

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Programa de Pós-Graduação
em Química



Síntese e caracterização de materiais nanoporosos
para pirólise catalítica de óleos pesados

Maria José Fonseca Costa

Dissertação de Mestrado
Natal/RN, dezembro de 2008

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

MARIA JOSÉ FONSECA COSTA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS NANOPOROSOS
PARA PIRÓLISE CATALÍTICA DE ÓLEOS PESADOS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, em cumprimento às exigências para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Souza de Araujo

Co-orientador: Prof. Dr. José Geraldo de A. P. Filho

Natal - RN

2008

Divisão de Serviços Técnicos

Catálogo da Publicação na Fonte. UFRN / Biblioteca Setorial de Química

Costa, Maria José Fonseca.

Síntese e caracterização de materiais nanoporosos para pirólise catalítica de óleos pesados / Maria José Fonseca Costa. Natal, RN, 2008.
124 f.

Orientador: Antonio Souza de Araujo.

Co-orientador: José Geraldo de Andrade Pacheco Filho

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-Graduação em Química.

1. Química Inorgânica – Dissertação. 2. Catálise - Dissertação. 3. Peneira Molecular Mesoporosa Al-MCM-41 - Dissertação. 4. Híbrido MCM-41/ZSM-5. – Dissertação. 5. Zeólita MFI do tipo ZSM-5 - Dissertação. 6. Gasóleo de vácuo – Dissertação. I. Araujo, Antonio Souza de. II. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. III. Título.

RN/UFRN/BSE- Química

CDU 546

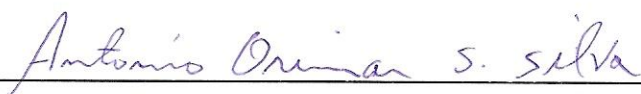
MARIA JOSÉ FONSECA COSTA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS NANOPOROSOS
PARA PIRÓLISE CATALÍTICA DE ÓLEO PESADOS


Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Mestre em Química.

Aprovada em: 22 de dezembro de 2008.


Comissão Examinadora:



Dr. Antonio Osimar Sousa da Silva – UFAL



Dr. Valter José Fernandes Junior – UFRN



Dr. José Geraldo de Andrade Pacheco Filho – UFPE (co-orientador)



Dr. Antonio Souza de Araujo – UFRN (orientador)

DEDICATÓRIA

Ao meu grande pai Milton Mateus (*in memoriam*)
em sinal de eterno agradecimento.
Ao meu querido Petrus e ao pequeno Luiz Mateus.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, pois é dele a vitória alcançada em minha vida.

Ao **Prof. Antonio Araujo**, pela confiança depositada em mim, e valiosa orientação no desenvolvimento deste trabalho, bem como em toda minha vida acadêmica.

Ao **Prof. José Geraldo**, pelos conselhos, amizade, apoio e pela ajuda indispensável em todas as etapas desde trabalho.

A **Capes** – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – pela bolsa de mestrado concedida.

Aos novos e antigos parceiros do Laboratório de Catálise e Petroquímica (LCP/UFRN) **Aline Alves, Ana Adalgisa, Ana Claudia Melo, Andreza, Anne Gabriela, Edjane Pelicano, Geraldo Eduardo, Julio, Késia, Marcílio Pelicano, Marcela Barbosa, Osivar, Patrícia Galvão, Ricardo Fernandes, Ricardo Miguel, Solange Quintella, Stevie Halley e Thiago Chellappa** pela ajuda, convívio, amizade e apoio.

Aos meus professores catalíticos **Viviane Muniz, Marcelo Souza e Joana Barros**.

A equipe do Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes (LCL/UFRN), e em especial a **Dona Irani e Hellyda**, pelo carinho e ajuda.

Aos professores do Departamento de Química/UFRN e do Programa de Pós-Graduação em Química/UFRN, que contribuíram para minha formação acadêmica.

Ao **Prof. Luiz Stragevitch** e integrantes do Laboratório de Combustíveis (LAC/UFPE) pela acolhida e convívio.

Aos amigos do Departamento de Engenharia Química/UFPE e a todos os integrantes do grupo de catálise do DEQ/UFPE, e em especial a **Profª. Celmy Barbosa** pelo carinho, amizade e apoio.

Aos técnicos **Érico** (NEPGN/UFRN), **João Carlos** (DF/UFPE), **Graça** (DEQ/UFPE), **Fernanda e Rossine** (ITPE) pela imensurável ajuda e confiança.

E por fim, mas não menos especial, a minha mãe, **Maria Lucia**, minha irmã, **Xênia Íris**, e ao meu noivo, **Petrus Santa Cruz**, pelo amor incondicional.

Aos meus queridos avôs, **Pedro Aprígio e Anailde Lopes**, a toda a minha família e seus novos integrantes, **Seu Petronilo Santa Cruz, Dona Magnólia, Sérgio, Karina, Mario e Renata**, pelo apoio, carinho e afeto.

Agradeço a todos que direta ou indiretamente contribuíram para que esse trabalho fosse concluído.

RESUMO

O presente trabalho relata o estudo de estruturas nanoporosas, visando o uso em pesquisas que atendam a atual demanda da indústria do petróleo, de valorizar óleos pesados. Inicialmente, optou-se por duas vertentes para a síntese de estruturas porosas a partir da peneira molecular do tipo Si-MCM-41. Na primeira vertente, a estrutura MCM-41 é precursora para heteroátomos substituintes do silício, gerando catalisadores do tipo Al-MCM-41 a partir de dois diferentes métodos de incorporação do metal. Essa variação do método de incorporação do Alumínio na estrutura do Si-MCM-41 se deu através do procedimento convencional, no qual a fonte de alumínio foi incorporada ao gel de síntese e do procedimento pós-síntese, no qual a fonte de Alumínio foi incorporada ao catalisador após a síntese do Si-MCM-41. Na segunda vertente, o MCM-41 age como suporte para o crescimento de nanocristais de zeólita embutidos nos seus mesoporos, resultando no catalisador híbrido MCM-41/ZSM-5. Uma análise comparativa foi realizada através de caracterizações por XRD, FTIR, medidas de acidez através de dessorção de n-butilamina por TGA, SEM-XRF e Adsorção de N₂. Também foi sintetizado um aluminossilicato cristalino com estrutura zeolítica MFI do tipo ZSM-5, na ausência total de direcionador orgânico. Metodologias relacionadas à preparação desses materiais são relatadas pela literatura utilizando-se convencionalmente reagentes que forneçam os óxidos de silício e de alumínio necessários, bem como um agente direcionador, e em alguns casos até co-direcionadores. A busca por novas rotas de preparação para a ZSM-5 visou, sobretudo, a otimização da mesma no que se refere ao tempo e à temperatura de síntese, e principalmente a eliminação do uso dos direcionadores orgânicos, que são materiais de alto custo e geralmente muito tóxicos. O atual estudo se baseia na utilização da H₂O e dos cátions Na⁺ desempenhando o papel de direcionamento estrutural e compensação de cargas na estrutura. Caracterizações por XRD, FTIR, SEM-XRF e Adsorção de N₂ também foram realizadas para esse material, a fim de comparar as amostras de ZSM-5 sintetizadas na ausência do direcionador e aquelas utilizadas industrialmente e sintetizadas utilizando estruturantes.

Palavras-chave: Química Inorgânica. Catálise. Peneira Molecular Mesoporosa Al-MCM-41. Híbrido MCM-41/ZSM-5. Zeólita MFI do tipo ZSM-5 sintetizada na ausência de direcionador orgânico. Gasóleo de vácuo.

ABSTRACT

The present work reports the study of nanoporous structures, aiming at their use in research directed to the current demand of the petroleum industry to value heavy oil. Initially, two ways were chosen for the synthesis of porous structures from the molecular sieves of type Si-MCM-41. In the first way, the structure MCM-41 is precursory for heteroatom substitutes of silicon, generating catalyst of the type Al-MCM-41 from two different methods of incorporation of the metal. This variation of the incorporation method of Aluminum in the structure of Si-MCM-41 was carried out through the conventional procedure, where the aluminum source was incorporated to the gel of synthesis, and the procedure post-synthesis, where the Aluminum source was incorporated in catalyst after the synthesis of Si-MCM-41. In the second way, the MCM-41 acts as a support for growth of nanocrystals of zeolite embedded in their mesoporous, resulting in hybrid MCM-41/ZSM-5 catalyst. A comparative analysis was carried through characterizations by XRD, FTIR, measures of acidity through n-butylamine adsorption for TGA, SEM-XRF and N₂ adsorption. Also crystalline aluminosilicate with zeolitic structure MFI of type ZSM-5 was synthesized without using organic templates. Methodologies to the preparation of these materials are related by literature using conventionally reactants that supply oxides of necessary silicon and aluminum, as well as a template agent, and in some cases co-template. The search for new routes of preparation for the ZSM-5 aimed at, above all, the optimization of the same as for the time and the temperature of synthesis, and mainly the elimination of the use of organic templates, that are material of high cost and generally very toxic. The current study is based on the use of the H₂O and Na⁺ cations playing the role of structural template and charge compensation in the structure. Characterizations by XRD, FTIR, SEM-XRF and N₂ adsorption were also conducted for this material in order to compare the samples of ZSM-5 synthesized in the absence of template and those used industrially and synthesized using structuring.

Keywords: Inorganic Chemistry. Catalyst. Al-MCM-41 Mesoporous Molecular Sieves. Hybrid MCM-41/ZSM-5. Zeolite MFI of type ZSM-5 synthesized without organic templates. Gas Vacuum Oil.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	Esquema representativo de formação do catalisador híbrido caracterizado por apresentar boa acessibilidade proveniente da parte mesoporosa e estabilidade e atividade catalítica satisfatória proveniente da parte zeolítica.....	19
Figura 3.1	Esquema demonstrativo de obtenção do gasóleo de vácuo.....	27
Figura 3.2	Dispositivos de contato utilizados em destilações (Atmosférica e a Vácuo); Bandejas ou Pratos.....	28
Figura 3.3	Esquema demonstrativo para obtenção de derivados de petróleo oriundos dos processos de destilação atmosférica e destilação a vácuo.....	29
Figura 3.4	Distribuição de n-parafinas em relação ao número de carbono no gasóleo de vácuo (VGO) (MARCILLA et al., 2008).....	30
Figura 3.5	Esquema demonstrativo de formação dos derivados de petróleo através de Craqueamento Catalítico Fluidizado (FCC).....	30
Figura 3.6	Esquema representativo do sistema interno de FCC Petroquímico (Craqueamento Catalítico Fluidizado) para beneficiamento de frações pesadas de petróleo.....	31
Figura 3.7	Esquema detalhado do sistema interno do conversor no FCC (Conversor Avançado).....	33
Figura 3.8	Tipos de seletividade de forma para as peneiras moleculares (LUNA e SCHUCHARDT, 2001).....	34
Figura 3.9	Mesofases típicas da família M41S.....	36
Figura 3.10	(A) MCM-41 ordenado; (B) Padrão de Difratoograma de Raios-X do MCM-41 e (C) Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão do MCM-41, para diferentes tamanhos de poros (BECK et al., 1992).....	36
Figura 3.11	Isotermas de adsorção de benzeno para amostras de MCM-41, zeólita Y e sílica amorfa, a 25°C (BECK et al., 1992).....	37

Figura 3.12	Esquema representativo da estrutura hexagonal do MCM-41; *Equação referente ao cálculo para o parâmetro de rede a_0 está detalhada em 4.17; a_0 é o parâmetro de rede e Wt a espessura da parede.....	37
Figura 3.13	Esquema representativo do mecanismo LCT dos materiais mesoporosos ordenados (ROTH e VARTULI, 2005 e GONÇALVES, 2006).....	39
Figura 3.14	Mecanismo de formação do MCM-41 proposto por Frasch et al. (2000) (SOLER-ILLIA et al., 2002).....	41
Figura 3.15	Mecanismo de formação do MCM-41 proposto por Firouzi et al. (1995) (SOLER-ILLIA et al., 2002).....	42
Figura 3.16	Modelo proposto por Huang et al. (2000) para esquematizar as transformações que ocorrem para a estrutura híbrida durante a recristalização, onde (A) arranjo hexagonal mesoporoso, (B) arranjo mesoporoso desordenado e (C) arranjo lamelar.....	45
Figura 3.17	Mesoestruturação de precursores zeolíticos com a fase micelar do direcionador CTMABr (PARIENTE et al. (2005) e GONÇALVES (2006)).....	46
Figura 3.18	Mecanismo de estruturação da zeólita ZSM-5 utilizando direcionador orgânico.....	48
Figura 3.19	Estrutura da zeólita ZSM-5, onde se observa os poros de forma elíptica.....	49
Figura 4.1	Detalhamento das peças que constituem as autoclaves utilizadas nas sínteses hidrotérmicas.....	52
Figura 4.2	Procedimento de calcinação utilizado para remoção do direcionador orgânico $CTMA^+$ nas amostras de MCM-41 e Al-MCM-41.....	54
Figura 4.3	Esquema mostrando evolução no processo de remoção do direcionador $CTMA^+$ nas amostras de MCM-41 e Al-MCM-41: (1) Início da calcinação do MCM-41 e Al-MCM-41; (2) Após rampa de aquecimento + 1 h à 450°C (atmosfera de N_2); (3) Troca de gás (atmosfera de ar sintético); (4) Final da calcinação (após 1 h à 450°C sob atmosfera de ar sintético).....	55

Figura 4.4	Esquema utilizado no processo de impregnação do metal Alumínio sobre a peneira molecular MCM-41 pelo método pós-síntese.....	59
Figura 4.5	Procedimento de calcinação utilizado para remoção dos direcionadores orgânicos CTMA ⁺ e TPA ⁺ na amostra do material híbrido MCM-41/ZSM-5.....	61
Figura 4.6	Esquema mostrando evolução no processo de remoção dos direcionadores CTMA ⁺ e TPA ⁺ na amostra do material híbrido MCM-41/ZSM-5: (1) Início da calcinação do híbrido (atmosfera de N ₂); (2) Após a rampa de aquecimento (atmosfera de N ₂); (3) Troca de gás (atmosfera de ar sintético); (4) Aquecimento por 3 h à 540°C; (5) Final da calcinação (após 5 h à 540°C sob atmosfera de ar sintético).....	62
Figura 4.7	Tratamento térmico realizado para a amostra comercial de ZSM-5 no intuito de tornar a estrutura ácida.....	63
Figura 4.8	Esquema da decomposição térmica dos íons NH ₄ ⁺ , gerando estrutura ácida H-ZSM-5.....	64
Figura 4.9	Esquema utilizado nos processos de calcinação e tratamento térmico.....	66
Figura 4.10	Difração de Raios-X em um cristal; Interferência entre raios em nível planar, no qual d é a distância interplanar e θ é o ângulo de incidência entre os planos reticulados.....	68
Figura 4.11	(A) Classificação das isotermas de adsorção segundo a IUPAC e (B) Perfil das histereses de adsorção de nitrogênio.....	74
Figura 4.12	(A) Sistema utilizado para saturação de bases orgânicas sobre os catalisadores em estudo para medidas de acidez, seguida por (B) análise termogravimétrica.....	76
Figura 4.13	Detalhamento do processo de análise por espectrometria de massa (RODRIGUEZ, 2003).....	80
Figura 5.1	Difratogramas de Raios-X das amostras calcinadas em (a) Baixo ângulo e (b) Alto ângulo.....	82
Figura 5.2	Difratograma de Raios-X da amostra de MCM-41 calcinada utilizada como base para o Al-MCM-41(40) pós-síntese.....	83

Figura 5.3	XRD das amostras de ZSM-5-AD variando condições de preparo do hidrogel e tempo de cristalização; No detalhe, difratograma da ZSM-5 comercial utilizada como padrão.....	85
Figura 5.4	XRD das amostras de ZSM-5-AD sintetizadas a partir de (a) Sílica gel Merck, e (b) Aerosil 380 Degussa, como fonte de silício.....	86
Figura 5.5	Espectros de infravermelho das (a) estruturas mesoporosas Al-MCM-41 com diferentes métodos de incorporação do Al e ZSM-5 padrão, e (b) híbrido MCM-41/ZSM-5.....	87
Figura 5.6	Espectros de FTIR para as amostras de ZSM-5-AD e ZSM-5 padrão comercial.....	89
Figura 5.7	SEM (a) método convencional e (b) método pós-síntese; os pontos mais claros no mapeamento indicam a presença de Al.....	91
Figura 5.8	Espectro de XRF do Al-MCM-41 sintetizado através do (a) método pós-síntese e (b) do método convencional.....	91
Figura 5.9	SEM do (a) Al-MCM-41 método convencional e (b) pós-síntese, (c) ZSM-5 SAR27, (d) ZSM-5 SAR24 e (e) MCM-41/ZSM-5.....	91
Figura 5.10	SEM para as amostras de (a) , (b) , (c) ZSM-5-AD (5h com aquecimento/24h/180°C) (d) , (e) ZSM-5-AD (5h com aquecimento/27h/180°C); (Ampliação - a, b, c, e: 4.000x; d: 3.000x).....	92
Figura 5.11	Espectros de XRF para as amostras (a) ZSM-5-AD (5h com aquecimento/24h/180°C) e (b) ZSM-5-AD (5h com aquecimento/27h/180°C).....	93
Figura 5.12	Isotermas de adsorção (-■-)/dessorção (-●-) de nitrogênio (a) para o Al-MCM-41 método convencional e (b) pós-síntese; No detalhe os respectivos gráficos de distribuição de tamanho de poros.....	94
Figura 5.13	Isotermas de adsorção (-■-)/dessorção (-●-) de nitrogênio para o híbrido MCM-41/ZSM-5(7); No detalhe, gráfico de distribuição de tamanho de poros.....	95
Figura 5.14	Isotermas de adsorção (-■-)/dessorção (-●-) de nitrogênio para a zeólita ZSM-5-AD-27 h; No detalhe, gráfico de distribuição de tamanho de poros.....	96
Figura 5.15	Distribuição de diâmetro de partículas para os catalisadores estudados.....	97

