

Tese de Doutorado

Desenvolvimento de catalisadores de cobalto e molibdênio suportados em materiais tipo MCM-41 para a hidrodessulfurização de frações de petróleo

Marcelo José Barros de Souza

Natal, maio de 2005

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE POS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

Desenvolvimento de catalisadores de cobalto e molibdênio suportados em materiais tipo MCM-41 para a hidrodessulfurização de frações de petróleo

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química

**Aluno: Marcelo José Barros de Souza.
Orientador: Antonio Souza de Araujo**

Natal-RN, Maio de 2005

Souza, Marcelo José Barros de – Desenvolvimento de catalisadores de cobalto e molibdênio suportados em materiais tipo MCM-41 para a hidrodessulfurização de frações de petróleo. Tese de Doutorado, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química / Programa de Recursos Humanos Nº 14 da Agência Nacional do Petróleo - UFRN.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Souza de Araujo.

Resumo

No presente trabalho de pesquisa foram sintetizados uma série de catalisadores heterogêneos contendo cobalto e molibdênio suportados em materiais mesoporosos tipo SiMCM-41 e AlMCM-41 com razões de Si/Al de 20, 40, 60 e 80 para aplicação na reação de hidrodessulfurização de compostos de enxofre presentes em frações de petróleo. Os materiais mesoporosos tipo MCM-41 foram sintetizados através do método hidrotérmico partindo de TMAS, pseudobohemita, NaOH e água destilada. Como direcionador estrutural foi utilizado CTMABr. As sínteses foram realizadas durante um período de quatro dias com correção diária de pH. As melhores condições de calcinação para remoção do direcionador orgânico (CTMABr) foram otimizadas por TG/DTG e através de análises por DRX, FT-IR e adsorção de nitrogênio se verificou que tanto o método de síntese hidrotérmico como as condições de calcinação baseado nos estudos cinéticos por TG foram promissores a produção de materiais mesoporosos com alto grau de ordenação hexagonal. Os suportes obtidos foram submetidos à co-impregnação, com excesso de solvente, partindo de sais precursores de cobalto (nitrato de cobalto) e molibdênio (heptamolibdato de amônio) visando obter dois níveis de carregamento de 15 e 30% com razão atômica Co/(Co+Mo) de 0,45. Os materiais obtidos foram secos e em seguida calcinados em atmosfera dinâmica de ar para obtenção dos catalisadores finais na forma de óxidos sobre os suportes mesoporosos. Os catalisadores obtidos foram caracterizados por DRX, TG/DTG, FT-IR, MEV, RTP, FRX, MET, DEAS, adsorção de nitrogênio e distribuição de diâmetro de partículas. Através das análises por DRX, FRX, RTP e MET foi verificada a presença de fases dos óxidos de cobalto e molibdênio sobre os suportes. Através dessas análises foi verificado que depois da decomposição dos sais de cobalto e molibdênio foram formados MoO₃, CoO, Co₃O₄ e CoMoO₄ sobre os suportes. Foi atribuída a essas espécies químicas a atividade para as reações de HDS. As reações de HDS de tiofeno foram conduzidas em um microrreator catalítico de leito fixo com fluxo contínuo acoplado em linha com um cromatógrafo a gás. A partir dos testes catalíticos foi possível observar que os catalisadores sintetizados apresentaram bons resultados para a reação de HDS de tiofeno em comparação com os catalisadores convencionais de HDS a base de cobalto e molibdênio suportados em alumina. Como principais produtos foram obtidos isobutano, 1-buteno, *n*-butano, 2-buteno-trans e 2-buteno-cis. Foi observado que a melhor reatividade é função direta da razão Si/Al, natureza e concentração das espécies ativas sobre os suportes mesoporosos.

Palavras Chaves: Síntese hidrotérmica, Materiais nanoporosos, Catalisadores de cobalto e molibdênio, Hidrodessulfurização, Refino de petróleo, Catálise ambiental.

BANCA EXAMINADORA

Presidente:	- Prof. Dr. Antonio Souza de Araujo	DQ/ UFRN
Membros:	- Prof. Dr. Dilson Cardoso	DEQ/UFSCAR
	- Prof. Dr. Luiz Antonio Magalhães Pontes	DEQ/UNIFACS
	- Prof. Dr. Valter Jose Fernandes Jr.	DQ/ UFRN
	- Prof. Dr. Carlson Pereira de Souza	DEQ/UFRN

Souza, Marcelo José Barros de – Development of cobalt and molybdenum catalysts supported on materials type MCM-41 for the hydrodesulfurization of petroleum fractions

Abstract

In the present research work a series of heterogeneous catalysts containing cobalt and molybdenum supported on mesoporous materials type SiMCM-41 and AlMCM-41 with Si/Al ratio of 20, 40, 60 and 80 were synthesized. These materials have been applied in the hydrodesulfurization reactions of sulfur presents in petroleum fractions. The mesoporous materials types MCM-41 were synthesized by the hydrothermal method starting from TMAS, pseudoboehmite, NaOH and water. As structure template was used CTMABr. The syntheses were accomplished during the period of four days with daily pH correction. The best calcination conditions for removal of the organic template (CTMABr) were optimized by TG/DTG and through analyses of DRX, FT-IR and nitrogen adsorption was verified that as much the hydrothermal synthesis method as the calcination conditions based on the kinetic studies by TG were promising for the production of mesoporous materials with high degree of hexagonal ordination. The Supports were submitted to the co-impregnation by solvent excess leaving of precursors salts of cobalt (cobalt nitrate) and molybdenum (ammonium heptamolybdate) seeking the production of two levels of metal loading of 15 and 30% with atomic ratio Co/(Co+Mo) of 0.45. Then, these materials were dried and immediately heated under dynamic atmosphere (air), obtaining the catalysts as oxides on the mesoporous supports. The obtained catalysts were characterized by XRD, TG/DTG, FT-IR, SEM, TPR, XRF, TEM, SAED, nitrogen adsorption and distribution of particles diameter. By the analyses of XRD, XRF, TPR and TEM was verified the presence of phases of cobalt and molybdenum oxides on the supports. Thought those analysis it was verified that after the decomposition of the cobalt and molybdenum salts were formed MoO_3 , CoO , Co_3O_4 and CoMoO_4 on the supports. It was attributed those phases the activity for the HDS reactions. The reactions of thiophene HDS were carried out in a fixed bed continuous flow microreactor coupled on line in a gas chromatograph. Starting from the catalytic tests it was possible to observe that the synthesized catalysts presented good results for the reaction of thiophene HDS in comparison with the conventional HDS catalysts based in cobalt and molybdenum supported on alumina. As main products were obtained isobutene, 1-butene, n-butane, 2-butene-trans and 2-butene-cis. It was observed that the best reactivity is a direct function of the Si/Al ratio, nature and concentration of the active species on the mesoporous supports.

Keywords: Hydrothermal synthesis, Nanoporous materials, Cobalt and molybdenum catalysts, Hydrodesulfurization, Petroleum refin, Environmental catalysis.

Dedicatória

Dedico este trabalho:

Aos Meus Pais Mário Justino de Souza e Liana Barros de Souza, pela educação e compreensão e a minha querida esposa Anne pelo amor e incentivo.

Agradecimentos

- Ao Prof. *Antonio Souza de Araujo*, pela orientação, amizade e apoio demonstrado, não somente neste trabalho, mas ao longo de toda a minha vida acadêmica.
- Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da UFRN (PPGEQ), especialmente a coordenadora Prof. Gorete e os funcionários Mazinha e Medeiros pelo apoio durante a realização deste trabalho.
- Ao Coordenador do PRH-14 e aos membros da Comissão Gestora pelo incentivo.
- Aos Professores do Laboratório de Catálise e Petroquímica Valter José Fernandes Jr. e José Melo de Carvalho pelo companheirismo e troca de idéias científicas.
- Aos colegas do Laboratório de Catálise da UFRN, Ana Carla, Joana, Patrícia, Stevie, Thaise, Hellyda, Bergson, José Antonio, e especialmente a *Osimar* pela amizade e apoio constante durante as atividades experimentais.
- Ao Coordenador do Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes da UFRN (LCL) Pela realização das análises de Fluorescência de Raios-X e utilização de gases essenciais às análises químicas e aos seus integrantes em especial, Regina, Amanda e a secretária Nadir pelo companheirismo ao longo da realização da pesquisa.
- Ao Coordenador do Laboratório de Análise Térmica e Materiais do Departamento de Química da UFRN, pelas medidas de adsorção de nitrogênio.
- Ao Coordenador do Laboratório de Polímeros do Departamento de Química da UFRN, pelas análises de distribuição do diâmetro médios das partículas dos catalisadores.
- Ao Diretor do Centro de Ciências Exatas e da Terra (CCET) pela infra-estrutura para realização das análises de Microscopia Eletrônica de Varredura, Fluorescência de Raios-X e Difração de Raios-X.
- Ao Prof. Borjan Marinkovic pelas análises de MET realizadas no Departamento de Ciência dos Matérias e Metalurgia da PUC-Rio.
- Ao Coordenador do Laboratório de Catálise e Petroquímica da UFRN por toda a infra-estrutura necessária para realização das Sínteses Hidrotérmicas, Análises Termogravimétricas, Infravermelho, Redução a Temperatura Programada e Testes Catalíticos.
- Ao Programa de Recursos Humanos Nº 14, da Agência Nacional do Petróleo PRH-14/ANP pelo apoio financeiro e bolsa concedida.
- A todas as pessoas que de alguma forma colaboraram para a realização deste trabalho.

“Algumas idéias sobre uma força ativa na formação de compostos orgânicos na natureza viva, mas até então não notada”

Está provado, pois, que muitos corpos, tanto simples como compostos, tanto em forma sólida como dissolvida, possuem a propriedade de exercer sobre corpos compostos uma influência totalmente diferente da afinidade química usual, provocando nestes uma transformação dos componentes em outras proporções, sem que, necessariamente, participem com seus componentes, se bem que isto ás vezes possa ser o caso. Trate-se de uma nova força para a produção de atividade química pertencente tanto à natureza inorgânica como orgânica, cuja natureza ainda nos é oculta. Chamando-a uma nova força, absolutamente não é minha opinião declará-la um poder independente das relações eletroquímicas da matéria; ao contrário, apenas posso fazer a idéia de que ela seja uma espécie peculiar da manifestação das mesmas. Enquanto sua conexão recíproca nos escapa inteiramente, facilita as nossas pesquisas considerá-la provisoriamente como uma força própria, assim como facilita nossas discussões sobre ela nos dispusemos de um nome próprio. Logo, designa-la-ei por força catalítica dos corpos, e, por catálise, a decomposição pela mesma, do mesmo modo que entendemos pela palavra análise a separação dos compostos dos corpos em virtude da afinidade química usual (...)

Berzelius (1836)

Sumário

Resumo	i
Abstract	ii
Dedicatória	iii
Agradecimentos	iv
Sumário	vi
Lista de Figuras	viii
Lista de Tabelas	xviii
Lista de Abreviaturas	xx
Nomenclatura Utilizada para Identificação das Amostras	xxi
1. Introdução e Objetivos	2
1.1 – Introdução	2
1.2 – Objetivos	4
1.2.1 – Objetivo Geral	4
1.2.2 – Objetivos Específicos	4
2. Revisão da Literatura	6
2.1 – Hidrotratamento de Frações de Petróleo	6
2.1.1 – Compostos de Enxofre Presentes no Petróleo	9
2.1.2 – Processo de Hidrodessulfurização	11
2.1.3 – Catalisadores de Hidrodessulfurização	13
2.2 – Materiais Mesoporosos da Família M41S	19
2.2.1 – Histórico de Zeólitas e Peneiras Moleculares	19
2.2.2 – Mecanismos de Síntese Materiais da Família M41S	23
2.2.3 – Procedimento Geral de Síntese de Materiais Tipo MCM-41	25
2.3 – Técnicas Básicas de Caracterização de Matérias Mesoporosas	27
2.3.1 – Análise Térmica	27
2.3.2 – Difração de Raios-X	32
2.3.3 – Espectroscopia na Região do Infravermelho	36
2.3.4 – Adsorção de Nitrogênio	37
2.3.5 – Microscopia Eletrônica	45
2.3.6 – Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X	45
2.3.7 – Redução à Temperatura Programada	47
	52

3. Materiais e Métodos	
3.1 – Síntese Hidrotérmica dos Materiais SiMCM-41 e AlMCM-41	52
3.1.1 – Síntese do SiMCM-41.....	54
3.1.2 – Síntese do AlMCM-41 com Diferentes Razões Si/Al	55
3.1.3 – Lavagem, Secagem e Calcinação.....	60
3.2 – Deposição de Cobalto e Molibdênio Sobre os Suportes	61
3.3 – Caracterização dos Catalisadores	63
3.3.1 – Análise Térmica Via TG/DTG.....	63
3.3.2 – Espectroscopia na Região do Infravermelho.	64
3.3.3 – Difração de Raios-X	64
3.3.4 – Adsorção de Nitrogênio	65
3.3.5 – Distribuição de Diâmetros de Partículas.....	65
3.3.6 – Análises de Microscopia Eletrônica.....	65
3.3.7 – Composição Química Via Fluorescência de Raios-X.....	66
3.3.8 – Redução à Temperatura Programada	66
3.3.9 – Testes Catalíticos de Hidrodessulfurização de Tiofeno.....	68
4. Resultados e Discussões	71
4.1 – Caracterização dos Catalisadores	71
4.1.1 – Análise Termogravimétrica	71
4.1.2 – Espectroscopia na Região do Infravermelho.	91
4.1.3 – Difração de Raios-X	100
4.1.4 – Caracterização Morfológica dos Suportes.	117
4.1.4.1 – Adsorção de Nitrogênio.....	117
4.1.4.2 – Distribuição de Diâmetros de Partículas.	122
4.1.4.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura.....	125
4.1.5 – Composição Química Via Fluorescência de Raios-X.....	129
4.1.6 – Redução à Temperatura Programada	140
4.1.7 – Microscopia Eletrônica de Transmissão	147
4.2 – Testes Catalíticos de Hidrodessulfurização de Tiofeno	155
5. Conclusões	181
6. Sugestões para Futuros Trabalhos	188
Referências Bibliográficas	190
Anexo 1 - Principais Publicações do Autor	203
Anexo 2 - Planilhas de Calculo para Síntese dos Suportes tipo MCM-41	206

Lista de Figuras

Capítulo 2 – Revisão da Literatura

Figura 2.1	Unidade típica de hidrodessulfurização.....	12
Figura 2.2	Representação esquemática de diferentes proposições para a localização do Cobalto na estrutura da fase MoS ₂	13
Figura 2.3	Representação esquemática da complexidade estrutural de um catalisador típico de Co-Mo/Al ₂ O ₃	14
Figura 2.4	Direcionadores de estrutura. a) alquil amônio quaternário para materiais microporosos e b) amônio quaternário de cadeia longa para matérias mesoporosos	22
Figura 2.5	Mesofases típicas da família M41S.....	23
Figura 2.6	Possíveis mecanismos de formação do MCM-41. (1) Pela fase cristalina líquida inicializada e (2) pelo anion silicato inicializado	23
Figura 2.7	Mecanismo de direcionamento cooperativo para formação de MCM-41	25
Figura 2.8	Esquema representativo para formulação da lei de Bragg	33
Figura 2.9	Esquema representativo da estrutura hexagonal do MCM-41.....	34
Figura 2.10	Classificação das isotermas de adsorção segundo a IUPAC	37
Figura 2.11	Perfil das histereses de adsorção de nitrogênio	39
Figura 2.12	Diagrama esquemático de um experimento de FRX.....	47

Capítulo 3 - Materiais e Métodos

Figura 3.1	Autoclave utilizado na síntese hidrotérmica do SiMCM-41 e AlMCM-41. Onde 1 = mola; 2 = prato de pressão superior; 3 = prato de pressão inferior; 4 = disco de ruptura; 5 = disco de corrosão; 6 = tampa rosqueada; 7 = tampa de teflon; 8 = copo de teflon e 9 = disco de base	53
Figura 3.2	Fotografia do conjunto de peças das autoclaves, utilizados nas sínteses hidrotérmicas	53
Figura 3.3	Fluxograma para a síntese do SiMCM-41.....	55
Figura 3.4	Fluxograma para a síntese do AlMCM-41	56
Figura 3.5	Sistema de calcinação para remoção de CTMA ⁺ das peneiras moleculares SiMCM-41 e AlMCM-41. Onde: G1 = ar sintético; G2 = nitrogênio; V =	

	válvula de 4 vias; CF1, CF2 = válvulas controladoras de fluxo; CT = controlador de temperatura; SG = “trap” com sílica gel; T = termopar; F = forno e A = amostra.....	60
Figura 3.6	Perfil de aquecimento das amostras calcinadas.....	61
Figura 3.7	Unidade de redução por temperatura programada (RTP). Onde: G1 = argônio; G2 = mistura 1.50 % H ₂ /argônio; V1, V2, V3 = válvulas de 4 vias; CF1, CF2, CF3 = válvulas controladoras de fluxo; CT1, CT2, CT3 = controladores de temperatura; T1, T2, T3, T4 = termopares; S1, S2, S3 = saída de gases; RE = registrador; N = “trap” com mistura 2-propanol/N ₂ líquido; DCT = detector de condutividade térmica; F= forno e R = reator com catalisador.....	67
Figura 3.8	Unidade de avaliação catalítica. Onde: G1 = hidrogênio; G2 = nitrogênio; V1, V2, = válvulas de 4 vias; CF1, CF2, CF3 = válvulas controladoras de fluxo; B = saturador; P = válvula pneumática de 10 vias; CT1, CT2 = controladores de temperatura; T1, T2 = termopares; S = saída de gases; C = cromatograma; CG = cromatógrafo á gas; F= forno e R = reator com catalisador.....	69

Capítulo 4 - Resultados e Discussões

Figura 4.1	Esquema representativo da remoção de CTMA+ dos poros de MCM-41.	71
Figura 4.2	Curvas TG da amostra SiMCM-41 não calcinada obtidas em diferentes taxas de aquecimento.....	72
Figura 4.3	Curvas DTG da amostra SiMCM-41 não calcinada obtidas em diferentes taxas de aquecimento.....	72
Figura 4.4	Curvas TG da amostra AlMCM-41 com Si/Al = 80 não calcinada obtidas em diferentes taxas de aquecimento.....	73
Figura 4.5	Curvas DTG da amostra AlMCM-41 com Si/Al = 80 não calcinada obtidas em diferentes taxas de aquecimento.....	73
Figura 4.6	Curvas TG da amostra AlMCM-41 com Si/Al = 60 não calcinada obtidas em diferentes taxas de aquecimento.....	74
Figura 4.7	Curvas DTG da amostra AlMCM-41 com Si/Al = 60 não calcinada obtidas	

	em diferentes taxas de aquecimento.....	74
Figura 4.8	Curvas TG da amostra AIMCM-41 com Si/Al = 40 não calcinada obtidas em diferentes taxas de aquecimento.....	75
Figura 4.9	Curvas DTG da amostra AIMCM-41 com Si/Al = 40 não calcinada obtidas em diferentes taxas de aquecimento.....	75
Figura 4.10	Curvas TG da amostra AIMCM-41 com Si/Al = 20 não calcinada obtidas em diferentes taxas de aquecimento.....	76
Figura 4.11	Curvas DTG da amostra AIMCM-41 com Si/Al = 20 não calcinada obtidas em diferentes taxas de aquecimento.....	76
Figura 4.12	Energias de ativação aparentes para remoção de CTMA+ de peneiras moleculares mesoporosas do SiMCM-41 e AIMCM-41 com diferentes razões Si/Al.....	77
Figura 4.13	Distribuição estatística de energias de ativação para remoção de CTMA+ de para MCM-41 com diferentes concentrações de Al.....	78
Figura 4.14	Curvas isoconversão da amostra SiMCM-41 obtidas em diversas conversões.....	79
Figura 4.15	Curvas isoconversão da amostra AIMCM-41 com Si/Al = 80 obtidas em diversas conversões.....	80
Figura 4.16	Curvas isoconversão da amostra AIMCM-41 com Si/Al = 60 obtidas em diversas conversões.....	80
Figura 4.17	Curvas isoconversão da amostra AIMCM-41 com Si/Al = 40 obtidas em diversas conversões.....	81
Figura 4.18	Curvas isoconversão da amostra AIMCM-41 com Si/Al = 20 obtidas em diversas conversões.....	81
Figura 4.19	Curva TG/DTG da decomposição do NC em atmosfera de ar sintético a 5°Cmin ⁻¹	84
Figura 4.20	Curva TG/DTG da decomposição do HMA em atmosfera de ar sintético a 5°C min ⁻¹	84
Figura 4.21	Curva TG/DTG da decomposição do HMA e NC sobre SiMCM-41 para obtenção de 15CoMo/SiMCM-41 em atmosfera de ar sintético a 5°C min ⁻¹ ..	85
Figura 4.22	Curva TG/DTG da decomposição do HMA e NC sobre SiMCM-41 para obtenção de 30CoMo/SiMCM-41 em atmosfera de ar sintético a 5°C min ⁻¹ ..	85
Figura 4.23	Curva TG/DTG da decomposição do HMA e NC sobre AIMCM-41 com	

	Si/Al = 80 para obtenção de 15CoMo/Al80 em atmosfera de ar sintético a 5°C min ⁻¹	86
Figura 4.24	Curva TG/DTG da decomposição do HMA e NC sobre AIMCM-41 com Si/Al = 80 para obtenção de 30CoMo/Al80 em atmosfera de ar sintético a 5°C min ⁻¹	86
Figura 4.25	Curva TG/DTG da decomposição do HMA e NC sobre AIMCM-41 com Si/Al = 60 para obtenção de 15CoMo/Al60 em atmosfera de ar sintético a 5°C min ⁻¹	87
Figura 4.26	Curva TG/DTG da decomposição do HMA e NC sobre AIMCM-41 com Si/Al = 60 para obtenção de 30CoMo/Al60 em atmosfera de ar sintético a 5°C min ⁻¹	87
Figura 4.27	Curva TG/DTG da decomposição do HMA e NC sobre AIMCM-41 com Si/Al = 40 para obtenção de 15CoMo/Al40 em atmosfera de ar sintético a 5°C min ⁻¹	88
Figura 4.28	Curva TG/DTG da decomposição do HMA e NC sobre AIMCM-41 com Si/Al = 40 para obtenção de 30CoMo/Al40 em atmosfera de ar sintético a 5°C min ⁻¹	88
Figura 4.29	Curva TG/DTG da decomposição do HMA e NC sobre AIMCM-41 com Si/Al = 20 para obtenção de 15CoMo/Al20 em atmosfera de ar sintético a 5°C min ⁻¹	89
Figura 4.30	Curva TG/DTG da decomposição do HMA e NC sobre AIMCM-41 com Si/Al = 20 para obtenção de 30CoMo/Al20 em atmosfera de ar sintético a 5°C min ⁻¹	89
Figura 4.31	Espectro de infravermelho para o SiMCM-41 nas formas calcinada e não calcinada.....	91
Figura 4.32	Espectro de infravermelho para o AIMCM-41 com Si/Al = 80 nas formas calcinada e não calcinada.....	92
Figura 4.33	Espectro de infravermelho para o AIMCM-41 com Si/Al = 60 nas formas calcinada e não calcinada.....	92
Figura 4.34	Espectro de infravermelho para o AIMCM-41 com Si/Al = 40 nas formas calcinada e não calcinada.....	93
Figura 4.35	Espectro de infravermelho para o AIMCM-41 com Si/Al = 20 nas formas calcinada e não calcinada.....	93

Figura 4.36	Variação da concentração de grupos hidroxilas nas amostras de AlMCM-41 com diferentes razões Si/Al na forma não calcinada.....	96
Figura 4.37	Espectro de infravermelho do MoO ₃ em unidades de absorbância.....	97
Figura 4.38	Espectro de infravermelho do MoO ₃ em unidades de transmitância.....	97
Figura 4.39	Espectro de infravermelho dos catalisadores de cobalto e molibdênio com concentração total de 15% de metais.....	98
Figura 4.40	Espectro de infravermelho dos catalisadores de cobalto e molibdênio com concentração total de 30% de metais.....	99
Figura 4.41	Difratogramas de raios-X das amostras de SiMCM-41 obtidas a partir de diferentes fontes de sílica.	101
Figura 4.42	Difratogramas de raios-X das amostras de AlMCM-41 (Si/Al = 60) obtidas a partir de TMAS com diferentes fontes de alumínio	101
Figura 4.43	Difratograma de raios-X da amostra SiMCM-41 calcinada.....	102
Figura 4.44	Difratograma de raios-X da amostra AlMCM-41 com Si/Al = 80 calcinada...	103
Figura 4.45	Difratograma de raios-X da amostra AlMCM-41 com Si/Al = 60 calcinada...	103
Figura 4.46	Difratograma de raios-X da amostra AlMCM-41 com Si/Al = 40 calcinada...	104
Figura 4.47	Difratograma de raios-X da amostra AlMCM-41 com Si/Al = 20 calcinada...	104
Figura 4.48	Difratograma de raios-X das amostras SiMCM-41 e AlMCM-41 com carregamento de 15% de cobalto e molibdênio.....	106
Figura 4.49	Difratograma de raios-X das amostras SiMCM-41 e AlMCM-41 com carregamento de 30% de cobalto e molibdênio.....	107
Figura 4.50	Variação do parâmetro de arranjo hexagonal de estrutura(a ₀) com a razão Si/Al.....	109
Figura 4.51	Difratograma de raios-X da amostra 15CoMo/SiMCM-41. Onde (▼) MoO ₃ e (●) CoMoO ₄	110
Figura 4.52	Difratograma de raios-X da amostra 15CoMo/Al80. Onde (▼) MoO ₃ e (●) CoMoO ₄	110
Figura 4.53	Difratograma de raios-X da amostra 15CoMo/Al60. . Onde (▼) MoO ₃ e (●) CoMoO ₄	111
Figura 4.54	Difratograma de raios-X da amostra 15CoMo/Al40. Onde (▼) MoO ₃ e (●) CoMoO ₄	111
Figura 4.55	Difratograma de raios-X da amostra 15CoMo/Al20. Onde (▼) MoO ₃ e (●) CoMoO ₄	112

Figura 4.56	Difratograma de raios-X da amostra 30CoMo/SiMCM-41. Onde (▼) MoO ₃ e (●) CoMoO ₄	112
Figura 4.57	Difratograma de raios-X da amostra 30CoMo/Al80. Onde (▼) MoO ₃ e (●) CoMoO ₄	113
Figura 4.58	Difratograma de raios-X da amostra 30CoMo/Al60. Onde (▼) MoO ₃ e (●) CoMoO ₄	113
Figura 4.59	Difratograma de raios-X da amostra 30CoMo/Al40. Onde (▼) MoO ₃ e (●) CoMoO ₄	114
Figura 4.60	Difratograma de raios-X da amostra 30CoMo/Al20. Onde (○) representa o Co ₃ O ₄	114
Figura 4.61	Isotermas de adsorção de N ₂ e distribuição de diâmetro de poros do suporte mesoporoso SiMCM-41	117
Figura 4.62	Isotermas de adsorção de N ₂ e distribuição de diâmetro de poros do suporte mesoporoso AlMCM-41 com Si/Al de 20.....	118
Figura 4.63	Isotermas de adsorção de N ₂ e distribuição de diâmetro de poros do suporte mesoporoso AlMCM-41 com Si/Al de 40.....	118
Figura 4.64	Isotermas de adsorção de N ₂ e distribuição de diâmetro de poros do suporte mesoporoso AlMCM-41 com Si/Al de 60.....	119
Figura 4.65	Isotermas de adsorção de N ₂ e distribuição de diâmetro de poros do suporte mesoporoso AlMCM-41 com Si/Al de 80.....	119
Figura 4.66	Variação da área superficial com o volume de poros.....	120
Figura 4.67	Variação do parâmetro de arranjo hexagonal (a ₀), diâmetro médio de poros (D _p) e espessura de parede de sílica (W _t) em função da razão Si/Al.....	121
Figura 4.68	Distribuição de diâmetros de partículas para o suporte mesoporoso SiMCM-41	122
Figura 4.69	Distribuição de diâmetros de partículas para o suporte mesoporoso AlMCM-41 (Si/Al = 80).....	123
Figura 4.70	Distribuição de diâmetros de partículas para o suporte mesoporoso AlMCM-41 (Si/Al = 60).....	123
Figura 4.71	Distribuição de diâmetros de partículas para o suporte mesoporoso AlMCM-41 (Si/Al = 40).....	124
Figura 4.72	Distribuição de diâmetros de partículas para o suporte mesoporoso AlMCM-41 (Si/Al = 20).....	124

Figura 4.73	Possíveis morfologias para partículas de MCM-41.....	125
Figura 4.74	MEV da amostra SiMCM-41 obtida com ampliação de 25000x.	126
Figura 4.75	MEV da amostra AlMCM-41 com Si/Al = 80 obtida com ampliação de 10000x	126
Figura 4.76	MEV da amostra AlMCM-41 com Si/Al = 60 obtida com ampliação de 10000x	127
Figura 4.77	MEV da amostra AlMCM-41 com Si/Al = 40 obtida com ampliação de 10000x	127
Figura 4.78	MEV da amostra AlMCM-41 com Si/Al = 20 obtida com ampliação de 10000x	128
Figura 4.79	Espectro de FRX da amostra de SiMCM-41 calcinada.	129
Figura 4.80	Espectro de FRX da amostra de AlMCM-41 com Si/Al = 80 calcinada.....	130
Figura 4.81	Espectro de FRX da amostra de AlMCM-41 com Si/Al = 60 calcinada.....	130
Figura 4.82	Espectro de FRX da amostra de AlMCM-41 com Si/Al = 40 calcinada.....	131
Figura 4.83	Espectro de FRX da amostra de AlMCM-41 com Si/Al = 20 calcinada.....	131
Figura 4.84	Espectro de FRX da amostra de 15CoMo/SiMCM-41.....	132
Figura 4.85	Espectro de FRX da amostra de 30CoMo/SiMCM-41.....	132
Figura 4.86	Espectro de FRX da amostra de 15CoMo/Al80.	133
Figura 4.87	Espectro de FRX da amostra de 30CoMo/Al80.	133
Figura 4.88	Espectro de FRX da amostra de 15CoMo/Al60.	134
Figura 4.89	Espectro de FRX da amostra de 30CoMo/Al60.	134
Figura 4.90	Espectro de FRX da amostra de 15CoMo/Al40.	135
Figura 4.91	Espectro de FRX da amostra de 30CoMo/Al40.	135
Figura 4.92	Espectro de FRX da amostra de 15CoMo/Al20.	136
Figura 4.93	Espectro de FRX da amostra de 30CoMo/Al20	136
Figura 4.94	Curva analítica para correção do percentual de cobalto	137
Figura 4.95	Curva analítica para correção do percentual de molibdênio.....	138
Figura 4.96	Perfil de redução por temperatura programada da amostra de 15CoMo/SiMCM-41.	142
Figura 4.97	Perfil de redução por temperatura programada da amostra de 15CoMo/Al80.	142
Figura 4.98	Perfil de redução por temperatura programada da amostra de 15CoMo/Al60.	143
Figura 4.99	Perfil de redução por temperatura programada da amostra de 15CoMo/Al40.	143
Figura 4.100	Perfil de redução por temperatura programada da amostra de 15CoMo/Al20.	144

Figura 4.101 Perfil de redução por temperatura programada da amostra de 30CoMo/SiMCM-41	144
Figura 4.102 Perfil de redução por temperatura programada da amostra de 30CoMo/Al80.	145
Figura 4.103 Perfil de redução por temperatura programada da amostra de 30CoMo/Al60.	145
Figura 4.104 Perfil de redução por temperatura programada da amostra de 30CoMo/Al40.	146
Figura 4.105 Perfil de redução por temperatura programada da amostra de 30CoMo/Al20.	146
Figura 4.106 Microscopia eletrônica de transmissão da amostra 15CoMo/Al40 em escala de 0,5 μm	148
Figura 4.107 Microscopia eletrônica de transmissão em campo claro escuro e claro de uma partícula da região 2 da Figura 4.106	149
Figura 4.108 Microscopia eletrônica de transmissão de partículas da região 1 da Figura 4.106 em escala de 100 nm.....	150
Figura 4.109 Microscopia eletrônica de transmissão de partículas da região 2 da Figura 4.106 em escala de 100 nm.....	151
Figura 4.110 Microscopia eletrônica de transmissão de partículas da região 2 da Figura 4.106 em escala de 20 nm.....	152
Figura 4.111 Microscopia eletrônica de transmissão destacando a fase do MCM-41 na amostra 15CoMo/Al40 em escala de 20 nm.....	152
Figura 4.112 Microscopia eletrônica de transmissão destacando longitudinalmente a fase do AlMCM-41 com Si/Al de 40 em escala de 20 nm	153
Figura 4.113 Microscopia eletrônica de transmissão destacando frontalmente a fase do AlMCM-41 com si/al de 40 em escala de 20 nm	154
Figura 4.114 Cromatograma obtido pela análise do reagente (1 = tiofeno e 2 = <i>n</i> -heptano) passando pelo micror-reator a 350°C sem catalisador.....	155
Figura 4.115 Cromatograma obtido pela análise do reagente (1 = tiofeno e 2 = <i>n</i> -heptano) passando pelo micror-reator a 350°C sem catalisador em escala ampliada	156
Figura 4.116 Cromatograma obtido pela passagem de <i>n</i> -heptano no micro-reator catalítico contendo a amostra 30CoMo/Al60 a 350°C	156
Figura 4.117 Cromatograma típico da análise dos produtos com 90 minutos de reação de HDS de tiofeno sobre a amostra 30CoMo/Al60 a 350°C (1 = H ₂ S; 2-6 = compostos C ₄ ; 7 = tiofeno e 8 = <i>n</i> -heptano)	157
Figura 4.118 Cromatograma típico da análise dos produtos com 90 minutos de reação de HDS de tiofeno sobre a amostra 30CoMo/Al60 a 350°C (1 = H ₂ S; 2 =	

isobutano, 3 = 1-buteno; 4 = n-butano; 5 = 2-buteno-trans; 6 = 2-butano-cis e 7 = tiofeno) em escala ampliada.	158
Figura 4.119 Cromatograma típico da análise dos produtos com 90 minutos de reação de HDS de tiofeno sobre a amostra 30CoMo/Al60 a 350°C (1 = H ₂ S; 2 = isobutano, 3 = 1-buteno; 4 = n-butano; 5 = 2-buteno-trans; 6 = 2-butano-cis e 7 = tiofeno) em escala ampliada mostrando em detalhe os produtos	158
Figura 4.120 Conversão em função do tempo de reação para a amostra 15CoMo/SiMCM-41	159
Figura 4.121 Seletividade dos produtos em função do tempo de reação para a amostra 15CoMo/SiMCM-41	159
Figura 4.122 Conversão em função do tempo de reação para a amostra 30CoMo/SiMCM-41	160
Figura 4.123 Seletividade dos produtos em função do tempo de reação para a amostra 30CoMo/SiMCM-41	160
Figura 4.124 Conversão em função do tempo de reação para a amostra 15CoMo/Al80	161
Figura 4.125 Seletividade dos produtos em função do tempo de reação para a amostra 15CoMo/Al80	161
Figura 4.126 Conversão em função do tempo de reação para a amostra 30CoMo/Al80.....	162
Figura 4.127 Seletividade dos produtos em função do tempo de reação para a amostra 30CoMo/Al80	162
Figura 4.128 Conversão em função do tempo de reação para a amostra 15CoMo/Al60	163
Figura 4.129 Seletividade dos produtos em função do tempo de reação para a amostra 15CoMo/Al60	163
Figura 4.130 Conversão em função do tempo de reação para a amostra 30CoMo/Al60	164
Figura 4.131 Seletividade dos produtos em função do tempo de reação para a amostra 30CoMo/Al60	164
Figura 4.132 Conversão em função do tempo de reação para a amostra 15CoMo/Al40	165
Figura 4.133 Seletividade dos produtos em função do tempo de reação para a amostra 15CoMo/Al40	165
Figura 4.134 Conversão em função do tempo de reação para a amostra 30CoMo/Al40	166
Figura 4.135 Seletividade dos produtos em função do tempo de reação para a amostra 30CoMo/Al40	166

Figura 4.136 Conversão em função do tempo de reação para a amostra 15CoMo/Al ₂ O ₃	167
Figura 4.137 Seletividade dos produtos em função do tempo de reação para a amostra 15CoMo/Al ₂ O ₃	167
Figura 4.138 Conversão em função do tempo de reação para a amostra 30CoMo/Al ₂ O ₃	168
Figura 4.139 Seletividade dos produtos em função do tempo de reação para a amostra 30CoMo/Al ₂ O ₃	168
Figura 4.140 Conversão em função do tempo de reação para a amostra 15CoMo/Al ₂ O ₃	169
Figura 4.141 Seletividade dos produtos em função do tempo de reação para a amostra 15CoMo/Al ₂ O ₃	169
Figura 4.142 Conversão em função do tempo de reação para a amostra 30CoMo/Al ₂ O ₃	170
Figura 4.143 Seletividade dos produtos em função do tempo de reação para a amostra 30CoMo/Al ₂ O ₃	170
Figura 4.144 Sobreposição dos dados de conversão em função do tempo para os catalisadores com carregamento de 15%	172
Figura 4.145 Sobreposição dos dados de conversão em função do tempo para os catalisadores com carregamento de 30%	172
Figura 4.146 Influência do tipo do suporte na conversão final em diferentes níveis de concentração de cobalto e molibdênio	177
Figura 4.147 Representação esquemática de: a) monômero de óxido de molibdênio tetraédricamente cercado por oxigênios e b) estrutura polimérica de MoO ₃ ...	174
Figura 4.148 Mecanismo para a HDS de tiofeno sobre o óxido de molibdênio	175
Figura 4.149 Razão parafina/olefina total em função do tempo de reação para os catalisadores com carregamento de 15%	176
Figura 4.150 Razão parafina/olefina total em função do tempo de reação para os catalisadores com carregamento de 30%	177
Figura 4.151 Razão n-butano/isobutano total em função do tempo de reação para os catalisadores com carregamento de 15%	177
Figura 4.152 Razão n-butano/isobutano total em função do tempo de reação para os catalisadores com carregamento de 30%	178
Figura 4.153 Razão 1-buteno/2-buteno total em função do tempo de reação para os catalisadores com carregamento de 15%	178
Figura 4.154 Razão 1-buteno/2-buteno total em função do tempo de reação para os	

catalisadores com carregamento de 30%.....	179
Figura 4.155 Razão 2-buteno-trans/2-buteno-cis total em função do tempo de reação para os catalisadores com carregamento de 15%	179
Figura 4.156 Razão 2-buteno-trans/2-buteno-cis total em função do tempo de reação para os catalisadores com carregamento de 30%	180

Lista de Tabelas

Capítulo 2 – Aspectos teóricos e revisão da literatura

Tabela 2.1	Processos de HDT e seus principais propósitos no contexto de uma refinaria.	08
Tabela 2.2	Especificações para óleo diesel em algumas localidades e pretensões futuras.	08
Tabela 2.3	Algumas impurezas do petróleo a base de enxofre e nitrogênio	10
Tabela 2.4	Dados de processo para uma unidade típica de HDS	12
Tabela 2.5	Algumas proposições acerca do sinergismo em catalisadores de HDT.	15
Tabela 2.6	Escalas de reatividade sinérgica para catalisadores bimetálicos frente a diversos processos de hidrotratamento	16
Tabela 2.7	Propriedades de suportes alternativos comparados com Al ₂ O ₃ para os catalisadores de hidrotratamento	18
Tabela 2.8	Dimensões de poros de algumas zeólitas e peneiras moleculares	21
Tabela 2.9	Tensoativos que podem ser usados na síntese de matérias mesoporosas da família M41S	26
Tabela 2.10	Principais aplicações de análise térmica em catálise	28
Tabela 2.11	Caráter exotérmico ou endotérmico dos picos de DTA/DSC de acordo com a sua origem física ou química.	29
Tabela 2.12	Métodos para caracterização morfológica de sólidos.....	44
Tabela 2.13	Características das técnicas microscópicas.....	46

Capítulo 3 – Materiais e Métodos

Tabela 3.1	Quantidades em gramas de reagentes precursores para síntese de AIMCM-41 com diferentes razões Si/Al.....	57
Tabela 3.2	Massas de nitrato de cobalto (NC), Heptamolibdato de amônio (HMA),	

suportes em base seca (M_S) e com humidade (M_H) utilizadas na preparação dos catalisadores metálicos suportados.	62
--	----

Capítulo 4 - Resultados e Discussões

Tabela 4.1	Perdas percentuais de massa e respectivas faixas de temperatura para as amostras SiMCM-41 e AlMCM-41.....	77
Tabela 4.2	Valores de isoconversão para remoção de CTMA ⁺ dos materiais mesoporosos SiMCM-41 e AlMCM-41	82
Tabela 4.3	Variações de massa e suas respectivas faixas de temperatura na decomposição de HMA e NC sobre os suportes SiMCM-41 e AlMCM-41....	90
Tabela 4.4	Dados relativos as frequências vibracionais observadas e suas respectivas atribuições feitas para o espectro de infravermelho dos materiais SiMCM-41 e AlMCM-41	94
Tabela 4.5	Valores dos ângulos 2θ e suas respectivas distâncias interplanares para as amostras de SiMCM-41 e AlMCM-41	105
Tabela 4.6	Valores dos ângulos 2θ e suas respectivas distâncias interplanares para as amostras de SiMCM-41 e AlMCM-41 contendo cobalto e molibdênio	108
Tabela 4.7	Valores dos diâmetros médios das partículas de óxidos depositados sobre os materiais mesoporosos SiMCM-41 e AlMCM-41	116
Tabela 4.8	Propriedades superficiais dos materiais mesoporosos SiMCM-41 e AlMCM-41	120
Tabela 4.9	Distribuição granulométrica dos suportes SiMCM-41 e AlMCM-41	122
Tabela 4.10	Teores de cobalto, molibdênio e razão atômica Co/(Co+Mo) sobre os suportes SiMCM-41 e AlMCM -41 com diferentes razões Si/Al	139

Lista de Abreviaturas

AES	Arger Electron Spectroscopy
ALPO	Aluminophosphate
ASTM	American Standards Technical Methods
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barret-Joiyner-Halenda
CARB	California Air Resources Board
CMC	Concentração micelar crítica
CTMABr	Brometo de Cetiltrimetilamônio
CTP	Carburetação à Temperatura Programada
DEAS	Difração de Eletrons em Área Seleccionada
DCT	Detector de Condutividade Térmica
DSC	Diferential Scanning Calorimetry
DTA	Diferential Thermal Analysis
DEA	Dietanolamina
DRX	Difração de raios-X
DTG	Diferencial Termogravimetrica
DTP	Dessorção a Temperatura Programada
EDX	Energy Dispersive X-Ray
EXAFS	Extended X-Ray of Fine Structure
FCC	Fluid Catalytic Cracking
FRX	Fluorescência de raios-X
FT-IR	Infrared with Fourier Transformed
HC	Hidrocraqueamento
HDA	Hidrodearomatização
HDM	Hidrodemetalização
HDN	Hidrodenitrogenação
HDO	Hidrodeoxigenação
HDS	Hidrodessulfurização
HDT	Hidrotratamento
HMA	Heptamolibdato de amônio
HYD	Hidrogenação
ISM	Isomerização
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
IZA	International Zeolite Association
LCT	Liquid Crystal Template
JCPDS	International Center for Diffraction Data
KJS	Kruk-Jaroniec-Sayari
MCM	Mesoporous Composition of Matter
MES	Mossbauer Electron Spectroscopy
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MET	Microscopia eletrônica de Transmissão
MCI	Microscopia de Campo Iônico
MO	Microscopia Ótica
MON	Motor Octane Number
MTG	Methanol to Gasoline
MTO	Methanol to Olefins
NC	Nitrato de Cobalto

OTP	Oxidação à Temperatura Programada
RSTP	Reação Superficial à Temperatura Programada
RON	Research Octane Number
RTP	Redução à Temperatura Programada
VPI	Selected Area Electron Diffraction
SAED	Selected area electron diffraction
SAPO	Silicoaluminofosfato
STP	Sulfetação à Temperatura Programada
TEM	Transmission Electron Microscopy
TG	Termogravimetria
TMAS	Tetrametilamônio Silicato
VPI	Virginia Polytechnic Institute
XPS	X-Ray Photoelectric Spectroscopy

Nomenclatura Utilizada para Identificação das Amostras

Neste trabalho as amostras de catalisadores foram designadas pelos seguintes códigos:

15CoMo/SiMCM-41: 15 % de cobalto e molibdênio suportado em SiMCM-41.

15CoMo/Al80: 15 % de cobalto e molibdênio suportado em AlMCM-41 com Si/A/ = 80.

15CoMo/Al60: 15 % de cobalto e molibdênio suportado em AlMCM-41 com Si/A/ = 60.

15CoMo/Al40: 15 % de cobalto e molibdênio suportado em AlMCM-41 com Si/A/ = 40.

15CoMo/Al20: 15 % de cobalto e molibdênio suportado em AlMCM-41 com Si/A/ = 20.

15CoMo/Al₂O₃: 15 % de cobalto e molibdênio suportado em γ -Al₂O₃

30CoMo/SiMCM-41: 30 % de cobalto e molibdênio suportado em SiMCM-41.

30CoMo/Al80: 30 % de cobalto e molibdênio suportado em AlMCM-41 com Si/A/ = 80.

30CoMo/Al60: 30 % de cobalto e molibdênio suportado em AlMCM-41 com Si/A/ = 60.

30CoMo/Al40: 30 % de cobalto e molibdênio suportado em AlMCM-41 com Si/A/ = 40.

30CoMo/Al20: 30 % de cobalto e molibdênio suportado em AlMCM-41 com Si/A/ = 20.

15CoMo/Al203: 30 % de cobalto e molibdênio suportado em γ -Al₂O₃.

1. Introdução e Objetivos

1.1. Introdução

Atualmente muito esforço tem sido despendido para melhorar a qualidade de combustíveis oriundos de destilados do petróleo. Segundo dados apresentados pela "*Clean Air Act Amendment*" adotada em 1990 pelo Congresso dos Estados Unidos, foram lançados muitos desafios para a indústria de refino. Desde a descoberta que o enxofre tem um impacto negativo nas emissões automotivas e sua poluição para o ar é substancial, têm sido adotadas metas para se estabelecer um controle regulador. Efetivamente, em primeiro de março de 1996, as resoluções do conselho CARB (*California Air Resources Board*) exigiram 50 ppm de enxofre na gasolina.

Muitos dos óleos crus que estão sendo processados apresentam quantidades de compostos a base de enxofre muito altas, sendo que de 5 % a 10 % do enxofre encontrado está presente na gasolina. Devido a isso a sociedade em parceria com o governo do Brasil e as refinarias tem se preocupado em aprimorar as pesquisas para o desenvolvimento de novas tecnologias catalíticas para assegurar os requisitos mínimos de qualidade para a gasolina e diesel de modo a obter combustíveis reformulados e conseqüentemente um ar mais limpo. Algumas opções para reduzir o conteúdo de enxofre incluem: o pré-tratamento da carga de FCC, a redução do ponto final da gasolina (tipicamente os últimos 10% da gasolina contém mais de 40% do total de enxofre na gasolina) e o tratamento posterior da gasolina com perda cerca de 8-9 no RON (*Research Octane Number*) e 3-4 no MON (*Motor Octane Number*). A cada ano as frações de petróleo vêm se tornando cada vês mais pesadas, dessa forma uma quantidade maior de impurezas estão presentes. As moléculas de compostos de enxofre no alcance médio e pesado da gasolina e do óleo diesel são grandes demais para penetrar nos poros de catalisadores zeolíticos, por exemplo. Recentemente, se tem estabelecido o potencial de novos catalisadores para reduzir o enxofre da gasolina com o desenvolvimento de novos materiais com diâmetros de poros mais adequados. Os elementos chave na arquitetura desses novos catalisadores são fundamentalmente o tipo da fase ativa e a matriz ou o suporte no qual as fases ativas estão depositadas. Por essas razões recentemente se tem estudado o efeito de catalisadores alternativos para reduzir os teores de enxofre nos combustíveis.

Nos últimos 20 anos a Petrobras tem investido consideravelmente na exploração e produção de petróleo com o objetivo de se tornar auto-suficiente no setor e ganhar mercado internacional. Dessa forma atualmente a produção nacional já ultrapassou a marca de 1,5 milhões de barris por dia, sendo maior parte (cerca de 80%) produzidos no mar e na Bacia de Campos. Esses tipos de petróleos em comparação com aqueles produzidos no Mar do Norte apresentam rendimentos menores em produtos nobres como nafta, querosene e diesel e rendimentos maiores em produtos mais pesados como gásóleo e resíduo de vácuo. Dessa forma muitos desses petróleos apresentam altos teores de compostos contaminantes de nitrogênio e enxofre, necessitando assim passar por um processo de hidrotreatamento. Segundo dados apresentados no site da Petrobras para tentar resolver esse problema e alcançar a marca de 50 ppm exigida como padrão de qualidade internacional para compostos de enxofre, a empresa investirá maciçamente até 2010 no aprimoramento e instalação de novas unidades de hidrotreatamento nas refinarias nacionais. O grande desafio tecnológico volta-se então na concepção de novos catalisadores mais ativos e seletivos a esses processos.

Os processos de hidrodessulfurização (HDS) convencionais utilizam tipicamente catalisadores de cobalto e molibdênio suportados em alumina. Os materiais mesoporosos da família MCM-41 apresentarem tipicamente alta área superficial com cerca de $1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ e diâmetro de poros na faixa de 20 a 100 nanômetros adequando-se dessa forma perfeitamente aos diâmetros cinéticos das maiores moléculas de compostos de enxofre. Essas características estruturais do suporte são fundamentais para maximizar a dispersão metálica das fases ativas bem como melhorar a acessibilidade dos maiores compostos de enxofre aos sítios metálicos, melhorando a eficiência dos processos de HDS.

O presente trabalho mostra no Capítulo 2 uma revisão da literatura abrangendo os aspectos gerais e teorias aplicadas. No Capítulo 3 são descritas em detalhes as metodologias experimentais empregadas no desenvolvimento e aplicação dos materiais catalíticos a base do cobalto e molibdênio suportados as peneiras moleculares tipo MCM-41. No Capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados obtidos. As conclusões gerais do trabalho e sugestões para trabalhos futuros apresentadas nos Capítulos 5 e 6, respectivamente.

1.2. Objetivos

1.2.1. Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho foi estudar a síntese, caracterização e aplicação catalítica de novos catalisadores de hidrodessulfurização de cobalto e molibdênio suportados em peneiras moleculares mesoporosas do tipo SiMCM-41 e AlMCM-41 com diferentes razões silício/alumínio. Foram avaliadas as influências do tipo de suporte, da concentração de alumínio e das fases ativas na atividade e seletividade para a reação modelo de HDS de tiofeno.

1.2.2. Objetivos Específicos

- a) Síntese das peneiras moleculares da família SiMCM-41 e AlMCM-41 com diferentes razões silício/alumínio;
- b) Caracterização dos materiais mesoporosos obtidos por: difração de raios-X (DRX), adsorção de nitrogênio, espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR), análise térmica (TG/DTG), microscopia eletrônica de varredura (MEV), fluorescência de raios-X com energia dispersiva (FRX) e distribuição de partículas.
- c) Otimização e determinação das melhores condições de calcinação para remoção do direcionador orgânico dos materiais mesoporosos obtidos através de TG.
- d) Deposição nos suportes mesoporosos das fases ativas a base de cobalto e molibdênio variando o tipo suporte e o carregamento da fase ativa.
- e) Caracterização dos catalisadores metálicos suportados obtidos pelas técnicas do item (b) e também por redução por temperatura programada (RTP);
- f) Caracterização através de microscopia eletrônica de transmissão (MET) e difração de elétrons em área selecionada (DEAS);
- f) Estudo da avaliação catalítica dos catalisadores obtidos na reação de hidrodessulfurização de tiofeno em microreator catalítico de leito fixo de fluxo contínuo.

2. Revisão da Literatura

2.1. Hidrotratamento de Frações de Petróleo

O hidrotratamento consiste de um importante grupo de processos da indústria do refino do petróleo que tem sido usado amplamente ao longo de 80 anos. A necessidade de estudos nesse campo surgiu com o desenvolvimento da indústria automobilística baseada no motor de combustão interna, o qual faz uso de misturas de hidrocarbonetos na faixa de C7-C22. Em meados de 1910, cientistas Belgas conseguiram converter carvão em frações líquidas e gasosas aplicando processos de hidrogenação e craqueamento não catalíticos a elevadas pressões e temperaturas. Os hidrocarbonetos gerados nesses processos apresentavam então altos teores de compostos de oxigênio, nitrogênio e enxofre. O hidrotratamento catalítico foi então implementado em 1925 em escala industrial na Alemanha. Atualmente tem se observado que as frações de petróleo obtidas estão cada vez mais pesadas e nesse contexto são obtidas frações com níveis de impurezas cada vez maiores, tornando essencial, então, a aplicação de algum tipo de processo de purificação com o objetivo não só de garantir aos mercados consumidores combustíveis mais limpos e que atendam as exigências internacionais, mais também preservar os equipamentos das refinarias, os quais são sensíveis a muitas dessas impurezas.

O hidrotratamento catalítico é um processo de hidrogenação que visa principalmente a degradação de compostos de enxofre, nitrogênio e oxigênio das frações líquidas dos destilados petrolíferos. Nesse campo de pesquisa tem se destacados muitos trabalhos relevantes (Delmon, 1986; Ohtsuka, 1977; Topsøe, 1984 e Gates, 1973). Os primeiros processos que surgiram foram os de hidropurificação, os quais consistiam basicamente em remover heteroátomos como S, N, O, V, Ni, etc. de moléculas orgânicas. Podemos classificar esses processos como:

- a) Remoção de enxofre: hidrodessulfurização (HDS), degradação em ácido sulfídrico e um hidrocarboneto:



- b) Remoção de nitrogênio: hidrogenitrogenação (HDN), degradação em amônia e um hidrocarboneto:



c) Remoção de oxigênio: hidrodeoxigenação (HDO), degradação em água e um hidrocarboneto:



Com o desenvolvimento da indústria petroquímica, outros processos também ganham destaque tais como: degradação de aromáticos: hidrodearomatização (HDA); interconversão de moléculas orgânicas: isomerização (ISM); quebra de ligações C-C: hidrocraqueamento (HC) e saturação de olefinas: hidrogenação (HYD). A Tabela 2.1 apresenta os principais propósitos de processos de HDT encontrados em refinarias. Nestes processos ocorrem numerosas reações muitas vezes complexas, dependendo do tipo de carga e do catalisador empregado. Os processos de purificação pelo uso de hidrogênio são aplicados a praticamente todos as frações de destilados. A eliminação dessas impurezas é requerida por diversos motivos, entre eles:

- a) Proteger os catalisadores usados em muitos estágios consecutivos em processos de refino;
- b) Redução das emissões de NO_x e SO_x que podem aparecer na combustão de moléculas orgânicas;
- c) Promover a melhoria das propriedades finais dos produtos oriundos das refinarias (cor, cheiro, estabilidade, etc);
- d) Valorizar mais os destilados pesados;

Diversos países da América e da União Européia tem aplicado esforços no controle e prevenção da emissão desses poluentes. Para isso tem aplicado políticas reguladoras das quantidades de compostos tóxicos nos combustíveis oriundos das refinarias. A Tabela 2.2 apresenta, por exemplo, como se pretende reduzir ainda mais os teores desses compostos em relação aos permitidos atualmente:

Tabela 2.1. Processos de HDT e seus principais propósitos no contexto de uma refinaria.

HDT	Fração a ser tratada	Principal propósito
HDS	Cargas de reforma catalítica	Evitar envenenamento catalítico
	Diesel	Alcançar especificações ambientais
	Carga de FCC	Evitar liberação de SO _x durante a regeneração evitando a corrosão prematura dos equipamentos
	Resíduos	Alcançar as especificações das frações ou cargas a serem pré-tratadas antes de irem para FCC.
	Cargas de reforma a vapor	Evitar envenenamento do catalisador
HYD	Diesel	Hidrogenação de aromáticos para melhorar o índice de cetano
	Querosene, combustível de aviação	Melhorar ponto de névoa (redução de aromáticos)
	Cargas de craqueamento	Aumento das razões parafina/olefina para aumento da estabilidade evitando a formação de goma.
HDN	Óleos lubrificantes, cargas de FCC e HC	Evitar envenenamento dos sítios ácidos
HDM	Cargas de FCC e HC	Evitar deposição metálica e craqueamento não seletivo.

Fonte: Topsøe et al., (1996).

Tabela 2.2. Especificações para óleo diesel em algumas localidades e pretensões futuras.


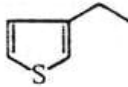
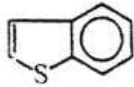
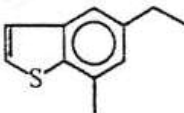
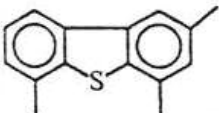

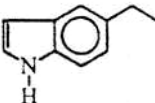
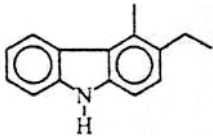


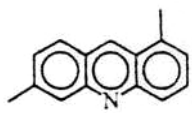

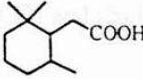
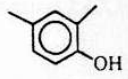
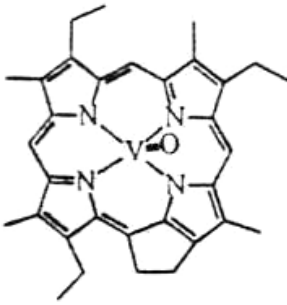
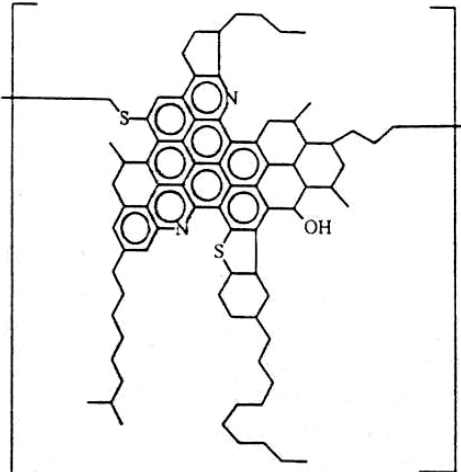
Localidade	Teor de enxofre (ppm)		
	Ano	2003	2006
União Européia		2000	50
Suécia		50	10
Finlândia		50	10
USA		500	50
Japão		2000	500
Brasil (metrópole)		2000	500
Brasil (interior)		5000	2000

Fonte: Belato et al., (2004).

2.1.1. Compostos de Enxofre Presentes no Petróleo

Dependendo da localização da jazida e características físico-químicas, como densidade e viscosidade o petróleo pode apresentar uma grande variedade de compostos contendo heteroátomos (impurezas). A composição da carga de hidrotreatamento varia largamente dependendo da origem do petróleo. Um típico resíduo de destilação a vácuo do Kuwait apresenta cerca de 11% de compostos saturados, 35 % de aromáticos, 36 % de ceras e 18% de asfaltenos. As ceras e os asfaltenos podem conter uma variedade de compostos como piridinas, quinolinas, carbazoles, oxisulfetos, tiofenos, benzotiofenos, dibenzotiofenos, amidas, compostos fenólicos, ácidos carboxílicos, cetonas, ésteres e porfirinas. Compostos contendo heteroátomos de enxofre são invariavelmente os mais abundantes no petróleo podendo atingir valores de 2 – 5 % da fração. Compostos de nitrogênio são presentes em menor quantidade, mais ainda assim representam significativos 0,1 – 1 %. Compostos de oxigênio são presentes geralmente em menores quantidades da ordem de 0,1 %. Podem estar presentes também compostos organometálicos de níquel e vanádio. A Tabela 2.3 apresenta exemplos de impurezas típicas presentes nos destilados de petróleo:

Tabela 2.3. Algumas impurezas do petróleo a base de enxofre e nitrogênio.

Compostos orgânicos de enxofre: tióis, sulfetos, dissulfetos	R-SH	R-S-R'	R-S-S-R'
Tiofenos, benzotiofenos e dibenzitiofenos			
			
Compostos orgânicos de nitrogênio: pirrol, índoles, carbazoles, piridinas, quinolinas e acrinas			
			
Compostos orgânicos de oxigênio: furanos, ácidos carboxílicos e fenois			
Porfirinas	Asfaltenos		
			

2.1.2. Processo de Hidrodessulfurização

A hidrodessulfurização (HDS) é o processo de hidrotratamento o qual visa degradar compostos de enxofre dos destilados de petróleo. Neste processo a carga que entra no reator é composta tipicamente por naftas ou destilados, oriundos de uma destilação (atmosférica ou a vácuo) ou de uma unidade de craqueamento (catalítico ou térmico). A Figura 2.1 apresenta uma unidade típica de HDS. O processo se inicia quando a corrente de alimentação é misturada com o hidrogênio, pré-aquecido em uma câmara de aquecimento (300 – 430 °C) e é passado sob alta pressão (em torno de 70 atm) em um reator catalítico de leito fixo com fluxo contínuo. No reator, os compostos de enxofre e hidrogênio da alimentação são convertidos em H₂S e hidrocarbonetos. Os produtos da reação então deixam o reator e depois são resfriados para uma baixa temperatura para então entrarem num separador de líquidos e gases. O gás hidrogênio efluente da alta pressão de separação é reciclado para se combinar depois com a carga que entra e a baixa pressão com o H₂S obtido é enviado a uma câmara de tratamento, onde o H₂S é removido. O gás limpo é então combinado com o combustível oriundo das fornalhas. A corrente líquida é normalmente o produto do hidrotratamento e é enviado normalmente a uma coluna de separação para remoção de H₂S e outras impurezas. A Tabela 2.4 apresenta algumas variáveis de processo típicas para um processo de HDS.

Dentre os principais tratamentos para remoção de H₂S das frações leves das cargas hidrodessulfurizadas podemos destacar o tratamento com dietanolamina (DEA) e a lavagem caustica com solução de NaOH. Outro processo bastante utilizado é o tratamento Merox desenvolvido pela UOP. Este processo é utilizado tipicamente em frações leves e intermediárias como GLP e querosene e consiste na extração caustica de H₂S e mercaptanas com posterior oxidação a dissulfetos, ao mesmo tempo em que a solução caustica é regenerada. Isto é feito em presença de um catalisador organometálico (ftalocianina de cobalto) dissolvido na solução de soda caustica. O H₂S oriundo dos processos de separação depois da hidrodessulfurização pode ser ainda direcionado a uma unidade de oxidação catalítica (Processo Claus) com catalisadores a base de vanádio, onde será oxidado cataliticamente para SO_x. O SO_x formado pode então ser aproveitado para manufatura de ácido sulfúrico e como fertilizante.

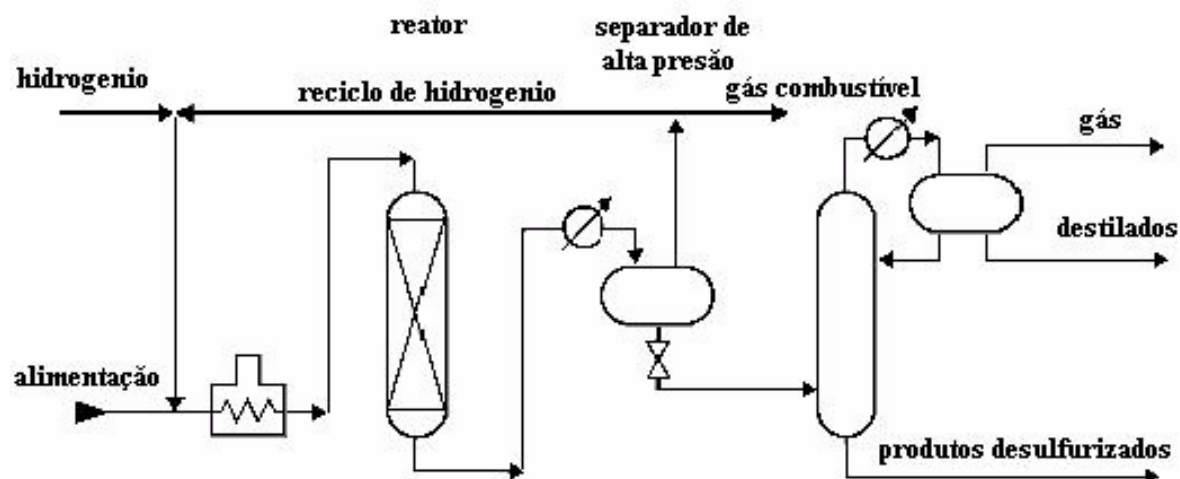


Figura 2.1. Unidade típica de hidrodessulfurização.

Tabela 2.4. Dados de processo para uma unidade típica de HDS.

Carga	Enxofre (%)	Atividade para HDS (%)	Temp. (°C)	Pressão (bar)	Vol. Cat. (m ³)	Vol. H ₂ (m ³ /m ³)	Enxofre final (%)
Nafta	0,05-0,2	99	320	15	10-15	9	1 ppm
Gás óleo	0,2-2,0	90	350	30	25-30	27	0,02-0,2
Gás óleo de vácuo	1,5-3,0	90	380	50	30-40	70	0,15-0,3
Resíduo de destilação atmosférica	2,0-5,0	75-80	400	70-100	200-250	178	0,5-1,0

2.1.3. Catalisadores de Hidrodessulfurização

Os catalisadores de HDS atualmente utilizados não sofreram modificações significativas desde a sua descoberta, cerca de 60 anos atrás. Esses catalisadores são compostos basicamente de sulfetos de metais de transição suportados em alumina. Adicionalmente podem estar presentes alguns outros metais de transição promotores, como o cobalto e níquel. Como exemplo tem se observado experimentalmente que um catalisador a base de Co-Mo/Al₂O₃ apresenta uma atividade seis vezes maior do que um catalisador de Mo/Al₂O₃ e dez vezes maior que um catalisador de Co/Al₂O₃. Um dos problemas mais comuns quando se estuda sobre catalisadores de HDT é desvendar o exato posicionamento dos metais promotores na estrutura do catalisador.

O posicionamento do níquel (ou cobalto) na estrutura do dissulfeto de molibdênio é ainda um desafio que motiva muitos estudos intensos nessa área (Topsøe e Clausen, 1984). Vários estudos (Song et al., 2000; Topsøe et al., 1984; Holl et al., 1988) mostraram que estes metais promotores podem se localizar nos espaçamentos interlamelares internos (Fig. 2.2a), pseudo-intercalados nos espaços interlamelares laterais (Fig. 2.2b), substituídos nos átomos de molibdênio intralamelares (Fig. 2.2c), localizado nas laterais das lamelas (Fig. 2.2d) e ancorado na superfície (Fig. 2.2e). Resultados recentes (Louwers e Prins, 1992) têm demonstrado que a fase ativa nesses catalisadores é gerada somente quando o promotor se coordena nas laterais das lamelas, produzindo a fase denominada de Co(Ni)-Mo-S (Fig 2.2d). Como a fase Co(Ni)-Mo-S é gerada somente nas laterais dos cristais é de difícil caracterização provocando ainda divergências entre os pesquisadores.

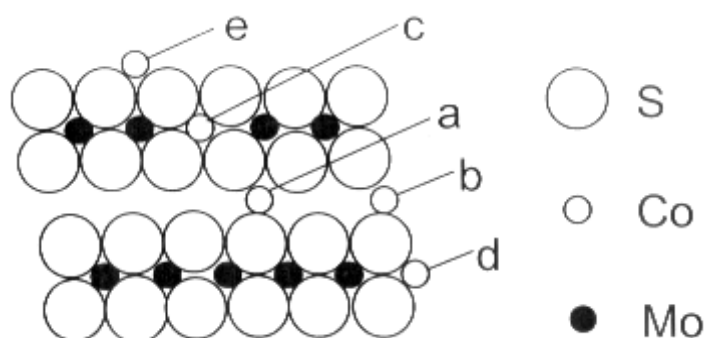


Figura 2.2. Representação esquemática de diferentes proposições para a localização do cobalto na estrutura da fase MoS₂.

Com o desenvolvimento de novas técnicas de caracterização como a Espectroscopia de Emissão Mössbauer (MES) e Difração de Raios-X Estendida de Estrutura Fina (EXAFS)

(Clausen et al., 1981a; Clausen et al., 1981b; Parham e Merrill, 1984) muitas informações acerca da natureza das fases presentes nos catalisadores de HDT puderam ser obtidas. Estudos de MES revelaram que os átomos promotores (Co, Ni) nos catalisadores de HDT podem estar presentes em diferentes fases e que a distribuição relativa destas fases depende essencialmente dos métodos empregados na preparação e também do tipo do suporte (Topsøe et al., 1984; Topsøe e Clausen, 1984). No caso de um catalisador típico de Co-Mo/Al₂O₃ chegou-se à conclusão que os átomos de cobalto podem estar presentes na estrutura da alumina de acordo com o modelo da monocamada (Schuit e Gates, 1979). A altas concentrações de cobalto foi observado que o cobalto está presente forma de Co₉S₈, de acordo com a teoria de sinergismo de contato (Delmon, 1994). Wivel e colaboradores (1981) combinaram resultados de atividade catalítica com resultados de MES e revelaram que a atividade está relacionada com a natureza das espécies químicas depositadas sobre o suporte (Fig. 2.3). Neste caso a melhor atividade estava relatada quando o cobalto estava associado ao molibdênio na forma MoS₂, originando a estrutura denominada de “Co-Mo-S”. Muitos outros fatores ainda continuam em debate entre os pesquisadores: a natureza dos sítios presentes nos catalisadores de HDT promovidos ou não promovidos por metais de transição; a origem de diferentes efeitos promotores; mudanças estruturais e catalíticas durante tratamentos térmicos; a natureza das fases presentes no catalisador após seu uso em condições industriais; a natureza das interações entre os suportes e as fases ativas.

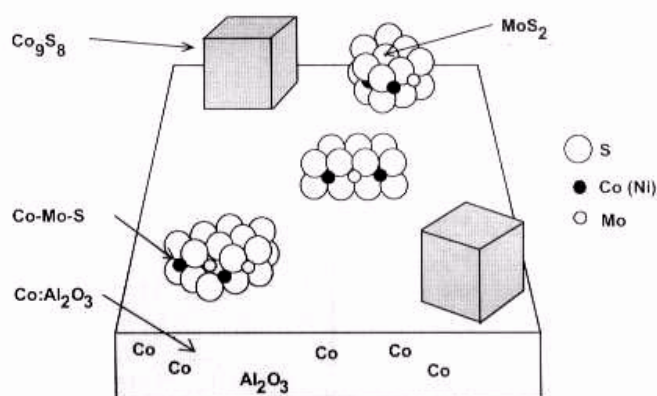


Figura 2.3. Representação esquemática da complexidade estrutural de um catalisador típico de Co-Mo/Al₂O₃.

Importantes progressos têm sido alcançados neste campo de pesquisa. Um ponto delicado é o estágio de preparação e caracterização dos catalisadores de HDT. De qualquer

forma a origem do sinergismo entre as fases ativas é o principal problema para os cientistas no campo de desenvolvimento de catalisadores de HDT. Atualmente existem cerca de 11 teorias e proposições que tentam explicar esse sinergismo. A Tabela 2.5 apresenta algumas destas:

Tabela 2.5. Algumas proposições acerca de interação em catalisadores de HDT.

Proposta	Referência
Camada de óxido	Lipsch e Schuit (1969)
Sinergismo de contato	Delmon (1994)
Camada de oxissulfeto	Schuits e Gates (1973)
Intercalação de Co	Voorhoeve e Stuver (1971)
Defeitos estruturais	Aoshima e Wise (1974)
Cobalto metálico	Okamoto (1977)
Efeito eletrônico	Harris e Chianelli (1986)
Fase “CoMoS”	Topsøe (1983)
Contribuição de Rim/Edge	Chianelli e Daage (1994)
Configuração específica do Co	Ledoux (1985)
Efeito do suporte	Inamura e Prins (1994)

A maioria dos catalisadores industriais de HDT contém geralmente composta de dois metais dos grupos VI, IX ou X da tabela periódica dos elementos. O teor dessas fases impregnadas no suporte bem como a quantidade relativa entre os metais afeta diretamente na atividade catalítica. Para catalisadores de cobalto e molibdênio suportados sobre alumina estudos realizados por Topsøe e colaboradores (1996) mostraram que a melhor atividade catalítica está relacionada com a seguinte razão atômica entre esses elementos:

$$\frac{Co}{Co + Mo} = 0,45 \quad (2.4)$$

Em diferentes processos de HDT a configuração da fase metálica ativa também desempenha um papel bastante importante. A Tabela 2.6 apresenta como se comporta a reatividade sinérgica de catalisadores de HDT quando configurados na forma bimetálica para diferentes processos:

Tabela 2.6. Escalas de reatividade sinérgica para catalisadores bimetálicos frente a diversos processos de hidrotratamento.

Processo	Escala de reatividade das fases ativas
Hidrodesulfurização (Le Page, 1978)	Co-Mo > Ni-Mo > Ni-W > Co-W
Hidrogenitrogenação (Le Page, 1978)	Ni-Mo = Ni-W > Co-Mo > Co-W
Hidroxidação (Gates et al., 1979)	Ni-Mo > Co-Mo > Ni-W > Co-W
Hidrogenação de olefinas (Furimsky, 1980)	Ni-W > Ni-Mo > Co-Mo > Co-W

Numerosas modificações têm sido estudadas nos catalisadores de HDT com o objetivo de melhorar suas propriedades e atividade catalítica, neste campo de pesquisa algumas propostas têm sido feitas (Ramirez, 1995). Algumas dessas pesquisas têm apontado para várias modificações nos catalisadores que vão desde a fase de preparação, modificando os precursores até tratamentos no catalisador já pronto. Abaixo estão citadas algumas:

- a) Melhoria da dissolução do sal de molibdênio;
- b) Mudanças na dispersão do molibdênio na etapa de hidrogenólise;
- c) Aumento no empilhamento dos cristalitos de MoS₂ e mudança na sua morfologia;
- d) Modificação nos centros ativos na fase CoMo;
- e) Aumento da fase precursora “NiMoS” e “CoMoS” (Kloprogge, 1992);
- f) Presença de aditivos como lítio, sódio, potássio, flúor, boro e outros (Matralis et al., 1988) bem como metais terras raras (Isomak, 1993).

Um amplo artigo de revisão sobre a influência do suporte na atividade e seletividade dos catalisadores de HDT foi publicado por Luck (1991). Nesse trabalho as propriedades conferidas aos suportes alternativos para catalisadores de HDT são comparadas com o uso do suporte convencional a base de alumina, como apresentado na Tabela 2.7. A modificação ou

substituição do suporte comumente usado (alumina) tem como objetivo alcançar as seguintes melhorias:

- a) Melhoria da dispersão das fases ativas;
- b) Modificação da redutibilidade do óxido precursor através da mudança de interação a fase ativa e o suporte;
- c) Diminuição da concentração da fase espinélica através do aumento na concentração de Co(Ni) no catalisador;
- d) Reduzir a desativação através a formação de coque;
- e) Melhorar a difusão e acessibilidade dos compostos de enxofre até os centros catalíticos metálicos.

