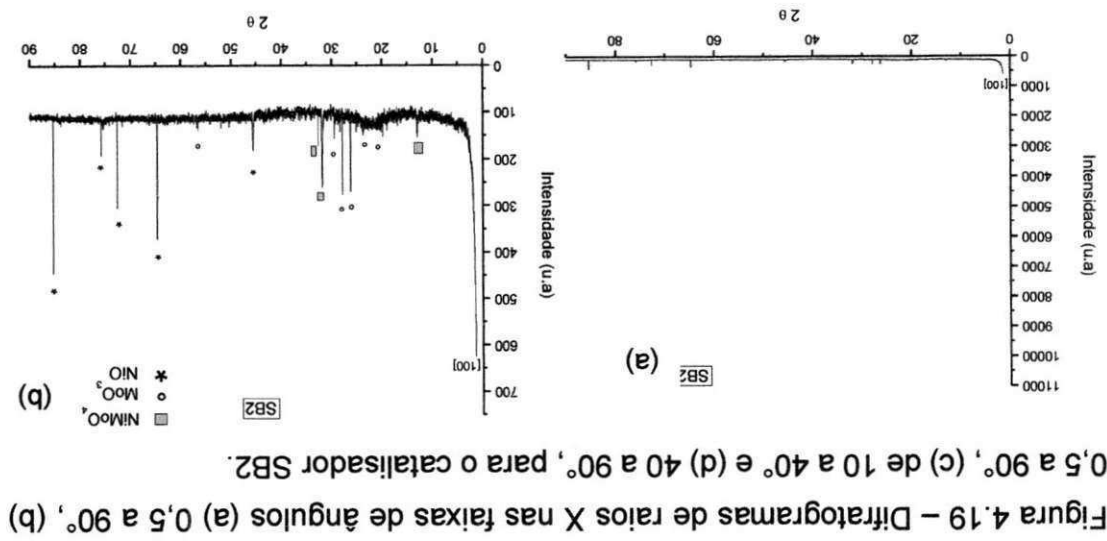


Figura 4.19 – Difratoogramas de raios X nas faixas de ângulos (a) 0,5 a 90°, (b) 10 a 40°, (c) 40 a 90° e (d) 0,5 a 90°, para o catalisador SB2.

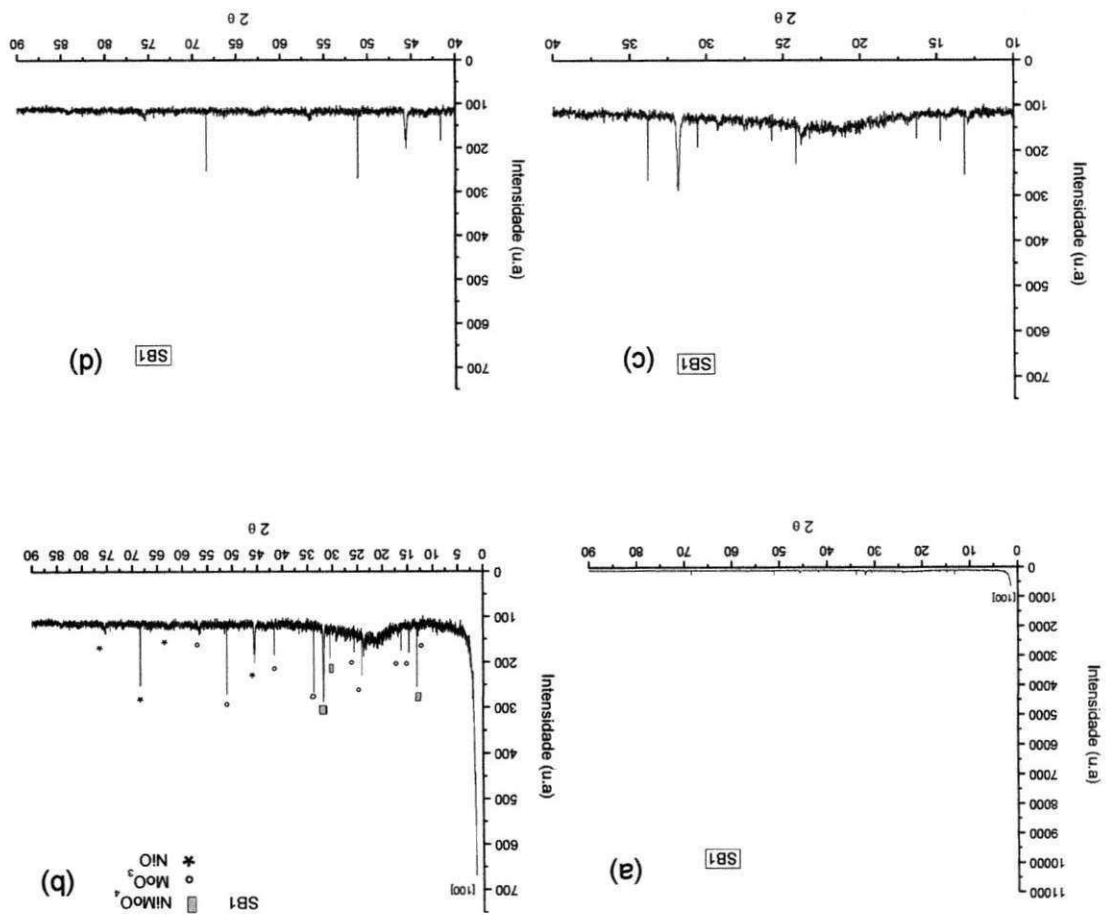
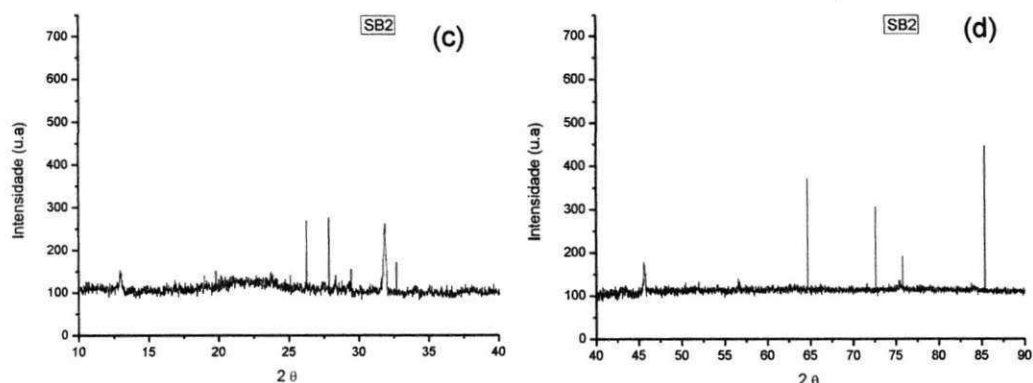


Figura 4.18 – Difratoogramas de raios X nas faixas de ângulos (a) 0,5 a 90°, (b) 10 a 40°, (c) 40 a 90° e (d) 0,5 a 90°, para o catalisador SB1.



Verificou-se um comprometimento das estruturas após a impregnação dos óxidos de NiMo, visto que a intensidade do pico (100) na faixa de  $2\theta$  reduziu significativamente (Figuras 4.18a e 4.19a), quando comparadas ao difratograma do suporte SBA-15 (Figura 4.3).