Figura 5.16	(a) Curvas TG/DTG; (b) Curvas de Conversão para Al-MCM-41.....	98
Figura 5.17	(a) Curvas Ea; (b) Curvas de Iso-conversão para Al-MCM-41.....	99
Figura 5.18	(a) Curvas TG/DTG; (b) Curva de Conversão para híbrido MCM-41/ZSM-5(7).....	100
Figura 5.19	(a) Curva Ea; (b) Curvas de Iso-conversão para híbrido MCM-41/ZSM-5(7) adsorvido com n-butilamina.....	102
Figura 5.20	(a) Curvas TG/DTG; (b) Curvas de energia de ativação para híbrido MCM-41/ZSM-5(7) na sua forma não calcinada para o 2º Evento (Remoção do CTMA ⁺) e 3º Evento (Remoção de TPA ⁺).....	103
Figura 5.21	(a) Curvas Iso-conversão para o 2º Evento (Remoção do CTMA ⁺) (b) e 3º Evento (Remoção de TPA ⁺); Material híbrido na forma não calcinada.....	104
Figura 5.22	Curvas TG/DTG para Gasóleo de Vácuo (VGO).....	108
Figura 5.23	Perfil de fragmentação do Gasóleo de Vácuo (VGO) via TG/MS.....	109
Figura 5.24	Curvas TG/DTG para o VGO + H-MCM-41/ZSM-5.....	110
Figura 5.25	Curvas Conversão (%) x Tempo, sob temperaturas fixas, para os processos de (a) degradação térmica e (b) catalítica do VGO.....	111
Figura 5.26	Curvas de Ea para os processos de degradação térmica e catalítica do VGO.....	112
Figura 5.27	Curvas de conversão para os processos de degradação térmica e catalítica do VGO.....	112
Figura A.1	Fluxograma referente à preparação da peneira molecular mesoporosa Al-MCM-41 através do método convencional.....	122
Figura A.2	Fluxograma referente à preparação da peneira molecular mesoporosa Al-MCM-41 através do método pós-síntese.....	122
Figura A.3	Fluxograma referente à preparação do composto híbrido MCM-41/ZSM-5.....	123
Figura A.4	Fluxograma referente à preparação da zeólita MFI do tipo ZSM-5 na ausência total de direcionador orgânico.....	123
Figura B.1	TG/DTG para (a) o Nitrato de Alumínio e (b) para a amostra Al-MCM-41(40) após a impregnação do Alumínio pelo método pós-síntese.....	124

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1	Tipos de óleos classificados através de grau API (Adaptado de Agência Nacional do Petróleo, 2000).....	23
Tabela 3.2	Composição do gasóleo de vácuo (VGO) (MARCILLA et al., 2008).....	29
Tabela 4.1	Valores para os materiais precursores na impregnação do Al sobre MCM-41 para razão Si/Al = 40, no processo pós-síntese.....	58
Tabela 4.2	Especificações das zeólitas comerciais ZSM-5 (24) e ZSM-5 (27).....	63
Tabela 4.3	Caracterização de catalisadores: técnica e informação obtida (GUISNET e RIBEIRO, 2004).....	67
Tabela 5.1	Propriedades estruturais, baseadas em análises de XRD, dos sólidos: Al-MCM-41, MCM-41/ZSM-5 e ZSM-5(24) comercial padrão.....	84
Tabela 5.2	Propriedades estruturais dos sólidos MCM-41/ZSM-5 em relação ao tempo de recristalização.....	84
Tabela 5.3	Comparação entre as cristalinidades obtidas para as amostras de ZSM-5-AD e ZSM-5 padrão comercial (Cálculos com base na Equação 4.19).....	87
Tabela 5.4	Comparação entre importantes absorções no IV para Al-MCM-41 (Método convencional e pós-síntese) e híbrido MCM-41/ZSM-5.....	88
Tabela 5.5	Comparação entre as bandas importantes absorvidas no IV para as ZSM-5-AD e ZSM-5 padrão comercial.....	90
Tabela 5.6	Composição química por XRF para a amostra de ZSM-5-AD-24 h.....	93
Tabela 5.7	Composição química por XRF para a amostra de ZSM-5-AD-27 h.....	93
Tabela 5.8	Propriedades texturais dos catalisadores, Al-MCM-41, MCM-41/ZSM-5 e ZSM-5 comercial padrão, baseadas em análises de XRD e adsorção de N ₂ (BET).....	95
Tabela 5.9	Propriedades Texturais para a zeólita ZSM-5-AD-27 h.....	96
Tabela 5.10	Tamanho do diâmetro das partículas dos catalisadores estudados.....	97
Tabela 5.11	Densidade dos sítios ácidos (calculada em mmol.g ⁻¹) para as amostras do híbrido MCM-41/ZSM-5(7), Al-MCM-41 convencional e pós-síntese, todas previamente adsorvidas pela base n-butilamina e posteriormente termodessorção por TGA.....	101

Tabela 5.12	Valores de Iso-conversão para a remoção do direcionador estrutural CTMA ⁺ do material híbrido micro-mesoporoso MCM-41/ZSM-5(7).....	106
Tabela 5.13	Valores de Iso-conversão para a remoção do direcionador estrutural TPA ⁺ do material híbrido micro-mesoporoso MCM-41/ZSM-5(7).....	107

LISTA DE ABREVIATURAS

Al-MCM-41	Estrutura mesoporosa hexagonal formada a partir de silicatos contendo Alumínio
AAS	Espectrometria de Absorção Atômica <i>Atomic Absorption Spectroscopy</i>
BET	Brunnauer, Emmet e Teller – Equação para o cálculo de área superficial específica de sólidos porosos
BJH	Barret, Joinet e Halenda – Equação para determinação de parâmetros textuais de sólidos porosos
CTMA⁺	Cátion cetiltrimetilamônio
CTMABr	Brometo de cetiltrimetilamônio
C(%)	Cristalinidade relativa (Estruturas Zeolíticas)
d₁₀₀	Distância interplanar entre os planos (100)
Dp	Diâmetro de poros
EPR	Ressonância Paramagnética Eletrônica <i>Electron Paramagnetic Resonance</i>
Ep ou Wt	Espessura de parede – Calculada com base na fórmula $E_p \text{ ou } W_t = a_0 - D_p$
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier <i>Fourier Transform Infrared</i>
Goc	Grau de organização das amostras calcinadas (XRD a ângulos baixos)
(hkl)	Plano cristalográfico com Índice de Miller
[hkl]	Direção cristalográfica com Índice de Miller
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada <i>“International Union of Pure and Applied Chemistry”</i>
ICP	<i>Induced Coupled Plasma</i>

IZA	“ <i>International Zeolite Association</i> ” – Entidade que procura normalizar e catalogar estruturas zeolíticas
KBr	Brometo de Potásio
LCT	<i>Liquid Crystal Templating</i>
MAS-NMR	Ressonância Magnética Nuclear – Rotação no Ângulo Mágico <i>Magic Angle Spinning – Nuclear Magnetic Resonance</i>
M41S	Família de materiais mesoporosos que agrega o MCM-41, MCM-48 e MCM-50
MCM-n	“ <i>Mobil Composition Matter of number n</i> ”
MCM-41 ou	
Si-MCM-41	Estrutura mesoporosa hexagonal formada a partir de silicatos
MCM-41/ZSM-5	Compósito híbrido micro-mesoestruturado formado a partir da estrutura mesoporosa hexagonal MCM-41 e da zeólita do tipo ZSM-5
MFI	“ <i>Mobil Five</i> ” – Denominação topológica da IZA para a estrutura zeolítica à qual pertence à ZSM-5
P6mm	Grupo espacial ao qual pertence o MCM-41
S_{BET}	Área superficial do sólido calculada pela equação BET
SBA-15	Estrutura mesoporosa com diâmetro de poros entre 2 e 30 nm, altas áreas superficiais e largas espessuras de paredes (Santa Bárbara Amorphous)
SEM	Microscopia Eletrônica de Varredura <i>Scanning Electron Microscopy</i>
SIMS	Espectroscopia de Massa de Ião Secundário <i>Secondary Ion Mass Spectroscopy</i>
TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão <i>Transmission Electron Microscopy</i>
TEOS	Ortossilicato de tetraetila

TGA	Análise Termogravimétrica <i>Thermal Gravimetric Analysis</i>
TPABr	Brometo de tetrapropilamônio
TPA⁺	Cátion tetrapropilamônio
TPD	Dessorção com Temperatura Programada <i>Temperature Programmed Desorption</i>
V_t	Volume total dos poros
XRD	Difração de Raios-X <i>X-Ray Diffraction</i>
XRF	Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva ou Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X <i>X-Ray Fluorescence Spectroscopy</i>
XPS	Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X <i>X-Ray Photoelectron Spectroscopy</i>

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	19
2	OBJETIVOS.....	22
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	22
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	23
3.1	ÓLEOS E RESÍDUOS PESADOS.....	23
3.1.1	Gasóleo de Vácuo.....	26
3.2	CATALISADORES NANOPOROSOS.....	31
3.2.1	Peneira Mesoporosa Ordenada do Tipo MCM-41.....	34
3.2.1.1	Métodos de Síntese para o Al-MCM-41.....	38
3.2.2	Híbrido Micro-Mesoestruturado tipo Zeólita ZSM-5/Peneira Molecular MCM-41.....	43
3.2.3	Zeólita MFI do Tipo ZSM-5 Sintetizada na Ausência de Direcionador Orgânico.....	46
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	52
4.1	SÍNTESE DO Al-MCM-41 COM VARIAÇÃO DO MÉTODO DE INCORPORAÇÃO DO ALUMÍNIO NA ESTRUTURA MESOPOROSA.....	52
4.1.1	Síntese do Al-MCM-41 – Método Convencional.....	53
4.1.2	Síntese do Al-MCM-41 – Método Pós-síntese.....	55
4.2	SÍNTESE DO HÍBRIDO MCM-41/ZSM-5.....	60
4.3	ZSM-5 PADRÃO COMERCIAL.....	62
4.4	ZSM-5 SINTETIZADO NA AUSÊNCIA DE DIRECIONADOR ORGÂNICO.....	64
4.5	REMOÇÃO DE DIRECIONADORES (CALCINAÇÃO) E TRATAMENTOS TÉRMICOS.....	66
4.6	GASÓLEO DE VÁCUO.....	66
4.7	CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS.....	67
4.7.1	Difração de Raios-X pelo Método do Pó.....	68
4.7.2	Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier.....	71

4.7.3	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	72
4.7.4	Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva.....	72
4.7.5	Determinação da Área Superficial.....	73
4.7.6	Granulometria (Distribuição de Diâmetro de Partículas).....	74
4.7.7	Termogravimetria/Termogravimetria Derivada.....	75
4.7.8	Estudo da Acidez dos Catalisadores.....	75
4.7.8.1	Cinética Termogravimétrica.....	76
4.7.3.2	Cálculo de Acidez.....	78
4.7.9	Termogravimetria Acoplada a Espectrometria de Massa (TG-MS).....	79
4.7.10	Avaliação do Catalisador Híbrido na Degradação do VGO.....	81
5	RESULTADOS DISCUSSÃO.....	82
5.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	82
5.2	ANÁLISE POR INFRAVERMELHO.....	87
5.3	ANÁLISE POR SEM/XRF.....	90
5.4	DETERMINAÇÃO DE ÁREA SUPERFICIAL.....	94
5.5	GRANULOMETRIA.....	96
5.6	TERMOGRAVIMETRIA – ESTUDO CINÉTICO.....	98
5.6.1	Cálculo de Densidade dos Sítios Ácidos.....	98
5.6.2	Estudo da Remoção dos Direcionadores para o Híbrido MCM-41/ZSM-5.....	102
5.6.3	Estudo da Degradação Térmica do VGO.....	108
5.7	TERMOGRAVIMETRIA ACOPLADA À MASSA.....	108
5.8	AVALIAÇÃO DO CATALISADOR HÍBRIDO NA DEGRADAÇÃO DO VGO.....	109
6	CONCLUSÕES.....	113
	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	115
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	116
	ANEXO A.....	122
	ANEXO B.....	124

1 INTRODUÇÃO

Com o objetivo de aumentar a produção de hidrocarbonetos leves, de maior valor comercial, as refinarias brasileiras podem passar a processar o óleo pesado extraído no país (em terra ou em águas profundas), bem como otimizar o beneficiamento de derivados de petróleo de baixo valor agregado e resíduos pesados que apresentem em sua composição moléculas de alto peso molecular. Em particular, o craqueamento desses hidrocarbonetos sobre catalisador tradicional à base de zeólita Y, por exemplo, é limitado pela baixa acessibilidade aos seus microporos, que possuem diâmetros menores que 1 nm. Por outro lado, os materiais mesoporosos, como a MCM-41 (*Mobil Crystalline Material*), MCM-48 e SBA-15, que possuem diâmetro de poros entre 2 e 50 nm, possuem baixa atividade catalítica, estabilidade térmica e/ou hidrotérmica.

Para superar essas restrições, pesquisadores buscam a preparação de materiais que combinem a elevada atividade catalítica de zeólitas com a melhor acessibilidade de materiais mesoporosos (Figura 1.1). A obtenção de zeólitas contendo mesoporos foi estudada no presente trabalho através de síntese “one-pot” do híbrido MCM-41/ZSM-5, com base no procedimento experimental adaptado das sínteses de Huang et al. (2000). Esse material apresenta propriedades morfológicas distintas, como área superficial de aproximadamente metade da área superficial do MCM-41 convencional e formação de paredes com o dobro da espessura (RAMÍREZ et al., 2004).

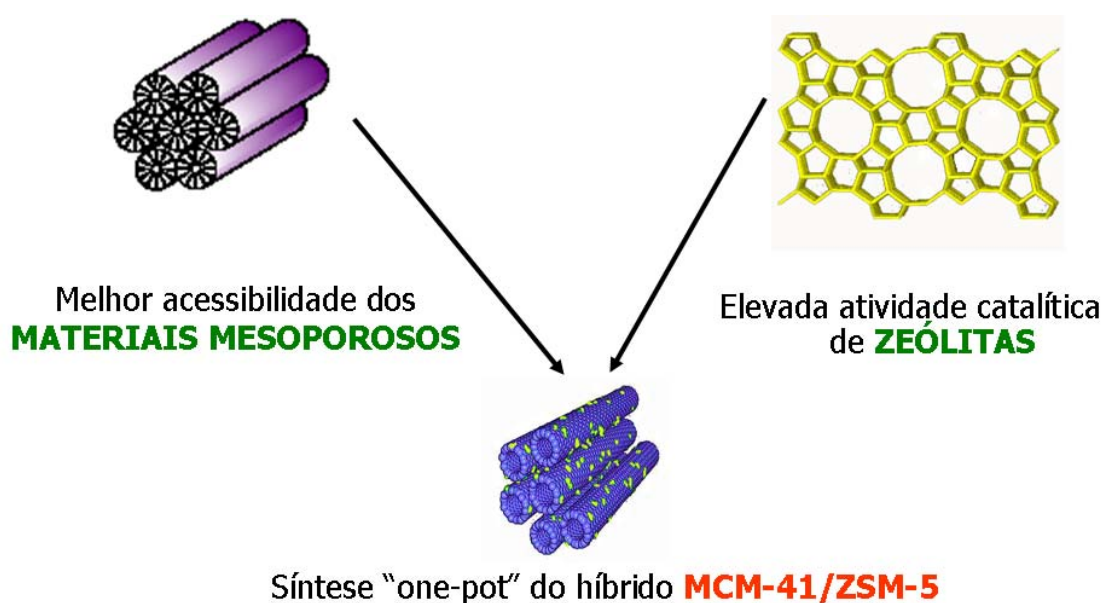


Figura 1.1 Esquema representativo de formação do catalisador híbrido caracterizado por apresentar boa acessibilidade proveniente da parte mesoporosa e estabilidade e atividade catalítica satisfatória proveniente da parte zeolítica.

Além do híbrido, também foram estudados catalisadores do tipo Al-MCM-41. Este material apresenta uma maior acidez superficial devido à presença do alumínio existente nas redes cristalinas do MCM-41, podendo assim ser melhor utilizado como catalisador no processo de beneficiamento de óleos pesados. Com o intuito de identificar a melhor condição para a preparação do catalisador mesoporoso Al-MCM-41, e visando obter estruturas com acidez elevada, foi realizada variação do método de incorporação do alumínio na estrutura mesoporosa MCM-41. Essa variação se deu através do procedimento convencional (método convencional), no qual a fonte de alumínio (Pseudoboemita) foi incorporada ao gel de síntese, e do procedimento pós-síntese (método pós-síntese), no qual a fonte de Alumínio (Nitrato de Alumínio) foi incorporada ao catalisador após a síntese do MCM-41. No presente trabalho, as peneiras moleculares do tipo Al-MCM-41 foram sintetizadas hidrotermicamente, com razão Si/Al = 40, partindo de procedimento experimental adaptado das sínteses de Souza et al. (2005(a) e 2006).

O MCM-41, principal representante de uma família de materiais mesoporosos denominada M-41S, descoberto pelos cientistas da Mobil Oil Research and Development Corporation (BECK et al., 1992), é um silicato obtido através do “mecanismo de suporte de cristal líquido”, além de ser considerado, neste trabalho, ponto de partida para preparações de materiais com heteroátomos de alumínio substituintes do silício e materiais híbridos. Seu sistema poroso é formado por canais com tamanho e forma bem definidos, arranjados hexagonalmente no espaço como uma colméia, que se caracteriza por apresentar alta área superficial, estrutura hexagonal de mesoporos unidimensionais com um diâmetro de poros variando entre 2 e 10 nm, estabilidade térmica e acidez moderada (SOUZA et al., 2005(b)).

Outra estrutura nanoporosa estudada foi a zeólita MFI do tipo ZSM-5 sintetizada na ausência total de direcionador orgânico. Se por um lado a ZSM-5 é considerada um material promissor para o uso em reações catalíticas e processos de adsorção, por outro lado a síntese desse material gera subprodutos indesejáveis, principalmente no que diz respeito à decomposição térmica dos direcionadores estruturais. Essa decomposição térmica, ou calcinação, gera um custo maior para o produto final, além de promover danos ao meio ambiente. Em vista do exposto, o desafio colocado para este material objetiva diminuir ou eliminar os impactos ambientais gerados no processo de síntese da zeólita do tipo ZSM-5, buscando para isso o desenvolvimento de uma metodologia prática e simples de preparação, com boa reprodutibilidade e menor custo. Para isso, propõe-se eliminar o uso dos direcionadores (moldes) orgânicos. Atualmente, novos métodos de síntese para a ZSM-5 já estão sendo projetados dentro desta ordem, nos quais a metodologia utilizada, mais próxima

dos preceitos de Química verde, tem como base a utilização de cátions precursores inorgânicos desempenhando o papel de direcionador estrutural e de compensador de cargas. Estes cátions inorgânicos geralmente atuam influenciando na cristalinidade, morfologia, pureza do cristal e rendimento de uma determinada fase. O desenvolvimento de materiais nanoporosos a partir de géis puramente inorgânicos começa a ser encontrado na literatura mais recente (KIM et al., 2006; KALIPÇILAR et al., 2007; CHENG et al., 2008), visto que são métodos mais corretos do ponto de vista econômico e ambiental.

A ZSM-5, pertencente à família MFI, também foi sintetizada pelos cientistas da Mobil Oil Research and Development Corporation (ARGAUER e LANDOLT, 1972). Atualmente no Brasil, a ZSM-5 é utilizada pela Petrobras no processo de FCC (Craqueamento Catalítico Fluidizado) como o princípio ativo para maximização de GLP (Gás Liquefeito do Petróleo) e propeno, assim como para aumento de octanagem da gasolina, que são produtos com grande demanda no mercado nacional.

É válido ressaltar que a viabilidade da proposta deste trabalho esteve assegurada através da disponibilidade de infra-estrutura nos laboratórios envolvidos (LCP/DQ-UFRN e LAC/DEQ-UFPE) e pelas equipes da UFRN e UFPE que já trabalham em outros projetos com inteira afinidade.

2 OBJETIVOS

No presente trabalho, objetivou-se o estudo de processos de beneficiamento catalítico de óleos pesados, visando compreender a produção de derivados leves, incluindo produtos de maior valor agregado como olefinas leves e diesel.