Como apresentado na Tabela 2.7 existem diversas controvérsias quanto à melhora e piora das propriedades dos catalisadores de HDT quando se modificam os suportes para a fase ativa em comparação com o suporte industrial convencional a base de alumina. Um fator muito importante é o custo tanto de venda do catalisador como de preparação. Na maioria dos suportes esse custo tende a aumentar, o que inviabiliza em termos de projeto industrial em grande escala. Já no caso da atividade podemos notar um aumento nesta quando se usam suportes a base de TiO_2 e TiO_2MO_x . Porém uma avaliação econômica detalhada será necessária para saber se o aumento percentual na conversão é tal que justifique o maior custo de venda, já que o custo de manufatura é equivalente ao da alumina. A área superficial é um fator de grande importância, pois a ela está atrelada a maior dispersão metálica, a qual vai conferir mais unidades dispersas de partículas cataliticamente ativas por grama de catalisador, aumentando assim a eficiência do processo. Além disso, haverá uma melhoria da difusão e acessibilidade dos compostos de enxofre que na maioria das vezes constituem-se de moléculas de grandes diâmetros cinéticos.

Nesta análise as argilas e cerâmicas aparentemente são os suportes menos indicados, pois apresentam áreas superficiais incompatíveis além de alto custo de preparação e por consequência baixas atividade para HDS. Outro ponto importante a se aliar a esse conjunto de variáveis é a resistência mecânica. A $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ apresenta resistência mecânica compatível com a Al_2O_3 . As cerâmicas e argilas apresentam alta resistência mecânica e os demais

materiais apresentam baixa resistência em comparação com a Al_2O_3 . Quanto à regeneração a $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ também se mostra adequada, enquanto que nos compostos a base de carbono, TiO_2 e $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ essa propriedade é deficiente.

Tabela 2.7. Propriedades de suportes alternativos comparados com Al_2O_3 para os catalisadores de hidrotratamento (Luck, 1991).

Propriedade	Suporte						
	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	C	TiO_2	$\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$	Cerâmicas	Argilas	MCM-41
Área superficial	>	>	<	>	<<	<<	>>
Custo total	>	=	>	>	>	<	>
Resistência mecânica	=	<	<	<	>	>	<
Custo de preparação	=	>	=	=	>	>	>
Atividade para HDS	<	>	>	>	<	<	>
Regenerabilidade	=	<<	<	<	=	=	=

2.2. Materiais Mesoporosos da Família M41S

2.2.1. Histórico de Zeólitas e Peneiras Moleculares

As zeólitas foram descobertas em 1756 pelo cientista Sueco Cronstedt que verificou a existência de um mineral (aluminossilicato, denominado de estilbita) que tinha a capacidade de se intumescer quando submetido à chama, sendo assim batizado de “zeolitho” (do grego, zeo = aquecer e litho = pedra). Muitos anos mais tarde McBain (1932) introduziu o termo “peneira molecular” para designar um grupo de zeólitas naturais que tinham a capacidade de separar grupos de moléculas em função do seu diâmetro cinético ser inferior ou superior aos diâmetros dos poros. Esta propriedade também definida como seletividade de forma, foi então tida como a base da arquitetura de novos tipos de matérias zeolíticas e muitos outros estudos foram conduzidos no sentido de se obter e aplicar novas zeólitas sintéticas e naturais cada vez mais específicas para determinados tipos de aplicação nas áreas de catálise e adsorção.

Na década de 60 um brilhante cientista chamado Donald W. Breck (1964) que desenvolvia pesquisas para *Mobil Oil Corporation*, conseguiu sintetizar uma zeólita do tipo Y. A descoberta desse material revolucionou de forma marcante até os dias de hoje a indústria do refino do petróleo, visto ser a zeólita Y um dos principais componentes do mais famoso catalisador típico de craqueamento catalítico de frações de petróleo (catalisador de FCC).

Outros avanços importantes foram realizados na década seguinte, quando Argauer e Landolt (1972) sintetizaram a zeólita ZSM-5. Este material encontrou uso em vários processos da petroquímica como isomerização de xilenos, alquilação, desproporcionamento e conversão de álcoois em olefinas e parafinas (MTO e MTG).

Na década de 80 vários outros materiais foram descobertos como, por exemplo, os aluminofosfatos (ALPO's) (Wilson et al., 1982) e silicoaluminofosfatos (SAPO's) (Lok et al., 1984). Até então pelo ponto de vista tradicional, as zeólitas e peneiras moleculares não deveriam ter acima de 12 membros no anel principal. Essas características eram importantes, principalmente tendo em vista suas potenciais aplicações no campo de refino de petróleo e na petroquímica que não exigiam poros muito largos.

Somente na década de 80 e início dos anos 90 é que várias companhias multinacionais e grupos de pesquisa começaram a direcionar seus esforços no sentido de sintetizar materiais

com poros maiores, principalmente em função do surgimento de muitos processos de purificação de petróleo de compostos contendo heteroátomos como: enxofre, nitrogênio e oxigênio, cujos compostos apresentavam diâmetros cinéticos elevados e também em função do crescente aumento do peso das frações de petróleo. Os processos catalíticos então ganharam agora novos rumos com a catálise ambiental que vinha para caminhar lado a lado com os processos convencionais de refino de petróleo.

Em 1988, Davis sintetizou a VPI-5 com 18 membros de abertura no anel principal e poros com diâmetro de 12,1 Å. Seguindo a mesma tendência vários outros cientistas também realizaram suas pesquisas como: Dessau (1990) sintetizando o ALPO-8 com 14 membros no anel principal e poros de 7,8 por 8,7 Å e Jones (1993) sintetizando o JDF-20 com anéis de 20 membros e poros de 6,2 por 14,5 Å. Atualmente existem mais de 200 tipos de estruturas diferentes de zeólitas e peneiras moleculares. A maioria desses materiais e suas respectivas características estruturais podem ser visualizadas no site da *International Zeolite Association* (IZA) (www.iza-online.com).

Em 1992 pesquisadores da Mobil Oil Corporation descobriram a família dos silicatos e aluminossilicatos mesoporos M41S (Beck et al., 1994; Kresge et al., 1992). Esses materiais vieram então para revolucionar todo o cenário do mundo catalítico, visto que apresentavam poros excepcionalmente largos da ordem de 2-10 nm.

A Tabela 2.8 apresenta alguns exemplos de zeólitas e peneiras moleculares e suas respectivas características estruturais. Segundo a IUPAC (Rouquerol et al., 1994) os materiais porosos seguem uma classificação em relação aos diâmetros de seus poros:

- a) Microporosos: $dp < 2 \text{ nm}$ ($dp < 20 \text{ Å}$);
- b) Mesoporosos: $2 < dp < 50 \text{ nm}$ ($20 < Dp < 500 \text{ Å}$);
- c) Macroporosos: $dp > 50 \text{ nm}$ ($dp > 500 \text{ Å}$).

Tabela 2.8. Dimensões de poros de algumas zeólitas e peneiras moleculares.

Material	Membros no anel	Diâmetro de poros (Å)	Referência
CaA	8	4,3	Meier e Olson (1987)
ZSM-5	10	5,1 × 5,5 / 5,3 × 5,6	Argauer e Landolt (1972)
ZSM-48	10	5,3 × 5,6	Schlenker et al. (1978)
NaY	12	7,4	Breck (1964)
Faujazita	12	7,4	Olson (1970)
ALPO-5	12	7,3	Bialek et al. (1991)
ALPO-8	14	7,9 × 8,7	Dessau et al. (1990)
VPI-5	18	12,1	Davis et al. (1988)
Clovelita	20	6,0 × 13,2	Estermann et al. (1991)
JDF-20	20	6,2 × 14,5	Jones et al. (1993)
MCM-41	-	20-100	Beck et al. (1992)

A tecnologia de síntese de peneiras moleculares da família M41S foi então desenvolvida e revolucionou os horizontes no campo de direcionamento de estruturas que até então eram concebidas com base em pequenas moléculas direcionadoras orgânicas (Beck et al., 1992; Vartuli et al., 1994), como por exemplo, moléculas de amônio quaternário (Figura 2.4a). A grande novidade veio quando se teve a idéia de usar moléculas tensoativas de cadeia longa para promover o efeito de direcionamento de formação da estrutura (Figura 2.4b).

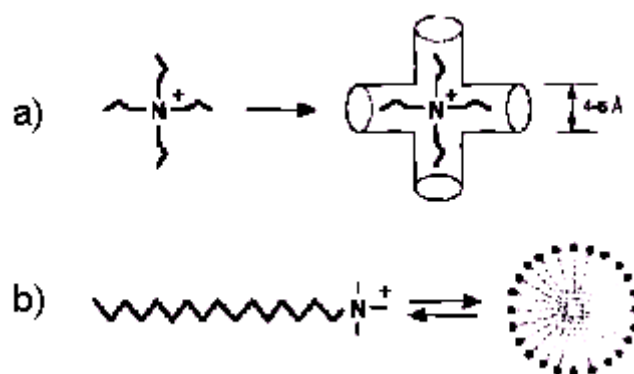


Figura 2.4. Direcionadores de estrutura. a) alquil amônio quaternário para materiais microporosos e b) cetiltrimetil amônio para matérias mesoporosas.

Podem ser identificados basicamente três tipos de mesofases para a família M41S: a fase hexagonal (MCM-41) (Beck et al., 1992), cúbica (MCM-48) (Vartuli et al., 1994) e lamelar (MCM-50) (Dubois et al., 1993). Ocasionalmente podem ser observadas também outras fases menos ordenadas e menos estáveis como a fase hexagonal desordenada e a fase de octâmero cúbico, respectivamente. O MCM-41 consiste numa fase ordenada possuindo uma matriz hexagonal formada por canais uniformes e unidimensionais de diâmetros que variam de 2 a 10 nm. O MCM-48 consiste numa fase cúbica formada por um sistema de poros tridimensionais. O MCM-50 consiste numa fase lamelar estabilizada de alto fator de empacotamento. As outras fases consistem do MCM-41 desordenados, apresentando sistema particular de poros bem definido para cada nanotubo, porém ausência de regularidade em termos de padrão hexagonal e o octâmero cúbico que constitui uma fase de espécies de sílica com caráter instável ((Tensoativo-SiO_{2,5})₈). A Figura 2.5 mostra as mesofases típicas da família M41S.

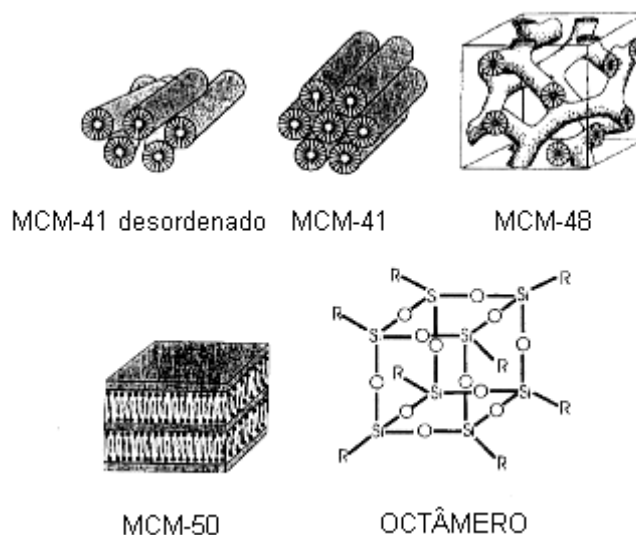


Figura 2.5. Mesofases típicas da família M41S.

2.2.2. Mecanismos de Síntese Materiais da Família M41S

Originalmente foi proposto por pesquisadores da *Mobil Oil Corporation* que a formação dos materiais mesoporosos da família M41S obedece fundamentalmente os mecanismos da Figura 2.6. A formação de matérias contendo estruturas vizinhas, como por exemplo, a hexagonal (MCM-41), cúbica (MCM-48) e lamelar (MCM-50) são fortemente aceitas através desses mecanismos (Auray et al., 1989).

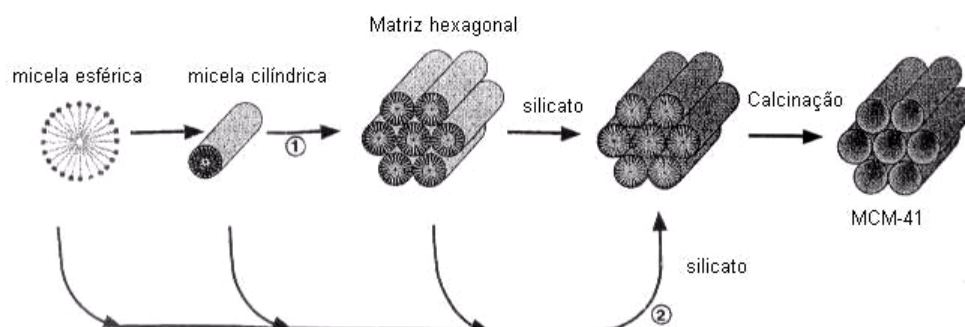


Figura 2.6. Possíveis mecanismos de formação do MCM-41. (1) Pela fase cristalina líquida inicializada e (2) pelo ânion silicato inicializado.

No primeiro a presença de uma mesofase cristalina líquida antecede a etapa de adição das espécies silicatos, ou seja, a uma determinada CMC (concentração micelar crítica), ocorre formação de micelas esféricas, com o aumento progressivo da concentração das espécies de tensoativos e dessas micelas esféricas há formação de micelas cilíndricas que se organizam para formar estruturas com empacotamento hexagonal, seguido da migração e polimerização dos ânions silicato em volta dessas estruturas, resultando na formação da estrutura do MCM-41. No segundo o processo de auto-organização das estruturas cristalinas líquidas ocorre por um efeito mútuo de interação entre os ânions silicatos e os grupos catiônicos presentes nos seguimentos hidrofílicos dos tensoativos em solução, ou seja, as espécies silicatos gerados no hidrogel reativo influenciam na formação das micelas tensoativas para direcionar a formação da fase cristalina líquida.

Na literatura podem ser encontrados também outros estudos acerca dos mecanismos que envolvem a formação dos materiais mesoporosos da família M41S (Inagaki et al., 1994; Zhao et al. 1996). Dentre as várias possíveis rotas estudadas para a síntese desses materiais um mecanismo também proposto é o de direcionamento cooperativo descrito por Firouzi e colaboradores (1995) e verificado por Ciesla e Schüth (1999). Este mecanismo propõe fundamentalmente que antes da adição das espécies de silicatos deve existir um equilíbrio dinâmico entre as moléculas simples de tensoativo, micelas esféricas e cilíndricas na solução (Figura 2.7a). Dessa forma após a adição da fonte de sílica (Figura 2.7b), são geradas espécies multicarregadas de silicatos que realizam um processo de troca iônica com os ânions $[Br^-]$ ligados aos seguimentos catiônicos polares das moléculas tensoativas (Figura 2.7c). Através de forças de atração eletrostática entre as espécies formadas e dependendo da densidade de empacotamento das interfaces geradas ocorre a formação de uma morfologia bifásica que em seguida sofre uma transição de fase que conduz a formação da fase hexagonal (Figura 2.7d). Outro trabalho publicado por Frasci e colaboradores (2000) vem a reportar a importância da concentração de tensoativo na orientação preferencial do mecanismo de síntese. Neste caso o LCT (Liquid Crystal Template) é seguido quando a concentração de tensoativo está muito próxima ou é igual à de cristal líquido, enquanto que para a ocorrência do mecanismo dirigido pelo íon silicato, deve haver uma concentração de tensoativo próxima ou até abaixo da CMC.

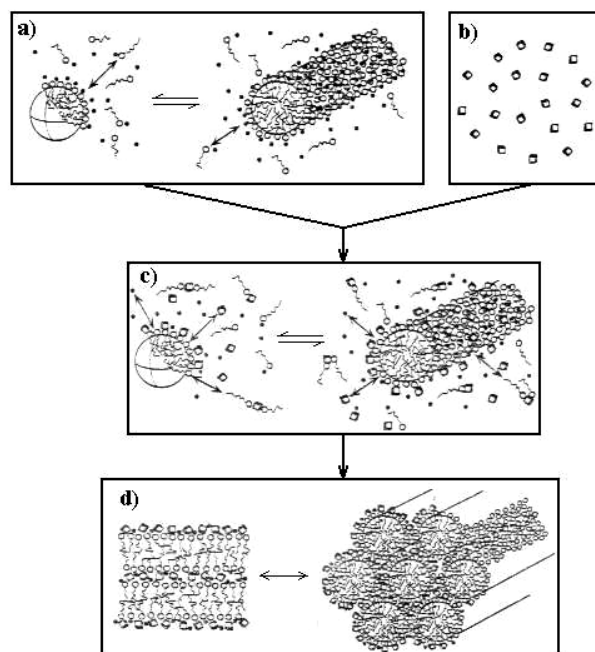


Figura 2.7. Mecanismo de direcionamento cooperativo para formação de MCM-41.

2.2.3. Procedimento Geral de Síntese de Materiais Tipo MCM-41

Em uma síntese típica de MCM-41 uma solução aquosa contendo uma fonte de sílica (sílica fumada, silicato de sódio, tetraetilortosilicato, tetrametilamônio-silicato, sílica amorfa, etc) é adicionada a outra solução contendo as espécies tensoativas (haleto de amônio quaternário de cadeia longa) sobre agitação constante. As moléculas tensoativas direcionadoras devem apresentar as seguintes fórmulas gerais: $C_nH_{2n+1}(CH_3)_3N^+$ ($n = 8-22$) e $C_nH_{2n+1}-C_5H_5N^+$ ($n = 12$ ou 16) (Lin e Mou, 1999; Kresge et al., 1992), os quais têm caráter hidrofílico no agrupamento da cabeça e hidrofóbico na cauda. Opcionalmente podem ser usados outros tensoativos de natureza tanto catiônica, aniônica, neutra e anfóteros (Tabela 2.9). A fonte de sílica é hidrolisada e condensada para formar ânions multidentados e multicarregados que podem se coordenar com os seguimentos catiônicos do tensoativo. As espécies de sílica e os tensoativos organizam-se formando então uma matriz sílica-tensoativo e um gel produto de mistura é formado. O pH deve ser ajustado numa faixa de 9-10 usando um ácido ou uma base, como CH_3COOH e $NaOH$, respectivamente. O ajuste do pH nessa faixa é de fundamental importância para a formação do MCM-41, visto que é nessa faixa que a maioria das espécies de silicatos encontram-se altamente solubilizadas na forma de

monômeros e dímeros, sendo essas espécies altamente reativas para o processo de cristalização. Opcionalmente podem ser adicionados cátions de tetraalquilamônio (TMA⁺, TEA⁺, etc) e sódio. Segundo Dou e colaboradores (1999) a adição desses cátions pode aumentar consideravelmente a estabilidade hidrotérmica desses materiais.

O gel obtido pode ser então submetido a um longo repouso, formando uma fase siloxana pela condensação das espécies de sílica sobre as micelas direcionadoras, ou então, o gel pode ser colocado em um vaso de teflon, fechado em um autoclave de aço e colocado na estufa a temperaturas de 100 – 150 °C por períodos de 1-5 dias. Após a cristalização os sólidos obtidos são filtrados, lavados com água destilada e/ou deionizada, secos a temperatura ambiente ou na estufa. A remoção das micelas tensoativas dos poros do material obtido pode ser realizada em parte por lavagem com solução ácida (Araujo e Jaroniec, 2000; Araujo et al., 2001) e/ou eliminadas por completo por uma etapa de calcinação (Araujo et al., 2004; Souza et al., 2004). Outros autores também apresentam métodos alternativos como extração supercrítica de fluido (Kawi e Lai, 1998), extração líquida (Kim e Ryoo, 1999) e tratamento com oxigênio de plasma (Schuth, 1995).

Tabela 2.9. Tensoativos que podem ser usados na síntese de matérias mesoporosas da família M41S (Sayari, 1996).

Tensoativo		
		n= 8-22
Catiônico		
$C_nH_{2n+1}(CH_3)_3N^+X^-$	$X = Cl^-, Br^-, OH^-$	n = 12, 14, 16, 18
$C_nH_{2n+1}(C_2H_5)_3N^+X^-$		n = 10-18
$(C_nH_{2n+1})_2(CH_3)_2N^+X^-$		n = 1-12
$C_{16}H_{33}(CH_3)_2 C_nH_{2n+1}$		
Aniônico		
$C_{14}H_{29}COOH$		
$C_{12}H_{25}OPO_3H_2$		n = 12, 14, 16, 18
$C_nH_{2n+1}OSO_3Na$		
$C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3Na$		
Anfótero		
$[C_nH_{2n+1}(CH_3)_2N^+-C_sH_{2s}-N^+(CH_3)_2C_mH_{2m+1}]Br_2$		n = 16, s = 2-12, m = 1-16
Não iônico		
$C_nH_{2n+1}NH_2$		n = 10-16

2.3. Técnicas Básicas de Caracterização de Matérias Mesoporosas

2.3.1. Análise Térmica

Atualmente, a análise térmica está sendo aplicada em várias áreas científicas por possibilitar uma avaliação rápida das transformações ocorridas quando materiais de diferentes naturezas são submetidos a variações de temperatura por um determinado tempo (Rives, 2000). A utilização de métodos de análise térmica permite realizar a determinação de muitas propriedades dos materiais, tais como: estabilidade térmica, percentual de água fisissorvida e quimissorvida, pureza, pontos de ebulição, calores de transição, calores específicos, coeficiente de expansão linear; inflamabilidade, reações metal-gás, caracterização de catalisadores, cristalização, caracterização de minerais, caracterização de fibras, controle de produtos cerâmicos, transições do vidro, controle de qualidade de polímeros, etc.

Com todas essas aplicações as potencialidades da Análise Térmica se tornam bastante abrangentes, compreendendo diversas técnicas. Como por exemplo: crioscopia, ebuliometria, calorimetria, titulações termométricas, análise termoeletrica, análise termomecânica, espectroscopia de refletância dinâmica. Na área de catálise as técnicas termoanalíticas mais empregados são: termogravimetria (TG), derivada da termogravimetria (DTG), análise térmica diferencial (DTA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). Um resumo das principais aplicações da análise térmica na área de catálise e suas respectivas técnicas é mostrado na Tabela 2.10.

A análise térmica através da TG é um experimento que consiste em avaliar a variação de massa de uma determinada substância sob aquecimento ou resfriamento a uma taxa controlada, tendo como variáveis o tempo e/ou temperatura (Keattch e Dollimore, 1975). O equipamento onde este experimento é realizado é denominado de termobalança e os resultados obtidos são apresentados na formas das curvas TG e DTG. Da análise TG se obtém um gráfico de perda de massa no eixo da ordenada versus temperatura ou tempo no eixo da abscissa. A partir da derivada da curva TG se obtém a curva DTG, que em outras palavras dá idéia da taxa de perda de massa em função da temperatura ou do tempo. Da curva DTG também podem ser visualizados com boa aproximação o início e o término de cada evento de perda de massa.

Tabela 2.10. Principais aplicações de análise térmica em catálise.

Aplicação	Técnica
Densidade dos centros ácidos	TG/DTG
Estabilidade térmica das estruturas zeolíticas e de peneiras moleculares	DTA
Determinação das transições de fase no estado sólido	DTA
Determinação da força dos centros ácidos	TG/DSC
Determinação da pureza de sais precursores antes para deposição de fases metálicas em suportes	TG/DTG
Determinação da temperatura ótima de calcinação para remoção dos direcionadores orgânicos dos poros de zeólitas e peneiras moleculares	TG/DTG
Estudos cinéticos de remoção de direcionador orgânico, bases e outros adsorbatos quimissorvidos	TG/DTG/DSC
Estudos de remoção de coque dos poros de catalisadores	TG/DTG

No caso da análise térmica diferencial (DTA) a variação da temperatura é monitorada da temperatura da amostra em relação a um material de referencia que não apresenta liberação ou absorção de calor (termicamente inerte). Caso não haja ocorrência de nenhum fenômeno físico ou químico, observa-se uma reta paralela ao eixo do tempo. Um processo exotérmico é representado por um pico para cima, enquanto que um processo endotérmico é representado por um pico para baixo. No caso do DSC é medida a variação de entalpia que ocorre entre a amostra e a referencia durante o processo de aquecimento ou resfriamento. As curvas DSC são semelhantes as DTA. Entretanto quando ocorre um processo de absorção de calor, (endotérmico) surge um pico positivo (já que o aquecedor da amostra deve dissipar calor para manter a temperatura igual a da referência), enquanto que no processo de emanção de calor (exotérmico) o pico é negativo. A análise via DSC permite realizar estudos quantitativos, estando a área dos picos relacionada com a energia envolvida no processo. A Tabela 2.11 apresenta um resumo dos principais eventos térmicos observados em DTA e DSC.

Tabela 2.11. Caráter exotérmico ou endotérmico dos picos de DTA/DSC de acordo com a sua origem física ou química (Gordon, 1963).

Fenômeno	Variação de entalpia		
	Físico	endotérmica	Exotérmica
Transição cristalina		X	X
Fusão, vaporização e sublimação.		X	
Adsorção			X
Dessorção		X	
Absorção		X	
Transição de ponto de Curie		X	
Transição vítrea		Mudança de linha de base, sem picos.	
Transição de cristal líquido		X	
Químico			
Quimissorção			X
Dessolvatação		X	
Desidratação		X	
Decomposição		X	X
Degradação oxidativa			X
Oxidação em atmosfera gasosa			X
Redução em atmosfera gasosa		X	
Reação de óxido-redução		X	X
Combustão			X
Polimerização			X
Pré-cura (resinas)			X
Reações catalíticas			X

Na área de catalise a análise térmica pode ser amplamente empregada, sendo que a maioria dessas aplicações encontra-se descrita na Tabela 2.10. Uma aplicação de fundamental importância é o estudo das melhores condições de calcinação para remoção do direcionador orgânico dos mesoporos. Altas temperaturas favorece uma rápida eliminação das micelas tensoativas, porém pode causar a destruição da estrutura ordenada de sílica. O estudo das ótimas condições de tempo e temperatura durante a etapa de calcinação torna-se uma etapa decisiva para a obtenção de um material de alta qualidade.

Baseado neste fato Vyazovkin e Goryachko (1992) desenvolveram um método cinético integral no qual múltiplas taxas de aquecimento são usadas para se avaliar por TG reações de decomposição simples e complexas. Nestes casos, a taxa de reação depende de maneira fundamental da conversão (α), temperatura (T) e tempo (t). A análise é baseada no princípio da isoconversão, que para uma conversão constante, a taxa de reação é unicamente função da temperatura (Vyazovkin e Lesnikovich, 1988; Vyazovkin e Wright, 1999). Num experimento típico é necessário se obter no mínimo três taxas de aquecimento diferentes (β) e suas respectivas curvas de conversão são avaliadas das curvas TG.

O modelo se baseia no fato de que a variação da conversão com a temperatura e a energia de ativação são constantes para uma dada conversão. Partindo da equação básica para a cinética não isotérmica, temos:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{k}{\beta} \cdot f(\alpha) \quad (2.5)$$

Onde k é a constante de velocidade (s^{-1}) e β é a taxa de aquecimento ($^{\circ}C s^{-1}$). Substituindo k pela equação de Arrhenius: $k = k_0 \cdot e^{-E/RT}$, ficamos com:

$$\frac{1}{f_{\alpha}} d\alpha = \frac{k_{\beta}}{\beta} e^{-E/RT} \cdot dT \quad (2.5)$$

Integrando a Eq. (2.5), ficamos com:

$$\int_0^{\alpha} \frac{1}{f_{\alpha}} d\alpha = g(\alpha) = \frac{k_{\beta}}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-E/RT} \cdot dT \quad (2.6)$$

Desde que $E/2RT \gg 1$, a integral da temperatura pode ser aproximada para:

$$\int_{T_0}^T e^{-E/RT} \cdot dT \approx \frac{R}{E} T^2 e^{-E/RT} \quad (2.7)$$

Substituindo a integral da temperatura da Eq. 2.7 na Eq. 2.6, arrumando e aplicando o logaritmo neperiano, ficamos com:

$$\ln \frac{\beta}{T_\alpha^2} = \ln \left[\frac{R \cdot k_o}{E_\alpha \cdot g(\alpha)} \right] - \frac{E_\alpha}{R} \frac{1}{T_\alpha} \quad (2.8)$$

A Eq. 2.8 pode então ser usada se estudar a influência da temperatura e do tempo de calcinação na remoção das espécies direcionadoras CTMA+ presentes nos poros do MCM-41 como sintetizado, sendo possível a determinação de parâmetros cinéticos como energia de ativação e predição de dados de conversão e isoconversão. Uma das grandes vantagens desse modelo é que para cada conversão(α), $\ln(\beta/T_\alpha^2)$ é plotado versus $1/T_\alpha$, dando uma reta cuja inclinação corresponde a $-E_\alpha/R$. Assim pode-se calcular a energia de ativação pelo coeficiente angular, isolando a função $g(\alpha)$ no coeficiente linear, visto que essa função, principalmente para eventos complexos é de difícil determinação.

2.3.2. Difração de Raios-X

Em 1895 William Röntgen descobriu os raios-X, os quais foram definidos como radiações eletromagnéticas cujo comprimento de onda varia de 0,1 a 100 Å. A técnica de Difração de raios-X baseia-se no uso dessas radiações de forma controlada em um equipamento para se obter informações sobre as propriedades de um determinado material. Essa técnica tem muitas aplicações, dentre elas podemos citar:

- a) Determinação da estrutura cristalina e grau de cristalinidade;
- b) Identificação e análise quantitativa de fases;
- c) Determinação de parâmetros da cela unitária;
- d) Determinação da textura e tamanho dos cristalitos.

O material pode ser analisado na forma de sólidos em pó, monocristais, matrizes, folhas e fibras. As amostras consistem em monocristais de 0,1 a 0,5mm de lado e pós (da ordem gramas). Apesar de ser bastante empregada em catálise, principalmente na determinação da estrutura cristalina de zeólitas e peneiras moleculares, a técnica apresenta também suas limitações, dentre elas:

- a) Usada apenas em materiais cristalinos. Materiais amorfos geralmente não reproduzem difração proveitosa.
- b) Picos sobrepostos podem atrasar a identificação na análise quantitativa.
- c) Efeitos de matriz: materiais fortemente difratados podem encobrir os fracamente difratados.
- d) Amostras fluorescentes podem elevar a linha de difração ou pode causar saturação em certos tipos de detectores.

A equação básica da difração (Santos, 1989) e apresentada como:

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (2.9)$$

Onde n é a ordem de reflexão ($n = \{1,2,3,\dots\}$), λ é o comprimento de onda, d é a distância interplanar e θ é o ângulo de incidência entre os planos reticulados. A equação (2.9) pode ser obtida pela análise matemática da Figura 2.8 que representa um plano cristalino.

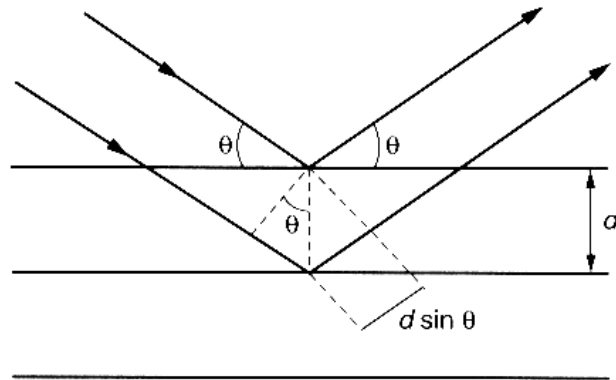


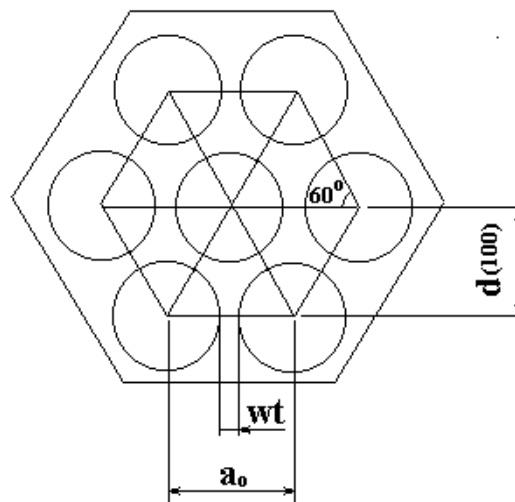
Figura 2.8. Esquema representativo para formulação da lei de Bragg.

O princípio de obtenção dos raios-X consiste em se excitar átomos ou íons no interior de uma fonte selada, mantida sob alto vácuo (Formoso et al., 1985). Este tubo consiste basicamente de um filamento aquecido (cátodo), geralmente de tungstênio, funcionando como fonte de elétrons, e um alvo (ânodo) que pode ser formado por diversos metais (cobre, molibdênio, cobalto, etc). A aplicação de uma diferença de potencial entre o cátodo e o ânodo faz com que os elétrons emitidos pelo filamento incandescente sejam acelerados em direção do ânodo, quando estes colidem com metal do ânodo ocorre a transformação da energia cinética adquirida pelos elétrons em calor e, em menor extensão em raios-X. Através de uma pequena abertura, essa radiação primária deixa o tubo e segue em direção ao material a ser analisado.

Um método bastante empregado para a análise de raios-X é o método do pó (Settle, 1997), o qual é aplicado para materiais difíceis de se preparar a partir de monocristais. O método consiste basicamente em uniformizar a amostra de modo a torná-la um pó fino e homogêneo. Quando esse pó é colocado no porta amostra do equipamento um grande número de pequenos cristalitos é orientado em todas as direções possíveis. Dessa forma, quando um feixe de raios-X atravessa o material, um número significativo de partículas estão orientadas de tal forma que a condição de Bragg para a reflexão de cada possível distância interplanar seja obedecida (equação 2.9).

No caso de materiais mesoporos tipo MCM-41 a identificação da fase ocorre quando se observa a obtenção de tipicamente cinco picos, os quais são referentes aos planos (100), (110), (200), (210) e (300). Esses planos segundo a literatura (Beck et al., 1994; Kresge et al., 1992) são característicos de uma estrutura hexagonal, comumente encontrada em materiais do tipo MCM-41. Esses picos de difração são observados tipicamente em baixo ângulo (2θ de 1 a 8°). A Figura 2.9 apresenta um esboço da estrutura hexagonal do MCM-41.

Figura 2.9. Esquema representativo da estrutura hexagonal do MCM-41.



O parâmetro de estrutura mesoporosa (a_0) que representa a soma do diâmetro médio dos poros (d_p) do material e a espessura média da parede de sílica (Wt) pode ser obtido a partir do valor da distância interplanar no plano (100). A equação 2.10 correlaciona as distâncias interplanares no plano (100) com o valor do parâmetro de estrutura mesoporosa a_0 (Beck et al., 1992).

$$a_0 = \frac{2d(100)}{\sqrt{3}} \quad (2.10)$$

Através da técnica de DRX também é possível determinar os diâmetros médios de partículas nanométricas em materiais policristalinos. Neste caso a expressão utilizada é a lei de Scherrer (Cullity, 1978). Este método é aplicável para materiais cristalinos com dimensões entre 3 e 50 nm (Anderson & Pratt, 1985). A equação de Scherrer pode ser expressa por:

$$d_{(hkl)} = \frac{K.\lambda}{B_{1/2} \text{Cos}(\theta_{(hkl)})} \quad (2.11)$$

Onde : $d_{(hkl)}$ é a dimensão do cristal perpendicular ao plano (hkl); K é a constante de Scherrer que relaciona a forma dos cristalitos e ao modo como $B_{1/2}$ e $d_{(hkl)}$ são definidos (para partículas esféricas $K = 0,89$ (Lemaitre et al., 1984)); λ é o comprimento de onda da radiação $\text{CuK}\alpha$ (0,15418 nm); $\text{Cos}(\theta_{(hkl)})$ é o cosseno da metade do ângulo de difração 2θ e $B_{1/2}$ é a largura a meia altura corrigida da linha de difração expressa em radianos. Pelo princípio de Scherrer o tamanho da partícula é inversamente proporcional ao alargamento do pico de difração, logo quanto mais largo o pico, menor o tamanho da partícula e quanto menos largo o pico maior será a partícula. No entanto existe um outro tipo de alargamento na linha de difração que ocorre devido a problemas experimentais, como divergência do feixe incidente, largura da fonte de raios-X e ao fato de não ser realmente monocromática. Estes efeitos ocasionam um outro tipo de alargamento extra do equipamento $B_{1/2(\text{equip})}$ que deve ser subtraído do alargamento observado $B_{1/2(\text{obs})}$ afim de se encontrar o alargamento a meia altura corrigido $B_{1/2}$ ($B_{1/2} = (B_{1/2(\text{obs})}^2 - B_{1/2(\text{equip})}^2)^{1/2}$). Para se encontrar $B_{1/2(\text{equip})}$ é realizado uma análise de DRX de um padrão cristalino com baixa velocidade de varredura ($<0,5 \text{ }^\circ \text{ min}^{-1}$). O tamanho médio das partículas do padrão deve exceder 100 nm de modo que o pico seja o menos largo possível e através disso se considerar o alargamento obtido referente apenas por problemas experimentais.

2.3.3. Espectroscopia na Região do Infravermelho

A Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR) é uma das mais comuns técnicas de caracterização mais comuns existentes, que permite caracterizar uma larga faixa de compostos inorgânicos e orgânicos. Esta se baseia fundamentalmente em medir a absorção em frequências de infravermelho de uma amostra posicionada na direção do feixe de radiação infravermelha. As radiações infravermelhas apresentam comprimentos de onda típicos que variam 0,78 a 1000 μm e números de onda variando de 13000 a 10 cm^{-1} . O número de onda pode ser definido como o recíproco do comprimento de onda (Settle, 1997).

Os espectros de infravermelho são gráficos apresentados sob a forma de número de onda ou comprimento de onda (eixo das abscissas) versus absorbância ou transmitância (eixo das ordenadas). A absorbância e a transmitância estão relacionadas entre si pela Eq. 2.12.

$$A_b = \log_{10}(1/T_r) \quad (2.12)$$

As principais aplicações para esta técnica são:

- a) Identificação de todos os tipos de compostos orgânicos e muitos tipos de compostos inorgânicos;
- b) Determinação de grupos funcionais em substâncias orgânicas;
- c) Determinação quantitativa de compostos em misturas;
- d) Identificação de componentes de reação e estudo cinético das reações.

Esta técnica de caracterização permite analisar amostras sólidas, líquidas e gases. Para sólidos é desejável se trabalhar com cerca de 50 a 200 mg sendo 10 μg o mínimo requerido para se diluir de 1-3 % numa matriz transparente (como por exemplo: KBr). Para líquidos usa-se geralmente na faixa de 0,5 μL e gases cerca de 50 ppm são requeridos. Essas quantidades são padrões e que podem variar dependendo do tipo do equipamento (Settle, 1997).

2.3.4. Adsorção de Nitrogênio

A Adsorção é o termo usado para descrever o fenômeno no qual moléculas de um fluido se concentram espontaneamente sobre uma superfície sólida. De um modo geral, a adsorção ocorre tipicamente como um resultado de forças não balanceadas na superfície que atraem as moléculas de um fluido em contato por um tempo finito.

Denomina-se *adsorvente* o sólido sobre o qual ocorre o fenômeno de adsorção; *adsorbato* a(s) espécie(s) química(s) retida(s) pelo adsorvente; e *adsortivo* o fluido em contato com o adsorvente. Classificam-se os fenômenos adsortivos quanto às forças responsáveis em dois tipos: adsorção química e adsorção física. A adsorção química é assim denominada porque neste processo ocorre efetiva troca de elétrons entre o sólido e a molécula adsorvida, ocasionando as seguintes características: formação de uma única camada sobre a superfície sólida, irreversibilidade e liberação de uma quantidade de energia considerável (da ordem de uma reação química). A adsorção física, que constitui o princípio da maioria dos processos de purificação e separação é um fenômeno reversível onde se observa normalmente a deposição de mais de uma camada de adsorbato sobre a superfície adsorvente. As energias liberadas são relativamente baixas.

O fenômeno da adsorção é à base da medição das propriedades superficiais de diversos materiais, como área superficial, volume e distribuição de poros. Segundo a IUPAC, a maioria dos sólidos obedece a um dos seis tipos de isotermas de adsorção existentes, contudo quatro tipos de isotermas (I, II, IV e VI) são comumente encontradas em caracterização de catalisadores (Everett et al., 1988; Roqueiro et al., 1994). A Figura 2.10 apresenta a classificação das isotermas de adsorção segundo a IUPAC.

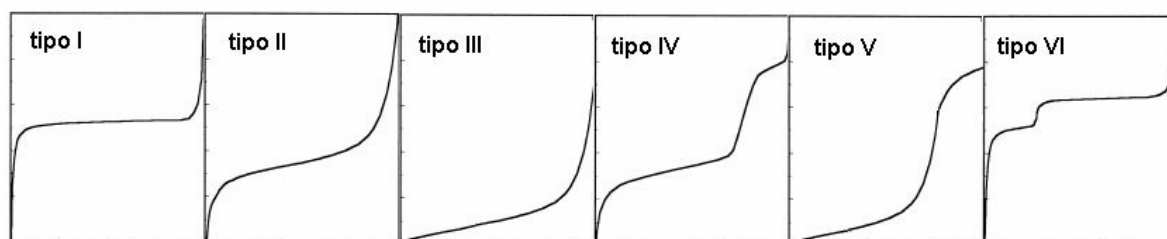


Figura 2.10. Classificação das isotermas de adsorção segundo a IUPAC.

Assim, as isotermas de adsorção de nitrogênio para cada material específico, apresentadas na Figura 2.10, podem ser descritas como:

- a) Tipo I: Isoterma típica de materiais microporosos onde a adsorção se dá a baixas pressões devido a forte interação entre as paredes porosas e o adsorbato. Podem ser obtidas por adsorção química. Quando a adsorção física produz isotermas do tipo I, indica que os poros são microporosos e que a superfície exposta reside somente dentro, dos microporos, os quais, uma vez cheios com o adsorbato, deixam pouca ou nenhuma superfície para adsorção adicional.
- b) Tipo II: nesse tipo de isoterma a baixas pressões relativas ocorre a formação de uma monocamada de moléculas adsorvidas. São encontradas quando a adsorção ocorre em materiais porosos ou com poros de grande diâmetro. O ponto de inflexão ocorre quando a primeira camada de cobertura ficar completa. Com o aumento da pressão relativa, o sólido ficará coberto de diversas camadas até que na saturação seu número será infinito.
- c) Tipo III: são caracterizadas, principalmente, por calores de adsorção inferiores ao calor de liquefação do adsorbato. Conforme a adsorção procede, a adsorção adicional é facilitada porque a interação do adsorbato com a camada adsorvida é maior do que a adsorção com a superfície do adsorvente.
- d) Tipo IV: ocorrem em materiais mesoporosos. Neste caso ocorre inicialmente a cobertura de uma monocamada. O segundo degrau de adsorção indica a adsorção na faixa dos mesoporos. Normalmente esse tipo de isoterma apresenta um “loop” de histerese, ou seja, a isoterma não segue o mesmo caminho para a adsorção e dessorção.
- e) Tipo V: ocorrem quando existe pouca interação entre o adsorvente e o adsorbato, como no tipo III. Entretanto, o tipo V está associado a estruturas porosas que produzem o mesmo degrau que nas isotermas de tipo IV.
- f) Tipo VI: ocorrem em materiais ultramicroporosos. A pressão na qual a adsorção é efetivada depende fundamentalmente da interação entre a superfície e o adsorbato. Se é energeticamente uniforme o processo ocorre com uma pressão bem definida. Porém se a superfície contém poucos grupos de sítios energeticamente uniformes, uma isoterma com degraus pode ser esperada. Cada degrau na isoterma corresponde a um grupo específico de sítios.

Isotermas do tipo IV são de grande interesse neste trabalho, visto que os materiais mesoporosos da família MCM-41 apresenta essa isoterma ao adsorver nitrogênio a 77 K. O fenômeno de histerese pode ocorrer, principalmente em função da estrutura dos mesoporos. Isto pode ser explicado pelo fato de que a evaporação do gás condensado em poros mais finos não ocorre tão facilmente como a sua condensação. Isto ocorre porque as moléculas que evaporam de meniscos de altas curvaturas tem uma alta probabilidade de recondensar que uma evaporando de uma superfície plana. Este fenômeno foi estudado por muitos anos por Kelvin (Bond, 1987) que propôs a Eq. 2.13 para explicar esse fenômeno. Onde V_m é o volume molar do líquido, γ a tensão superficial do gás adsorvido no ponto de ebulição ($8,85 \text{ ergs cm}^{-2}$ a 77 K), r_k é o raio do poro, P/P_0 é a pressão relativa do gás adsorvido, T = temperatura de adsorção (77 K para o Nitrogênio) e R = constante de gás ($8,314 \times 10^7 \text{ ergs deg}^{-1} \text{ mol}^{-1}$). Segundo a IUPAC as histereses observadas em isotermas do tipo IV por adsorção de nitrogênio com p/p_0 de 0 a 1 se dividem em quatro tipos (Figura 2.11). As histereses do tipo I e II são características de materiais com sistema de poros cilíndricos, ou feitos a partir de agregados ou aglomerados, de partículas esferoidais. Em ambos os casos os poros podem ter tamanho uniforme (H tipo I) ou tamanho não uniforme (H Tipo II). As histereses do tipo II e IV são usualmente encontradas em sólidos formados a partir de agregados de partículas formando poros de diferentes geometrias, como por exemplo: pratos ou partículas cúbicas, com tamanho uniforme (H tipo III) e não uniforme (H tipo IV).

$$r_k = \frac{-2\gamma V_m}{RT \ln(P/P_0)} \quad (2.13)$$

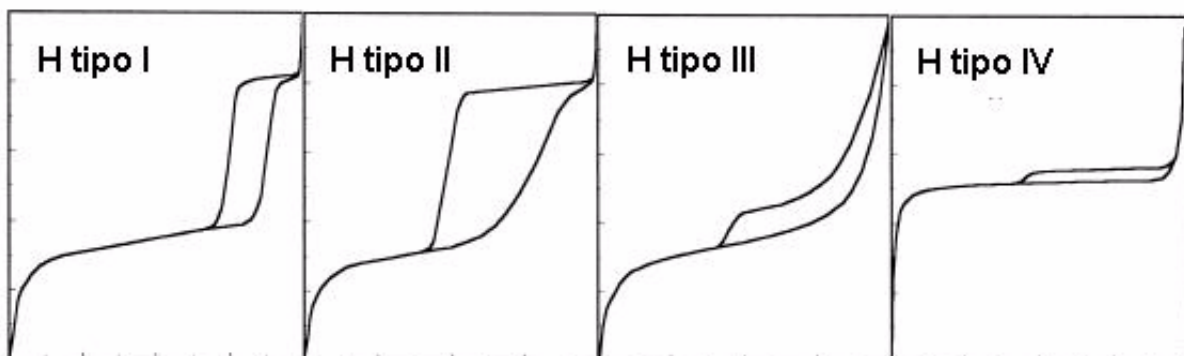


Figura 2.11. Perfil das histereses de adsorção de nitrogênio

Um dos métodos mais empregados para se obter área superficial total de sólidos porosos foi proposto por Brunauer, Emmet e Teller (BET) (Brunauer, 1945; Brunauer et al., 1938). Com esse método se permite determinar a massa de gás necessária a recobrir uma monocamada (W_m) a 77 K. Alternativamente podem também se adsorver outros gases como kriptônio, argônio e hélio em substituição de nitrogênio. Nesse caso quando se pretende obter a área superficiais menores que $1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. O método BET assume que:

- a) O calor de adsorção da primeira monocamada é constante;
- b) A interação lateral entre as moléculas adsorvidas é desprezada;
- c) As moléculas adsorvidas atuam como novos centros de adsorção para novas moléculas;
- d) O calor de adsorção das camadas após a primeira camada é igual ao calor de condensação.

De acordo com o modelo, a massa de gás adsorvido (W) depende da pressão relativa (P/P_0), W_m é a massa de gás adsorvido na monocamada, a constante “C” está relacionada com o calor de adsorção e liquefação (altos valores de C significa uma forte interação entre o adsorbato e a superfície). A expressão de três parâmetros de BET é apresentada na Eq. 2.14.

$$\frac{1}{W((P_0/P)-1)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (2.14)$$

Levando a um gráfico cartesiano a equação linearizada de BET através de $1/[W(P_0/P)-1]$ vs P/P_0 numa faixa de P/P_0 de 0,05 a 0,35, pode-se obter a inclinação (s) e o coeficiente linear (i) como:

$$s = \frac{C-1}{W_m C} \quad (2.15)$$

$$i = \frac{1}{W_m C} \quad (2.16)$$

A massa da monocamada W_m pode ser obtida pela combinação das equações 2.15 e 2.16:

$$W_m = \frac{1}{s+i} \quad (2.17)$$

O valor de W_m pode ser utilizado para estimar a área superficial total (S_t):

$$S_t = \frac{W_m N A_s}{M} \quad (2.18)$$

Onde N é o número de Avogadro ($6,022 \times 10^{23}$ moléculas mol⁻¹), M é o peso molecular do gás adsorvido (28,02 g mol⁻¹ para o nitrogênio) e A_s é a área da seção transversal do gás adsorvido (16,2 Å² molécula⁻¹ para nitrogênio). Uma das grandes vantagens da aplicação do método BET na determinação das áreas superficiais de materiais mesoporosos é que esses materiais permitem que mais camadas de gás sejam adsorvidas nos poros que as zeólitas (que são microporosas), ficando dessa forma mais próximo da suposição de infinitas camadas postuladas pelo modelo BET, tornando assim a estimativa de áreas totais pelo modelo mais próximas do real.

Um método bastante utilizado para determinação da distribuição e volume mesoporoso consiste no método proposto por Barret, Joiyner e Halenda (BJH) (Barret et al., 1951). Este método é amplamente utilizado e pode ser encontrado comercialmente nos softwares de tratamento de dados em muitos equipamentos de levantamento de isotermas de adsorção sob a norma ASTM D 4481/87. Neste modelo é assumido que na região de condensação capilar ($p/p_0 > 0,4$), cada aumento de pressão causa um aumento na espessura da camada adsorvida nas paredes porosas e a condensação capilar nos poros tem um núcleo de diâmetro r_c definido pela equação de Kelvin (Eq. 2.13). Neste caso a consideração do modelo geométrico (poros cilíndricos) influencia no cálculo da contribuição da espessura de adsorbato no filme para a adsorção total e volume do núcleo. Desses resultados e assumindo a geometria do poro é possível transformar o volume do núcleo no volume do poro e o comprimento do núcleo em tamanho do poro. Deste modo o volume mesoporoso e a distribuição de tamanhos podem ser estimados.

No método BJH é assumido que a pressão relativa inicial (P/P_0) é próxima ao valor unitário, todos os poros são preenchidos com líquido. Os maiores raios de poros r_{p1} têm uma camada adsorvida fisicamente de moléculas de nitrogênio de espessura t_1 . Dentro desta espessura há um capilar interno com raio de poros r_K por onde a evaporação toma lugar

quando P/P_0 é diminuído. A relação entre o volume de poros V_{p1} e volume da capilaridade interna (Kelvin) é dada por

$$V_{p1} = \frac{V_{K1} r_{p1}^2}{r_{K1}^2} \quad (2.19)$$

Quando a pressão relativa é diminuída de $(P/P_0)_1$ para $(P/P_0)_2$ um volume V_1 desorverá de sua superfície. Este volume líquido V_1 não representa somente o esvaziamento dos poros maiores dos condensados mas também uma redução na espessura da camada adsorvida fisicamente de um montante Δt_1 . Através desta pressão relativa diminuindo a média modificada na espessura é $\Delta t_1/2$. O volume de poros dos maiores poros pode agora ser expresso como:

$$V_{p1} = V_1 \left(\frac{r_{p1}}{r_{K1} + \frac{\Delta t_1}{2}} \right)^2 \quad (2.20)$$

Quando a pressão relativa é novamente reduzida a $(P/P_0)_3$, o volume de líquido adsorvido inclui não somente o condensado dos poros próximos maiores, mas também o volume de uma segunda pequena camada adsorvida fisicamente deixada para trás nos poros de tamanhos maiores. O volume V_{p2} desorvido dos poros de tamanhos maiores é dado por:

$$V_{p2} = \left(\frac{r_{p2}}{r_{K2} + \frac{\Delta t_2}{2}} \right) (V_2 - V_{\Delta t_2}) \quad (2.21)$$

Onde $V_{\Delta t_2}$ é dado por:

$$V_{\Delta t_2} = \Delta t_2 A c_1 \quad (2.22)$$

Onde $A c_1$ é a área exposta pelo esvaziamento de poros prévio de onde o gás adsorvido fisicamente é desorvido. A Eq. 2.21 pode ser generalizada para representar qualquer passo da desorção escrevendo-a na forma:

$$V_{\Delta t_n} = \Delta t_n \sum_{j=1}^{n-1} A c_j \quad (2.23)$$

O somatório na Eq.2.23 representa a soma das áreas médias nos poros não preenchidos, mas não incluem, o poro que ficou vazio na dessorção. Substituindo o valor geral para $V_{\Delta t_n}$ na Eq. 2.21, resultando em uma expressão exata para calcular volume de poros a várias pressões relativas.

$$V_{pn} = \left(\frac{r_{pn}}{r_{Kn} + \frac{\Delta t_n}{2}} \right)^2 \left(\Delta V_n - \Delta t_n \sum_{j=1}^{n-1} A_{c_j} \right) \quad (2.24)$$

Já que a área (A_c) para qualquer tamanho de poro vazio não é constante, mas varia com cada decrescimento de P/P_0 , este termo deve ser avaliado. A área de cada poro A_p é uma constante e pode ser calculada do volume de poro, assumindo geometria de poro cilíndrica. Assim:

$$A_p = \frac{2V_p}{r_p} \quad (2.25)$$

Dessa forma as áreas de poros podem ser cumulativamente somadas para que em qualquer passo no processo de dessorção seja conhecido A_p . O método BJH oferece um meio de computar ΣA_{c_j} de A_p para cada pressão relativa diminuída. Assume-se que todos os poros vazios de seus condensados durante uma pressão relativa diminuída tem uma média de raios \bar{r}_p calculado da equação de Kelvin (Eq. 2.13) variando dos maiores até os menores valores de P/P_0 no processo de dessorção. A média de raios capilares é expressa como

$$\bar{r}_c = \bar{r}_p + t_{\bar{r}} \quad (2.26)$$

Onde $t_{\bar{r}}$ é a espessura da camada adsorvida pelo raio médio no intervalo na pressão diminuída atual e é calculada através da equação proposta por Halsey (1955):

$$t\left(\frac{o}{A}\right) = 3,54 \left[\frac{5}{2,303 \log(P/P_0)} \right]^{1/3} \quad (2.27)$$

O termo “c” na Eq.2.24 é dada por:

$$c = \frac{\bar{r}_c}{r_p} = \frac{\bar{r}_p - t_{r_p}}{r_p} \quad (2.28)$$

A Eq. 2.28 pode agora ser usada em conjunto com a Eq. 2.24 como uma expressão para o cálculo da distribuição do tamanho de poros.

Na literatura são encontrados também outros métodos que podem ser utilizados para se obter estimativas das propriedades superficiais não só de materiais mesoporosos como também macro e microporosos. A Tabela 2.12 apresenta exemplos de métodos empregados para determinação da morfologia e propriedades superficiais de sólidos porosos.

Tabela 2.12. Métodos para caracterização morfológica de sólidos.

Método	Informação	Referência
BET	Área superficial total	Brunauer et al. (1938)
BJH	Volume e distribuição de diâmetro de mesoporos	Barret et al. (1953)
t, α -plot	Área superficial externa para sólidos microporosos e volume total microporoso	DeBoer et al. (1965) e Sing et al. (1970)
Gurvitsh	Volume total de poros por umidade insipiente	Dollimore et al. (1969)
MP	Volume e distribuição de diâmetro de microporos	Mikhail et al. (1968)
DR-plot	Determinação de volume microporoso	Dubunin et al. (1971)
DFT	Volume e distribuição de diâmetro microporoso	Seaton et al. (1989)
KJS	Distribuição de diâmetro de mesoporos	Kruk et al. (1997)

2.3.5. Microscopia Eletrônica

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) consiste numa importante técnica usada para caracterizar materiais ao nível de microestrutura. A análise dessas microestruturas pode ser realizada por essa técnica, mais também por um conjunto de outras técnicas microscópicas associadas. São elas: Microscopia Ótica (MO), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Microscopia de Campo Iônico (MCI). Neste contexto, deve-se destacar que essas técnicas são na maioria dos casos complementares; cada uma delas no seu ramo específico de aplicação (Tabela 2.13). De uma forma geral podemos destacar cada uma dessas técnicas microscópicas como tendo as seguintes utilidades:

- a) Microscopia ótica: permite a análise de grandes áreas, além de ser de utilização simples, rápida e pouco dispendiosa;
- b) Microscopia eletrônica de varredura: apresenta excelente profundidade de foco, permitindo analisar superfícies irregulares, dando idéia de morfologia e diâmetro médio de partículas;
- c) Microscopia eletrônica de transmissão: permite a análise de defeitos e fases internas dos materiais, como discordâncias, falhas de empilhamento, metais dispersos em suportes e poros de peneiras moleculares mesoporosas;
- d) Microscopia de campo iônico: por apresentar excelente resolução, permite estudos difíceis de serem realizados com as outras técnicas, tais como defeitos puntiformes, forma de contornos e de interfaces.

Ao se analisar a microestrutura num microscópio, obtêm-se uma descrição qualitativa dos diferentes microconstituintes e defeitos presentes. Sabe-se que as propriedades dos materiais dependem de sua microestrutura, podendo-se citar como exemplos às influências do tamanho dos cristalitos e a sua dispersão sobre as propriedades mecânicas gerais da amostra.

No MEV, os elétrons são acelerados na coluna do microscópio através de duas ou três lentes eletromagnéticas por tensões de 1 a 30 kV. Estas lentes fazem com que um feixe de elétrons bastante colimado (50 a 200 Å de diâmetro) atinja a superfície da amostra. Bobinas de varredura fazem com que o feixe varra a superfície da amostra na forma de uma varredura quadrada similar a uma tela de televisão. A corrente que passa pela bobina de varredura de

maneira sincronizada pelas correspondentes bobinas de deflexão de um tubo de raios catódicos de modo a produzir uma imagem similar, mas aumentada. Os elétrons emitidos atingem um coletor e a corrente resultante é amplificada e utilizada para modular o brilho do tubo de raios catódicos. Os tempos associados com a emissão e coleta dos elétrons comparado com o tempo de varredura não são desprezíveis de modo que há uma correspondência entre o elétron coletado de um ponto particular da amostra e o brilho do mesmo ponto na tela do tubo. O limite de resolução de um MEV é cerca de uma ordem de grandeza melhor que o microscópio ótico (MO) e pouco mais de uma ordem de grandeza inferior que a de um microscópio eletrônico de transmissão (MET). Enquanto que para o MO a profundidade do foco decresce sensivelmente para aumentos crescentes e em MET só com o auxílio de réplicas, pode-se analisar superfícies, com MEV qualquer superfície boa condutora elétrica e estável em vácuo pode ser analisada com boa profundidade de foco. Materiais isolantes devem ser recobertos com uma fina camada de material condutor que tipicamente é à base de ouro.

Dependendo do modelo, o microscópio eletrônico de varredura pode estar acoplado a um equipamento de fluorescência de raios-X (FRX). Neste caso o FRX utiliza sinais de raios-X para excitar uma amostra analisada. Os elementos individuais presentes na amostra emitem seus raios-X característicos (fluorescentes). O FRX detecta estes raios-X e, qualitativamente e semiquantitativamente, determina quais elementos estão presentes no material. No caso do microscópio eletrônico de transmissão podem estar acoplados tanto um equipamento de fluorescência de raios-X como também um equipamento de difração de elétrons com área selecionada (DEAS).

Tabela 2.13 Características das técnicas microscópicas.

Característica	MO	MEV	MET	MCI
Faixa útil de aumento	1–1500 X	10-20000 X	500-300000 X	10 ⁶ X
Profundidade do foco	0,1 µm	0,1 mm	10 µm	-
Tensão de aceleração (kV)	-	10 - 50	100 - 1000	5 – 15

2.3.6. Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X

A Espectroscopia por Fluorescência de Raios-X (FRX) é um método não destrutivo para análise da constituição química de sólidos e líquidos. Nesta técnica de análise a amostra é irradiada por um feixe intenso de Raios-X que causa a emissão de fluorescência. O espectro da fluorescência emitida é detectado utilizando um detector que faz a separação por energia dispersiva ou por comprimento de onda. A FRX é um método de análise para determinação quantitativa e qualitativa da concentração de elementos em uma ampla variedade de tipos de amostras. Os elementos na amostra são identificados pelo comprimento de onda da fluorescência emitida e as concentrações pela intensidade desta radiação. Os elementos comumente detectados estão no intervalo entre o sódio a urânio. Os elementos mais leves também podem ser detectados utilizando-se instrumentação especial. A emissão característica é resultante da excitação dos elementos da amostra por uma fonte de raios-X. A fluorescência emitida por elementos presentes na amostra incide em um detector com um circuito eletrônico associado que resolve a energia dos fótons incidentes com precisão suficiente para fornecer uma distribuição espectral de intensidades versus energia. Analisadores multicanal computadorizados são utilizados para adquirir, mostrar o espectro e realizar a análise dos dados. Os limites de detecção em materiais sólidos é tipicamente da ordem de algumas partes por milhão, mas a obtenção destes resultados depende de alguns fatores como o elemento sobre análise e a composição da matriz de átomos. O EDX (difração de raios-X com energia dispersiva) é um sistema FRX de energia dispersiva, isto significa que os raios-X são detectados através de um detector (semicondutor) o qual permite análises simultâneas multi-elementar possibilitando uma análise extremamente rápida na faixa de ppm. A Figura 2.12 apresenta um esquema típico de um experimento de FRX.

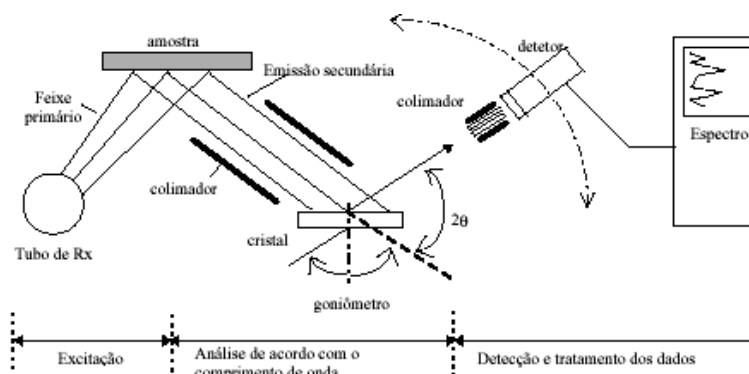


Figura 2.12. Diagrama esquemático de um experimento de FRX.

2.3.7. Redução à Temperatura Programada

Estudos acerca da interação entre partículas metálicas e o suporte, bem como a interação de reagentes com as superfícies catalíticas tem sido de fundamental importância na caracterização de catalisadores heterogêneos (Bhatia e Do, 1990). A combinação de técnicas como AES (Auger Electron Spectroscopy) e XPS (X-Ray Photoelectric Spectroscopy) tem sido amplamente usada na caracterização superficial de catalisadores heterogêneos. Técnicas baseadas no aumento linear da temperatura visando estudar as superfícies catalíticas têm sido muito utilizadas desde a década de 70 (Cvetanovic e Amenomiya, 1972; Falconer e Schwarz, 1983; Jones e McNicol, 1986). Dentre essas técnicas podem ser citadas: Redução à Temperatura Programada (RTP); Oxidação à Temperatura Programada (OTP); Dessorção à Temperatura Programada (DTP); Sulfetação à Temperatura Programada (STP); Carburetação à Temperatura Programada (CTP) e Reação Superficial à Temperatura Programada (RSTP). Algumas das aplicações dessas técnicas envolvem:

- a) Caracterização das interações metal-suporte de catalisadores metálicos suportados por RTP;
- b) Determinação da energia de ligação de moléculas adsorvidas em sítios ácidos e metálicos por DTP;
- c) Medidas de acidez superficial através de DTP de moléculas modelo;
- d) Determinação de área superficial metálica, dispersão metálica e diâmetro médio de cristalitos via DTP de H₂, CO ou outros adsorbatos;
- e) Caracterização de espécies coqueadas na superfície e interior dos poros através de OTP;
- f) Estudos de sulfetação em catalisadores de hidrotratamento por STP;
- g) Estudos de metanação e carburetação por CTP;
- h) Estudos de reações catalíticas por RSTP.

Neste trabalho foi utilizada a técnica de RTP para caracterizar as interações metal-suporte. A técnica consiste basicamente em se aquecer progressivamente uma determinada amostra de catalisador metálico suportado, cujos metais não se encontram no estado de oxidação zero, em fluxo dinâmico de hidrogênio diluído em um inerte (tipicamente argônio ou nitrogênio). Experimentos de RTP são muito valiosos na caracterização de catalisadores metálicos suportados, pois dão informação acerca das condições de redução e apassivação das partículas bem como seus diferentes estados de oxidação. No caso de catalisadores bimetálicos esta técnica fornece, além disso, informação sobre o estado dos componentes metálicos a respeito da sua interação mutua com o suporte e a possível formação de ligas.

Os perfis de redução podem então ser obtidos através de detectores de condutividade térmica ou por espectroscopia de massa. Através de um equipamento de TG também é possível monitorar a redução, visto que a mudança nos estados de oxidação durante a transformação das espécies a serem reduzidas quase sempre vêm acompanhadas de variação de massa. Os detectores de condutividade térmica (DCT) são amplamente utilizados nesta técnica por seu baixo custo e boa sensibilidade para acompanhar os eventos de redução. Os detectores baseados em espectroscopia de massas também oferecem excelentes resultados, principalmente na técnica de DTP onde se requer às vezes a identificação de uma grande quantidade de adsorbatos. Neste trabalho foi utilizado um equipamento baseado em condutividade térmica para a avaliação da RTP dos catalisadores.

A técnica se baseia fundamentalmente no princípio que a velocidade de perda de calor de um corpo quente para as vizinhanças depende da natureza dos gases presentes nas vizinhanças. Espécies químicas de diferentes massas molares apresentam diferentes condutividades térmicas. Espécies de maior peso molecular tendem a ter menor condutividade e espécies de menor peso molecular maior condutividade. Estas características estão relacionadas com facilidade de mobilidade (difusão) dessas espécies químicas em entrar em contato com o corpo quente para que haja a transferência de calor e também das colisões efetivas dessas moléculas entre elas e o meio. O corpo quente utilizado nesses detectores é usualmente um filamento metálico inserido dentro de uma cavidade situada num bloco metálico. Quando as moléculas se chocam com o filamento quente, uma determinada quantidade de calor é transferida para o gás. O DCT é baseado na medição da condutividade térmica do gás em comparação com a de um gás de referência. Os DCT podem trabalhar com 2 ou 4 filamentos arranjados numa ponte de Wheatstone. No caso da RTP, metade dos

filamentos é submetida a um gás de arraste puro (argônio) e a outra metade submetidos à mistura de hidrogênio diluído em argônio. À medida que ocorre a redução o hidrogênio é gradativamente consumido e empobrecido na corrente gasosa da mistura. Dessa forma é gerado um desbalanceio na ponte de Wheatstone, visto que a taxa de transferência de calor dos filamentos da mistura irá variar em relação a referência. O resultado dessa diferença na resistência dos filamentos é então convertida em sinal elétrico e é registrado na forma da variação da milivoltagem em função do tempo e temperatura, gerando assim o perfil da redução. Durante a realização de experimentos de RTP ocorre inevitavelmente liberação de água ou outros gases proveniente do processo de redução. Estas espécies uma vez direcionadas ao detector podem diminuir a sensibilidade analítica. Nesse caso o uso de um “trap” contendo nitrogênio líquido ou uma peneira molecular pode minimizar esse problema. Em um experimento típico de RTP deverá apresentar um ou mais eventos de redução para cada diferente transformação no estado de oxidação da amostra. Durante os experimentos diversos fatores podem influenciar nos resultados como fluxo de gás, massa de amostra, diâmetro das partículas e taxa de aquecimento (Pinna, 1998).

3. Materiais e Métodos

3.1. Síntese Hidrotérmica dos Materiais SiMCM-41 e AlMCM-41

Para as sínteses das peneiras moleculares mesoporosas SiMCM-41 e AlMCM-41 foram utilizados os seguintes reagentes e materiais de partida:

- a) Fonte de silício: Tetrametilamônio-silicato (TMAS, Sigma-Aldrich, solução 17,5 %);
- b) Fonte de alumínio: Pseudoboemita (Vista, 69,2 % de Al_2O_3 e 30,8 % de água);
- c) Agente mineralizante: Hidróxido de sódio (VETEC, 99%);
- d) Direcionador: Brometo de cetiltrimetilamônio (CTMABr, VETEC, 98%);
- e) Agente estabilizante: Acetato de sódio (Carlo Erba, CH_3COONa , 99,5%).
- f) Solvente: água destilada;
- g) Correção de pH: solução 30% de CH_3COOH (Merck).

As sínteses hidrotérmicas foram realizadas em autoclaves em teflon de 45 mL envolvidos numa proteção de aço inoxidável (Parr Instruments). As Figuras 3.1 e 3.2 apresentam, um esquema de uma autoclave com suas respectivas partes constituintes e uma foto do conjunto dando idéia da dimensão, respectivamente.

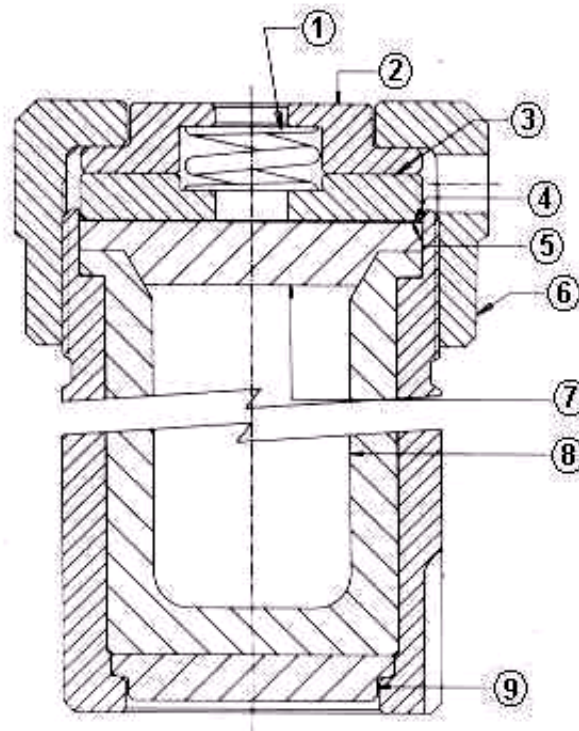


Figura 3.1. Autoclave utilizada na síntese hidrotérmica do SiMCM-41 e AlMCM-41. Onde 1 = mola; 2 = prato de pressão superior; 3 = prato de pressão inferior; 4 = disco de ruptura; 5 = disco de corrosão; 6 = tampa rosqueada; 7 = tampa de teflon; 8 = copo de teflon e 9 = disco de base.



Figura 3.2. Fotografia do conjunto de peças das autoclaves utilizadas nas sínteses hidrotérmicas.

3.1.1. Síntese do SiMCM-41

A peneira molecular SiMCM-41 foi sintetizada pelo método hidrotérmico partindo de procedimento experimental adaptado das sínteses de Araujo e Jaroniec (2000) e em diversos trabalhos da literatura (Beck et al., 1992; Sayari, 1996; Davis et al., 1993). Neste caso se utilizou como fonte de sílica TMAS, como direcionador se utilizou o brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTMABr), hidróxido de sódio como agente mineralizante e como solvente água destilada. As sínteses foram conduzidas à 100°C em um autoclave de teflon de 45 mL encamisado em aço inox por um período de quatro dias com correção diária de pH na faixa de 9-10 com uma solução 30% de ácido acético e adição de acetato de sódio na proporção de 1/3 molar de acetato de sódio/CTMABr no penúltimo dia de síntese (72 horas). O gel teve a seguinte composição molar: 1 CTMABr: 0,437 Na₂O: 4,58 SiO₂: 200H₂O.

O procedimento geral de síntese consistiu em se preparar duas soluções. A solução 1 foi preparada pela adição de NaOH a solução de TMAS. Essa solução foi colocada em Becker de teflon de 100 mL e agitada à 60°C por 2 horas. Enquanto a solução 1 era agitada, foi preparada uma solução 2 partindo da massa de CTMABr e água destilada. A solução 2 foi colocada sob agitação na temperatura ambiente por 30 minutos até ficar cristalina. Em seguida a solução 1 foi adicionada à solução 2 e a mistura foi agitada por mais 30 minutos na temperatura ambiente para em seguida serem colocadas no autoclave e acondicionadas na estufa previamente aquecida à 100°C. As quantidades de cada precursor foram medidas em uma balança analítica com precisão de quatro casas decimais modelo Mettler. A Figura 3.3 apresenta um fluxograma geral para a síntese do SiMCM-41. Para a preparação de 30 gramas de gel (1,787 g de SiMCM-41 em base seca) foram necessárias as seguintes quantidades de reagentes: CTMABr: 2,4186 g; TMAS: 17,9570; NaOH: 0,2297 g e água destilada: 8,6114 g (mais detalhes podem ser vistos no Anexo 2).