Foi observado nos difratogramas dos catalisadores SB1 e SB2, a presença de picos correspondentes as fases de  $\text{NiMoO}_4$  (picos em  $2\theta = 13,4^\circ$ ,  $30,7^\circ$  e  $31,4^\circ$ ),  $\text{MoO}_3$  (picos em  $2\theta = 13,02^\circ$ ,  $24,7^\circ$ ,  $33,8^\circ$ ,  $41,7^\circ$ ,  $51,38^\circ$  e  $56,4^\circ$ ) e  $\text{NiO}$  (picos em  $2\theta = 45,9^\circ$ ,  $63,2^\circ$ ,  $68,3^\circ$  e  $75,7^\circ$ ), indicando a presença das fases cristalinas dos óxidos de molibdênio e níquel. Independente do tipo de impregnação utilizada, foi possível a observação dos picos referentes às fases cristalinas dos óxidos  $\text{MoO}_3$  e  $\text{NiO}$  para os catalisadores suportados em SBA-15. Segundo Silva (2011a), a presença desses picos de reflexão é um indicativo de que parte dos óxidos não foram completamente dispersos sobre a superfície do suporte. Estes resultados corroboram com os estudos realizados por Escola *et al.*, (2011) ao estudarem a impregnação do  $\text{NiO}$  sobre Al-MCM-41 e Al-SBA-15, verificaram um aumento maior na intensidade dos picos referentes ao  $\text{NiO}$  sobre Al-SBA-15, confirmando uma menor dispersão sobre os suportes.

Mouli *et al.*, (2012), observou a presença de picos característicos as fases cristalinas de  $\text{NiMoO}_4$  e  $\text{MoO}_3$ , nos difratogramas de seus catalisadores de NiMo suportados em Ti-SBA-15, Zr-SBA-15 e TiZr-SBA-15.

Deepa *et al.*, (2012), ao avaliarem a impregnação de NiMo sobre MCM-41, Al-MCM-41 e SBA-15, observaram a presença de picos atribuíveis a  $\text{NiMoO}_4$  e  $\text{MoO}_3$  e verificaram que a presença do cristalino  $\text{MoO}_3$  nos catalisadores implica que o  $\text{MoO}_3$  é fracamente disperso no suporte silicioso.

No entanto, a utilização de sulfetos mistos de Ni e Mo ocasiona um aumento característico na atividade do catalisador. Lauritsen *et al.*, (2007) e El Azarifi *et al.*, (2005) relatam o efeito da sinergia que existe entre os sulfetos de Mo e Ni (Co) em relação ao uso dos sulfetos separados.

Conforme verificou Cabral (2008) as interações entre o promotor (Ni) e a fase ativa, também definiram o desempenho catalítico, interferindo nos valores da atividade. Ao avaliar um de seus catalisadores NiMo suportados em zeólita Beta, foi possível observar uma analogia entre a atividade catalítica e o número de átomos de Ni (promotores) nas bordas do MoS<sub>2</sub>, que gera a fase NiMoS bem mais ativa que as espécies de Ni isoladas, evidenciando o efeito sinérgico entre Ni e Mo. Logo a presença do NiMoO<sub>4</sub> nos catalisadores SB1 e SB2 pode estar relacionado com uma maior interação da fase ativa com o promotor (Ni), podendo inferir em uma maior atividade dos catalisadores estudados.

## **4.2.2 Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)**

### **4.2.2.1 MoO<sub>3</sub>/NiO suportados em Al-MCM-41**

Esta análise foi realizada para a determinação da composição química semi-quantitativa da peneira molecular Al-MCM-41 sintetizada e seus catalisadores, respectivamente. De acordo com os percentuais elementares obtidos, Tabela 4.7, são observados altos valores de silício e a presença de um percentual referente ao alumínio, característico da amostra Al-MCM-41.

Para as amostras impregnadas com metais sobre o suporte Al-MCM-41 por via úmida e dispersão física, confirma-se a presença destes através de seus óxidos, ratificando sua impregnação sobre o suporte. A percentagem referente a outros elementos pode estar relacionada à presença de contaminantes ou derivados dos reagentes.

Apesar da análise ser semi-quantitativa, os resultados revelaram a presença do trióxido de molibdênio e do óxido de níquel nos catalisadores sintetizados. Em relação à concentração destes óxidos impregnados, verificou-se que os

teores reais dos óxidos, determinadas pela análise de EDX, foram menores que os teores teóricos.

Tabela 4.7– Análise semi-quantitativa do suporte não calcinado e calcinado e dos catalisadores sintetizados, expressos em óxidos.

Amostra	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MoO <sub>3</sub>	NiO	Outros
Al- MCM-41 (Não calcinado)	90,83%	8,01%	-	-	1,15%
Al-MCM-41 (Calcinado)	90,22%	8,45%	-	-	1,31%
ALMC1	81,79%	7,52%	7,71%	1,73%	1,25%
ALMC2	86,31%	8,03%	3,05%	1,72%	0,89%
ALMC3	82,86%	6,48%	7,84%	1,82%	1,0%
ALMC4	81,84%	8,32%	5,65%	1,89%	2,3%

### 4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

#### 4.2.3.1 MoO<sub>3</sub>/NiO suportados em Al-MCM-41

Nas Figuras 4.20a, 4.20b, 4.21a, 4.21b, 4.22a, 4.22b e 4.23a, 4.23b encontram-se as micrografias dos catalisadores com óxidos de NiMo, correspondendo as amostras: AIMC1, AIMC2, AIMC3 e AIMC4 respectivamente, para as ampliações de 1000 e 2000 vezes.

Figura 4.20 - Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra de AIMC1 com ampliações de: (a) 1000 x e (b) 2000 x.

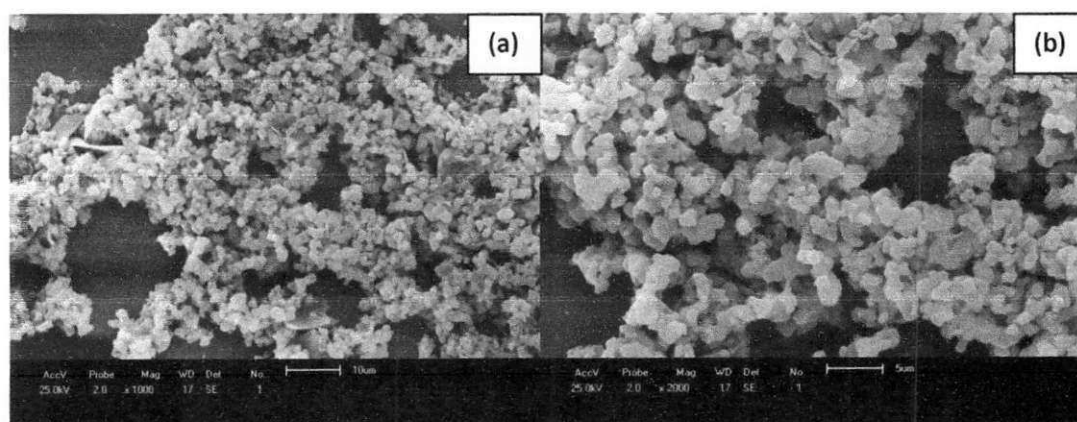


Figura 4.21 - Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra de AIMC2 com ampliações de: (a) 1000 x e (b) 2000 x.

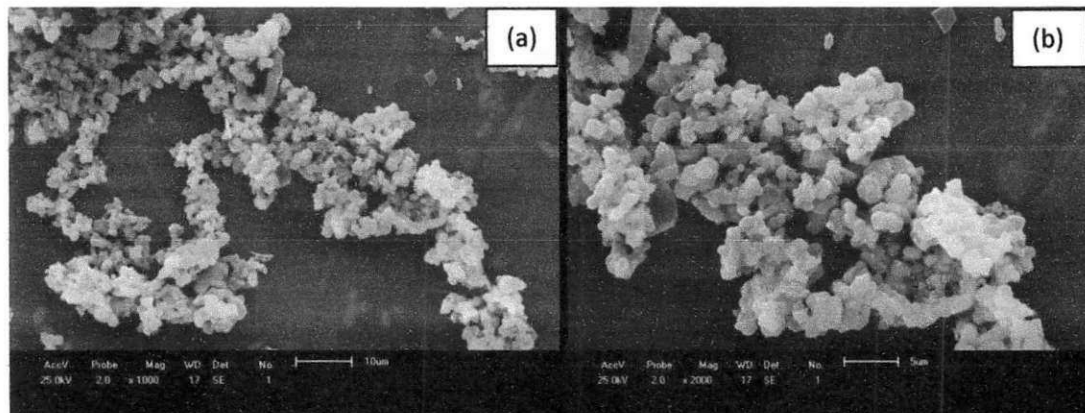


Figura 4.22 - Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra de AIMC3 com ampliações de: (a) 1000 x e (b) 2000 x.