Definiu-se, como objetivo geral, o estudo e o desenvolvimento de catalisadores nanoporosos, buscando-se boa atividade, seletividade, resistência ao coque e otimização das condições de síntese.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Como objetivo específico, propõe-se sintetizar, caracterizar e testar o desempenho de catalisadores nanoporosos para pirólise do gasóleo de vácuo, incluindo zeólita, peneira molecular e o material híbrido micro-mesoporoso resultante da junção dessas duas estruturas, conforme os itens a seguir:

- Sintetizar hidrotêrmicamente os catalisadores Al-MCM-41, por método convencional e pós-síntese, a estrutura híbrida MCM-41/ZSM-5 e a zeólita MFI do tipo ZSM-5, esta obtida na ausência total de direcionador orgânico;
- Caracterizar os materiais por Difração de Raios-X (XRD), Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM), Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (XRF) e Área superficial específica através de adsorção de N₂ por modelo BET;
- Avaliar os suportes catalíticos, previamente adsorvidos com n-butilamina, através de estudo cinético baseado em medidas de acidez obtidas por termodessorção da base via Análise Termogravimétrica (TGA);
- Avaliar o desempenho dos materiais sintetizados para pirólise catalítica do Gasóleo de Vácuo ou VGO (do inglês *Vacuum Gas Oil*, derivado do petróleo gerado a partir de uma destilação a vácuo do resíduo obtido na destilação atmosférica).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 ÓLEOS E RESÍDUOS PESADOS

Na medida em que acabam as reservas de petróleo leve, com baixo custo de processamento, grandes depósitos de petróleo pesado restam em várias partes do mundo, especialmente na Venezuela, Canadá, Sibéria e Rússia, e esses, estimados em mais de sete vezes as reservas remanescentes de óleo convencional (NEFF, 2003). No Brasil, a produção de petróleo pesado em volumes consideráveis teve início nos anos 80, com a descoberta de grandes reservas, sobretudo na Bacia de Campos, que já ultrapassa a marca de 15 bilhões de barris (ESPECIAL ISTOÉ, 2005), excluindo-se as reservas descobertas a serem exploradas na área do pré-sal. A busca brasileira pela auto-suficiência em refino de petróleo pesado trás a tona uma carência de tecnologia adequada para produzir todo o óleo nacional. Isso gera para o Brasil um gasto de bilhões de dólares com a compra de petróleo (leve) e derivados, mesmo tendo alcançado a auto-suficiência na produção no ano de 2006, obrigando a Petrobras a despejar o excedente de óleo pesado no mercado externo, a preços bem inferiores aos valores gastos com o produto importado. Trata-se, portanto, de uma auto-suficiência numérica, e não financeira (GAZETA MERCANTIL, 2006).

Petróleo nacional de grau API (escala hidrométrica idealizada pelo *American Petroleum Institute*) inferior a 22 e superior a 10 tem sido classificado pela ANP (Agência Nacional de Petróleo) como “óleo pesado”, cuja densidade é próxima à da água – acima de aproximadamente 920 kg/m^3 (BANNWART e TREVISAN, 2006), como mostrado na Tabela 3.1, onde a densidade relativa de uma substância é a relação entre o peso de um determinado volume de matéria e o peso de igual volume de água, medidos a 20°C .

Tabela 3.1 Tipos de óleos classificados através do grau API
(Adaptado de Agência Nacional do Petróleo, 2000)

Tipo de Óleo	Densidade ($20^\circ\text{C}/20^\circ\text{C}$)	°API
Leve	$\leq 0,87$	$\geq 31^\circ$
Mediano	$0,87 < \rho \leq 0,92$	$22^\circ \leq \text{API} < 31^\circ$
Pesado	$0,92 < \rho \leq 1,00$	$10^\circ \leq \text{API} < 22^\circ$
Extrapesado	$> 1,00$	$< 10^\circ$

O petróleo pesado é caracterizado por apresentar grande proporção de hidrocarbonetos de alta massa molar, tipicamente com mais de 15 átomos de carbono por molécula, e elevada viscosidade, o que dificulta a separação óleo-água nos separadores de superfície e faz com que o refino desses óleos, com as tecnologias atuais, resulte em menores quantidades de derivados de maior valor agregado, reduzindo o seu valor comercial. O petróleo pesado também se caracteriza por apresentar elevadas concentrações de enxofre e metais, como vanádio e níquel, o que causa preocupações, visto que desperdícios e subprodutos gerados a partir da extração e do refino desses materiais podem vir a ser descartados no meio ambiente.

Outro ponto importante está relacionado com o aumento da demanda de combustíveis mais limpos, aumentando a formação de resíduos pesados, que conseqüentemente requerem maior processamento do tipo coqueamento, ou seja, craqueamento térmico de resíduos de baixo valor, transformando-os em hidrocarbonetos leves e coque (CHEVRON'S PASCAGOULA REFINERY, 2006). No caso dos subprodutos oriundos do processo de refino do petróleo leve, os processos convencionais de beneficiamento desses rejeitos não são suficientes para um bom aproveitamento econômico e com baixo impacto ambiental.

Gerar aproveitamentos comerciais de acumulações de óleos pesados, derivados de petróleo com baixo valor agregado e resíduos viscosos, representam um desafio econômico e tecnológico para as companhias de petróleo e agências governamentais, onde os principais objetivos são:

- Desenvolver novos métodos com alta relação benefício/custo para extração do petróleo pesado da terra;
- Elevar sua qualidade no reservatório ou na plataforma de produção;
- Transportar o petróleo pesado produzido no poço para a refinaria;
- E refinar o petróleo pesado para obter altas taxas de valiosas frações leves e medianas de fluidos combustíveis, bem como processar resíduos atualmente armazenados e beneficiar frações pesadas de petróleo.

Com base no exposto, o processamento de óleos pesados representa um importante interesse da indústria do petróleo (BASILY et al., 1995). Processos não convencionais estão sendo desenvolvidos para a transformação de óleos pesados e de subprodutos de alto peso molecular em derivados leves.

A pirólise catalítica tem sido estudada para esse fim (XIANG-HAI et al., 2003 e SHIE et al., 2004(a) e (b)), e várias vantagens podem ser obtidas a partir desse processo, como a redução da temperatura de reação, com economia de energia, aumento da taxa de reação, rendimento e seletividade.

Xiang-Hai et al. (2003, 2004) avaliaram a pirólise de resíduo atmosférico sobre catalisador LCM-5 em leito fluidizado, observando um rendimento de 50% em gasolina e diesel a 660°C e de 50% em olefinas leves a 700°C. Estudaram ainda o efeito do tempo de residência e da massa de catalisador em relação à massa de óleo.

A metodologia empregada por Shie et al. (2004(a)) consistiu na pirólise de resíduo de tanques de petróleo cru com uso de 5 a 10% em peso de aditivos de baixo custo como cinzas de combustão, zeólitas gastas e resíduo de álcool polivinil (PVA). Os resultados indicaram uma melhora significativa na conversão da pirólise, bem como seletividade na obtenção de produtos líquidos e gasosos. Outros aditivos também foram testados com intuito de melhorar a conversão da pirólise de resíduo. Shie et al. (2003) relataram que a adição de carbonatos ou hidróxidos de potássio ou de sódio aumentou a conversão e seletividade a líquidos mais leves a 480°C. Outro estudo realizado por Shie et al. (2004(b)) foi a pirólise oxidativa de resíduo de tanques de petróleo cru com uso de diversas concentrações de oxigênio.

O método de processamento de óleos pesados empregado por Altun et al. (2003) consistiu na utilização da pirólise térmica com base em dados obtidos por análise termogravimétrica, observando que menores taxas de aquecimento reduzem a formação de resíduos de pirólise, melhorando assim o desempenho da reação. Também em relação à cinética da pirólise de petróleo, Kök e Karacan (1998), baseado em análises termogravimétricas, observaram craqueamento de frações pesadas entre 400 e 600°C.

O comportamento da pirólise do óleo cru foi estudado por Ranjbar e Pusch (1990), visando aplicação na recuperação de petróleo em campos de produção, onde a água representou uma importante fonte de hidrogênio para a formação dos hidrocarbonetos durante o processo de pirólise. Belyaev et al. (1975) estudaram a pirólise oxidativa do óleo cru, utilizando vapor d'água e oxigênio, obtendo 44% de olefinas leves a 790°C.

Processos de pirólise ou combustão de polímeros também são de grande interesse, sob diferentes pontos de vista, visto que plásticos são excelentes fontes alternativas de energia ou matérias primas, e atualmente são queimados, causando problemas ambientais.

Para projetos de processos de reciclagem, o comportamento da decomposição térmica e catalítica de polímeros com respeito aos produtos e a cinética de decomposição devem ser conhecidos. Estudos paralelos têm sido realizados como, por exemplo, a degradação catalítica

de polietilenos sobre catalisadores a base de alumínio-fosfato (SAPO-37) (FERNANDES et al., 2002) e materiais do tipo micro-mesoestruturados (SINFRÔNIO et al., 2006). A obtenção da cinética termogravimétrica de degradação de polímeros sobre zeólitas ZSM-12 e ZSM-5 foi estudada por Pacheco Filho et al. (2005).

No Brasil, estudos direcionados para a viabilização da produção de óleos pesados estão sendo buscados, e na medida em que a Petrobras - hoje referência mundial em exploração de petróleo em águas profundas - descobre novos campos de produção, cresce a preocupação em relação ao seu parque de refino. A necessidade de desenvolver projetos nessa área gerou programas específicos para o assunto. A Petrobras, por exemplo, criou o Programa Tecnológico de Óleos Pesados - PROPES (PETROBRAS, 2007), que tem como meta principal disponibilizar tecnologias que permitam a produção de petróleos pesados em ambiente *offshore* e incorporar reservas à sua cadeia produtiva do petróleo, incluindo o segmento de refino e Petroquímica.

Novos programas, direcionados a tecnologia de produção e refino, também devem ser gerados a partir das recentes descobertas associadas ao petróleo do pré-sal brasileiro, este com estimativas preliminares de 40% a 50% das reservas do Brasil esperados somente do Campo de Tupi, litoral paulista (MELLONI, 2008). A Petrobras já encontrou indícios de petróleo na camada pré-sal da costa brasileira desde Santa Catarina até o Espírito Santo, e desta vez, trata-se de petróleo leve, de boa qualidade (superior ao produzido, atualmente, na Bacia de Campos).

3.1.1 Gasóleo de Vácuo

Segundo a Agência Nacional do Petróleo (ANP), o Gasóleo de Vácuo ou VGO (do inglês, *Vacuum Gás Oil*) é uma fração de hidrocarboneto, produzida na unidade de destilação a vácuo, conforme mostra a Figura 3.1. Ele é um produto intermediário que serve de matéria-prima para a produção de GLP e gasolina na unidade de craqueamento.



Figura 3.1 Esquema demonstrativo de obtenção do gasóleo de vácuo.

Em geral, para que se tenha o potencial energético do petróleo efetivamente aproveitado, este deve ser desdobrado em cortes de faixas de ebulição características, denominadas frações. Uma unidade de destilação na refinaria é basicamente composta de três seções principais: 1) Pré-aquecimento e Dessalinização, 2) Destilação Atmosférica e 3) Destilação a Vácuo.

O pré-aquecimento e a dessalinização têm como objetivo a remoção da água, dos sais e sedimentos presentes no petróleo, através da coalescência pelo campo elétrico das gotículas de água dispersas no óleo.

Já na destilação à pressão atmosférica, suas torres possuem, no seu interior, bandejas que permitem a separação do petróleo em cortes pelos seus pontos de ebulição (Figura 3.2). Os hidrocarbonetos cujos pontos de ebulição são maiores ou iguais à temperatura de uma determinada bandeja ficam retidos, enquanto que o restante prossegue em direção ao topo até encontrar outra bandeja, mais fria, onde o fenômeno se repete. Em determinados pontos da coluna os produtos são retirados da torre, segundo as temperaturas limites de destilação das frações. Os componentes mais leves, que não condensaram em nenhuma bandeja, saem pelo topo e são condensados em trocadores de calor fora da torre.

Uma torre de destilação de petróleo que trabalhe em condições atmosféricas tem como produtos o óleo diesel, o querosene e a nafta pesada. O resíduo da destilação atmosférica que deixa o fundo da coluna é conhecido como Resíduo Atmosférico (RAT), e dele ainda podem ser retiradas frações importantes por destilação a vácuo, segundo estágio do refino de petróleo.

O RAT é um corte de alta massa molecular e nele já se concentram os asfaltenos presentes no óleo. O RAT tem baixo valor comercial, entretanto nele estão contidas frações de

elevado potencial econômico, que não podem ser separadas na destilação atmosférica por causa dos seus altos pontos de ebulição. Assim, esse resíduo é encaminhado às torres de destilação que operam a vácuo. Da mesma forma que na destilação atmosférica, o RAT é bombeado para os fornos da seção de vácuo para que sua temperatura seja aumentada.

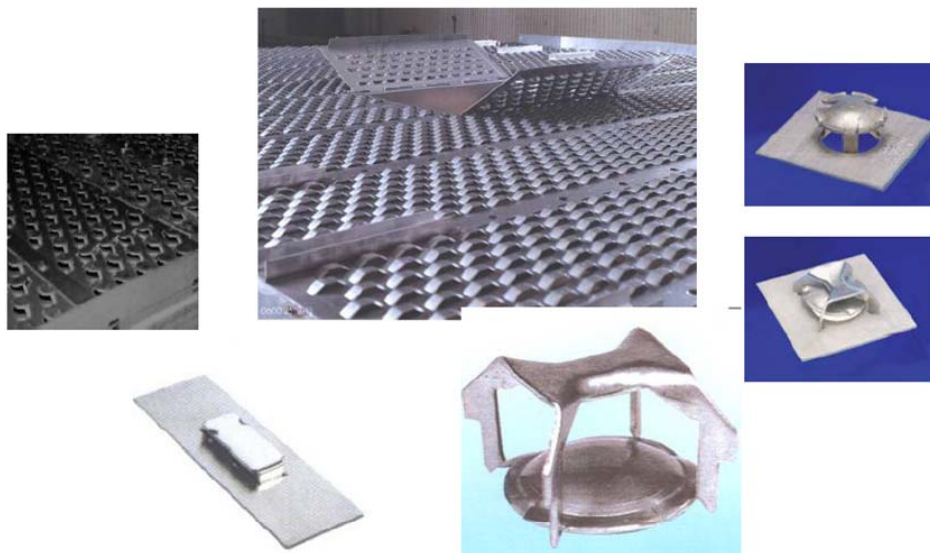


Figura 3.2 Dispositivos de contato utilizados em destilações (Atmosférica e a Vácuo); Bandejas ou Pratos.

É comum a injeção vapor d'água nos fornos de vácuo para aumentar a turbulência da carga que está sendo injetada e diminuir o tempo de residência da mesma nos fornos. O vapor d'água minimiza a deposição de coque nas fornalhas. O abaixamento da pressão é feito por intermédio de uma série de condensadores e ejetores que, por meio da condensação do vapor d'água e de alguns hidrocarbonetos, produzem o vácuo.

A carga aquecida, após deixar os fornos, vai para a torre de vácuo a uma pressão de 2 a 20 mmHg, o que já provoca a vaporização de boa parte da carga. Os hidrocarbonetos vaporizados, como na destilação atmosférica, atravessam as bandejas de fracionamento e são coletados em duas retiradas laterais: VGO leve e pesado (Figura 3.3).

O VGO leve é um produto mais pesado que o óleo diesel e pode ser a ele misturado quanto seu ponto inicial de ebulição não é elevado. O VGO pesado é utilizado como carga da unidade de craqueamento catalítico.

O produto residual da destilação é conhecido como Resíduo de Vácuo (RV). Ele é constituído de hidrocarbonetos de elevadíssima massa molar e, conforme suas especificações, pode ser vendido como óleo combustível ou asfalto. Em algumas refinarias, ele é carga da unidade de coqueamento. Nessa unidade, o RV é transformado em coque, um produto vendido para as siderúrgicas (GONÇALVES, 2002).

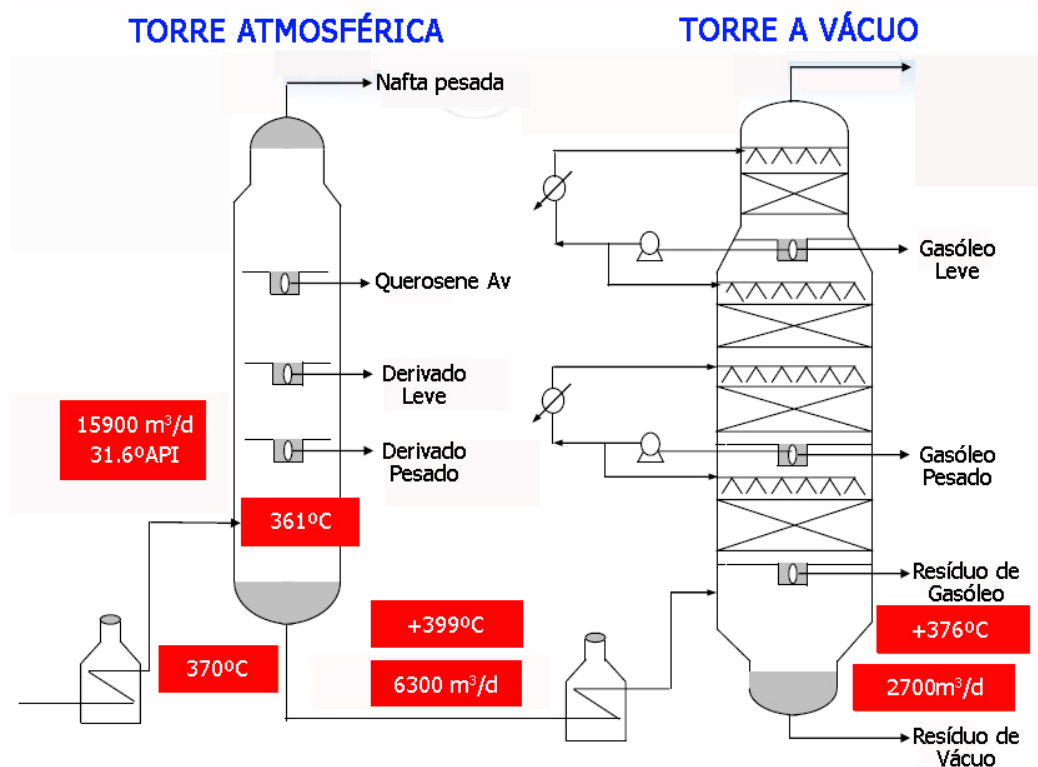


Figura 3.3 Esquema demonstrativo para obtenção de derivados de petróleo oriundos dos processos de destilação atmosférica e destilação a vácuo.

De acordo com a temperatura de ebulição dos hidrocarbonetos obtidos na destilação a vácuo, temos o VGO leve, entre 300-400°C, e o VGO pesado, entre 400-550°C. Uma composição geral do VGO é mostrada na Tabela 3.2 e sua distribuição de n-parafinas em relação ao número de carbono, na Figura 3.4.