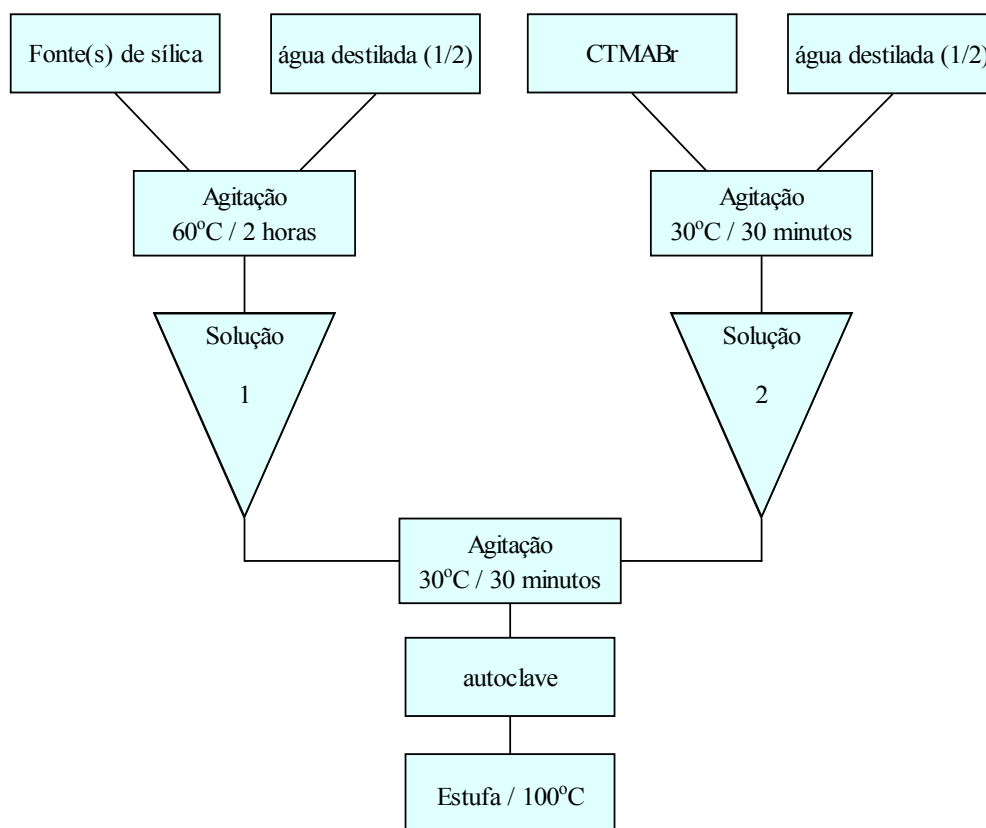


Figura 3.3. Fluxograma para a síntese do SiMCM-41.

3.1.2. Síntese do AlMCM-41 com Diferentes Razões Si/Al

A síntese do AlMCM-41 com diferentes razões Si/Al foi realizada variando as fontes de alumínio partindo do método hidrotérmico e utilizando um método de síntese baseado nas sínteses de Araujo e colaboradores (2002) e de diversos trabalhos que reportam a incorporação de alumínio na estrutura do SiMCM-41 (Stocker et al., 2001; Ocell e Biz, 1998; Cesteros e Haller, 2001; Daliassi, 2000). Neste caso se utilizou como fonte de sílica TMAS e NaOH como fonte de sódio. Como direcionador se utilizou o CTMABr, como fonte de alumínio se utilizou a pseudoboemita e como solvente água destilada. As sínteses foram conduzidas à 100°C em um autoclave de teflon de 45 mL encamisado em aço inox por um período de quatro dias com correção diária de pH na faixa de 9-10 e adição de acetato de sódio na proporção de 1/3 molar de acetato de sódio/CTMABr no penúltimo dia de síntese (72 horas). As composições químicas molares dos géis de síntese foram obtidas com base na seguinte fórmula geral: $4,58 \text{ SiO}_2 : (0,437+X) \text{ Na}_2\text{O} : 1 \text{ CTMABr} : X \text{ Al}_2\text{O}_3 : 200 \text{ H}_2\text{O}$. Onde X

representa o coeficiente estequiométrico da fonte de alumínio e variou de 0,1145, 0,05725, 0,03817 e 0,02863 de modo a se obter materiais com razões atômicas Si/Al de 20, 40, 60 e 80 (com rendimentos teóricos de 1,8550; 1,8212; 1,8099 e 1,8042). A Tabela 3.1 apresenta as respectivas quantidades de reagentes precursores necessários à síntese de 30 g de gel e materiais diferentes razões Si/Al. A síntese das peneiras moleculares AIMCM-41 em cada método de síntese descrito foi similar ao descrito para o SiMCM-41 no item 3.1.1. Neste caso foram preparadas duas soluções. A solução 1 foi preparada pela adição da fonte de sílica (TMAS), a fonte alumínio (pseudoboehmita) e agente mineralizante (NaOH). Essa solução foi colocada em Becker de teflon de 100 mL e agitada à 60°C por 2 horas. Enquanto a solução 1 era agitada, foi preparada a solução 2 partindo de CTMABr e água. A solução 2 foi colocada sob agitação na temperatura ambiente por 30 minutos. Em seguida a solução 1 foi adicionada à solução 2 e a mistura resultante foi agitada por mais 30 minutos na temperatura ambiente para em seguida ser colocada no autoclave e acondicionada na estufa previamente aquecida à 100°C. A Figura 3.4 apresenta um fluxograma geral para a síntese do AIMCM-41. A Tabela 3.1 apresenta as respectivas quantidades de reagentes precursores necessários à síntese de 30 g de gel.

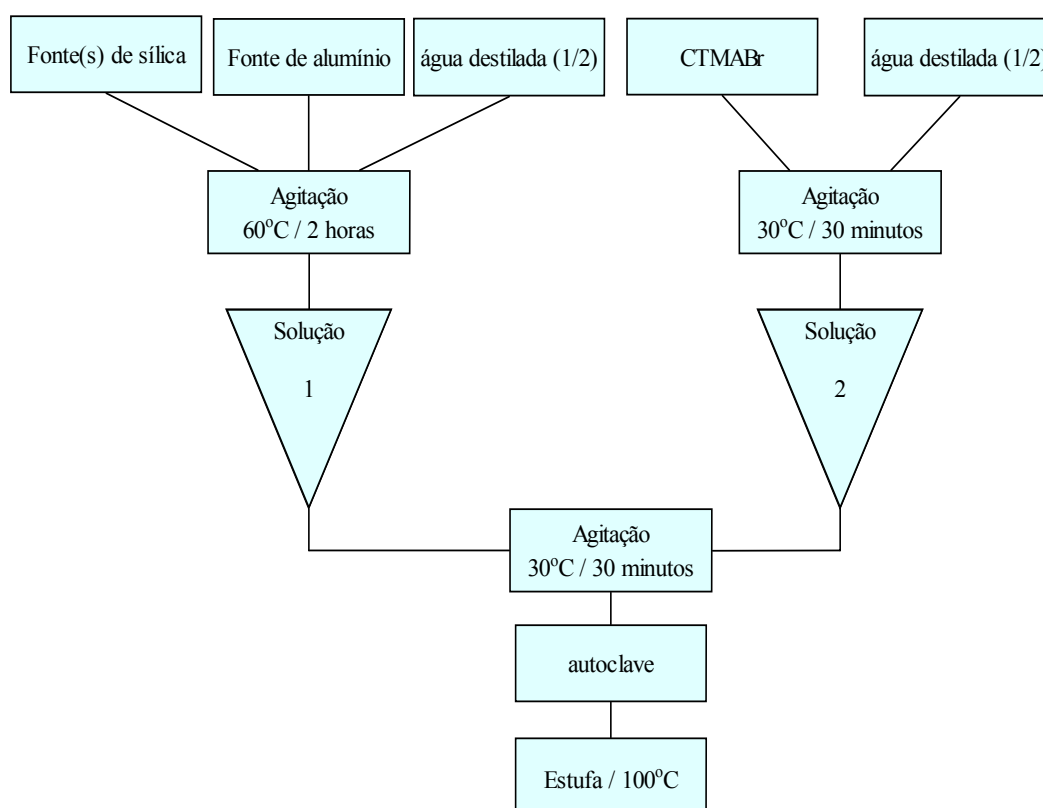


Figura 3.4. Fluxograma para a síntese do AIMCM-41.

Tabela 3.1. Quantidades em gramas de reagentes precursores para síntese de AIMCM-41 com diferentes razões Si/Al.

Razão Si/Al	NaOH	TMAS	CTMABr	Água	Pseudoboemita
20	0,3033	17,8674	2,4065	8,5685	0,1068
40	0,2666	17,9121	2,4125	8,5899	0,0533
60	0,2543	17,9270	2,4145	8,5971	0,0355
80	0,2481	17,9345	2,4155	8,6006	0,0266

As quantidades relativas dos materiais precursores em função da composição molar do gel de síntese foram calculadas por uma planilha do Excel (Anexo 2), partindo das seguintes memórias de cálculo. Cálculo da massa molar média do gel de síntese:

$$X_1 CTMABr : (0,437 + X_4) Na_2O : X_2 SiO_2 : X_3 H_2O : X_4 Al_2O_3 \quad (3.1)$$

No caso do SiMCM-41 X_4 é assume o valor zero e no caso de AIMCM-41 varia de acordo com o teor de alumínio desejado. A massa molar média do gel de síntese pode ser calculada como:

$$\bar{M}_G = \sum_{i=1}^n M_i X_i \quad (3.2)$$

Onde:

$$X_i = \frac{n_i}{n_t} \quad (3.3)$$

$$n_t = \sum_{i=1}^n n_i \quad (3.4)$$

As quantidades relativas de cada constituinte presente no gel de síntese baseados na fórmula geral de óxidos podem ser obtidas por:

$$mCTMABr_G = \frac{M_G}{M_G} \cdot X_{CTMABr} \cdot M_{CTMABr} \quad (3.5)$$

$$mNa_2O = \frac{M_G}{M_G} \cdot X_{Na_2O} \cdot M_{Na_2O} \quad (3.6)$$

$$mSiO_2 = \frac{M_G}{M_G} \cdot X_{SiO_2} \cdot M_{SiO_2} \quad (3.7)$$

$$mH_2O = \frac{M_G}{M_G} \cdot X_{H_2O} \cdot M_{H_2O} \quad (3.8)$$

$$mAl_2O_3 = \frac{M_G}{M_G} \cdot X_{Al_2O_3} \cdot M_{Al_2O_3} \quad (3.9)$$

A partir das massas dos óxidos é possível então calcular as massas dos precursores necessárias a obedecer ao balanço estequiométrico da fórmula do gel de síntese e levando em consideração as purezas relativas de cada reagente e as respectivas semi-reações:

$$mCTMABr = \frac{mCTMABr_G}{P} \quad (3.10)$$



$$mNaOH = mNa_2O \frac{M_{NaOH}}{M_{Na_2O}} \frac{2mol_{NaOH}}{1mol_{Na_2O}} \frac{1}{P} \quad (3.12)$$

$$m_{TMAS} = m_{SiO_2} \frac{M_{TMAS}}{M_{SiO_2}} \frac{1 \text{ mol}_{TMAS}}{1 \text{ mol}_{SiO_2}} \frac{1}{P} \quad (3.13)$$

Como:



Temos que:

$$m_{AlOOH} = m_{Al_2O_3} \frac{M_{AlOOH}}{M_{Al_2O_3}} \frac{2 \text{ mol}_{AlOOH}}{1 \text{ mol}_{Al_2O_3}} \frac{1}{P} \quad (3.15)$$

A massa de água é calculada subtraindo água pré-existente nos outros materiais de partida:

$$m_{H_2O} = m_{H_2O_{inicial}} - (1 - P)m_{TMAS} - \left(m_{AlOOH} \frac{m_{H_2O}}{m_{AlOOH}} \right) \quad (3.16)$$

A massa de Na necessária para estabilizar cada suposto alumínio na rede é realizado assumindo que cada átomo de sódio estabiliza em átomo de alumínio.

$$m_{Na} = m_{Al_2O_3} \frac{1 \text{ mol}_{Al_2O_3}}{102 \text{ g}_{Al_2O_3}} \frac{2 \text{ mols}_{Al}}{1 \text{ mol}_{Al_2O_3}} \frac{1 \text{ mol}_{Na}}{1 \text{ mol}_{Al}} \frac{23 \text{ g}_{Na}}{1 \text{ mol}_{Na}} = m_{Al_2O_3} \frac{2M_{Na}}{M_{Al_2O_3}} \quad (3.17)$$

O rendimento teórico (R_T) absoluto do material em base seca e o rendimento real (R_R) percentual em base seca podem ser obtidos por:

$$R_T = m_{SiO_2} + m_{Al_2O_3} + m_{Na} \quad (3.18)$$

$$R_R = 100 \cdot \frac{m_c (1 - X_{hum})}{R_T} \quad (3.19)$$

No caso do SiMCM-41, o cálculo do R_T leva em consideração apenas a m_{SiO_2} .

3.1.3. Lavagem, Secagem e Calcinação

Após as sínteses hidrotérmicas, os materiais obtidos foram filtrados e lavados com 100 mL de água destilada para remoção de possíveis íons de bromo e sódio residuais. Após esse procedimento cada material foi colocado para secar em uma estufa à 100°C durante 5 horas.

Para a remoção do CTMA+ dos poros das peneiras moleculares mesoporosas foi utilizada a técnica de calcinação. Neste procedimento cada amostra foi submetida a aquecimento da temperatura ambiente até 450°C sob atmosfera dinâmica de nitrogênio com fluxo de 100 mL min⁻¹ com uma taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹. Ao chegar a 450°C cada material permaneceu por uma hora sob nitrogênio no mesmo fluxo. Após esse tempo o gás foi trocado para ar sintético, ficando a amostra por mais uma hora a 450°C com fluxo de 100 mL min⁻¹. A Figura 3.5 mostra o sistema de calcinação horizontal empregado e a Figura 3.6 um gráfico do perfil de aquecimento da amostras.

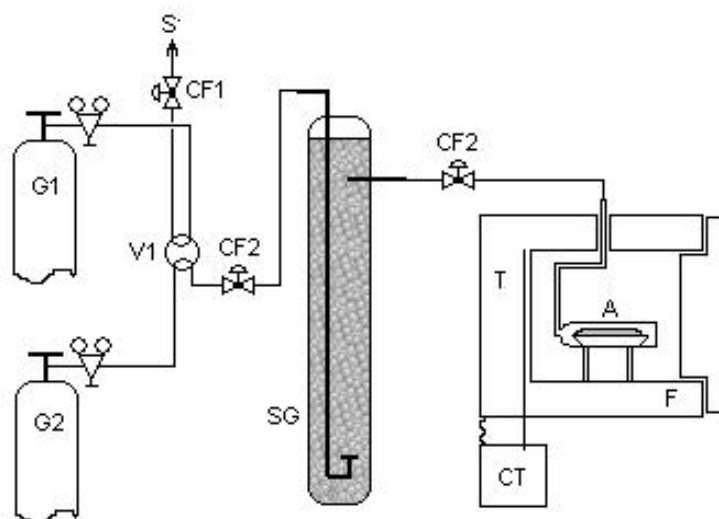


Figura 3.5. Sistema de calcinação para remoção de CTMA+ das peneiras moleculares SiMCM-41 e AlMCM-41. Onde: G1 = ar sintético; G2 = nitrogênio; V = válvula de 4 vias; CF1, CF2 = válvulas controladoras de fluxo; CT = controlador de temperatura; SG = “trap” com sílica gel; T = termopar; F = forno e A = amostra .

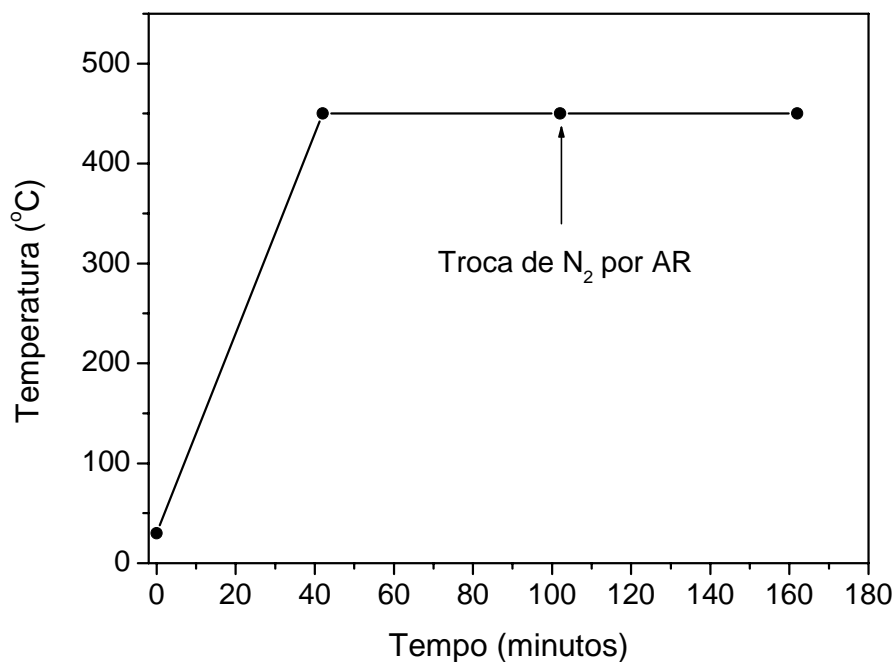


Figura 3.6. Perfil de aquecimento das amostras calcinadas.

3.2. Deposição de Cobalto e Molibdênio Sobre os Suportes

A deposição dos metais sobre os suportes mesoporosos SiMCM-41 e AlMCM-41 com diferentes razões Si/Al foi realizada por co-impregnação com excesso de solvente utilizando-se o nitrato de cobalto hexahidratado: $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99%, Merck) como fonte de cobalto e heptamolibdato de amônio: $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Ecibra, 82,5 % em MoO_3) como fonte de molibdênio. Antes das impregnações todos os suportes mesoporosos foram submetido a uma corrida de TG em atmosfera de nitrogênio a $20^\circ\text{C min}^{-1}$ de 30 a 900°C . O objetivo desta análise foi determinar a partir das perdas de massa na faixa de 30 a 100°C os teores de umidade relativa de cada suporte e utilizar esse dado para corrigir a massas em base seca dos suportes (M_s) de modo a minimizar os erros de pesagem durante a etapa da deposição dos sais precursores de cobalto e molibdênio. O procedimento de impregnação dos metais consistiu das seguintes etapas:

- a) Pesar a massa do suporte levando em consideração a umidade relativa (M_H).
- b) Pesar as quantidades necessárias de nitrato de cobalto e heptamolibdato de amônio em um cadinho de porcelana e solubilizar em 2 mL de etanol absoluto (Merck, 99,5 %) com ajuda de bastão de vidro.
- c) Adicionar a massa de suporte obtida no item (a) lentamente ao cadinho contendo a solução sais precursores dos metais obtida no item (b) e com leve agitação giratória homogeneizar a suspensão obtida;
- d) Evaporar rapidamente o excesso de solvente da suspensão do item (c) a 70 °C, em uma chapa aquecedora homogeneizando a mistura periodicamente;
- e) Após a evaporação do excesso de etanol, o sólido obtido foi transferido para a estufa e secado a 100°C por 6 horas.

As deposições das fases metálicas foram realizadas de modo a se obter dois níveis de concentração das espécies ativas. Um carregamento típico a catalisadores de HDS utilizado em alumina de 15 % em peso de fase ativa (5,02 % de Co e 9,98 % de Mo) e um carregamento alto de 30 % (10,34 % de Co e 19,96 % de Mo). Em ambos os casos foram utilizados uma razão atômica Co/(Co+Mo) de 0,45, conforme recomenda o item 2.1.3 do Capítulo 2. A Tabela 3.2 apresenta as quantidades de sais precursores dos metais e de suportes utilizados.

Tabela 3.2. Massas de nitrato de cobalto (NC), heptamolibdato de amônio (HMA), suportes em base seca (M_S) e com umidade (M_H) utilizadas na preparação dos catalisadores metálicos suportados.

Amostra	NC (g)	HMA (g)	M_S (g)	M_H (g)
CoMo/SiMCM-41 (15)	0,1388	0,1013	0,476	0,5021
CoMo/SiMCM-41 (30)	0,2775	0,2026	0,392	0,4135
CoMo/AlMCM-41 (15) (Si/Al=20)	0,1388	0,1013	0,476	0,4935
CoMo/AlMCM-41 (30) (Si/Al=20)	0,2775	0,2026	0,392	0,4064
CoMo/AlMCM-41 (15) (Si/Al=40)	0,1388	0,1013	0,476	0,4964
CoMo/AlMCM-41 (30) (Si/Al=40)	0,2775	0,2026	0,392	0,4088
CoMo/AlMCM-41 (15) (Si/Al=60)	0,1388	0,1013	0,476	0,5011
CoMo/AlMCM-41 (30) (Si/Al=60)	0,2775	0,2026	0,392	0,4126
CoMo/AlMCM-41 (15) (Si/Al=80)	0,1388	0,1013	0,476	0,5005
CoMo/AlMCM-41 (30) (Si/Al=80)	0,2775	0,2026	0,392	0,4121

Após a impregnação dos catalisadores com os sais precursores metálicos, estes foram submetidos a um processo de calcinação, cujo objetivo foi decompor os sais precursores de cobalto e molibdênio nos respectivos óxidos sobre a superfície dos suportes. O processo de calcinação foi realizado no sistema da Figura 3.5 e consistiu no aquecimento da amostra a $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ da temperatura ambiente até $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ em atmosfera de ar sintético com vazão de 100 mL min^{-1} . Após a temperatura atingir $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, mantém-se o sistema nestas condições por 1 horas. Esta metodologia se baseou em análises termogravimétricas prévias que revelaram que a decomposição de nitrato de cobalto e heptamolibdato de amônio sobre MCM-41 em atmosfera de ar ocorrem em temperaturas abaixo de 450°C , como descrito no item 3.3.1.

3.3. Caracterização dos Catalisadores

3.3.1. Análise Térmica Via TG/DTG

Neste trabalho a análise térmica através de TG foi utilizada visando realizar os seguintes estudos nos materiais mesoporosos MCM-41:

- a) Determinação das melhores condições de calcinação para eliminação do CTMA⁺ dos poros dos materiais mesoporosos SiMCM-41 e AlMCM-41.
- b) Determinação das melhores condições de calcinação para decomposição dos sais precursores das fases metálicas de cobalto e molibdênio

As curvas termogravimétricas dos materiais mesoporosos como sintetizados (SiMCM-41 e AlMCM-41) foram obtidas em uma termobalança com forno horizontal modelo TA/SDTA 951 da Mettler. As curvas padrão das amostras não calcinadas foram obtidas aquecendo a amostra da temperatura ambiente até 900° em atmosfera dinâmica de nitrogênio a uma taxa de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Para cada ensaio foram utilizados cadinhos de alumina e massa em torno de 10 mg. Foram obtidas também curvas adicionais em taxas de aquecimento de 10 e $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ com o objetivo de se realizar um série de estudos cinéticos referentes as melhores condições de remoção das espécies CTMA⁺ dos poros dos matérias e estabelecer assim as melhores condições de calcinação. Através da TG também foi possível estudar as melhores condições de calcinação das matérias mesoporosos impregnados com sais de cobalto e molibdênio. Em todos os casos cerca de 10 mg de cada amostra foi aquecida

partindo da temperatura ambiente até 900° a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. A fim de avaliar as melhores condições de calcinação para decompor os sais precursores de nitrato de cobalto e heptamoliddato de amônio sobre os materiais mesoporosos MCM-41 foram realizadas análises termogravimétricas dos materiais impregnados na forma não calcinada. As curvas foram obtidas em atmosfera dinâmica de ar sintético de 25 mL min⁻¹ partindo da temperatura ambiente até 900°C com uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

3.3.2. Espectroscopia na Região do Infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho das amostras da SiMCM-41 e AlMCM-41 calcinadas e não calcinadas foram obtidos na região do infravermelho médio na faixa de 500 – 4000 cm⁻¹ com resolução de 4 cm⁻¹. Antes das análises as amostras foram previamente secadas na estufa a 100°C por 2 horas e em seguida diluídas em KBr numa concentração de aproximadamente 2 % em peso. O material obtido foi prensado (Prensa Carver) hidraulicamente com cinco toneladas e as pastilhas obtidas encaminhadas a um equipamento Bomem MB102, onde se obteve os espectros.

3.3.3. Difração de Raios-X

Os difratogramas de raios-X das amostras de SiMCM-41 e AlMCM-41 foram obtidos numa varredura angular de 1 a 10° em um equipamento da Shimadzu modelo XRD 6000. Os ensaios foram conduzidos utilizando radiações de CuK α e filtro de níquel com uma voltagem e corrente do tubo de 30 kV e 30 mA, respectivamente. A fenda apresentou uma abertura de 0,15 grau e o feixe de raios-X foi defasado em relação à amostra com uma velocidade de 0,5° min⁻¹ e passo de 0,02°. Para as amostras contendo óxidos de cobalto e molibdênio depositados os DRX foram realizados numa faixa angular de 10 a 60°. A correção do alargamento natural dos picos de difração causado pelo equipamento foi obtida a partir dos difratogramas de raios-X de uma amostra de NaCl formada por grandes cristais (>100 nm), obtido nas mesmas condições de análise dos catalisadores, utilizando-se a largura a meia altura do pico de difração próximo a 32°.

3.3.4. Adsorção de Nitrogênio

O levantamento das isotermas de adsorção das amostras de SiMCM-41 e AlMCM-41 calcinadas foi realizado num equipamento NOVA 2000. Para isso cerca de 100 mg de cada amostra foi previamente seca a 350 °C durante 6 horas sob vácuo para em seguida serem submetidas à adsorção de nitrogênio a 77 K. As isotermas de adsorção e dessorção foram obtidas numa faixa de p/p_0 de 0,01 até 0,95. Os dados relativos a volume de gás adsorvido em função da pressão parcial foram correlacionados por modelos matemáticos para determinação da área superficial (Brunauer et al., 1938), volume e distribuição de poros (Barret et al., 1953).

3.3.5. Distribuição de Diâmetros de Partículas

As curvas de distribuição de diâmetro das partículas dos materiais mesoporosos SiMCM-41 e AlMCM-41 foram determinadas em um analisador de diâmetro de partículas a laser da Cilas, modelo 1064L. Em uma análise típica cerca de 50 mg de amostra foi dispersa em água destilada através de um banho de ultra-som e analisada no equipamento. Os resultados destas análises consistem em histogramas de distribuição dos diâmetros das partículas, que podem ser utilizados para se determinar o diâmetro médio.

3.3.6. Análises de Microscopia Eletrônica

As microscopias eletrônicas de varredura dos suportes mesoporosos SiMCM-41 e AlMCM-41 com diferentes razões Si/Al foram obtidas em um equipamento Philipps modelo XL30-ESEM. Antes das análises as amostras foram aderidas à porta amostra por meio de uma fina fita de carbono, e submetidas a um pré-tratamento que consistiu na deposição de uma fina nanocamada de ouro, com o objetivo de tornar a amostra boa condutora de elétrons e assim poder dar uma boa qualidade e resolução de imagem. As análises foram realizadas com ampliações de faixa de 10000 e 25000 vezes. As análises através de microscopia eletrônica de transmissão e difração de elétrons de área selecionada foram realizadas em um equipamento modelo JEOL 2010 operando em 200kV. A amostra foi preparada partindo de uma suspensão do pó do material em álcool isopropílico e submetida a ultrassom. Uma gota desta suspensão foi depositada sobre uma grade de cobre com filme de carbono.

3.3.7. Composição Química Via Fluorescência de Raios-X

A determinação da composição química semiquantitativa dos suportes mesoporosos foi realizado por microanálise de fluorescência de raios-X (FRX) em um equipamento Philipps modelo XL30-ESEM. O procedimento de preparação das amostras foi similar ao apresentado no item 3.3.6, visto que o FRX era acoplado ao MEV. A determinação dos teores de cobalto e molibdênio sobre os suportes mesoporosos SiMCM-41 e AlMCM-41 foi realizado através de análise química via FRX por energia dispersiva em um equipamento da Shimadzu modelo EDX-800, com identificação na faixa de sódio ($Z = 23$) a urânio ($Z = 92$). Os espectros de fluorescência de raios-X foram obtidos utilizando-se cerca de 50 mg de catalisador na forma de um pó fino. O fundo da porta-amostra utilizado para as medidas foi constituído por um filme plástico de polietileno que apresenta baixa absorção de raios-X na faixa de energia de interesse. Foram utilizadas como padrões externos óxidos de cobalto (Co_3O_4) e de molibdênio (MoO_3) diluídos mecanicamente em sílica amorfa de modo a se obter proporções de metais de 3, 5 e 10% (cobalto) e 10, 20 e 30 % (molibdênio).

3.3.8. Redução à Temperatura Programada

As análises de redução por temperatura programada (RTP) dos óxidos metálicos de cobalto e molibdênio suportados sobre as peneiras moleculares mesoporosas SiMCM-41 e AlMCM-41 com diferentes razões Si/Al foram realizadas numa unidade SAMP-3. Para cada ensaio foi utilizada uma massa de 25,0 mg de amostra. Primeiramente a amostra foi colocada em um reator de quartzo tipo “U” e aquecida da temperatura ambiente até 100 °C numa taxa de aquecimento 10 °C min⁻¹ sob atmosfera dinâmica de argônio com fluxo de 30 mL min⁻¹. Ao chegar nessa temperatura a análise permaneceu por 1 hora visando a total remoção de umidade. Em seguida a amostra foi aquecida partindo de 100°C até a temperatura de 950 °C à 10°C min⁻¹ sob atmosfera dinâmica de uma mistura de H₂/Ar (1,5 % de hidrogênio em argônio) de 30 mL min⁻¹, permanecendo em seguida nesta temperatura por mais 1 hora. Durante o processo de redução os gases efluentes do reator passaram por um “trap” contendo uma mistura de 2-propanol em nitrogênio líquido à aproximadamente -80°C visando condensar todo vapor de água proveniente da redução dos óxidos de modo a não alcançarem os filamentos do detector de condutividade térmica, diminuindo assim a sensibilidade analítica.

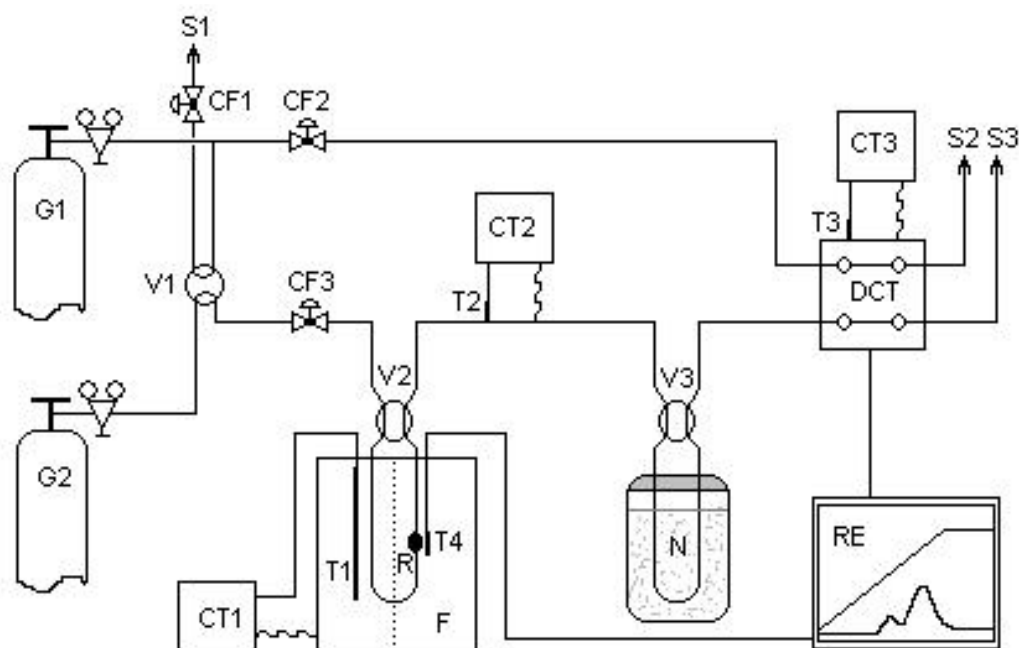


Figura 3.7. Unidade de redução por temperatura programada (RTP). Onde: G1 = argônio; G2 = mistura 1.50 % H₂/argônio; V1, V2, V3 = válvulas de 4 vias; CF1, CF2, CF3 = válvulas controladoras de fluxo; CT1, CT2, CT3 = controladores de temperatura; T1, T2, T3, T4 = termopares; S1, S2, S3 = saída de gases; RE = registrador; N = “trap” com mistura 2-propanol/N₂ líquido; DCT = detector de condutividade térmica; F= forno e R = reator com catalisador.

3.3.9. Testes Catalíticos de Hidrodessulfurização de Tiofeno

Os ensaios catalíticos de HDS foram realizados em uma unidade de avaliação catalítica modelo TCAT-10 a pressão atmosférica. Como molécula sonda foi escolhido o tiofeno, que se caracteriza juntamente com seus derivados como os contaminantes de enxofre mais presentes em destilados médios de petróleo. Para a realização dos testes cerca de 50 mg de amostra era introduzida no reator em “U” de vidro pyrex aquecida da temperatura ambiente até 450°C numa taxa de aquecimento de 5°C min⁻¹ em atmosfera dinâmica de H₂ com fluxo de 30 mL min⁻¹. Após atingir 450°C a amostra permaneceu por mais 1 hora nessas condições e então foi resfriada até a temperatura reacional de 350°C em atmosfera dinâmica de H₂ com fluxo de 30 mL min⁻¹. Em seguida uma mistura de 12070 ppm de tiofeno em *n*-heptano (4800 ppm de enxofre) foi arrastada de um saturador mantido a temperatura ambiente através de uma linha aquecida a 120 °C até o leito catalítico com fluxo de 30 mL min⁻¹ de H₂ e razão molar H₂/(tiofeno + *n*-heptano) de 8.2. A composição da mistura padrão de tiofeno em *n*-heptano foi confirmada através de análise em um equipamento EDX-700 do Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes de UFRN que conta com um método específico para análise de enxofre em gasolina. Durante a reação o leito catalítico foi mantido a temperatura constante de 350 °C através de um controlador de temperatura COEL HW1500. Os produtos efluentes do reator foram sucessivamente injetados “on-line” por uma válvula de dez vias em um cromatógrafo a gás Varian CP3800 com detector de condutividade térmica em intervalos de 15 minutos até alcançar o estado pseudo-estacionário. Os produtos foram separados e analisados numa coluna de sílica fundida de 60m. A identificação dos produtos foi realizada através da comparação dos tempos de retenção dos analíticos de cada cromatograma com os tempos de retenção de padrões de tiofeno, *n*-heptano e gás natural e levando em consideração as ordens de eluição das substâncias através da fase estacionária utilizada na coluna (separação baseada em pontos de ebulição) conforme previsto pelo fabricante. A quantificação dos cromatogramas foi realizada pelo método de padrões externos analisados na faixa de linearidade do detector (10⁶ unidades de área) conforme recomendado para detectores de condutividade térmica (Lanças, 1993). Os testes foram conduzidos com todos os catalisadores na forma de pós (ca. 15 µm) de modo a minimizar os efeitos provenientes do transporte interno de massa. Foram também levados em consideração, os seguintes aspectos: reação isotérmica em leito fixo, fase vapor em estado de gás ideal, escoamento em fluxo pistonado, porosidade uniforme e queda de pressão no leito desprezível sem a presença de

efeitos de dispersão axial. A Figura 3.8 mostra um esquema representativo da unidade de avaliação catalítica. Como catalisadores de referência foram utilizadas duas amostras com 15 e 30% de cobalto e molibdênio (razão atômica $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo}) = 0,45$) suportado em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. A $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi fornecida pela Porocel Adsorbents and Catalysts (Durocel 242, Al_2O_3 : 88-95%; $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$: 1-5%; $\text{CaO} + \text{MgO}$: 4 – 8%; SiO_2 : 0,02 -0,2 %; $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$: 0,01 – 0,3 % e H_2O : 2 – 10%). Este material foi pulverizado e peneirado a 80 mesh e em seguida foi depositada a fase metálica de cobalto e molibdênio seguindo o procedimento geral conforme o item 3.2.

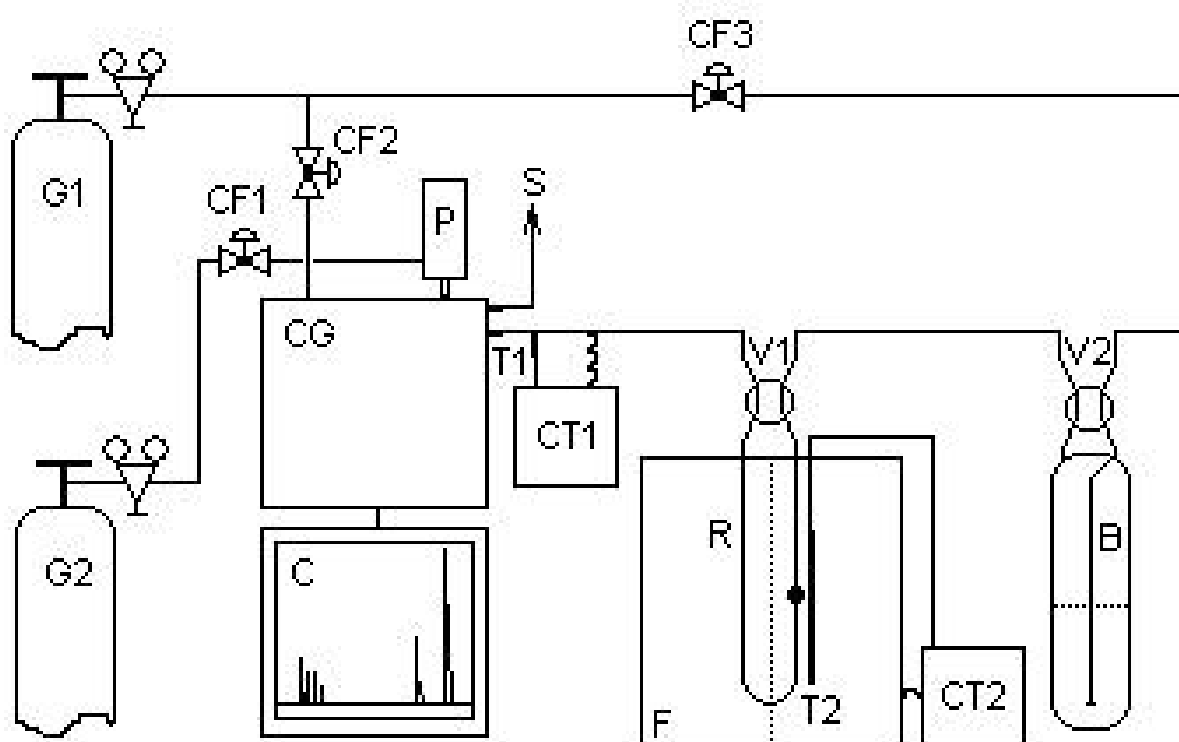


Figura 3.8. Unidade de avaliação catalítica. Onde: G1 = hidrogênio; G2 = nitrogênio; V1, V2, = válvulas de 4 vias; CF1, CF2, CF3 = válvulas controladoras de fluxo; B = saturador; P = válvula pneumática de 10 vias; CT1, CT2 = controladores de temperatura; T1, T2 = termopares; S = saída de gases; C = cromatograma; CG = cromatógrafo a gás; F= forno e R = reator com catalisador.

4. Resultados e Discussões

4.1. Caracterização dos Catalisadores

4.1.1. Análise Termogravimétrica

Após as sínteses hidrotérmicas, os materiais mesoporosos SiMCM-41 e AlMCM-41 precisam passar por uma etapa de calcinação para a completa remoção dos íons CTMA⁺ dos poros. A determinação das melhores condições de calcinação visando a remoção desses íons é uma etapa fundamental na obtenção dos suportes finais de alta qualidade. Para garantir essa qualidade, os suportes finais calcinados devem ser totalmente isentos de matéria orgânica e também devem preservar a estrutura hexagonal bem ordenada. Através de análise térmica via TG é possível realizar uma série de estudos cinéticos de modo a garantir as melhores condições de calcinação. Um esquema representativo da remoção típica de CTMA⁺ dos poros da MCM-41 pode ser visualizado na Figura 4.1. As Figuras 4.2 a 4.11 mostram alternadamente curvas TG e DTG para as amostras de SiMCM-41 B e AlMCM-41 com diferentes razões Si/Al na forma não calcinada em três taxas de aquecimento distintas (5, 10 e 20 °C min⁻¹). Como se pode observar nas curvas foram obtidos tipicamente três eventos de perda de massa (Tabela 4.1). Segundo Araujo e Jaroniec (2000) esses eventos são atribuídos a: i) Na faixa de 30-100 °C referente a dessorção de água fisiossorvida nos poros do material; ii) Na faixa de 100-350 °C atribuído a remoção dos íons direcionadores (CTMA⁺) e iii) Na faixa de 350-550 °C devido a remoção residual do CTMA⁺ e liberação de água, proveniente do processo de condensação secundária dos grupos silanóis.

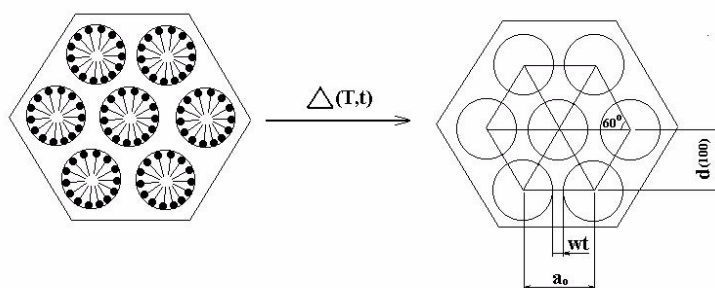


Figura 4.1. Esquema representativo da remoção de CTMA⁺ dos poros de MCM-41

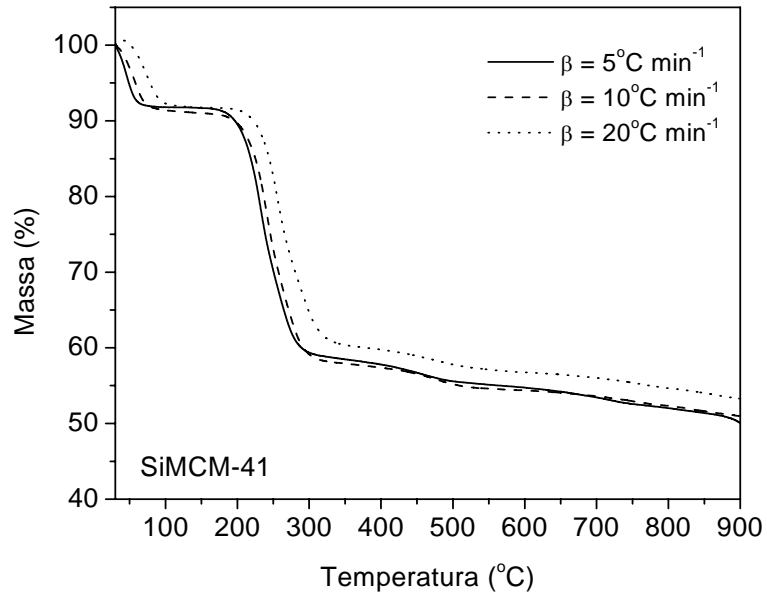


Figura 4.2. Curvas TG da amostra SiMCM-41 não calcinada obtidas em diferentes taxas de aquecimento.

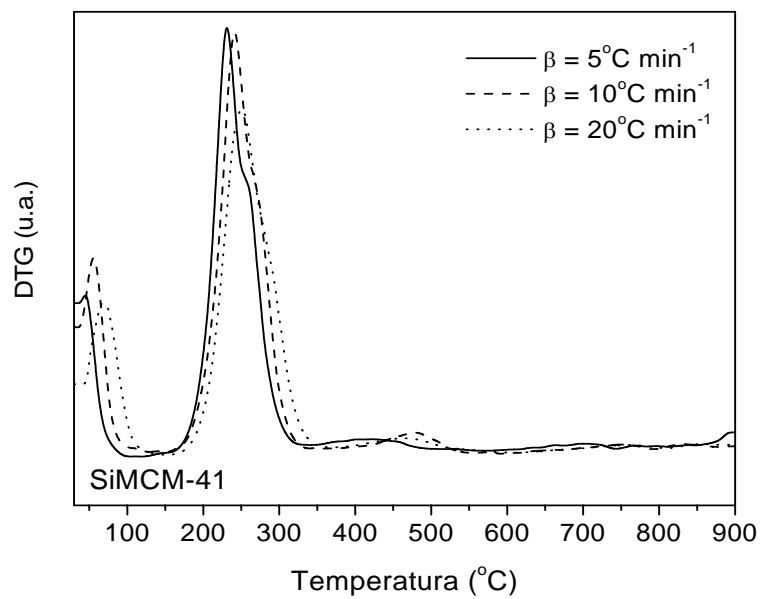


Figura 4.3. Curvas DTG da amostra SiMCM-41 não calcinada obtidas em diferentes taxas de aquecimento.

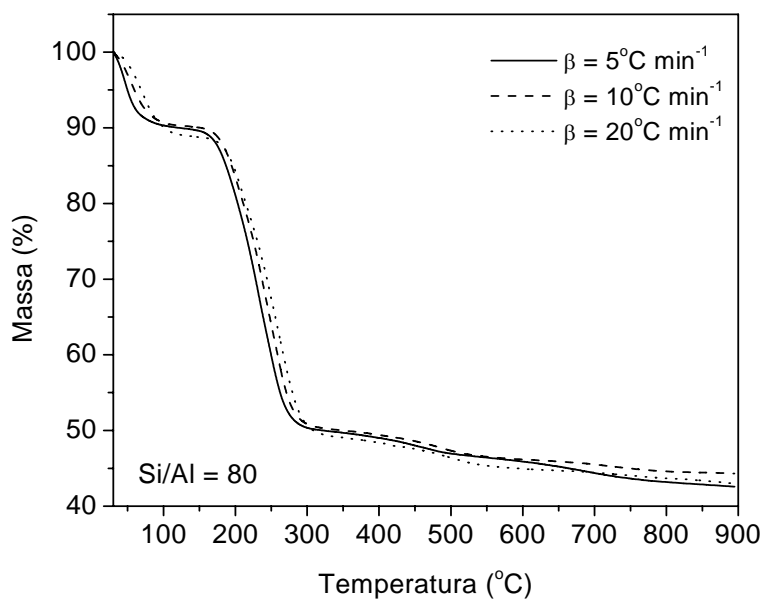


Figura 4.4. Curvas TG da amostra AIMCM-41 com Si/Al = 80 não calcinada obtidas em diferentes taxas de aquecimento.

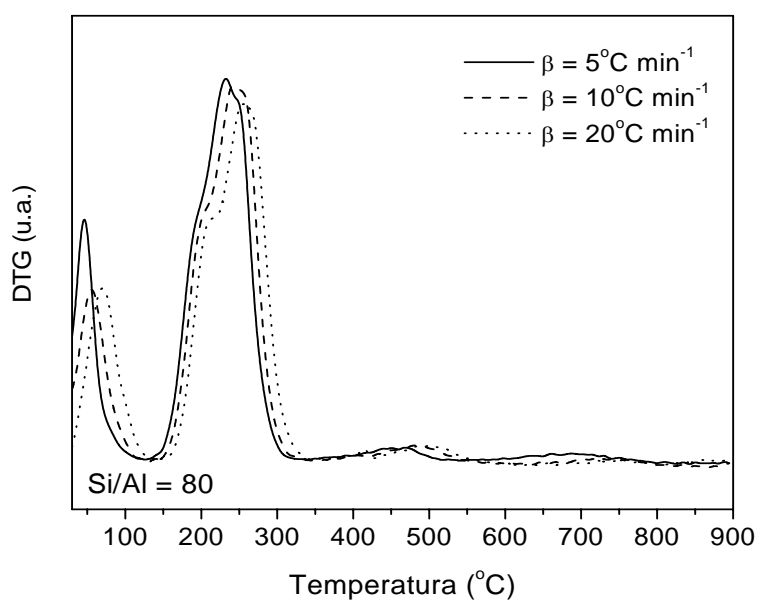


Figura 4.5. Curvas DTG da amostra AIMCM-41 com Si/Al = 80 não calcinada obtidas em diferentes taxas de aquecimento.

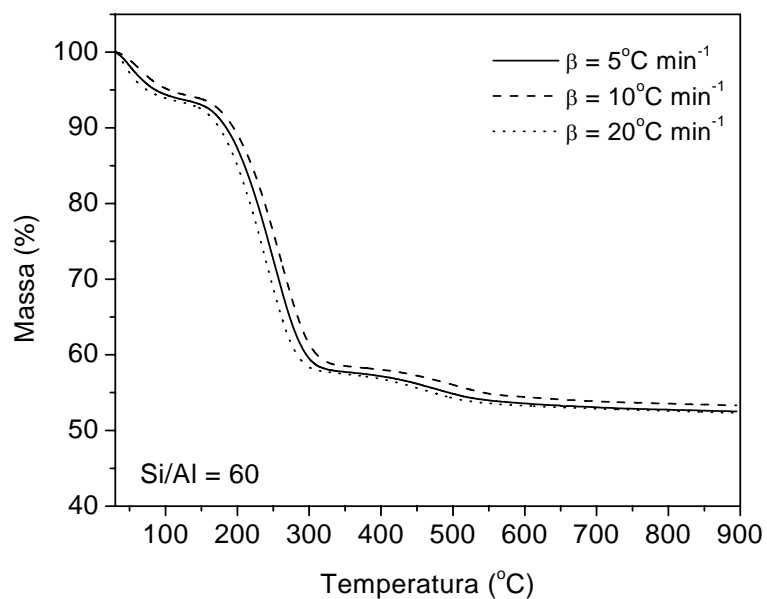


Figura 4.6. Curvas TG da amostra AIMCM-41 com Si/Al = 60 não calcinada obtidas em diferentes taxas de aquecimento.

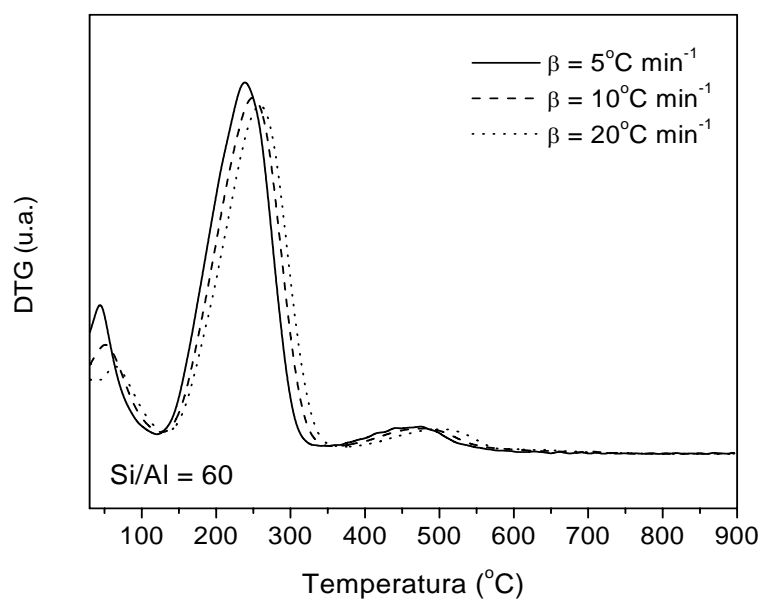


Figura 4.7. Curvas DTG da amostra AIMCM-41 com Si/Al = 60 não calcinada obtidas em diferentes taxas de aquecimento.

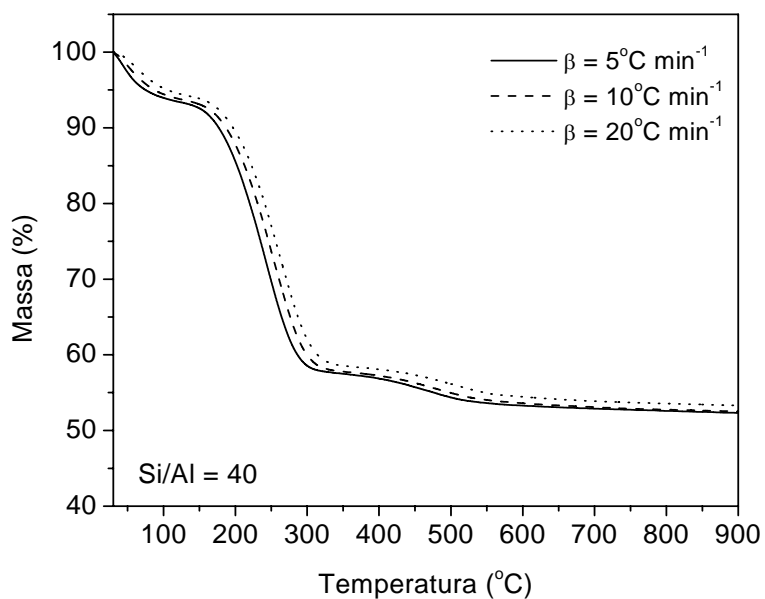


Figura 4.8. Curvas TG da amostra AIMCM-41 com Si/Al = 40 não calcinada obtidas em diferentes taxas de aquecimento.

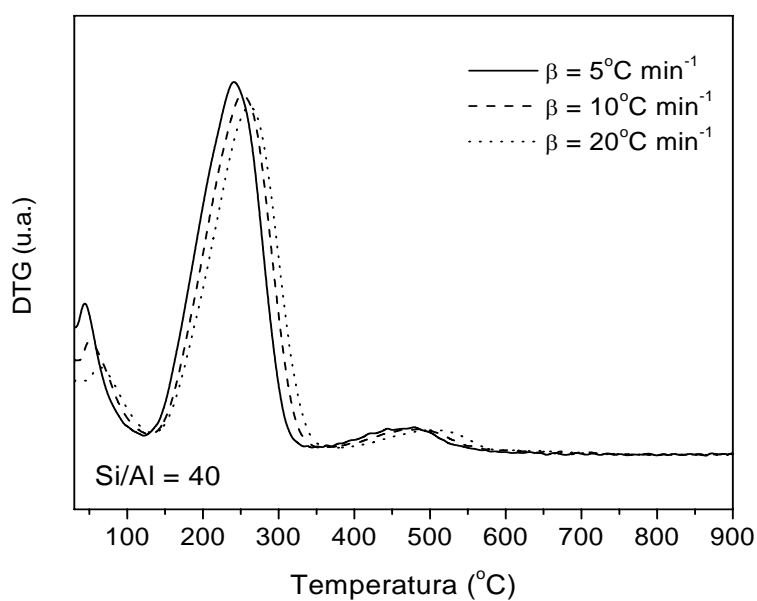


Figura 4.9. Curvas DTG da amostra AIMCM-41 com Si/Al = 40 não calcinada obtidas em diferentes taxas de aquecimento.

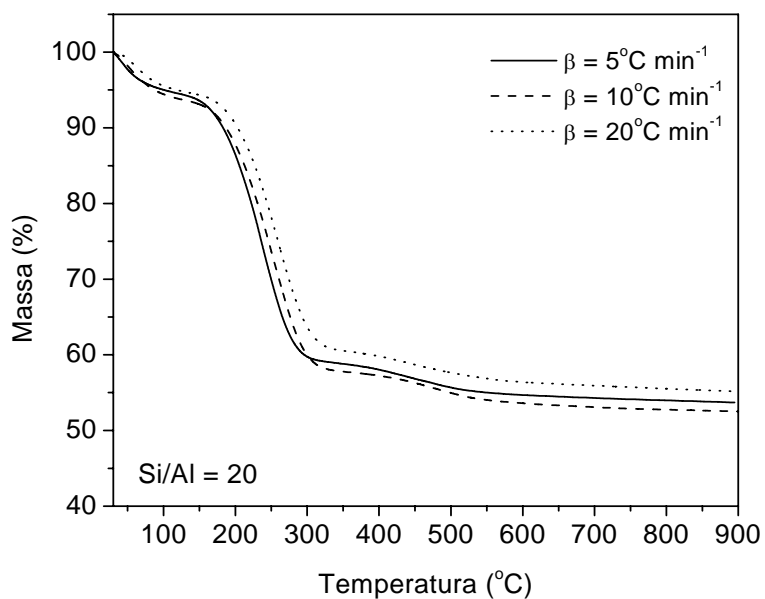


Figura 4.10. Curvas TG da amostra AIMCM-41 com Si/Al = 20 não calcinada obtidas em diferentes taxas de aquecimento.

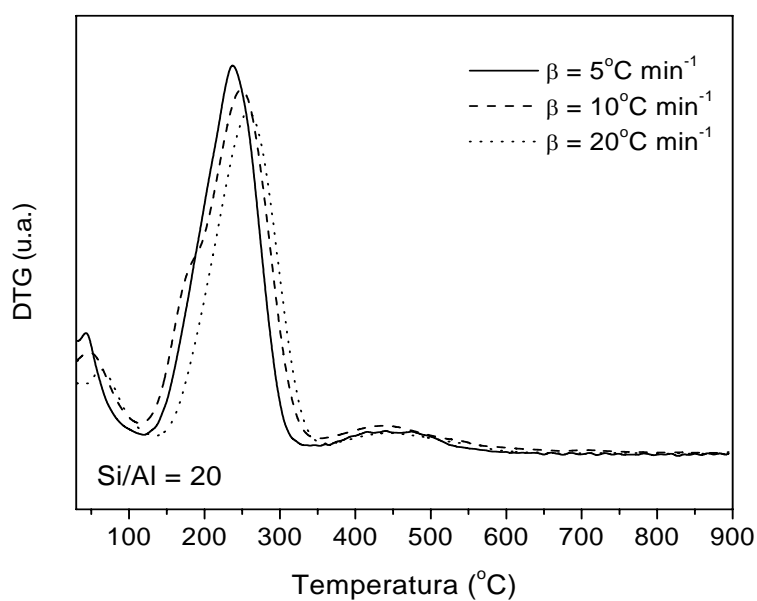


Figura 4.11. Curvas DTG da amostra AIMCM-41 com Si/Al = 20 não calcinada obtidas em diferentes taxas de aquecimento.

Tabela 4.1. Perdas percentuais de massa e respectivas faixas de temperatura para as amostras SiMCM-41 e AlMCM-41.

Material	Faixa de temperatura (°C)			
	30 - 100	100 - 350	350 - 550	30 - 550
SiMCM-41	8,81	33,31	3,25	47,37
AlMCM-41 (Si/Al = 80)	9,90	40,53	3,11	53,54
AlMCM-41 (Si/Al = 60)	6,15	36,27	3,87	46,29
AlMCM-41 (Si/Al = 40)	6,56	35,96	3,89	46,41
AlMCM-41 (Si/Al = 20)	5,54	35,75	3,88	45,17

A partir das curvas termogravimétricas das amostras de SiMCM-41 e AlMCM-41 não calcinadas obtidas em três diferentes taxas de aquecimento foi possível a aplicação do modelo cinético proposto por Vyazovkin (1988). As equações do modelo apresentadas no item 2.3.1 estão inseridas na forma de algoritmos no software Star desenvolvido pela Mettler. Neste caso a solução destes algoritmos consiste em se determinar para cada conversão valores da inclinação da reta obtida de $\ln(\beta/T_\alpha^2)$ versus $1/T_\alpha$ usando três taxas distintas de aquecimento. Cada inclinação corresponde ao valor de $-E_a/R$ para aquela conversão. Assim se obtém os valores da energia de ativação aparente em função do grau de avanço na degradação de CTMA+. A Figura 4.12 apresenta um gráfico comparativo dos valores de energia para as amostras de SiMCM-41 e AlMCM-41.

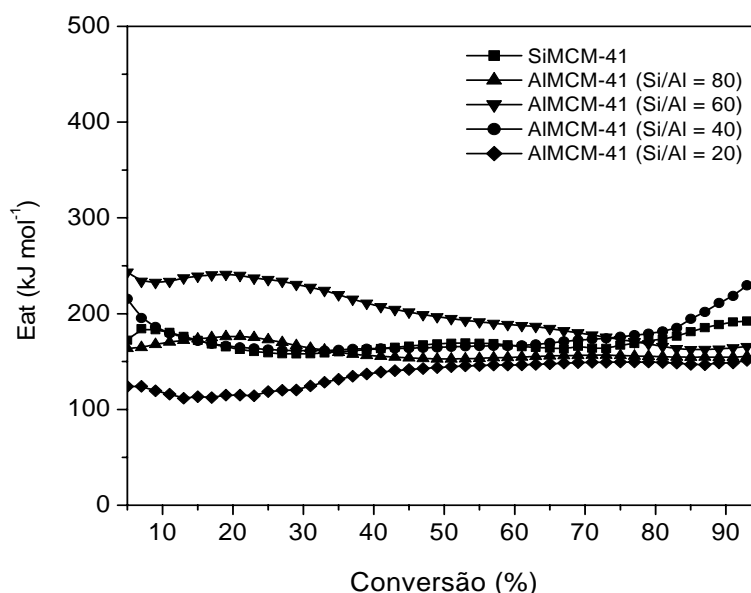


Figura 4.12. Energias de ativação aparentes para remoção de CTMA+ de peneiras moleculares mesoporosas do SiMCM-41 e AlMCM-41 com diferentes razões Si/Al.

Através da Figura 4.13 pode-se observar a variação da energia de ativação em função da fração mássica de Al no MCM-41. Foram obtidos valores médios de energia na faixa de 130 – 210 kJ mol^{-1} . As amostras de SiMCM-41 e AlMCM-41 com Si/Al = 80 apresentaram um comportamento similar com valores médios de energia de 170 e 160 kJ mol^{-1} e em ambos os casos foram observados pequenos desvios padrão da ordem de 8 kJ mol^{-1} . Os valores da energia de ativação das amostras de AlMCM-41 com Si/Al de 20, 40 e 60 mostraram uma forte dependência com a razão Si/Al. Neste caso foi observado que quanto maior a razão Si/Al maior a energia de ativação. Foram obtidos valores médios de 130, 176 e 207 kJ mol^{-1} para as amostras com Si/Al de 20, 40 e 60, respectivamente. Os desvios padrões nessas amostras também foram maiores (da ordem de 25 kJ mol^{-1}) que as amostras de SiMCM-41 e AlMCM-41 com Si/Al = 80. Esses resultados indicam que a presença de alumínio provoca a diminuição na energia de ativação aparente média e essa energia sofre uma variação maior ao longo do grau de avanço na decomposição de CTMA+. Uma vez determinados os valores da energia de ativação aparente numa determinada faixa de conversão, os algoritmos do modelo de Vyazovikin (1988) (Item 2.3.1) podem ser usados para estimar valores de isoconversão. Neste caso serão obtidos valores de temperaturas necessárias para alcançar uma determinada conversão num determinado tempo

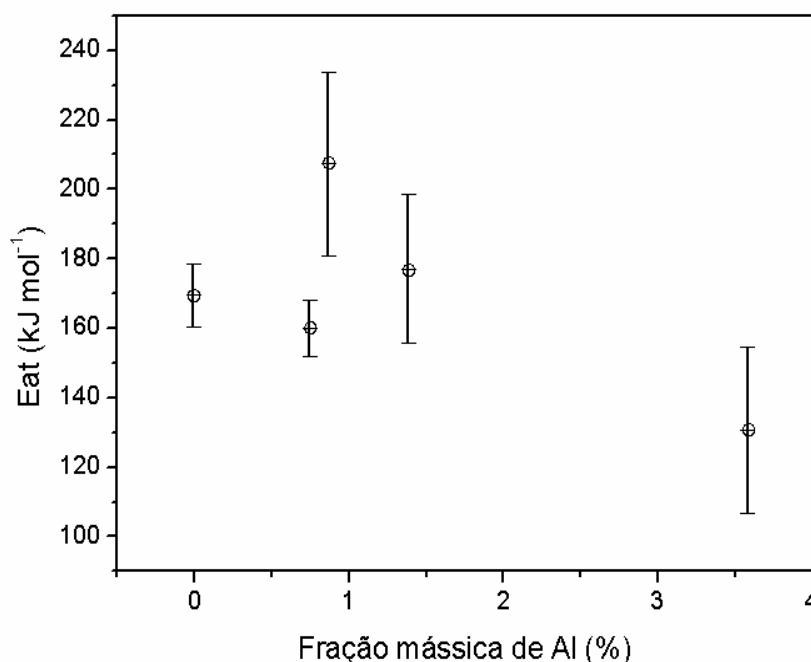


Figura 4.13. Distribuição estatística de energias de ativação para remoção de CTMA+ de para MCM-41 com diferentes concentrações de Al.

A estimativa de parâmetros de isoconversão é de fundamental importância para avaliar e otimizar a temperaturas e tempos ideais para se remover por degradação térmica uma determinada quantidade de direcionador contido nos poros das amostras de MCM-41. Nas Figuras 4.14 a 4.18 são apresentados as curvas de isoconversão, respectivamente para a amostra de SiMCM-41 e AlMCM-41 com razões Si/Al de 80, 60, 40 e 20. Em todos os casos pode-se observar que a completa remoção das espécies CTMA+ ocorre em temperaturas de até 550 °C, usando tempos curtos. No caso de tempos mais longos (como 60 a 90 minutos, por exemplo) essa temperatura pode cair seguramente para 450 °C, não comprometendo assim a integridade da estrutura (Araujo et al, 2004). Os dados das Figuras 4.14 a 4.18 podem também serem dispostos na forma de tabela (Tabela 4.2). Neste caso pode-se visualizar como exemplo para a amostra de AlMCM-41 com Si/Al = 20 para remover em 90 minutos 90% das espécies CTMA+ são necessários 389°C e para remover no mesmo tempo 99% das espécies é necessário 465°C. Nos itens subsequentes desse trabalho serão apresentadas outras caracterizações por DRX e FT-IR que comprovem tanto a eficiência do processo de calcinação na total remoção das espécies CTMA+, como a preservação da estrutura hexagonal mesoporosa após a calcinação.

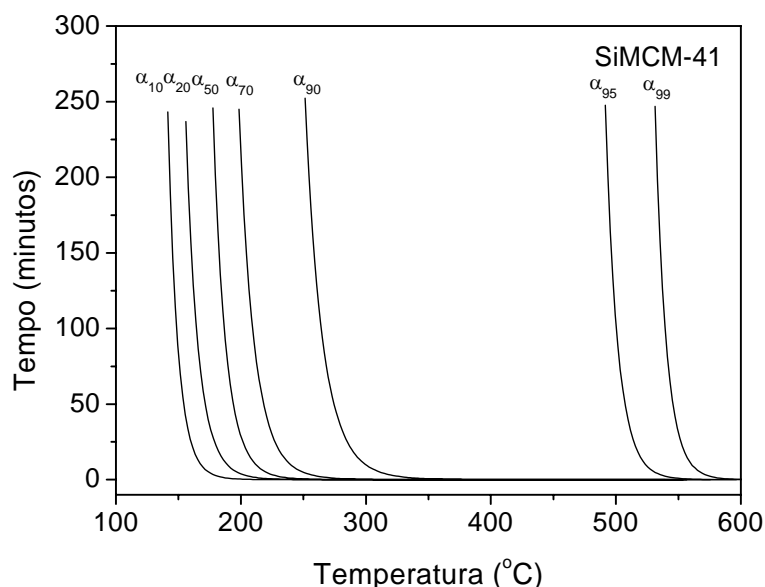


Figura 4.14. Curvas isoconversão da amostra SiMCM-41 obtidas em diversas conversões.

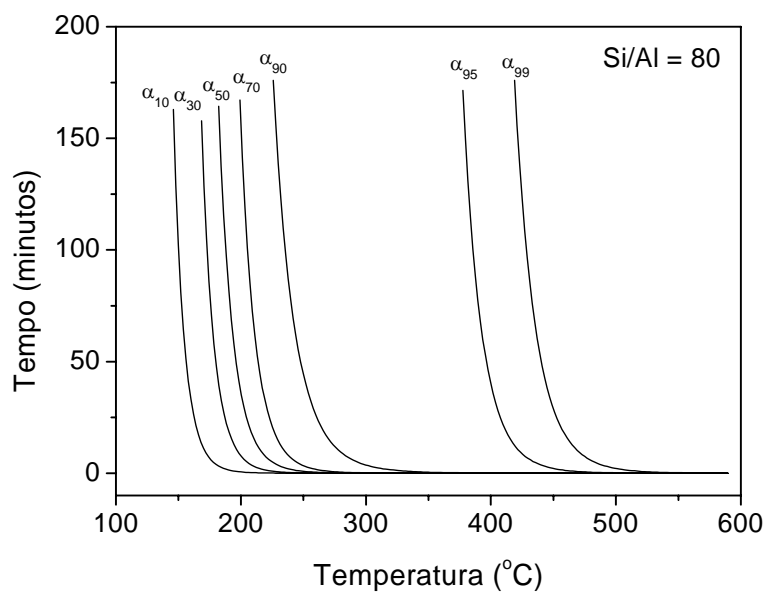


Figura 4.15. Curvas isoconversão da amostra AIMCM-41 com Si/Al = 80 obtidas em diversas conversões.

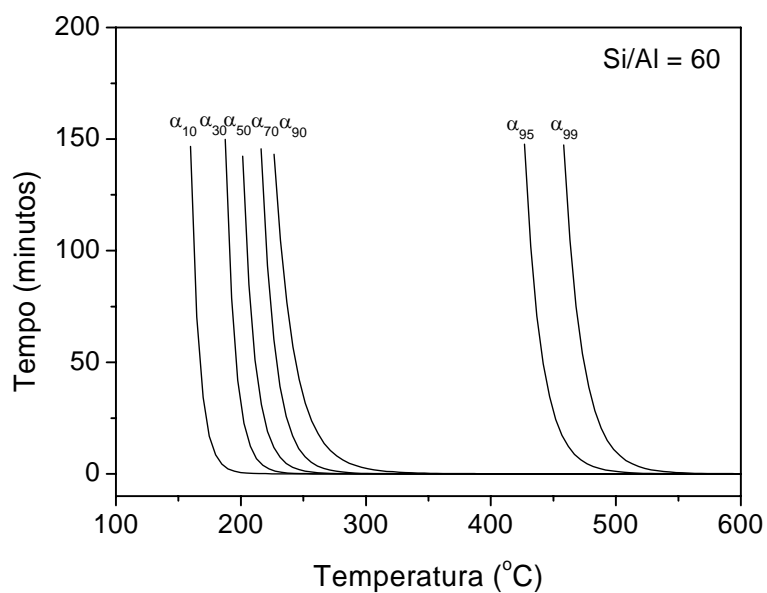


Figura 4.16. Curvas isoconversão da amostra AIMCM-41 com Si/Al = 60 obtidas em diversas conversões.

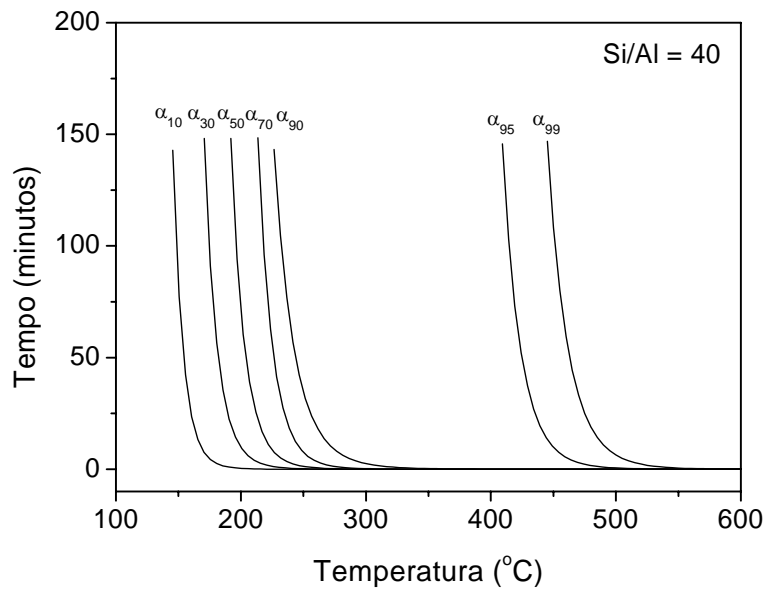


Figura 4.17. Curvas isoconversão da amostra AIMCM-41 com Si/Al = 40 obtidas em diversas conversões.

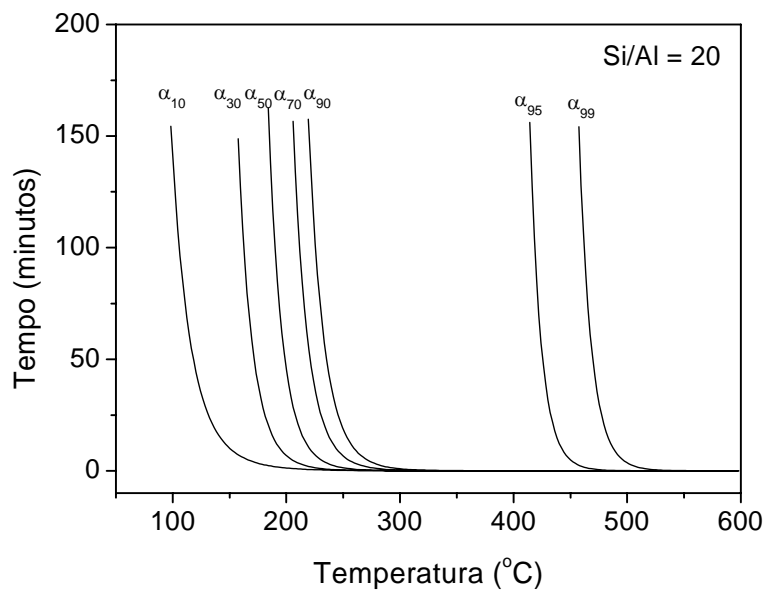


Figura 4.18. Curvas isoconversão da amostra AIMCM-41 com Si/Al = 20 obtidas em diversas conversões.

Tabela 4.2. Valores de isoconversão para remoção de CTMA+ dos materiais mesoporosos SiMCM-41 e AIMCM-41.