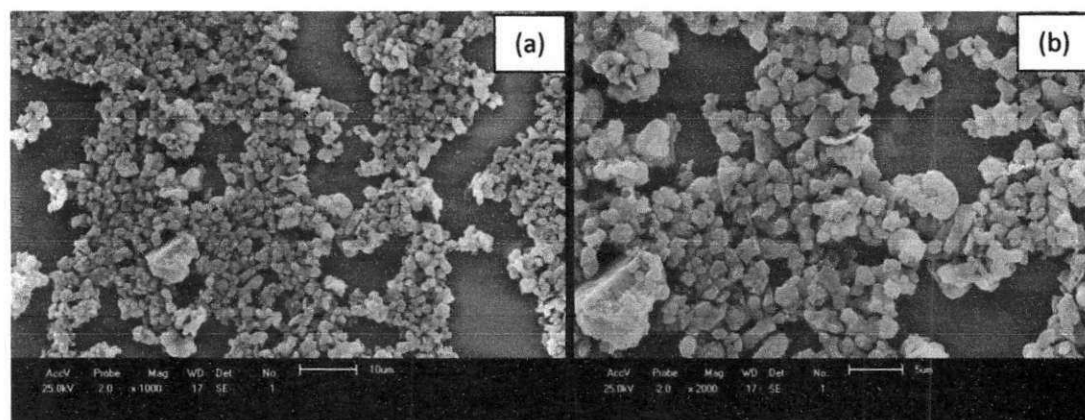
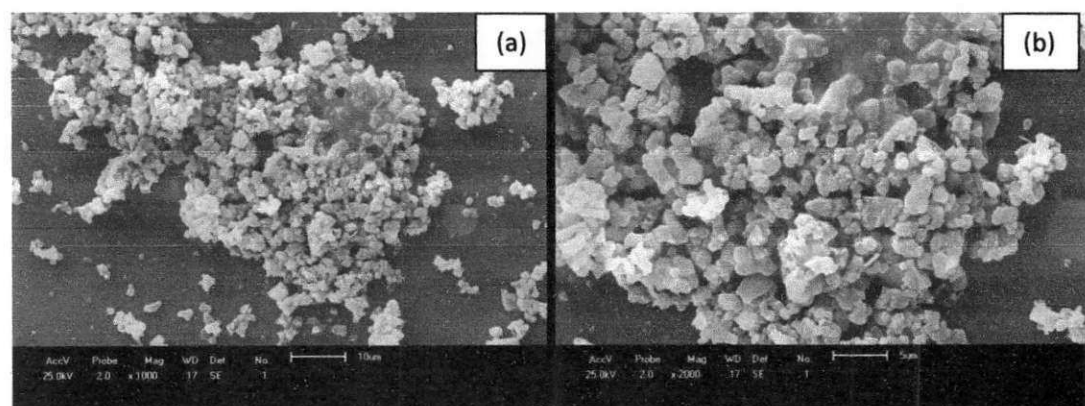


Figura 4.23 - Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra de AIMC4 com ampliações de: (a) 1000 x e (b) 2000 x.





Os catalisadores com óxidos de NiMo impregnados apresentados nas Figuras 4.20, 4.21, 4.22 e 4.23 exibem morfologia um pouco diferente quando comparamos ao suporte não calcinado e calcinado apresentados nas Figuras 4.5 e 4.6, respectivamente. Pode-se observar uma maior unificação das partículas mantendo-se de forma arredondada, assumindo desta forma, que o  $\text{MoO}_3/\text{NiO}$  estão uniformemente dispersos sobre a superfície do suporte Al-MCM-41, como foi observado também por Basha *et al.*, (2006) para seus catalisadores com suporte em Al-MCM-41. Verificou-se também uma variação média no tamanho das partículas de 1,25  $\mu\text{m}$  a 2,5  $\mu\text{m}$ , para os catalisadores impregnados por via úmida AIMC1 e AIMC2, já para os catalisadores impregnados por dispersão física AIMC3 e AIMC4 o tamanho médio destas partículas é de aproximadamente 1,25  $\mu\text{m}$ .

Segundo Barbosa (2009), a estrutura hexagonal do tipo MCM-41 não pode ser observada por esta técnica de análise, pois a mesma não fornece resolução de imagem que revele visualmente os canais mesoporosos hexagonais, assim como, seus tubos de sílica laterais. Para analisar exatamente a estrutura para esse tipo de material, terá que se fazer uso da técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET). A análise por MEV, portanto, apresenta uma visualização da superfície externa do material, complementando os resultados de caracterização.

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

##### **4.2.4.1 $\text{MoO}_3/\text{NiO}$ suportados em Al-MCM-41**

Os espectros na região do infravermelho dos catalisadores, nas concentrações em estudo estão apresentados nas Figuras 4.24a, 4.24b, 4.25a e 4.25b. Pode-se observar o mesmo perfil analisado para Al-MCM-41 calcinada. Entretanto, quando se amplia a faixa de espectro para 600 a 1200  $\text{cm}^{-1}$  Figura 4.24b e 4.25b, observa-se as bandas vibracionais 797, 914 e 1047  $\text{cm}^{-1}$ .

Figura 4.24 – Espectros de FTIR (a) Al-MCM-41 calcinada e AIMC1, AIMC2 e (b) ampliação do número de onda do espectro.

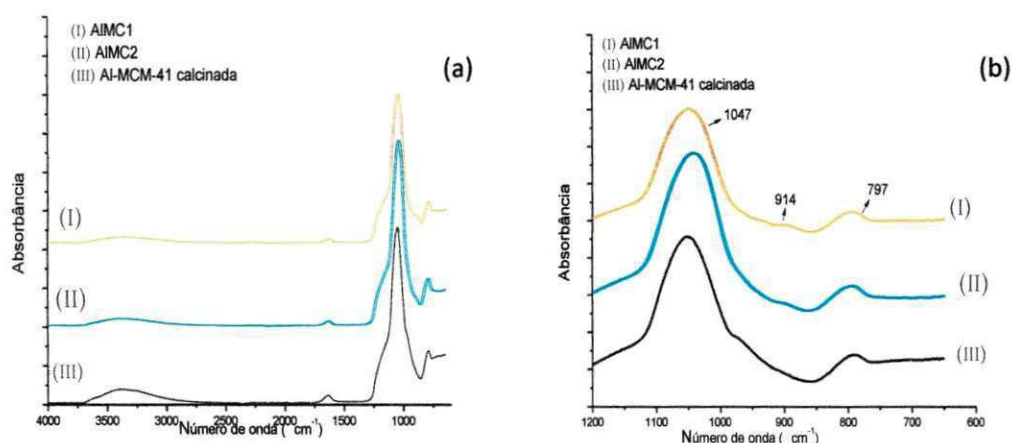
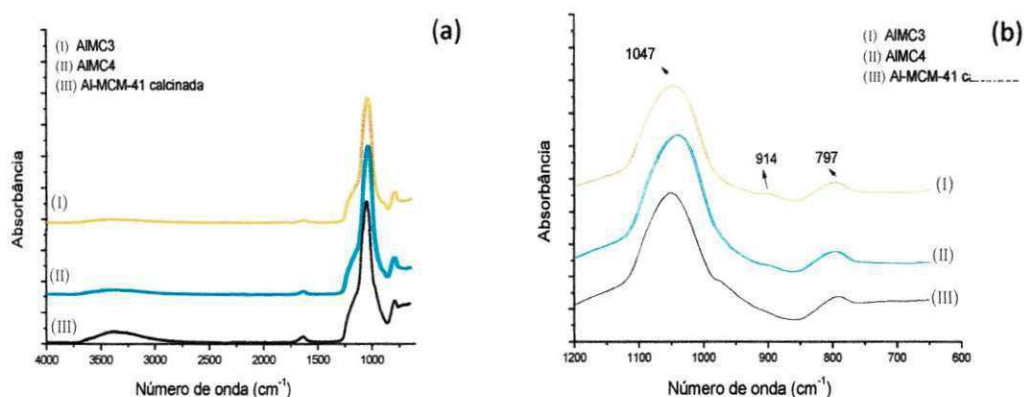


Figura 4.25 – Espectros de FTIR (a) Al-MCM-41 calcinada e AIMC3, AIMC4 e (b) ampliação do número de onda do espectro.