Tabela 3.2 Composição do gasóleo de vácuo (VGO) (MARCILLA et al., 2008. p. 186)

Análise Elementar	
Nitrogênio (%)	0,05
Carbono (%)	85,35
Hidrogênio (%)	12,11
Enxofre (%)	2,08
Oxigênio (%)	0,41
Componentes (Fração em massa)	
Parafinas lineares	0,66
Parafinas ramificadas	0,10
Olefinas	0,004
Naftenos	0,14
Aromáticos	0,08
Compostos Sulfurados	0,03

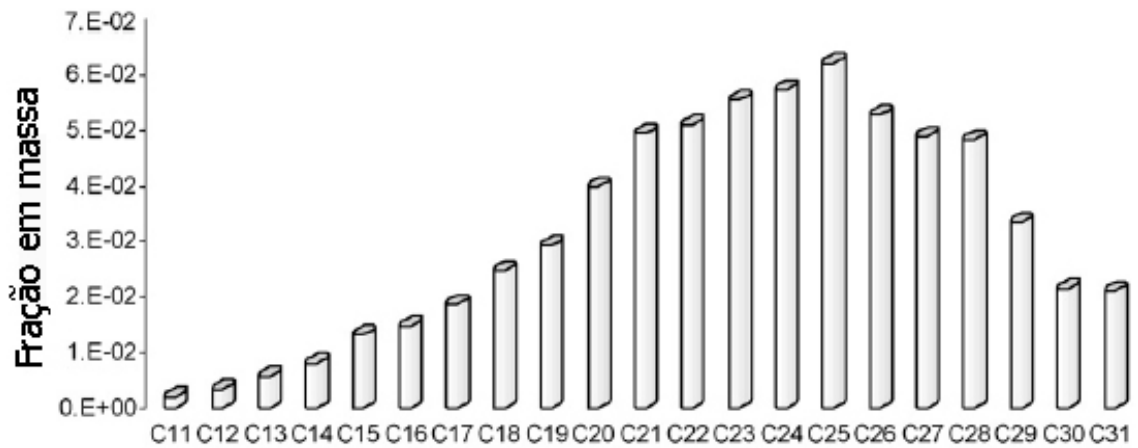


Figura 3.4 Distribuição de n-parafinas em relação ao número de carbono no gasóleo de vácuo (VGO) (MARCILLA et al., 2008, p. 186).

Na etapa seguinte, o processo de conversão Química no refino do petróleo é caracterizado por quebrar cataliticamente moléculas de gasóleos e resíduos atmosféricos para obtenção de gasolina, GLP, e outros derivados, conforme Figura 3.5.

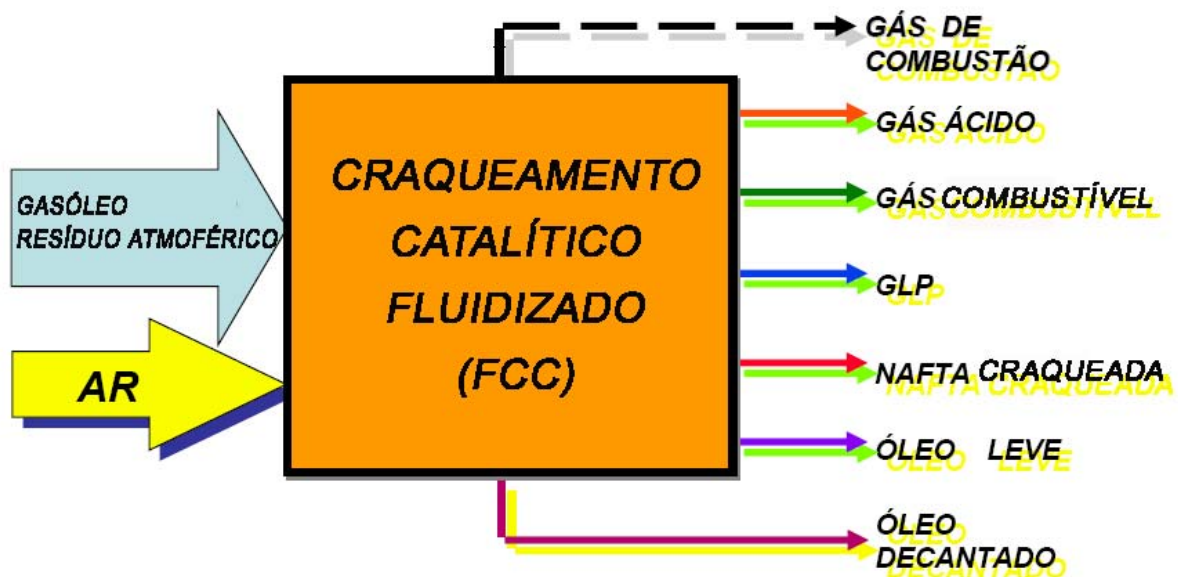


Figura 3.5 Esquema demonstrativo de formação dos derivados de petróleo através de Craqueamento Catalítico Fluidizado (FCC).

3.2 CATALISADORES NANOPOROSOS

Materiais catalíticos nanoestruturados do tipo Al-MCM-41, híbrido MCM-41/ZSM-5 e a zeólita ZSM-5, obtida na ausência de direcionador orgânico, foram estudados neste trabalho, e avaliados em processo catalítico de beneficiamento de correntes pesadas de petróleo.

Catalisador é uma substância que, em pequenas quantidades, causa mudanças apreciáveis na reação, sem ser consumido, aumentando a taxa de reação no processo, sem afetar o equilíbrio químico (SCHMAL, 1989).

Com o intuito de se obter derivados leves a partir de frações pesadas de petróleo, a utilização de um catalisador adequado é fundamental. A Figura 3.6 detalha uma das mais recentes tecnologias de FCC Petroquímico.

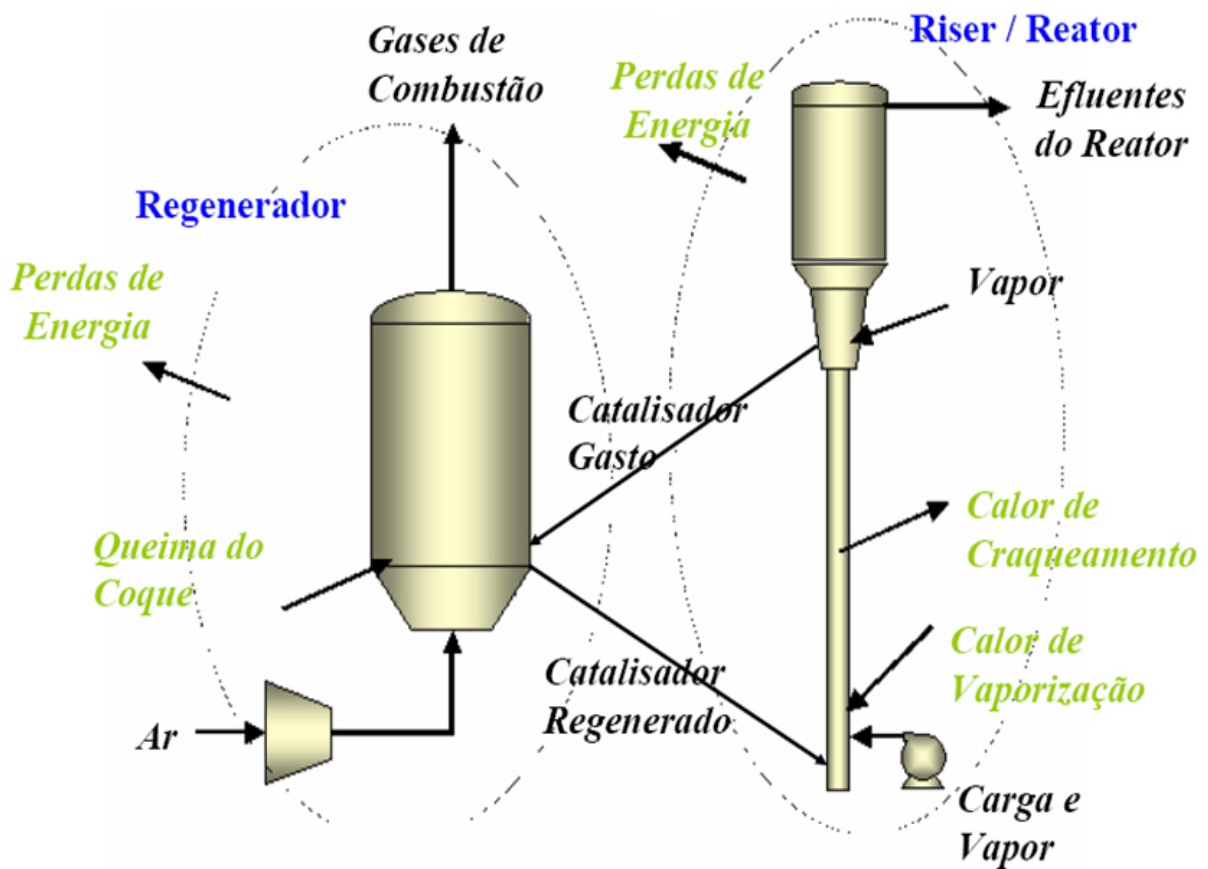


Figura 3.6 Esquema representativo do sistema interno de FCC Petroquímico (Craqueamento Catalítico Fluidizado) para beneficiamento de frações pesadas de petróleo.

No conversor ou reator, as frações são injetadas no *riser*, um reator em forma de tubo vertical com cerca de 1,5 metros de diâmetro por 40 metros de altura. Quando chega ao *riser*, a carga encontra o catalisador, na forma de pó, de baixa granulometria. O catalisador, além de promover as reações de craqueamento (quebra de moléculas), traz o calor necessário tanto para vaporizar a carga como para suprir as reações.

No final do *riser* as reações de craqueamento foram completadas e a mistura está mais fria. Os produtos, hidrocarbonetos (em estado gasoso), entre os quais o eteno e o propeno, são separados do catalisador sólido através de uma diminuição na velocidade do fluido causado pelo alargamento do diâmetro do reator.

Nos ciclones, ocorre o impedimento do arraste das partículas mais finas do catalisador. Os vapores saem pelo topo dos ciclones e são direcionados para seções de fracionamento e purificação do FCC Petroquímico (Efluentes do Reator, Figura 3.6).

Visando um aproveitamento amplo, o catalisador desce dos ciclones para um equipamento chamado retificador, em que alguns produtos ainda presos à sua superfície são separados com o uso de vapor d'água e enviados para o fracionamento. O catalisador vindo do retificador está com o subproduto coque, que reduz sua atividade e então é chamado de catalisador gasto.

Na regeneração do catalisador, este desce até um vaso de grande porte chamado regenerador, em que acontece a combustão do coque injetando-se ar. O coque é transformado em gás de combustão, tem sua energia térmica aproveitada e depois é descarregado limpo pela chaminé. Livre de coque, o catalisador é enviado novamente ao *riser* para ser reutilizado.

Podemos destacar que a grande novidade, desenvolvida pela Petrobras, está no conversor (Figura 3.7), um conjunto de equipamentos que, operando em altas temperaturas com catalisadores, transforma produtos do petróleo de baixo valor em derivados nobres.

Com base nisso, torna-se necessário investigar catalisadores que além de serem apropriados no que se refere a sua seletividade, também devem possuir elevada estabilidade térmica e capacidade de regeneração.

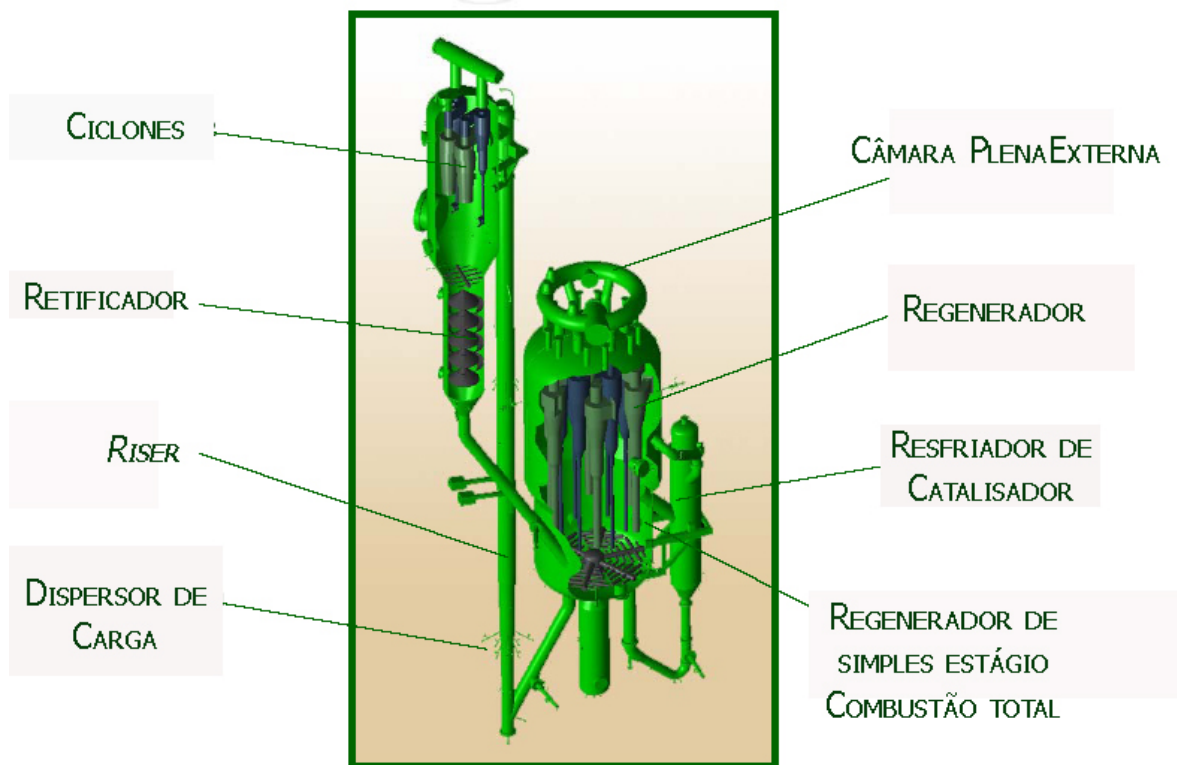


Figura 3.7 Esquema detalhado do sistema interno do conversor no FCC (Conversor Avançado).

Com relação aos novos materiais catalíticos aplicados a processos químicos, a eficiência dos catalisadores nanoporosos (zeólitas e demais peneiras moleculares) está associada a importantes características contidas neste material, entre elas:

- Alta área superficial (geralmente $> 350 \text{ m}^2/\text{g}$);
- Tamanho de poros bem definidos e com diâmetro da ordem do tamanho das moléculas (compatíveis às moléculas das matrizes que serão processadas);
- Alta estabilidade térmica e química;
- Elevada capacidade de adsorção, propriedade essa que varia num amplo espectro, desde altamente hidrofóbicas a altamente hidrofílicas;
- Estrutura que possibilita a formação de sítios ácidos, cuja força e concentração podem ser controladas de acordo com as aplicações desejadas;
- Complexa rede de canais que lhe confere diferentes tipos de seletividade de forma, como por exemplo, seletividade aos reagentes, aos produtos ou ao estado de transição, conforme mostrado na Figura 3.8.

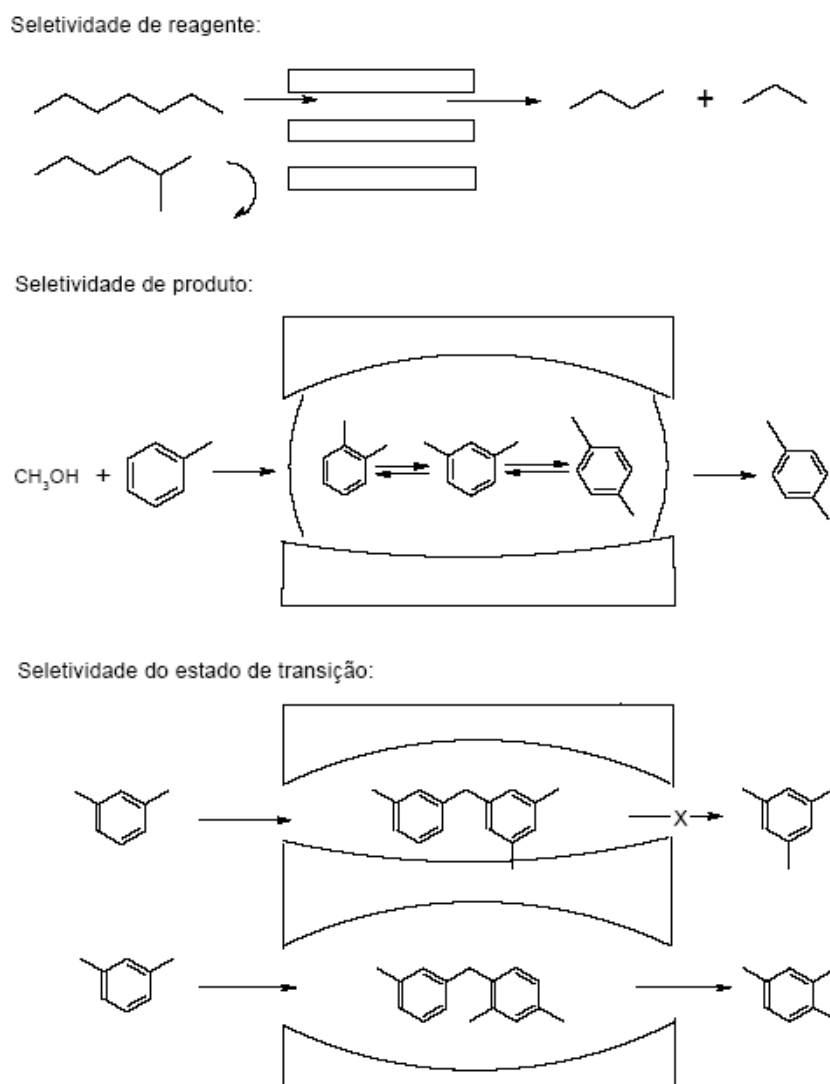


Figura 3.8 Tipos de seletividade de forma para as peneiras moleculares (LUNA e SCHUCHARDT, 2001, p. 886).

3.2.1 Peneira Mesoporosa Ordenada do Tipo MCM-41

O termo “peneira molecular” foi introduzido por McBain, em 1932, para designar um grupo de zeólitas naturais que tinham a capacidade de separar grupos de moléculas em função do seu diâmetro cinético inferior ou superior aos diâmetros dos poros das zeólitas, e/ou em função da forma, polaridade, grau de insaturação, dentre outras propriedades.

Esta propriedade também definida como seletividade de forma (Figura 3.8), foi então tida como a base da arquitetura de novos tipos de matérias zeolíticas.