α (%)	10	30	50	70	90	95	99
Time (min)							
SiMCM-41							
10	168	189	212	240	299	524	561
20	162	181	204	230	288	517	554
30	158	177	200	225	282	512	550
40	156	174	196	221	277	510	548
50	154	171	194	218	274	507	546
60	153	170	192	216	271	506	544
70	151	168	190	214	269	504	543
80	150	167	189	212	267	503	541
90	149	165	188	211	265	501	540
AIMCM-41 (Si/Al = 80)							
10	171	197	216	235	279	423	470
20	165	190	207	226	265	411	457
30	161	185	202	220	257	405	449
40	158	182	199	217	252	400	444
50	156	180	196	214	248	396	440
60	155	178	194	212	244	394	437
70	153	177	192	210	242	391	434
80	152	175	190	208	239	389	432
90	151	174	189	207	237	387	430
AIMCM-41 (Si/Al = 60)							
10	179	209	228	248	387	465	500
20	174	203	221	239	378	455	489
30	171	200	217	234	373	449	482
40	169	198	214	231	369	445	478
50	167	196	212	228	366	442	474
60	166	195	210	226	364	439	472
70	165	193	208	225	362	437	469
80	164	192	207	223	360	435	467
90	163	191	206	222	359	434	465
AIMCM-41 (Si/Al = 40)							
10	168	200	223	246	272	450	492
20	162	192	215	238	259	439	479
30	158	187	210	233	252	433	472
40	156	184	207	229	247	428	467
50	154	182	204	226	243	425	463
60	153	180	202	224	240	422	460
70	151	178	200	222	238	420	457
80	150	177	199	221	235	418	455
90	149	176	197	219	234	416	453

AIMCM-41 (Si/Al = 20)							
10	150	194	220	244	335	442	488
20	136	184	211	234	303	435	480
30	128	179	205	228	286	431	475
40	122	175	202	224	275	428	472
50	118	172	199	221	266	426	470
60	115	169	196	218	259	424	468
70	112	167	194	216	254	422	466
80	110	165	193	215	249	421	465
90	108	164	191	213	245	420	463

Após a obtenção dos suportes mesoporosos tipo SiMCM-41 e AlMCM-41 com razões Si/Al de 20, 40, 60 e 80 isentos de direcionador orgânico, a deposição das fases ativas de cobalto e molibdênio foi realizada pelo método de co-impregnação por excesso de solvente. Neste caso mais uma etapa de calcinação em atmosfera de ar foi necessária para decomposição dos sais precursores de cobalto e molibdênio nos respectivos óxidos sobre a superfície dos suportes mesoporosos. Através de TG foi possível então analisar os perfis de decomposição do nitrato de cobalto (NC) e heptamolíbdatato de amônio (HMA) e determinar assim as melhores condições de calcinação. As Figuras 4.19 e 4.20 mostram respectivamente curvas termogravimétricas padrões da decomposição dos precursores de NC e HMA. Podemos observar que até 400°C em atmosfera de ar os sais sofrem total decomposição gerando os óxidos de cobalto e molibdênio. Para estudar os perfis de decomposição conjunta do NC e HMA sobre a superfície dos suportes mesoporosos em diferentes níveis de concentração (15% e 30%) foram realizadas novas análises termogravimétricas dos materiais impregnados na forma não calcinada. As Figuras 4.21 a 4.30 apresentam os perfis de decomposição. As variações de massa e suas respectivas faixas de temperatura podem ser visualizadas na Tabela 4.3. Em todos os casos foram observados três eventos principais de variação de massa de 30-150°C, 150-300°C e 300-450°C. Através das curvas TG e DTG foi possível observar que até 450°C os sais são totalmente decompostos sobre a superfície dos suportes, sendo tomada esta temperatura como referência para a calcinação.

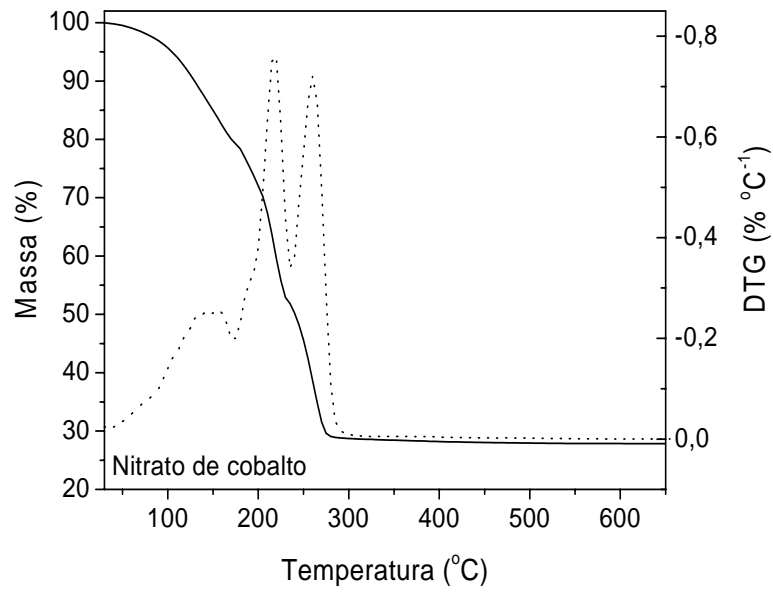


Figura 4.19. Curva TG/DTG da decomposição do NC em atmosfera de ar sintético a 5°Cmin⁻¹.

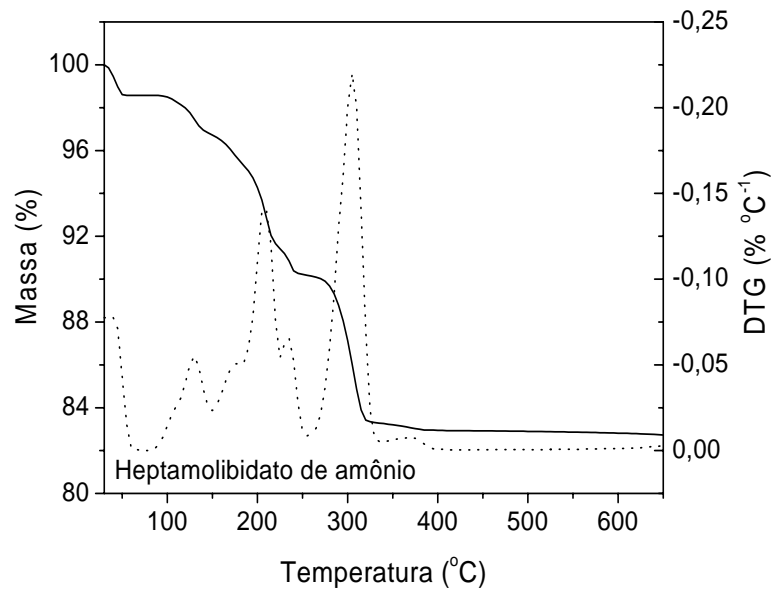


Figura 4.20. Curva TG/DTG da decomposição do HMA em atmosfera de ar sintético a 5°C min⁻¹.

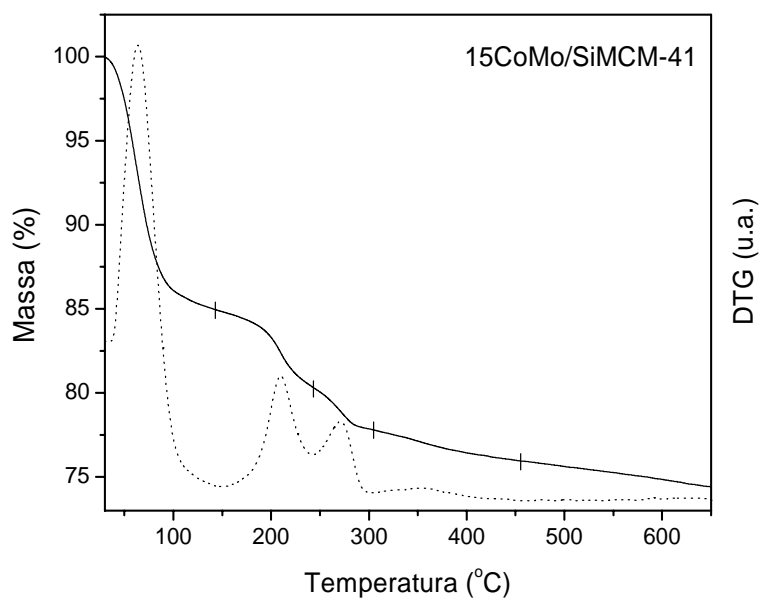


Figura 4.21. Curva TG/DTG da decomposição do HMA e NC sobre SiMCM-41 para obtenção de 15CoMo/SiMCM-41 em atmosfera de ar sintético a $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

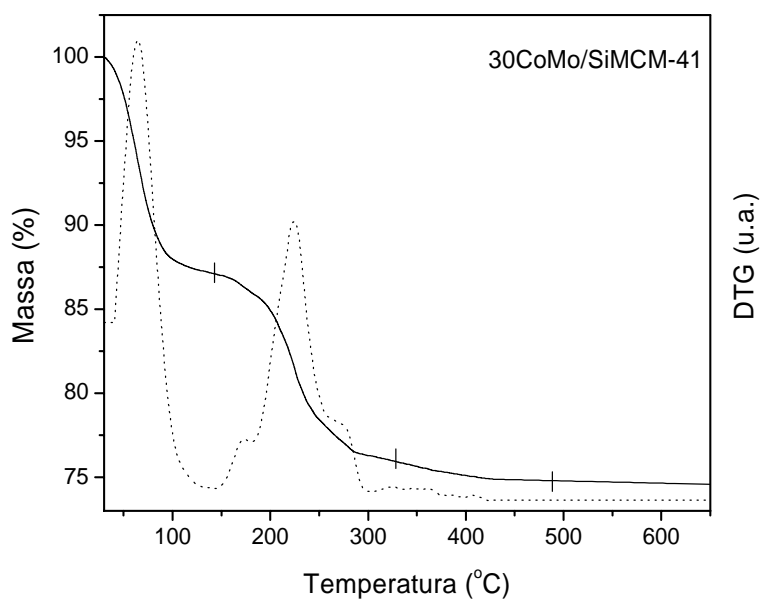


Figura 4.22. Curva TG/DTG da decomposição do HMA e NC sobre SiMCM-41 para obtenção de 30CoMo/SiMCM-41 em atmosfera de ar sintético a $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

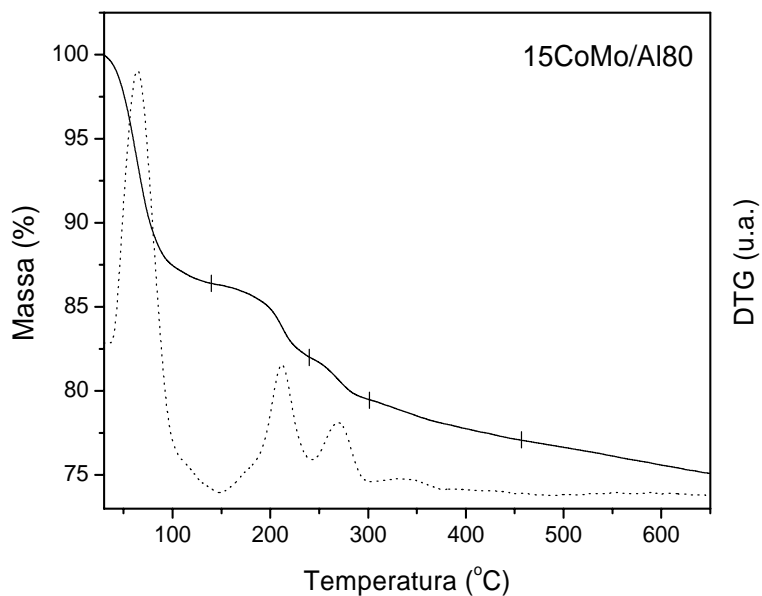


Figura 4.23. Curva TG/DTG da decomposição do HMA e NC sobre AIMCM-41 com Si/Al = 80 para obtenção de 15CoMo/Al80 em atmosfera de ar sintético a $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

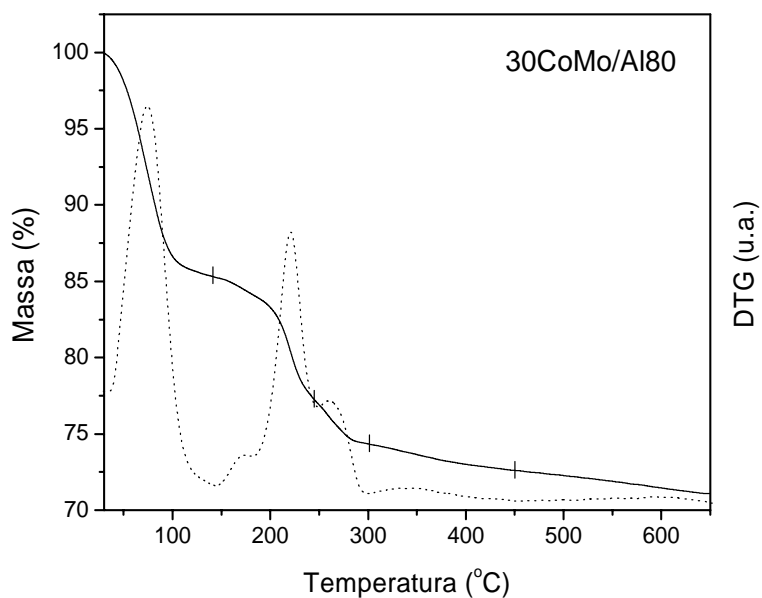


Figura 4.24. Curva TG/DTG da decomposição do HMA e NC sobre AIMCM-41 com Si/Al = 80 para obtenção de 30CoMo/Al80 em atmosfera de ar sintético a $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

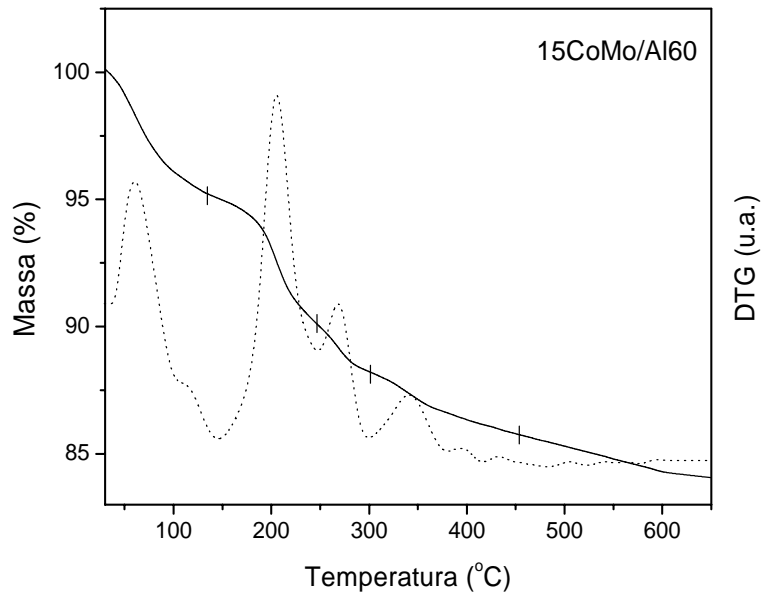


Figura 4.25. Curva TG/DTG da decomposição do HMA e NC sobre AIMCM-41 com Si/Al = 60 para obtenção de 15CoMo/Al60 em atmosfera de ar sintético a $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

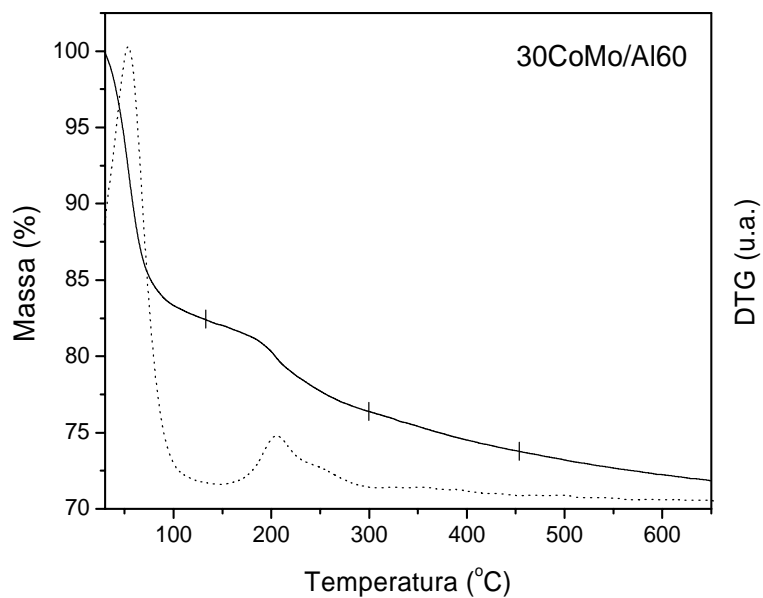


Figura 4.26. Curva TG/DTG da decomposição do HMA e NC sobre AIMCM-41 com Si/Al = 60 para obtenção de 30CoMo/Al60 em atmosfera de ar sintético a $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

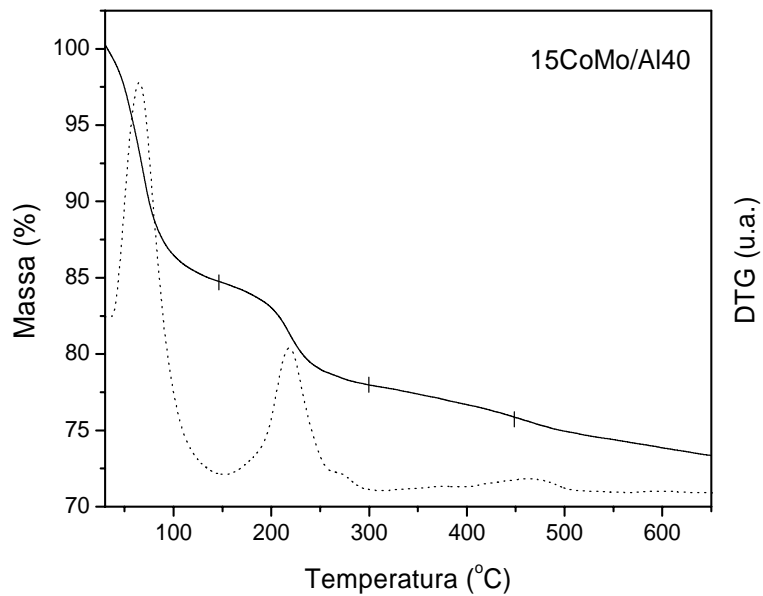


Figura 4.27. Curva TG/DTG da decomposição do HMA e NC sobre AIMCM-41 com Si/Al = 40 para obtenção de 15CoMo/Al40 em atmosfera de ar sintético a $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

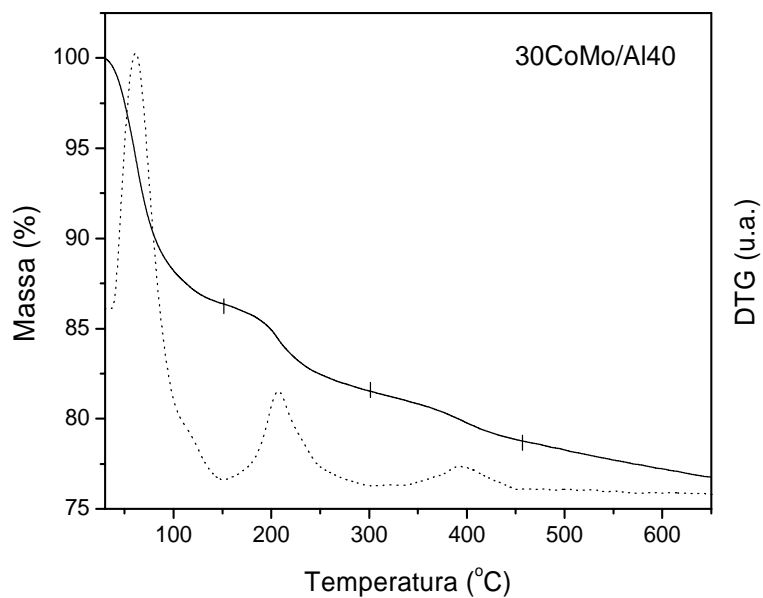


Figura 4.28. Curva TG/DTG da decomposição do HMA e NC sobre AIMCM-41 com Si/Al = 40 para obtenção de 30CoMo/Al40 em atmosfera de ar sintético a $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

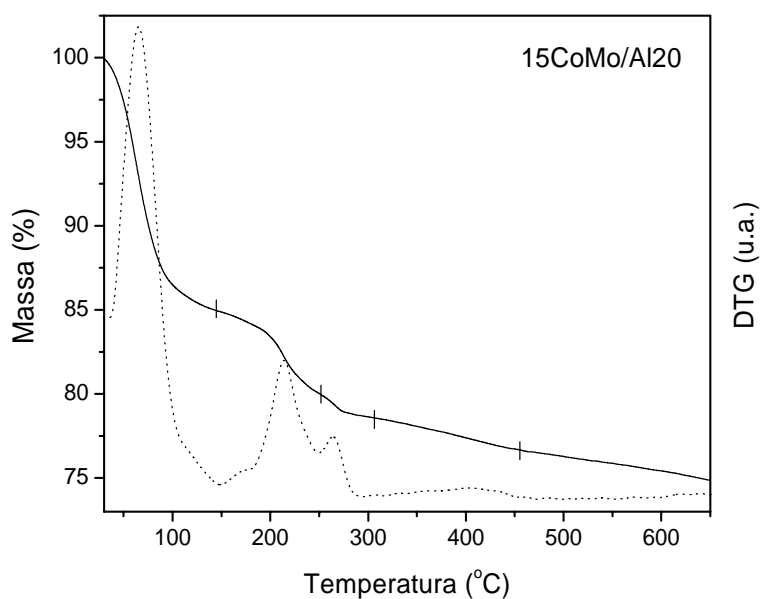


Figura 4.29. Curva TG/DTG da decomposição do HMA e NC sobre AlMCM-41 com Si/Al = 20 para obtenção de 15CoMo/Al20 em atmosfera de ar sintético a $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

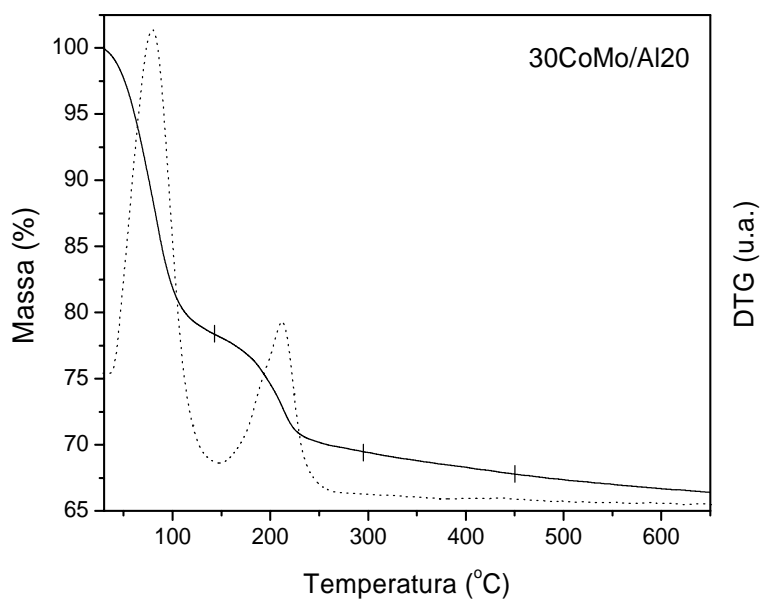


Figura 4.30. Curva TG/DTG da decomposição do HMA e NC sobre AlMCM-41 com Si/Al = 20 para obtenção de 30CoMo/Al20 em atmosfera de ar sintético a $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

Tabela 4.3. Variações de massa e suas respectivas faixas de temperatura na decomposição de HMA e NC sobre os suportes SiMCM-41 e AlMCM-41

Amostra	Variações na massa (%) e suas respectivas faixas de temperatura			
	30 – 150°C	150 – 300°C	300 – 450°C	30 – 450°C
15CoMo/SiMCM-41	15,16	6,99	1,87	24,02
30CoMo/SiMCM-41	12,99	10,70	1,55	25,24
15Co/Mo/Al80	13,71	6,77	2,36	22,84
30Co/Mo/Al80	14,83	10,82	1,73	27,38
15Co/Mo/Al60	5,17	6,75	2,42	14,34
30Co/Mo/Al60	14,82	9,41	1,64	25,87
15Co/Mo/Al40	15,65	6,67	2,13	24,45
30Co/Mo/Al40	13,61	4,86	2,69	21,16
15Co/Mo/Al20	15,12	6,25	1,92	23,29
30Co/Mo/Al20	21,91	8,67	1,62	32,2

4.1.2. Espectroscopia na Região do Infravermelho

As análises por espectroscopia na região do infravermelho médio (FT-IR) foram conduzidas na faixa de 4000-400 cm^{-1} . As Figuras 4.31 e 4.35 apresentam os espectros de infravermelho para as amostras de SiMCM-41 e AlMCM-41 com diferentes razões Si/Al nas formas calcinada e não calcinada. As análises foram conduzidas com dois objetivos:

- Identificar as frequências vibracionais e suas respectivas atribuições referentes aos grupos funcionais orgânicos presentes na estrutura do direcionador (CTMA+) contido nos poros das amostras de SiMCM-41 e AlMCM-41 na forma não calcinada e monitorar a eficiência do processo de calcinação na remoção do direcionador pelo desaparecimento dessas bandas.
- Verificar quais são as principais frequências vibracionais e suas respectivas atribuições na estrutura das peneiras moleculares SiMCM-41 e AlMCM-41 calcinadas contendo os óxidos de cobalto e molibdênio.

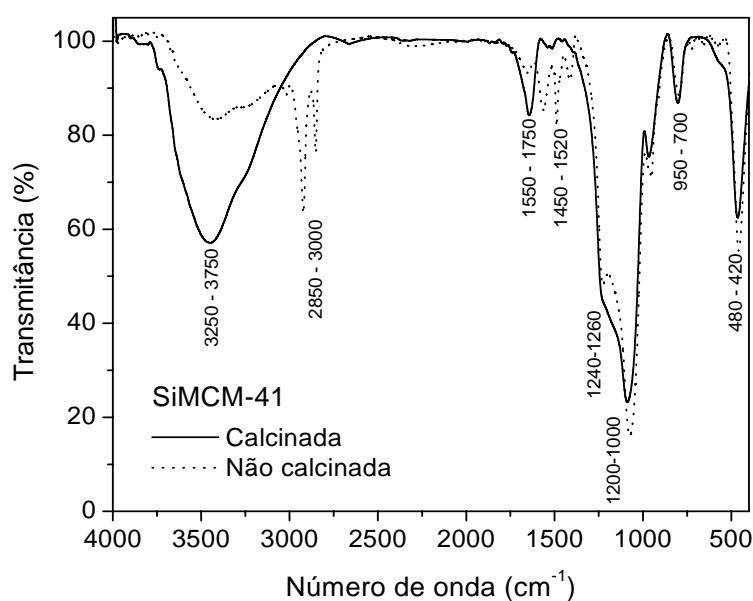


Figura 4.31. Espectro de infravermelho para o SiMCM-41 nas formas calcinada e não calcinada.

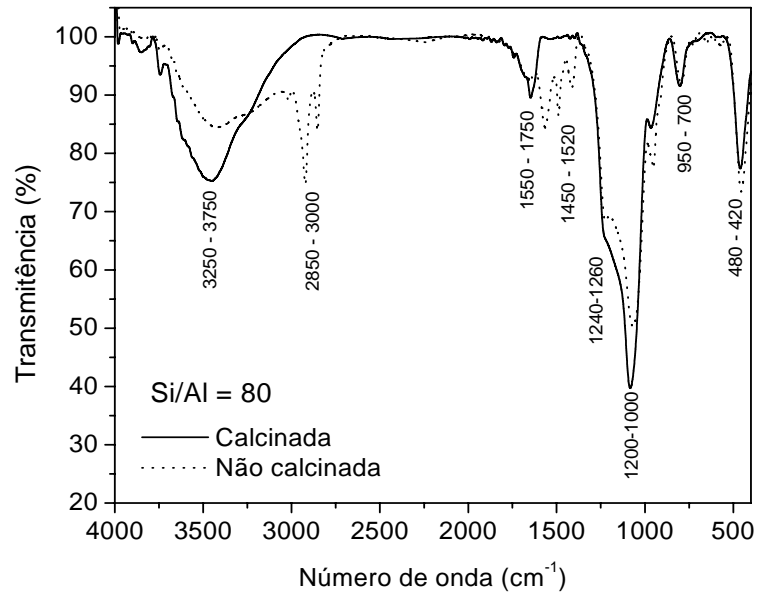


Figura 4.32. Espectro de infravermelho para o AIMCM-41 com Si/Al = 80 nas formas calcinada e não calcinada.

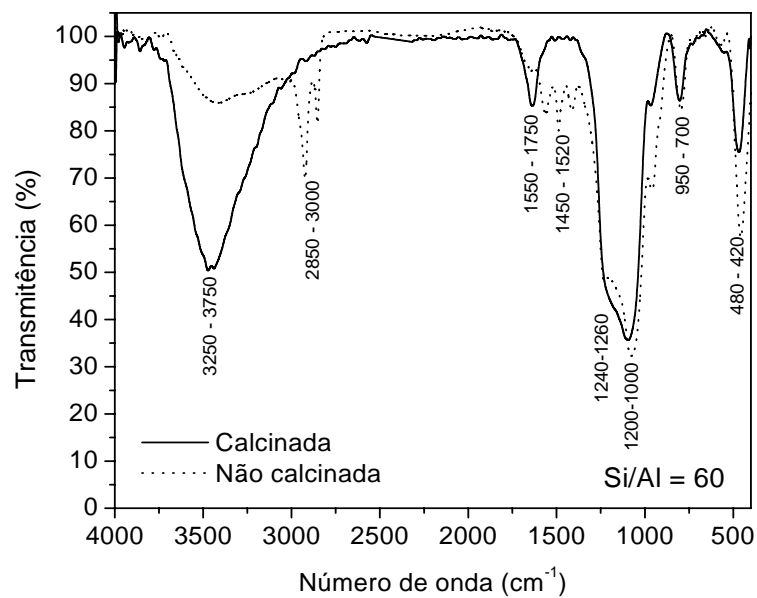


Figura 4.33. Espectro de infravermelho para o AIMCM-41 com Si/Al = 60 nas formas calcinada e não calcinada.

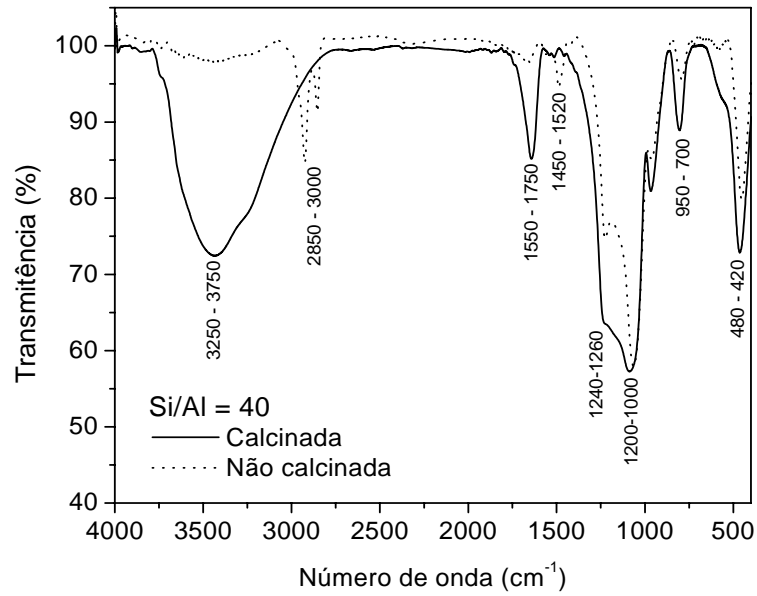


Figura 4.34. Espectro de infravermelho para o AIMCM-41 com Si/Al = 40 nas formas calcinada e não calcinada.

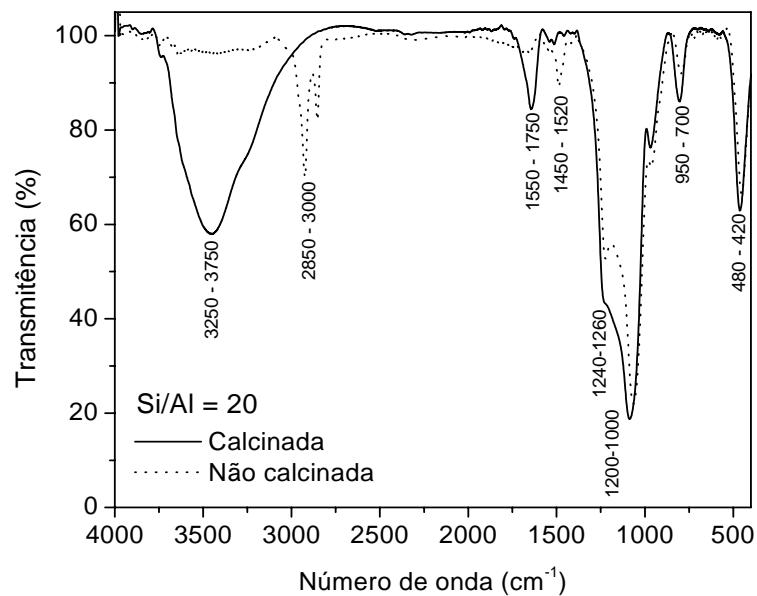


Figura 4.35. Espectro de infravermelho para o AIMCM-41 com Si/Al = 20 nas formas calcinada e não calcinada.

A Tabela 4.4 apresenta as principais frequências vibracionais e suas respectivas atribuições com base em diversos trabalhos da literatura (Calabro et al., 1996; Nestenov et al., 1991; Zelobanco et al., 1997). Para os materiais estudados podem-se observar diversas bandas, referentes tanto às deformações e estiramentos dos grupos funcionais das espécies orgânicas direcionadoras (CTMA+), como também dos grupos funcionais inorgânicos, presentes na estrutura do MCM-41. Em todas as amostras na forma calcinada foi observada a presença de uma banda larga na faixa de 3250 - 3750 cm^{-1} referente aos grupos hidroxilas internos e externos na estrutura mesoporosa. Foram observadas também bandas típicas referentes a estiramentos assimétricos da ligação Si-O na faixa de 1240 - 1260 cm^{-1} e de 950 - 700 cm^{-1} devidas a estiramentos simétricos das ligações T-O (T = Si, Al), muito comuns em silicatos e aluminosilicatos. A banda de absorção na faixa de 1550 – 1750 cm^{-1} é atribuída à água interagindo com a superfície do suporte (Ho e Cho, 1995).

Tabela 4.4. Dados relativos as frequências vibracionais observadas e suas respectivas atribuições feitas para o espectro de infravermelho dos materiais SiMCM-41 e AlMCM-41.

Número de onda (cm^{-1})	Atribuição
3250 – 3750	Grupos hidroxilas internos e externos na estrutura mesoporosa
2850 – 3000	Estiramentos entre o C-H dos grupos CH_2 e CH_3 do CTMA+
1550 – 1750	Água adsorvida na superfície do material
1450 – 1520	Deformações do íon CTMA+
1460- 1465	Deformação assimétrica da ligação $\text{CH}_3\text{-R}$
1470 - 1475	Deformação da ligação CH_2
1480 - 1490	Deformação assimétrica da ligação $\text{CH}_3\text{-N}^+$
1240-1260	Estiramento Si-O assimétrico
1200-1000	Vibrações nos tetraedros da ligação T-O-T (T = Si, Al)
955 - 965	Estiramento assimétrico da ligação $\text{CH}_3\text{-N}^+$
950 - 700	Estiramentos simétricos das ligações T-O (T = Si, Al)
480 - 420	Estiramento assimétricos da ligação T-O (T = Si, Al)

Através Tabela 4.4 se pode observar a ocorrência de bandas de absorção referentes à presença do direcionador orgânico CTMA⁺ na faixa de 2850 – 3000 cm⁻¹ devido a estiramentos entre a ligação C-H dos grupos CH₂ e CH₃ do CTMA⁺, de 1450 – 1520 cm⁻¹ referente às deformações do íon CTMA⁺ e em 955 – 965 cm⁻¹ referente ao estiramento assimétrico da ligação CH₃-N⁺ do agrupamento polar do CTMA⁺. Na faixa de 1090 - 1060 cm⁻¹ foram observadas bandas referentes às vibrações dos tetraedros da ligação T-O-T (T = Si, Al). No caso da sílica amorfa essa banda é observada tipicamente em torno de 1115 cm⁻¹ e representa o estiramento assimétrico da ligação Si-O. Após a etapa de calcinação as amostras apresentaram basicamente as mesmas bandas, com exceção das bandas referentes aos grupos funcionais dos íons CTMA⁺. Foi observado também que as bandas em torno de 1090 - 1060 cm⁻¹ sofreram um pequeno deslocamento para frequências maiores (SiMCM-41: 1075 → 1090; AlMCM-41 (Si/Al = 80): 1068 → 1083; AlMCM-41 (Si/Al = 60): 1077 → 1095; AlMCM-41 (Si/Al = 40): 1065 → 1087 e AlMCM-41 (Si/Al = 20): 1065 → 1085), porém sem chegar muito próximo de 1115 cm⁻¹ da sílica amorfa. O deslocamento excessivo para posições próximas da sílica poderia indicar que o processo de calcinação foi acompanhado de um colapso estrutural gerando espécies de sílica amorfa a partir de estruturas de sílica organizadas tipo MCM-41 (Chen et al., 1997). Estes fatos vêm a evidenciar que o processo de calcinação dos materiais mesoporosos SiMCM-41 e AlMCM-41 partindo de condições bem definidas de tempo e temperatura (Item 4.1) foi satisfatório, pelo fato de que houve total remoção das espécies direcionadoras CTMA⁺ com preservação estrutural. Análises através de DRX e adsorção de nitrogênio apresentadas nos itens 4.1.2 e 4.1.3, evidenciam a qualidade das estruturas mesoporosas obtidas de forma mais detalhada. A Figura 4.36 apresenta um gráfico comparativo na faixa de 4000 – 2500 cm⁻¹ obtido pela normalização em relação à banda mais intensa do espectro (1200-1000 cm⁻¹) para as amostras de AlMCM-41 não calcinadas. Este procedimento de normalização foi necessário para que as intensidades relativas das bandas pudessem ser comparadas diretamente, visto que a técnica de produção pastilhas via diluição em KBr pode gerar pequenas diferenças na concentração das pastilhas, o que irá interferir na absorção da radiação infravermelha e na intensidade das bandas. Como se pode observar na Figura 4.36 foi verificado que quanto maior a razão Si/Al, mais intensa a banda na faixa de 3250 – 3750 cm⁻¹. Esta banda representa as vibrações dos grupos hidroxilas internos e externos na estrutura mesoporosa e desta forma é esperado que um decréscimo em sua intensidade possa representar uma menor concentração das espécies hidroxilas superficiais livres devido a um maior grau de condensação dos grupos silanois superficiais.

Foi observado que um aumento na concentração de alumínio direcionou a uma melhor condensação dos grupos silanóis superficiais. Dessa forma fica sugerido que o aumento na concentração de alumínio pode ter um papel importante na estabilidade estrutural.

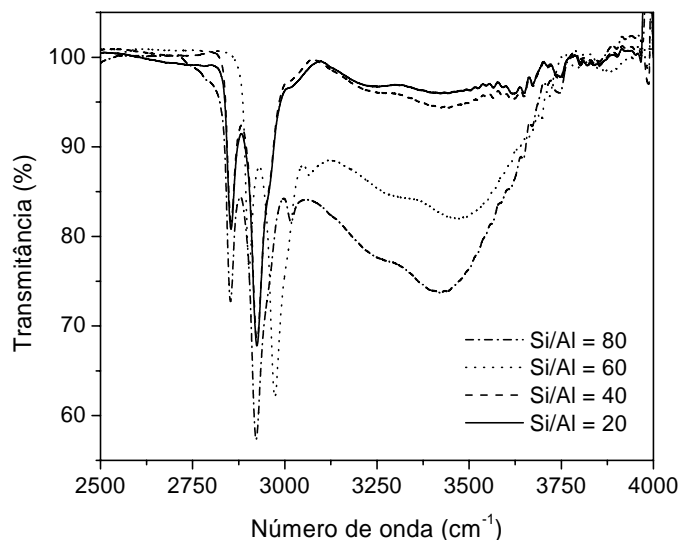


Figura 4.36. Variação da concentração de grupos hidroxilas nas amostras de AIMCM-41 com diferentes razões Si/Al na forma não calcinada.

Nas Figuras 4.37 e 4.38 são apresentados os espectros de infravermelho do óxido de molibdênio (MoO_3) em unidades de absorbância e transmitância obtidos através da calcinação do heptamolibdato de amônio (HMA) em atmosfera de ar a 450°C durante 1 hora. Através de análises por DRX (apresentadas no item 4.1.3) foi observado que foram produzidas fases puras de MoO_3 através deste método de calcinação. As Figuras 4.39 e 4.40 mostram comparativamente os espectros de infravermelho dos catalisadores de cobalto e molibdênio suportados em SiMCM-41 e AIMCM-41 em diferentes níveis de concentração. Na faixa de $500 - 700 \text{ cm}^{-1}$ foram observadas pequenas bandas de absorção que não foram observadas nos suportes puros calcinados e assim são referentes à presença do MoO_3 em aproximadamente $515, 480, 515$ e 645 cm^{-1} . As outras bandas do MoO_3 não puderam ser visualizadas devido à sobreposição com as bandas referentes a vibrações nos tetraedros da ligação T-O-T (T = Si, Al de $1000 - 1200 \text{ cm}^{-1}$) e estiramentos simétricos das ligações T-O (T = Si, Al de $700 - 950 \text{ cm}^{-1}$). No caso das amostras obtidas com carregamento de 30% foi observado que essas bandas de absorção foram um pouco mais intensas do que aquelas observadas com o carregamento de 15%.

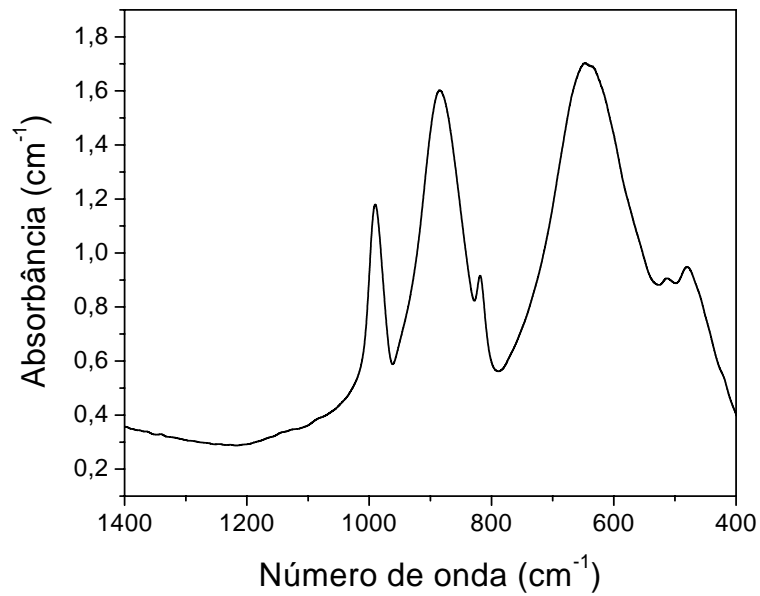


Figura 4.37. Espectro de infravermelho do MoO₃ em unidades de absorbância.

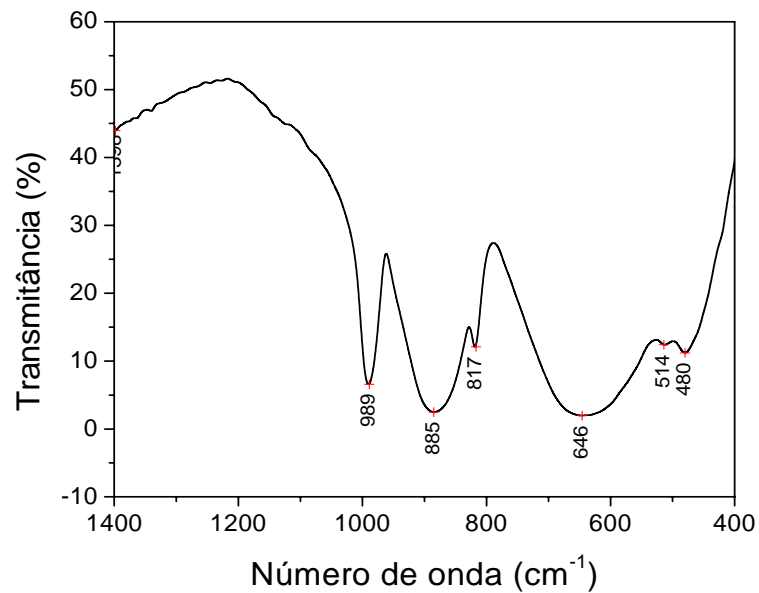


Figura 4.38. Espectro de infravermelho do MoO₃ em unidades de transmitância

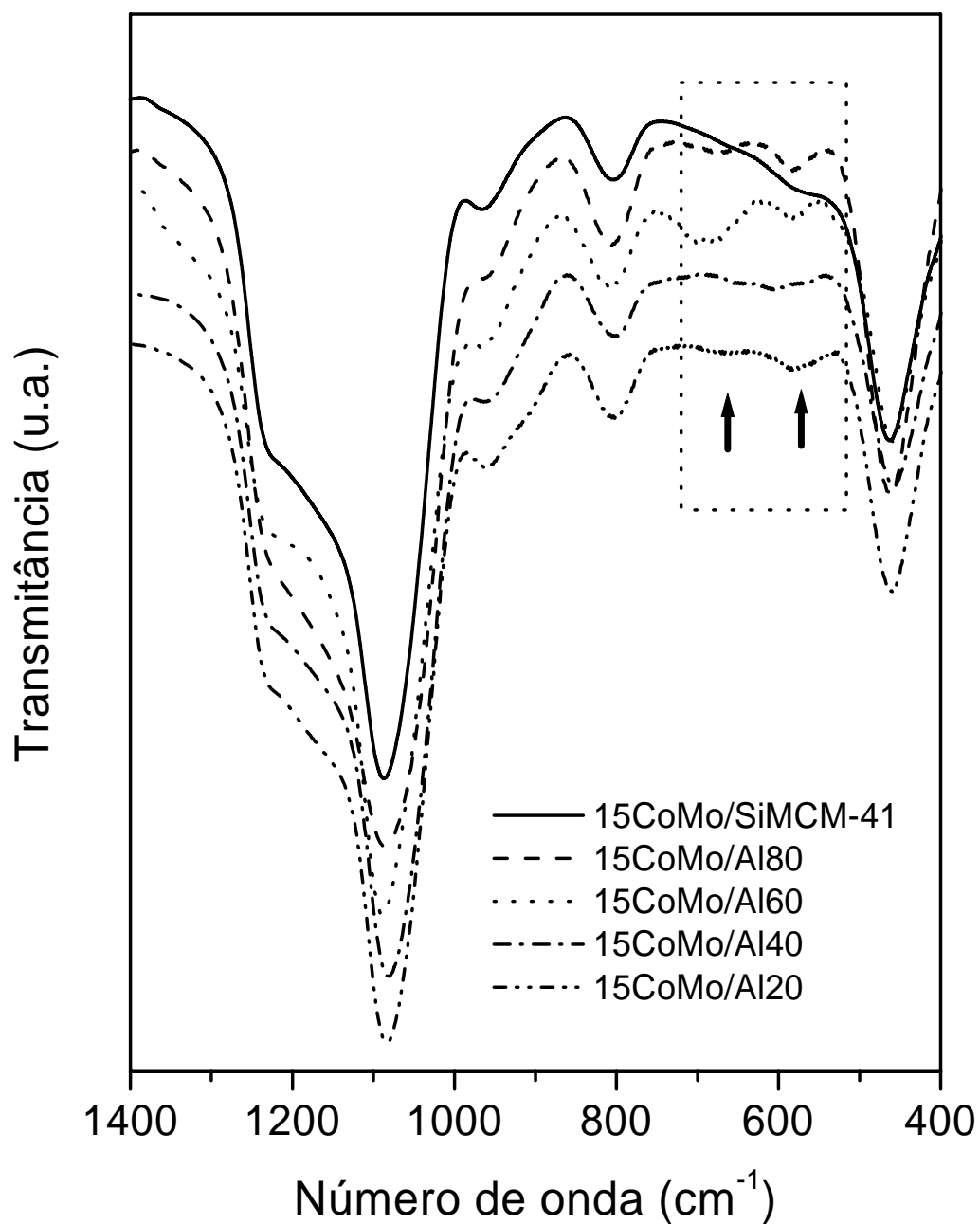


Figura 4.39. Espectro de infravermelho dos catalisadores de cobalto e molibdênio com concentração total de 15% de metais.

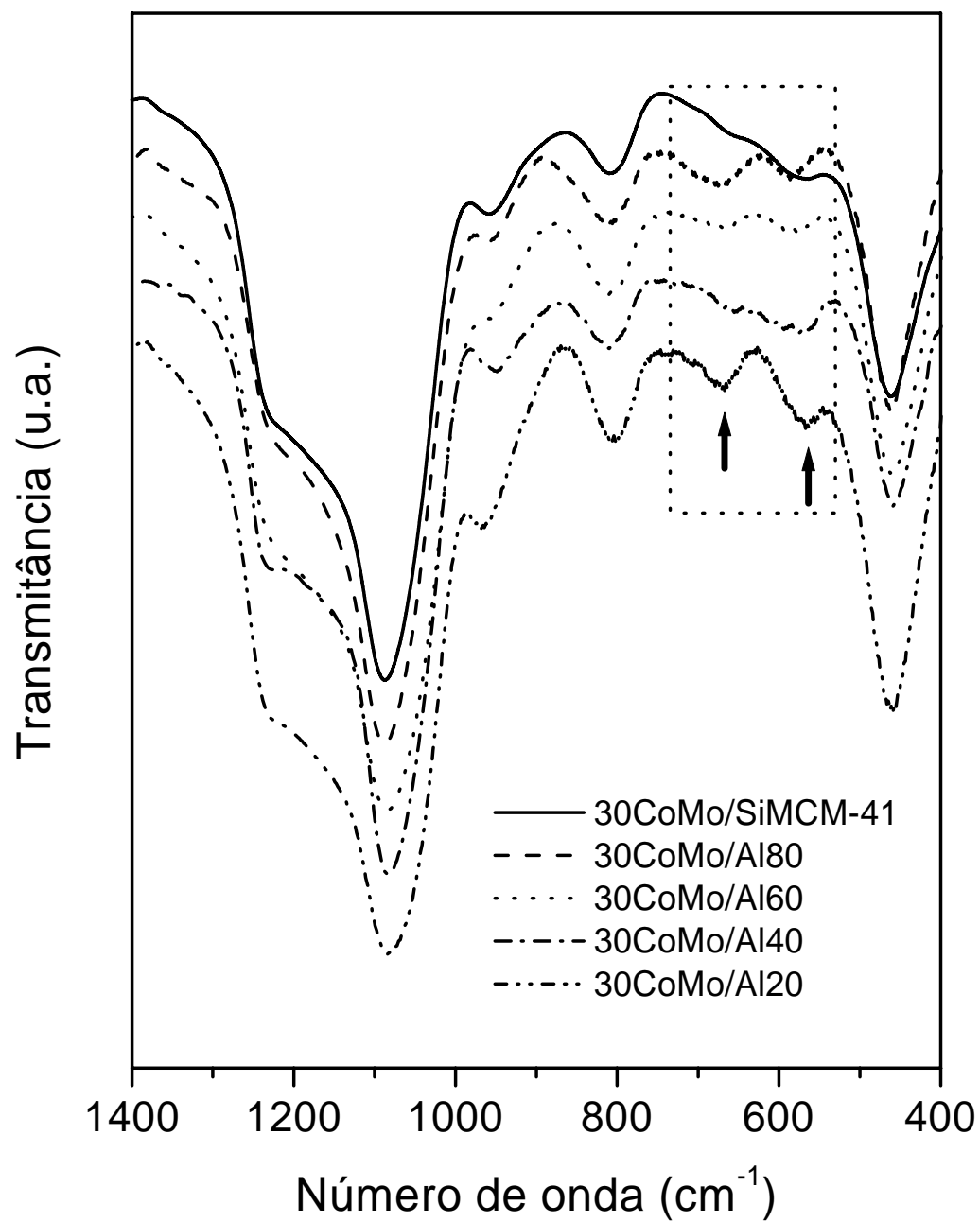


Figura 4.40. Espectro de infravermelho dos catalisadores de cobalto e molibdênio com concentração total de 30% de metais.

4.1.3. Difração de Raios-X

As análises de DRX pelo método do pó foram realizadas nos materiais obtidos na forma calcinada, com o objetivo de verificar se houve a formação da estrutura hexagonal mesoporosa proposta por Beck e colaboradores (1991). Neste caso foi dada ênfase a se observar a obtenção de cinco picos de difração, referentes aos planos, cujos índices são (100), (110), (200), (210) e (300). Esses planos segundo a literatura (Zhao et al., 1996; Beck et al., 1992) são característicos de uma estrutura hexagonal, comum a materiais do tipo MCM-41. A Figura 4.41 apresenta DRX de materiais tipo SiMCM-41 obtidos variando a fonte de silício, partindo de um sílica amorfa (Merck, 320 m² g⁻¹, 60Å), Aerosil 200 (Sigma-Aldrich), Tetraetilortosilicato (TEOS, Sigma-Aldrich) e Tetrametilamônio-silicato (TMAS, Sigma-Aldrich). Como se pode observar a síntese realizada a partir de TMAS apresentou melhores resultados, obtendo um material com estrutura hexagonal mais bem definida e organizada, visto que foram obtidos todos os picos característicos e com intensidades superiores aos das outras amostras. Segundo Das e colaboradores (1999) a utilização de cátions de tetraalquilamônio no gel de síntese podem melhorar consideravelmente a estabilidade térmica e hidrotérmica de MCM-41 e de acordo com este princípio foi verificado que as sínteses com TEOS e TMAS se revelaram mais promissoras. Uma vez definida a fonte de sílica mais promissora (TMAS), esta foi utilizada na obtenção do AlMCM-41 (Si/Al = 60). Desta vez foi variada a fonte de alumínio. Como mostra a Figura 4.42, se pode observar que das quatro fontes utilizadas a fonte de alumínio mais promissora foi a pseudobohemita. Neste caso foi obtido AlMCM-41 com estrutura hexagonal bem definida pela presença dos cinco principais picos característicos (Zhao et al., 1996; Beck et al., 1992). Estudos realizados por Badamali et al. (2000) também chegaram a concluir que pseudobohemita é uma fonte de alumínio promissora em comparação com aluminato de sódio e sulfato de alumínio. No trabalho publicado por Badamali et al. (2000) análises de ²⁷Al-MAS NMR mostraram que sínteses utilizando sulfato de alumínio geram muito alumínio na forma octaedral (fora da rede) e, além disso, a presença de íons de sulfato e nitratos pode aumentar o pH do gel de síntese, direcionando a formação de estruturas pobremente organizadas. As Figuras 4.43 a 4.47 apresentam os difratogramas de raios-X dos materiais mesoporosos obtidos pelo método

hidrotérmico partindo de TMAS e pseudoboemita conforme procedimento descrito no item 3.1

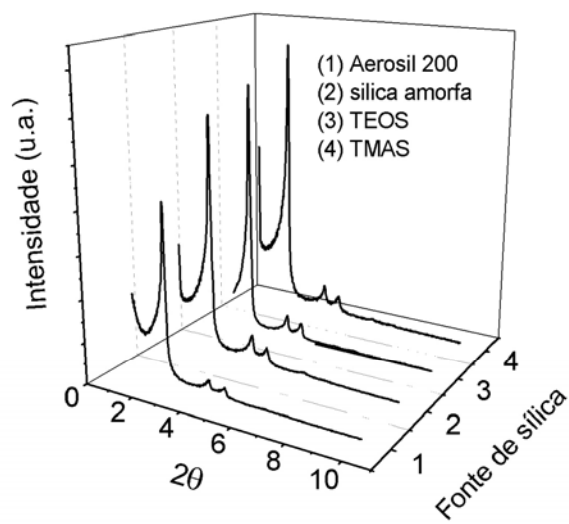


Figura 4.41. Difratomogramas de raios-X das amostras de SiMCM-41 obtidas a partir de diferentes fontes de sílica.

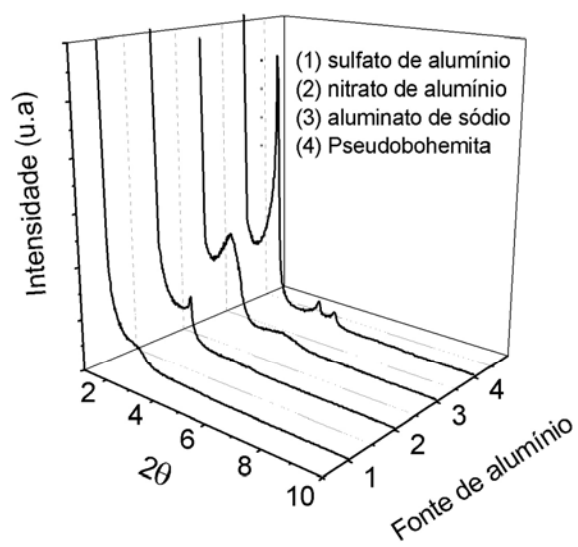


Figura 4.42. Difratomogramas de raios-X das amostras de AlMCM-41 (Si/Al = 60) obtidas a partir de TMAS com diferentes fontes de alumínio.

Para as amostras de SiMCM-41 foi observado a obtenção de uma estrutura hexagonal bem ordenada (Vartuli et al., 1994; Beck, 1991). No caso das amostras de AlMCM-41 foi observado que foram também obtidos materiais de alta qualidade com a presença dos cinco principais picos de difração, cujos índices são (100), (110), (200), (210) e (300). As amostras com razão Si/Al de 40 e 20 foram consideradas mais bem ordenadas, pois apresentaram os picos característicos com maior intensidade. Como mostra a Figura 4.50, foi observado que houve um aumento no parâmetro de arranjo hexagonal de estrutura (a_0) com o aumento da razão Si/Al. O valor desse parâmetro equivale à soma do diâmetro médio dos poros (d_p) do material e a espessura média da parede de sílica (W_t) entre os poros (Beck et al., 1992). Um artigo publicado por Mokaya (2000) mostrou resultados semelhantes em relação a essa tendência quando ele trabalhou com razões Si/Al de 10, 30 e 50. Uma exceção a essa regra foi amostra de SiMCM-41 que embora não apresentasse alumínio teve o valor de seu parâmetro a_0 entre as amostras de AlMCM-41 com Si/Al de 80 e 60. A Tabela 4.5 apresenta os valores dos ângulos 2θ e suas respectivas distâncias interplanares para as amostras de SiMCM-41 e AlMCM-41. Análises mais detalhadas da influência da razão Si/Al nas características estruturais dos materiais mesoporosos obtidos serão apresentadas no item 4.1.3 onde serão levados em consideração dados de adsorção de nitrogênio e DRX na determinação das espessuras de parede de sílica e diâmetros de poros.

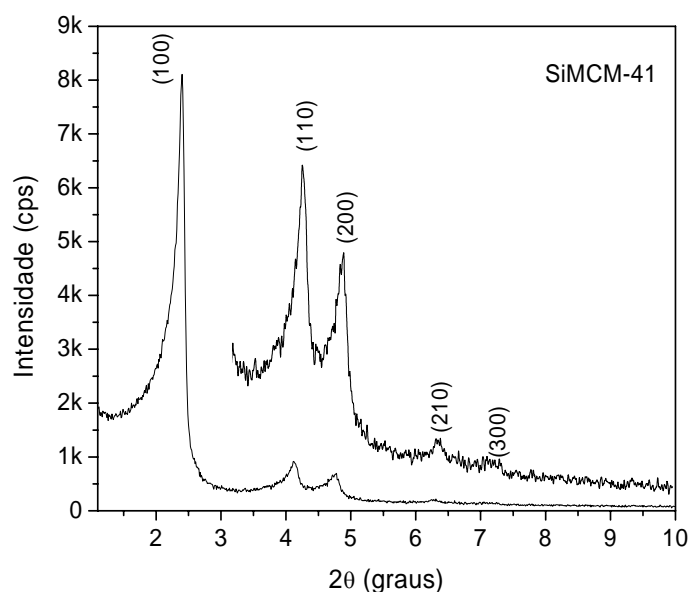


Figura 4.43. Difratoograma de raios-X da amostra SiMCM-41 calcinada.

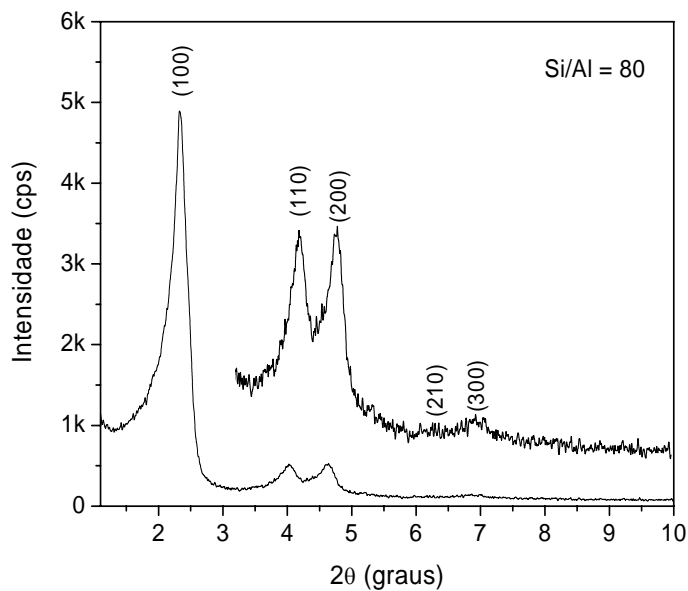


Figura 4.44. Difratoograma de raios-X da amostra AlMCM-41 com Si/Al = 80 calcinada.

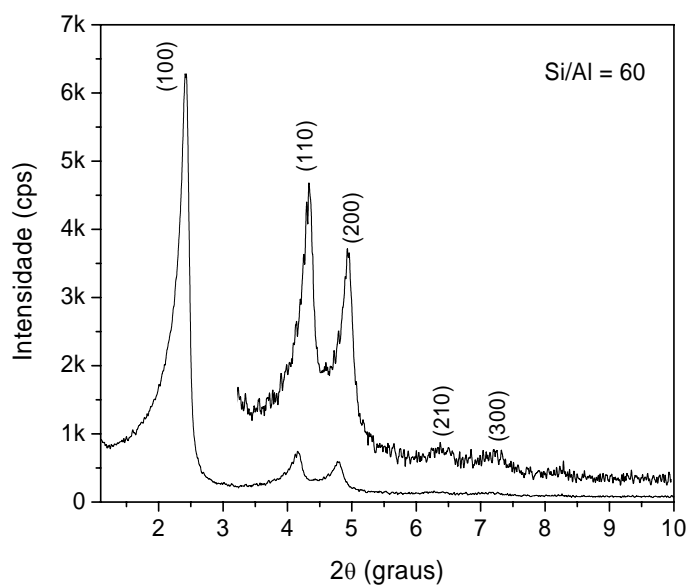


Figura 4.45. Difratoograma de raios-X da amostra AlMCM-41 com Si/Al = 60 calcinada.

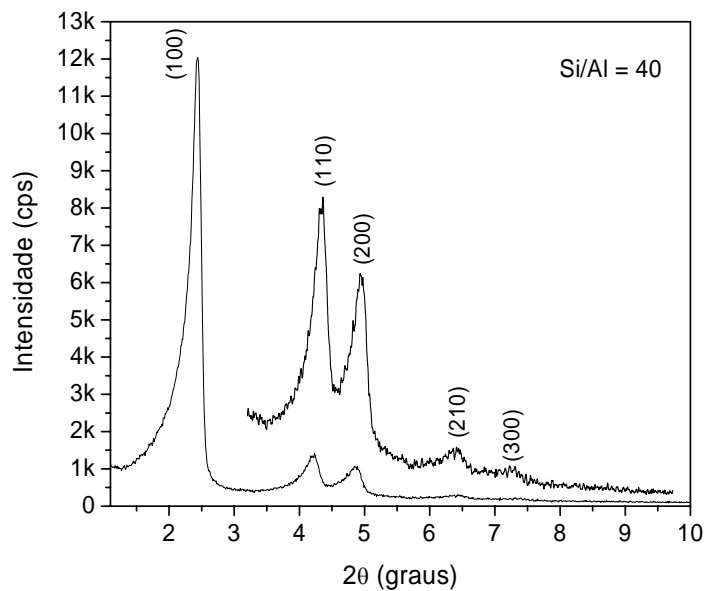


Figura 4.46. Difratoograma de raios-X da amostra AlMCM-41 com Si/Al = 40 calcinada.

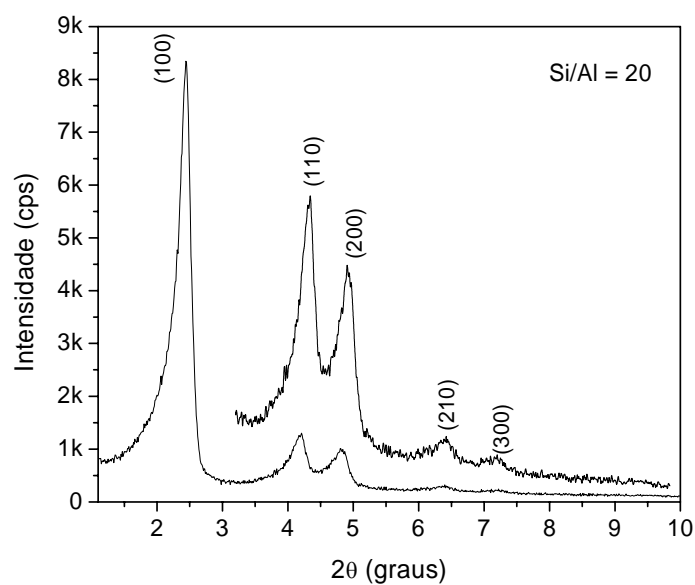


Figura 4.47. Difratoograma de raios-X da amostra AlMCM-41 com Si/Al = 20 calcinada.

Tabela 4.5. Valores dos ângulos 2θ e suas respectivas distâncias interplanares para as amostras de SiMCM-41 e AlMCM-41.

Amostra	2θ	hkl	$d_{(hkl)}$ (Å)	a_0 (nm)*
SiMCM-41	2,4002	100	36,8234	4,2520
	4,1220	110	21,4419	
	4,7768	200	18,5026	
	6,2758	210	14,0832	
	7,1262	300	12,4026	
AlMCM-41	2,3321	100	38,8986	4,3762
	4,019	110	21,9914	
	4,6399	200	19,0486	
	6,1548	210	14,3601	
	6,8647	300	12,8751	
AlMCM-41	2,4286	100	36,3928	4,2023
	4,1605	110	21,2435	
	4,8032	200	18,4009	
	6,3113	210	14,0040	
	7,1530	300	12,3561	
AlMCM-41	2,4408	100	36,2108	4,1803
	4,2252	110	20,9182	
	4,8682	200	18,1553	
	6,4430	210	13,7177	
	7,3308	300	12,0565	
AlMCM-41	2,4455	100	36,1413	4,1732
	4,1946	110	21,0708	
	4,8427	200	18,2509	
	6,3985	210	13,8131	
	7,2188	300	12,2435	

* obtido a partir de Eq. 2.11.

Após as impregnações dos suportes mesoporosos com os sais de cobalto e molibdênio, os catalisadores de HDS finais foram obtidos por calcinação a 450°C em atmosfera de ar conforme descrito no Item 3.2. Após este processo novas análises de DRX foram realizadas. Foram escolhidas duas faixas: i) de 1 a 10° para a identificação da fase do MCM-41 e ii) de 10 a 60° para a identificação das fases dos óxidos de cobalto e molibdênio cristalinos formados sobre a superfície dos materiais mesoporosos. As Figuras 4.48 e 4.49 apresentam os difratogramas para as amostras de CoMo/SiMCM-41, CoMo/Al80, CoMo/Al60, CoMo/Al40 e CoMo/Al20 com carregamento de 15 e 30 %, respectivamente.

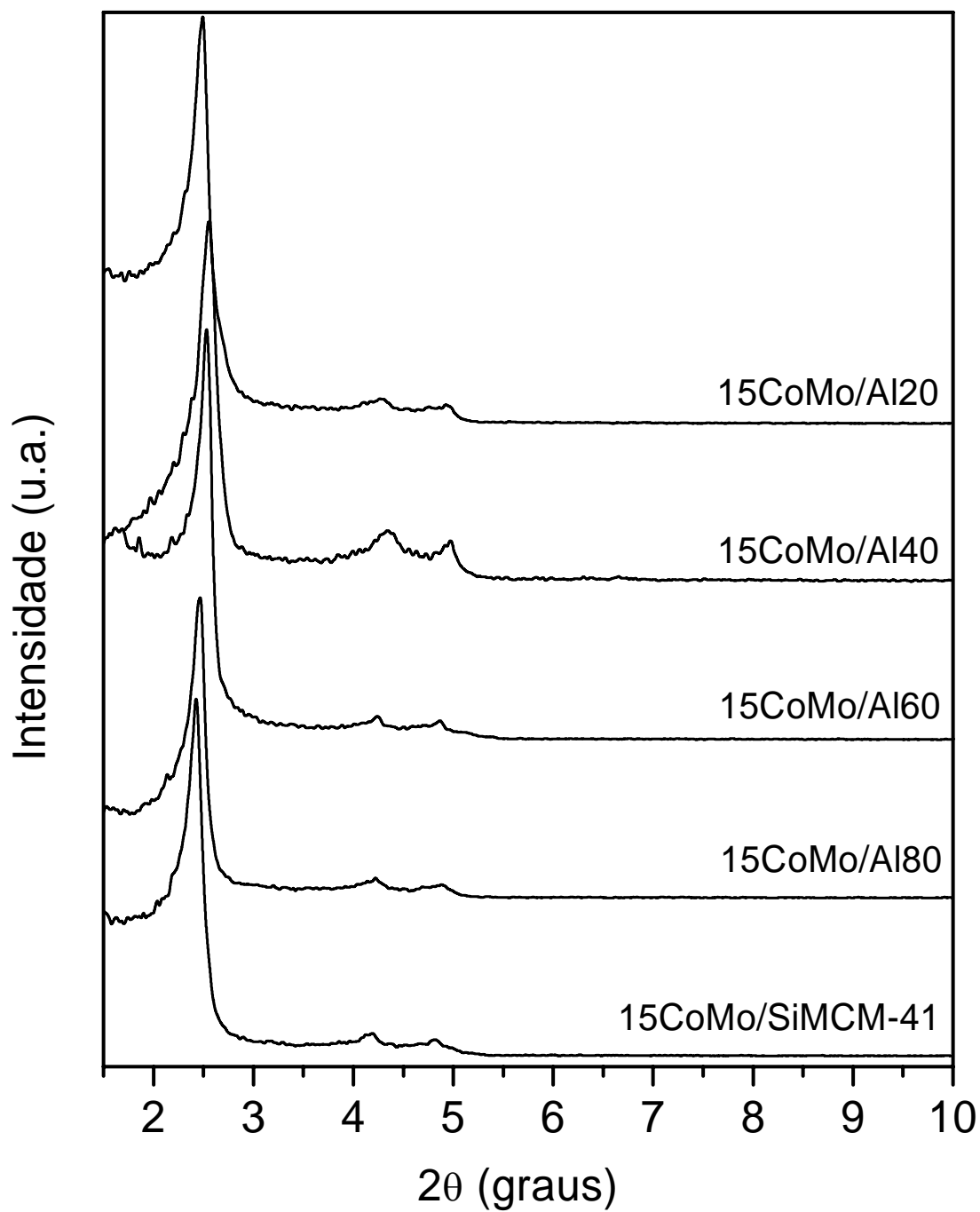


Figura 4.48. Difratoograma de raios-X das amostras SiMCM-41 e AlMCM-41 com carregamento de 15% de cobalto e molibdênio.

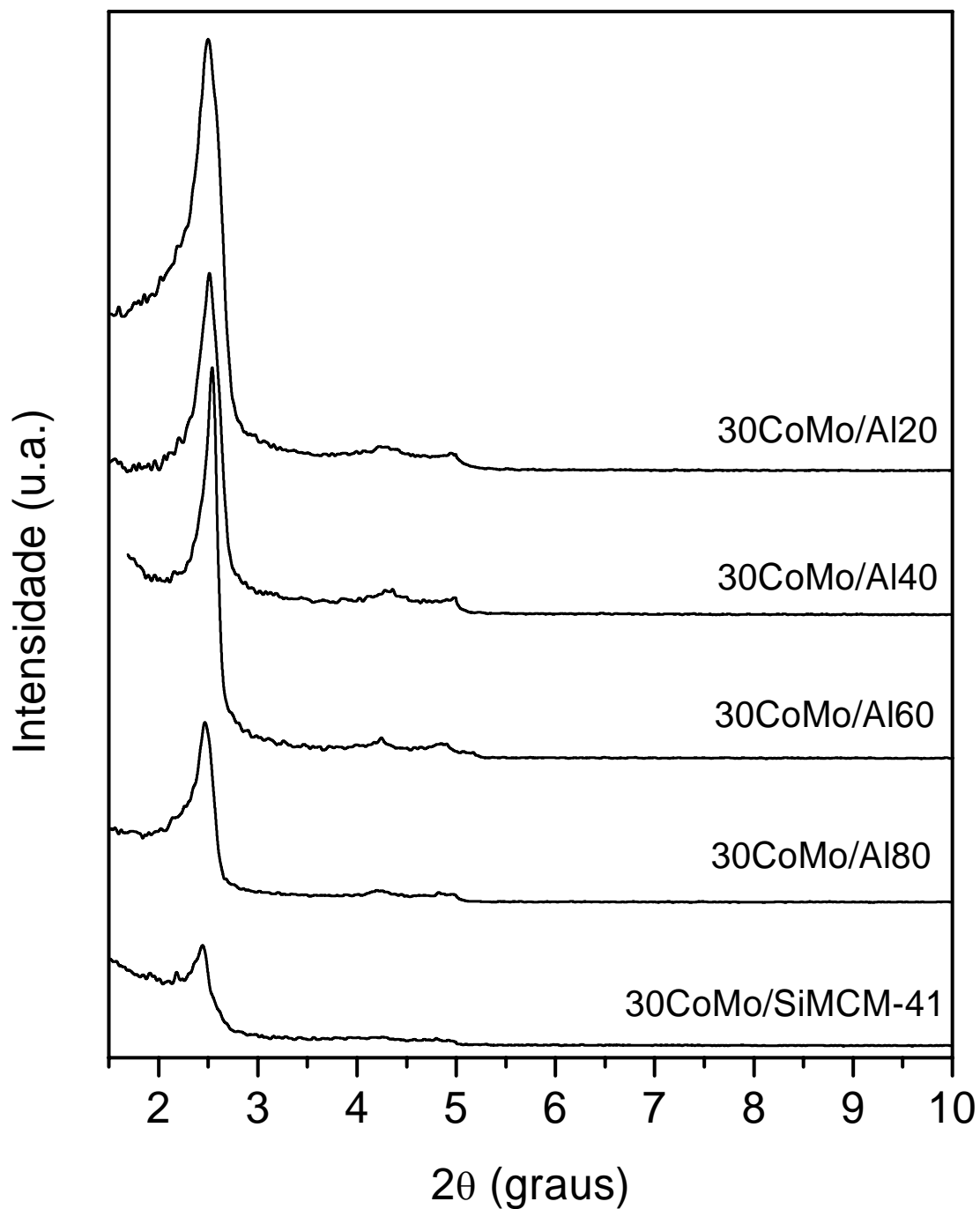


Figura 4.49. Difratoograma de raios-X das amostras SiMCM-41 e AlMCM-41 com carregamento de 30% de cobalto e molibdênio.

Como se pode observar nas Figuras 4.48 e 4.49 foram obtidos materiais finais com um alto grau de ordenação estrutural hexagonal com o aparecimento dos picos referentes aos planos (100), (110) e (200). Os outros picos referentes aos planos (210) e (300) que foram observados nos suportes puros não foram observados nas amostras finais. A Tabela 4.6 apresenta os dados referentes aos ângulos 2θ , suas respectivas distâncias interplanares e os parâmetros de arranjo hexagonal de estrutura a_0 para cada catalisador.