De acordo com os estudos desenvolvidos por Silva (2011a), a banda vibracional observada em  $914 \text{ cm}^{-1}$  refere-se à vibração da ligação Mo - O - Si presente no molibdato tetraédrico ligado a superfície do suporte. Ao comparar com o suporte Al-MCM-41 calcinado pode-se observar um leve acréscimo desta banda vibracional em relação aos catalisadores em estudo.

A presença de  $\text{MoO}_3$  na estrutura da MCM-41, normalmente, é evidenciada por meio das bandas vibracionais  $915$ ,  $960$  e  $994 \text{ cm}^{-1}$  como foi observado por Silva (2011a), Kostova *et al.*, (2007) e El - Shafei e Morthar; (1995). Entretanto, em sua pesquisa, Silva (2011a) não evidenciou a presença

da banda vibracional  $994\text{ cm}^{-1}$ , a qual refere-se ao estiramento vibracional Si = O. Neste trabalho não foram evidenciadas as bandas vibracionais 960 e  $994\text{ cm}^{-1}$  como pode ser verificado nas Figuras 4.24b e 4.25b, isto pode estar relacionado a sobreposição da banda referente a ligação Si – O – Si e ao estiramento de superfície do grupo silanol (Si – OH), podendo ser justificada pela dispersão completa do  $\text{MoO}_3$  sobre a superfície do suporte ou ao bloqueio dos poros da Al-MCM-41 como verificou Basha *et al.*, (2006). Esta afirmação também é respaldada pelos difratogramas dos catalisadores observados nas Figuras 4.14, 4.15, 4.16 e 4.17, os quais não apresentaram picos referentes ao molibdênio.

#### 4.2.4.2 $\text{MoO}_3/\text{NiO}$ suportados em SBA-15

Os espectros de infravermelho dos catalisadores Ni/Mo suportados em SBA-15 são apresentados nas Figuras 4.26 e 4.27.

Figura 4.26 – Espectros de FTIR do catalisador SB1.

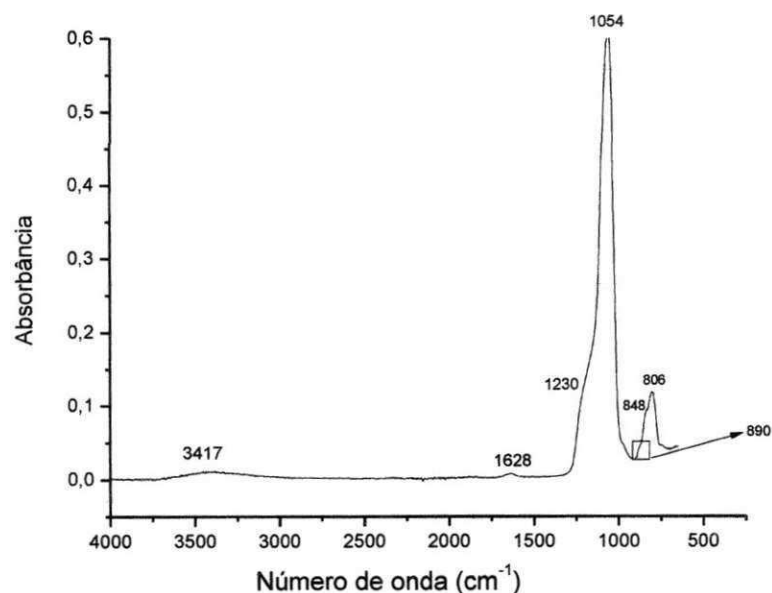
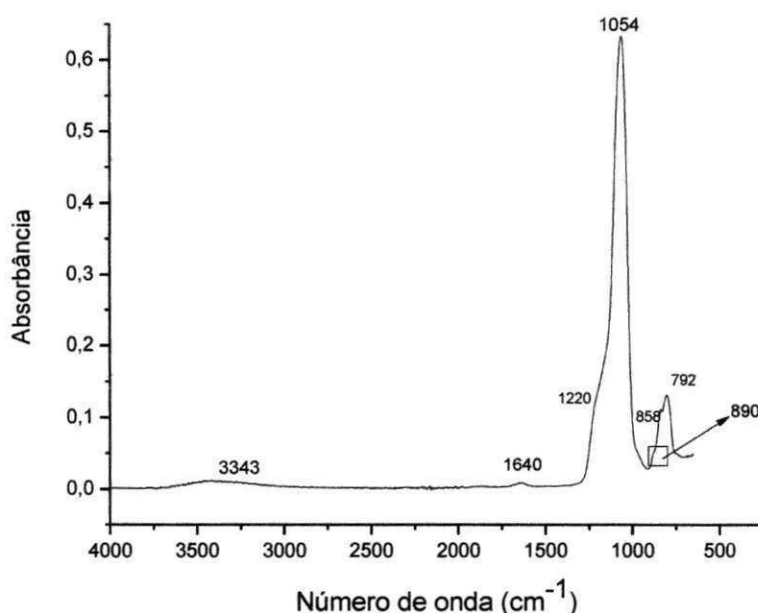


Figura 4.27 – Espectros de FTIR do catalisador SB2.



Os espectros de infravermelho para os catalisadores Ni/Mo são úteis na obtenção de informações adicionais referente à presença de várias espécies de molibdatos após a impregnação. Observando nos espectros das amostras com os óxidos de Ni/Mo incorporados Figuras 4.26 e 4.27, percebeu-se que a banda em torno de  $3400\text{ cm}^{-1}$ , que para estes materiais atribui-se ao estiramento OH dos grupos Si-OH, tornam-se menos intensa quando comparada com os espectros da SBA-15 calcinada (Figura 4.8). Este fato pode estar relacionado à presença do molibdênio e níquel na estrutura dos catalisadores.

Segundo Sharma *et al.*, (2012), ao introduzir o molibdênio na estrutura da SBA-15, ocorre a geração de bandas próximas as regiões de 930, 980 e  $570\text{ cm}^{-1}$ , estas características são frequentemente atribuídas a tetraédricos, octaédricos e outros polimolibdatos além do  $\text{MoO}_3$  cristalino. Porém, a interpretação das bandas do IR é complicada devido a algumas bandas dos óxidos de Mo, na faixa de  $400 - 1400\text{ cm}^{-1}$  serem parcialmente ou totalmente sobrepostas com as faixas do suporte (Figuras 4.8, 4.26 e 4.27).

Segundo Sinha *et al.*, (2004) e Liu *et al.*, (1989), as vibrações devida as espécies de Mo tetraédricas aparecem entre  $830 - 930\text{ cm}^{-1}$  e para espécies octaédricas e outras poliédricas aparecem entre  $930 - 990\text{ cm}^{-1}$  e  $800 - 860\text{ cm}^{-1}$ . Ainda segundo Sinha *et al.*, (2004), o IR tem sido utilizado para

complementação de caracterizações das espécies de molibdênio suportados sobre sílica.