Em caráter geral, o desenvolvimento histórico das peneiras moleculares ocorreu na seguinte ordem cronológica:

- 1932 Introdução do termo “peneira molecular”, por McBain (1932);
- 1940's Síntese de zeólitas com razão Si/Al baixa, variando de 1 a 1,5, por exemplo: zeólitas do tipo A e X;
- 1950's Síntese de zeólitas com razão Si/Al intermediária, de 2 a 5, por exemplo: zeólitas naturais erionita, estilbita, chabazita e mordenita, e zeólitas sintéticas do tipo Y e L;
- 1960's Síntese de zeólitas com razão Si/Al elevada, de 10 a 100, por exemplo: Y, mordenita de poros largos;
- 1970's Síntese de silicalita (SiO₂), zeólita ZSM-5 e metalossilicatos;
- 1980's Aluminofosfatos (ALPO's), Silicoaluminofosfatos (SAPO's) e Metalaluminofosfatos (MeAPO's);
- 1990's Materiais nanoporosos do tipo M41S;
- 2000's Nanozeólitas e peneiras moleculares micro-mesoporosas.

A obtenção das primeiras formas sintéticas para as peneiras moleculares mesoporosas ocorreu nas décadas de 80 e 90, com a necessidade de gerar estruturas com poros maiores, visando atender às exigências ambientais nos processos de purificação de petróleo, cujos compostos contendo heteroátomos de enxofre, nitrogênio e oxigênio apresentavam diâmetros cinéticos elevados. Segundo a IUPAC, os materiais mesoporosos se caracterizam por apresentar diâmetros de poros entre $2 < dp < 50$ nm.

Em 1992, uma nova família de materiais com mesoporos ordenados, denominada M41S, foi anunciada pelos pesquisadores da Mobil Oil Corporation (BECK et al., 1992). Esses materiais vieram então para revolucionar todo o cenário do mundo catalítico, visto que apresentavam poros excepcionalmente largos. Basicamente, três tipos de mesofases para a família M41S podem ser identificados (CIESLA e SCHÜTH, 1999):

- **MCM-41**: Arranjo hexagonal de mesoporos; sistema de poros unidimensional (Figura 3.9(a));
- **MCM-48**: Arranjo cúbico de mesoporos; sistema de poros tridimensional (Figura 3.9(b));
- **MCM-50**: Arranjo lamelar constituído por camadas de sílica alternadas por camadas duplas de surfactante (Figura 3.9(c)).

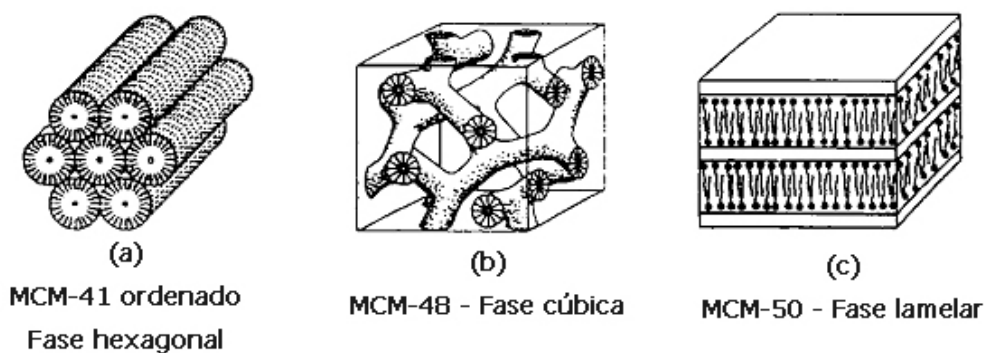


Figura 3.9 Mesofases típicas da família M41S.

Nesta família, o MCM-41 é o material mais importante, em função da sua possível aplicabilidade industrial, bem como interesse científico por novas estratégias de síntese, processamento e métodos de caracterização. A estrutura porosa da peneira molecular MCM-41, enquadrada no grupo espacial $P6mm$ de simetria por apresentar arranjo hexagonal de mesoporos, é considerada neste trabalho ponto de partida para preparações de diferentes materiais.

Apesar de ser uma estrutura amorfa, em virtude de seus canais hexagonais o MCM-41 é caracterizado por apresentar padrões de Difração de Raios-X com três picos típicos, sendo o primeiro pico com uma elevada intensidade, atribuído à linha de reflexão do plano (100) e dois outros com menor intensidade atribuída às reflexões dos planos (110) e (200), como mostrada na Figura 3.10(B). Na visualização do MCM-41 por Microscopia Eletrônica de Transmissão (Figura 3.10(C)) verifica-se a estrutura de mesoporos com arranjo hexagonal semelhante a um “favo de mel” com diâmetros de poros variando entre 20 e 100 Å (BECK et al., 1992).

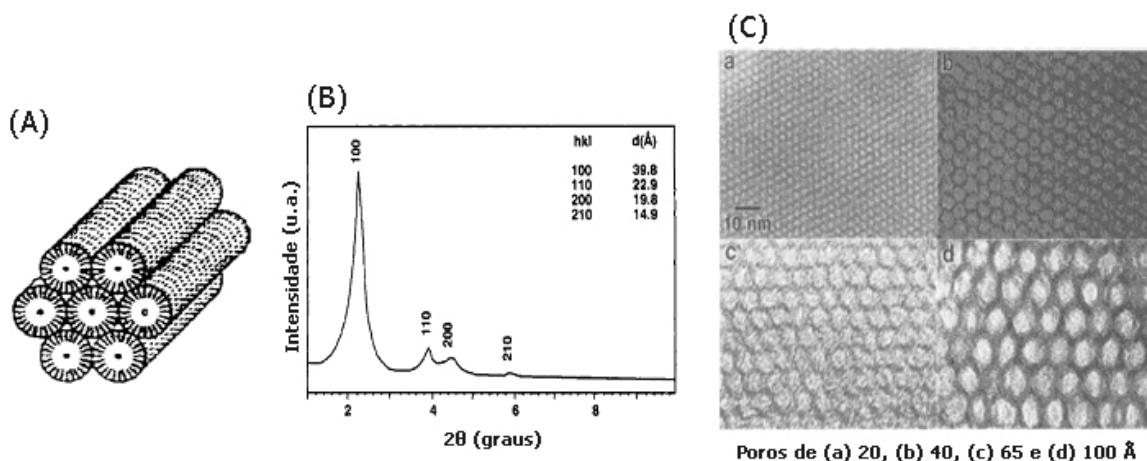


Figura 3.10 (A) MCM-41 ordenado; (B) Padrão de Difratoograma de Raios-X do MCM-41 e (C) Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão do MCM-41, para diferentes tamanhos de poros (BECK et al., 1992. p. 10836/10837).

O MCM-41 também é caracterizado por apresentar uma isoterma do tipo IV (ver capítulo 4.7.5), que contém nítida condensação capilar pela inflexão. A Figura 3.11 mostra a isoterma de adsorção de benzeno para uma amostra de MCM-41, em comparação com isotermas das amostras de sílica amorfa e de zeólita Y, todas a 25°C.

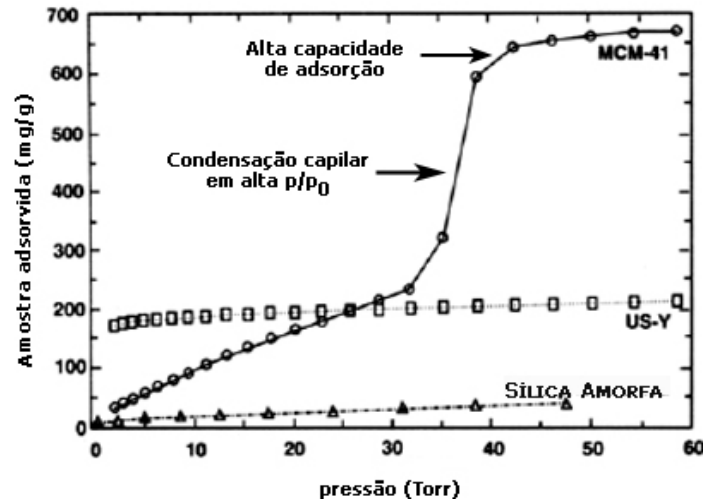


Figura 3.11 Isotermas de adsorção de benzeno para amostras de MCM-41, zeólita Y e sílica amorfa, a 25°C (BECK et al., 1992. p. 10837).

Para avaliação morfológica e de diâmetro de partículas dos materiais mesoporosos, são aplicadas técnicas de Microscopia, Difração de Raios-X e Adsorção de N₂ (BET). A partir dos resultados obtidos, pode-se determinar o parâmetro mesoporoso (a_0) e a espessura de parede (Wt) a partir da distância interplanar ($d_{(100)}$), via XRD, e diâmetro de poros (D_p), via BET (Figura 3.12).

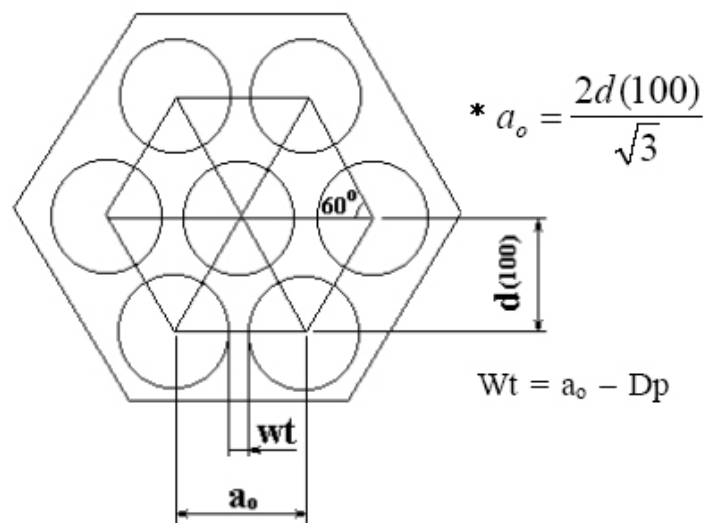
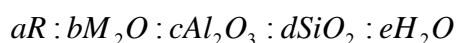


Figura 3.12 Esquema representativo da estrutura hexagonal do MCM-41; *Equação referente ao cálculo para o parâmetro de rede a_0 está detalhada em 4.17; a_0 é o parâmetro de rede e Wt a espessura da parede.

3.2.1.1 Métodos de Síntese para o Al-MCM-41

Peneiras moleculares mesoporosas do tipo Al-MCM-41 são sintetizadas através de tratamento térmico de um gel reativo, em torno de 100°C, utilizando-se Sílica gel como fonte de Sílica e Oxihidróxido de Alumínio (Pseudoboemita) ou sais de Alumínio, como fonte de Alumínio. O hidrogel reativo é preparado geralmente em meio básico, com pH próximo de 12, utilizando-se para isso hidróxidos de metais alcalinos ou hidróxidos de amônio quaternário. Como direcionadores tensoativos estruturais (moldes), utilizam-se aminas e sais de amônio quaternário. O tamanho de poros e forma dos cristais são controlados pela nucleação e crescimento ao redor do direcionador. Água é utilizada como solvente.

Para síntese da estrutura, é obtido um gel com a seguinte composição molar:



onde a, b, c, d, e, são as quantidades molares no gel; “M” representa um cátion alcalino e “R” representa o direcionador estrutural. A escolha do reagente, do grau de pureza e do fabricante deve ser cuidadosamente observada, tendo em vista a formação da estrutura a partir de ligações dos átomos de Si e Al, coordenados tetraedricamente através do oxigênio. A mistura reacional é formulada na razão molar dos óxidos dos reagentes.

Sendo a tecnologia de síntese para a peneira molecular MCM-41 desenvolvida com base no direcionamento estrutural através de agentes tensoativos direcionadores orgânicos, íons amônio de cadeia variável surfactante, segundo Beck et al. (1992), o Al-MCM-41 pode ser sintetizado com diâmetros de poros variando entre 20 e 100 Å, dependendo do tipo de surfactante utilizado em sua síntese. Essa variação no diâmetro deve-se ao mecanismo de formação do arranjo hexagonal de poros através do comprimento da cadeia lateral do surfactante, determinando as dimensões do domínio hidrofóbico e conseqüentemente a célula unitária do cristal líquido. Assim, poros de diferentes diâmetros podem ser obtidos pela mudança do tamanho da cadeia do surfactante.

Outro artifício para o controle do tamanho de poros é através do emprego de determinadas moléculas orgânicas auxiliares, como a trietilbenzenos, durante a síntese, fazendo com que esse auxiliador orgânico se “encaixe” no interior da micela onde a mesma fique expandida. Diâmetro de poros maiores também pode ser obtido pelo uso de surfactantes

catiônicos com cabeça maior ou ajustando o pH da mistura de síntese para 10 a 11,5 (ARAÚJO, 2006).

A combinação de surfactantes tensoativos e sílica tem levado à produção de materiais mesoporosos com poros uniformes e estrutura definida. Essa estrutura assemelha-se a algumas das fases de cristal líquido liotrópico, observadas em soluções dos surfactantes correspondentes, cujo processo de formação tem sido denominado como moldagem via cristal líquido, do inglês *Liquid Crystal Templating* (LCT). Esse fenômeno é explicado através de dois caminhos possíveis, como mostrado na Figura 3.13 (ROTH e VARTULI, 2005). Através desse esquema, pode-se concluir que o aumentando da concentração do surfactante no meio reacional pode levar a uma mudança no arranjo mesoporoso, ou seja, formando assim a estrutura cúbica (MCM-48) e se for realizado o tratamento com o Ortossilicato de Tetraetila (TEOS) ocorre a formação da estrutura lamelar (MCM-50).

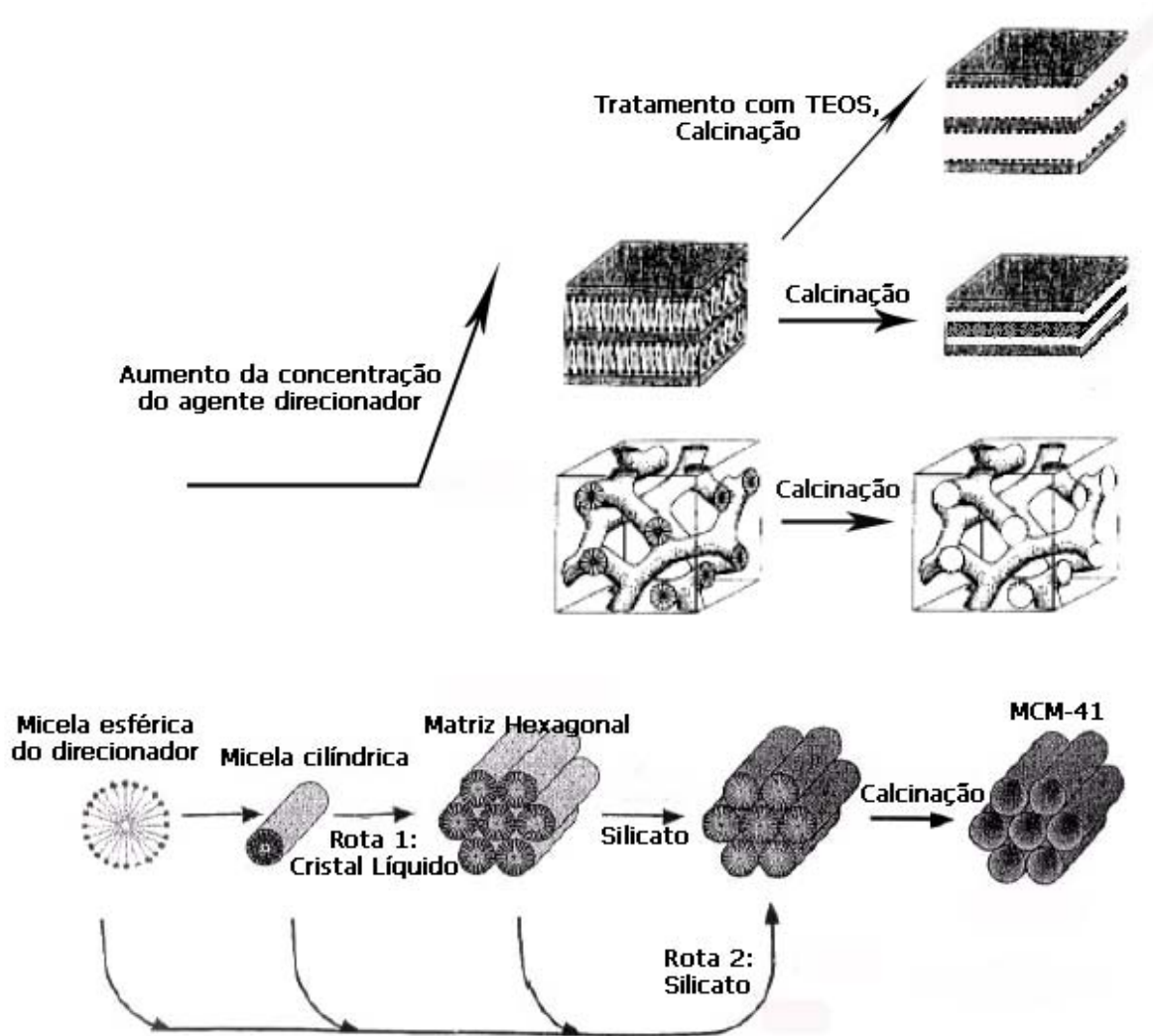


Figura 3.13 Esquema representativo do mecanismo LCT dos materiais mesoporosos ordenados (ROTH e VARTULI, 2005 e GONÇALVES, 2006. p.18).

Segundo a Figura 3.13, observamos que na Rota 1 a presença de uma mesofase cristalina líquida antecede a etapa de adição das espécies silicatos. A uma determinada CMC (Concentração Micelar Crítica), ocorre formação de micelas esféricas, e 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.

Na Rota 2 (Figura 3.13), 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 (SOUZA, 2005(b)).

Trabalhos da literatura relatam estudos acerca dos mecanismos que envolvem a formação dos materiais mesoporosos da família M41S. O trabalho publicado por Frascch et al. (2000), por exemplo, vem detalhar a importância da concentração do direcionador tensoativo na orientação preferencial do mecanismo de síntese do MCM-41 (Figura 3.14). Neste caso, o LCT é seguido quando a concentração do 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 do tensoativo próxima ou até abaixo da CMC (Concentração Micelar Crítica).