Tabela 4.6. Valores dos ângulos 2θ e suas respectivas distâncias interplanares para as amostras de SiMCM-41 e AlMCM-41 contendo cobalto e molibdênio.

Amostra	2θ	hkl	$d_{(hkl)}$	a_0 (nm)*
15CoMo/Al20	2,4886	100	35,5153	4,1010
	4,2891	110	20,6065	
	4,9217	200	17,9579	
15CoMo/Al40	2,5531	100	34,6181	3,9974
	4,3378	110	20,3752	
	4,9788	200	17,7520	
15CoMo/Al60	2,5348	100	34,8680	4,0262
	4,2517	110	20,7878	
	4,8879	200	18,0821	
15CoMo/Al80	2,4680	100	35,8118	4,1352
	4,2155	110	20,9663	
	4,8883	200	18,0806	
15CoMo/SiMCM-41	2,4350	100	36,2971	4,1912
	4,2155	110	20,9663	
	4,8271	200	18,3098	
30CoMo/Al20	2,4909	100	35,4825	4,0972
	4,2766	110	20,6668	
	4,9788	200	17,7520	
30CoMo/Al40	2,5156	100	35,1341	4,0569
	4,3378	110	20,3752	
	5,0082	200	17,6477	
30CoMo/Al60	2,5322	100	34,9038	4,0303
	4,2517	110	20,7878	
	4,8879	200	18,0821	
30CoMo/Al80	2,4754	100	35,7047	4,1228
	4,2473	110	20,8093	
	4,8271	200	18,3098	
30CoMo/SiMCM-41	2,4507	100	36,0646	4,1644
	4,2155	110	20,9663	
	4,7959	200	18,4290	

Comparando os valores do parâmetro de arranjo hexagonal de estrutura a_0 dos suportes puros (Tabela 4.5) com os valores de a_0 dos catalisadores finais (Tabela 4.6) se pode observar em todos os casos que houve um decréscimo no valor de a_0 e similar para as amostras com carregamentos de 15 e 30% de metais. Como o valor de a_0 representa a soma do diâmetro do poro e a espessura da parede de sílica, este fato pode ter ocorrido provavelmente devido à deposição de nanopartículas dos óxidos de cobalto e molibdênio no interior dos poros. As partículas dos óxidos sobre a superfície dos materiais seguem normalmente uma curva de distribuição gaussiana. Dessa forma, partículas maiores podem também ter normalmente sido depositadas na superfície externa. A Figura 4.50 mostra a variação de a_0 em função da razão Si/Al antes e depois da impregnação para diferentes carregamentos.

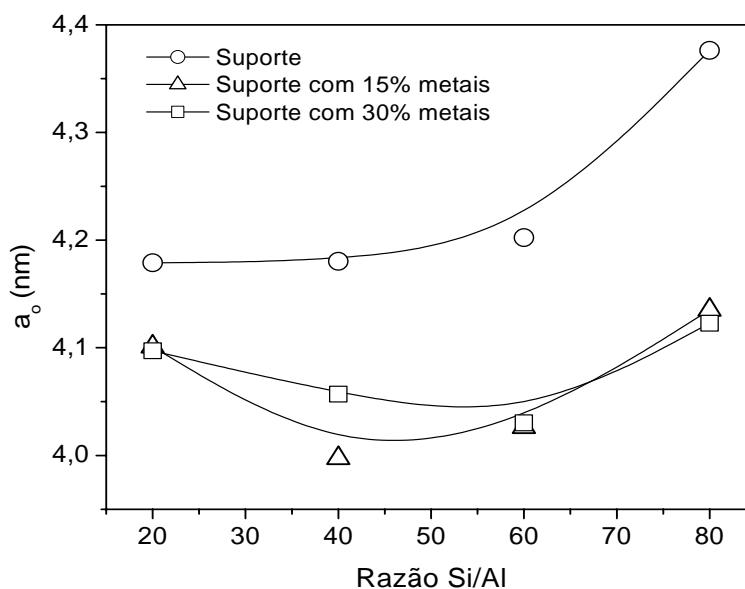


Figura 4.50. Variação do parâmetro de arranjo hexagonal de estrutura (a_0) com a razão Si/Al.

Após a impregnação e decomposição por calcinação dos sais de nitrato de cobalto e heptamolibdato de amônio sobre os suportes mesoporosos, as amostras finais de catalisadores obtidas foram submetidas a novas análises por DRX. Estas análises foram realizadas numa faixa angular da 10 a 60° e tiveram como objetivo identificar as espécies de óxidos cristalinos formados da decomposição dos sais sobre os suportes mesoporosos. As Figuras 4.51 a 4.60 mostram os difratogramas obtidos para as amostras com carregamentos de 15% e 30% de cobalto e molibdênio sobre SiMCM-41 e AlMCM-41 com diferentes razões Si/Al.

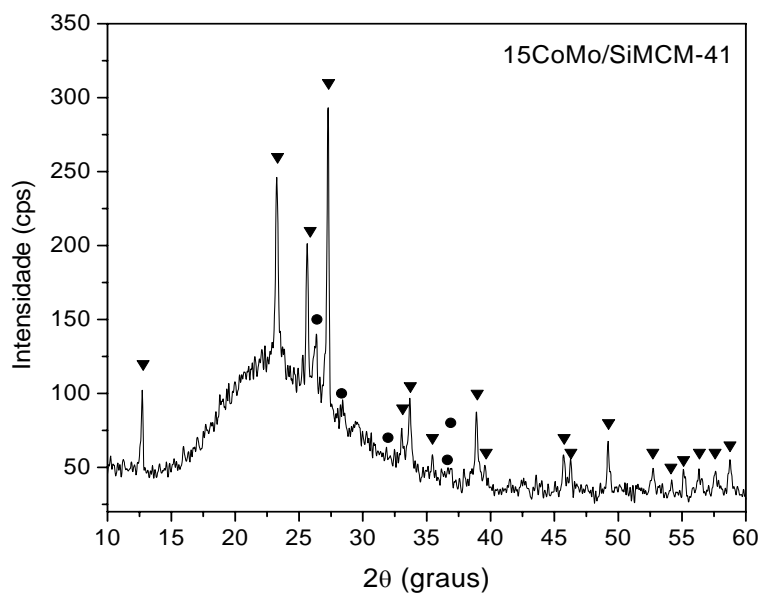


Figura 4.51. Difratoograma de raios-X da amostra 15CoMo/SiMCM-41. Onde (▼) MoO_3 e (●) CoMoO_4 .

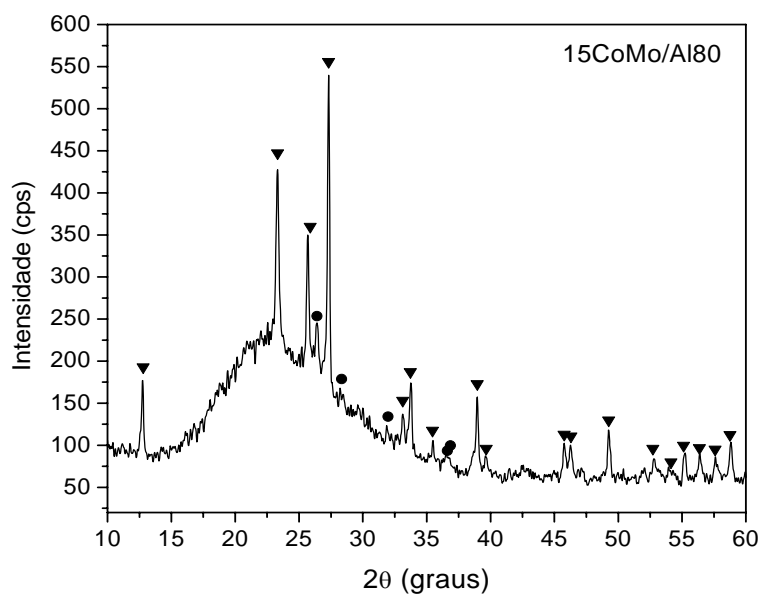


Figura 4.52. Difratoograma de raios-X da amostra 15CoMo/Al80. Onde (▼) MoO_3 e (●) CoMoO_4 .

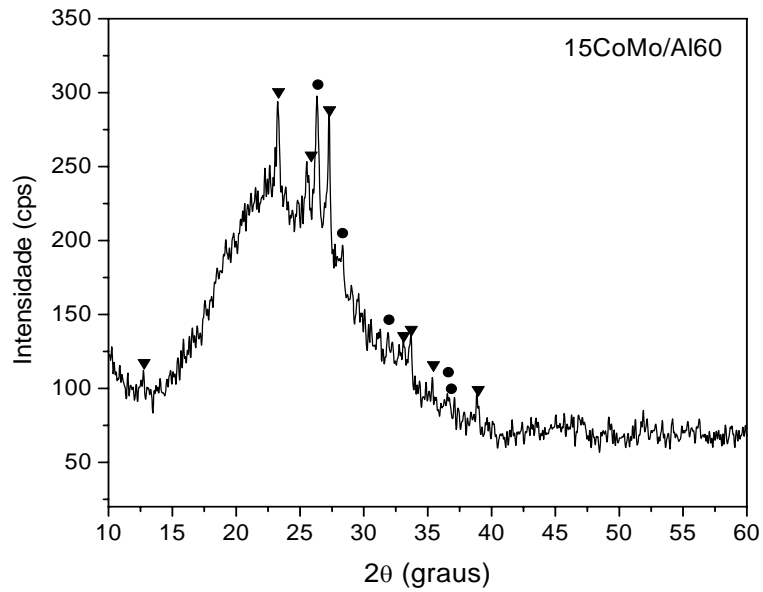


Figura 4.53. Difratoograma de raios-X da amostra 15CoMo/Al60. . Onde (▼) MoO₃ e (●) CoMoO₄.

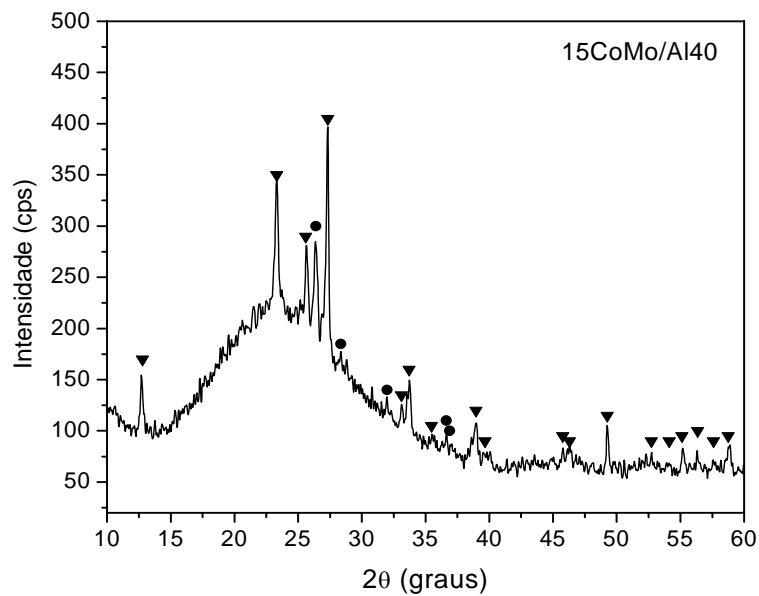


Figura 4.54. Difratoograma de raios-X da amostra 15CoMo/Al40. Onde (▼) MoO₃ e (●) CoMoO₄.

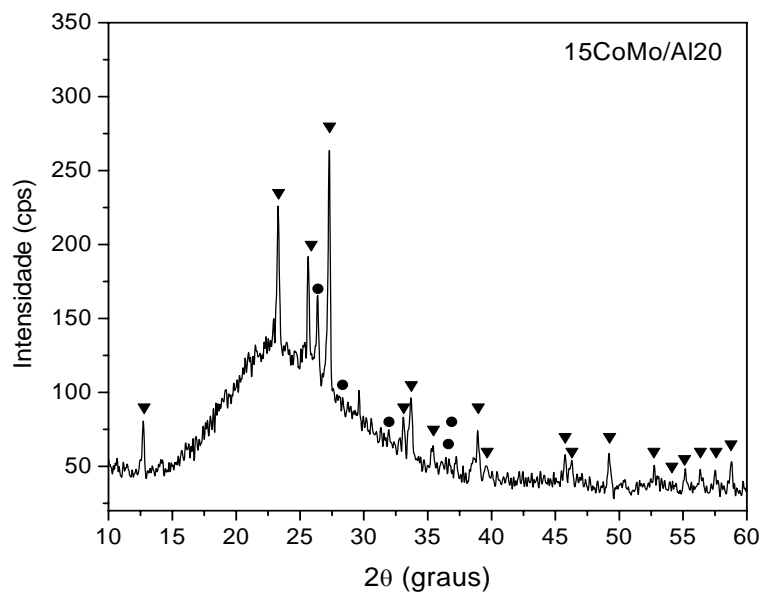


Figura 4.55. Difratoograma de raios-X da amostra 15CoMo/Al₂O₃. Onde (▼) MoO₃ e (●) CoMoO₄.

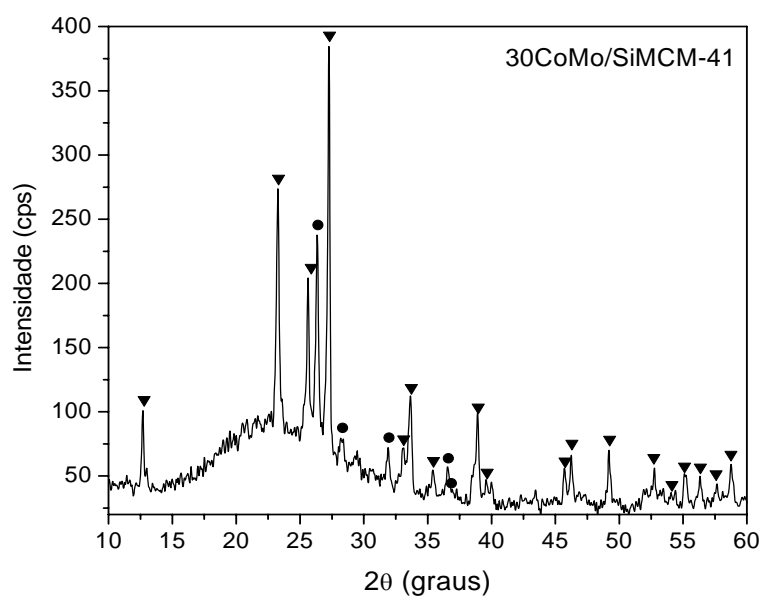


Figura 4.56. Difratoograma de raios-X da amostra 30CoMo/SiMCM-41. Onde (▼) MoO₃ e (●) CoMoO₄.

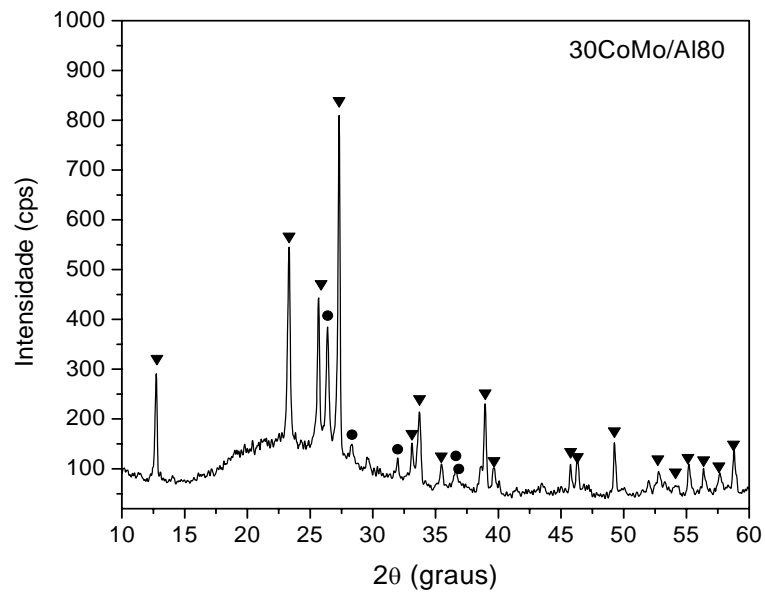


Figura 4.57. Difratoograma de raios-X da amostra 30CoMo/Al80. Onde (▼) MoO₃ e (●) CoMoO₄.

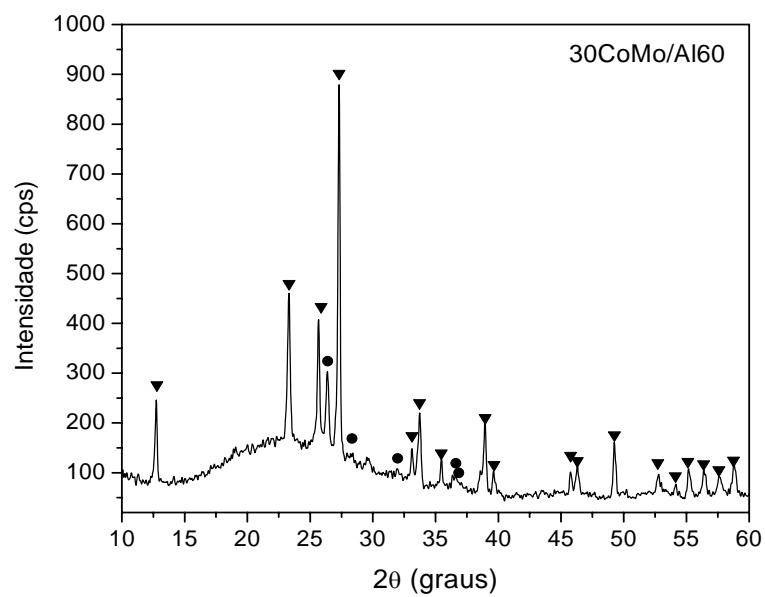


Figura 4.58. Difratoograma de raios-X da amostra 30CoMo/Al60. Onde (▼) MoO₃ e (●) CoMoO₄.

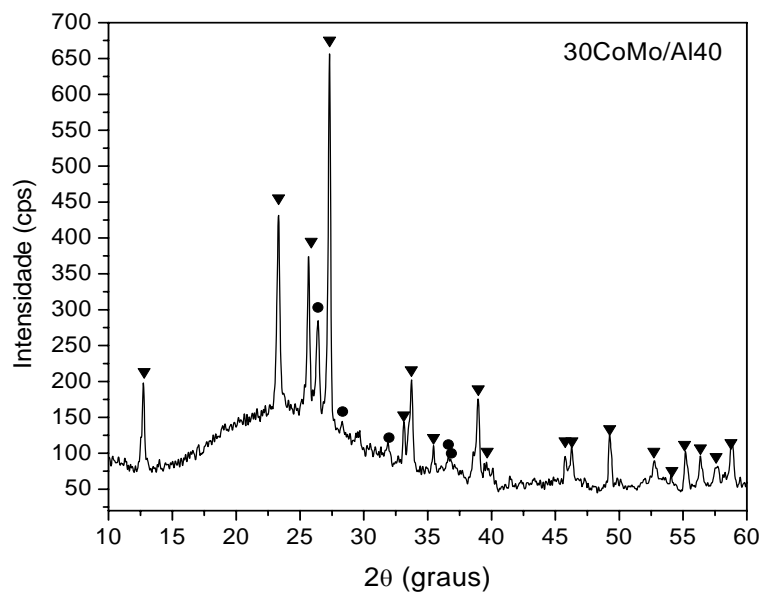


Figura 4.59. Difratoograma de raios-X da amostra 30CoMo/Al40. Onde (▼) MoO_3 e (●) CoMoO_4 .

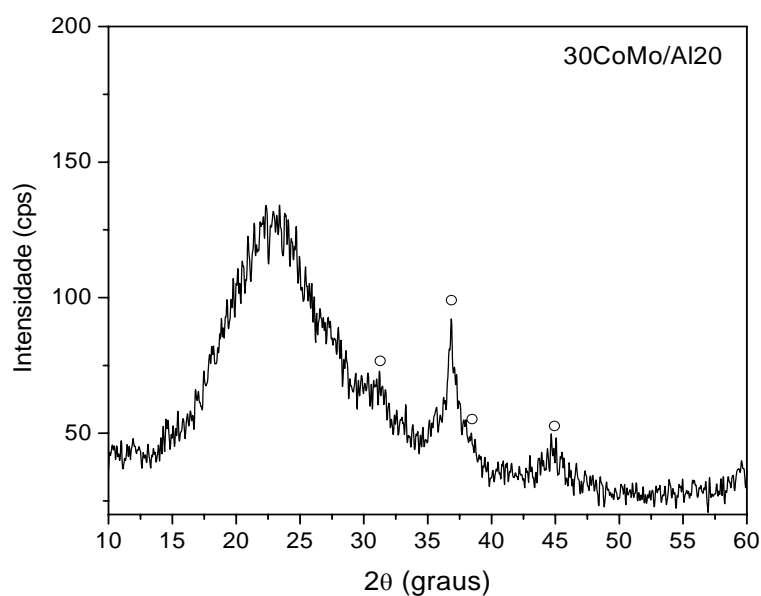


Figura 4.60. Difratoograma de raios-X da amostra 30CoMo/Al20. Onde (○) representa o Co_3O_4 .

A partir das análises por DRX pelo método do pó foi possível observar que após a calcinação a 450°C em atmosfera de ar as amostras de catalisadores finais apresentaram de

fases cristalinas de óxidos de cobalto e molibdênio. As fases cristalinas foram identificadas com auxílio à biblioteca do JCPDS (International Center for Diffraction Data), onde estão a disposição as cartas cristalográficas de vários materiais. Através da pesquisa nas cartas cristalográficas foi observada a presença de MoO_3 (Registro JCPDS: 35-0609) com estrutura ortorrômbica, Co_3O_4 (Registro JCPDS: 78-1970) com estrutura cúbica e óxidos mistos de cobalto e molibdênio na forma de CoMoO_4 (Registro JCPDS: 21-0868) com estrutura monoclinica. Os principais picos identificados baseados no JCPDS foram: MoO_3 ($2\theta = 12,79; 23,32; 25,88; 27,32; 33,12; 33,72; 35,46; 38,96; 39,66; 38,96; 39,66; 45,76; 46,3; 49,26; 52,22; 54,13; 55,12; 56,36; 57,59$ e $58,75$), CoMoO_4 ($2\theta = 26,40; 28,34; 31,98$ e $36,63$) e Co_3O_4 ($2\theta = 18,93; 31,38; 36,92; 38,52; 44,97; 55,57$ e $59,49$). Em todas as amostras estudadas foi observada a predominância das fases de cristalinas MoO_3 e CoMoO_4 com exceção da amostra 30CoMo/Al20 onde foram identificadas apenas fases referentes ao Co_3O_4 . A existência de Co_3O_4 e outros óxidos de cobalto e molibdênio na maioria das amostras também pode ter ocorrido, porem em pequenas quantidades não identificadas pelo DRX por interferência com a radiação de fundo ou por estarem presentes na forma amorfa. No Item 4.1.4 são apresentados dados de Redução Por Temperatura Programada (RTP) onde se pode visualizar a presença de óxidos de cobalto em algumas amostras. A presença de espécies de MoO_3 e CoMoO_4 pode ser interessante para reações de HDS visto que após a etapa de sulfetação poderão ser obtidas fases de MoS_2 e “CoMoS”, bastante ativas e estáveis para reações de HDS (Topsøe et al., 1996). Já a presença de Co_3O_4 pode originar após a sulfetação Co_9S_8 , uma fase muito pouco ativa para catalisadores de HDS (Topsøe et al., 1996), mais também ser reduzida a cobalto metálico que devidamente acomodado nas extremidades de cristais de MoS_2 pode originar fases ativas conhecidas como “CoMoS”.

A estimativa dos diâmetros médios dos cristalitos de MoO_3 , CoMoO_4 e Co_3O_4 foi realizada através da lei de Scherrer (Anderson e Pratt, 1985). Os diâmetros médios dos cristalitos foram obtidos através das três reflexões mais intensas de cada fase, sendo o diâmetro médio final obtido pela média aritmética entre os diâmetros obtidos para cada reflexão. As reflexões utilizadas foram as próximas a: MoO_3 ($2\theta = 23,32; 25,88$ e $27,31$), CoMoO_4 ($2\theta = 26,39; 28,34$ e $31,98$) e Co_3O_4 ($2\theta = 31,38; 36,91$ e $44,97$). A Tabela 4.7 apresenta os valores dos diâmetros médios de partículas de óxidos obtidas através da lei de Scherrer (Eq. 2.11).

Pode-se observar que em todos os casos foram obtidos diâmetros médios de partículas em escala nanométrica, podendo o material apresentar também partículas maiores (que ficariam espalhadas no “bulk” da fase sólida global) e outras menores (que poderiam penetrar nos poros e se alojar). Pode-se observar que as partículas de CoMoO_4 apresentaram dimensões um pouco menores do que as formadas por MoO_3 . Na maioria dos casos não foi observada uma relação direta entre as dimensões com a variação da razão Si/Al, com exceção dos cristais de CoMoO_4 nas amostras com carregamento de 30% onde foi observado uma progressiva diminuição dos cristais com a razão Si/Al. De qualquer forma variações na concentração de alumínio e a natureza de suas espécies podem estar alterando o ponto isoelétrico da estrutura dos suportes, causando assim diferentes interações dos íons de cobalto e molibdênio durante a impregnação com suportes e conseqüentemente variações nas dimensões de partículas finais de óxidos e dispersão. Análises complementares através de quimissorção de H_2 e CO e microscopia eletrônica de transmissão (MET), também são bastante úteis na caracterização dos diâmetros de partículas dos óxidos sobre os suportes mesoporosos.

Tabela 4.7. Valores dos diâmetros médios das partículas de óxidos depositados sobre os materiais mesoporosos SiMCM-41 e AlMCM-41.

Amostra	Diâmetros médios de partícula (nm)		
	MoO_3	CoMoO_4	Co_3O_4
15CoMo/SiMCM-41	44,48	25,22	-
15CoMo/Al80	36,54	35,93	-
15CoMo/Al60	43,96	23,80	-
15CoMo/Al40	32,30	27,25	-
15CoMo/Al20	47,28	47,58	-
30CoMo/SiMCM-41	37,98	39,70	-
30CoMo/Al80	40,53	37,71	-
30CoMo/Al60	36,08	35,25	-
30CoMo/Al40	31,81	30,53	-
30CoMo/Al20	-	-	21,59

4.1.4. Caracterização Morfológica dos Suportes

4.1.4.1. Adsorção de Nitrogênio

As Figuras 4.61 a 4.65 apresentam as isotermas de adsorção e distribuição diâmetros de poros obtidas para SiMCM-41 e AlMCM-41 com Si/Al de 80, 60, 40 e 20, respectivamente. Pode-se observar que em todos os casos foram obtidas isotermas do tipo IV, segundo a classificação de Brunauer e colaboradores (1938), características de materiais mesoporosos. A determinação das áreas superficiais dos materiais mesoporosos obtidos foi realizado correlacionando os dados das isotermas de adsorção de nitrogênio a 77K pelo modelo de BET (Brunauer et al., 1938) na faixa de P/P_0 de 0,05 – 0,20. As distribuições de diâmetros de poros dos materiais mesoporosos foram obtidas correlacionando os valores de volume adsorvido em função da pressão relativa (P/P_0) nos algoritmos propostos por BJH (Brunauer et al., 1953) numa faixa de poros de 1 – 100 nm. Os diâmetros médios de poros foram estimados através das curvas de distribuição de poros obtidas pelo método BJH na etapa de adsorção e revelaram valores na faixa de 2,3 a 2,6 nm. Com exceção da amostra com Si/Al = 20, observou-se uma diminuição dos diâmetros médios de poros com a diminuição da razão Si/Al. Como mostra a Tabela 4.8, os materiais obtidos apresentaram volumes de poros na faixa de 0,37 a 0,58 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$. Através do método BET foi observado que as amostras apresentam áreas superficiais totais na faixa de 600 a 900 m^2g^{-1} e em todos os casos foi observado um aumento na área superficial com o aumento do volume de poros (Figura 4.66).

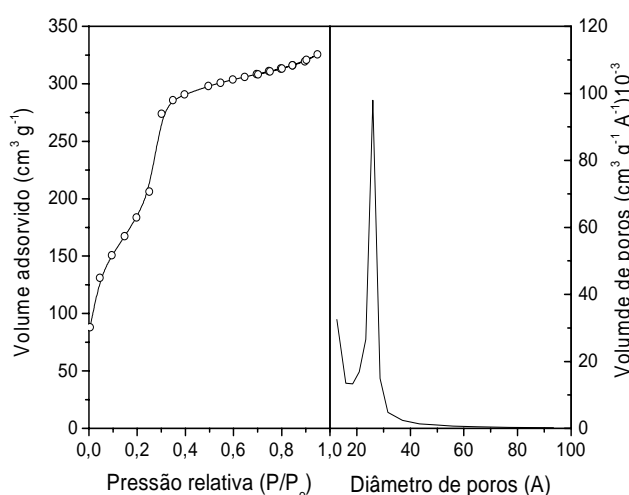


Figura 4.61. Isotermas de adsorção de N_2 e distribuição de diâmetro de poros do suporte mesoporoso SiMCM-41.

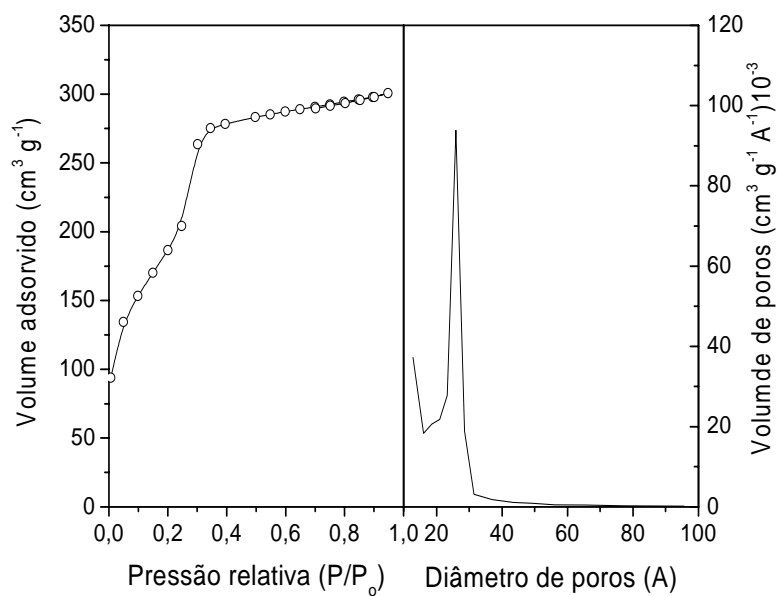


Figura 4.62. Isotermas de adsorção de N₂ e distribuição de diâmetro de poros do suporte mesoporoso AIMCM-41 com Si/Al de 20.

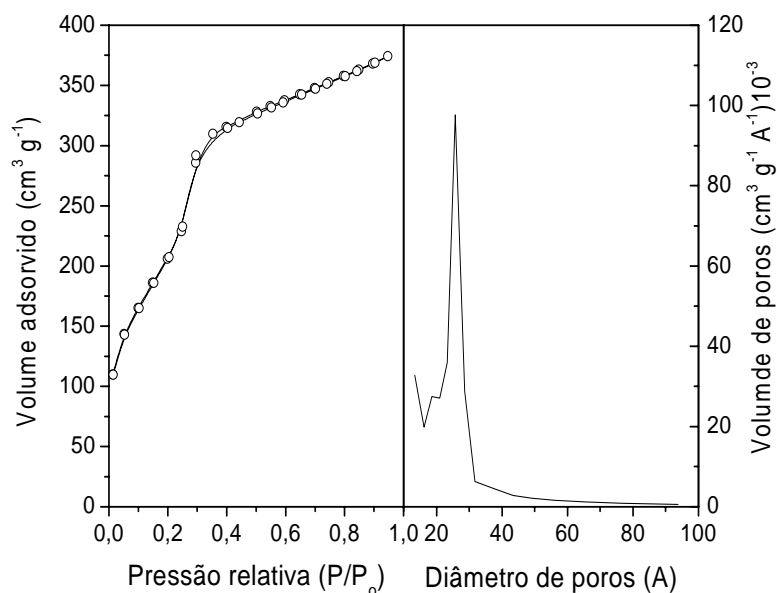


Figura 4.63. Isotermas de adsorção de N₂ e distribuição de diâmetro de poros do suporte mesoporoso AIMCM-41 com Si/Al de 40.

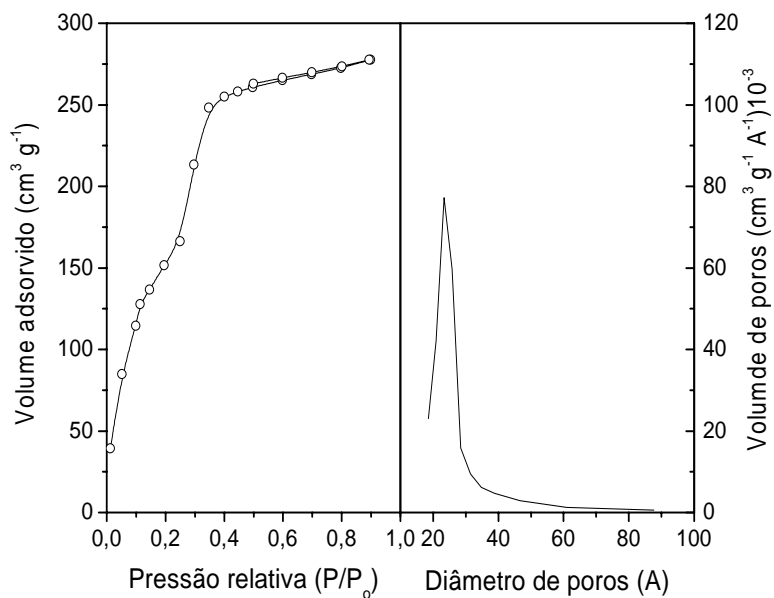


Figura 4.64. Isotermas de adsorção de N_2 e distribuição de diâmetro de poros do suporte mesoporoso AIMCM-41 com Si/Al de 60.

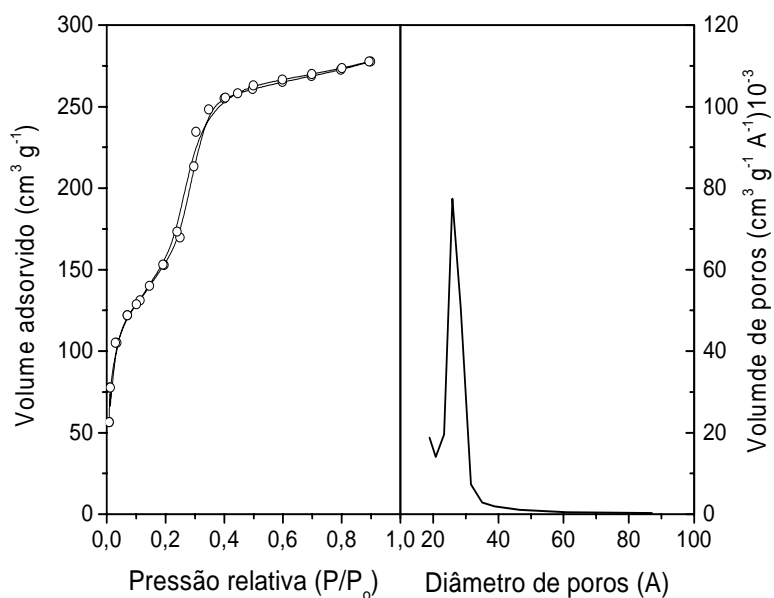


Figura 4.65. Isotermas de adsorção de N_2 e distribuição de diâmetro de poros do suporte mesoporoso AIMCM-41 com Si/Al de 80.

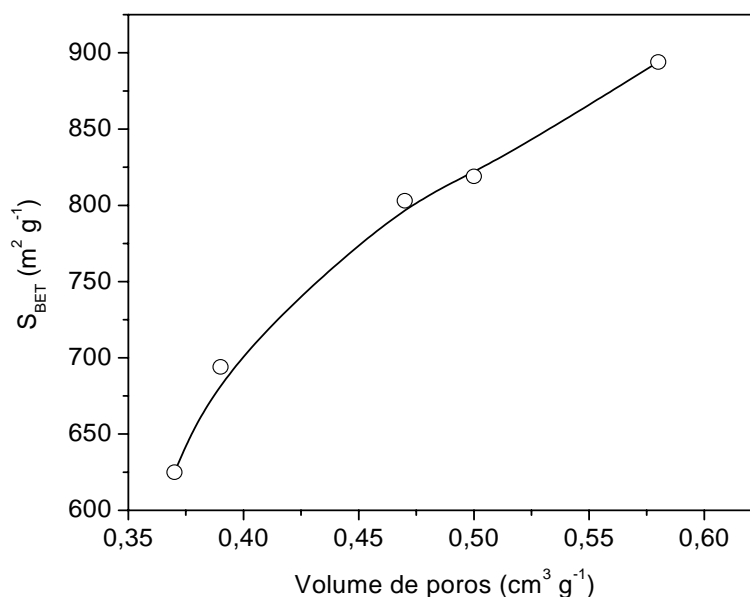


Figura 4.66. Variação da área superficial com o volume de poros.

Tabela 4.8. Propriedades superficiais dos materiais mesoporosos SiMCM-41 e AlMCM-41.

Amostra	a_0 (nm)*	D_p (nm)**	W_t (nm)***	V_p (cm³ g⁻¹)	S_{BET} (m² g⁻¹)
SiMCM-41	4,2520	2,6012	1,6508	0,50	819
AlMCM-41 80	4,3762	2,5918	1,7844	0,37	625
AlMCM-41 60	4,2023	2,5710	1,6313	0,39	694
AlMCM-41 40	4,1803	2,3437	1,8366	0,58	894
AlMCM-41 20	4,1732	2,5889	1,5843	0,47	803

*Através da Equação 2.10; **Pelo método BJH na etapa de adsorção e *** $W_t = a_0 - D_p$ (nm)

Como mostra a Tabela 4.8 foi observado que houve um aumento no parâmetro mesoporoso ao (soma do diâmetro médio do poro (D_p) e a espessura da parede de sílica (W_t)) com o aumento da razão Si/Al. Já para a amostra de SiMCM-41 esse parâmetro teve valores entre as amostras com Si/Al 80 e 60. Através da diferença entre o parâmetro de estrutura (a_0) e os respectivos diâmetros médios de poros (D_p) foi possível estimar os valores médios das espessuras de parede de sílica (W_t) na faixa de 1,6 a 1,8 nm. Em comparação com trabalhos na literatura (Kruk et al., 1997; Kruk et al., 1999) foram observados valores relativamente

altos o que pode conferir a esses materiais alta resistência mecânica e a possibilidade de aplicação como suportes catalíticos em processos industriais de refino de petróleo, onde os catalisadores são submetidos muitas vezes a condições operacionais com altas temperaturas e pressões. Esses fatores revelam fundamental importância, visto que de acordo com a aplicação que vai ser dada a cada material, este requer um determinado grupo de características superficiais específicas. Após a impregnação dos óxidos de cobalto e molibdênio foi observado que ocorreu uma diminuição na área superficial total obtendo-se os seguintes valores em $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$: 632 (15CoMo/SiMCM-41), 463 (15CoMo/Al80), 512 (15CoMo/Al60), 678 (15CoMo/Al40), 617 (15CoMo/Al20), 487 (30CoMo/SiMCM-41), 398 (30CoMo/Al80), 404 (30CoMo/Al60), 543 (30CoMo/Al40) e 445 (30CoMo/Al20). A Figura 4.67 mostra como variaram os diâmetros médios de poros, parâmetros mesoporosos e espessuras de parede de sílica em função da razão Si/Al.

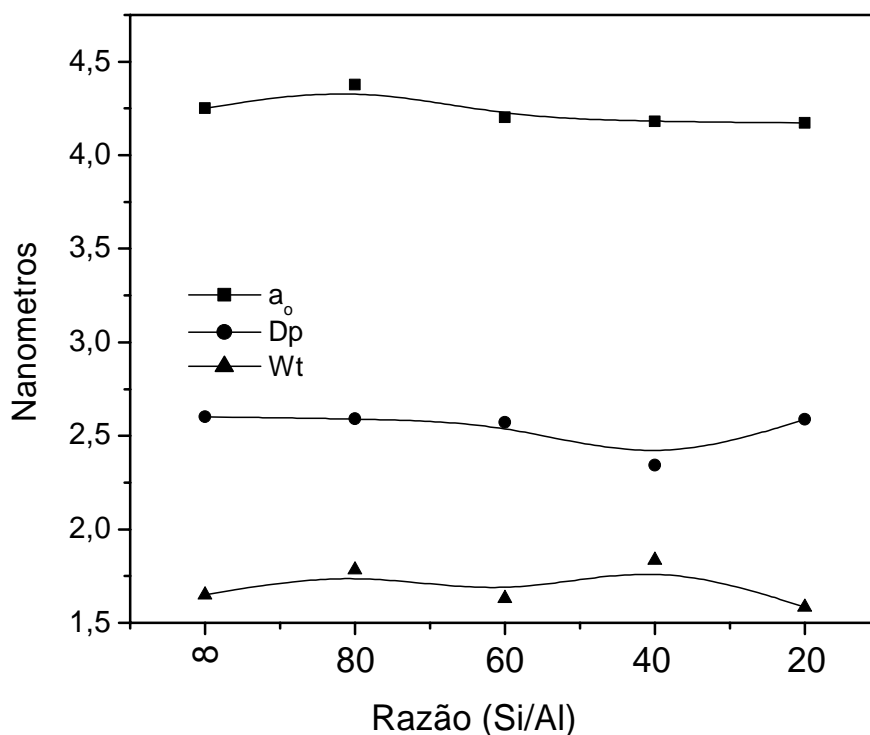


Figura 4.67. Variação do parâmetro de arranjo hexagonal (a_0), diâmetro médio de poros (D_p) e espessura de parede de sílica (W_t) em função da razão Si/Al.

4.1.4.2. Distribuição de Diâmetros de Partículas

As análises de distribuição granulométrica foram realizadas com o objetivo de avaliar a distribuição de partículas dos suportes mesoporosos SiMCM-41 e AlMCM-41 obtidos através de síntese hidrotérmica. Nas Figuras 4.68 a 4.72 podem ser observados os histogramas que mostram em todos os casos uma distribuição de partículas obedeceu a uma curva gaussiana. As amostras apresentaram uma distribuição muito similar com diâmetros média na faixa de 12 a 16 μm . Foi observado um discreto aumento no diâmetro médio das partículas com a diminuição da razão Si/Al como mostra a Tabela 4.9. Uma exceção foi a amostra de SiMCM-41 que apresentou diâmetro médio de 16,3 μm superior a todas as amostras contendo alumínio.

Tabela 4.9. Distribuição granulométrica dos suportes SiMCM-41 e AlMCM-41.

Amostra	Diâmetro (10%) (μm)	Diâmetro (50%) (μm)	Diâmetro (90%) (μm)	Diâmetro médio (μm)
SiMCM-41	6,18	16,72	26,11	16,30
AlMCM-41(80)	4,21	13,11	20,84	12,78
AlMCM-41(60)	4,60	13,48	20,97	13,11
AlMCM-41(40)	4,22	13,88	23,71	13,94
AlMCM-41(20)	5,70	15,59	23,31	15,56

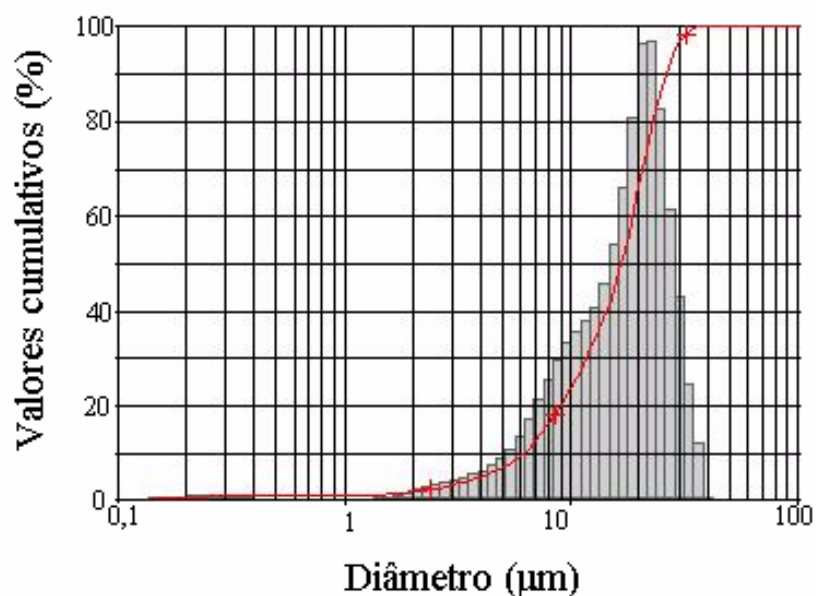


Figura 4.68. Distribuição de diâmetros de partículas para o suporte mesoporoso SiMCM-41.

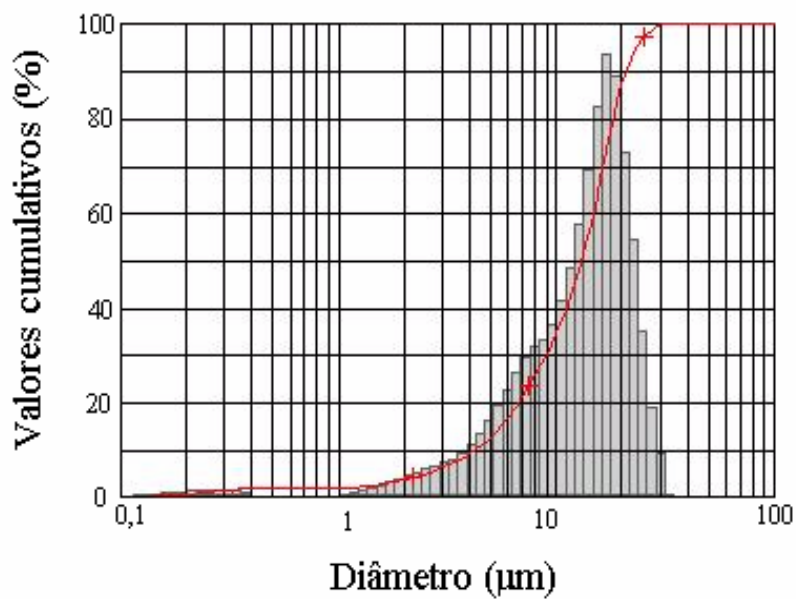


Figura 4.69. Distribuição de diâmetros de partículas para o suporte mesoporoso AIMCM-41 (Si/Al = 80).

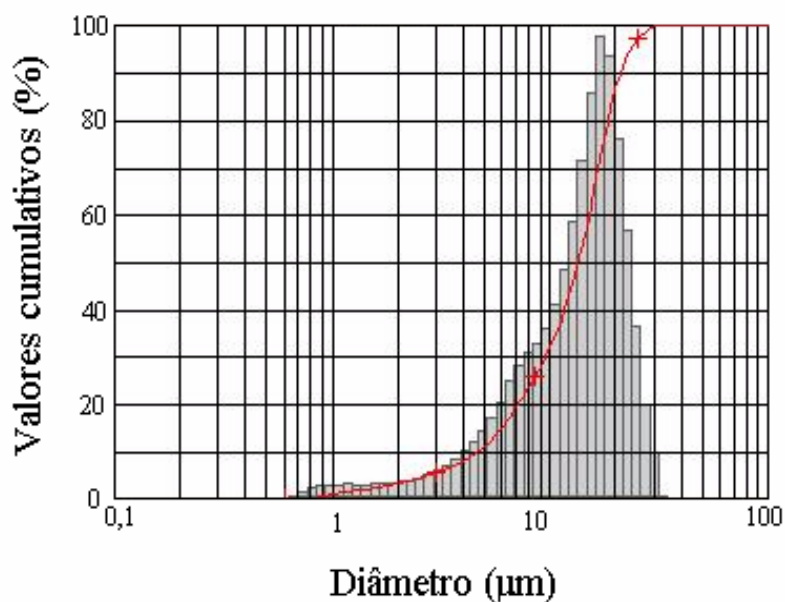


Figura 4.70. Distribuição de diâmetros de partículas para o suporte mesoporoso AIMCM-41 (Si/Al = 60).

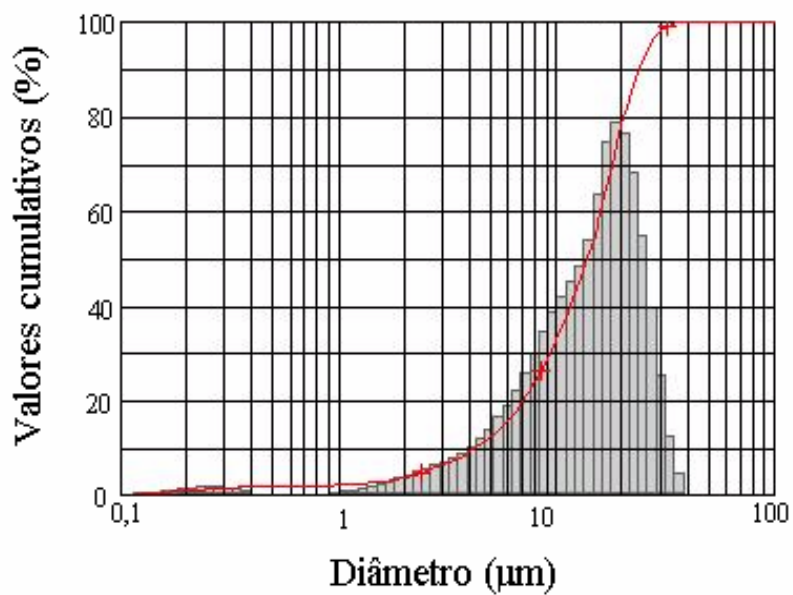


Figura 4.71. Distribuição de diâmetros de partículas para o suporte mesoporoso AIMCM-41 (Si/Al = 40).

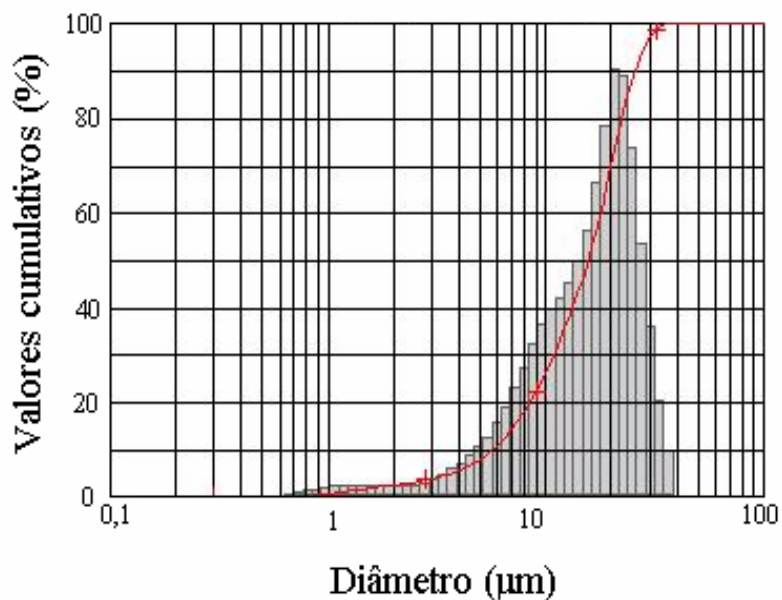


Figura 4.72. Distribuição de diâmetros de partículas para o suporte mesoporoso AIMCM-41 (Si/Al = 20).

4.1.4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura

As análises por microscopia eletrônica de varredura foram realizadas com o objetivo de observar a morfologia dos materiais nanoestruturados sintetizados. Pode-se observar nas Figuras 4.74 a 4.78 que as amostras de SiMCM-41 e AlMCM-41 apresentaram partículas a nível de microestrutura formadas a partir de agregados de pequenas partículas na faixa de 0,5-1,5 μm . A morfologia das partículas das amostras de AlMCM-41 se mostraram similares entre si e também em relação à amostra de SiMCM-41. Em todos os casos foram observadas partículas na sua maioria uniformes, dando o aspecto de pequenas placas, algumas interligadas e outras similares a grãos de arroz, indicando ser provavelmente essa a fase correspondente ao MCM-41, já que as análises de DRX e adsorção de nitrogênio mostraram que essas amostras são puras e apresentam alto grau de ordenação. De acordo com Cheng e colaboradores (1995) o crescimento de cristais de MCM-41 pode ocorrer com formação desse tipo de estrutura, podendo apresentar cristalititos também na forma de placas hexagonais perfeitas (caso ideal) e placas hexagonais imperfeitas e irregulares (caso realístico). A Figura 4.73 apresenta um esquema representativo do mecanismo proposto por Cheng para a formação de cristais de MCM-41.

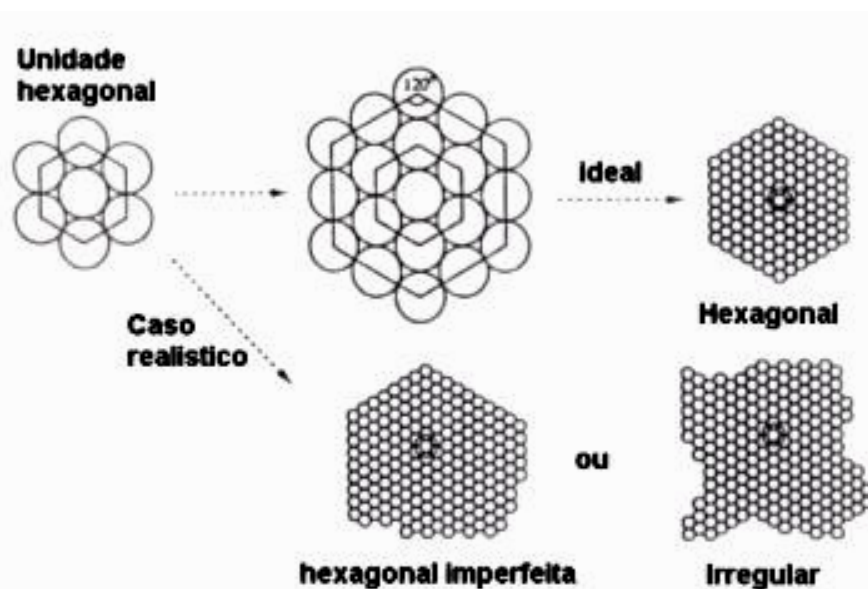


Figura 4.73. Possíveis morfologias para partículas de MCM-41.

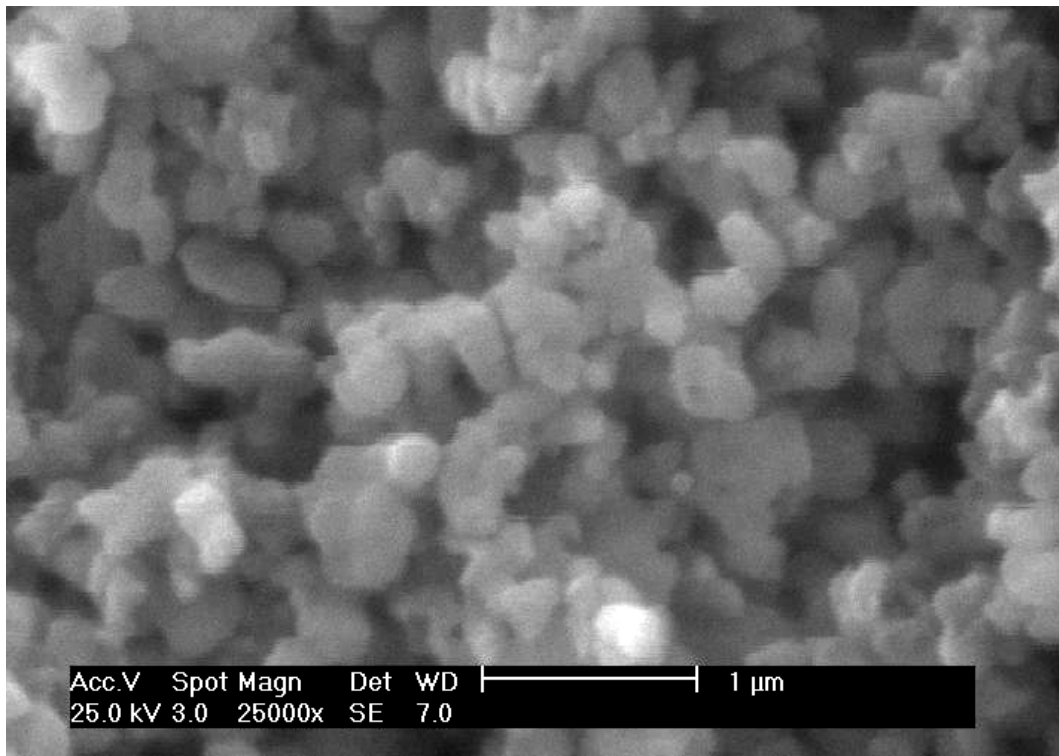


Figura 4.74. MEV da amostra SiMCM-41 obtida com ampliação de 25000x

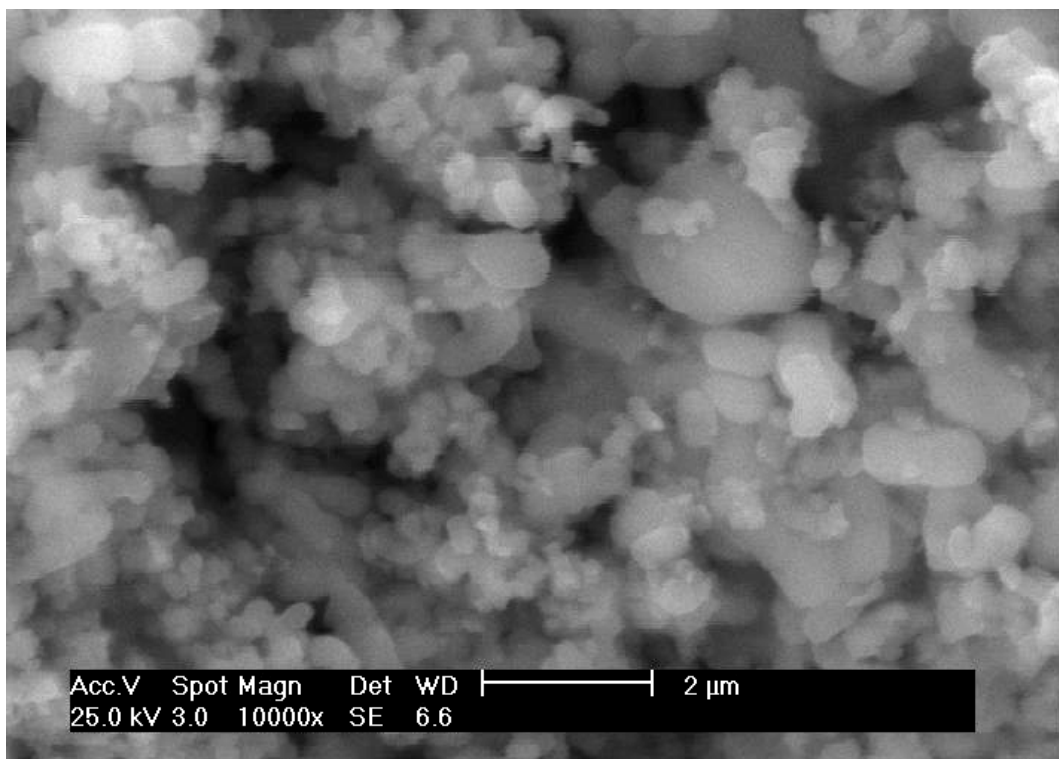


Figura 4.75. MEV da amostra AIMCM-41 com Si/Al = 80 obtida com ampliação de 10000x

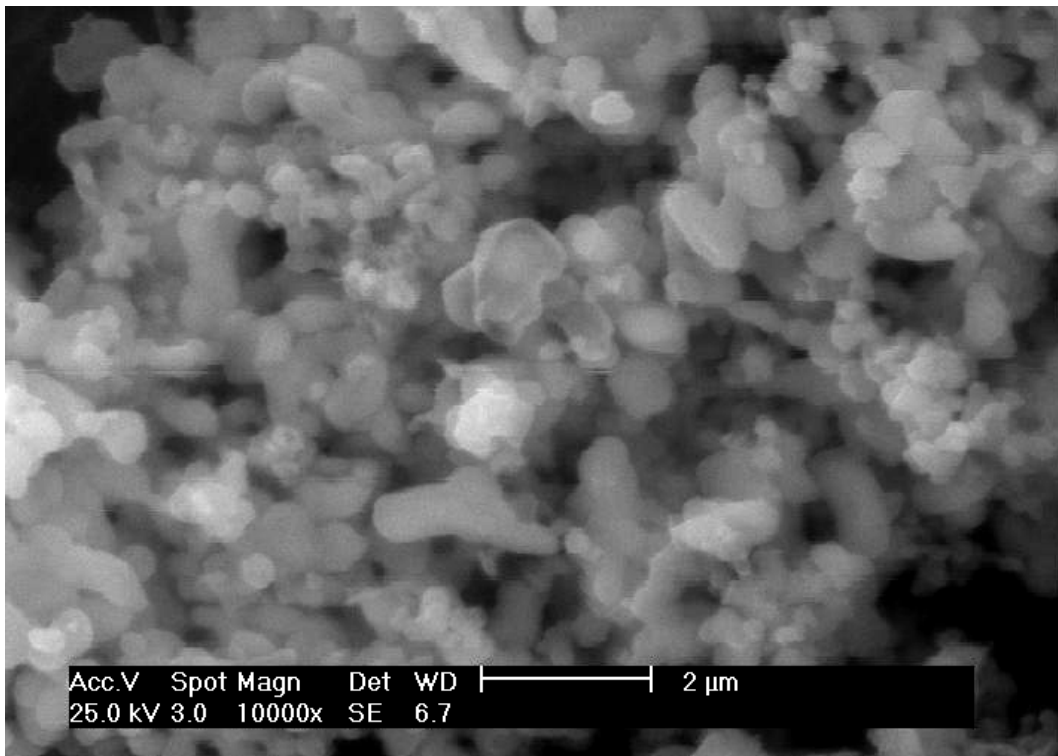


Figura 4.76. MEV da amostra AIMCM-41 com Si/Al = 60 obtida com ampliação de 10000x

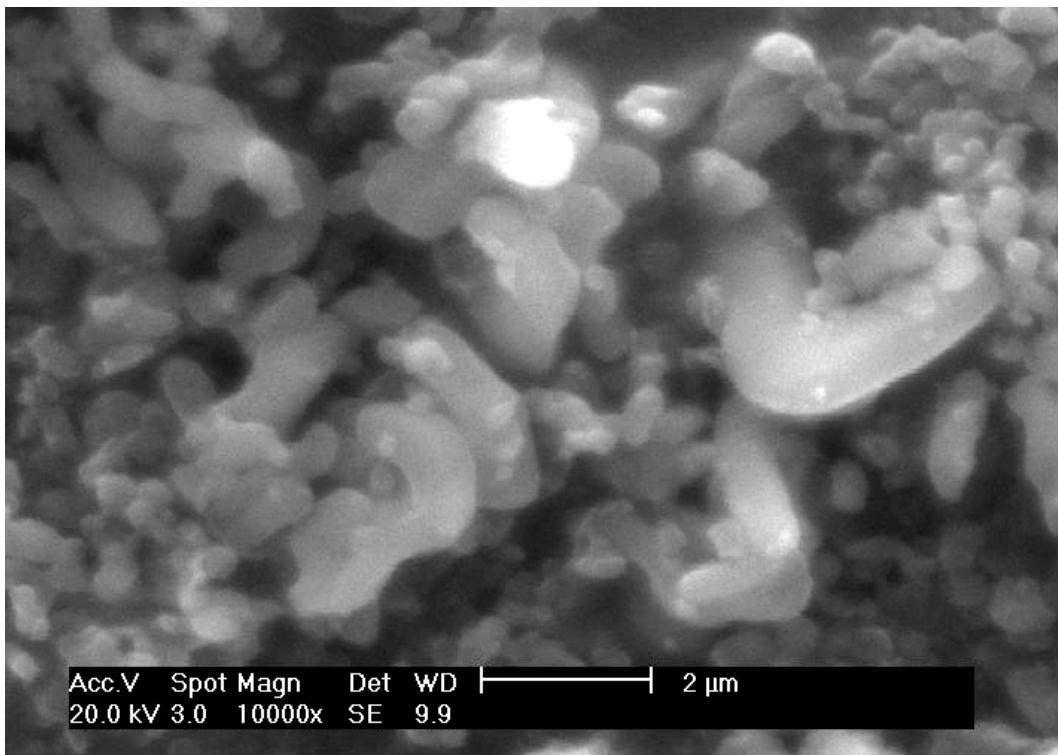


Figura 4.77. MEV da amostra AIMCM-41 com Si/Al = 40 obtida com ampliação de 10000x

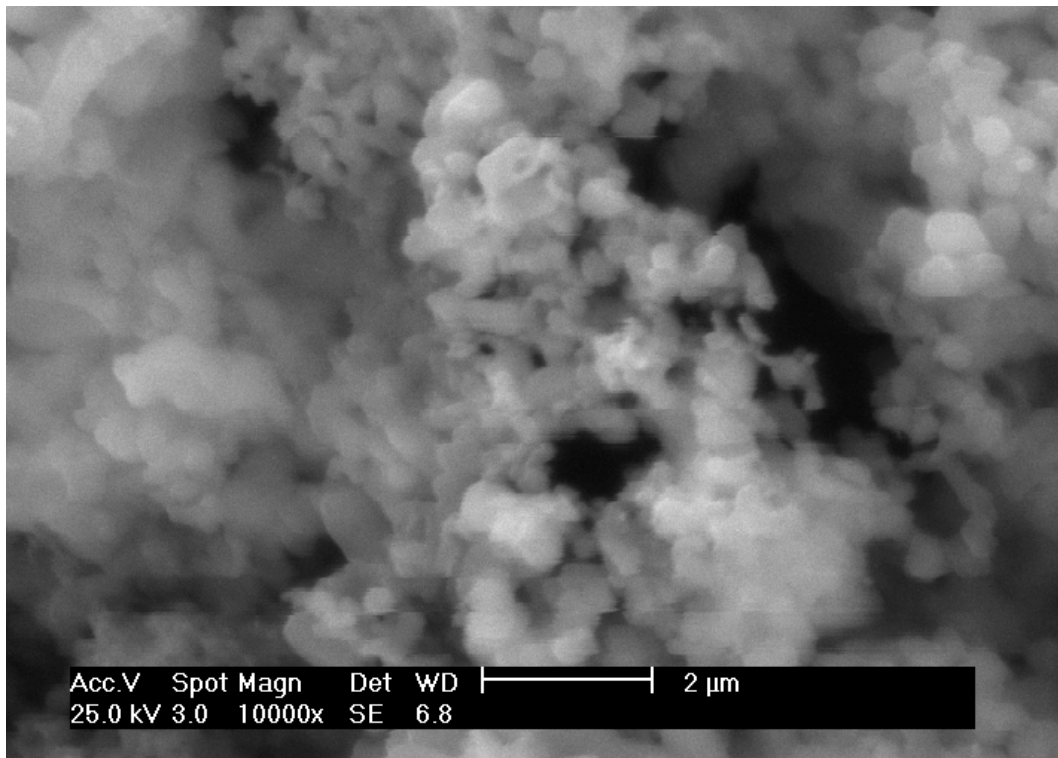


Figura 4.78. MEV da amostra AIMCM-41 com Si/Al = 20 obtida com ampliação de 10000x

4.1.5. Composição Química Via Fluorescência de Raios-X

A composição química semi-quantitativa dos materiais mesoporosos sintetizados na forma calcinada foi determinada por microanálise de Fluorescência de raios-X com energia dispersiva. Foram observados três principais picos referentes em 1,12, 1,46 e 1,68 keV, referentes as linhas $\text{NaK}\alpha$, $\text{AlK}\alpha$ e $\text{SiK}\alpha$. Através das análises por FRX foram observadas as seguintes razões atômicas experimentais: AIMCM-41 com $\text{Si/Al} = 80$ ($\text{Si/Al} = 72,1$ e $\text{Na/Al} = 1,3$), AIMCM-41 com $\text{Si/Al} = 60$ ($\text{Si/Al} = 65,8$ e $\text{Na/Al} = 0,9$), AIMCM-41 com $\text{Si/Al} = 40$ ($\text{Si/Al} = 42,6$ e $\text{Na/Al} = 1,5$) e AIMCM-41 com $\text{Si/Al} = 20$ ($\text{Si/Al} = 17,2$ e $\text{Na/Al} = 1,4$). As Figuras 4.79 a 4.83 apresentam os espectros de FRX para as amostras de SiMCM-41 e AIMCM-41 com razões Si/Al teóricas de 80, 60, 40 e 20. As Figuras 4.84 a 4.93 mostram os espectros de FRX por energia dispersiva dos catalisadores de cobalto e molibdênio na forma de óxidos suportados sobre os materiais nanoestruturados SiMCM-41 e AIMCM-41 com diferentes razões Si/Al.

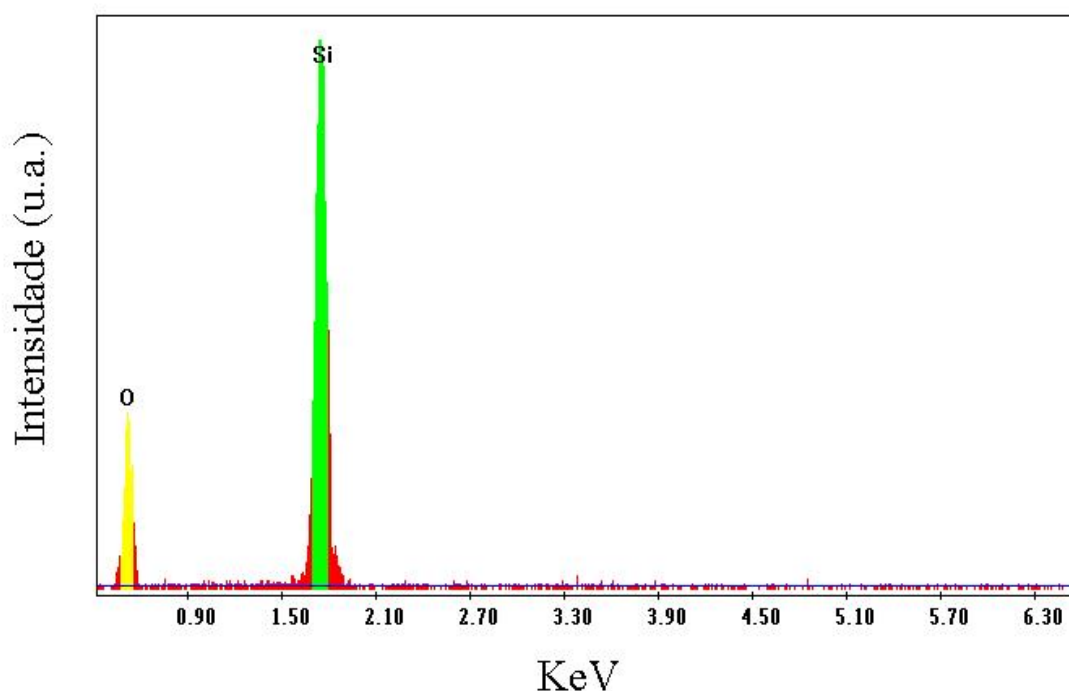


Figura 4.79 Espectro de FRX da amostra de SiMCM-41 calcinada

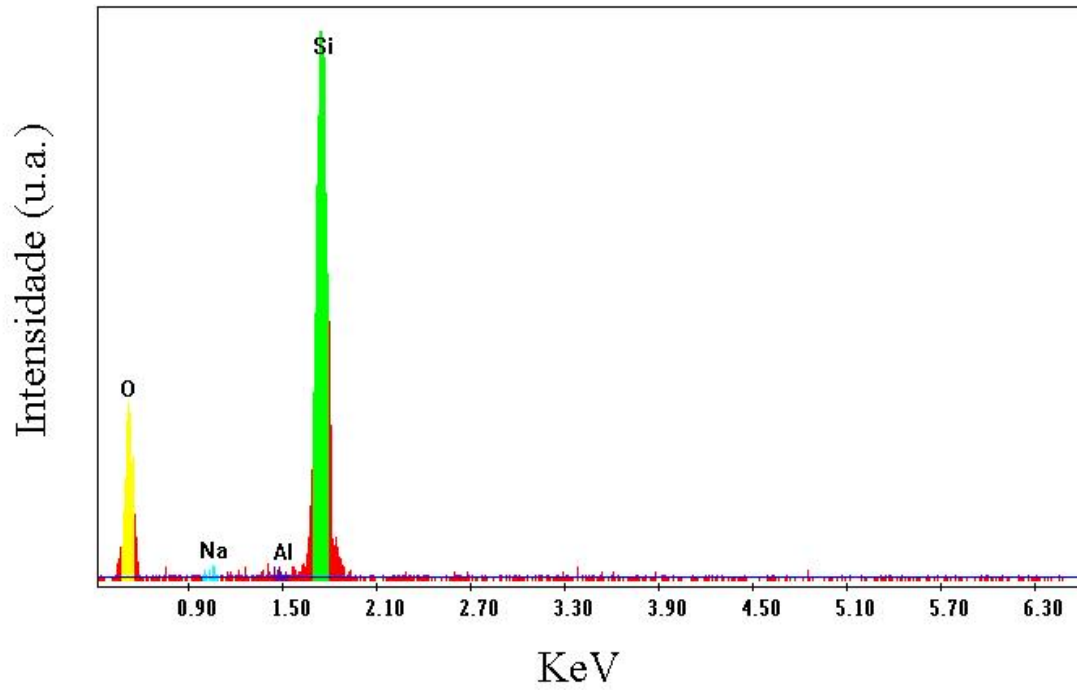


Figura 4.80 Espectro de FRX da amostra de AlMCM-41 com Si/Al = 80 calcinada.