A região de baixa frequência que vai de  $600 - 1100 \text{ cm}^{-1}$ , atribui-se a espécies de molibdato e para a sílica ( $800 - 1100 \text{ cm}^{-1}$  para  $\text{SiO}_2$ ). Os polimolibdatos exibem bandas em  $885$  e  $975 \text{ cm}^{-1}$  e o  $\text{MoO}_3$  em  $870$  e  $998 \text{ cm}^{-1}$  (SINHA *et al.*, 2004). Já os heteropolimolibdatos apresentam-se nas bandas  $790$ ,  $876$ ,  $970$  e  $1066 \text{ cm}^{-1}$  (BOAHENE *et al.*, 2011).

Foi possível observar (Figuras 4.26 e 4.27), três bandas fortes no espectro de infravermelho da sílica mesoporosa SBA-15 suportada com os óxidos  $\text{MoO}_3/\text{NiO}$ ,  $806$ ,  $848$  e  $1054 \text{ cm}^{-1}$  (Figura 4.26) e  $792$ ,  $858$  e  $1054 \text{ cm}^{-1}$  (Figura 4.27), provenientes da sobreposição das bandas de absorção da sílica e das espécies de molibdatos e polimolibdatos. Observou-se também (Figura 4.26 e 4.27), uma pequena banda em  $890 \text{ cm}^{-1}$  (provavelmente devido a Mo tetraédricos), que pode ser justificado pelo rearranjo das espécies de Mo na superfície do suporte, na presença do promotor níquel (SHARMA *et al.*, 2012). Os resultados de FTIR dos catalisadores SB1 e SB2 estão diretamente relacionados com os resultados obtidos a partir dos difratogramas, os quais apresentam claramente as espécies de molibdatos.

## **5. CONCLUSÕES**

## 5. Conclusões

- A síntese da peneira molecular mesoporosa Al-MCM-41 pelo método hidrotérmico foi confirmada com sucesso.
- Após calcinação da peneira molecular Al-MCM-41 a ordenação estrutural melhorou consideravelmente, sendo confirmada pelo aumento na intensidade do pico na análise de DRX e pela ausência de bandas vibracionais características do direcionador verificadas na análise de FTIR.
- A análise através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) revelou que tanto o suporte de Al-MCM-41 como os catalisadores apresentam-se em forma de partículas bastante uniformes, independente do teor de  $\text{MoO}_3$  impregnado.
- A presença dos óxidos de Molibdênio e Níquel reduziu a ordenação hexagonal da Al-MCM-41. Destaca-se a manutenção da fase do suporte catalítico Al-MCM-41.
- A impregnação via úmida mostrou-se mais eficaz, considerando a ordenação hexagonal mesoporosa, para o catalisador com 4% de  $\text{MoO}_3$ .
- A impregnação por dispersão física mostrou-se mais eficaz, considerando a ordenação hexagonal mesoporosa, para o catalisador com 8% de  $\text{MoO}_3$ .
- Comprovou-se a presença predominante dos óxidos de silício e de alumínio na composição final da peneira molecular Al-MCM-41, além da percentagem referente aos respectivos óxidos impregnados.
- Conforme os resultados da análise térmica observou-se que os suportes Al-MCM-41 e SBA-15 apresentam uma boa estabilidade térmica.
- O resultado de DRX para o suporte mesoporoso SBA-15 calcinado, evidenciou a manutenção da estrutura hexagonal mesoporosa, em concordância com o resultado de FTIR que confirmou a presença das bandas características da sílica mesoporosa e a ausência das bandas referentes ao direcionador estrutural.
- Após a impregnação dos óxidos de Molibdênio e Níquel ocorreu a redução da ordenação hexagonal da SBA-15.

- Independente do tipo de impregnação sobre a SBA-15, observou-se as fases cristalinas dos óxidos  $\text{MoO}_3$  e  $\text{NiO}$ , indicando uma menor dispersão sobre o suporte.
- Os resultados de DRX em concordância com o FTIR para os catalisadores SB1 e SB2, revelaram a presença dos óxidos cristalinos  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{NiO}$  e  $\text{NiMoO}_4$ , comprovando a interação entre o promotor Ni e a fase ativa, evidenciando uma possível fase mais ativa.



## **6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

## 6. Sugestões para Trabalhos Futuros

- Sintetizar a peneira molecular Al-MCM-41 com diferentes razões Si/Al, visando a otimização de um suporte com maior acidez.
- Sintetizar a peneira molecular SBA-15 com adição de alumínio (Al-SBA-15) e testá-la como suporte de catalisadores NiMo.
- Sintetizar as peneiras moleculares Al-MCM-41 e SBA-15 pela técnica de aquecimento por energia de micro-ondas, a nível comparativo com a síntese hidrotérmica convencional.
- Realizar Análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) de alta resolução para os suportes e catalisadores sintetizados, a fim de visualizar os canais mesoporosos hexagonais, a dispersão dos óxidos dos metais, assim como, seus tubos de sílica laterais.
- Realizar a análise de BET, para verificação da área superficial, volume e diâmetro de poros.
- Realizar análise de acidez para os suportes e catalisadores.
- Testar os catalisadores sintetizados na reação de hidrocraqueamento do cumeno.

## **7. REFERÊNCIAS**

## 7. Referências

ABADIE, E. **Apostila sobre Processos de Refinação**. Petrobras/RH/UC/DTA. 2003.

ALBUQUERQUE, M. C. G. **Síntese, caracterização e aplicação de catalisadores heterogêneos para a produção de biocombustíveis**. 2008. Tese de doutorado. Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2000.

ARAGÃO, A. P. **Estimativa da Contribuição do Setor Petróleo ao Produto Interno Bruto Brasileiro: 1955/2004**. 2005. Dissertação de Mestrado. Programa de Planejamento Energético/COPPE/UFRJ. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

BADOGA, S.; MOULI, K. C.; SONI, K. K.; DALAI, A. K.; ADJAYE, J.; Beneficial influence of EDTA on the structure and catalytic properties of sulfide NiMo/SBA-15 catalysts for hydrotreating of light gas oil. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 125, p. 67 – 84, 2012.

BARBOSA, M. N. **Síntese, caracterização e aplicação de MCM-41 funcionalizado com di-isopropilamina no processo de adsorção do dióxido de carbono**. 2009. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Rio Grande do Norte, 2009.

BASHA, S. J. S.; SASIREKHA, N. R. MAHESWARI, R.; SHANTHI, K. Mesoporous H-Al-MCM-41 supported NiO-MoO<sub>3</sub> catalysts for hydrodenitrogenation of o-toluidine I. Effect of MoO<sub>3</sub> loading. **Applied Catalysis A: General**, v. 308, p. 91-98, 2006.

BASTON, E. P. **Catalisadores à base de Mo, NiMo e CoMo suportados sobre  $\gamma$  – Alumina ou Al-MCM-41 avaliação na hidrodessulfurização do dibenzotiofeno**. 2007. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2007.

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

BÉRUBÉ, F. J.; KALIAGUINE, S.; Calcination and thermal degradation mechanisms of triblock copolymer template in SBA-15 materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 115, p. 469 – 470, 2008.

BOAHENE, P. E.; SONI, K.; DALAI, A. K.; ADJAYE, J.; Hidrotreating of Coker light gas oil on Ti - modified HMS supports using Ni/HPMo catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 101, p. 294 – 305, 2011.

BRAGA, P. R. S. **Desenvolvimento de catalisadores para utilização em Química Industrial**. 2011. 120 f. Tese de Doutorado – Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2011.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. J.; Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**; v. 60, p. 309, 1938.

BRUNET, S. MEY, D. PÉROT, G. BOUCHY, C. DIEHL, F. On the hydrodesulfurization of FCC gasoline: a review. **Applied catalysis A: General**, v. 278, p. 143-172, 2005.