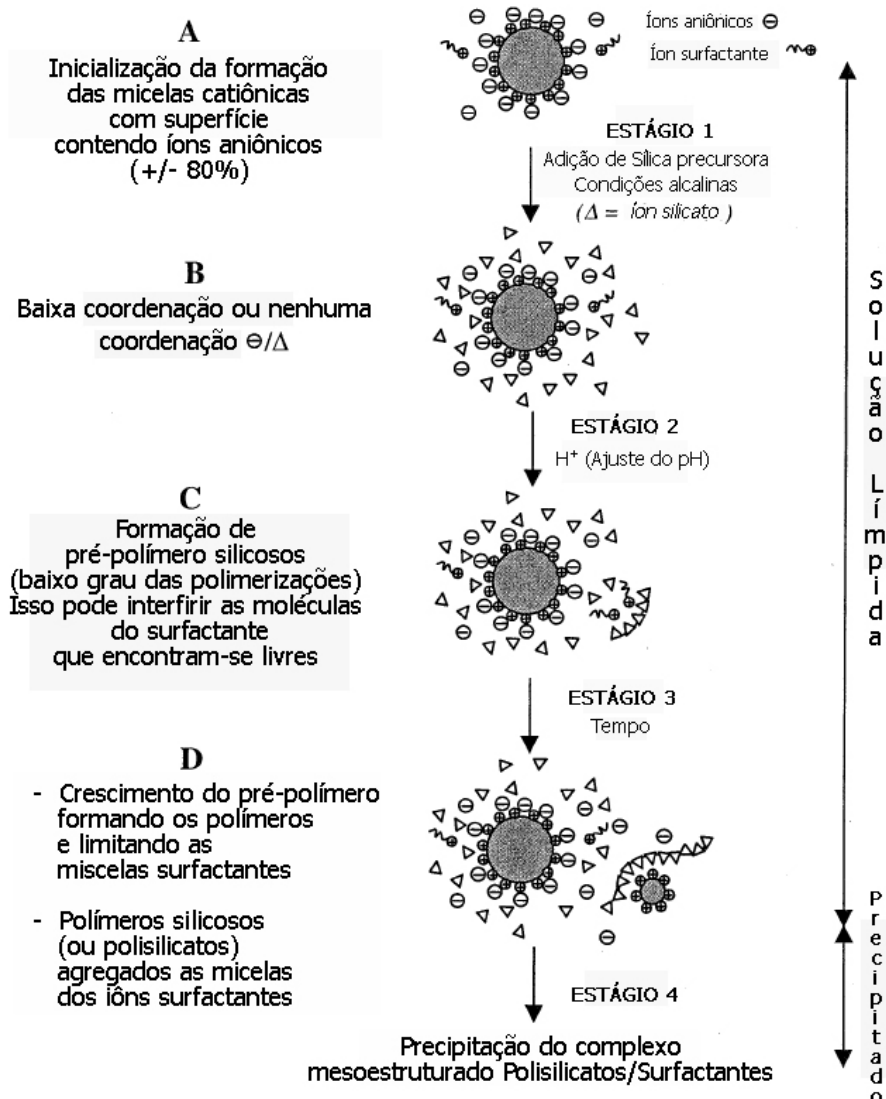


Figura 3.14 Mecanismo de formação do MCM-41 proposto por Frascch et al. (2000) (SOLER-ILLIA et al., 2002. p. 4112).

Dentre as possíveis rotas encontradas na literatura para a auto-formação dos materiais mesoporosos, um mecanismo também proposto é o de direcionamento cooperativo de espécies moleculares inorgânicas e orgânicas em três disposições dimensionais estruturadas, como foi descrito por Firouzi et al. (1995). Este mecanismo propõe fundamentalmente que antes da adição das espécies de silicatos deve existir um equilíbrio dinâmico entre as moléculas simples do direcionador tensoativo, micelas esféricas e cilíndricas na solução (Figura 3.15(A)). Dessa forma após a adição da fonte de sílica (Figura 3.15(A)), são geradas espécies multicarregadas de silicatos que realizam um processo de troca iônica com os ânions $[Br^-]$ ligados aos segmentos catiônicos polares das moléculas tensoativas (Figura 3.15(B)).

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 3.15(C)). A nucleação, o crescimento, e as transições de fases podem ser dirigidos pela densidade da carga, pela coordenação, e pelas exigências estruturais (impedimento estérico) da espécie inorgânica e orgânica na relação e não necessariamente por uma estrutura pré-formada.

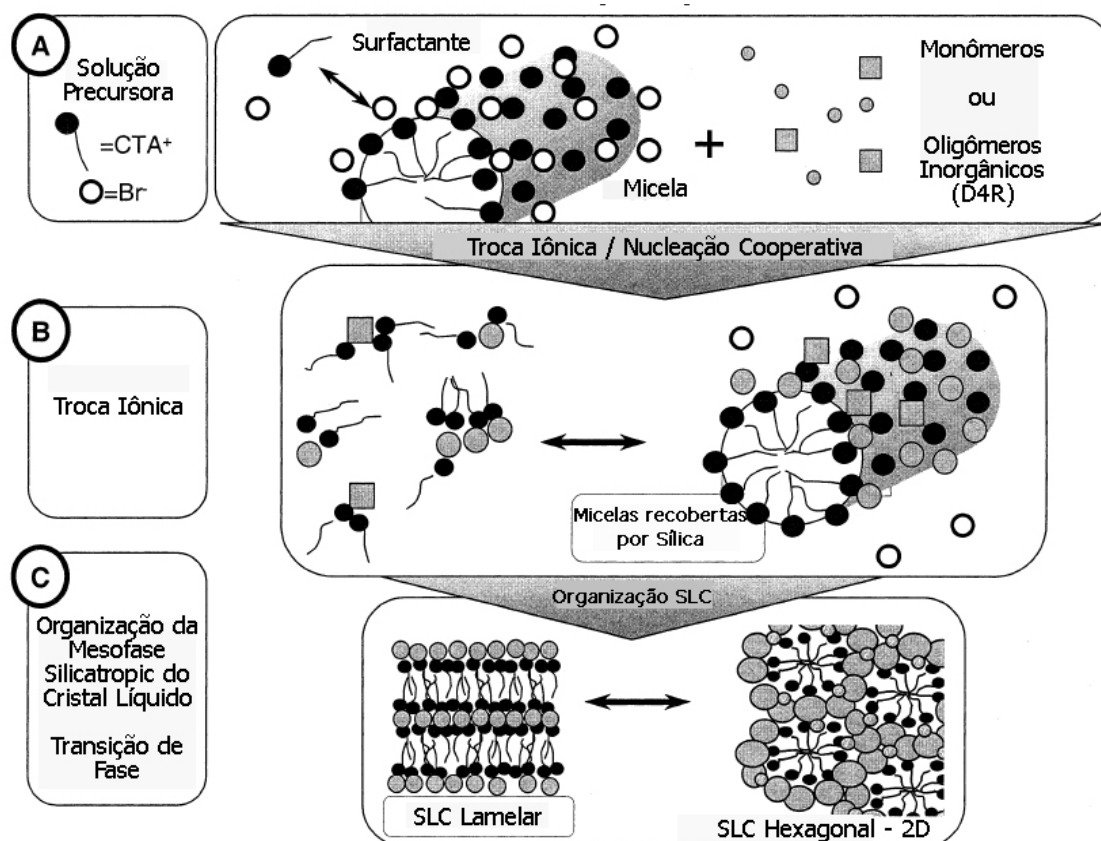


Figura 3.15 Mecanismo de formação do MCM-41 proposto por Firouzi et al. (1995) (SOLER-ILLIA et al., 2002. p. 4112).

Apesar da estrutura mesoporosa do MCM-41 ser altamente periódica, não há organização de curto alcance (suas paredes são amorfas), ou seja, é a ordem dos mesoporos que resulta na organização de longo alcance, sendo essa característica a principal diferença comparada com as zeólitas, que possuem organização de curto e longo alcance (paredes cristalinas) (GONÇALVES, 2006). Com base nisso, a presença dos grupos hidroxila associados a um metal tetracoordenado, como por exemplo, o Alumínio dentro da estrutura do MCM-41, teve o objetivo de proporcionar uma da acidez de Brønsted à estrutura amorfa, visando um favorecimento na sua atividade catalítica.

A localização dos aluminossilicatos na estrutura do Al-MCM-41 também foi avaliada a partir da escolha da fonte de Alumínio e do seu posicionamento.

3.2.2 Híbrido Micro-Mesoestruturado tipo Zeólita ZSM-5/Peneira Molecular MCM-41

Com o propósito de gerar um catalisador que possua, numa única estrutura, um diâmetro de poros como o dos materiais mesoporosos ordenados e atividade e estabilidade similares à das zeólitas microporosas, foi realizado, no presente trabalho, o estudo da síntese “*one-pot*” do híbrido MCM-41/ZSM-5 para sua utilização no processamento de moléculas volumosas constituintes do petróleo.

Baseando-se nesse conceito, definimos o catalisador híbrido MCM-41/ZSM-5 como sendo uma combinação de duas estruturas inorgânicas que estão intimamente misturadas através de um sistema de síntese homogênea, e cujas propriedades não derivam somente das características individuais de cada componente, e sim do conjunto final e da sinergia que conseqüentemente é formada. Esse tipo de material vem sendo comumente denominado pelos pesquisadores como sólido micro-mesoestruturado, ou materiais híbridos zeólitos-mesoporosos.

Uma série de trabalhos tem sido relatados na literatura a partir de 1996, explorando a síntese desses materiais através de diferentes metodologias. Estruturas também têm sido combinadas na tentativa de obter materiais mais eficientes do ponto de vista catalítico. Os exemplos mais relevantes são os sólidos que combinam a formação do arranjo mesoporoso da família M41S, com a formação das estruturas FAU, MFI e BEA (NOTARI, 1996; ON e KALIAGUINE, 2001; XIA e MOKAYA, 2004).

Garcia et al. (2005) obtiveram resultados promissores com a síntese do material híbrido MCM-41/ZSM-5 para degradação catalítica do polietileno (HDPE), em comparação com os catalisadores Al-MCM-41 e H-ZSM-5 puros. A elevada atividade obtida ocorreu devido a uma combinação da força ácida dos sítios H-ZSM-5 e da acessibilidade dos sítios na estrutura Al-MCM-41, resultando em produtos na faixa C₃-C₄ e de gasolina C₅-C₈. A formação estrutural desse sólido é baseada na troca iônica dos cátions compensadores de carga da estrutura pelos cátions tetrapropilamônio (TPA⁺) que se posicionam na superfície dos mesoporos do MCM-41. A metodologia proposta visou a preparação do catalisador a partir de um gel de síntese da zeólita ZSM-5, envelhecido por 40 horas em temperatura ambiente e em sequência cristalizado a 90°C a fim promover a geração das sementes da zeólita. A formação da mesoestrutura foi dada pela adição de surfactante (CTABr) e de água à solução das sementes, formando as micelas direcionadoras da estrutura mesoporosa. A mistura foi transferida para uma autoclave, aquecida a 110°C por 2 dias e calcinada a 550°C.

O aumento da cristalinidade zeolítica, ou seja, o tempo de formação das sementes da zeólita, também foi um fator de relevância para a seletividade de produtos.

Huang et al. (2000) avaliaram combinações de síntese para o híbrido MCM-41/ZSM-5 preparadas pelo método de direcionamento duplo (*dual templating*), ou seja, por um processo composto de dois passos de cristalização. Esse método não emprega troca iônica, mas a recristalização como tática para a formação das estruturas zeolíticas.

Primeiro, o MCM-41 foi sintetizado por processo de auto-montagem (*self-assembly*) do surfactante brometo de cetiltrimetilamônio e subseqüentemente a parede amorfa do MCM-41 foi recristalizada pelo agente que dirige a estrutura zeolítica, o brometo de tetrapropilamônio. O mecanismo de cristalização da fase zeolítica esteve presente na recristalização estrutural do vigamento do MCM-41. Dois tipos de combinações estáveis de MCM-41/ZSM-5 podem ser sintetizadas durante a recristalização. MCM-41 mesoporoso cristalizado que contendo somente estrutura ordenada de ZSM-5 de alcance limitado foi sintetizada na primeira fase da recristalização. Com o aumento do tempo de recristalização, alguns cristais de ZSM-5 de tamanho de alguns micrometros foram produzidos e firmemente presos aos agregados soltos de MCM-41 cristalizado, então uma outra combinação de MCM-41/ZSM-5, que contém mesoporos interconectados e microporos, foi obtida. Por causa de uma acidez melhorada e de um sistema de poros de dois canais (“*2-fold*”), ambas as combinações do MCM-41/ZSM-5 são mais vantajosas que MCM-41 amorfo e do que uma mistura mecânica de MCM-41 e ZSM-5 na catálise ácida.

Os resultados apresentados por Huang et al. (2000) mostraram que a presença da fase ZSM-5 foi evidente após o sexto dia de recristalização e que conforme a recristalização prossegue, algumas ligações adicionais são produzidas na parede amorfa do MCM-41, tendo como resultado mudanças na simetria da fase mesoporosa, passando pelo arranjo mesoporoso idealizado, e conseqüentemente um arranjo desordenado seguido pelo arranjo lamelar (Figura 3.16).

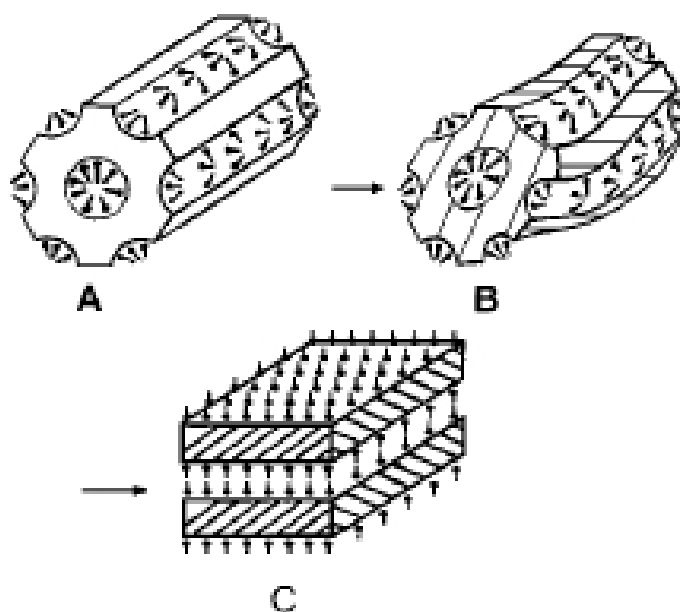


Figura 3.16 Modelo proposto por Huang et al. (2000; p. 2823) para esquematizar as transformações que ocorrem para a estrutura híbrida durante a recristalização, onde (A) arranjo hexagonal mesoporoso, (B) arranjo mesoporoso desordenado e (C) arranjo lamelar.

Sínteses de sólidos micro-mesoestruturados via mesoestruturação de precursores zeólitos também foram apresentadas por Pariente et al. (2005). A capacidade de construir materiais mesoporosos ordenados partindo de precursores zeolíticos, os denominados nanoblobos ou “nanoslabs”, é dificultada pela curvatura da micela do direcionador CTMABr, onde o mesmo não favorece o empacotamento geométrico desses nanoblocos, com dimensões da ordem de 1,3 x 4,0 x 4,0 nm. Assim, em materiais como o MCM-41, com espessura de parede do poro em torno de 1 nm, seria muito difícil acomodar os nanoblocos altamente estruturados para formar as paredes cristalinas altamente condensadas (Figura 3.17(A)). Por outro lado, propõe-se que o agrupamento de agregados de sílica/direcionador, que conduzem a unidades primárias amorfas de 1 a 3 nm ajuste-se melhor nesse sistema (Figura 3.17(B)).

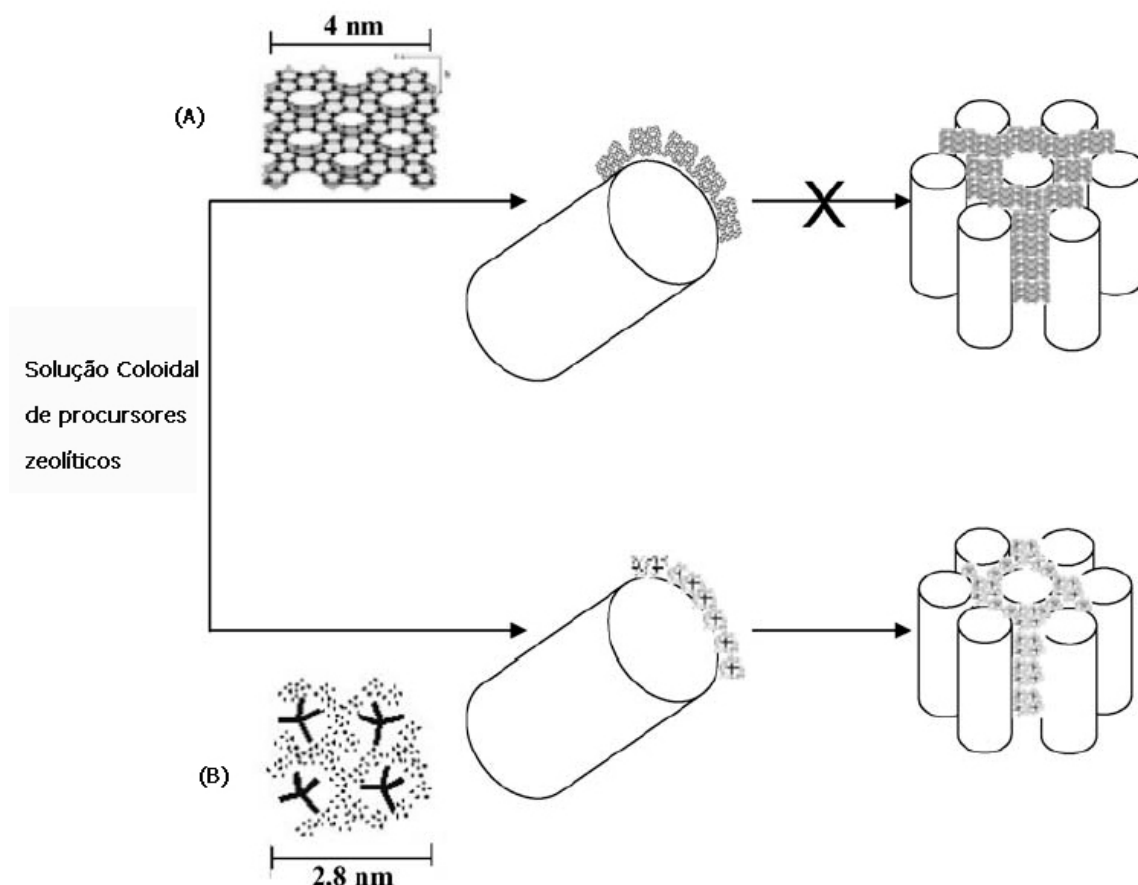


Figura 3.17 Mesoestruturação de precursores zeolíticos com a fase micelar do direcionador CTMABr (PARIENTE et al. (2005; p. 574) e GONÇALVES (2006; p. 35)).

3.2.3 Zeólita MFI do Tipo ZSM-5 Sintetizada na Ausência de Direcionador Orgânico

As zeólitas, que são estruturas de aluminossilicatos hidratados e cristalinos, baseados no entrelaçamento tridimensional de AlO_4 e SiO_4 , ligados um ao outro por compartilhamento dos átomos de oxigênio, apresentam alta estabilidade térmica e hidrotérmica e um forte potencial para aplicações em processos catalíticos como de adsorção, troca iônica e em processos de catálise ácida, bifuncional e de oxidação.

A eficiência dessas estruturas e de outros materiais porosos se deve a algumas características peculiares como apresentação de: alta área superficial; tamanho de poros bem definidos; alta capacidade de adsorção; estrutura que permite a criação de sítios ativos, como os sítios ácidos; complexa rede de canais que lhe confere diferentes tipos de seletividade de forma; entre outras (LUNA e SCHUCHARDT, 2001).