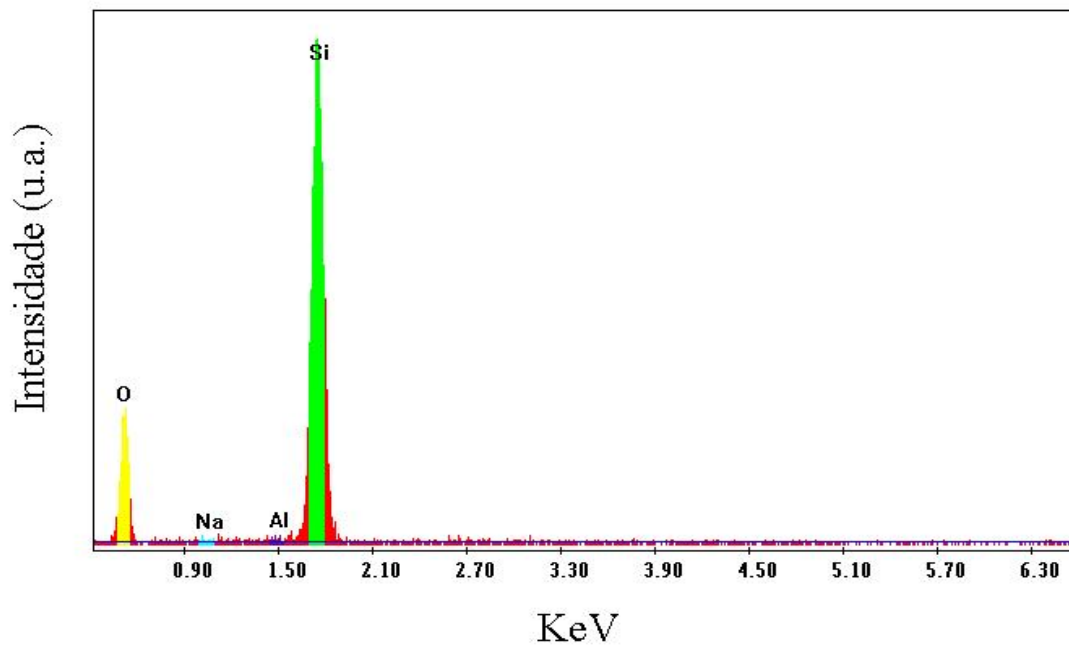


Figura 4.81 Espectro de FRX da amostra de AlMCM-41 com Si/Al = 60 calcinada.

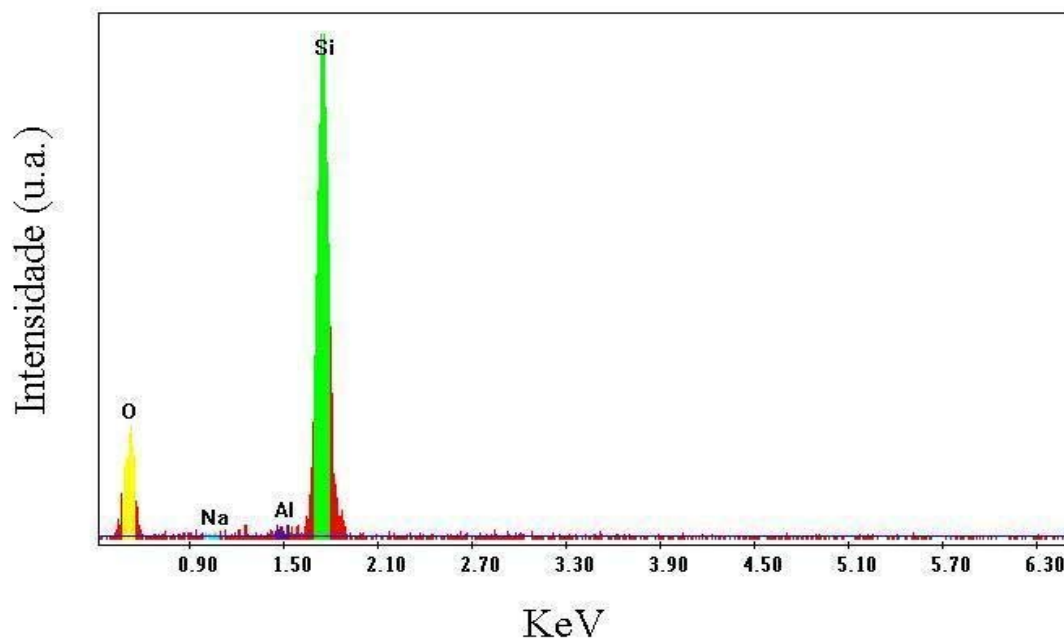


Figura 4.82 Espectro de FRX da amostra de AlMCM-41 com Si/Al = 40 calcinada.

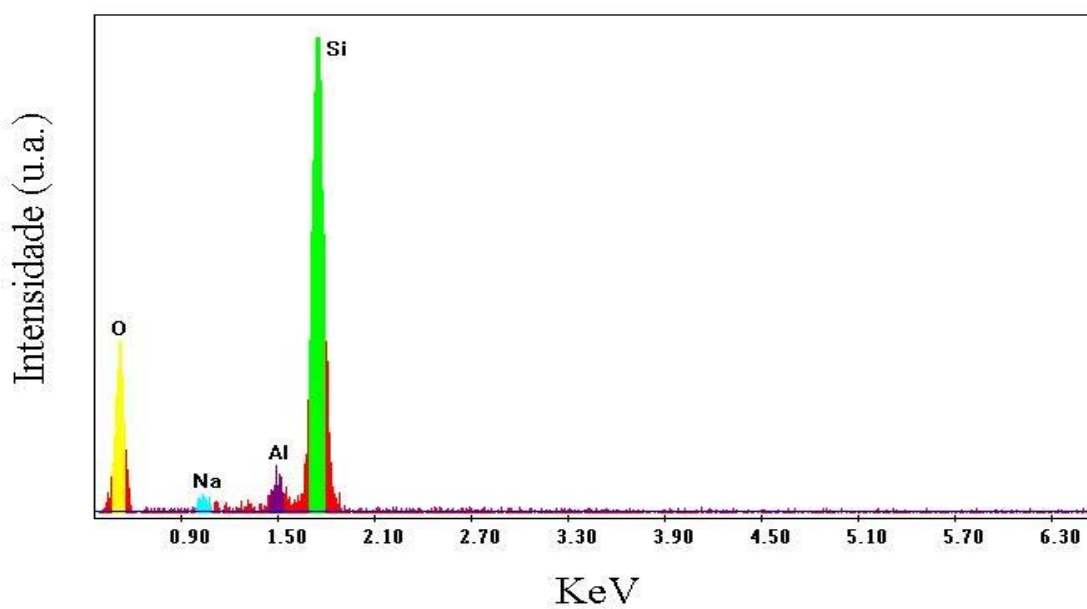


Figura 4.83 Espectro de FRX da amostra de AlMCM-41 com Si/Al = 20 calcinada.

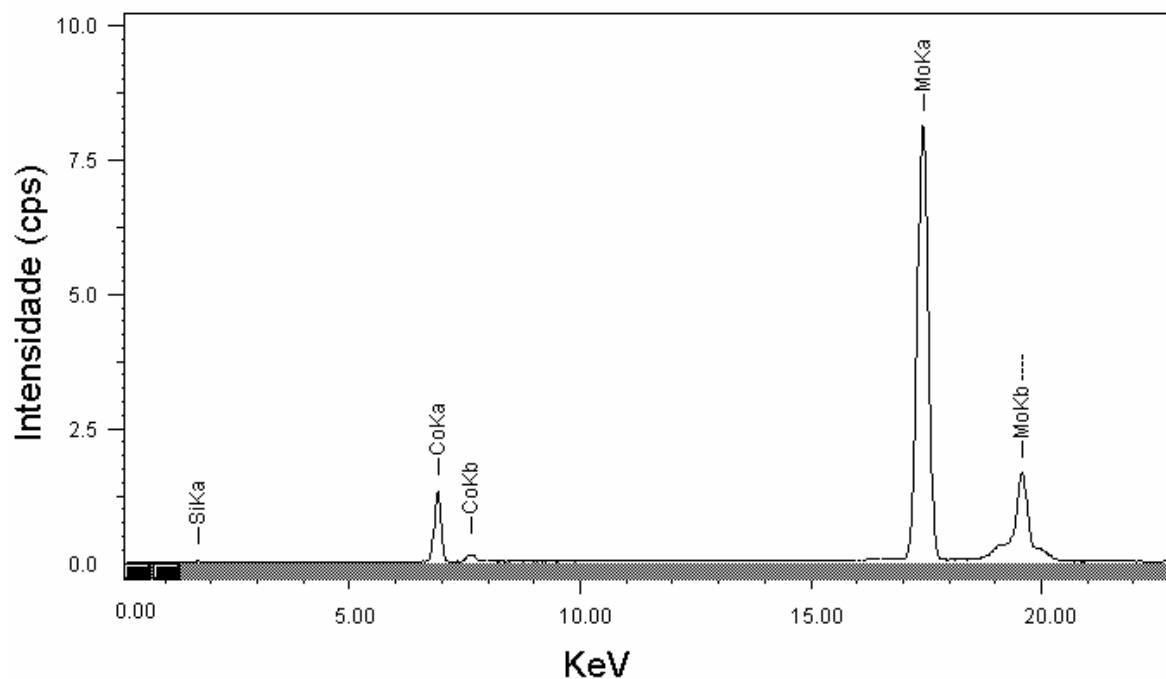


Figura 4.84 Espectro de FRX da amostra de 15CoMo/SiMCM-41

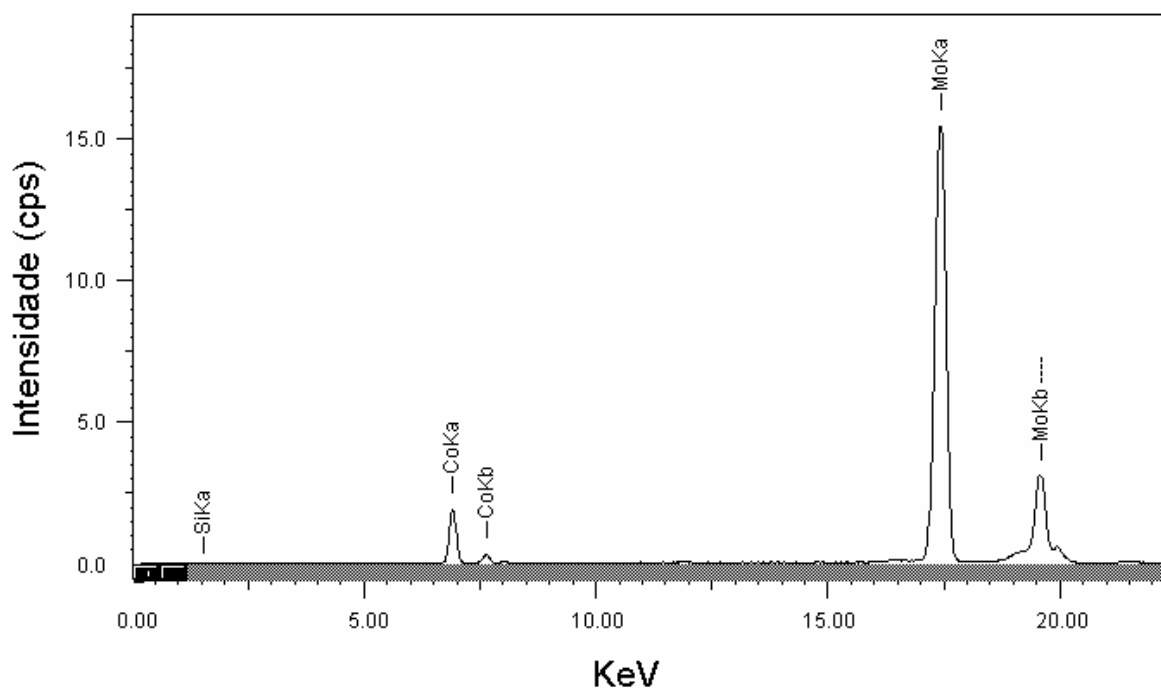


Figura 4.85 Espectro de FRX da amostra de 30CoMo/SiMCM-41

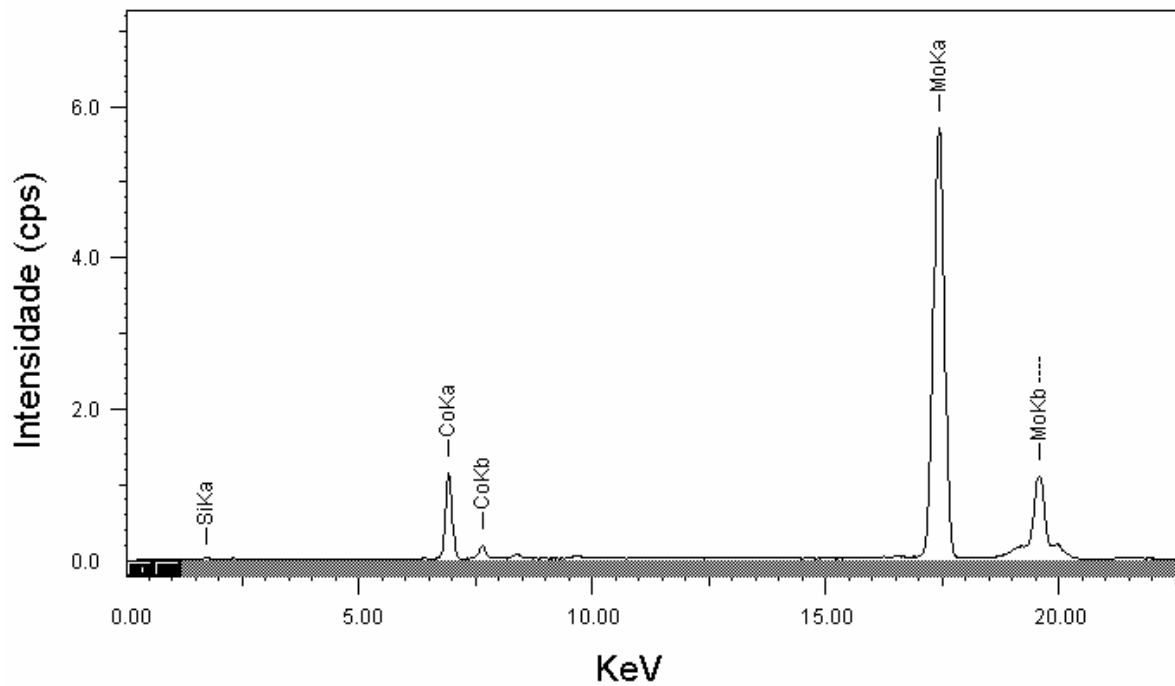


Figura 4.86 Espectro de FRX da amostra de 15CoMo/Al80

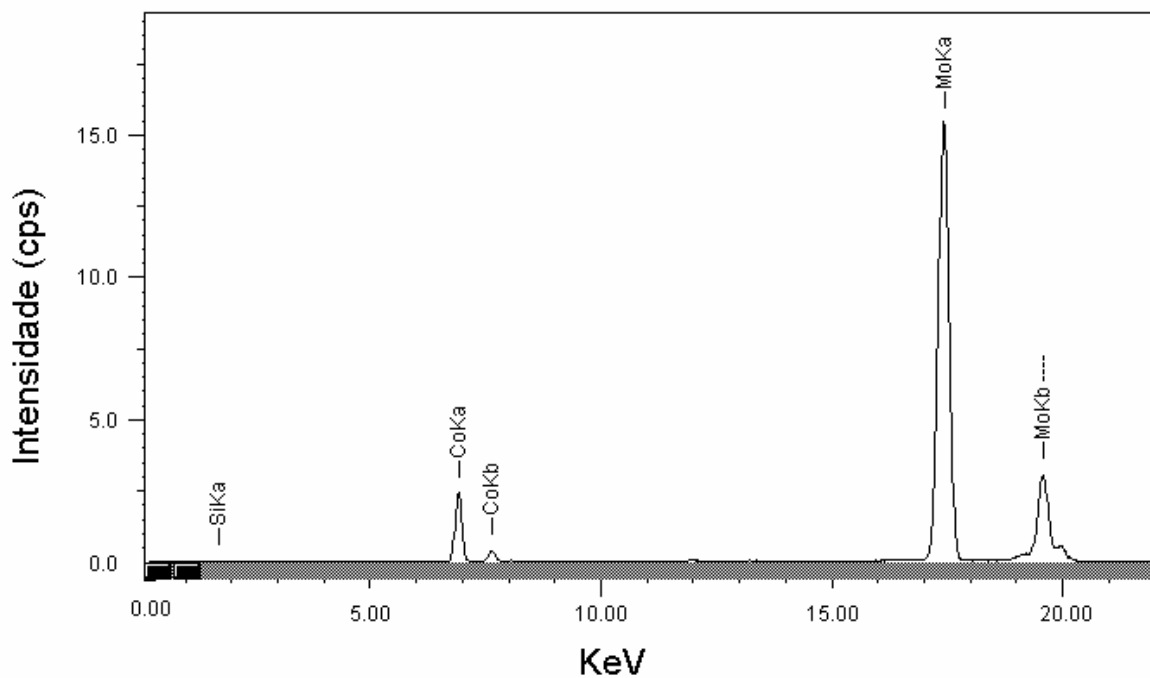


Figura 4.87 Espectro de FRX da amostra de 30CoMo/Al80

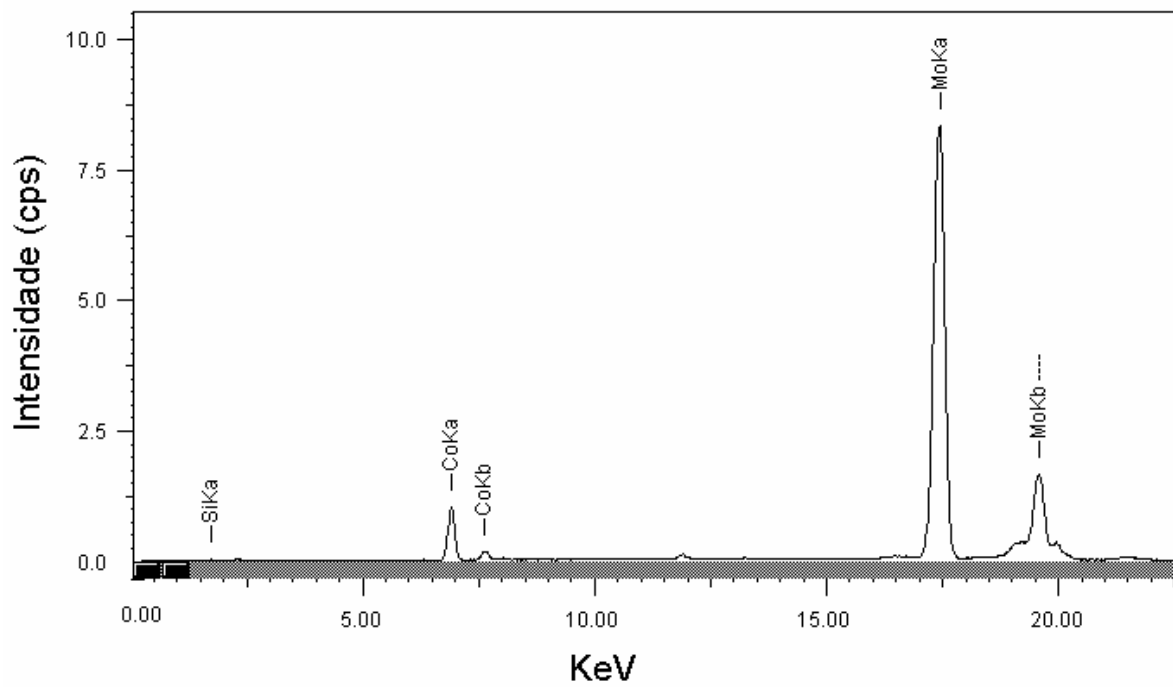


Figura 4.88 Espectro de FRX da amostra de 15CoMo/Al60

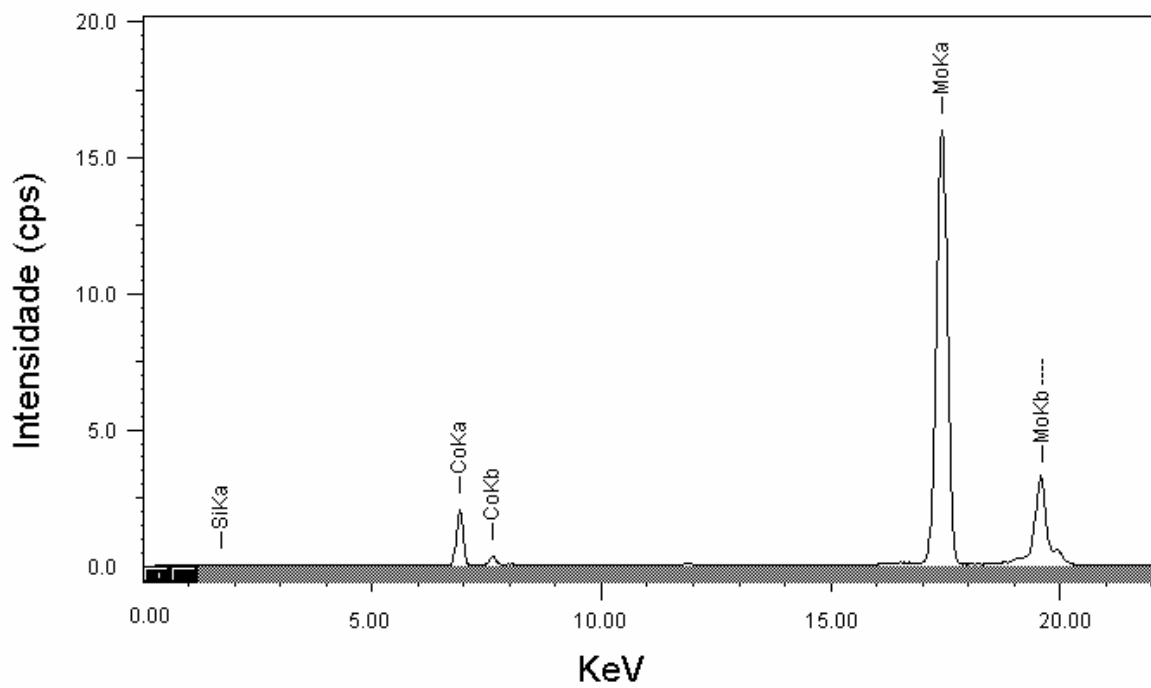


Figura 4.89 Espectro de FRX da amostra de 30CoMo/Al60

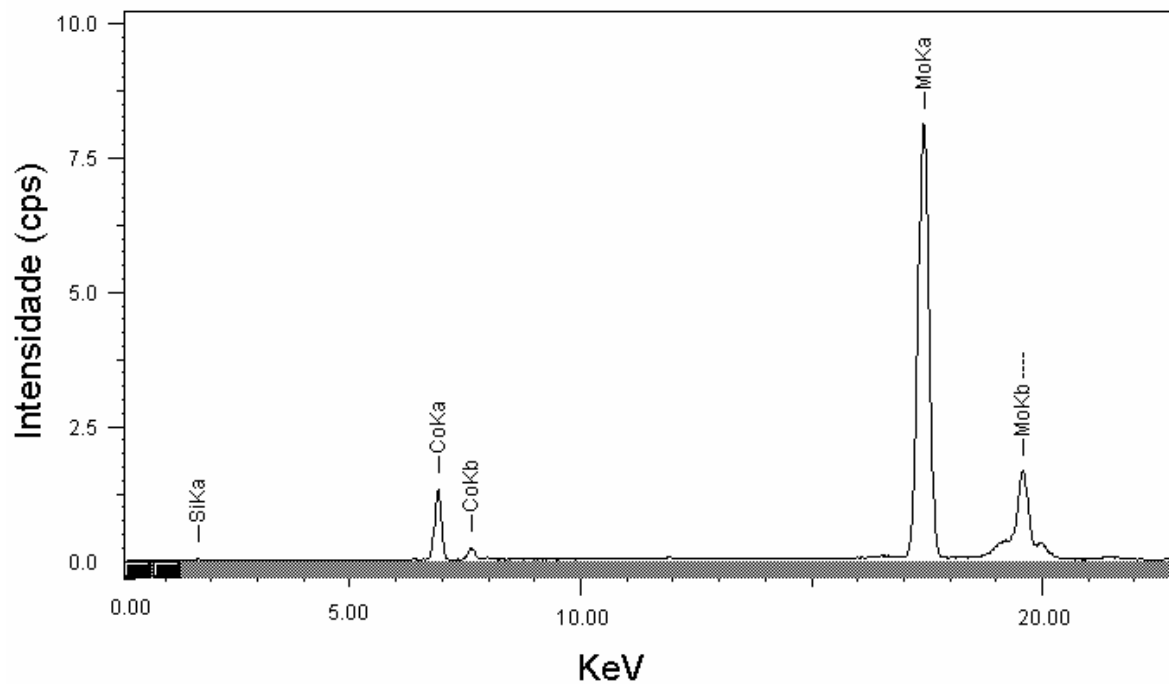


Figura 4.90 Espectro de FRX da amostra de 15CoMo/Al40

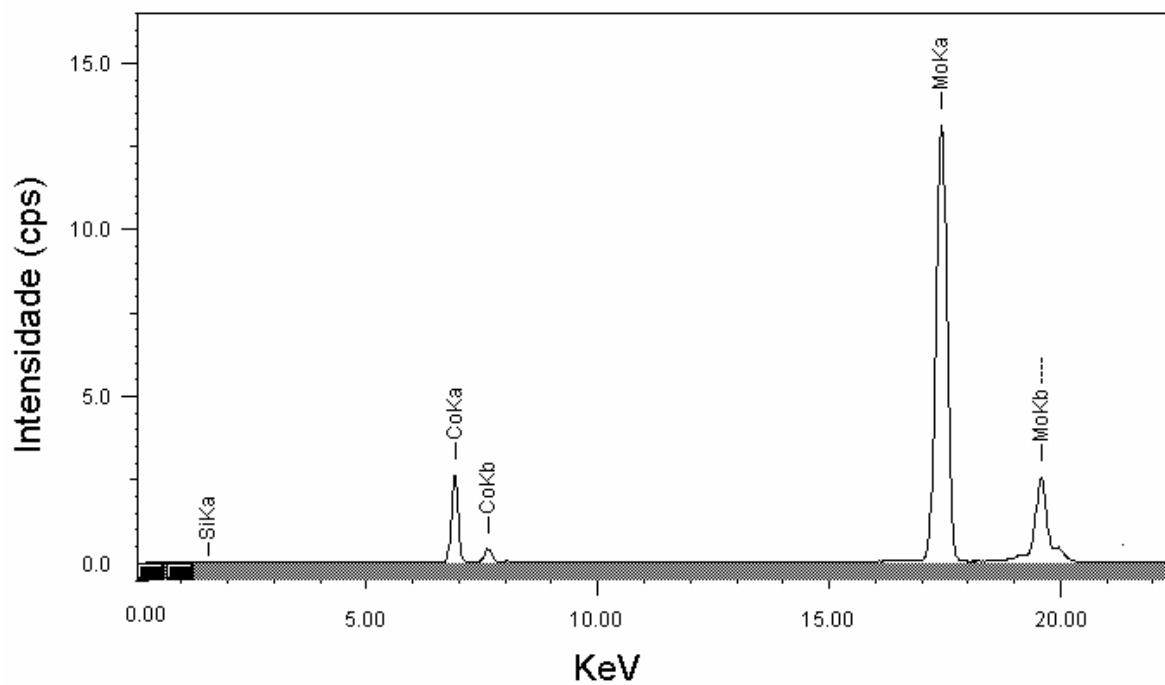


Figura 4.91 Espectro de FRX da amostra de 30CoMo/Al40

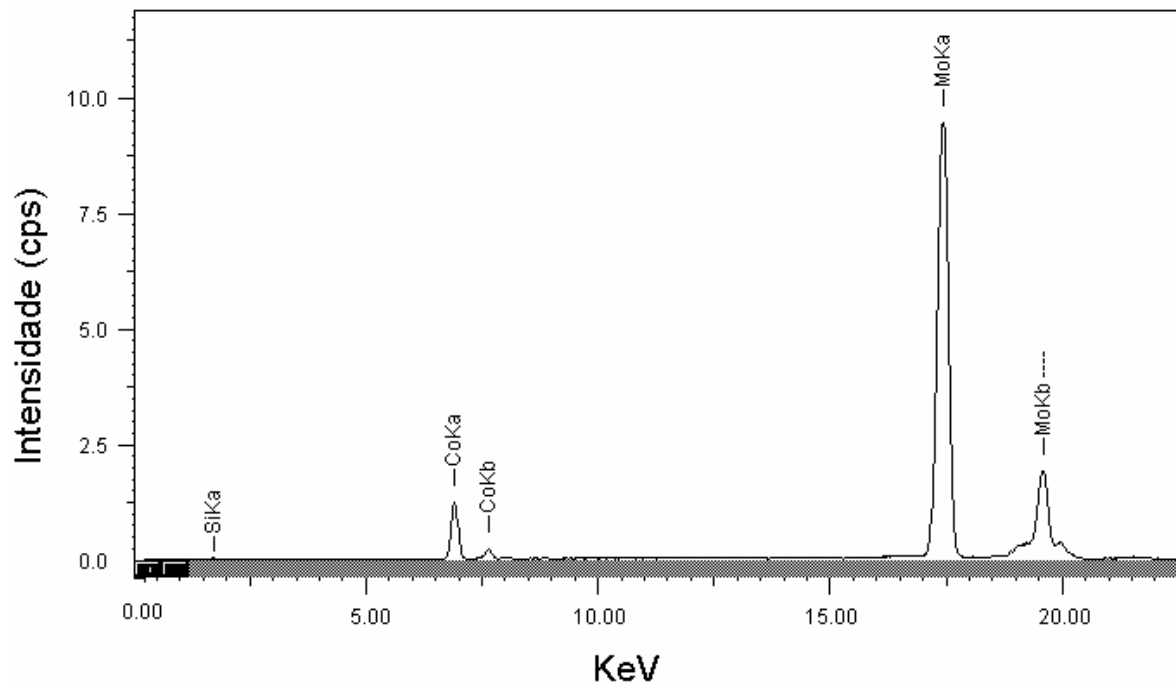


Figura 4.92 Espectro de FRX da amostra de 15CoMo/Al20

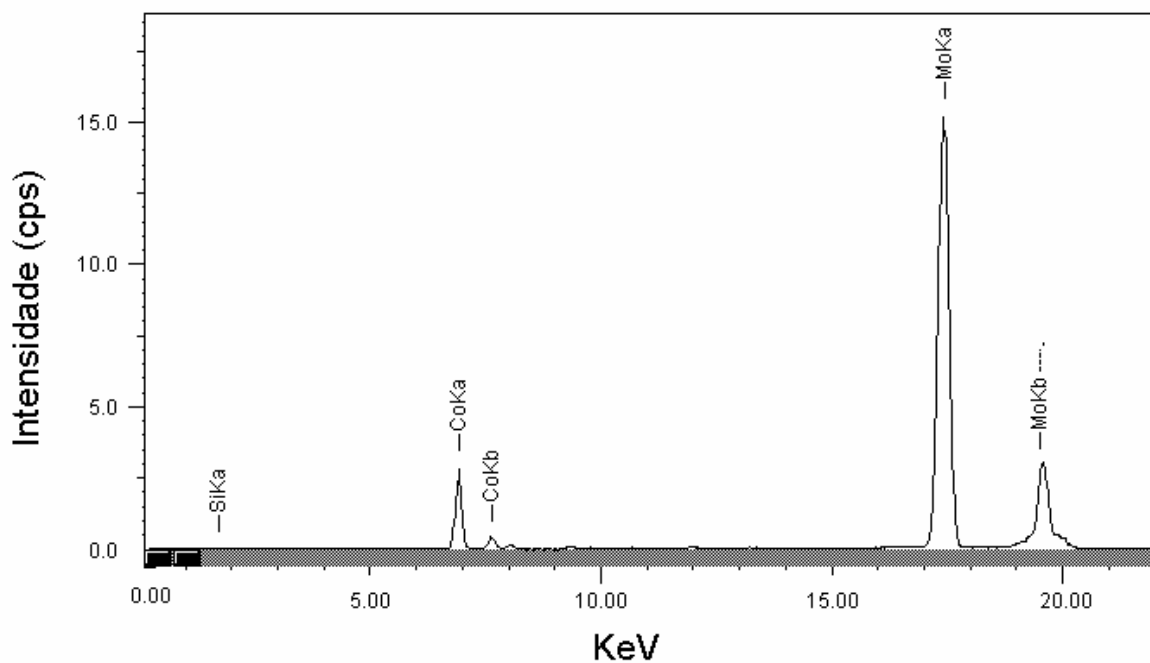


Figura 4.93 Espectro de FRX da amostra de 30CoMo/Al20

As Figuras 4.94 e 4.95 apresentam as curvas analíticas dos padrões externos de óxidos de cobalto e molibdênio diluídos em sílica utilizados para corrigir os valores experimentais. A partir dessas curvas foram determinadas as concentrações de cobalto e molibdênio conforme a Tabela 4.10.

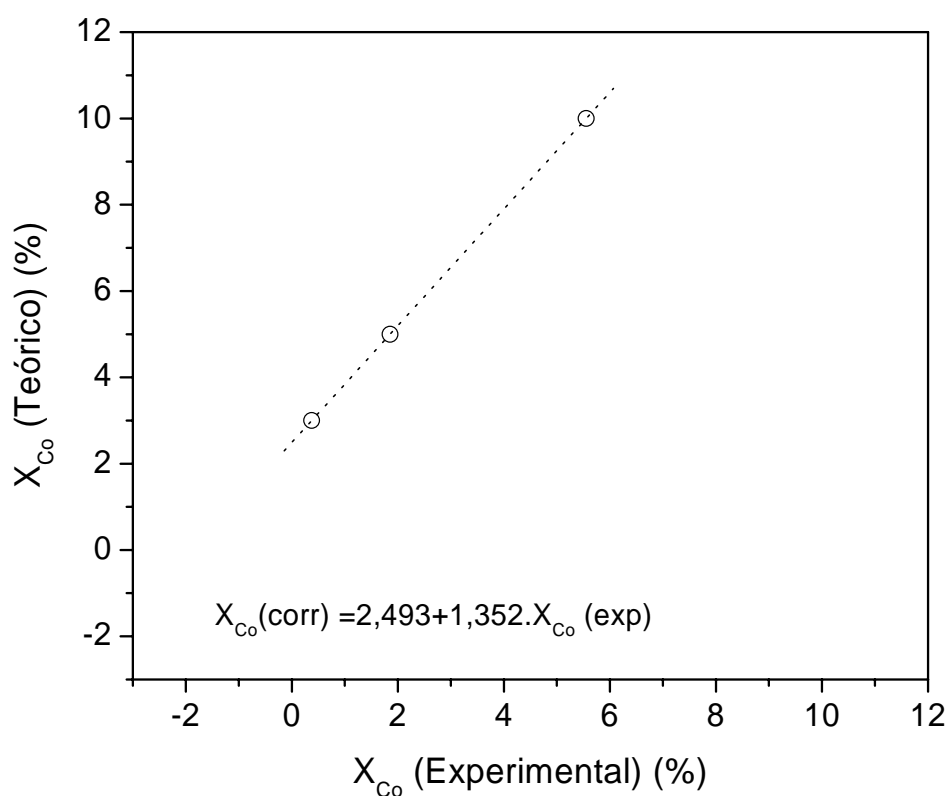


Figura 4.94. Curva analítica para correção do percentual de cobalto

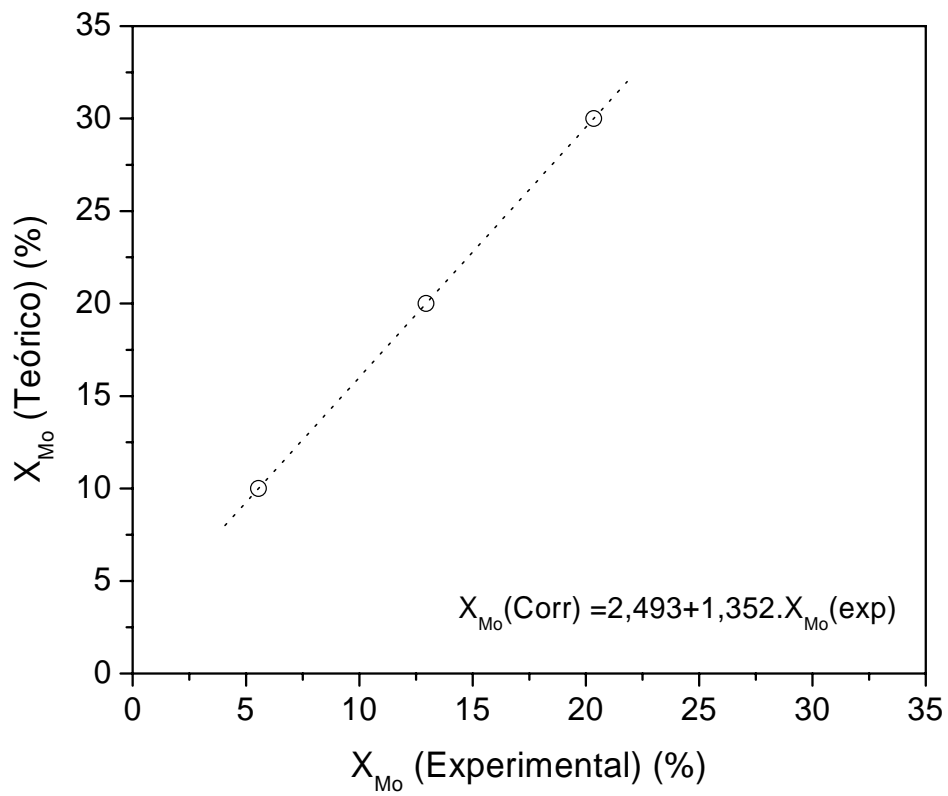


Figura 4.95. Curva analítica para correção do percentual de molibdênio

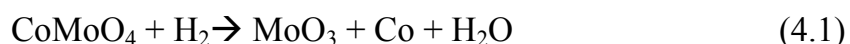
Tabela 4.10. Teores de cobalto, molibdênio e razão atômica Co/(Co+Mo) sobre os suportes SiMCM-41 e AlMCM -41 com diferentes razões Si/Al.

Amostra	Co (%)	Mo (%)	Total (%)	Razão *Co/(Co+Mo)	Razão **Co/(Co+Mo)
15CoMo/SiMCM-41	6,82	9,57	16,39	0,41	0,53
15CoMo/Al80	5,23	6,01	11,24	0,46	0,58
15CoMo/Al60	5,49	9,84	15,33	0,35	0,47
15CoMo/Al40	6,03	8,82	14,85	0,40	0,52
15CoMo/Al20	5,70	9,27	14,97	0,38	0,50
30CoMo/SiMCM-41	7,98	18,59	26,57	0,30	0,41
30CoMo/Al80	8,58	16,69	25,27	0,33	0,45
30CoMo/Al60	8,18	19,37	27,55	0,29	0,40
30CoMo/Al40	9,21	14,41	23,62	0,38	0,51
30CoMo/Al20	10,86	16,37	27,23	0,39	0,51

* razão mássica e ** razão atômica

4.1.6. Redução à Temperatura Programada

Através das análises de redução à temperatura programada (RTP) foi possível observar as interações dos óxidos metálicos com os suportes mesoporosos. Os perfis de redução dos óxidos de cobalto e molibdênio nos respectivos elementos metálicos para as amostras com carregamento 15 % são mostrados nas Figuras 4.96 a 4.100. Com base nestas curvas foi possível estabelecer as temperaturas na qual os óxidos de cobalto e molibdênio foram reduzidos aos respectivos elementos metálicos e estabelecer assim a temperatura ideal para ativação. Na ativação, as espécies de óxido de cobalto foram reduzidas a cobalto metálico em temperaturas abaixo de 450°C a fim de atuarem como promotores para as reações de hidrogenólise, enquanto o MoO₃ e CoMoO₄ permaneceriam na forma de óxidos para nesta forma atuarem como as fases ativas para as reações de HDS conforme o mecanismo da Figura 4.146. Através das análises de DRX apresentadas nos Item 4.1.3 foi observado que após a decomposição dos sais de cobalto e molibdênio em atmosfera dinâmica de ar a 450°C houve predominantemente a formação de MoO₃ e CoMoO₄ cristalinos na superfície dos suportes. Para a redução do MoO₃ e CoMoO₄ foram observados dois grandes eventos de redução: o primeiro na faixa de 660 – 725 °C e o segundo na faixa de 940 a 950 °C. No sistema estudado as reações de redução do MoO₃ e CoMoO₄ podem estar ocorrendo de forma paralela e consecutiva e neste caso não foi possível fazer a deconvolução dos eventos que foram provavelmente sobrepostos. As principais reações de redução desses óxidos podem ser expressas por:



A amostra 15CoMo/Al40 (Fig. 4.99) apresentou um pequeno pico de redução em 399 °C referente a redução de óxido de cobalto para cobalto metálico. Através de análises de MET e difração de elétrons (Item 4.1.7) foi observado que esta fase se trata é constituída de pequenos cristais de CoO. As demais amostras apresentaram pequenas

ondulações nessa região, indicando provavelmente que estas espécies de óxidos foram formadas em menor quantidade. As equações referentes aos perfis de redução para MoO_3 e MoO_2 foram reportadas por Arnoldy e colaboradores (1985) e mostram também a ocorrência de dois eventos referentes à passagem do $\text{Mo}^{+6} \rightarrow \text{Mo}^{+4}$ e $\text{Mo}^{+4} \rightarrow \text{Mo}$, respectivamente. Perfis de redução catalisadores de cobalto e molibdênio suportados sobre alumina (Bhatia et al., 2001) também mostram um comportamento similar as amostras suportadas em SiMCM-41 e AlMCM-41, porem com deslocamentos dos eventos para temperaturas maiores. As Figuras 4.101 e 4.105 mostram os perfis de redução dos catalisadores com 30% de carregamento. Nessas amostras foram observados também pequenos eventos de redução na faixa de temperatura de 420 – 450°C, devido à presença de óxido de cobalto. Como mostram as Figuras 4.103 a 4.105 foi observado um aumento progressivo no consumo de hidrogênio neste evento de redução na faixa de 420 – 450°C com a diminuição da razão Si/Al, indicando que um aumento na concentração de alumínio induziu a um aumento na proporção estequiométrica desta fase sobre o suporte. Foi observado que as amostras com carregamento de 30% apresentam temperaturas médias dos eventos de redução (T_m) um pouco superiores as amostras com carregamentos de 15% e que para os dois níveis de carregamento estudados os óxidos suportados em SiMCM-41 apresentaram T_m menores para o primeiro grande evento de redução (660 a 760 °C) em relação as amostras com alumínio.

As linhas de difração dos óxidos de cobalto não foram observados por DRX possivelmente por estarem em pequenas quantidades, as quais foram sobrepostas pela radiação de fundo. Uma exceção a estas observações foi verificada na amostra 30CoMo/Al20 a qual apresentou picos de DRX característicos de Co_3O_4 e nenhuma fase cristalina de MoO_3 ou CoMoO_4 . Os eventos de redução em 406 e 451 °C nesta amostra são característicos da redução Co_3O_4 sobre sílica (Bessel, 1993), ocorrendo através das seguintes reações:



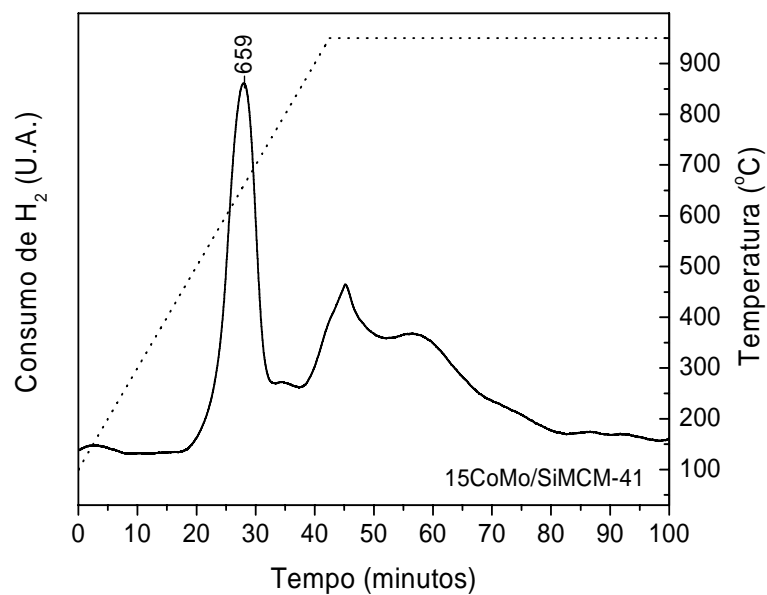


Figura 4.96. Perfil de redução por temperatura programada da amostra de 15CoMo/SiMCM-41.

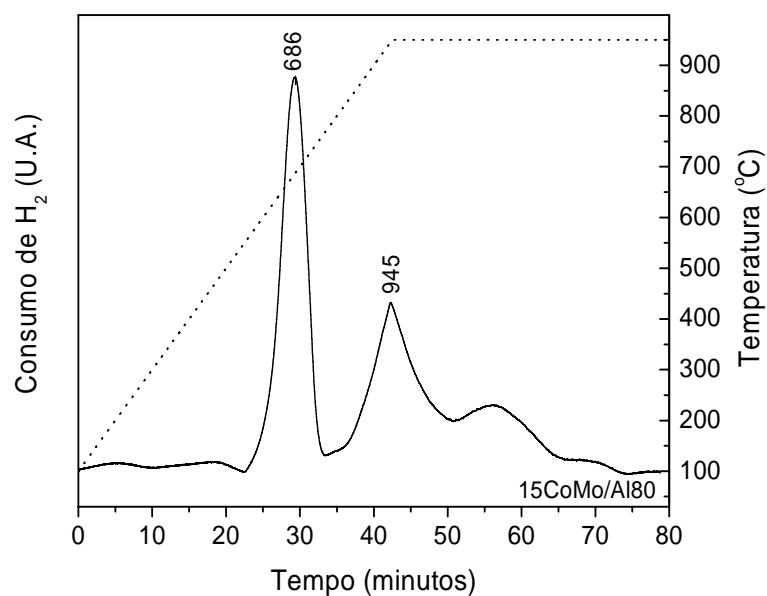


Figura 4.97. Perfil de redução por temperatura programada da amostra de 15CoMo/Al80.

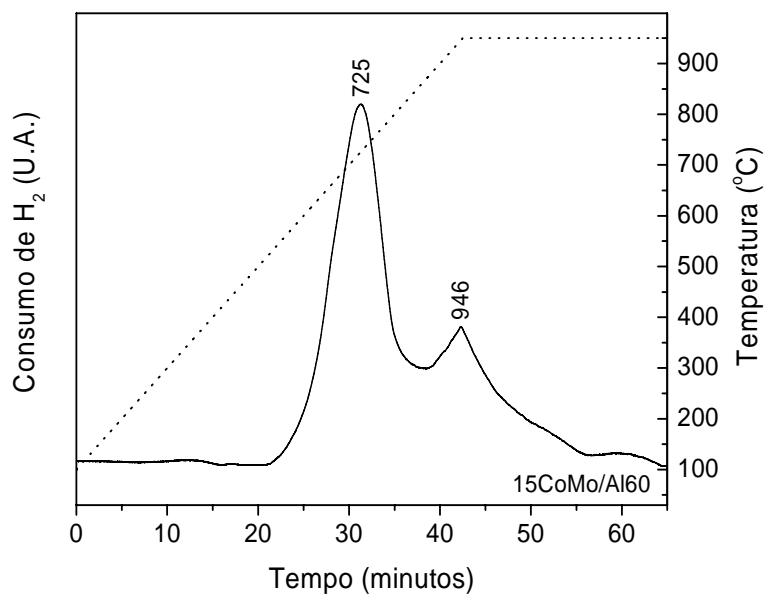


Figura 4.98. Perfil de redução por temperatura programada da amostra de 15CoMo/Al60.

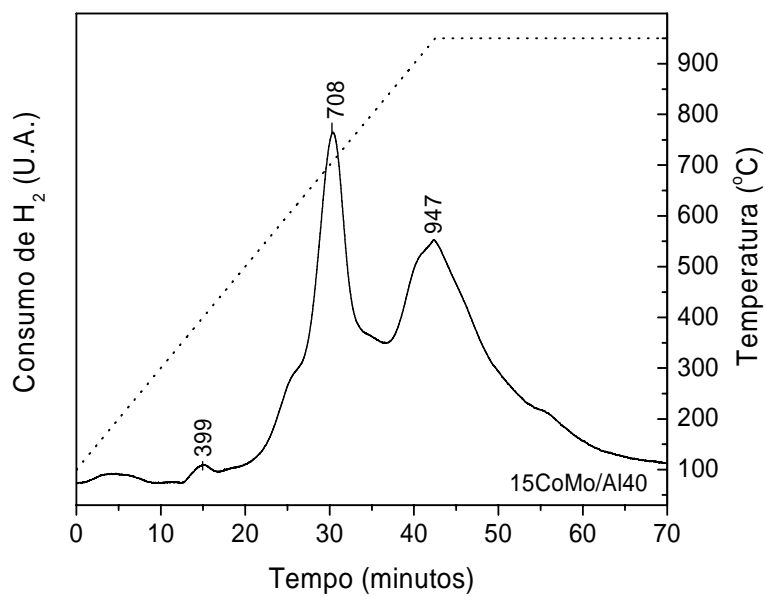


Figura 4.99. Perfil de redução por temperatura programada da amostra de 15CoMo/Al40.

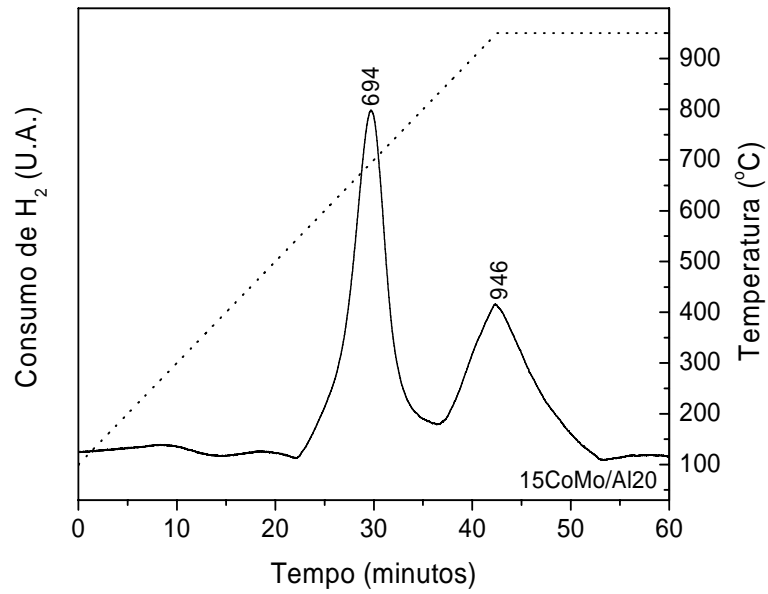


Figura 4.100. Perfil de redução por temperatura programada da amostra de 15CoMo/Al₂O₃

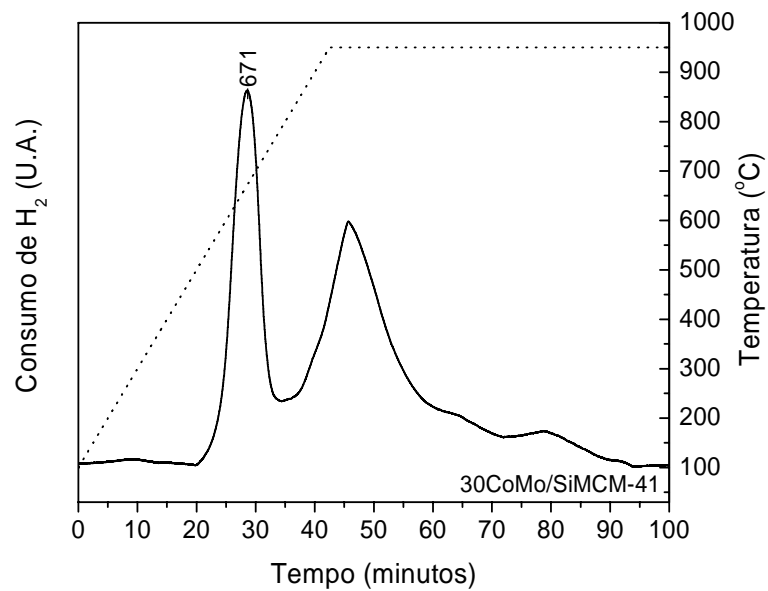


Figura 4.101. Perfil de redução por temperatura programada da amostra de 30CoMo/SiMCM-41.

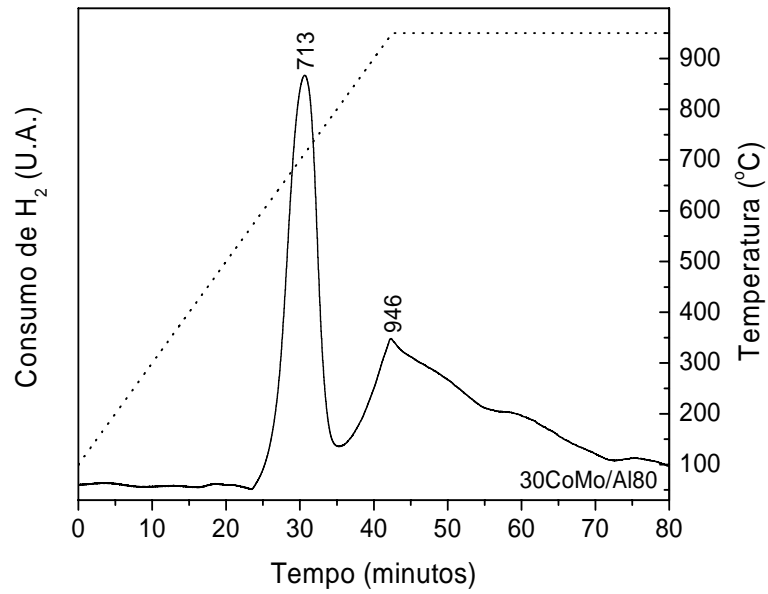


Figura 4.102. Perfil de redução por temperatura programada da amostra de 30CoMo/Al80.

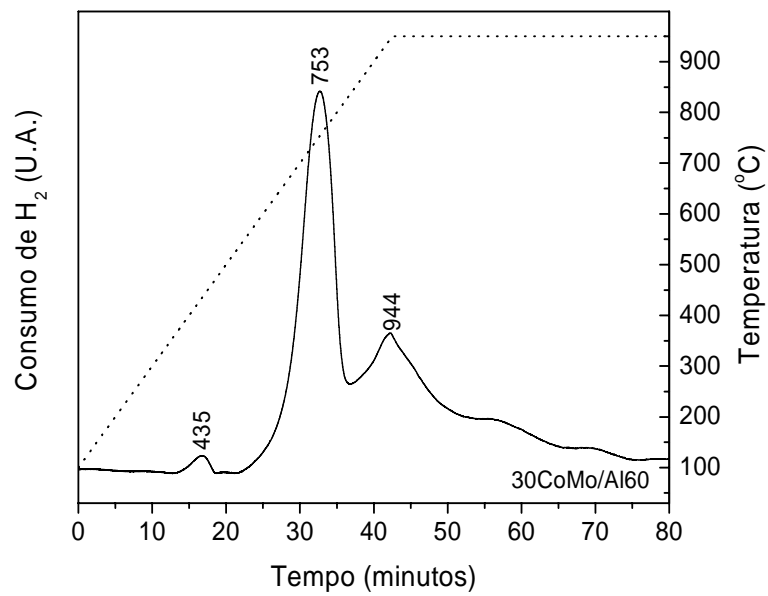


Figura 4.103. Perfil de redução por temperatura programada da amostra de 30CoMo/Al60

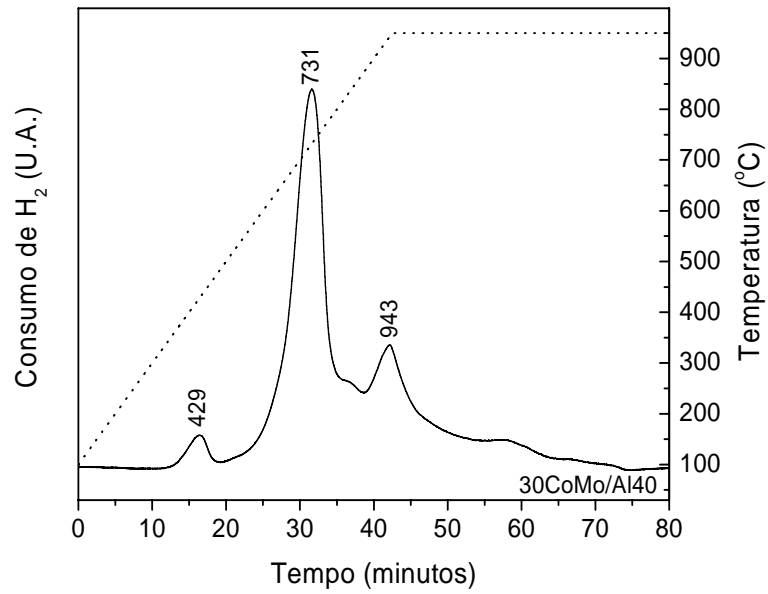


Figura 4.104. Perfil de redução por temperatura programada da amostra de 30CoMo/Al40.

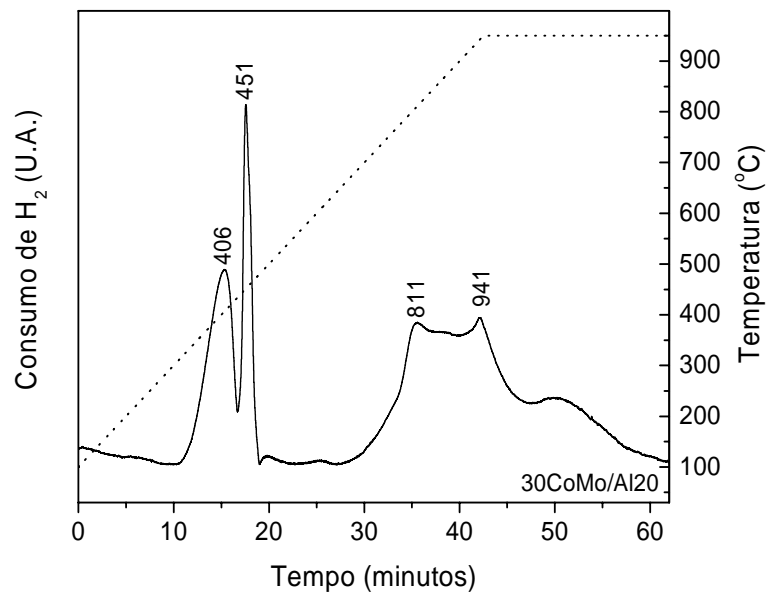


Figura 4.105. Perfil de redução por temperatura programada da amostra de 30CoMo/Al20.

4.1.7. Microscopia Eletrônica de Transmissão

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET) constitui numa importante ferramenta de caracterização para os suportes nanoestruturados tipo MCM-41 e, também, para a fase metálica dispersa sobre o suporte. Acoplado ao microscópio, se encontram a disposição às técnicas auxiliares de fluorescência de raios-X com energia dispersiva (FRX) e, também, um difratômetro de elétrons em área selecionada (DEAS). Para esta análise foi escolhida a amostra padrão de 15CoMo/Al40. Este material apresentou um bom desempenho catalítico frente às reações de HDS de tiofeno (Item 4.2). Através das análises de DRX (Item 4.1.3) foi observado, também, que, dentre os suportes mesoporos, este apresentou um alto grau de ordenação estrutural em relação à fase do MCM-41 antes da impregnação. Depois da impregnação o material manteve a estrutura, porém com o desaparecimento dos picos nos planos (210) e (300), devido provavelmente a perda parcial de ordenação hexagonal. Este fato pode ter sido ocasionado tanto pelo método de co-impregnação com excesso de solvente seguido de calcinação, onde parte a estrutura pode ter sido destruída como também devido ao efeito intrínseco da presença dos óxidos metálicos sobre a estrutura do MCM-41, modificando a suas características de reflexão e absorção de raios-X. Outro aspecto importante relacionado à estrutura atômica do material MCM-41 é o fato deste material ser composto de paredes de T-O (T = Si ou Al) ordenados de tal forma que constroem um conjunto de mesoporos que pode se ordenar formando hexágonos ou pode ficar desordenados. As paredes do MCM-41 não são cristalinas, mas amorfas, ou seja não existe uma ordenação atômica de longo-alcance entre os tetraedros de Si-O ou Al-O. No artigo inicial sobre o MCM-41 (Beck et al. 1992) os autores demonstram um estudo comparativo entre MCM-41, sílica amorfa e NaY, utilizando ressonância magnética nuclear (RMN), mostrando que o espectro RMN de Si é idêntico (largo) nos casos de MCM-41 e sílica amorfa. Isto foi uma das primeiras provas de que o MCM-41 não é uma fase cristalina. As linhas de difração que aparecem nos ângulos muito baixos se devem apenas à ordenação hexagonal dos mesoporos e não a uma ordenação atômica de longo-alcance (cristalina) dentro das paredes do MCM-41. Quando o MCM-41 é impregnado com algum metal os seus poros podem perder ou diminuir a ordenação, no entanto a impregnação não deveria afetar a “cristalinidade” das paredes que já são amorfas. A Figura 4.106 mostra uma foto de MET em escala de 0,5 μm dando destaque a duas áreas onde foi realizado o estudo.

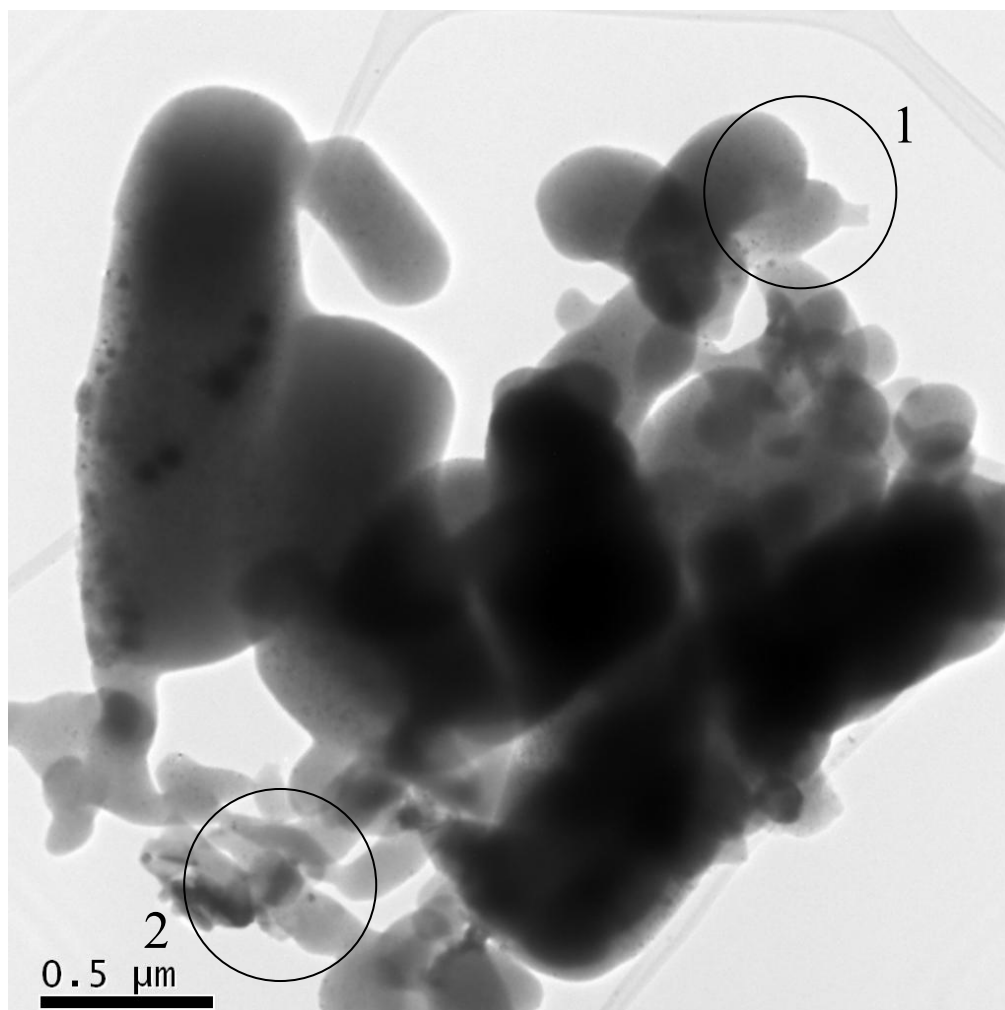


Figura 4.106 Microscopia eletrônica de transmissão da amostra 15CoMo/Al40 em escala de 0,5 μm .

Realizando um detalhamento da região 2 da Figura 4.106, podemos observar na Figura 4.107 partículas dos óxidos de cobalto e molibdênio dispersos sobre o suporte em escala nanométrica. Através da análise das partículas dessa área em campo claro (4.107a) e campo escuro (4.107b) foi observado que no campo escuro as partículas de tonalidade clara são referentes ao CoO cristalino. A Figura de difração (4.107c) exibe dois anéis fracos que pertencem à uma fase cristalina identificada como CoO. O campo escuro foi obtido com a parte do anel de difração indicado pela seta na Figura 4.107c para a fase do CoO. A análise local por FRX com energia dispersiva mostra também a presença mais abundante de cobalto que molibdênio nesta região (4.107d). As partículas de CoO embora cristalinas não foram detectadas por DRX (Item 4.1.3). Este fato pode ter ocorrido devido às pequenas dimensões dos cristais (3-4 nm), tornando as linhas extremamente largas e assim com a possibilidade de sobreposição dos picos dessa fase pela fase cristalina do MoO_3 e pelo ruído do equipamento.

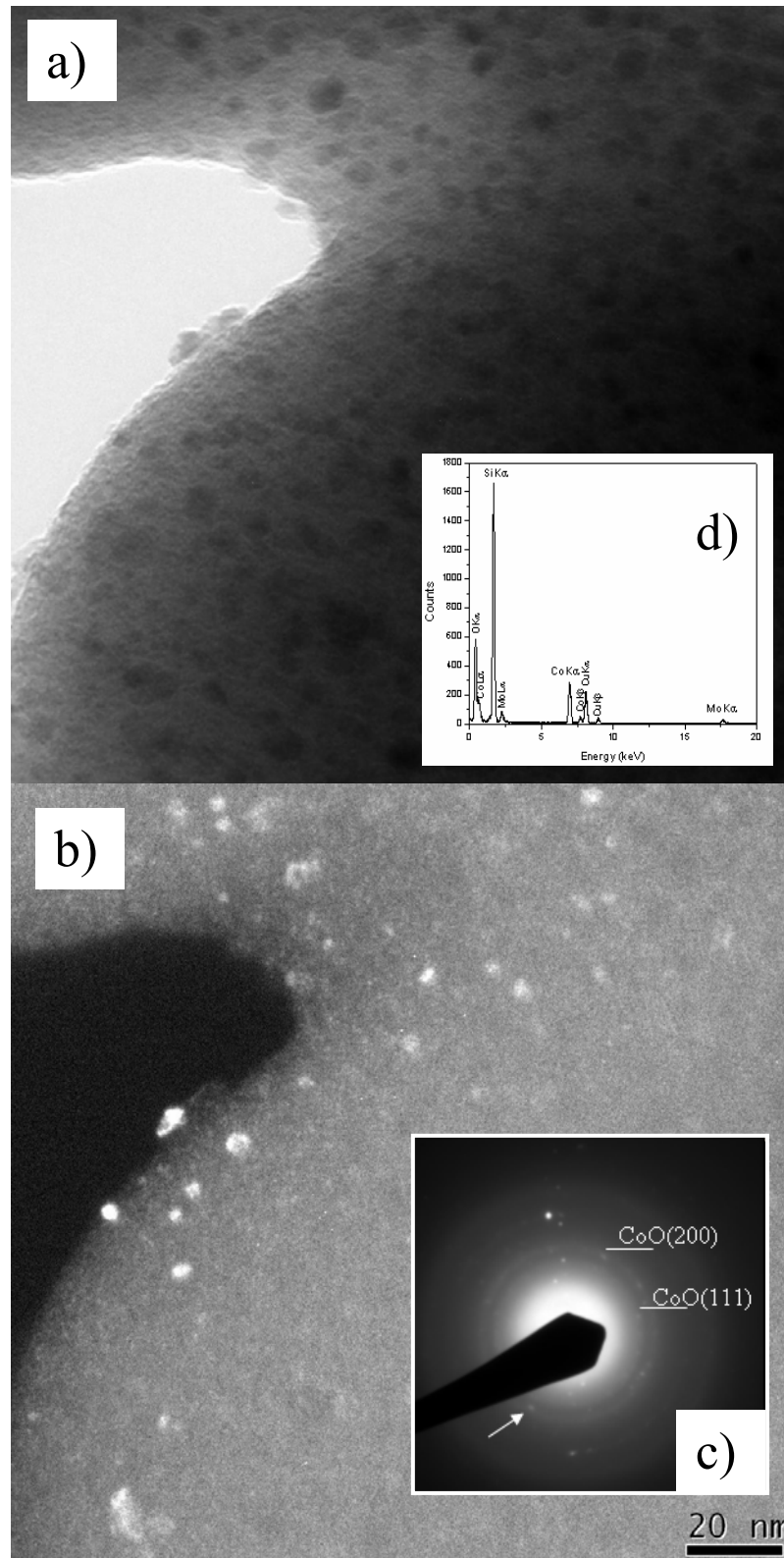


Figura 4.107 Microscopia eletrônica de transmissão em campo claro escuro e claro de uma partícula da região 2 da Figura 4.106.

A Figura 4.108 mostra uma MET de partículas da região 1 da Figura 4.106. Podemos observar claramente a presença de pequenas partículas de tonalidade escura dispersas sobre o suporte e outras regiões com a presença de aglomerados de partículas maiores e também de tonalidade escura. Através da análise por FRX com energia dispersiva das regiões circuladas podemos constatar que no caso das partículas finamente dispersas sobre o suporte (4.108a), grande parte delas é referente a pequenos cristais de CoO. Os outros aglomerados são constituídos principalmente de grandes cristais de MoO₃ (4.108b). Dessa forma foi observado que as partículas de óxido de cobalto apresentaram uma melhor dispersão sobre o suporte que as partículas de óxido de molibdênio.

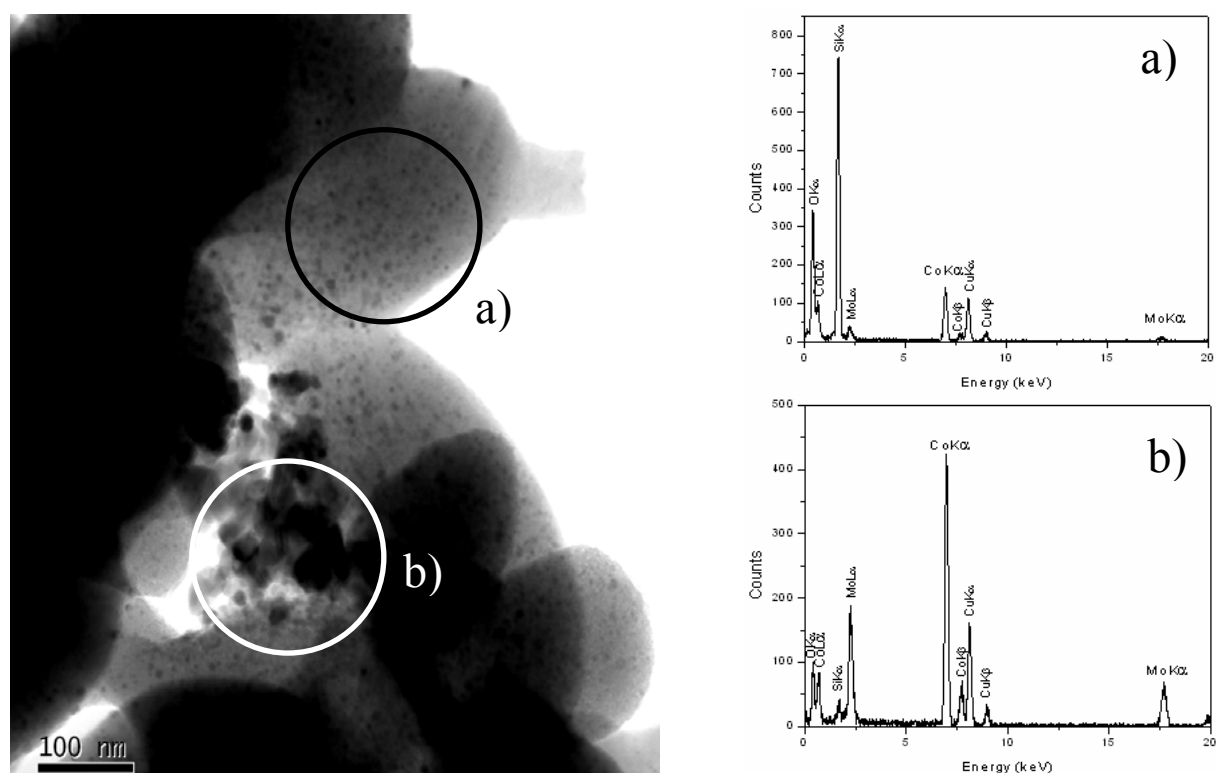


Figura 4.108 Microscopia eletrônica de transmissão de partículas da região 1 da Figura 4.106 em escala de 100 nm.

Analisando partículas da região 2 da Figura 4.106 também foi verificada a presença de fases similares às encontradas na região 1. A Figura 4.109 mostra uma MET dando destaque tanto as partículas de óxido de cobalto disperso sobre o suporte (4.109a) como também de um aglomerado de partículas cristalinas de MoO₃ (4.109b). Através da difração de elétrons (4.109c) de dois cristais da Figura 4.109b também foi possível conformar a fase cristalina bem organizada do MoO₃. Este fato também foi reforçado pelas análises de DRX (Item 4.1.3) que mostram a presença de cristais MoO₃ ortorrômbicos.