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

CAMPANATI, M.; FORNASARI, G.; VACCARI, A. Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts. **Catalysis Today**, v. 77, p. 299-314, 2003.

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

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

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

CHEN, L. Y.; JAENICKE, S.; CHUAH, G. K. Thermal and hydrothermal stability of framework-substituted MCM-41 mesoporous materials. **Microporous Materials**, v. 12, p. 323-330, 1997.

CHEN, X.; HUANG, L.; DING, G.; LI, Q. Characterization and catalytic performance of mesoporous molecular sieves Al-MCM-41 materials. **Catalysis Letters**, v. 44, p.123-128, 1997.

CORMA, A. From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis. **Chemical Reviews**. v. 97, p. 2373, 1997.

CORMA, A; MARTINEZ - SORIA, V.; MONTON, J. B.; Hydrocracking of vacuum Gasoil on the Novel Mesoporous MCM-41 Aluminosilicate Catalysts, **Journal of Catalysts**, v. 153, p. 25 - 31, 1995.

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

CUNHA, J. B. M. **Crêterios na Distribu o de Petróleos para o Parque de Refino Nacional**. 2005. Projeto Final de Curso. ANP, Escola de Química – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

DAVAR, F.; FERESHTEH, Z.; SALAVATI-NIASARI, M. Nanoparticles NiO and NiO: synthesis, characterization and magnetic properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 476, p. 797-801, 2009.

DEGNAN, T. F.; KENNEDY, C. R. Impact of Catalyst Acid/Metal Balance in Hydroisomerization of Normal Paraffins, **AIChE J**, v. 39, p. 607-614, 1993.

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**, v. 198, p. 252 – 262, 2012.

EL AZARIFI, N.; EL OUASSOULI, A.; LAKHDAR, M.; EZZAMARTY, A. C.; MOREAU, C.; TRAVERT, A.; LEGLISE, J. Catalyst made of NiMo sulfide supported on hydroxyapatite: Influence of Al addition on support properties and on the catalytic conversion of thiophene. **Journal de Physique IV**, v.123, p. 203 – 206, 2005.

EL-SHAFEI, G. M. S.; MOKTHAR, M. M. Interaction between molybdena and silica: FT-IR/PA studies of surface hydroxyl groups and pore structure assessment. **Coloids and Surface A**, v. 94, p. 267-277, 1995.

ESCOLA, J. M.; AGUADO, J.; SERRANO, D.P.; GARCÍA, A.; PERAL, A.; BRIONES, L.; CALVO, R.; FERNANDEZ, E.; Catalytic hydroreforming of the polyethylene thermal cracking oil over Ni supported hierarchical zeolites and mesostructured aluminosilicates. **Applied Catalysis B:Environmental**, v. 106, p. 405 – 415, 2011.

ESWARAMOORTHY, I.; SUNDARAMURTHY, V.; LINGAPPAN, N. Hydroisomerisation of C<sub>6</sub>-C<sub>7</sub> n-alkanes Pt loaded zirconium containing Al-MCM41 molecular sieves. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 71, p.109-115, 2004.

EVERETT, D. H. Characterization of Porous Solids. Amsterdam: **Elsevier**, 1988.

FASOLO, W. V. **Peneiras Moleculares MCM-41 Apresentando Propriedades Ácidas Obtidas por Várias Técnicas**. 2006. Dissertação de Mestrado-Departamento de Engenharia Química, Curso de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2006.

FÉLIX, C. R. O. **Avaliação de Catalisador Mesoporoso na Reação de Hidrocraqueamento do Cumeno**. 2009. Dissertação de Mestrado – Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, 2009.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise Heterogênea**. 2<sup>a</sup> ed. Lisboa: Fundação Clouste Gulbenkian, 2007.

GARSHOL, T. A. **Investigation of Asphaltene Precipitation Mechanisms on the Gyda Field**. 2005. Project Work. Department of Petroleum Engineering and Applied Geophysics. Norwegian University of Science and Technology, 2005.

GEORGOGIANNI, K. G.; KATSOULIDIS, A. K.; POMONIS, P. J.; MANOS, G.; KONTOMINAS, M. G. Transesterification of rapeseed oil for the production of biodiesel using homogeneous and heterogeneous catalysis. **Fuel Processing Technology**, v. 90, p.1016, 2009.

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

GIANNETTO, G. P. **Zeolitas: Características, propiedades y aplicaciones Industriales**. Caracas: Editorial Innovación Tecnológica, 1990.

GOMES, E. L.; **Síntese das peneiras moleculares contendo nióbio ou titânio e aplicação em epoxidação catalítica**. 2005. Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, São Carlos, 2005.

GONÇALVES, M. L. **Sólidos Micro-mesoestruturados tipo zeólita ZSM-5/peneira molecular MCM-41 – Síntese e estudo de propriedades**. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2006.

GRUIA, A.; Distillate hydrocracking. In: JONES, David S. J. Stan; PUJADÓ, Peter R. Handbook of petroleum processing. **The Netherlands: Springer**, v. 7, p. 287 - 320. 2006.

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

HABIB. S; LAUNAY.F; LAFORGE.S; COMPAROT.J.D; FAUST. A.C; MILLOT.Y; ONFROY.T; MONTOULILOUT.V; MAGNOUX.P; PAILLAUD.J.L; GEDEON.A. High catalytic cracking activity of al-mcm-41 type materials prepared from zsm-5 zeolite crystals and fumed silica. **Applied catalysis A: General**. v. 334, p. 61 - 69, 2008.

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

HUSSAIN, M.; SONG, S.; IHM, S. Synthesis of Hydrothermally stable MCM-41 by the seed crystallization and its application as a catalyst support for hydrodesulfurization, **Fuel**, p. 1-6, 2012.



IUPAC. **Manual of Symbols and Terminology**. Colloid and Surface Chemistry, Part I, n. Appendix v. 2, p. 578. 1972.

KAO, H. M.; WU, J. D.; CHENG, C. C. Direct Synthesis of Vinyl-Functionalized Cubic Mesoporous Silica SBA-1. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 88, p. 319, 2006.

KAYA, E.; OKTAR, N.; KARAKAS, G.; MÜRTEZAOGLU, K. Synthesis and characterization of Ba/MCM-41. **Turkish Journal of Chemistry**, v. 34, p. 935-943, 2010.

KIM, J. M.; STUCKY, G. D. Synthesis Of Highly Ordered Mesoporous Silica Materials Using Sodium Silicate And Amphiphilic Block Copolymers. **Chemic Commun**, p. 1159, 2000.

KLEITZ, F. **Ordered Nanoporous Materials: Synthesis, Characterization and Functionalization Methods**. Chemistry Department, Laval University, Quebec, Canada, 2000.

KLIMOVA, T.; CALDERÓN, M.; RAMÍREZ, J. Ni and Mo interaction with Al-containing MCM-41 support and its effect on the catalytic behavior in DBT hydrodesulfurization, **Applied Catalysis**, v. 240, p. 29-40, 2003.

KLIMOVA, T.; NIETO, J. A. M.; LEE, I. P.; LUNA, C. S. Effect of titania grafting on behavior of NiMo hydrodesulfurization catalysts supported on different types of silica, **Fuel**, v. 100, p. 100-109, 2012.

KNÖZINGER, H.; TAGLAUER, E. Spreading and wetting. In: ERL, G.; KNÖZINGER, H.; WEITKAMP, J. **Preparation of solid catalyst**, 1<sup>a</sup> ed. Weinheim: Wiley-VCH, 650, 1999.

KOSTOVA, N. G.; KRALEVA, E.; SPOJAKINA, A. A.; GODOCIKOVA, E. BALAZ, P. Effect of preparation technique on the properties of Mo-containing Al-MCM-41. **Journal of Material Science**, v. 42, p. 3321-3325, 2007.