Apesar das zeólitas terem sido descobertas há mais de 250 anos atrás, com o primeiro relato sobre o mineral estilbita ($\text{NaCa}_2\text{Al}_5\text{Si}_{13}\text{O}_{36}\cdot 14\text{H}_2\text{O}$) pelo mineralogista sueco Axel Fredrik Crönstedt, foi somente após a obtenção das primeiras formas sintéticas, em 1930, que as zeólitas encontraram vastas aplicações em três grandes domínios: Adsorção, Catálise e Troca Iônica (GUISNET e RIBEIRO, 2004). No final da década de 60 e início da década de 70, com a alta do preço do petróleo, houve um grande estímulo ao desenvolvimento de fontes alternativas de combustíveis e à produção de gasolina sintética. Neste contexto, com a finalidade de produzir gasolina a partir do metanol (MTG, *Methanol To Gasoline*), foi desenvolvida sinteticamente a zeólita ZSM-5 (CALSAVARA et al., 2000).

Em geral, uma síntese padrão para as zeólitas é dada a partir de géis aquosos contendo fontes dos elementos estruturais, um agente mineralizante, um agente direcionador, e em alguns casos um agente co-direcionador. Esses direcionadores estruturais têm pelo menos duas funções na síntese de zeólitas: além de definir a topologia específica, em que fatores como densidade de carga, forma e volume da molécula são determinantes, eles também atuam para moderar o pH do gel de síntese. A cristalização desses géis ocorre em autoclaves, sob pressão autógena, a temperaturas na faixa de 100-200°C, por períodos que podem variar desde horas até semanas, tendo como um dos possíveis mecanismos de síntese hidrotérmica padrão o do tipo "mão-na-luva" (*hand-in-the-glove*).

Esse mecanismo, esquematizado na Figura 3.18, consiste na organização de tetraedros de TO_4 segundo uma dada topologia em torno do direcionador orgânico da estrutura durante as etapas de formação ou nucleação do gel, produzindo a unidade seminal a partir da qual o retículo cristalino iniciará seu crescimento (LUNA e SCHUCHARDT, 2001). O material obtido no final do processo de cristalização, depois de lavado e seco, é calcinado com o propósito de remover o direcionador orgânico presente nos seus canais. Segundo Silva (2004), a temperatura e o tempo de calcinação estão diretamente relacionados com a performance final do catalisador.

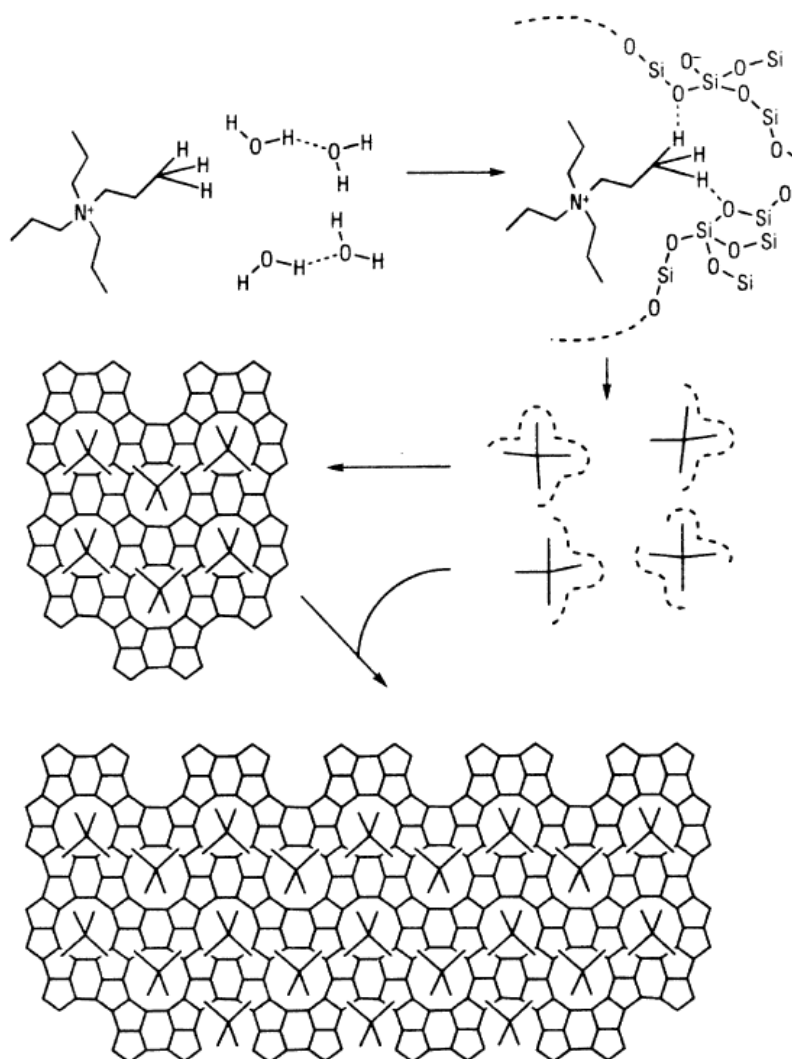


Figura 3.18 Mecanismo de estruturação da zeólita ZSM-5 utilizando direcionador orgânico.

A ZSM-5, material que apresenta aplicação industrial ampla devido à sua alta seletividade em determinadas reações catalíticas e alto grau de estabilidade térmica e ácida, possui uma estrutura com poros tridimensionais formada pela intersecção de canais retos com canais em zig-zag, ambos contendo anéis de 10 tetraedros TO_4 . Sua nomenclatura deriva do inglês *Zeolite Socony Mobil*, sendo em torno de “5” a abertura dos seus poros (em Å). Essas aberturas dos poros são elípticas, possuindo dimensões exatas de 5,4 x 5,6 Å na direção cristalográfica [010] e de 5,1 x 5,5 Å na direção [100] (MEIER et al., 1996), conforme mostrado na Figura 3.19. As intersecções dos poros formam cavidades no interior da zeólita com área de aproximadamente 9 Å² (DEROUANE e VEDRINE, 1980). Sua célula unitária apresenta fórmula empírica de $M_n Al_n Si_{96-n} O_{192} \cdot 16H_2O$, onde o M é o cátion de valência n, proveniente da síntese ou gerado por troca iônica pós-síntese ($M = Na^+$, K^+ , NH_4^+ , cátions orgânicos diversos).

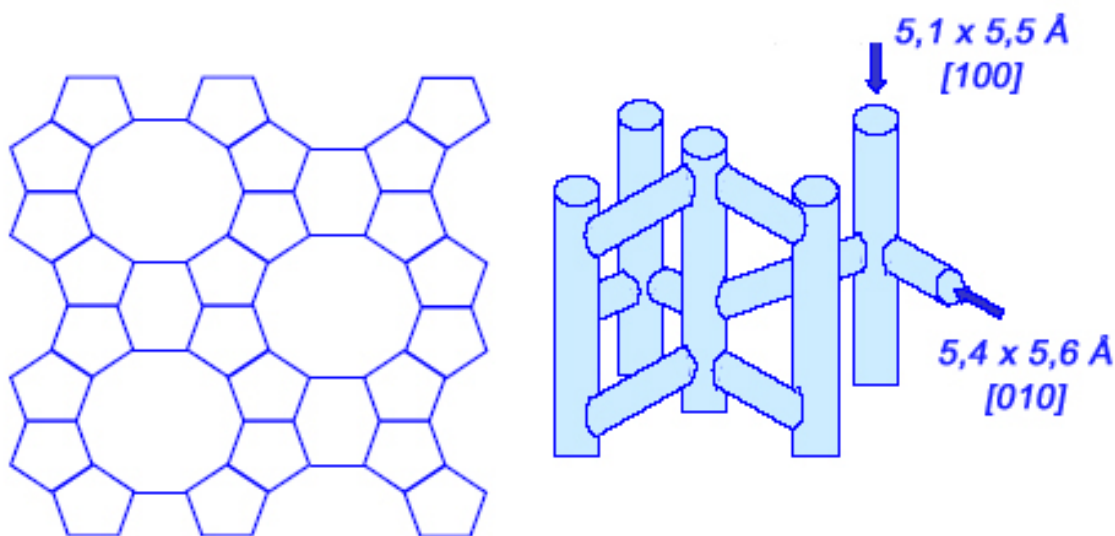


Figura 3.19 Estrutura da zeólita ZSM-5, onde se observa os poros de forma elíptica.

Convencionalmente, a zeólita ZSM-5 é sintetizada por método hidrotérmico a partir de um hidrogel contendo sílica e alumina em meio muito básico ($\text{pH} > 12$) e um metal alcalino (geralmente Na) na presença de cátions de amônio quaternário oriundos do direcionador orgânico tetrapropilamônio, geralmente na forma de brometo ou hidróxido, eventualmente na forma cloreto ou iodeto (ARAÚJO et al., 1996). A temperatura de síntese pode variar entre 120 a 160°C por um período de 45-300 horas (DEROUANE et al., 1981). A zeólita ZSM-5 pode ser cristalizada com razões Si/Al de 1 a infinito.

Fernandez et al. (1986) patenteou uma rota de síntese para a ZSM-5 onde a preparação do gel inicial se deu a partir dos materiais precursores, óxidos de silício e de alumínio, sendo adicionados a esses reagentes uma base orgânica, como agente direcionador, e um álcool de baixo peso molecular tal como o álcool etílico, como um co-direcionador estrutural. As zeólitas do tipo ZSM-5, em geral, também podem ser modificadas segundo diversas estratégias, de forma a melhorar substancialmente sua atividade catalítica e seletividade. São relatadas pela literatura, por exemplo, as sínteses de catalisadores de Ferro e Cobalto suportados pela ZSM-5, gerando estruturas mono- e/ou bimetálicas, para o uso em processos de conversão de gás de síntese em hidrocarbonetos (SILVA, 2004), e para reações de decomposição de compostos a base de óxido nitroso (HEYDEN et al, 2005).

Também são encontrados na literatura relatos sobre a síntese da ZSM-5, sob condições hidrotérmicas, a partir de moldes variados, como n-butilamina (BTA), etilamina (ETA), isopropilamina (IPA), etilenodiamina (EDA), etanol (ETL), etanol-amônio (ETL-AM), etc. (SANG, 2004). Segundo Guisnet e Ribeiro (2004), foi a utilização dos estruturantes ou

direcionadores (moldes) orgânicos que permitiu sintetizar numerosas zeólitas de razão Si/Al elevada, notadamente a zeólita ZSM-5, o que estimulou variadíssimas investigações e conduziu à descoberta de reações bastante seletivas. Foi esta descoberta, mas também a síntese de novas zeólitas e o desenvolvimento de tratamentos pós-síntese que, ao tornarem possível ajustar as características físico-químicas das zeólitas (porosidade e centros ativos), fizeram destes sólidos uma das famílias de catalisadores industriais mais importantes.

Apesar do efeito excepcional proporcionado pelo uso dos direcionadores, como por exemplo, os cátions de TPA^+ no direcionamento da estrutura ZSM-5, muitos outros problemas adversos são gerados pelo uso demasiado dos moldes. Alguns desses problemas são os altos custos para a fabricação dos materiais zeolíticos, já que os direcionadores orgânicos são reagentes químicos de valor elevado, e a contaminação dos recursos hídricos e da atmosfera por subprodutos oriundos das sínteses e da decomposição térmica do material orgânico, respectivamente, provocando impactos na qualidade da água e na atmosfera.

Com o objetivo de superar esses problemas e buscando seguir uma tendência atual baseada na filosofia da “Química Verde”, onde os princípios da prática química são guiados pela preocupação com a qualidade de vida e com o meio ambiente (PRADO, 2003), algumas pesquisas foram iniciadas no intuito de sintetizar as zeólitas do tipo MFI ou ZSM-5 na ausência de direcionador orgânico. Além disso, o interesse significativo na síntese da ZSM-5 sem o uso de direcionador também está relacionada com o controle do tamanho dos seus cristais, conseqüentemente o controle da sua morfologia. Na prática, um catalisador que possui cristais pequenos, logo maior área superficial, apresenta maior atividade, estabilidade e seletividade (KIM et al., 2006).

Grose e Flanigen (1981) propuseram, pela primeira vez, a síntese da ZSM-5 sem molde por 68-72 horas a 200°C , com/sem o uso de sementes de cristalização. Recentemente, Cheng (2008) e Kalipçiliar (2007) aprimoraram esse conceito, e sintetizaram estruturas de ZSM-5 na ausência de molde orgânico.

A abordagem proposta por Cheng et al. (2008) envolve a síntese de nanoestruturas de ZSM-5 sob condições múltiplas de preparação, variando parâmetros como tempo e temperatura de síntese, concentração de H_2O , efeito $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ e efeito $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. O trabalho também discute a possibilidade de síntese de zeólitas do tipo mordenita com razões $\text{Si}/\text{Al} < 30$, também sem o uso de molde orgânico. Kalipçiliar et al. (2007) por sua vez descreve a formação de cristais de ZSM-5, na ausência de molde orgânico, a partir de lamelas macroporosas de α -alumina. A relação $\text{Si}/\text{Al} = 80$ foi estabilizada por impregnação de metanol na sílica precursora. A morfologia, a superfície e a estrutura dos grãos foram

caracterizadas principalmente por microscopia eletrônica de varredura. O uso de sementes de cristalização também foi testado, tendo a síntese sem o uso de sementes ocorrido a 200°C por 24-172 horas, e com sementes, onde o processo de cristalização do material foi realizado em duas etapas, a 100°C por 72 horas e 200°C por 24 horas.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Esse capítulo descreve detalhadamente as metodologias experimentais utilizadas para sintetizar, calcinar, caracterizar e testar os catalisadores estudados neste trabalho, bem como as condições empregadas nesses processos.

4.1 SÍNTESE DO Al-MCM-41 COM VARIAÇÃO DO MÉTODO DE INCORPORAÇÃO DO ALUMÍNIO NA ESTRUTURA MESOPOROSA

A variação do método de incorporação do Alumínio na estrutura do Si-MCM-41 se deu através do procedimento convencional (método convencional), onde a fonte de Alumínio (Pseudoboemita) foi incorporada ao gel de síntese e do procedimento pós-síntese (método pós-síntese), onde a fonte de Alumínio (Nitrato de Alumínio) foi incorporada ao catalisador após a síntese hidrotérmica do Si-MCM-41. Todas as sínteses hidrotérmicas realizadas neste trabalho foram obtidas em autoclaves de teflon prensado revestidas por aço inoxidável da marca INTI Equipamentos Termoelétricos Ltda., com capacidade para 70 mL de gel de síntese. A Figura 4.1 mostra a fotografia da peça, seguido de um esquema detalhado das partes que constituem as autoclaves.

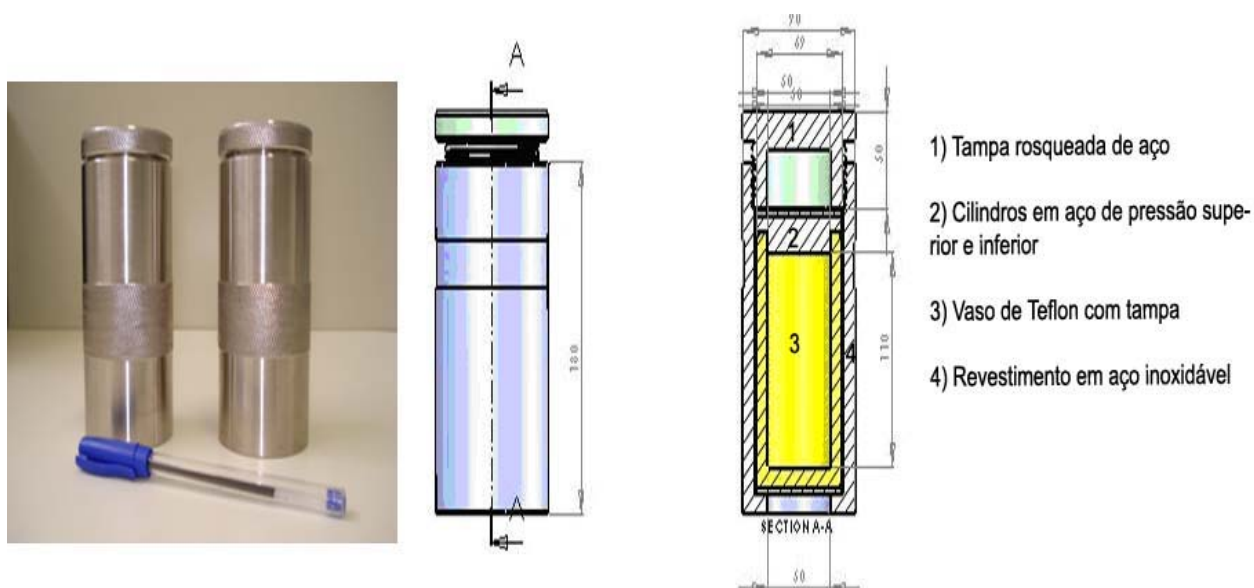


Figura 4.1 Detalhamento das peças que constituem as autoclaves utilizadas nas sínteses hidrotérmicas.

4.1.1 Síntese do Al-MCM-41 – Método Convencional

A síntese do Al-MCM-41, com incorporação do Alumínio através do método convencional, foi realizada hidrotermicamente, sendo inicialmente preparada uma solução aquosa contendo Sílica gel (Merck, 95% SiO₂), Silicato de Sódio (Riedel-de Haën, 60% SiO₂ e 18% Na₂O) e Oxihidróxido de Alumínio (Pseudoboemita) (Vista, 70% Al₂O₃). A primeira mistura reacional foi agitada por duas horas a 60°C até a obtenção de uma suspensão branca gelatinosa. Em seguida, foi adicionada solução aquosa de Brometo de Cetiltrimetilamônia - CTMABr (Vetec, 98% C₁₉H₄₂BrN), previamente agitada por 30 minutos à temperatura ambiente. A mistura final foi agitada por mais uma hora a temperatura ambiente, tendo as composições químicas molares dos géis de síntese obtidas com base na seguinte fórmula geral:

$4,58SiO_2 : (0,437 + X)Na_2O : XAl_2O_3 : 1,00CTMABr : 200,00H_2O$, sendo $X =$ coeficiente estequiométrico da fonte de Alumínio.

O hidrogel obtido apresenta a seguinte composição molar teórica:

$$4,58SiO_2 : 0,494Na_2O : 0,057Al_2O_3 : 1,00CTMABr : 200,00H_2O, \left(\frac{Si}{Al} \right) = 40$$

A síntese do Al-MCM-41 (método convencional) foi conduzida a 100°C em uma autoclave por um período de quatro dias (96 horas) com correções a cada 24 horas de pH na faixa de 9-10 mediante a adição de solução 50% de Ácido Acético P.A. (Vetec, C₂H₄O₂ Glacial) e adição de Acetato de Sódio (F. MAIA, 99% CH₃COONa) na proporção molar de 0,333AcNa : 1CTMABr (agente estabilizante) no penúltimo dia de síntese (72 horas).

Após a cristalização, o material sólido obtido em suspensão foi transferido para um becker contendo 100 mL de água destilada, e em seguida submetido a um banho de ultra-som por 30 min para dispersão das partículas formadas, sendo então filtrado à vácuo, lavado diversas vezes com água destilada para remoção de possíveis íons de bromo e sódio residuais e seco em uma estufa à 100°C durante 3 horas.

Para a remoção do CTMA⁺ dos poros da peneira molecular mesoporosa foi utilizada a técnica de calcinação. Neste procedimento, a 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, o 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, como mostra a Figura 4.2, obtendo-se assim o Al-MCM-41 livre de direcionador orgânico (ARAUJO et al., 2004).