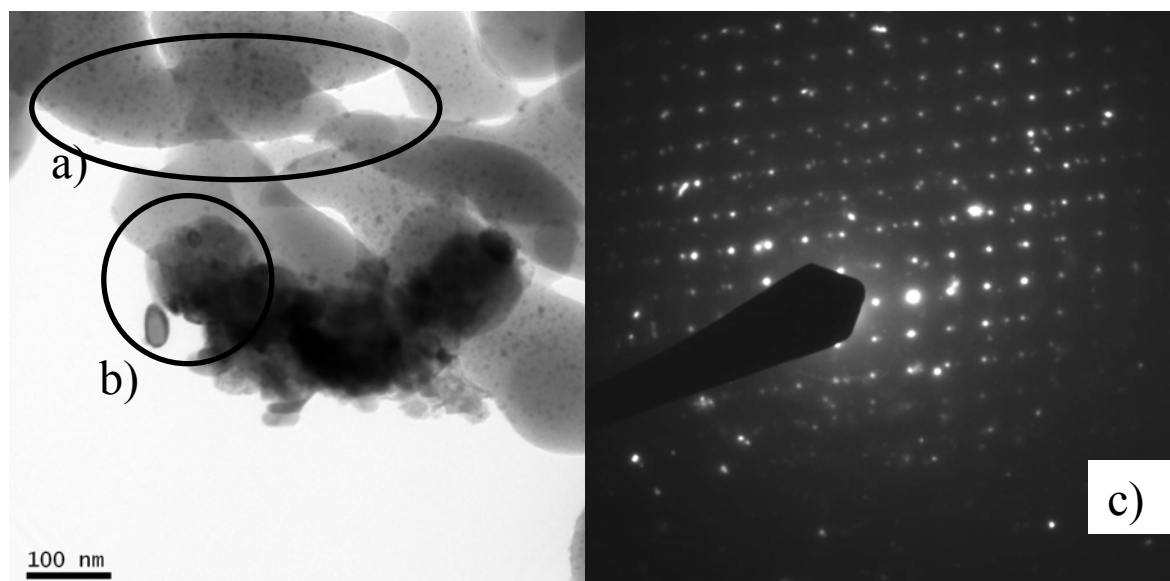


Figura 4.109 Microscopia eletrônica de transmissão de partículas da região 2 da Figura 4.106 em escala de 100 nm.

A Figura 4.110 mostra no detalhe (4.110a) uma partícula cujo FRX (4.110b) revela muito pouco silício e quantidades relativamente altas dos óxidos de cobalto e molibdênio. Por apresentar um caráter homogêneo, sem distinção das fases dos óxidos de cobalto e molibdênio, fica sugestivo que esta partícula possivelmente seria um cristal do óxido misto CoMoO_4 não suportado. A presença de cristais de CoMoO_4 com estrutura monoclinica também foi confirmada através das análises de DRX (Item 4.1.3) com diâmetros médios obtidos pela Lei de Scherrer na faixa de 25 a 50 nm. Na Figura 4.111 é apresentada uma MET dando destaque à fase do MCM-41 (4.111a). As fileiras paralelas representam o sistema de poros do MCM-41 vistos longitudinalmente. Pode ser visualizada a presença de fileiras claras e escuras. Este contraste se deve à difração de elétrons e neste caso as fileiras escuras são observadas devido à presença de átomos de Si e O (parede do MCM-41), enquanto que as fileiras brancas seriam os mesoporos. A análise por FRX nessa área (4.111b) mostrou a presença de óxidos de cobalto e molibdênio. Como as partículas não foram observadas visualmente, provavelmente algumas delas podem estar alojadas no interior dos poros e devem apresentar dimensões muito pequenas na faixa de 1-3 nm. Através de análises por adsorção de nitrogênio foi comprovado que os suportes apresentavam poros com diâmetros na faixa de 2 – 4 nm (Item 4.1.4.1). Este fato pode ser também reforçado pelas observações do Item 4.1.3, onde comparando os valores do parâmetro estrutural a_0 do suporte puro com os valores de a_0 do catalisador final observou-se um decréscimo no valor de a_0 . Como o valor de

a_0 representa a soma do diâmetro médio do poro e a espessura média da parede de sílica, o decréscimo no valor de a_0 pode ter ocorrido provavelmente devido à deposição de nanopartículas dos óxidos de cobalto e molibdênio no interior dos poros. As Figuras 4.112 e 4.113 mostram microscopias eletrônicas de transmissão para o suporte AIMCM-41 com Si/Al de 40, dando destaque a vista lateral e frontal dos mesoporos, respectivamente.

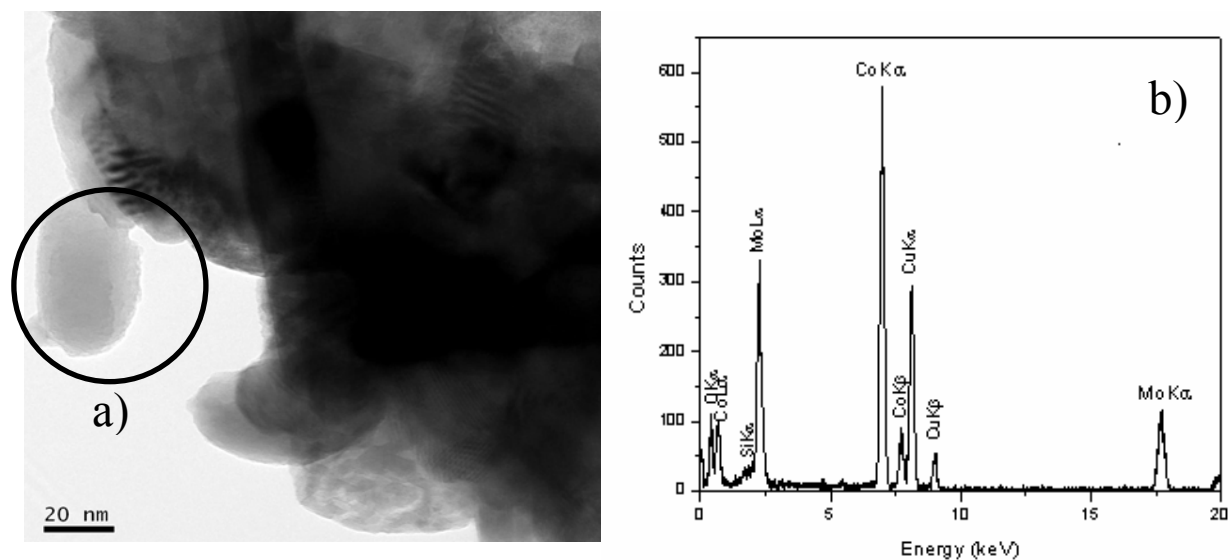


Figura 4.110 Microscopia eletrônica de transmissão de partículas da região 2 da Figura 4.106 em escala de 20 nm.

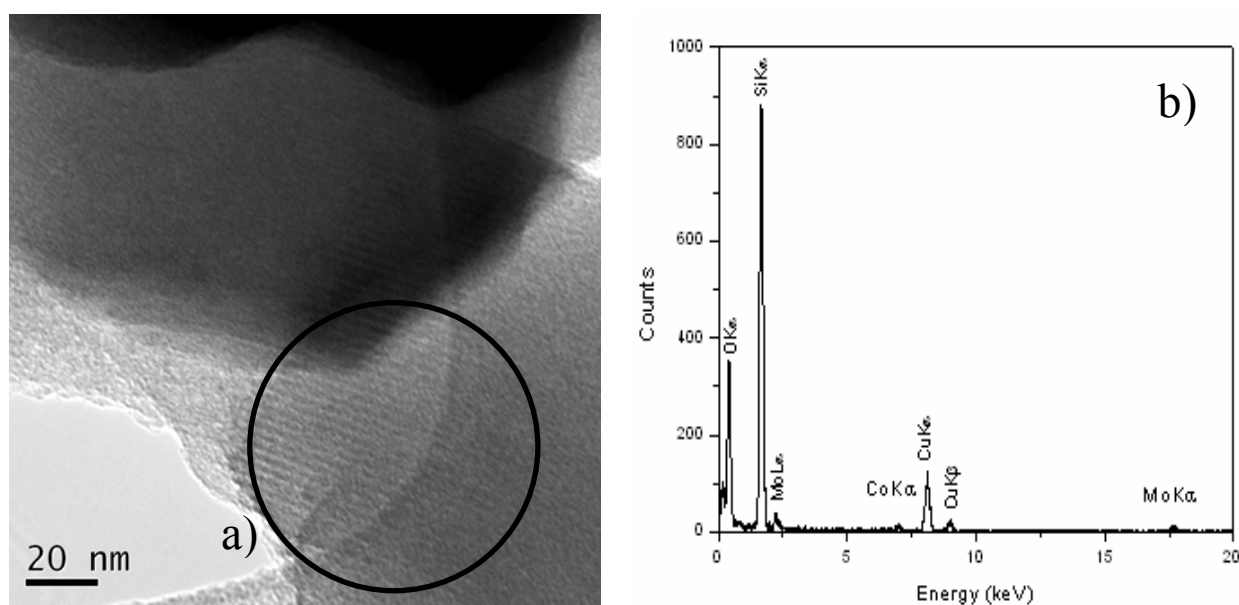


Figura 4.111 Microscopia eletrônica de transmissão destacando a fase do MCM-41 na amostra 15CoMo/Al40 em escala de 20 nm.

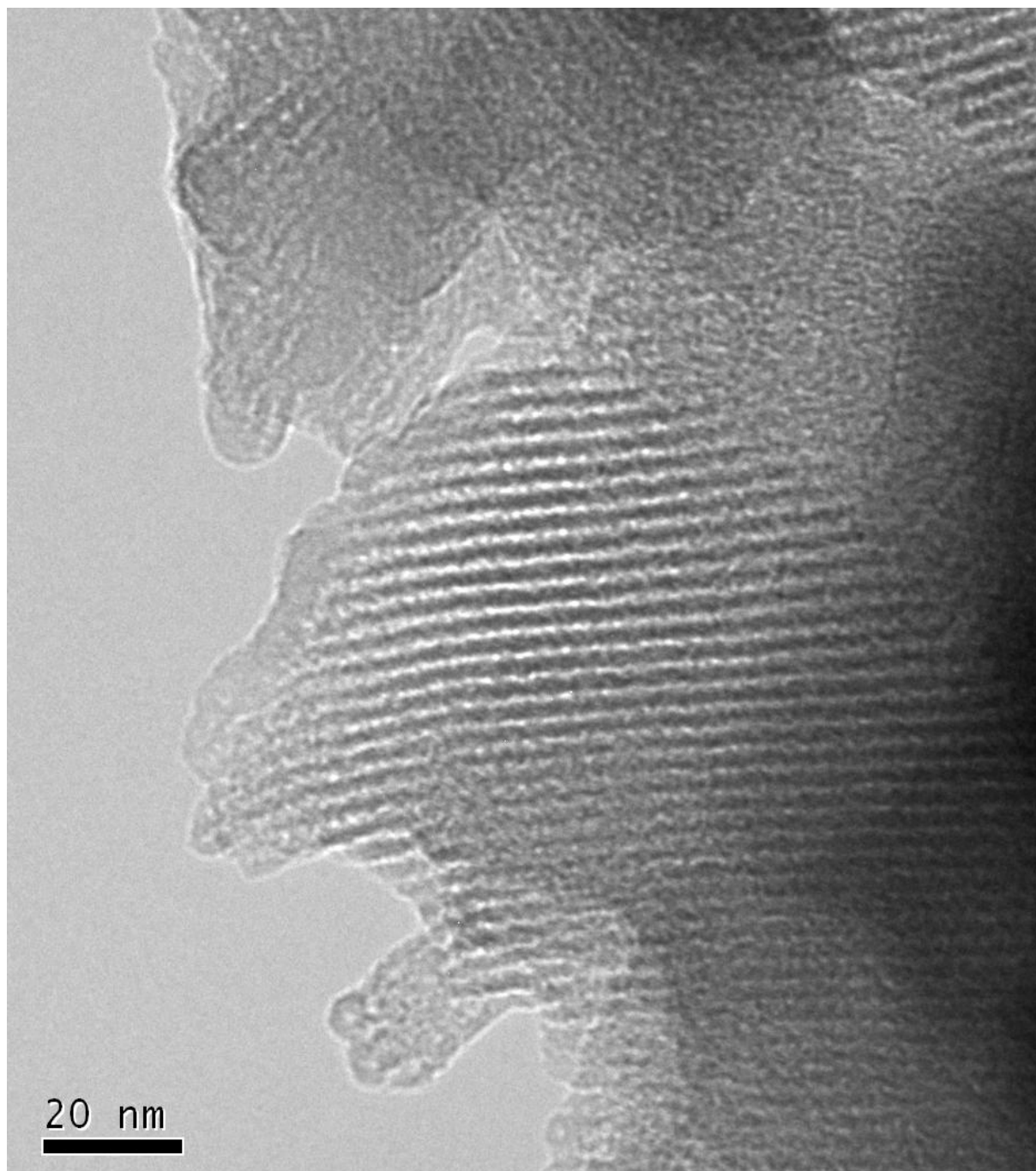


Figura 4.112 Microscopia eletrônica de transmissão destacando longitudinalmente a fase do AIMCM-41 com Si/Al de 40 em escala de 20 nm.

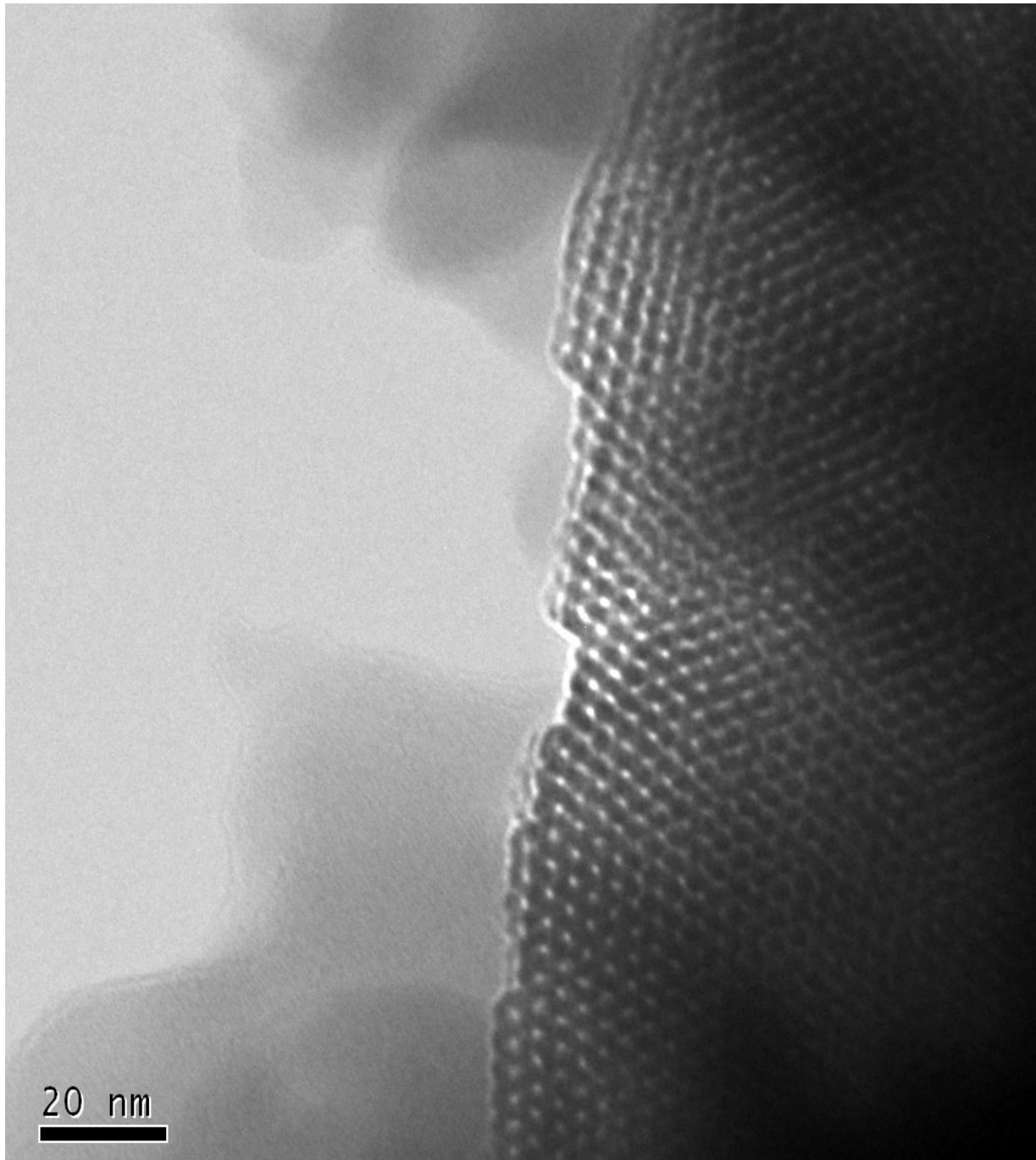


Figura 4.113 Microscopia eletrônica de transmissão destacando frontalmente a fase do AIMCM-41 com si/al de 40 em escala de 20 nm.

4.2. Testes catalíticos de Hidrodessulfurização de Tiofeno

Os testes catalíticos de hidrodessulfurização de tiofeno foram realizados com o objetivo de avaliar a conversão e seletividade dos catalisadores de cobalto e molibdênio suportados sobre os suportes mesoporosos com diferentes concentrações de alumínio. Antes dos testes catalíticos alguns ensaios preliminares foram realizados com o objetivo de verificar a ocorrência nas condições estudadas da reação de craqueamento térmico. Na Figura 4.114 é apresentado um cromatograma padrão que foi obtido passando a mistura de 12073 ppm de tiofeno em *n*-heptano (4800 ppm de enxofre) através do leito catalítico aquecido a 350°C sem a presença de catalisador. Como se pode observar nestas condições de análise não ocorreu nenhum tipo de degradação ao longo do reator, evidenciando apenas os picos cromatográficos referentes a tiofeno (pico 1) e *n*-heptano (pico 2). A Figura 4.115 mostra o mesmo cromatograma numa escala mais ampliada, dando destaque aos 7,5 primeiros minutos de corrida dando destaque ao pico de tiofeno. A fim de se verificar a ocorrência de craqueamento catalítico de *n*-heptano no reator contendo catalisador uma amostra padrão contendo apenas *n*-heptano puro foi purgada pelo reator a 350°C contendo uma amostra de 30CoMo/Al60 e mais uma vez não foram detectados outros picos além do próprio *n*-heptano (Figura 4.116).

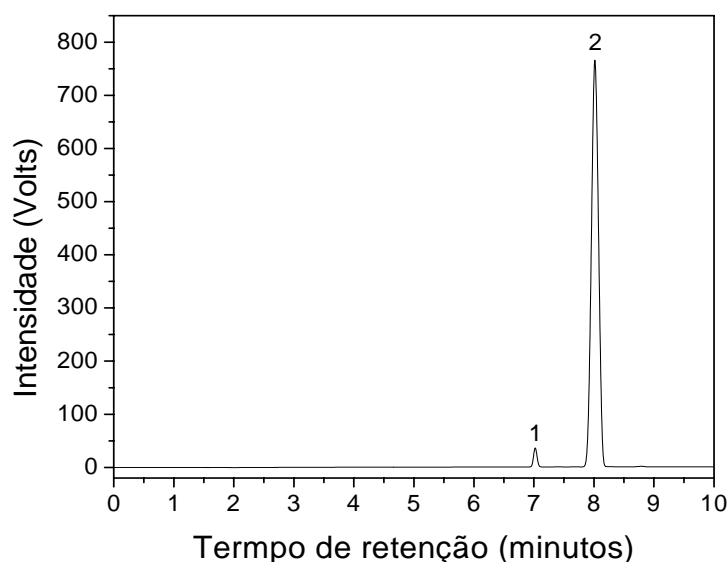


Figura 4.114. Cromatograma obtido pela análise do reagente (1 = tiofeno e 2 = *n*-heptano) passando pelo micro-reator a 350°C sem catalisador.

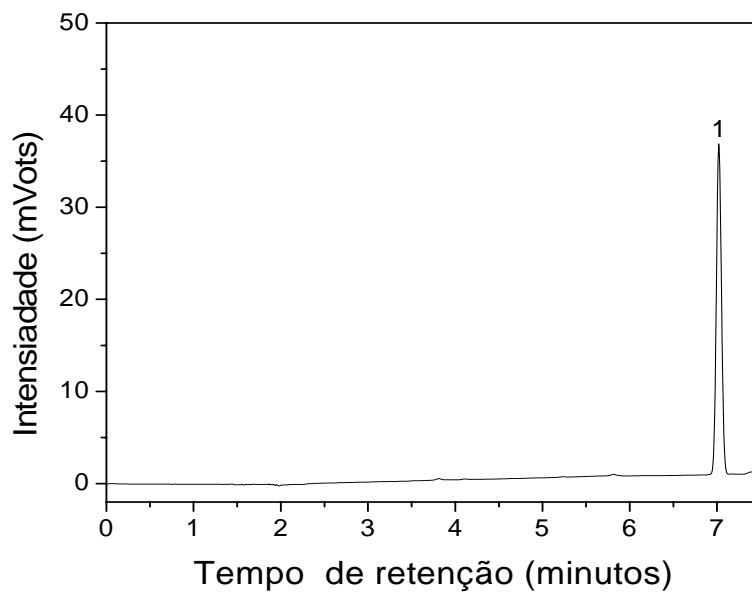


Figura 4.115. Cromatograma obtido pela análise do reagente (1 = tiofeno) passando pelo micro-reator a 350°C sem catalisador em escala ampliada.

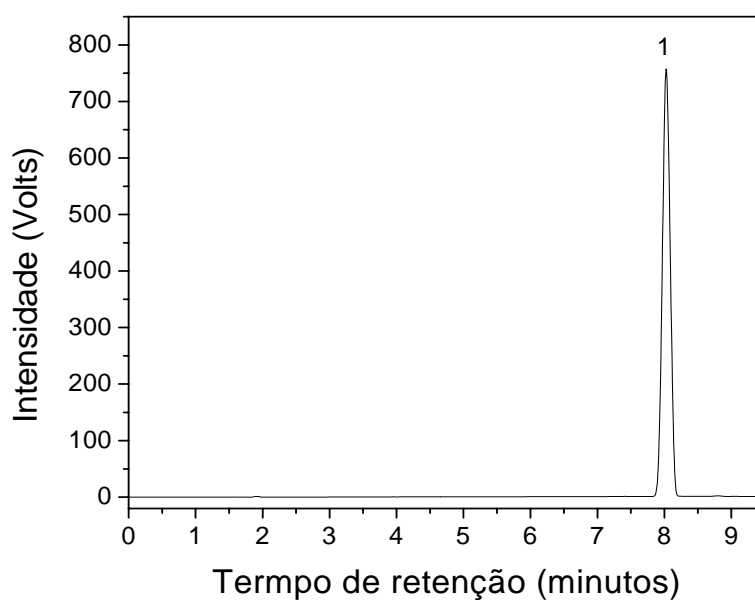


Figura 4.116. Cromatograma obtido pela passagem de *n*-heptano no micro-reator catalítico contendo a amostra 30CoMo/Al60 a 350°C.

Como observado nas Figuras 4.114, 4.115 e 4.116 nas condições estudadas nenhum tipo de craqueamento térmico ou hidrogenólise das ligações C-C ou C-S foram observadas. Nas Figuras 4.117 a 4.119 são apresentados os cromatogramas típicos da reação de HDS de tiofeno sobre a amostra de 30CoMo/Al60. Na Figura 4.117 é apresentado o cromatograma típico para visualização global e nas Figuras 4.118 e 4.119 são mostrados os cromatogramas em escala ampliada para melhor visualização dos produtos de reação e tiofeno não consumido. Foi observado que foram obtidos tipicamente H₂S e compostos C₄ na seguinte ordem de eluição: isobutano, 1-buteno, *n*-butano, 2-buteno-trans e 2-butenos-cis. Não foi observada a presença de butadieno nem isobuteno. Segundo a literatura (Desikan e Amberg, 1964; Kieran e Kembal, 1965) em reações de HDS de tiofeno o butadieno pode aparecer como produto primário de reação ou atuar como intermediário para a obtenção de butenos através de reação de hidrogenação, tendo assim um tempo de vida muito curto no ciclo catalítico e não aparecendo em quantidades detectáveis na distribuição de produtos. No caso do isobuteno este produto é termodinamicamente desfavorecido, sendo preferencial a formação de butenos lineares. Alguns autores (Topsøe et al., 1986) também relatam que dependendo das características ácidas dos suportes (como por exemplo, alumina) podem também ser obtidas em menores quantidades outros produtos oriundos do craqueamento catalítico de butano, isobutano e butenos como metano, etano, eteno, propano e propeno.

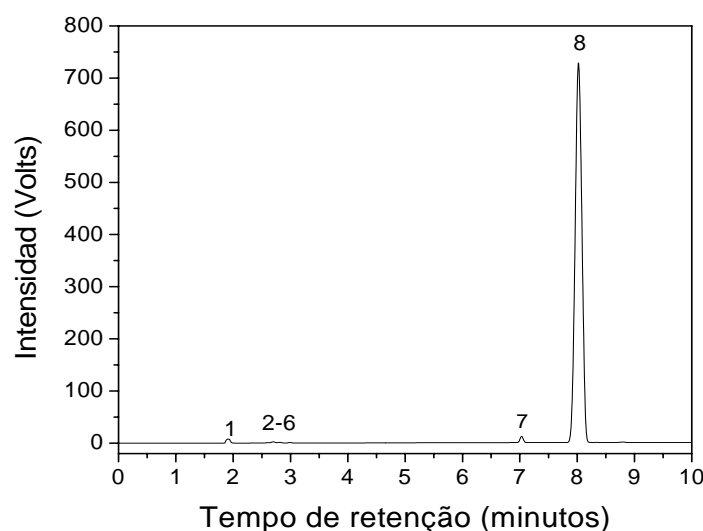


Figura 4.117. Cromatograma típico da análise dos produtos com 90 minutos de reação de HDS de tiofeno sobre a amostra 30CoMo/Al60 a 350°C (1 = H₂S; 2-6 = compostos C₄; 7 = tiofeno e 8 = *n*-heptano).

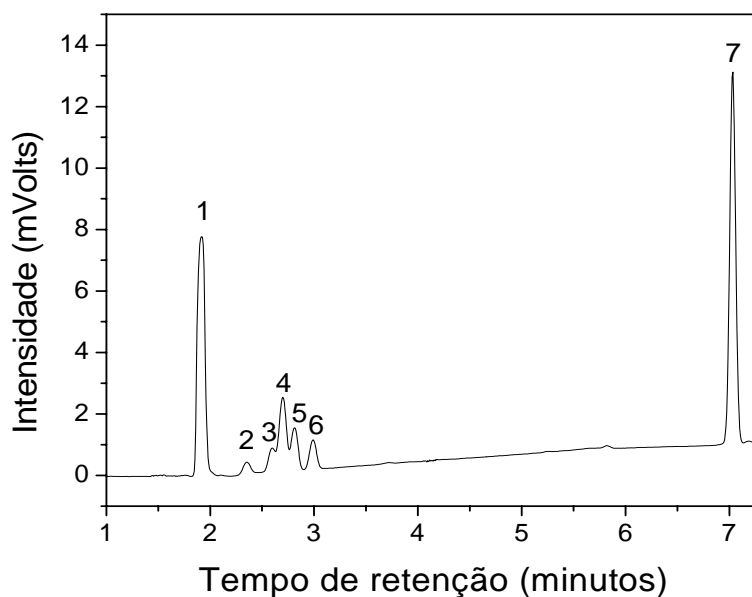


Figura 4.118. Cromatograma típico da análise dos produtos com 90 minutos de reação de HDS de tiofeno sobre a amostra 30CoMo/Al60 a 350°C (1 = H₂S; 2 = isobutano, 3 = 1-buteno; 4 = *n*-butano; 5 = 2-buteno-trans; 6 = 2-butano-cis e 7 = tiofeno) em escala ampliada.

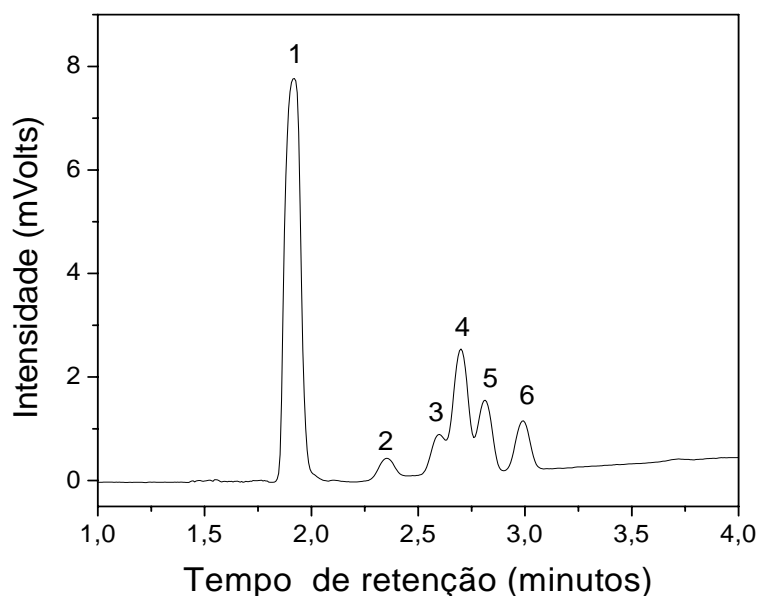


Figura 4.119. Cromatograma típico da análise dos produtos com 90 minutos de reação de HDS de tiofeno sobre a amostra 30CoMo/Al60 a 350°C (1 = H₂S; 2 = isobutano, 3 = 1-buteno; 4 = *n*-butano; 5 = 2-buteno-trans; 6 = 2-butano-cis) em escala ampliada mostrando em detalhe os produtos.

As Figuras 4.120 a 4.143 mostram alternadamente os gráficos de conversão e seletividade dos produtos para as reações de HDS sobre os materiais mesoporosos SiMCM-41, AlMCM-41 com diferentes razões Si/Al e alumina com concentrações de 15 e 30 % de cobalto e molibdênio.

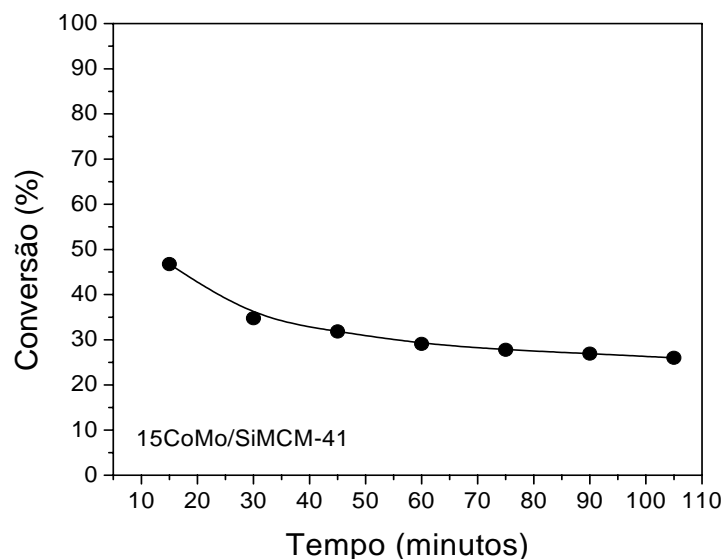


Figura 4.120. Conversão em função do tempo de reação para a amostra 15CoMo/SiMCM-41.

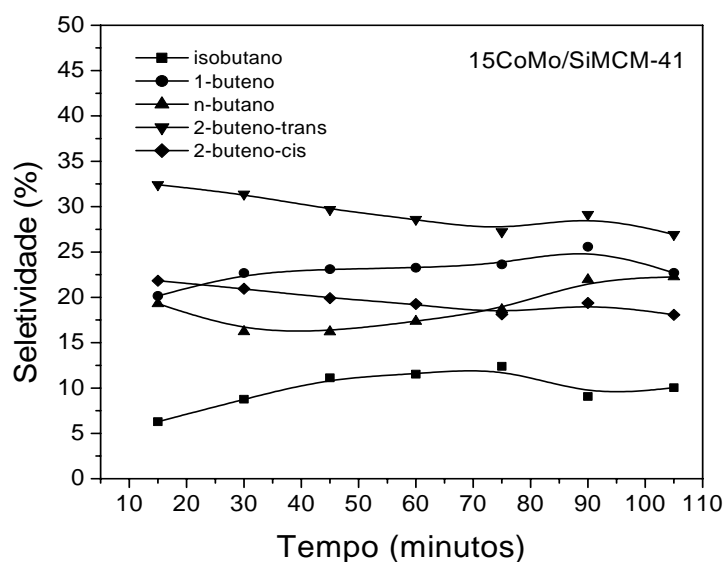


Figura 4.121. Seletividade dos produtos em função do tempo de reação para a amostra 15CoMo/SiMCM-41.

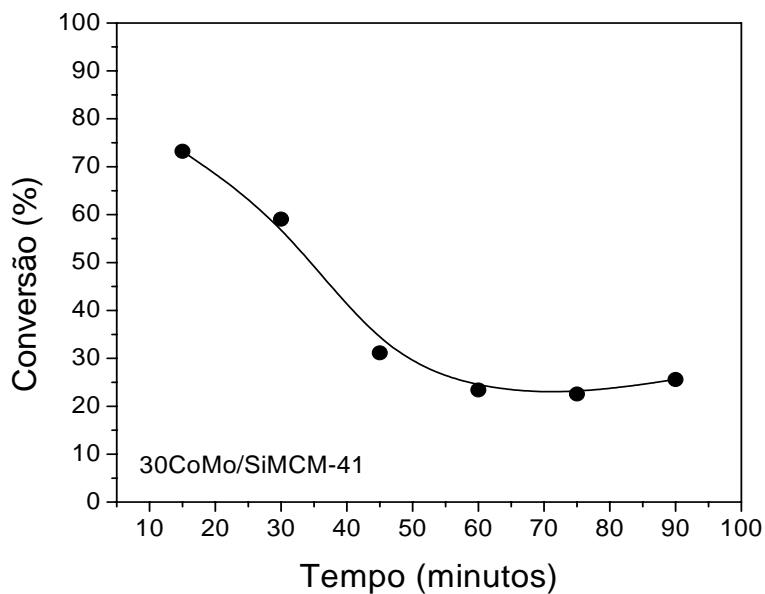


Figura 4.122. Conversão em função do tempo de reação para a amostra 30CoMo/SiMCM-41.

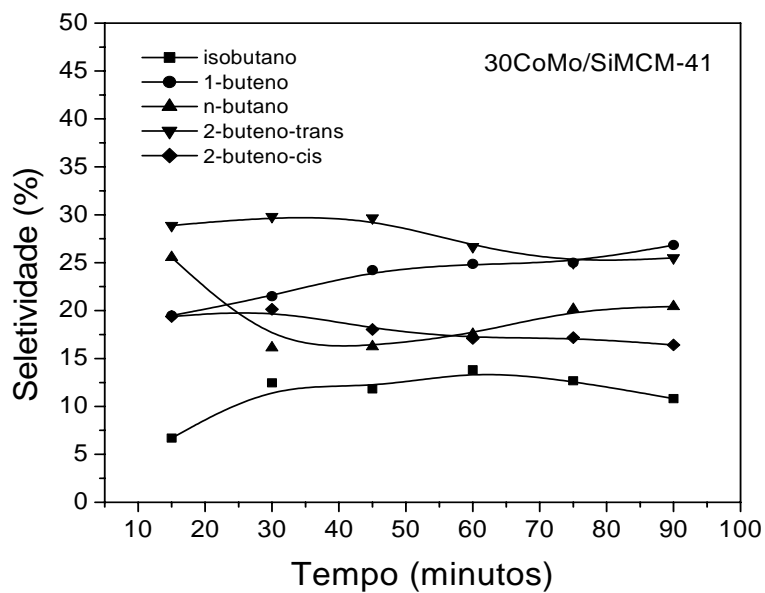


Figura 4.123. Seletividade dos produtos em função do tempo de reação para a amostra 30CoMo/SiMCM-41.

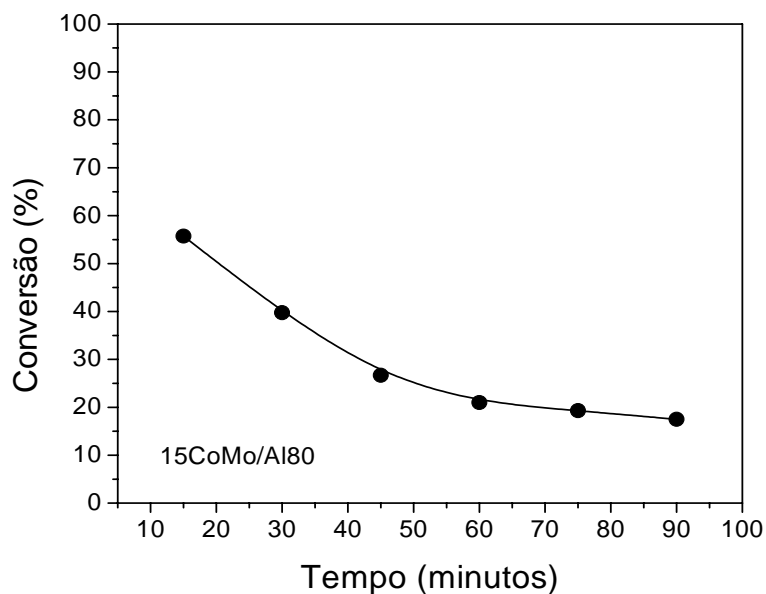


Figura 4.124. Conversão em função do tempo de reação para a amostra 15CoMo/Al80.

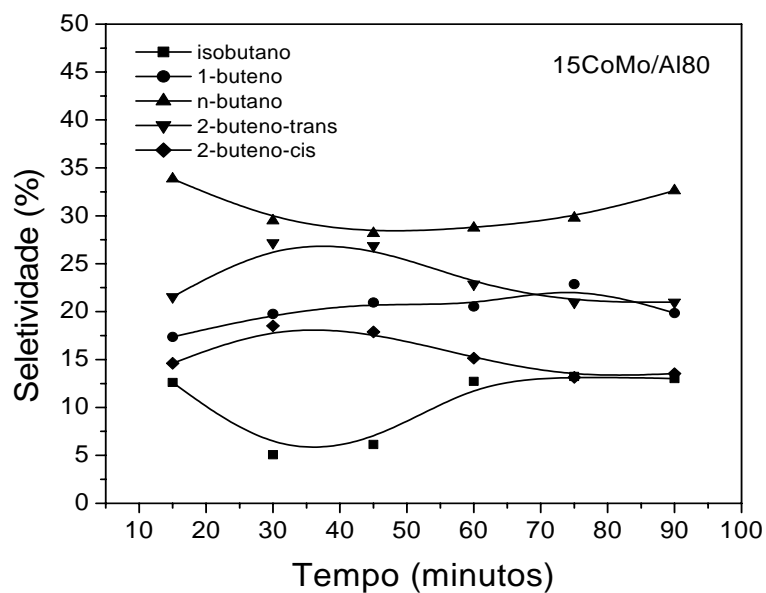


Figura 4.125. Seletividade dos produtos em função do tempo de reação para a amostra 15CoMo/Al80.

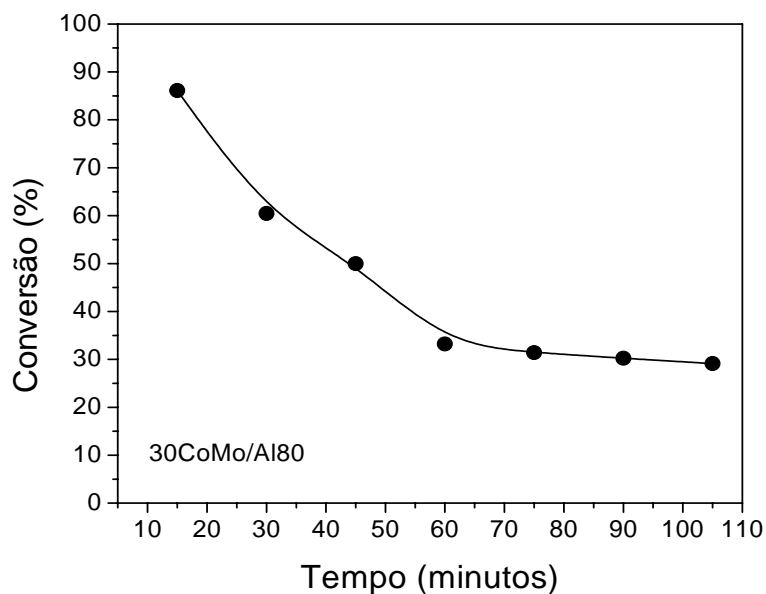


Figura 4.126. Conversão em função do tempo de reação para a amostra 30CoMo/Al80.

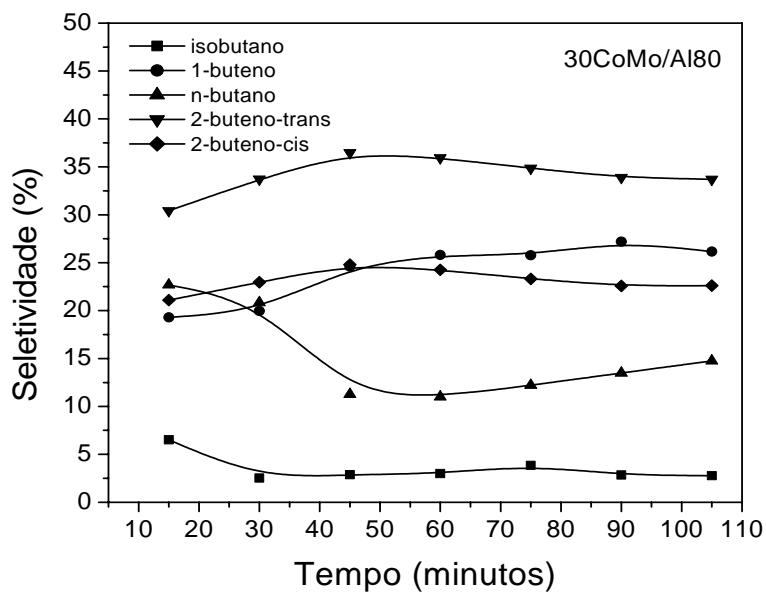


Figura 4.127. Seletividade dos produtos em função do tempo de reação para a amostra 30CoMo/Al80.

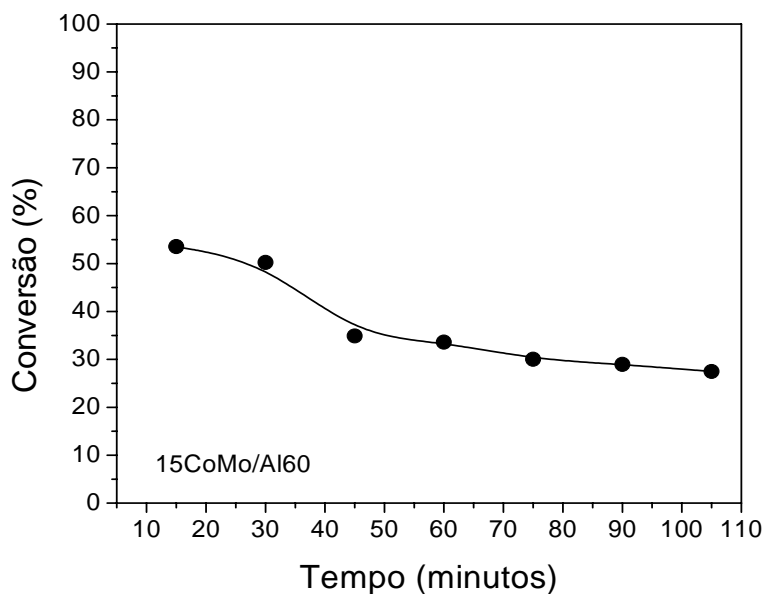


Figura 4.128. Conversão em função do tempo de reação para a amostra 15CoMo/Al60.

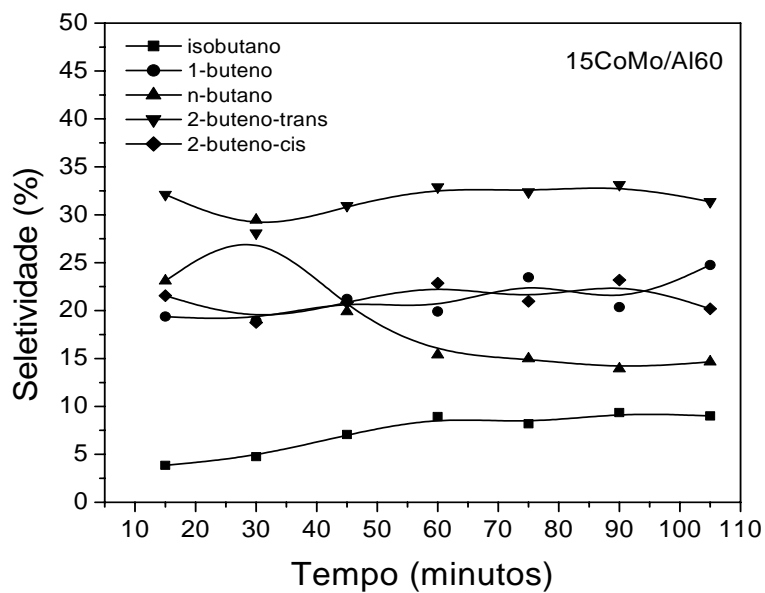


Figura 4.129. Seletividade dos produtos em função do tempo de reação para a amostra 15CoMo/Al60.

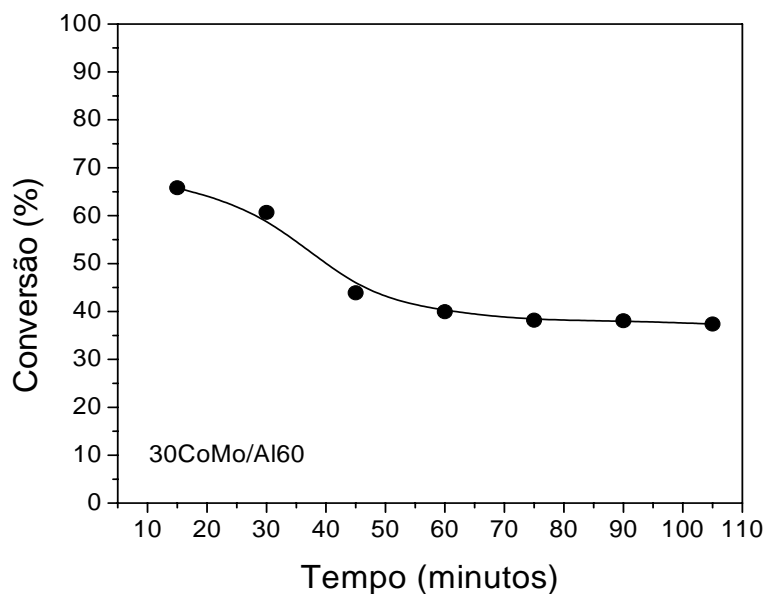


Figura 4.130. Conversão em função do tempo de reação para a amostra 30CoMo/Al60.

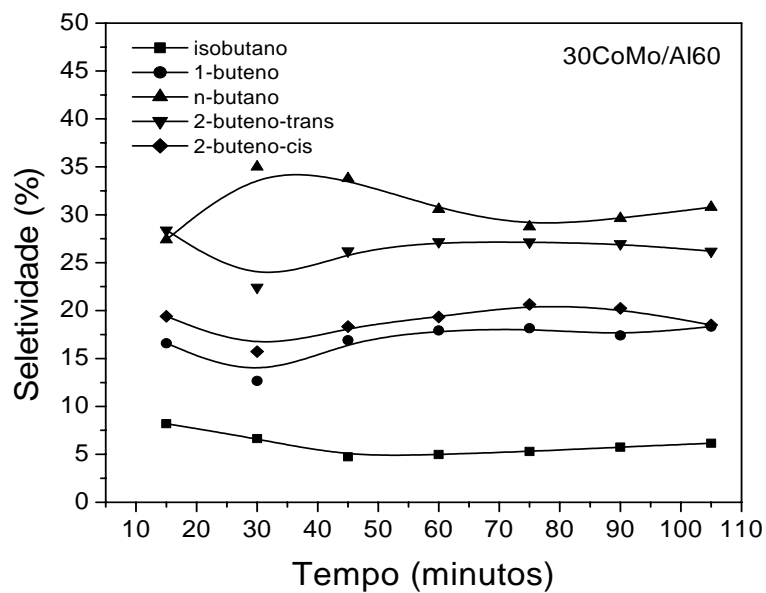


Figura 4.131. Seletividade dos produtos em função do tempo de reação para a amostra 30CoMo/Al60.

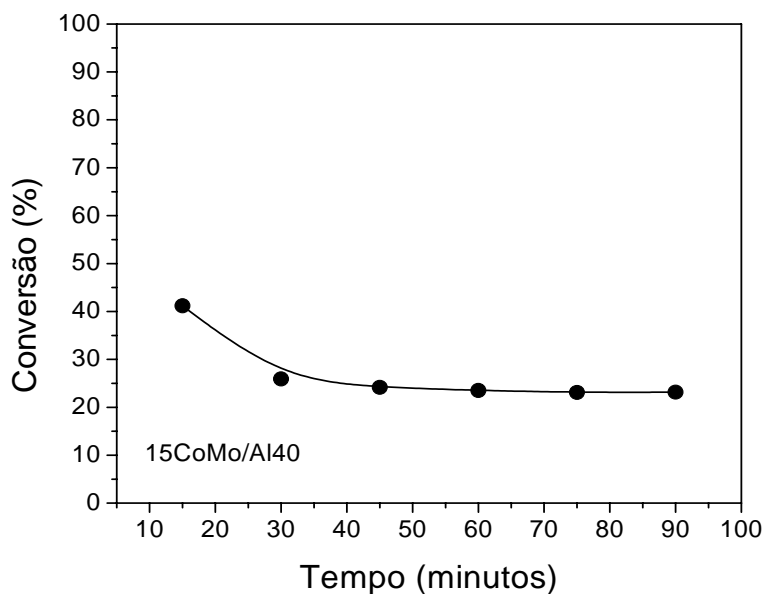


Figura 4.132. Conversão em função do tempo de reação para a amostra 15CoMo/Al40.

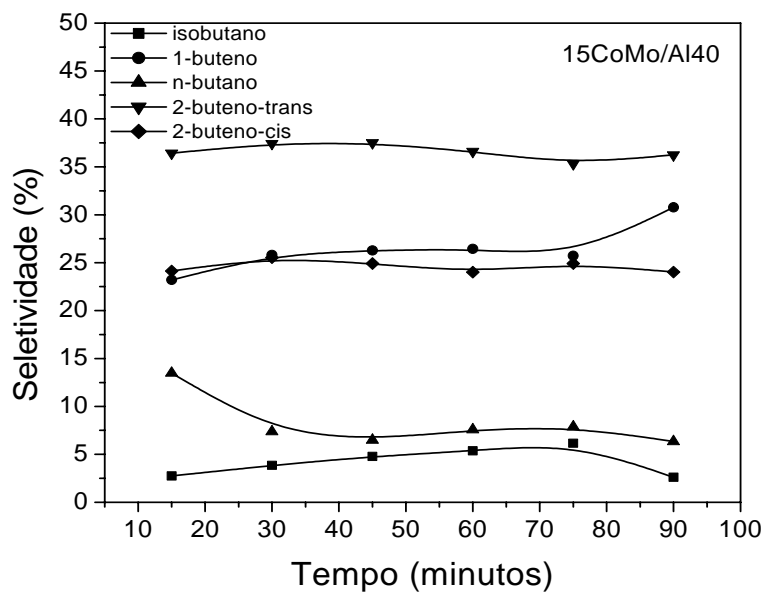


Figura 4.133. Seletividade dos produtos em função do tempo de reação para a amostra 15CoMo/Al40.

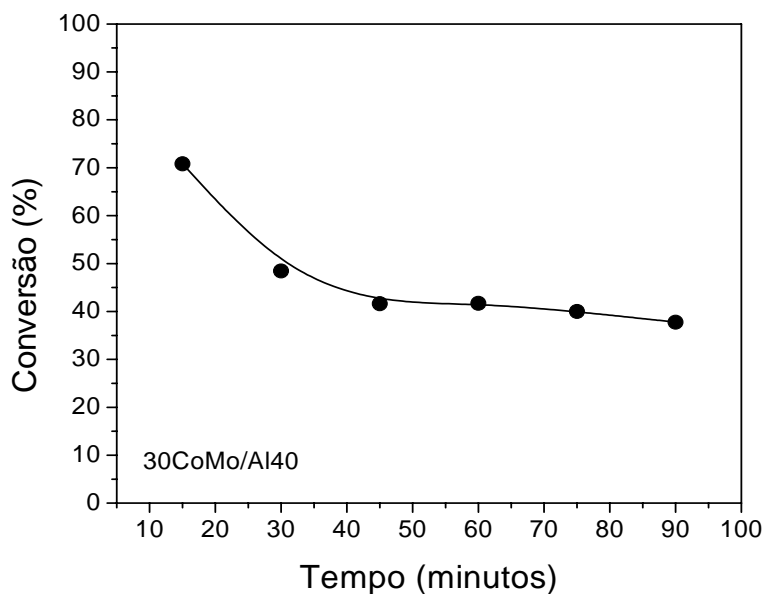


Figura 4.134. Conversão em função do tempo de reação para a amostra 30CoMo/Al40.

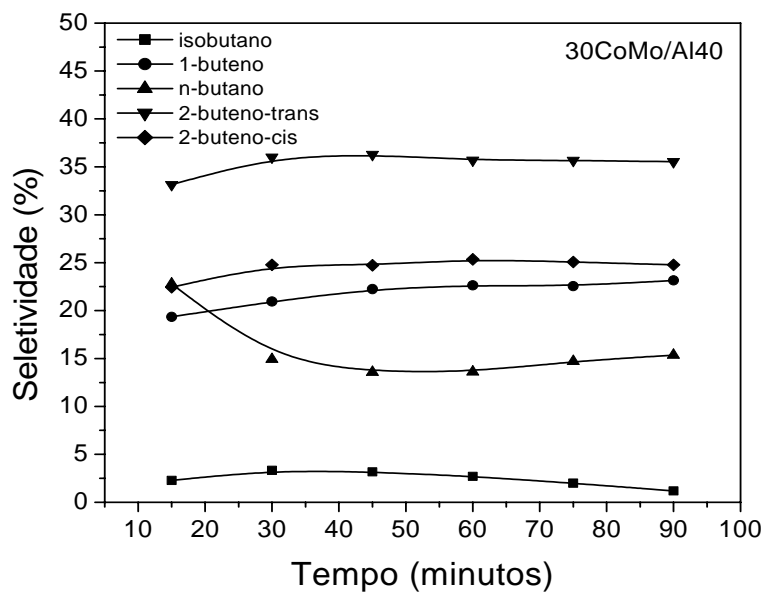


Figura 4.135. Seletividade dos produtos em função do tempo de reação para a amostra 30CoMo/Al40.

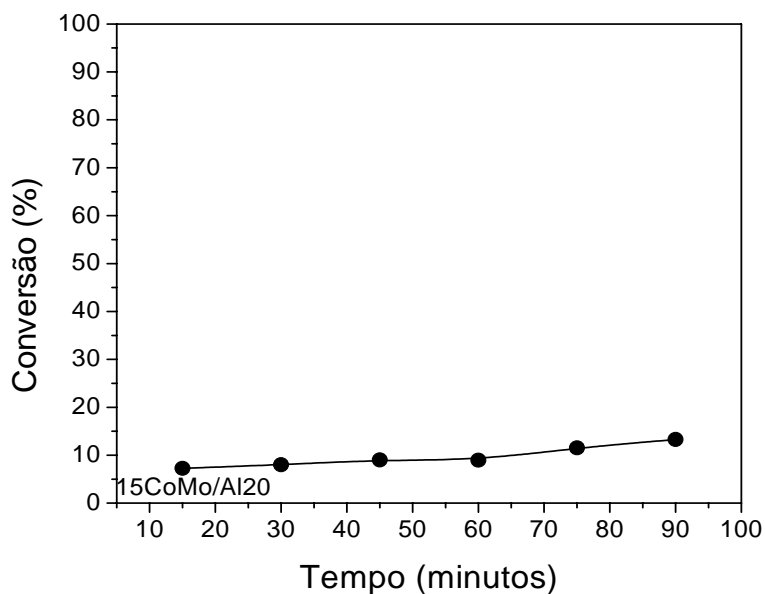


Figura 4.136. Conversão em função do tempo de reação para a amostra 15CoMo/Al₂O₃.

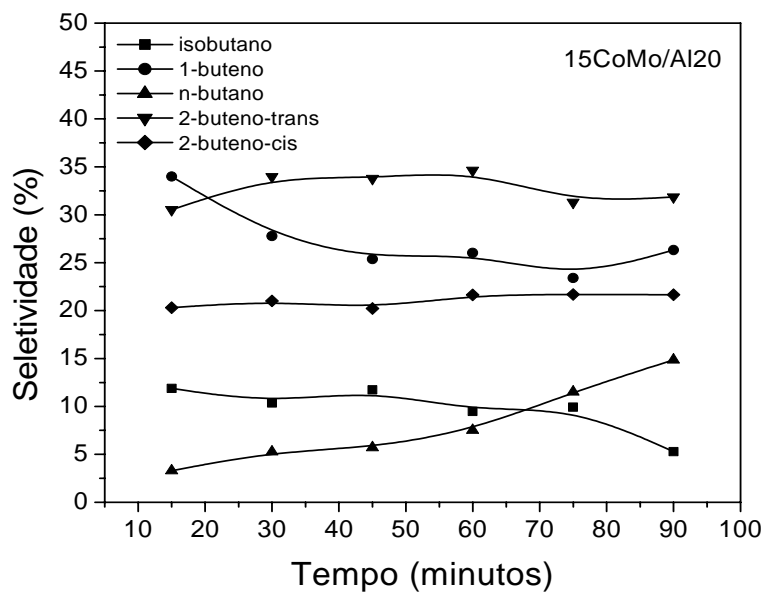
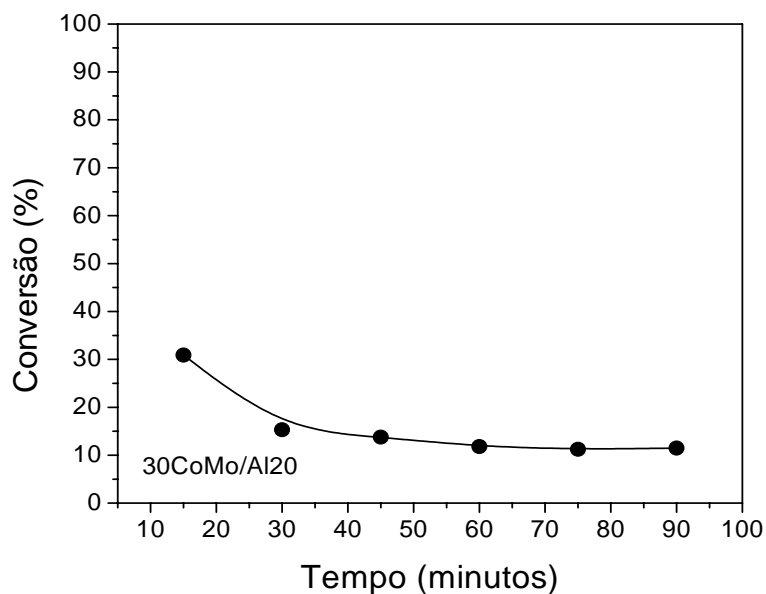
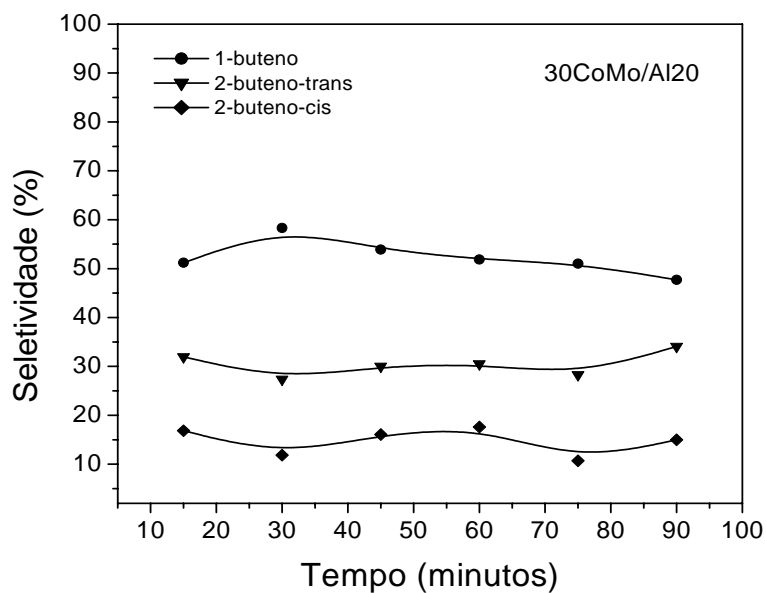
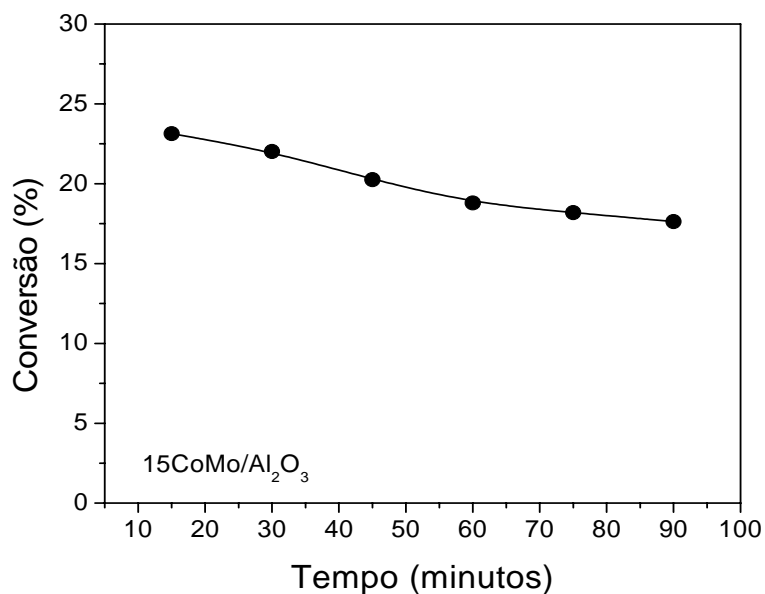
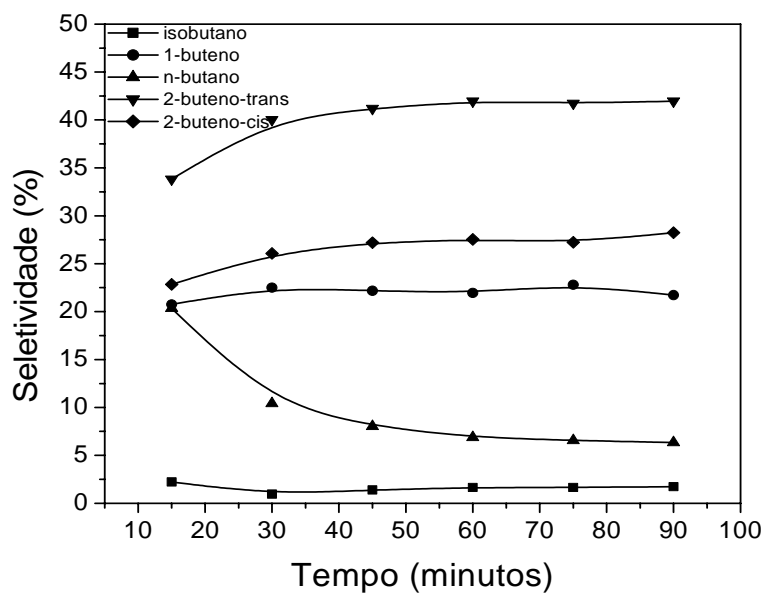
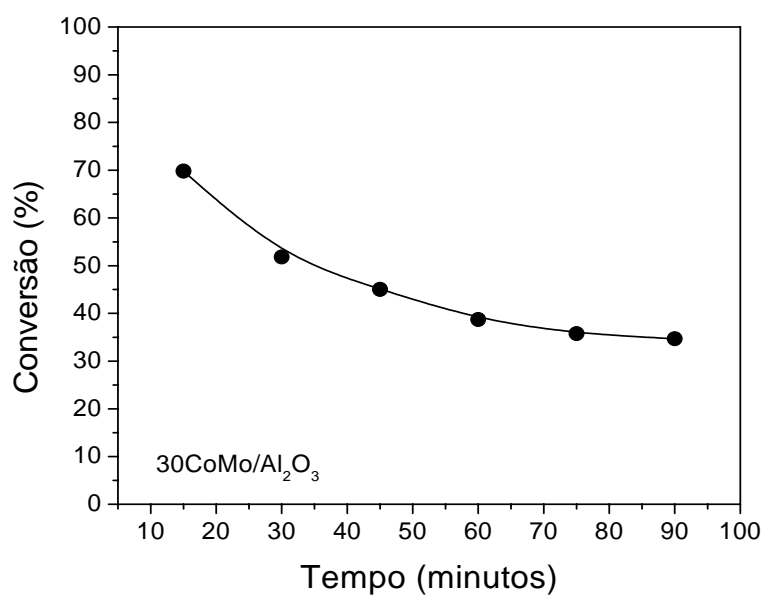
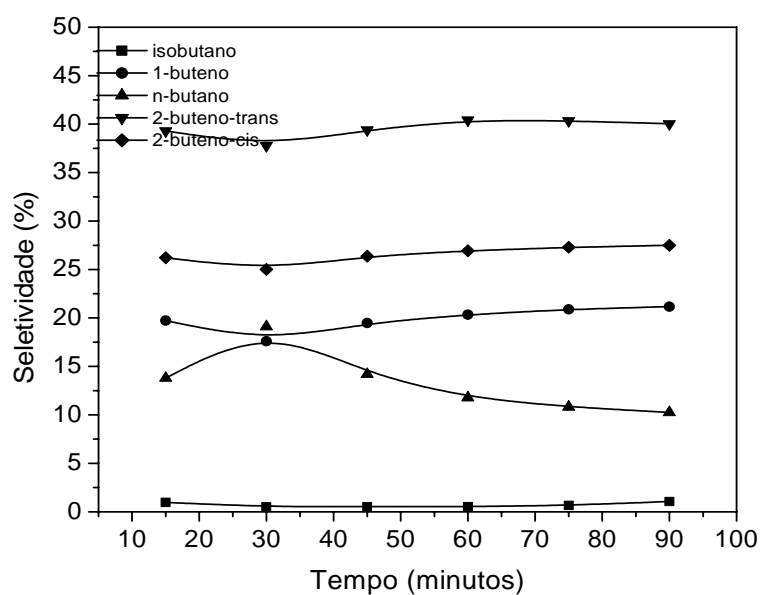


Figura 4.137. Seletividade dos produtos em função do tempo de reação para a amostra 15CoMo/Al₂O₃.

Figura 4.138. Conversão em função do tempo de reação para a amostra 30CoMo/Al₂O₃.Figura 4.139. Seletividade dos produtos em função do tempo de reação para a amostra 30CoMo/Al₂O₃.

Figura 4.140. Conversão em função do tempo de reação para a amostra 15CoMo/Al₂O₃Figura 4.141. Seletividade dos produtos em função do tempo de reação para a amostra 15CoMo/Al₂O₃

Figura 4.142. Conversão em função do tempo de reação para a amostra 30CoMo/Al₂O₃.Figura 4.143. Seletividade dos produtos em função do tempo de reação para a amostra 30CoMo/Al₂O₃

As Figuras 4.144 e 4.145 mostram a sobreposição dos dados de conversão em função do tempo de reação. Foi observado em todos os casos que nos primeiros 15 minutos de reação foram obtidos valores elevados de conversão e esses valores vão decaindo progressivamente até alcançar a estabilidade normalmente após 60 minutos de reação. Na Figura 4.146 é apresentado um gráfico comparativo da influência do tipo do suporte na conversão final em diferentes níveis de concentração de cobalto e molibdênio. Levando em consideração os valores de conversão obtidos em 90 minutos de reação foi observada a seguinte escala de valores de grau de conversão: $30\text{CoMo}/\text{Al}60 > 30\text{CoMo}/\text{Al}40 > 30\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3 > 15\text{CoMo}/\text{Al}60 > 15\text{CoMo}/\text{SiMCM-41} > 30\text{CoMo}/\text{SiMCM-41} > 15\text{CoMo}/\text{Al}40 > 30\text{CoMo}/\text{Al}80 > 15\text{CoMo}/\text{Al}80 > 15\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3 > 15\text{CoMo}/\text{Al}20 > 30\text{CoMo}/\text{Al}20$. Para os catalisadores suportados em AlMCM-41 (Si/Al = 40 e 60) e Al_2O_3 foi observado um aumento da conversão com o aumento da concentração de fase metálica. No caso das outras amostras isto não foi verificado, ocorrendo provavelmente à ocorrência de má dispersão metálica das espécies ativas. Os catalisadores $15\text{CoMo}/\text{Al}20$ e $30\text{CoMo}/\text{Al}20$ produziram menores conversões que os demais. Isto provavelmente está relacionado com a natureza das fases ativas que foram produzidas na superfície do AlMCM-41 com razão Si/Al de 20. Através das análises de Redução a Temperatura Programada (Figura 4.105 do Item 4.1.6) e Difração de Raios-X (Fig. 4.60 do item 4.1.3) foi observado que foram produzidas fases amorfas de MoO_3 e fases cristalinas de Co_3O_4 na amostra $30\text{CoMo}/\text{Al}20$ e esta amostra apresentou o menor desempenho catalítico de todos os catalisadores. A amostra $15\text{CoMo}/\text{Al}20$, embora tenha um carregamento menor apresentou uma conversão um pouco maior que a $30\text{CoMo}/\text{Al}20$. Através da análise por DRX (Fig.55 do item 4.1.3) foi observado esta amostra apresentava fases cristalinas de MoO_3 e CoMoO_4 e por RTP (Fig. 4.100 do Item 4.1.6) não foi observado a presença de eventos de redução referentes a Co_3O_4 que ocorrem tipicamente entre 420 e 450°C. As amostras $15\text{CoMo}/\text{Al}40$, $30\text{CoMo}/\text{Al}40$ e $30\text{CoMo}/\text{Al}60$ apresentaram excelente desempenho catalítico em comparação com os catalisadores padrões de $15\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $30\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. As análises por DRX dessas amostras mostraram a presença de fases cristalinas de MoO_3 e CoMoO_4 . Através de RTP foi observado também a presença de um evento de redução referente a óxido de cobalto na faixa de 420 – 450°C. Dessa forma fica claro que a melhor reatividade para HDS é obtida quando são geradas espécies cristalinas de MoO_3 , CoMoO_4 e também a presença de pequenas quantidades de CoO cristalino. Análises por MET e difração de elétrons na amostra $15\text{CoMo}/\text{Al}40$ também confirmaram a natureza cristalina das partículas de CoO e sua boa dispersão sobre os suporte.

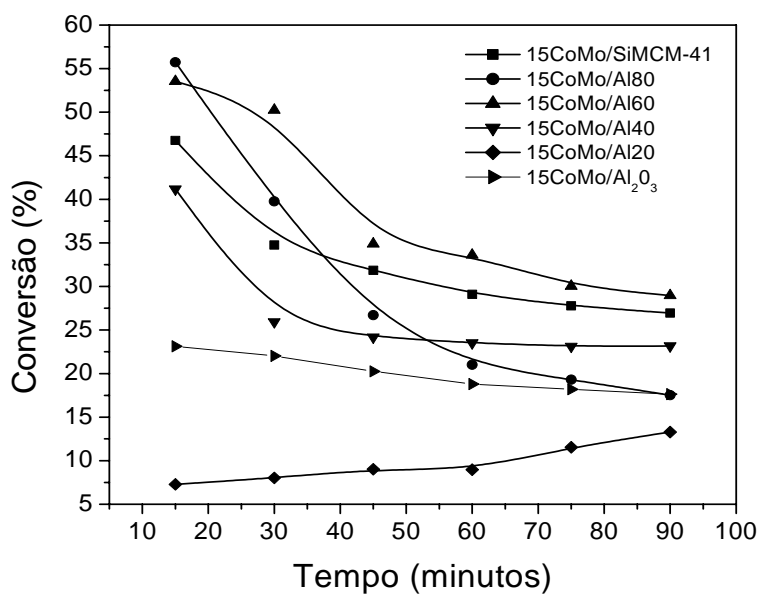


Figura 4.144. Sobreposição dos dados de conversão em função do tempo para os catalisadores com carregamento de 15%.

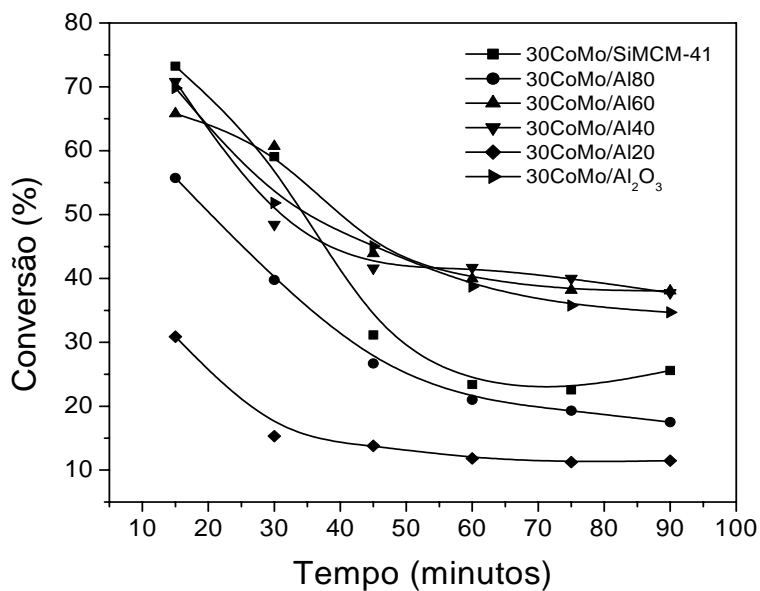


Figura 4.145. Sobreposição dos dados de conversão em função do tempo para os catalisadores com carregamento de 30%.

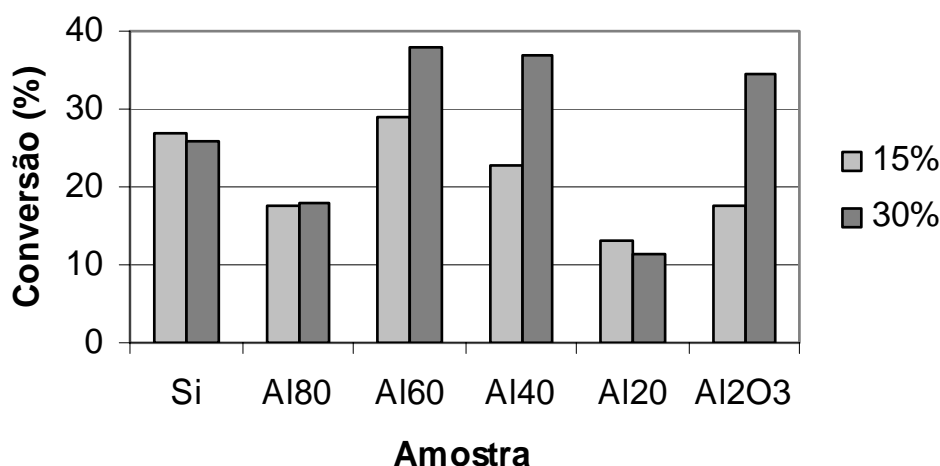


Figura 4.146. Influência do tipo do suporte na conversão final em diferentes níveis de concentração de cobalto e molibdênio.