KRESGE, C. T.; LEONOWICZ, M. E.; MICHAEL, E.; ROTH, W. J.; VARTULI, J. C. **Synthetic Mesoporous Crystalline Material**, US Pat. 5098684, (1992).

KRUK, M.; JARONIEC, M.; SAYARI, A. New insights into pore-size expansion of mesoporous silicate using long-chain amines. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.35-36, p.545-553, 2000.

LAGOEIRO, L. E. Espectrometria de energia dispersiva de raios – X – EDS. 2001. Disponível em: <http://www.degeo.ufop.br>. Acesso em: 10 nov. 2012.

LAURITSEN, J. V. et al. Location and coordination of promoter atoms in Co - and Ni – promoted MoS<sub>2</sub> – based hydrotreating catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 249, n. 2, p. 220 – 233, 2007.

LENARDÃO, E. J; FREITAG, R. A; DABDOUB, M. J; BATISTA, A. C. F; SILVEIRA, C. C. Os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa. **Química Nova**, v. 26, p. 123, 2003.

LI, Z.; GAO, L.; ZHENG, S.; Investigation of the dispersion of MoO<sub>3</sub> onto the support of mesoporous silica MCM-41, **Applied Catalysis A: General**, v. 236, p. 163 - 171, 2002.

LIMA, J. D. F. **Obtenção de sílicas mesoporosas SBA-15 e SBA-16 com poros grandes**. 2010. Monografia - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, 2010.

LIMA, L. N. **Obtenção de biodiesel a partir da mistura dos óleos de milho e Algodão usando catalisador homogêneo e heterogêneo**. Dissertação de Mestrado. 2008. 107f. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande- PB, 2008.

LIU, D; HU. S; LAU. R; BORGNA. A; HALLER. G. L; YANG. Y. Hydroconversion of n-heptane over Pt/Al-MCM-41 mesoporous molecular sieves, **Chemical Engineering Journal**. v.151, p. 308, 2009.

LIU, T. C.; FORISSIER, J. M.; COUDURIER, G.; VEDRINE, J. C.; Properties of molybdate species supported on silica. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, v. 85, p. 1607 – 1618, 1989.

LLANOS. A; MELO. L; AVENDAÑO.F; MONTES. A; BRITO. J. L. Synthesis and characterization of HPW/MCM-41(Si) and HPW/MCM-41(Si/Al) catalysts: activity for toluene alkylation with 1-dodecene. **Catalysis Today**, p. 133-135, 2008.

LUAN, Z.; CHENG, C-F.; HE, H.; KLINOWSKI, J.; Thermal stability of structural aluminium in the mesoporous molecular sieve MCM-41. **Journal Physical Chemistry**, v. 99, p. 10590, 1995.

MANIASSO, N. Ambientes Micelares em Química Analítica. **Química Nova**, v.24, p. 87-93, 2001.

MEDEIROS, M. R. **Síntese e Caracterização da Peneira Molecular AL-MCM-41 e um Estudo de Caso Sobre sua Utilização como Suporte de Catalisadores no Hidrorrefino do Petróleo**. 2013. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2013.

MARIANO, J. B. **Impactos Ambientais do Refino de Petróleo**. 2001. 216 f. Dissertação de Mestrado - Planejamento Energético, COPPE – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2001.

MARTINS, L., CARDOSO, D., Aplicação Catalítica de Peneiras Moleculares, **Química Nova**, v. 29, n. 2, p. 358-364, 2006.

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

MEYNEN, V.; COOL, P.; VANSANT, E. F. Verified syntheses of mesoporous materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 125, p. 170–223, 2009.

MODY, H. M.; KANNAN, S.; BAJAJ, H. C.; MANU, V.; JASRA, R. V. A simple room temperature synthesis of MCM-41 with enhanced thermal and hydrothermal stability. **Journal of Porous Materials**, v. 15, p. 571-579, 2008.

MOKAYA, R. Template-directed stepwise post-synthesis alumination of MCM-41 mesoporous silica. **Chemic Commun**, 1541, 2000.

MOULI, K. C.; SONI, K.; DALAI, A.; ADJAYE, J.; Effect of pore diameter of Ni – Mo/Al-SBA-15 catalysts on the hydrotreating of heavy gas oil. **Applied Catalysis A: General**, v. 404, p. 21 – 29, 2011.

MOULI, K. C.; MOHANTY, S.; HU, Y.; DALAI, A.; ADJAYE, J.; Effect fo hetero atom on dispersion of NiMo phase on M-SBA-15 (M= Zr, Ti, Ti-Zr). **Catalysis Today**, 2012.

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, 485p.

NEIVA, J. **Conheça o Petróleo**, 4 ed. Rio de Janeiro, Ao Livro Técnico, 1983.

OLIVEIRA, A. C.; RANGEL, M. C.; FIERRO, J. L. G.; REYES, P. E OPORTUS, M., Efeito do cromo nas propriedades catalíticas da MCM-41, **Química Nova**, V. 28 (1), p. 37-41. 2005.

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

PINNA, F. Supported metal catalysts preparation. **Catalysis Today**, v. 41, p. 129-137, 1998.

PINNAVAIA, T. J.; KIM, S.-S.; ZHANG, Z.; LIU, Y. Mesoporous metal oxides with improved atomic ordering in the pore walls. **Studies in Surface Science and Catalysis**. v. 154, p. 14-24, 2004.

QUELHAS, A. D.; PASSOS, C. N.; LAGE, D. F. S.; ABADIE, E.; CORDEIRO, F. G.; KRAHL, I. M.; FARAH, M. A.; CAMARGO, P. R. C.; PINTO, R. R. C.; **Processamento de Petróleo e Gás: petróleo e seus derivados, processamento primário, processos de refino, petroquímica, meio ambiente**. [Reimp]. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

REDDY, K. M.; MOUDRAKOVSKI, J.; SAYARI, A.; VS-12: a novel large-pore vanadium silicate with ZSM-12 structure. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications** ; v. 1491, p. 1059 – 1060, 1994.

REDDY, K. M.; SONG, C. Synthesis of Mesoporous Molecular Sieves: Influence of Aluminum Source on Al Incorporation in MCM-41. **Catalysis letter**, v.36, p.103-109, 1996.

ROQUEROL, J.; RODRIGUEZ – REINOSO, F.; SING, K. S. W. Characterization of Porous Solids III. Amsterdam: **Elsevier**, 1994.

SAHA, B.; CHOWDHURDY, P.; GHOSHAL, A.K. Al-MCM-41 catalyzed decomposition of polypropylene and hybrid genetic algorithm for kinetics analysis. **Applied Catalysis**, v. 83, p. 265-276, 2008.

SAMPIERI, A.; PRONIER, S.; BRUNET, S.; CARRIER, X.; LOUIS, C.; BLANCHARD, J.; FAJERWERG, K.; BREYSSE, M. Formation of heteropolymolybdates during the preparation of Mo and NiMo HDS catalysts supported on SBA-15: Influence on the dispersion of the active phase and on the HDS activity. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 130, p. 130 – 141, 2010.

SANTOS, P. C. **Desafios para a Implantação de uma Refinaria Petroquímica no Brasil**. 2006. Monografia em Engenharia Química. ANP, Escola de Química – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

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

SCHUTH, F., Surface properties and catalytic performance of novel mesostructured oxides, Ber. Bunsen-Ges. **Physical Chemistry**, v. 99, p. 1306, 1995.

SELVAM,P.; BATHIA,S.; SONWANE, C. G. Recent Advances in Processing and Characterization of Periodic Mesoporous MCM-41 Silicate Molecular Sieves. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 40, p. 3237-3261, 2000.

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. **Applied Catalysis A: General**, v. 242, p.347-364, 2003.

SELVARAJ. M.; SINHA. P. K.; PANDURANGAN. A. **Synthesis of dypnone using  $\text{SO}_4^{2-}$  / Al-MCM-41 mesoporous molecular sieves.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v.70, p. 81-91, 2004.

SENA JUNIOR, D.M. – **Foto física em peneiras moleculares: Transferência de Energia entre Espécies Incluídas em Espaços Zeolíticos.** 1999. 98f. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas – SP, 1999.

SHAH, P.; RAMASWAMY, V.; Thermal stability of Mesoporous SBA-15 and Sn-SBA-15 Molecular Sieves: An in situ HTXRD study. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 114, p. 270–280, 2008.

SHARMA, P.; LAZAR, A.; SINGH, A. P.; Mn (III) based binaphthyl schiff base complex heterogenized over organo – modified SBA-15: Synthesis, characterization and catalytic application. *Applied Catalysis A: general*, n. 439 – 440, p. 101 – 110, 2012.

SHARMA, R. K.; RANA, B. S.; VARMA, D.; KUMAR, R.; JHA, M. K.; SINHA, A. K.; 3 – D mesoporous titanosilicate support for highly effective hydrodesulfurization catalysts. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 155, p. 177 – 185, 2012.

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.** 2011. 120f. Tese (doutorado)- Engenharia de Processos. Universidade Federal de Campina Grande, 2011a.

SILVA, A. S.; NASCIMENTO, J. D. S. S.; CARVALHO, M. W. N. C; SILVA, F. L. H da;. **Aplicação de peneiras mesoporosas na esterificação e hidrólise do óleo de algodão.** In: Anais 4º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel e 7º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel, Belo Horizonte, 2010.

SILVA, C. L. T. da; ZOTIN, J. L.; CAMORIN, V. L.; FARO, A. C. e ROCCO, M. L. M. Preparo de Óxido de Nióbio Suportado em Alumina por Deposição Química em Fase Vapor: caracterização por espectroscopia vibracional e termogravimetria. *Química Nova*, São Paulo, v. 21, n. 2, p. 157 - 163, 1998.

SILVA, R. A. **Síntese e Caracterização de Peneiras Moleculares do Tipo MCM-41 Modificadas com Boro e Gálio e sua Aplicação na Ciclização de (+) – Citronelal**. Dissertação de Mestrado – Laboratório de Catálise – Instituto de Química – UNB- Universidade de Brasília, 2011b.

SINHA, A. K.; SEELAN, S.; TSUBOTA, S.; HARUTA, M.; A three – dimensional mesoporous titanosilicate support for gold nanoparticles: vapor – phase epoxidation of propene with high conversion. **Angewandte Chemie International Edition**, v.12, n. 43, p. 1546 – 1548, 2004.

SKOOG, D. A.; LEARY, J. J.; **Principles of Instrumental Analysis**; 4th Edition. **Saunders College Publishing**, 1992.

SONG, C. An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel. **Catalysis Today**. v. 86. p. 211-263, 2003.

SOUSA, B. V. **Desenvolvimento de catalisadores (Co/MCM-41) destinados a reação de Fischer-Tropsch**. 2009. 164 f. Tese de Doutorado em Engenharia de Processos, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2009.

SOUZA, C. D. R. **Síntese, caracterização e estudo da atividade catalítica do Al-MCM-41 no craqueamento do n-heptano**. 2001. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2001.

SOUZA, K. C. **Síntese e Caracterização de Nanopartículas e Nanocompósitos Magnéticos para Aplicações Biomédicas**. 2011. Tese de Doutorado – Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, 2011.

SOUZA, M. J. B.; MOURA, J. A.; COUTINHO, A. C. S. L. S.; AQUINO, J. M. F. B.; SILVA, A. O.; ARAUJO, A. S., Thermal analysis applied to characterization of copper and nickel catalysts. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 79, p.435, 2005.

SU, Y. L.; WANG, J.; LUI, H. Z.; FTIR spectroscopic study on effects of temperature and polymer composition on the structural properties of PEO – PPO – PEO block copolymer micelles. **Langmuir**, v. 18, p. 5370 – 5374, 2002.

SZKLO, A. S.; ULLER, V. C. **Fundamentos do refino de petróleo: tecnologia e economia**. 2ª ed. rev. e ampl. – Rio de Janeiro: Interciência, 2008.

SUNDARAMURTHY, V.; ESWARAMOORTHY, J.; DALAI, A. K.; ADJAYE, J.; Hydrotreating of gas oil on SBA-15 supported NiMo catalysts. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 111, p. 560 – 568, 2008.

SZKLO, A., MACHADO, A., SCHAEFFER, R., SIMÕES, A., MARIANO, J. Placing Brazil's heavy acid oils on international markets. **Energy Policy**, v. 34, p. 692-705, 2006.

TAVARES, M. E. E. **Análise do Refino no Brasil: Estado e Perspectivas - Uma Análise "Cross-Section"**. 2005. Tese de Doutorado. Programa de Planejamento Energético/COPPE – Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2005.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. Editora: Interciência: PETROBRAS, 2004.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. PETROBRAS. Editora: Interciência: Rio de Janeiro, p. 9, 2001.

VARTULI, J. C.; SCHMITT, K. D.; KRESGE, C. T.; ROTH, W. J.; LEONOWICZ, M. E.; McCULLEN, S. B.; HELLRING, S. D.; BECK, J. S.; SCHLENKER, J. L.; OLSON, D. H.; SHEPPARD, E. W. Development of a mechanism for M41S materials. **Studies in Surface Science Catalysis**, v.84, p. 53-60, 1994.

VERHOEF, M. J.; KOOYMAN, P. J.; PETERS, J. A.; VAN BEKKUM, H. **Microporous Mesoporous Materials**. A study on the stability of MCM-41 supported heteropoly acids under liquid and gas phase esterification conditions. v. 27, p. 365 -371, 1999.

VOORT, P. V.; BENJELLOUN, M.; VANSANT, E. F. Rationalization of the Synthesis of SBA-16: Controlling the Micro- and Mesoporosity. **J. Phys. Chem. B**, v. 106, p. 9027, 2002.

WAN, Y.; ZHAO, D. Ordered mesoporous material. In: JONG, K.P. **Synthesis of solid catalyst**, 1ª ed. Weinheim: Wiley-VCH, p. 423, 2009.



WAN, Y.; ZHAO, D. On the Controllable Soft-Templating Approach to Mesoporous Silicates. **American Chemical Society**, v. 107, n. 7, 2007.

WANG, J.A.; CHEN, L.F.; NORENA, L. E.; NAVARRETE, J.; LLANOS, M.E.; CONTRERAS, J.L.; NOVARO, O.; Mesoporous structure, surface acidity and catalytic properties of Pt/Zr-MCM-41 catalysts promoted with 12-tungstophosphoric acid. **Microporous Mesoporous Materials**, v.112, p. 61-76, 2008.

WEISZ, P. B., Polyfunctional Heterogenous Catalysis. **Advances in Catalysis**, v. 13, p. 137-190, 1962.

WINJNGAARDEN, R. J.; KRONBERG, A.; WESTERTERP, K. R. Industrial catalysis: optimizing catalysts and process. New York: Wiley-VCH, 1996.

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

YU, J.; SHI, J. L.; WANG, L. Z.; RUAN, M. L.; YAN, D. S. Room temperature synthesis of mesoporous aluminosilicate materials. **Ceramics International**, v. 26, p. 359-362, 2000.

ZHAO, D.; FENG, J.; HUO, Q. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. **Science**, v. 279, p. 548 - 552, 1998.

ZHAO, D.; HUO, Q.; FENG, J. Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures. **Journal American Chemical Society**. v. 120, p. 6024, 1998.

ZHAO, D.; HUO, Q.; FENG, J.; CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D.; Nanionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures. **Journal American Chemical Society**, v.120, p. 6024, 1998.

ZHAO, X. S.; LU, M. G. Q.; MILLAR, G. J., Advances in mesoporous molecular sieve MCM-41. **Industrial and Engineering Chemical Research**, v. 35, p. 2075, 1996.