Através das análises de DRX foi observado que na maioria dos catalisadores sintetizados a deposição das fases ativas por co-impregnação foi seletiva a produção de fases cristalinas de MoO_3 e CoMoO_4 sobre a superfície dos suportes mesoporosos SiMCM-41 e AlMCM-41 com diferentes concentrações de alumínio. Um trabalho publicado por Paul e Gadi (2002) descreve que a produção desses tipos de óxidos sobre suportes contendo alumínio pode ocorrer com a produção de espécies monoméricas tetraédricas de MoO_3 ou em formas poliméricas octaédricas de MoO_3 e CoMoO_4 . A estrutura dos óxidos sobre a superfície dos suportes depende fundamentalmente da concentração de cobalto e molibdênio e as condições de preparação. No caso de baixos carregamentos de molibdênio, após a decomposição do sal precursor por calcinação, o molibdênio fica tipicamente disperso sobre a superfície do alumínio na forma de uma monocamada de MoO_3 (Fig. 4.147a). Para altas concentrações o molibdênio tende a ficar coordenado de forma octaédrica cercado por oxigênios (Fig. 4.147b) e até formas aglomerados de partículas. Neste caso uma monocamada também é formada, mais com estrutura polimérica. A concentração de alumínio também é um fator determinante na formação e dispersão das espécies de óxidos sobre a superfície do suporte. Como mostra a Figura 4.146 as amostras com altas concentrações de alumínio ($\text{Si}/\text{Al} = 20$) e concentrações relativamente baixas ($\text{Si}/\text{Al} = 80$) não produziram bons resultados em relação à conversão e também não foram sensíveis a variação no carregamento de 15 e 30%. Já as amostras com concentração de alumínio intermediárias ($\text{Si}/\text{Al} = 40$ e 60) produziram

excelentes resultados de conversão, sendo esta fortemente dependente da concentração de fases ativas. Uma exceção foram as amostras suportadas em SiMCM-41 que apresentaram conversões de tiofeno relativamente altas, porém sem serem sensíveis a concentração de fases ativas. Os catalisadores de cobalto e molibdênio suportados em alumina apresentaram rendimentos comparáveis com os suportados em SiMCM-41, porém com efetiva resposta a variação no carregamento.

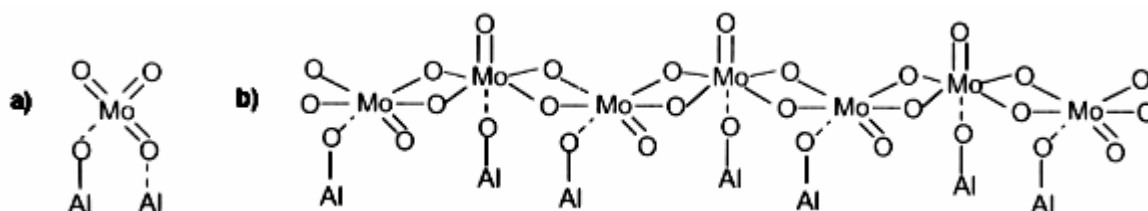


Figura 4.147. Representação esquemática de: a) monômero de óxido de molibdênio tetraédricamente cercado por oxigênios e b) estrutura polimérica de MoO₃.

Iwamoto e colaboradores (1997) atribuem ao cobalto o papel de promotor para as reações de hidrogenólise das ligações C-S do tiofeno, mais também pode atuar como promotor para outras reações como isomerização e hidrogenação de butadieno após o ciclo catalítico de HDS. O efeito promotor do cobalto pode ser atribuído à transferência de elétrons para o óxido de molibdênio, reduzindo seu estado de oxidação de Mo⁺⁶ para Mo⁺⁴. Esta transferência é viabilizada a partir do momento em que são geradas espécies de hidrogênio ativado via quimissorção dissociativa do hidrogênio molecular sobre os átomos de cobalto, gerando assim espécies ativas que devido à proximidade ou a fenômenos de “Spillover” migram até a zona de reação (superfície do óxido de molibdênio) e compensam as cargas dos oxigênios periféricos do óxido de molibdênio mudando assim seu estado de oxidação para +4. Através da Teoria de Orbitais Moleculares (TOM) é possível prever que este estado de oxidação torna os átomos de molibdênio na estrutura do óxido mais aptos a receber o par de elétrons do tiofeno. Um mecanismo para a HDS de tiofeno sobre a superfície de MoO₃ foi proposto Lipsch e Schuit (1969) e pode ser visualizado na Figura 4.148. Segundo este mecanismo ocorre uma adsorção perpendicular do tiofeno através do átomo de enxofre na vacância eletrônica da superfície do óxido de molibdênio no estado de oxidação +4 (simbolizado por □). Em seguida ocorre a cisão das ligações C-S por hidrogênio de grupos

OH adjacentes, formando butadieno como produto primário, subseqüentemente a hidrogenação do enxofre adsorvido leva a formação de H₂S e regenera o sítio catalítico.

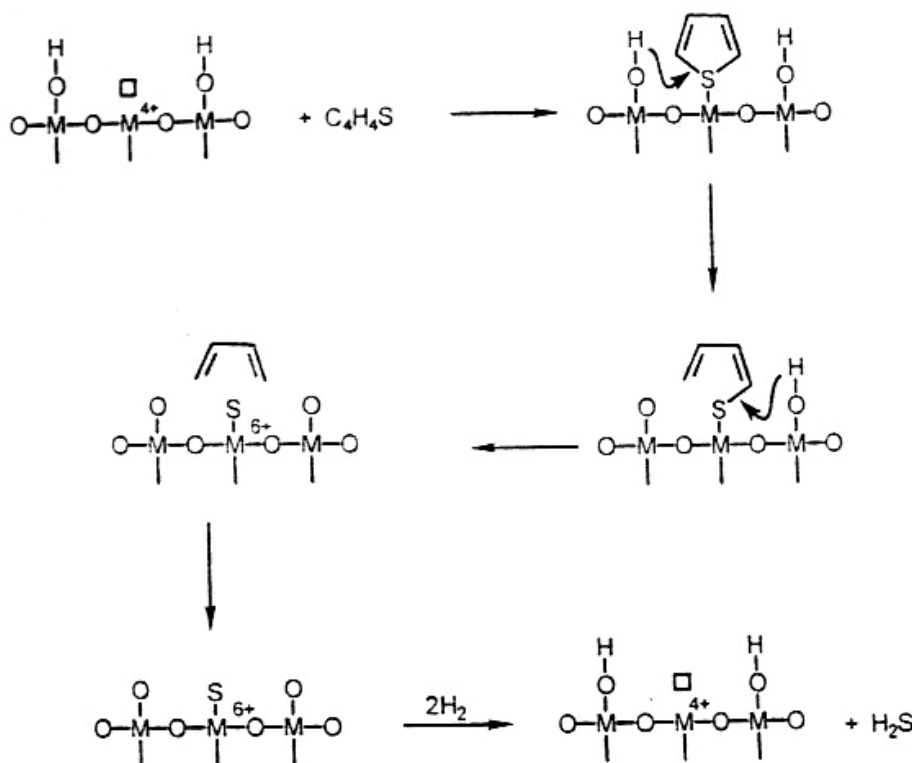


Figura 4.148. Mecanismo para a HDS de tiofeno sobre o óxido de molibdênio.

Outros mecanismos de reação também foram publicados por Delmon e Li (1997) e Froment e colaboradores (1994). Segundo estes autores a formação de butenos e *n*-butano podem ocorrer diretamente por uma ou duas etapas de hidrogenação de butadieno, formando 1-buteno ou *n*-butano, respectivamente. Através da isomerização de 1-buteno é possível obter 2-buteno-trans e 2-buteno-cis pelo deslocamento da dupla ligação. O isobutano pode ser obtido através de isomerização de cadeia do *n*-butano.

Através dos dados de seletividade foi possível estabelecer as razões específicas entre os produtos reacionais ao longo do tempo de reação. As Figuras 4.149 e 4.156 evidenciam como se comportou a razão parafinas totais em relação as olefinas totais ($r(P/O)$), *n*-butano em relação a isobutano ($r(n\text{-but/isob})$), relação entre 1-buteno e 2-butenos ($r(1\text{-but}/2\text{but})$) e relação entre 2-buteno-trans e 2-buteno-cis ($r(\text{trans}/\text{cis})$) através das seguintes equações:

$$r(P/O) = \frac{(S n - \text{butano})}{(S1 - \text{buteno}) + (S 2 - \text{buteno} - \text{trans}) + (S 2 - \text{buteno} - \text{cis})} \quad (4.1)$$

$$r(n - \text{but/isob}) = \frac{(S n - \text{butano})}{(S \text{isobutano})} \quad (4.2)$$

$$r(1 - \text{but}/2 - \text{but}) = \frac{(S1 - \text{buteno})}{(S 2 - \text{buteno} - \text{trans}) + (S 2 - \text{buteno} - \text{cis})} \quad (4.3)$$

$$r(\text{trans/cis}) = \frac{(S 2 - \text{buteno} - \text{trans})}{(2 - \text{buteno} - \text{cis})} \quad (4.4)$$

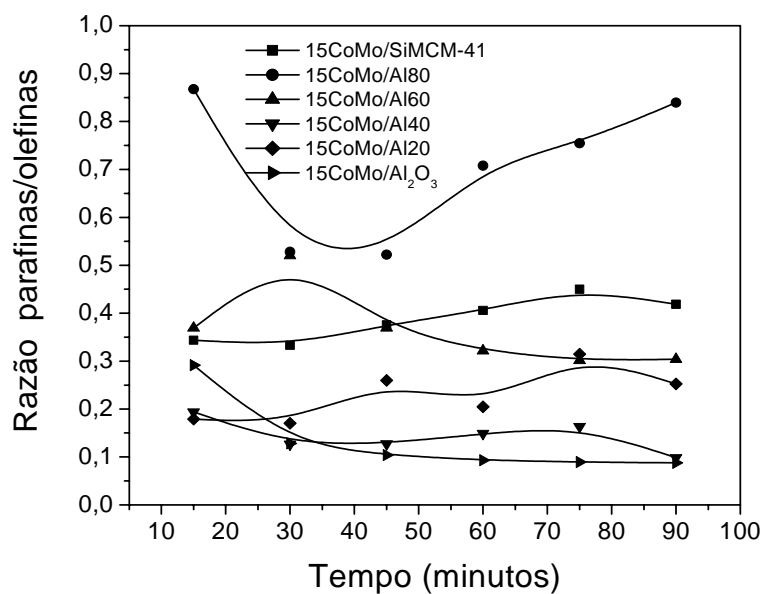


Figura 4.149. Razão parafina/olefina total em função do tempo de reação para os catalisadores com carregamento de 15%.

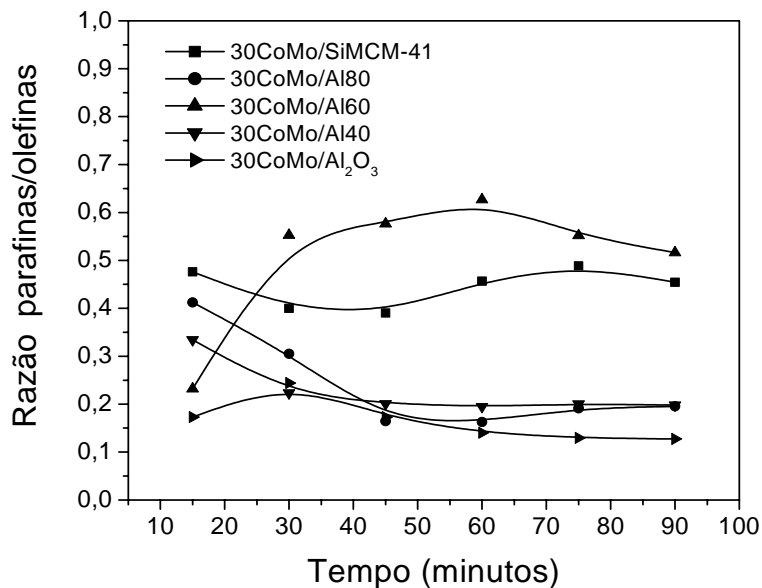


Figura 4.150. Razão parafina/olefina total em função do tempo de reação para os catalisadores com carregamento de 30%.

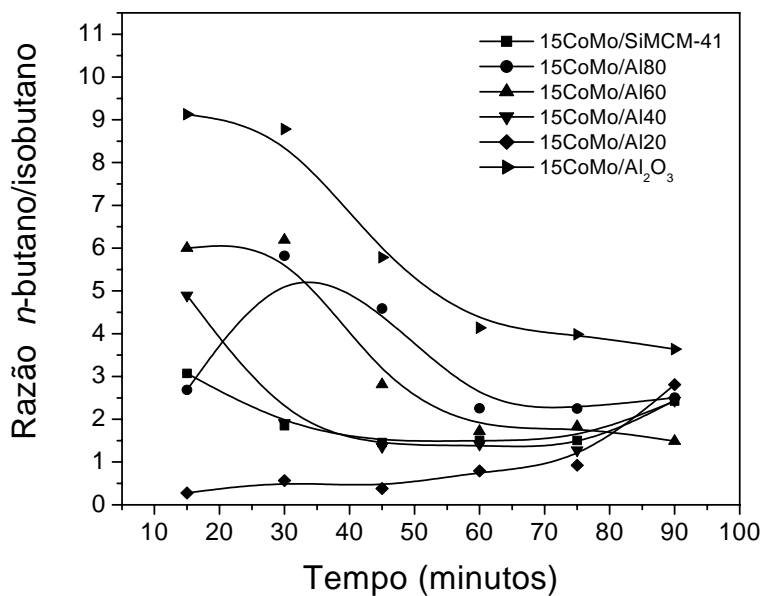


Figura 4.151. Razão *n*-butano/isobutano total em função do tempo de reação para os catalisadores com carregamento de 15%.

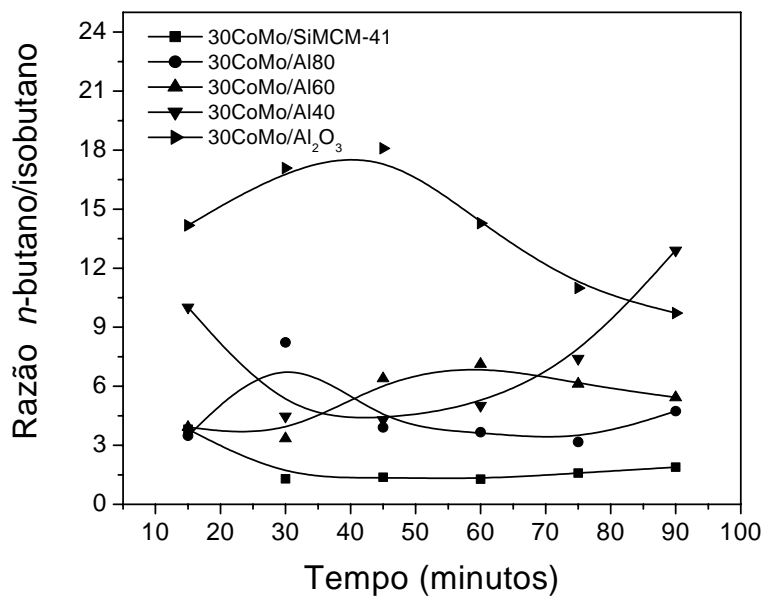


Figura 4.152. Razão *n*-butano/isobutano total em função do tempo de reação para os catalisadores com carregamento de 30%.

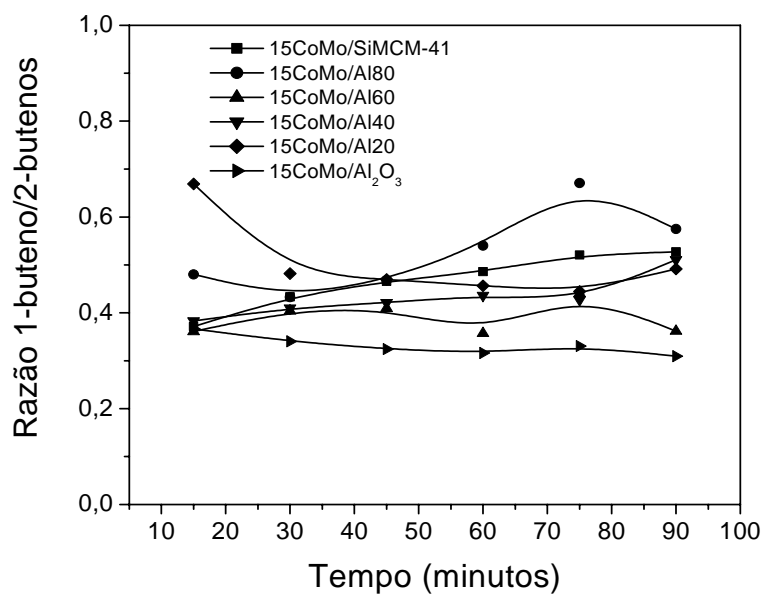


Figura 4.153. Razão 1-buteno/2-butenos total em função do tempo de reação para os catalisadores com carregamento de 15%.

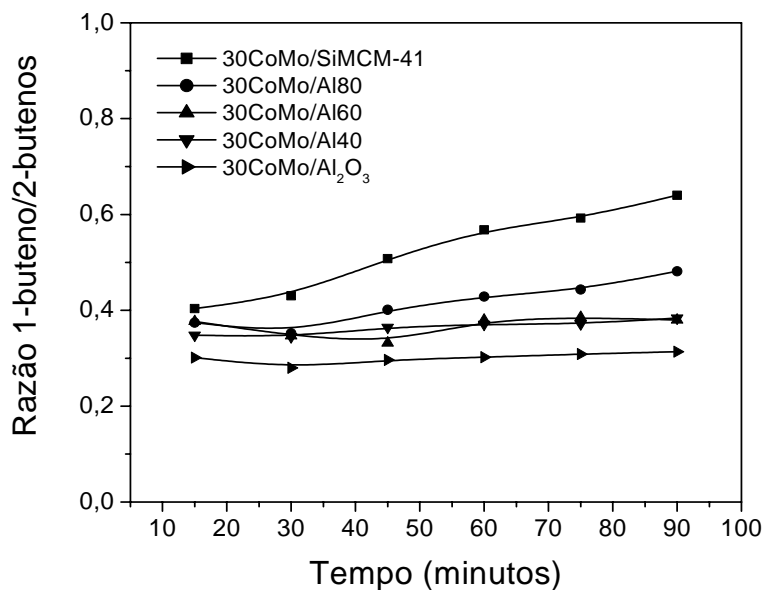


Figura 4.154. Razão 1-buteno/2-buteno total em função do tempo de reação para os catalisadores com carregamento de 30%.

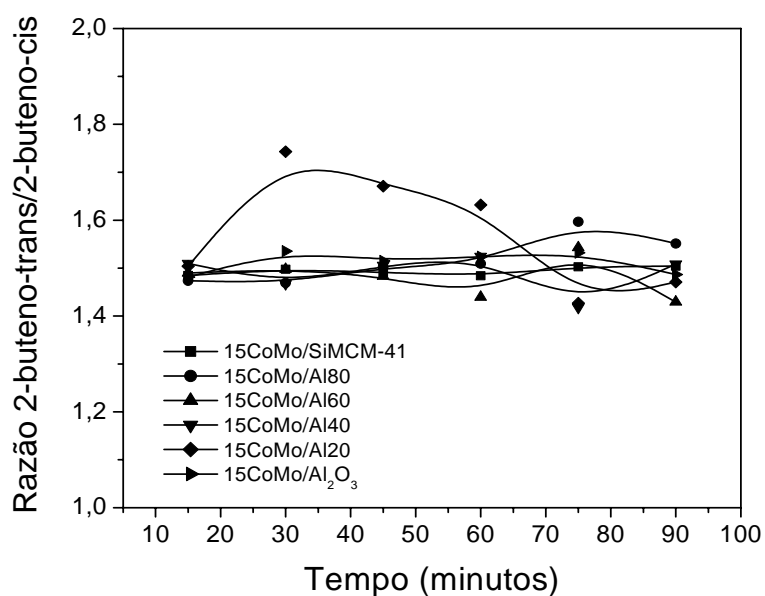


Figura 4.155. Razão 2-buteno-trans/2-buteno-cis total em função do tempo de reação para os catalisadores com carregamento de 15%.

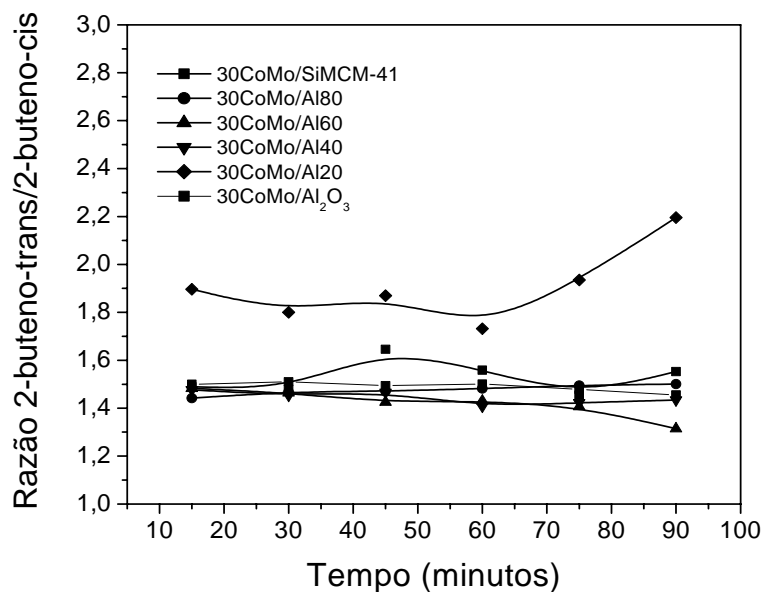


Figura 4.156. Razão 2-buteno-trans/2-buteno-cis total em função do tempo de reação para os catalisadores com carregamento de 30%.

Como se pode observar nas Figuras 4.149 e 4.150 foram obtidas sempre razões de parafinas em relação a olefinas abaixo de um, indicando uma predominância de produtos olefinicos como: 1-buteno, 2-buteno-trans e 2-buteno-cis. Nas Figuras 4.151 e 4.152 foram observadas altas razões *n*-butano/isobutano indicando que reações de isomerização de cadeia de *n*-butano ocorreram em pouca escala. Isto também pode ser confirmado pela visualização dos gráficos de seletividade de produtos, onde o isobutano aparece sempre como produto obtido em menores quantidades. Em relação à razão entre 1-buteno e 2-butenos e 2-buteno-trans e 2-buteno-cis apresentadas nas Figuras 4.153 a 4.156 se pode observar que houve na maioria dos casos a seguinte regra de seletividade: 2-buteno-trans > 1-buteno > 2-buteno-cis.

5. Conclusões

Com base nas diversas técnicas de caracterização empregadas para estudar as propriedades dos catalisadores de cobalto e molibdênio suportados nos materiais mesoporosos tipo SiMCM-41 e AlMCM-41 com diferentes razões Si/Al e nos testes catalíticos de HDS de tiofeno, pode-se concluir que:

- Através de síntese hidrotérmica com ajuste diário de pH, foram sintetizados com sucesso os materiais mesoporosos SiMCM-41 e AlMCM-41 com diferentes razões Si/Al. A determinação das melhores condições de calcinação dos materiais mesoporosos sintetizados foram otimizadas através do modelo de isoconversão proposto por Vyazovkin. Através dos experimentos dinâmicos de TG dos materiais mesoporosos, na forma não calcinada, com diferentes razões de aquecimento, foi possível determinar parâmetros de conversão e isoconversão para remoção das espécies CTMA⁺ dos poros do MCM-41 em função da temperatura e do tempo determinando assim as melhores condições de calcinação.
- Através do modelo de Vyazovkin foram estimados valores médios de energia de ativação média aparente para remoção de CTMA⁺ de 130, 176 e 207, 160 e 170 kJ mol⁻¹ para as amostras com Si/Al de 20, 40, 60, 80 e SiMCM-41, respectivamente.
- Com base nas análises de espectroscopia na região do infravermelho médio foi possível identificar as frequências vibracionais e suas respectivas atribuições referentes aos grupos funcionais orgânicos presentes na estrutura do direcionador (CTMA⁺) e grupos funcionais inorgânicos referentes à estrutura do MCM-41. As análises via FT-IR evidenciaram a total remoção da molécula direcionadora CTMA⁺, após a calcinação, pelo desaparecimento das bandas típicas desse composto orgânico (2350 - 3000, 1450 - 1420, 1480 - 1490 e 955 - 965 cm⁻¹).

- Através de análises de difração de raios-X foi observado que os materiais na forma calcinada foram obtidos com alto grau de ordenação hexagonal, exibindo nos difratogramas tipicamente cinco picos, cujos índices são referentes aos planos: (100), (110), (200), (210) e (300). Dessa forma o método de calcinação foi efetivo na remoção total das espécies CTMA+ sem comprometer estruturalmente os materiais.
- Através das análises de adsorção de nitrogênio a 77K dos suportes foi observado que foram obtidas isotermas com perfil do tipo IV, segundo a classificação de Brunauer, as quais são características de materiais mesoporosos. Os diâmetros médios de poros foram estimados através das curvas de distribuição de poros obtidas pelo método BJH na etapa de adsorção e revelaram valores na faixa de 2,3 a 2,6 nm. Através do método BET foi observado que as amostras apresentam áreas superficiais na faixa de 600 a 900 m²g⁻¹ e em todos os casos foi observado um aumento na área superficial com o aumento do volume de poros.
- As análises de distribuição granulométrica dos suportes mostraram que houve um discreto aumento da no diâmetro médio das partículas com a diminuição da razão Si/Al, alcançando valores de 15,56; 13,94; 13,11; 12,78 e 16,30 μm para as amostras com Si/Al de 20, 40, 60, 80 e SiMCM-41, respectivamente. As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura revelaram que em nível de micro-estrutura as partículas menores apresentavam-se com forma similar a grãos de arroz na faixa 0,5-1,5 μm.
- Através das análises por Fluorescência de Raios-X foi observado que o método de síntese hidrotérmico foi satisfatório, alcançando nos materiais sintetizados composições próximas das teóricas. Os valores obtidos foram: AIMCM-41 com Si/Al = 80 (Si/Al = 72,1 e Na/Al = 1,3), AIMCM-41 com Si/Al = 60 (Si/Al = 65 e Na/Al = 0,92), AIMCM-41 com Si/Al = 40 (Si/Al = 42 e Na/Al = 1,5) e AIMCM-41 com Si/Al = 20 (Si/Al = 17 e Na/Al = 1,4).

- As fases ativas de cobalto e molibdênio foram depositadas sobre os suportes mesoporosos através do método de co-impregnação com excesso de solvente. A determinação das melhores condições de calcinação em atmosfera de ar foram estabelecidas por TG que mostrou tipicamente em todas as amostras a decomposição conjunta do nitrato de cobalto e do heptamolibdato de amônio ocorriam em temperaturas abaixo de 450°C, sendo tomada esta como temperatura de calcinação. Após a decomposição dos sais precursores de cobalto e molibdênio sobre os suportes mesoporosos, os materiais obtidos foram submetidos à análise química por Fluorescência de Raios-X a qual mostrou que o método de impregnação foi satisfatório na impregnação das espécies com carregamento de 15 e 30%.
- As análises por Difração de Raios-X na faixa angular de 1-10° mostraram que após a impregnação dos metais e calcinação foi preservada a estrutura hexagonal dos materiais mesoporosos, observando-se os picos principais da fase do MCM-41, porém com menor intensidade que nos suportes puros. Em todos os casos foi observado um decréscimo no valor do parâmetro de estrutura (a_0) dos catalisadores finais em comparação com os suportes puros para os carregamentos de 15 e 30%. Este fato pode ter ocorrido provavelmente devido à deposição de nanopartículas dos óxidos de cobalto e molibdênio no interior dos poros. Como as partículas de óxidos sobre a superfície dos materiais seguem normalmente uma curva de distribuição gaussiana, outras partículas maiores podem também ter ficado depositada na superfície externa.
- Após a impregnação dos óxidos de cobalto e molibdênio foi observado que ocorreu uma diminuição na área superficial total dos suportes obtendo-se os seguintes valores em $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$: 632 (15CoMo/SiMCM-41), 463 (15CoMo/Al180), 512 (15CoMo/Al160), 678 (15CoMo/Al140), 617 (15CoMo/Al120), 487 (30CoMo/SiMCM-41), 398 (30CoMo/Al180), 404 (30CoMo/Al160), 543 (30CoMo/Al140) e 445 (30CoMo/Al120). As análises de DRX na faixa angular de 10-60° revelaram que após a calcinação em atmosfera de ar foram depositadas fases de cobalto e molibdênio na forma de óxidos simples e mistos de molibdênio e cobalto. As formas de óxidos cristalinos identificados por DRX foram MoO_3 e

CoMoO₄. Uma exceção foi observada na amostra 30CoMo/Al₂O₃ que formou Co₃O₄ cristalino sobre a superfície.

- Através das análises de redução à temperatura programada foi possível observar as interações dos óxidos metálicos com os suportes mesoporosos. As amostras apresentaram dois grandes eventos de redução: o primeiro na faixa de 660 – 725 °C e o segundo na faixa de 940 a 950 °C. O Primeiro evento está relacionado com a passagem do Mo⁺⁶ → Mo⁺⁴ e o segundo de Mo⁺⁴ → Mo. Nas amostras com 30% de carregamento foi observado um pequeno evento de redução faixa de temperatura de 420 – 450°C, devido à presença de CoO cristalino. Este evento foi ficando mais acentuado quando se diminuía a razão Si/Al, indicando uma progressiva segregação da fase de CoMoO₄ em MoO₃ e CoO. No Caso da Amostra 30CoMo/Al₂O₃ as análises por DRX mostraram a presença de fases cristalinas de Co₃O₄ e por RTP foram verificados dois eventos na faixa de 420 a 460 °C. O primeiro relacionado com a passagem do Co⁺³ → Co⁺² e o segundo Co⁺² → Co.
- Foi observado que as amostras com carregamento de 30% apresentam temperaturas médias dos eventos de redução (T_m) um pouco superiores as amostras com carregamentos de 15% e que para os dois níveis de carregamento estudados os óxidos suportados em SiMCM-41 apresentaram T_m menores para o primeiro grande evento de redução (660 a 760 °C) em relação as amostras com alumínio.
- Através das análises de MET e difração de elétrons foram confirmada a presença das fases de MoO₃, CoMoO₄ e CoO cristalinos sobre o suporte. As partículas de CoO se apresentaram na forma de pequenos cristais (1-4 nm) e bem mais dispersas sobre o suporte que as partículas de MoO₃.
- Através dos testes catalíticos de HDS de tiofeno foi observado que foram obtidos como produtos H₂S, isobutano, 1-buteno, *n*-butano, 2-buteno-trans e 2-butenos-cis. Não foi observada a presença de butadieno, indicando que o mesmo pode ter atuado como produto primário de reação e intermediário para a obtenção de butenos através de uma ou duas etapas consecutivas de hidrogenação da dupla

ligação. Não foi observada a produção de isobuteno, fato este atribuído a este produto ser termodinamicamente desfavorecido, sendo preferencial a formação de butenos lineares.

- Foi observado em todos os casos que nos primeiros 15 minutos de reação foram obtidos valor elevado de conversão e esses valores vão decaindo progressivamente até alcançar uma estabilidade normalmente após 60 minutos de reação. Levando em consideração os valores de conversão obtidos em 90 minutos, onde a reação alcançou o estado pseudo-estacionário, foi observada a seguinte escala de valores de grau de conversão: $30\text{CoMo}/\text{Al}60 > 30\text{CoMo}/\text{Al}40 > 30\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3 > 15\text{CoMo}/\text{Al}60 > 15\text{CoMo}/\text{SiMCM-41} > 30\text{CoMo}/\text{SiMCM-41} > 15\text{CoMo}/\text{Al}40 > 30\text{CoMo}/\text{Al}80 > 15\text{CoMo}/\text{Al}80 > 15\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3 > 15\text{CoMo}/\text{Al}20 > 30\text{CoMo}/\text{Al}20$.
- Foi observado que as amostras com o maior teor de alumínio ($\text{Si}/\text{Al} = 20$) e a amostras com o menor teor ($\text{Si}/\text{Al} = 80$) não produziram bons resultados em relação à conversão e também não foram sensíveis à variação no carregamento de 15 e 30%. Já as amostras com teores de alumínio intermediários ($\text{Si}/\text{Al} = 40$ e 60) produziram excelentes resultados de conversão, maiores que os catalisadores convencionais suportados em alumina, sendo esta fortemente dependente da concentração de fases ativas de cobalto e molibdênio. Uma exceção foram as amostras suportadas em SiMCM-41 que apresentaram conversões de tiofeno relativamente boas, porém sem serem sensíveis a concentração de fases ativas. Os catalisadores de cobalto e molibdênio suportados em alumina apresentaram rendimentos comparáveis com os suportados em SiMCM-41, porém com efetiva resposta a variação no carregamento.
- Uma análise na distribuição dos produtos mostrou que foram obtidas sempre razões de parafinas em relação a olefinas abaixo de um, indicando uma predominância de produtos olefinicos como: 1-buteno, 2-buteno-trans e 2-buteno-cis e altas razões *n*-butano/isobutano indicando que reações de isomerização de cadeia de *n*-butano ocorreram em pouca escala. Isto também pode ser confirmado pela visualização dos gráficos de seletividade de produtos, onde o isobutano aparece sempre como produto obtido em menores quantidades. Em relação à razão

entre 1-buteno/2-butenos e 2-buteno-trans/2-buteno-cis se pode observar que houve na maioria dos casos a seguinte regra de seletividade: 2-buteno-trans > 1-buteno > 2-buteno-cis.

- Através da análise dos dados de seletividade dos produtos foi concluído que os mecanismos mais prováveis para a formação de butenos e *n*-butano ocorreram diretamente por uma ou duas etapas de hidrogenação de butadieno, formando 1-buteno ou *n*-butano, respectivamente. Através da isomerização de 1-buteno é possível obter 2-buteno-trans e 2-buteno-cis pelo deslocamento da dupla ligação. O isobutano pode ser obtido através de isomerização de cadeia do *n*-butano
- Como observado nas análises de DRX na maioria dos catalisadores sintetizados ocorreu a produção seletiva de fases cristalinas de MoO₃ e CoMoO₄ sobre a superfície dos suportes mesoporosos SiMCM-41 e AlMCM-41 com diferentes concentrações de alumínio. A estrutura dos óxidos sobre a superfície dos suportes depende fundamentalmente da concentração de cobalto e molibdênio e das condições de preparação. Tanto a concentração de alumínio quanto das espécies ativas de cobalto e molibdênio exerceram um papel importante no desempenho catalítico das amostras.

6. Sugestões Para Trabalhos Futuros

Caracterizar os suportes com diferentes Si/Al por catalisadores por Ressonância Magnética Nuclear de alumínio e silício, determinando assim as espécies de alumínio que foram incorporadas aos suportes (octaédricas ou tetraédricas).

Caracterizar os catalisadores por Espectroscopia Fotoelétrica de Raios-X e Estrutura Fina de Raios-X Absorvidos e estabelecer com mais refinamento a natureza das fases ativas, sua estrutura e disposição sobre os suportes mesoporosos.

Estudar as reações de HDS utilizando outros suportes mesoporosos como SBA-15 com diferentes razões Si/Al, utilizando para as reações além de tiofeno outras moléculas sonda como benzotiofeno e dibenzotiofeno, comparando assim a reatividade e seletividade em relação a catalisadores suportados em MCM-41.

Estudar a incorporação de outras fases ativas como sulfetos, carbetos e fosfetos de molibdênio e outros elementos de transição sobre materiais mesoporosos tipo MCM-41 e SBA-15 e verificar a sua reatividade não só para reações de HDS, mais também outras formas de hidrotratamento como HDN e HDO.

Estudar as reações de HDS variando outras condições experimentais como temperatura, velocidade espacial, pressão parcial de hidrogênio e composição da carga. Além disso, fica como sugestão estudar as reações em reatores trifásicos Slurry e gás-sólido tipo Berty.

Referências Bibliográficas

- ANDERSON, J. R.; PRATT, K. C., Introduction to characterization and testing of catalysts, Sidney: Academic Press, 1965, p. 85.
- AOSHIMA, A.; WISE, H., Hydrodesulfurization activity and electronic properties of molybdenum sulfide catalysts, *J. Catal.*, v. 34, p. 145, 1974.
- ARAUJO, A. S.; SOUZA, C. D. R.; SOUZA, M. J. B.; FERNANDES Jr., V. J.; PONTES, L. A. M., Acid properties of ammonium exchanged AlMCM-41 with different Si/Al ratio, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, v. 141, p. 467, 2002.
- ARAUJO, A. S.; JARONIEC, M., Thermogravimetric monitoring of the MCM-41 synthesis, *Thermochim. Acta*, v. 175, p. 363, 2000.
- ARAUJO, S. A.; IONASHIRO, M. FERNANDES JR., V. J.; ARAUJO, A. S., Thermogravimetric investigations during the synthesis of silica-based MCM-41, *J. Therm. Anal. Calorim.*, v. 64, p. 801, 2001.
- ARGAUER, R. J.; LANDOLT, G. R. *U. S. Patent 3,702,886*, 1972
- ARNOLDY, P; JONGE, J. C. M.; MOULIJN, J. A., Temperature-Programmed Reduction of MoO_3 and MoO_2 , *J. Phys. Chem.*, v. 89, p. 4517, 1985.
- AUVRAY, X.; PEPIPAS, C.; ANTHORE, R.; RICO, I.; LATTES, A., X-ray Study of mesophases of cetyltrimethylammonium bromide in water, formamide and glycerol, *J. Phys. Chem.*, v. 93, p. 7458, 1989.
- BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P., The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms, *J. Am. Chem. Soc.*, v. 73, p. 373, 1953.

- 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, Y. B.; SCHELENKER, I. L., a new family of mesoporous molecular-sieves prepared with liquid-crystal templates, *J. Am. Chem. Soc.*, v. 114, p. 10843, 1992.
- BELATO, D. A. S.; LIMA, J. R. D.; ROSA, C. A. R., Tecnologia de hidrotratamento para produção de destilados médios de alta qualidade, *Petro & Química*, v. 263, p. 142, 2004.
- BERZELIUS, J. J., *Jahresber*, v. 15, p. 237, 1836.
- BHATIA, S.; BELTRAMINI, J.; DO, D. D., Temperature programmed analysis and its applications in catalytic systems, *Catal. Today*, v. 7, p. 309, 1990.
- BIALEK, R.; MEIER, W. M.; DAVIS, M. E., The synthesis and structure of SSZ-24, the silica analogy of AIPO-5, *Zeolites*, v. 11, p. 438, 1991.
- BIZ, S.; OCCELLI, M. L., Synthesis and characterization of mesostructured materials, *Catal. Rev. Sci.-Eng.*, v. 40, p. 329, 1998.
- BOND, G. C., Heterogeneous catalysis: principles and applications, *Oxford Science Publications*, New York, 2^a ed., 1987.
- BRECK, D. W., *U.S. Patent 3,130,007*, 1964.
- BRUNAUER, S., *The Adsorption of Gases and Vapors*, University Press, Oxford, 1945.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E., Adsorption of gases in multimolecular layers, *J. Am. Chem. Soc.*, v. 60, p. 309, 1938.
- CALABRO, D. C.; VALYOCIK, E. W.; RYAN, F. X., In situ ATR/FT-IR study of mesoporous silicate synthesis, *Microp. Mesop. Mat.*, v. 7, p. 243, 1996.

- CESTEROS, Y.; HALLER, G. L., Several factors affecting AIMCM41 synthesis, *Microp. Mesop. Mat.*, v. 43, p. 171, 2001.
- CHEN, L. Y.; JAENICKE, S.; CHUAH, G. H., Thermal and hydrothermal stability of framework –substituted MCM-41 mesoporous materials, *Microp. Mesop. Mat.* v. 12, p. 323, 1997.
- CHENG, C. F.; HE, H.; ZHOU, W.; KLINOWSKI, J., Crystal morphology supports the liquid-crystal formation mechanism for the mesoporous molecular-sieve MCM-41, *Chem. Phys. Lett.*, v. 244, p. 117, 1995.
- CHIANELLI, R. R.; DAAGE, M.; LENOUX, M. J., Fundamental studies on transition metal sulfide catalysts materials, *Advanced Catalysis*, v. 40, p. 178, 1994.
- CIESLA, U; SCHÜTH, F., Ordered mesoporous materials, *Microporous Mesoporous Mater.*, v. 27, p. 131, 1999.
- CLAUSEN, B.S.; TOPSOE, H.; CANDIA, J.; VILLADSEN, J.; LENGELER, B.; ALSNIELSEN, J.; CHRISTENSEN, F., Extended x-ray absorption fine-structure study of co-mo hydrodesulfurization catalysts, *J. Phys. Chem.*, v. 85, p. 3868, 1981.
- CLAUSEN, B.S.; TOPSOE, H.; CANDIA, J.; LENGELER, B.; ALSNIELSEN, J., EXAFS studies of calcined and sulfided Co-Mo hds-catalysts, *J. Bull. Soc. Chim. Belg.*, v. 90, p. 1249, 1981.
- CORMA, A.; KAN, Q.; NAVARRO, M. T.; PARIENTE, J. P; REY, F., Synthesis of MCM-41 with different pore diameters without addition of auxiliary organics, *Chem. Mat.*, v. 9, p. 2124, 1997.
- DAVIS, M. E., A molecular Sieve with eighteen-membered rings, *Nature*, v. 331, p. 698, 1988.

- DAS, D.; TSAI, C.; CHENG, S., Improvement of hydrothermal stability of MCM-41 mesoporous molecular sieve, *Chem. Commun.*, v. 34, p. 473, 1999.
- DEBOER, J. H.; LIPPENS, B.C., Studies on pore systems in catalysts using t-plot method, *J. Catal.*, v. 4, p. 319, 1965.
- DELMON, B., Mobility of atomic species on catalyst surfaces - effects of creation of active sites and stability of catalysts, *Appl. Catal. A: Gen.*, v. 113, p. 121, 1994.
- DELMON, B., Surface-analysis and the complexity of real catalysts, *Surface Interface Analytical*, v. 9, p. 195, 1986.
- DELMON, B.; Li, Y. W., Modeling of hydrotreating catalysts based on the remote control: HYD e HDS, *J. Mol.Catal. A: Chem.*, v. 127, p. 163, 1997.
- DESIKAN, P.; AMBERG, C. H., Catalytic hydrodesulphurization of thiophene .5. Hydrothiophenes. Selective poisoning + acidity of catalyst surface, *Can. J. Chem.*, 42, 843, 1964.
- DESSAU, R. M., The First 14-ring Molecular Sieve, *Zeolites*, v. 10, p. 522, 1990.
- DOLLIMORE, D.; SHINGLES, T., Ageing of microporous silica, *J. Appl. Chem.*, v. 19, p. 218, 1969.
- BELATO, D. A. S.; LIMA, J. R. D.; ROSA, C. A. R., Tecnologia de hidrotratamento para produção de destilados médios de alta qualidade, *Petro & Química*, v. 263, p. 142, 2004.
- ESTERMANN, M., Molecular Sieves With 20-tetrahedral atom pore opening, *Nature*, v. 352, p. 320, 1991.
- EVERETT, D. H., *Characterization of Porous Solids*, Elsevier, Amsterdam, 1988.

FIROUZI, A.; MONIER, L. M.; BULL, T.; BESIÉ, P.; SIEGER, P.; HUO, Q.; WALKER, J. A.; ZASADZINSKI, C.; GLINKA, J.; NICOL, D.; MARGOLESE,; STUCKY, G. D.; CHMELKA, B. F., *Science*, v. 267, p. 1138, 1995.

FORMOSO, M. L. L.; TRESCASES, J. J.; DUTRA, C. V.; GOMES, C. B., *Técnicas Analíticas Instrumentais Aplicadas à Geologia*, São Paulo: Edgard Blücher, 1985

FRASCH, J.; LEBEAU, B.; SOULARD, M.; PATARIN, J.; ZANA, R., In situ investigations on cetyltrimethyl ammonium surfactant/silicate systems, precursors of organized mesoporous MCM-41-type siliceous materials, *Langmuir*, v. 16, p. 9049, 2000.

FURIMSKY, E., Role of MOS_2 and WS_2 in hidrodesulfurization, *Catal. Rev. Sci.-Eng.*, v. 22, p. 371, 1980.

GATES, D. C.; KAÍZER, J. R.; SCHUIT, G. C. A., *Chemistry of Catalytic Processes*, New York: McGraw-Hill, 1979.

GORDON, S., *J. Chem. Edu.*, v. 140, p. 87, 1963.

GRANGE, P.; VANNHAEREN, X., Hydrotreating catalysts, an old story with new challenges, *Catal. Today*, v. 36, p. 375, 1997.

HARRIS, S.; CHIANELLI, R. R., Catalysis by transition metal sulfides. A theoretical and experimental study of between the synergism systems and the binary transition metal sulfides, *J. Catal.*, v. 98, p. 17, 1986.

HO, S.; CHOU, T.C., The role of anion in the preparation of nickel catalyst detected by TPR and FT-IR spectra, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 34, p. 2279, 1995.

HOLL, Y.; GARIN, F.; MAIRE, G., On the nature of catalytic active-sites on molybdenum catalysts, *J. Catal.*, v. 113, p. 569, 1988.

INAGAKI, S.; FUKUSHIMA, Y.; KURODA, K., Synthesis and characterization of highly ordered mesoporous material - fsm-16, from a layered polysilicate, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, v. 84, p. 125, 1994.

INAMURA, I.; PRINS, R., The Role of Co in Unsupported Co-Mo Sulfides in the Hydrodesulfurization of Thiophene, *J. Catal.*, v. 147, p. 515, 1994.

ISOMAK, K., UK Patent No. 22672331, 1993.

IWAMOTO, R.; INAMURA, K.; NOZAKI, T.; LINO, Effect of cobalt on the sulfiding temperature of CoO-MoO₃/Al₂O₃ studied by temperature programmed sulfiding, *A., Appl. Catal. A: Gen.*, v. 163, p. 217, 1997.

JARONIEC, M.; KRUK, M.; SHIN, H. J.; RYOO, R.; SAKAMOTO, Y.; TERASAKI, O., Comprehensive characterization of highly ordered MCM-41 silicas using nitrogen adsorption, thermogravimetry, X-ray diffraction and transmission electron microscopy, *Microporous Mesoporous Mater.*, v. 48, p. 127, 2001.

JONES, R. H., Structure of an unusual aluminum phosphate JDF-20 with large elliptical apertures, *J. Solid State Chem.*, v. 102, p. 204, 1993.

KAWI, S.; LAI, M. W., supercritical fluid extraction of surfactant template from MCM-41. *Chem. Commun.*, v.56, p. 1407, 1988.

KEATTCH, C. J.; DOLLIMORE, D., *An Introduction to Thermogravimetry*, New York: Heyden, 1975.

KIM, W. J; YOO, J. C.; HAYHURST, D. T., Synthesis of hydrothermally stable MCM-41 with initial adjustment of pH and direct addition of NaF, *Microporous Mesoporous Mater.*, v. 39, p. 177, 2000.

KIM, J. M.; RYOO, R., Synthesis and pore size control of cubic mesoporous silica SBA-1. *Chem. Mater.*, v. 11, p. 487, 1999.

- KLOPROGGE, J. T.; WELTERS, W. J. J.; BEER, V. H. J., Catalytic activity of nickel sulfide catalysts supported on Al-pillared montmorillonite for thiophene hydrodesulfurization, *Appl. Catal. A: Gen.*, v. 97, p. 77, 1993.
- KRESGE, C. T.; LEONOWICZ, M. E.; BECK, J. S.; VARTULI, J. C.; ROTH, W. J., Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism, *Nature*, v. 359, p. 710, 1992.
- KRUK, M.; JARONIEC, M.; SAYARI, A., Application of large pore MCM-41 molecular sieves to improve pore size analysis using nitrogen adsorption measurements, *Langmuir*, v. 13, p. 6267, 1997.
- KRUK, M.; JARONIEC, M.; SAYARI, A., Adsorption study of surface properties of MCM-41 materials with different pore sizes, *J. Phys. Chem.*, v. 101, p. 583, 1997.
- KRUK, M.; JARONIEC, M.; KIM, J.M.; RYOO, R., Characterization of highly ordered MCM-41 silicas using X-ray and nitrogen adsorption, *Langmuir*, v. 15, p. 5279, 1999.
- LANÇAS, F. M., Cromatografia em fase gasosa. Editora: Acta, São Carlos, 1993.
- LEDOUX, M. J.; MICHAUX, O.; AGOSTINI, G.; PANISSOD, P., CoMo sulfide catalysts studies by metal solid NMR - The question of the existence of the chemical synergy, *J. Catal.*, v. 96, p. 189, 1985.
- LE PAGE, J. F., *Catalise de Contact*, Paris: Technip, p. 441, 1978.
- LIN, H. P.; MOU C. Y., Studies on mesoporous self-organizing aluminosilica, *J. Cluster Science*, v. 10, p. 271, 1999.
- LIPSCH, J. M. J. G.; SCHUIT, G. C. A., CoO-MoO₃-Al₂O₃ catalyst . I. Cobalt molybdate and cobalt oxide molybdenum oxide system, *J. Catal.*, v. 15, p. 163, 1969.

- LOWERS, S. P. A.; PRINS, R., Ni exafs studies of the ni-mo-s structure in carbon-supported and alumina-supported ni-mo catalysts, *J. Catal*, v. 94, p. 133, 1992.
- LOK, B. M.; MESSINA, C. A.; PATTON, R. L.; GAJEK, R. T.; CANNAN, T. R.; FLANIGEN, E., Silicoaluminophosphate molecular sieves: another new class of microporous crystalline inorganic solids, *J. Am. Chem. Soc.*, v. 106, p. 6092, 1984.
- LIPSCH, J. M. J. G.; SCHUIT, G. C. A., CoO-M₂O₃-Al₂O₃ catalyst. Catalytic process, *J. Catal.*, v. 15, p. 179, 1969.
- LUCK, F., A review of supported on the activity and selectivity of hydrotreating catalysts. *Bull. Belg. Chem. Soc.*, v. 100, p. 781, 1991
- MATRALIS, H. K.; LYCOURGHOTIS, A.; GRANGE, P.; DELMON, B., Fluorinated hydrotreatment catalysts - characterization and hydrodesulfurization activity of fluorine cobalt molybdenum gamma alumina, *Appl. Catal. A: Gen.*, v. 38, p. 273, 1988.
- MCBAIN, J. W., *The Sorption of Gases and Vapors by Solids*, Rutledge and Sons, London, 1932.
- MEERBOTT, V. K.; HINDS, G. P., Selective hydrotreating over tungsten nickel sulfide catalyst - reaction studies with mixtures of pure compounds, *Ind. Eng. Chem.*, v. 47, p. 749, 1955.
- MEIER, W. M.; OLSON, D. H.; BAERLOCHER, C. H., *Atlas of zeolite structure types*; 4th Ed., New York: Elsevier, 1996.
- MIKHAIL, R.S.; BRUNAUER, S.; BODOR, E.E., Investigations of a complete pore structure analysis .i. analysis of micropores, *J. Colloid Interface Sci.*, v. 26, p. 45, 1968.
- MOKAYA, R., Al content dependent hydrothermal stability of directly synthesized aluminosilicate MCM-41, *J. Phys. Chem.*, v. 104, p. 8279, 2000.

NESTENOV, G. A.; ZAKHAROV, V. A.; FINK, O.; FENZIL, W., supported nickel-catalysts for ethylene oligomerization, *J. Mol. Catal.*, v. 69, p. 129, 1991.

OHTSUKA, T., Catalyst for hidrodesulfurization of petroleum residua, *Catal. Rev. Sci.- Eng.*, v. 16, p. 291, 1977.

OKAMOTO, Y.; NAKAMO, H., SHIMOKAWA T.; IMANAKA T.; TERANISHI S., Stabilization effect of co for mo phase in Co-Mo-Al₂O₃ hidrodesulfurization catalysts studies with x-ray photoelectron-spectroscopy, *J. Catal.*, v. 50, p. 447, 1977

OLSON, D. H., A reinvestigation of the crystal structure of the zeolite NaX, *J. Phys. Chem.*, v. 74, p. 2758, 1970.

PARHAM, T. G.; MERRILL, R., An exafs study of the structure of supported cobalt molybdate catalysts as a function of sulfiding temperature, *J. Catal.*, v. 85, p. 295, 1984.

PILLE, R. C.; YU, C. Y.; FROMENT, G. F., Kinetic study of the hydrogen sulfide effect in the conversion of thiophene on supported Co-Mo catalysts, *J. Mol. Catal.*, v. 94, p. 369, 1994.

PINNA, F., Supported metal catalysts preparation, *Catal. Today*, v. 41, p. 129, 1998.

PAUL, C. J. K.; GADI, R., Supplementary information for the course: Catalysis, Theory and Applications, 2002.

RAMIREZ, R.; CASTANO, V. M., *Appl. Catal. A: Gen.*, v. 23, p. 251, 1995.

RIVES, V., Characterization by thermal techniques, *Catal. Today*, v. 56, p. 357, 2000.

ROUQUEROL, J.; AVNIR, D.; FAIRBRIDGE, C. W., Recomendations for the Chracterization of the Porous Solids, *Pure Appl. Chem.*, v. 66, p. 1739

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

- SANTOS, P. S., *Ciência e Tecnologia de Argilas*, Edgard Blücher LTDA, São Paulo, 1988.
- SAYARI, A., Periodic mesoporous materials: synthesis, characterization and potential applications, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, v. 102, p. 1, 1996.
- SCHLENKER, J. L.; ROHRBAUGH, W. J.; CHU, P.; VALYOCSIK, E. W.; KOKOTAILO, G. T, The framework topology of ZSM-48: A high silica zeolite, *Zeolites*, v. 5, p. 355, 1985.
- SCHUTH, F., Surface properties and catalytic performance of novel mesostructured oxides, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, v. 99, p. 1306, 1995.
- SCHUIT, G. C. A.; GATES, B. C., Chemistry and engineering of desulfurization, *AIChE*, v. 19, p. 417, 1973.
- SEATON, N.A.; WALTON, J.P.R.B.; QUIRKE, N., A new analysis method for the determination of the pore-size distribution of porous carbons from nitrogen adsorption measurements, *Carbon*, v. 27, p. 853, 1989.
- SETTLE, F., *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*, USA: Prentice Hall, 1997.
- SING, K. S. W., *Surface Area Determination*, Butterworths, London, 1970.
- SONG, H; SAINI, A. K.; YONEYAMA, Y., A new process for catalytic liquefaction of coal using dispersed MoS₂ catalyst generated in situ with added H₂O, *Fuel*, v. 79, p. 249, 2000.
- SOUZA, C. D. R. Síntese, caracterização e estudo da atividade catalítica do Al-MCM-41 no craqueamento de n-heptano. Dissertação de Mestrado, PPGEQ, Natal, RN, 2001

- SOUZA, M. J. B.; ARAUJO, A. S.; FERNANDES JR, V. J.; SILVA, A. O. S.; AQUINO, J. M. F. B., Model-free kinetics applied to CTMA+ removal of AlMCM-41 molecular sieves, *Therm. Acta*, v. 413, p. 235-240, 2004
- STOCKER, M.; OYE, G.; SJOBLOM, J., Synthesis, characterization and potential applications of new materials in the mesoporous range, *Adv. Colloid. Interfaces science*, v. 89, p. 439, 2001.
- TOPSOE, H., Characterization of the structures and active sites in sulfided Co-Mo/Al₂O₃ and Ni-Mo/Al₂O₃ catalysts by no chemisorption, *J. Catal.*, v. 84, p. 386, 1983.
- TOPSOE, H.; CLAUSEN, B. S., Importance of Co-Mo type structures in hydrodesulfurization, *Catal. Rev. Sci.-Eng.*, v. 26, p. 395, 1984.
- TOPSOE, H.; CLAUSEN, B. S.; MASSOTH, F., *Hydrotreating Catalysis*, Berlin: Springer, 1996.
- TOPSOE, H; CANDIA, R.; TOPSOE, N.; CLAUSEN, B. S., On the state of the Co-Mo-S model, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, v. 93, p. 783, 1984
- 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 and Catalysis*, v. 84, p. 53, 1994.
- VRADMAN, L.; LANDAU, M.V.; HERSKOWITZ, M.; EZERSKY, V.; TALIANKER, M.; NIKITENKO, S.; KOLTYPIN, Y.; GEDANKEN, A., High loading of short WS₂ slabs inside SBA-15: promotion with nickel and performance in hydrodesulfurization and hydrogenation, *J. Catal.*, v. 213, p. 163, 2003.
- VYAZOVKIN, S.; GORYACHKO, V., Potentialities of software for kinetic processing of thermoanalytical data by the isoconversion method, *Thermochim. Acta*, v. 194, p. 221, 1992.

- VYAZOVKIN, S.; LESNIKOVICH, A. I. *Russ. J. Phys. Chem.*, v. 62, p. 2949, 1988.
- VYAZOVKIN, S.; WRIGHT, C. A., Model-free and model-fitting approaches to kinetic analysis of isothermal and nonisothermal data, *Thermochim. Acta*, v. 340, p. 53, 1999.
- VOORHOEVE, R. J. H.; STRUIVER, J. C. M., Mechanism of hydrogenation of cyclohexene and benzene in nickel-tungsten sulfide catalyst, *J. Catal.*, v. 23, p. 243, 1971.
- WIVEL, C.; CANDIA, R.; CLAUSEN, B. S.; TOPSOE, H., On the catalytic significance of a Co-Mo-S phase in Co-Mo-Al₂O₃ hydrodesulfurization catalysts - combined insitu mossbauer emission-spectroscopy and activity studies, *J. Catal.*, v. 68, p. 453, 1981.
- ZHAO, X. S.; LU, M. G. Q.; MILLAR, G. J., Advances in mesoporous molecular sieve MCM-41, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 35, p. 2075, 1996.
- ZELOBENCO, V. L.; HOLMES, S. M.; CUNDY, C. S.; DWYER, J., Synthesis of MCM-41 materials: na in situ FT-IR study, *Microp. Mesop. Mat.* v. 11, p. 83, 1997.

Principais Publicações do Autor

- 1) SOUZA, M. J. B.; SILVA, A. O. S.; PEDROSA, A. M. G.; AQUINO, J. M. F. B., FERNANDES Jr. V. J.; ARAUJO, A. S., Study of the adsorption properties of MCM-41 molecular sieves obtained at different synthesis time, *Adsorption*, Aceito para publicação, 2005.
- 2) SOUZA, M. J. B.; FILHO, J. G. A. P.; GRACILIANO, E. C.; SILVA, A. O. S.; ARAUJO, A. S., Thermo gravimetric Kinetics of Polypropylene Degradation on ZSM-12 and ZSM-5 Catalysts, *Catalysis Today*, Aceito para publicação, 2005.
- 3) SOUZA, M. J. B.; ARAUJO, A. S.; PEDROSA, A. M. G.; AQUINO, J. M. F. B.; MELO, D. M. A.; SILVA, A.O. S., Hydrodesulfurization of thiophene over cobalt and molybdenum sulfides supported on MCM-41 materials. *Studies in Surface Science and Catalysis*, IN PRESS, 2005.
- 4) SOUZA, M. J. B.; ARAUJO, A. S.; SILVA, A. O. S.; PONTES, L. A. M., Fischer-Tropsch synthesis over Co/SiMCM-41 and Co/SiO₂ materials: The role of support at different cobalt loadings, *Studies in Surface Science and Catalysis*, IN PRESS, 2005
- 5) SOUZA, M. J. B.; SILVA, A. O. S.; PEDROSA, A. M. G.; ARAUJO, A. S., Catalytic properties of HZSM-12 zeolite in the *n*-heptane catalytic cracking, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, IN PRESS, 2005.
- 6) SOUZA, M. J. B.; SILVA, A. O. S.; FERNANDES JR, V. J.; ARAUJO, A. S., Acid properties of AlMCM-41 molecular sieves with different silica-alumina ratios by thermogravimetry, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, p.425, v. 79, 2005
- 7) SOUZA, M. J. B.; PEDROSA, A. M. G.; MELO, D. M. A.; SOUZA, A. G.; ARAUJO, A. S., Determination of superficial properties of nickel supported on HY zeolite by TG, DTA AND TPR, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, p. 439, v. 79, 2005.
- 8) SOUZA, M. J. B.; FERNANDES, J. D. G.; PEDROSA, A. M. G.; GOMES, D. K. S.; ARAUJO, A. S.; MELO, D. M. A., Synthesis and catalytic properties of lanthanum nickelate perovskite materials. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, v. 84, p. 3-9, 2005.
- 9) 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*, p.435, v. 79, 2005.
- 10) SOUZA, M. J. B.; SILVA, A. O. S.; AQUINO, J. M. F. B.; FERNANDES JR, V. J.; ARAUJO, A. S., Thermal analysis applied to template removal from siliceous MCM-48 nanoporous material, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, p. 493, v. 79, 2005.

- 11) SOUZA, M. J. B. ; SILVA, A. O. S.; AQUINO, J. M. F. B.; FERNANDES JR, V. J.; ARAUJO, A. S., Acid properties of the HZSM-12 zeolite with different Si/Al ratio by thermo-programmed-desorption, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 76, p. 783-791, 2004.
- 12) SOUZA, M. J. B.; SILVA, A. O. S.; AQUINO, J. M. F. B.; FERNANDES JR, V. J.; ARAUJO, A. S., Coke removal of the HZSM-12 zeolite with different silica/alumina ratio. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 75, p. 699-704, 2004.
- 13) SOUZA, M. J. B.; SILVA, A. O. S.; AQUINO, J. M. F. B.; FERNANDES JR, V. J.; ARAUJO, A. S., Kinetic study of template removal of MCM-41 nanostructured material, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 75, p. 693-698, 2004.
- 14) SOUZA, M. J. B.; ARAUJO, A. S.; FERNANDES JR, V. J.; SILVA, A. O. S.; AQUINO, J. M. F. B., Model-free kinetics applied to CTMA+ removal of AIMCM-41 molecular sieves, *Thermochimica Acta*, v. 413, p. 235-240, 2004.
- 15) SOUZA, M. J. B.; AQUINO, J. M. F. B.; ARAUJO, A. S.; MELO, D. M. A.; SILVA, J. E. C.; SILVA, A. O. S., Synthesis, characterization and luminescent properties of MCM-41 and AIMCM-41 mesoporous materials containing Eu(III) ions, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 374, p. 101-104, 2004.
- 16) SOUZA, M. J. B.; SILVA, A. O. S.; FERNANDES JR, V. J.; ARAUJO, A. S., Catalytic cracking of C5+ gasoline over HY zeolite, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, v. 79, n. 2, p. 257-262, 2003.
- 17) SOUZA, M. J. B.; PEDROSA, A. M. G.; FERNANDES, J. D. G.; MELO, D. M. A.; ARAUJO, A. S., n-heptane oxidation over Co₃O₄-CeO₂ catalyst, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, v. 79, n. 1, p. 391-396, 2003.
- 18) SOUZA, M. J. B.; AQUINO, J. M. F. B.; ARAUJO, A. S.; SILVA, A. O. S., Synthesis, characterization and catalytic application of cerium-modified MCM-41, *Journal of Solid State Chemistry*, v. 171, p. 371-374, 2003.
- 19) SOUZA, M. J. B.; PEDROSA, A. M. G.; MELO, D. M. A.; ARAUJO, A. S.; ZINNER, L. B.; FERNANDES, J. D. G.; MARTINELLI, A. E., Systems involving cobalt and cerium oxides: characterization and catalytic behavior in the C6-C7 n-alkanes combustion, *Solid State Sciences*, v. 5, p. 725-728, 2003.
- 20) SOUZA, M. J. B.; SOUZA, C. D. R.; ARAUJO, A. S.; FERNANDES JR, V. J.; PONTES, L. A. M., Acid Properties of Ammonium Exchanged AIMCM-41 With Different Si/Al Ratio, *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 141, n. 1, p. 467-472, 2002.
- 21) SOUZA, M. J. S.; ARAUJO, A. S.; FERNANDES JR, V. J.; SILVA, A. O. S., Beneficiamento da Fração C5+ do Polo de Guamaré A Partir de Reações de Craqueamento Catalítico Sobre Zeólitas Ácidas, *Revista Técnica de Energia Petróleo e Gás*, v. 1, n. 1, p. 74-78, 2002.

- 22) SOUZA, M. J. B.; AQUINO, J. M. F. B.; SOUZA, C. D. R.; ARAUJO, A. S., Isopropanol Dehydration Over Nanostructured Sulfated MCM-41, *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 141, n. 1, p. 531-536, 2002.
- 23) SOUZA, M. J. B.; ARAUJO, A. S.; FERNANDES JR, V. J.; SILVA, A. O. S. , Craqueamento catalítico de C5+ sobre a zeólita HZSM-5, *Anais da Associação Brasileira de Química*, v. 50, n. 3, p. 116-120, 2001.
- 24) SOUZA, M. J. B.; SILVA, A. O. S.; ARAUJO, A. S., Hydrothermal synthesis and thermal characterization of niobium-aluminophosphate with AEL structure, *International Journal Of Inorganic Materials*, v. 3, p. 461-466, 2001.
- 25) SOUZA, M. J. B.; SILVA, A. O. S.; DOMINGOS, T. B.; ARAUJO, A. S., m-xylene isomerization in SAPO-11/HZSM-5 mixed catalyst, *Reaction Kinetics And Catalysis Letters*, v. 73, n. 2, p. 283-290, 2001.
- 26) SOUZA, M. J. B.; SILVA, A. O. S.; ARAUJO, A. S., Synthesis, characterization and catalytic properties of NbALPO-11, *Reaction Kinetics And Catalysis Letters*, v. 74, n. 1, p. 3-10, 2001.
- 27) SOUZA, M. J. B.; ARAUJO, A. S.; SILVA, A. O. S.; DINIZ, J. C., Hydrothermal Crystallization of Aluminophosphate Molecular Sieve With AEL Structure, *Anais da Associação Brasileira de Química*, v. 49, n. 2, p. 93-98, 2000.
- 28) SOUZA, M. J. B.; ARAUJO, A. S.; FERNANDES JR, V. J.; DINIZ, J. C., Kinetic Study Of Isopropanol Dehydration Over Silicoaluminophosphate Catalyst, *Reaction Kinetics And Catalysis Letters*, v. 66, n. 1, p. 141-146, 1999.
- 29) SOUZA, M. J. B.; ARAUJO, A. S., Isomerização de m-xileno Sobre a Zeólita H-ZSM-5, *Anais da Associação Brasileira de Química*, v. 46, n. 2, p. 90-94, 1997.
- 30) SOUZA, M. J. B.; ARAUJO, A. S., Conversão Catalítica de Metanol em Hidrocarbonetos Usando a Zeólita HZSM-5 Modificada Por Nióbio, *Anais da Associação Brasileira de Química*, v. 45, n. 2, p. 40-46, 1996.
- 31) SOUZA, M. J. B.; ARAUJO, A. S.; ARAÚJO, A. K. C.; CARVALHO, J. M., Cristalização Hidrotérmica da Zeólita ZSM-5 Usando Tetrapropilamônio Como Direcionador Estrutura, *Anais da Associação Brasileira de Química*, v. 46, n. 2, p. 93-98, 1996.

Planilhas de Calculo para Síntese dos Suportes tipo MCM-41

Cálculos para a Síntese de: **SiMCM-41**

Composição:	1,0000	CTMABr	0,4370	Na₂O	4,5800	SiO₂	200,0000	H₂O
Reagentes :		CTMABr		NaOH		TMAS		H ₂ O
Coef. estequiométricos:		1,0000		0,8740		2,2900		200,0000
Teor de pureza (%):		98,00		99,00		17,50		100,00
Densidade (g/ml):		-----		-----		-----		1,00
Massa Molar (g/mol):		364,45		39,99		267,00		18,01
Massa Molar Média do Gel:		22,59		g/mol				
Cálculos para se obter:		30,00		gramas de gel				
		CTMABr		Na ₂ O		SiO ₂		H ₂ O
		(gramas)		(gramas)		(gramas)		(gramas)
		2,3702		0,1762		1,7872		23,4260
		CTMABr		NaOH		TMAS		H ₂ O
		(gramas)		(gramas)		(gramas)		(gramas)
massa (g)		2,3702		0,2274		3,1425		23,4260
massa final (g)		2,4186		0,2297		17,9570		8,6114
Razão CTMABr / SiO₂		0,97						
Massa de SiMCM-41 esperada (g)		1,787						
Conc. CTMABr em água %wt		27,52						
Verificação		1,0000		0,4370		4,5800		200,0000

Cálculos para a Síntese de: **AlMCM-41 com Si/Al = 80**

Composição:	1,0000	CTMABr	0,4728	Na₂O	4,5800	SiO₂	200,0000	H₂O	0,02863	Al₂O₃
Reagentes :		CTMABr		NaOH		TMAS		H ₂ O		Al ₂ O ₃
Coef. estequiométricos:		1,0000		0,9456		2,2900		200,0000		0,0286
Teor de pureza (%):		98,00		99,00		17,50		100,00		71,02
Densidade (g/ml):		-----		-----		-----		1,00		-----
Massa Molar (g/mol):		364,45		39,99		267,00		18,01		101,96
Massa Molar Média do Gel:		22,61		g/mol						
Cálculos para se obter:		30,00		gramas de gel						
		CTMABr		Na ₂ O		SiO ₂		H ₂ O		Pseudob
		(gramas)		(gramas)		(gramas)		(ml)		(gramas)
		2,3673		0,1904		1,7850		23,3966		0,0190
		CTMABr		NaOH		TMAS		H ₂ O		Pseudob
		(gramas)		(gramas)		(gramas)		(ml)		(gramas)
massa (g)		2,3673		0,2457		3,1385		23,3966		0,0190
massa final (g)		2,41558		0,24816		17,93452		8,60066		0,02669
Razão Si/Al		80,00								
Razão CTMABr / SiO₂		0,97								
Massa de AlMCM-41 esperada (g)		1,8042								
Conc. CTMABr em água %wt		27,52								
Verificação		1,0000		0,4728		4,5800		200,0000		0,0286

Cálculos para a Síntese de: AIMCM-41 com Si/Al = 60

Composição: 1,0000 **CTMABr** 0,4847 **Na₂O** 4,5800 **SiO₂** 200,0000 **H₂O** 0,03817 **Al₂O₃**

Reagentes :	CTMABr	NaOH	TMAS	H ₂ O	Al ₂ O ₃
Coef. estequiométricos:	1,0000	0,9694	2,2900	200,0000	0,0382
Teor de pureza (%):	98,00	99,00	17,50	100,00	71,02
Densidade (g/ml):	1,00
Massa Molar (g/mol):	364,45	39,99	267,00	18,01	101,96

Massa Molar Média do Gel: **22,62 g/mol**

Cálculos para se obter: **30,00 gramas de gel**

	CTMABr	Na ₂ O	SiO ₂	H ₂ O	Pseudob
	(gramas)	(gramas)	(gramas)	(ml)	(gramas)
	2,3663	0,1951	1,7842	23,3869	0,0253
	CTMABr	NaOH	TMAS	H ₂ O	Pseudob
	(gramas)	(gramas)	(gramas)	(ml)	(gramas)
massa (g)	2,3663	0,2518	3,1372	23,3869	0,0253
massa final (g)	2,41457	0,25431	17,92704	8,59708	0,03557
Razão Si/Al	60,00				
Razão CTMABr / SiO ₂	0,97				
Massa de AIMCM-41 esperada (g)	1,8099				
Conc. CTMABr em água %wt	27,52				
Verificação	1,0000	0,4847	4,5800	200,0000	0,0382

Cálculos para a Síntese de: AIMCM-41 com Si/Al = 40

Composição: 1,0000 **CTMABr** 0,5086 **Na₂O** 4,5800 **SiO₂** 200,0000 **H₂O** 0,05725 **Al₂O₃**

Reagentes :	CTMABr	NaOH	TMAS	H ₂ O	Al ₂ O ₃
Coef. estequiométricos:	1,0000	1,0171	2,2900	200,0000	0,0573
Teor de pureza (%):	98,00	99,00	17,50	100,00	71,02
Densidade (g/ml):	1,00
Massa Molar (g/mol):	364,45	39,99	267,00	18,01	101,96

Massa Molar Média do Gel: **22,63 g/mol**

Cálculos para se obter: **30,00 gramas de gel**

	CTMABr	Na ₂ O	SiO ₂	H ₂ O	Pseudob
	(gramas)	(gramas)	(gramas)	(ml)	(gramas)
	2,3643	0,2046	1,7827	23,3674	0,0379
	CTMABr	NaOH	TMAS	H ₂ O	Pseudob
	(gramas)	(gramas)	(gramas)	(ml)	(gramas)
massa (g)	2,3643	0,2639	3,1346	23,3674	0,0379
massa final (g)	2,41256	0,26660	17,91210	8,58991	0,05332
Razão Si/Al	40,00				
Razão CTMABr / SiO ₂	0,97				
Massa de AIMCM-41 esperada (g)	1,8212				
Conc. CTMABr em água %wt	27,52				
Verificação	1,0000	0,5086	4,5800	200,0000	0,0573

Cálculos para a Síntese de:		AIMCM-41 com Si/Al = 20								
Composição:	1,0000	CTMABr	0,5801	Na₂O	4,5800	SiO₂	200,0000	H₂O	0,11450	Al₂O₃
Reagentes :		CTMABr	NaOH	TMAS		H ₂ O		Al ₂ O ₃		
Coef. estequiométricos:		1,0000	1,1603	2,2900		200,0000		0,1145		
Teor de pureza (%) :		98,00	99,00	17,50		100,00		71,02		
Densidade (g/ml) :			1,00			
Massa Molar (g/mol) :		364,45	39,99	267,00		18,01		101,96		
Massa Molar Média do Gel:		22,66	g/mol							
Cálculos para se obter:		30,00	gramas de gel							
		CTMABr	Na ₂ O	SiO ₂		H ₂ O		Pseudob		
		(gramas)	(gramas)	(gramas)		(ml)		(gramas)		
		2,3584	0,2328	1,7783		23,3091		0,0755		
		CTMABr	NaOH	TMAS		H ₂ O		Pseudob		
		(gramas)	(gramas)	(gramas)		(ml)		(gramas)		
massa (g)		2,3584	0,3003	3,1268		23,3091		0,0755		
massa final (g)		2,40655	0,30336	17,86743		8,56849		0,10637		
Razão Si/Al	20,00									
Razão CTMABr / SiO₂	0,97									
Massa de AIMCM-41 esperada (g)	1,8550									
Conc. CTMABr em água %Wt	27,52									
Verificação		1,0000	0,5801	4,5800		200,0000		0,1145		