É válido ressaltar que esse e os demais procedimentos de calcinação visam à remoção dos direcionadores estruturais orgânico de maneira branda, evitando que estes sejam queimados de maneira rápida pelo oxigênio, o que acarretaria na liberação de grandes quantidades de calor dentro dos poros dos materiais, causando danos às estruturas catalíticas (SILVA, 2004).

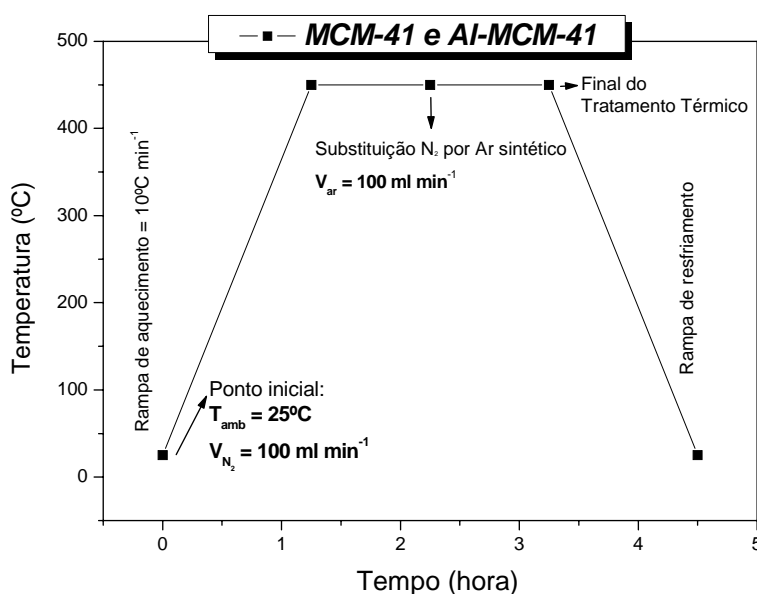


Figura 4.2 Procedimento de calcinação utilizado para remoção do direcionador orgânico CTMA⁺ nas amostras de MCM-41 e Al-MCM-41.

Na Figura 4.3 pode-se visualizar, através de mudança de coloração, a eliminação das misturas tensoativas (CTMABr) dos poros dos materiais MCM-41 e Al-MCM-41 na medida em que os mesmos entram em contato com O₂ (ar sintético) à 450°C, sofrendo oxidação da fase orgânica.

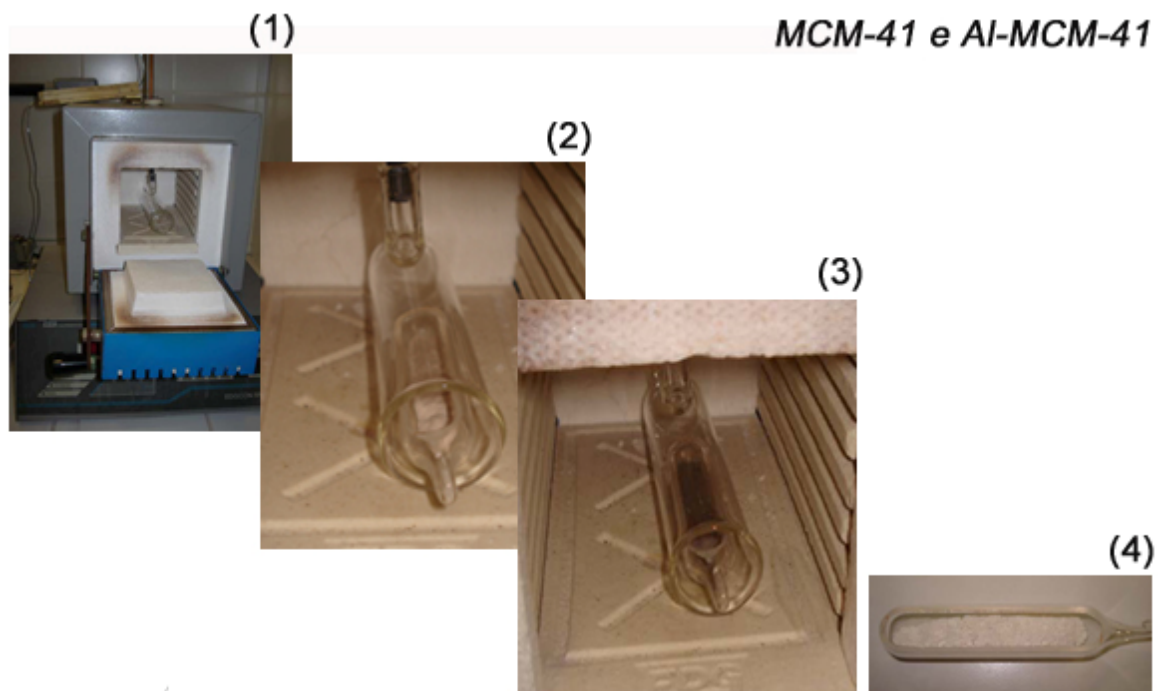


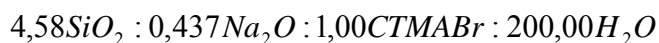
Figura 4.3 Esquema mostrando evolução no processo de remoção do direcionador CTMA⁺ nas amostras de MCM-41 e Al-MCM-41: **(1)** Início da calcinação do MCM-41 e Al-MCM-41; **(2)** Após rampa de aquecimento + 1 h à 450°C (atmosfera de N₂); **(3)** Troca de gás (atmosfera de ar sintético); **(4)** Final da calcinação (após 1 h à 450°C sob atmosfera de ar sintético).

A forma ácida do Al-MCM-41 convencional foi obtida através de dois processos de refluxo contendo 0,5 gramas do material com 250 mL de solução 0,6 M de Cloreto de Amônio (Vetec, NH₄Cl) por duas horas a 60°C com posterior re-calcinação a 450°C em atmosfera de N₂ por 1 hora (SOUZA, 2005(a)), obtendo-se assim o H-Al-MCM-41 (Fluxograma em ANEXO A.1).

4.1.2 Síntese do Al-MCM-41 – Método Pós-Síntese

A síntese do Al-MCM-41, com incorporação do Alumínio através do método pós-síntese, ou seja, tendo a fonte de Alumínio incorporada ao catalisador após a síntese do MCM-41, também foi realizada por método hidrotérmico. Foram combinadas soluções aquosas de Sílica gel (Merck, 95% SiO₂) e Silicato de Sódio (Riedel-de Haën, 60% SiO₂ e 18% Na₂O), agitada por duas horas a 60°C até a obtenção de uma suspensão branca gelatinosa.

Em seguida, foi adicionada solução aquosa de Brometo de Cetiltrimetilamônia - CTMABr (Vetec, 98% $C_{19}H_{42}BrN$), previamente agitada por 30 minutos a temperatura ambiente. A mistura final foi agitada por mais uma hora a temperatura ambiente, tendo a composição química molar do gel de síntese obtida com base na seguinte fórmula geral:



A síntese do MCM-41 foi conduzida à 100°C em uma autoclave por um período de quatro dias (96 horas) com correções a cada 24 horas de pH na faixa de 9-10 mediante a adição de solução 50% de Ácido Acético P.A. (Vetec, $C_2H_4O_2$ Glacial) e adição de Acetato de Sódio (F. MAIA, 99% CH_3COONa) na proporção molar de 0,333AcNa:1CTMABr (agente estabilizante) no penúltimo dia de síntese (72 horas).

Após a cristalização, o material sólido obtido em suspensão foi transferido para um becker contendo 100 mL de água destilada, e em seguida submetido a um banho de ultra-som por 30 min para dispersão das partículas formadas, sendo então filtrado a vácuo, lavado diversas vezes com água destilada e seco em estufa à 100°C durante 3 horas. A remoção do CTMA⁺ dos poros da peneira molecular mesoporosa MCM-41 se deu de maneira análoga ao procedimento detalhado para o Al-MCM-41 (método convencional), como mostra a Figura 4.2, obtendo-se assim o MCM-41 livre de direcionador orgânico.

A impregnação do Alumínio sobre a peneira molecular mesoporosa, gerando o Al-MCM-41 pós-síntese, se deu a partir de contato de 1 grama de MCM-41, sintetizado e calcinado, com 1 mL de solução de Hidróxido de Amônia (Vetec, NH_4OH , 28 - 30%) e 5 mL de solução de Nitrato de Alumínio Nonahidratado (Vetec, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$). A quantidade de massa corrigida do MCM-41 e a concentração relativa para a solução da fonte de Alumínio foram calculadas com base na razão Si/Al desejada, de acordo com os cálculos abaixo:

No caso da impregnação para 1 g de massa do catalisador MCM-41 (massa de Si), se torna necessário calcular as porcentagens de SiO_2 e Al_2O_3 , a partir da razão molar

$$\left(\frac{SiO_2}{Al_2O_3} \right) \text{desejada:}$$

sendo a razão,

$$\left(\frac{SiO_2}{Al_2O_3} \right) = x \tag{4.1}$$

onde em meio aquoso obtemos,



logo,

$$\left(\frac{Si}{Al} \right) = \frac{x}{2} \quad (4.3)$$

Para calcularmos as porcentagens em peso de SiO_2 e Al_2O_3 , onde o $PM_{SiO_2} = 60,08g/mol$ e $PM_{Al_2O_3} = 102g/mol$, temos:

$$\%SiO_2 = \frac{x \cdot PM_{SiO_2}}{x \cdot PM_{SiO_2} + PM_{Al_2O_3}} \cdot 100 \quad (4.4)$$

$$\%Al_2O_3 = \frac{PM_{Al_2O_3}}{PM_{Al_2O_3} + x \cdot PM_{SiO_2}} \cdot 100 \quad (4.5)$$

A partir desses resultados, podemos calcular as massas de Silício (MCM-41) e Alumínio (Al_2O_3) através das equações a seguir:

$$m_{MCM-41} = m_{amostra} \cdot \left(\frac{\%SiO_2}{100} \right) \quad (4.6)$$

$$m_{Al_2O_3} = m_{amostra} \cdot \left(\frac{\%Al_2O_3}{100} \right) \quad (4.7)$$

A correção da massa de MCM-41 é feita de acordo com a pureza do material:

$$m_{MCM-41real} = m_{MCM-41medida} \cdot Pureza \quad (4.8)$$

Portanto, para se obter uma massa corrigida, deve-se pesar:

$$m_{MCM-41medida} = \frac{m_{MCM-41real}}{Pureza} \quad (4.9)$$

Para um volume fixo de 5 mL de solução aquosa de Nitrato de Alumínio Nonahidratado ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), temos o seguinte cálculo de concentração:

$$n_{\text{Al}} = \frac{2 \cdot m_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{PM_{\text{Al}_2\text{O}_3}} \quad (4.10)$$

onde a molaridade da solução ($Molaridade_{\text{solução}}$) é calculada,

$$Molaridade_{\text{solução}} = \frac{n_{\text{Al}}}{V_{\text{solução}} (\text{L})} \quad (4.11)$$

e também a massa final do precursor de Al

$$m_{\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}} = Molaridade_{\text{solução}} \cdot V_{\text{solução}} (\text{L}) \cdot PM_{\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}} \quad (4.12)$$

A Tabela 4.1 apresenta a massa do sal precursor de Alumínio, bem como do suporte utilizado na preparação do catalisador metálico, em excesso de solvente, de acordo com a razão Si/Al = 40.

Tabela 4.1 Valores para os materiais precursores na impregnação do Al sobre MCM-41 para razão Si/Al = 40, no processo pós-síntese

$\left(\frac{\text{Si}}{\text{Al}}\right) = 40, \left(\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}\right) = 80$	
$m_{\text{MCM-41}/\text{corrigida}}$	1,03
$Molaridade_{\text{solução}} (\text{Al}_2\text{O}_3)$	0,0815
$m_{\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}} / V_{\text{solução}} = 5\text{ml}$	0,1529

A mistura final foi agitada por uma hora a 60°C, utilizando processo de refluxo a fim de minimizar a perda dos vapores, como mostra a Figura 4.4.

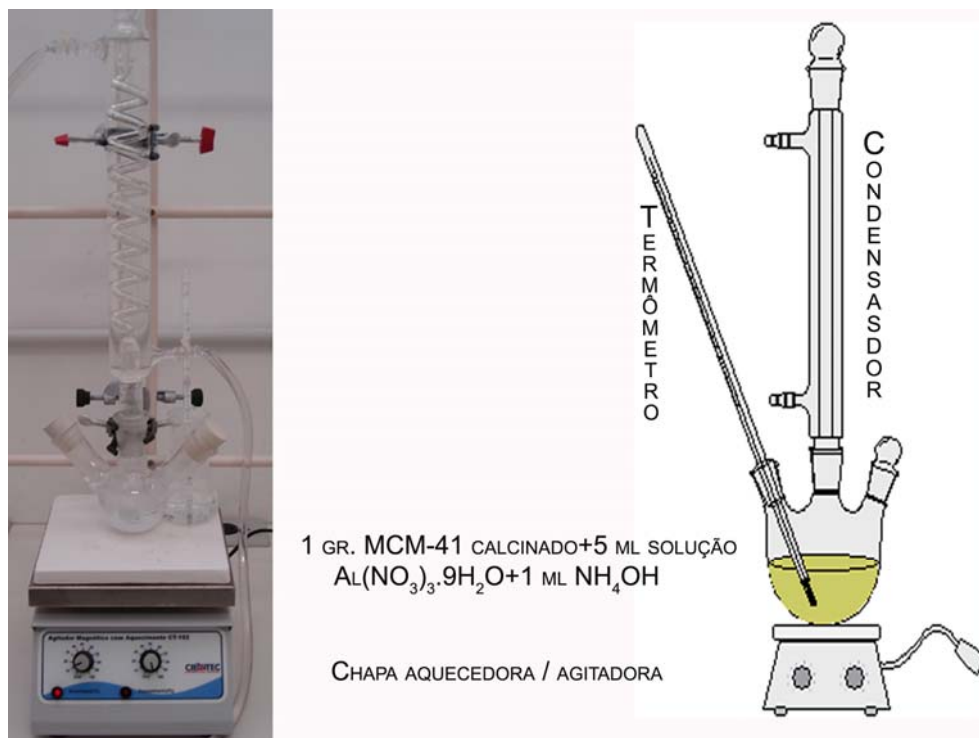


Figura 4.4 Esquema utilizado no processo de impregnação do metal Alumínio sobre a peneira molecular MCM-41 pelo método pós-síntese.

O gel formado foi filtrado a vácuo, lavado com água destilada e seco em estufa à 100°C durante 3 horas para, em seguida, ser submetido a um processo térmico, cujo objetivo foi decompor o sal precursor de Alumínio para o seu respectivo óxido sobre a superfície do suporte. O processo térmico consistiu no aquecimento da amostra saindo da temperatura ambiente até 450°C sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 100 mL min⁻¹ com uma taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹. Ao chegar a 450°C, o material permaneceu por uma hora sob nitrogênio no mesmo fluxo, e 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 metodologia utilizada para impregnar Al sobre MCM-41, com o objetivo de proporcionar uma maior acidez superficial ao catalisador, baseou-se em análises termogravimétricas, cujo resultado revelou que a decomposição do Nitrato de Alumínio sobre a peneira molecular em atmosfera de ar ocorre em temperaturas abaixo de 450°C (Gráfico em ANEXO B.1).

Por fim, a forma ácida do Al-MCM-41 pós-síntese foi obtida através de dois processos de refluxo contendo 0,5 gramas do material com 250 mL de solução 0,6 M de cloreto de amônio (NH₄Cl – VETEC) por duas horas a 60°C com posterior re-calcinação a 450°C em atmosfera de nitrogênio por 1 hora, obtendo-se assim o H-Al-MCM-41 (método pós-síntese) (Fluxograma em ANEXO A.2).

4.2 SÍNTESE DO HÍBRIDO MCM-41/ZSM-5

A obtenção de zeólitas contendo mesoporos foi estudada no presente trabalho através de síntese “one-pot” do híbrido MCM-41/ZSM-5, com base no procedimento experimental adaptado das sínteses de Huang et al. (2000).

Inicialmente, soluções aquosas de Brometo de Tetrapropilamônio - TPABr (Sigma-Aldrich, 99%), como direcionador estrutural da zeólita e Aluminato de Sódio NaAlO_2 (Riedel-de Hãen, 53% Al_2O_3 45% Na_2O), foram combinadas com solução de silicato de sódio (7,4 % Na_2O (Vetec, 97% NaOH), 25,4 % SiO_2 (Merck, 95% SiO_2) e 67,2 % H_2O deionizada). As misturas reacionais foram agitadas por quatro horas em temperatura ambiente, até a obtenção de uma suspensão branca gelatinosa. Em seguida, foi adicionada solução aquosa de Brometo de Cetiltrimetilamonia – CTMABr (Vetec, 98% $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$), como direcionador estrutural da peneira mesoporosa, solução previamente agitada por 30 minutos, e as misturas foram agitadas por mais uma hora. O hidrogel obtido apresenta a seguinte composição molar teórica:

$$1,00\text{SiO}_2 : 0,32\text{Na}_2\text{O} : 0,0333\text{Al}_2\text{O}_3 : 0,20\text{TPABr} : 0,16\text{CTMABr} : 55,00\text{H}_2\text{O}, \left(\frac{\text{Si}}{\text{Al}} \right) = 15$$

Após a preparação do hidrogel, este foi transferido para uma autoclave onde o processo de cristalização do material foi realizado em duas etapas. A primeira etapa de cristalização foi realizada a 100°C em pH 11 por dois dias (48 horas). A segunda etapa de cristalização (ou recristalização) foi conduzida a 125°C e pH entre 9-10, por período de sete dias, MCM-41/ZSM-5(7), a doze dias, MCM-41/ZSM-5(12). O pH da solução foi controlado a cada 24 horas mediante a adição de solução 50% de Ácido Acético P.A. (Vetec, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ Glacial).

Após a cristalização, a autoclave foi retirada da estufa e resfriada até temperatura ambiente. O material sólido obtido em suspensão foi transferido para um becker contendo 100 mL de água deionizada, sendo em seguida submetido a um banho de ultra-som por 30 minutos para dispersão das partículas formadas. Finalmente, o sólido resultante do processo de cristalização foi separado do líquido sobrenadante por filtração a vácuo, lavado diversas vezes com água deionizada (até o pH do filtrado atingir aproximadamente o valor 7) e seco à temperatura ambiente.

A calcinação do híbrido, que teve como objetivo remover o material orgânico utilizado no direcionamento estrutural da ZSM-5 e do MCM-41, foi realizada em duas etapas, conforme mostrado na Figura 4.5.

Na primeira etapa, a amostra saiu da temperatura ambiente e foi aquecida até 540°C numa rampa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, sob atmosfera de N_2 e vazão de 100 mL min^{-1} . Após a temperatura atingir 540°C, manteve-se o sistema nestas condições por uma hora. Na etapa posterior, a atmosfera de nitrogênio foi substituída pela de ar sintético sobre a mesma vazão, e o sistema foi mantido nesta condição de temperatura por mais cinco horas.

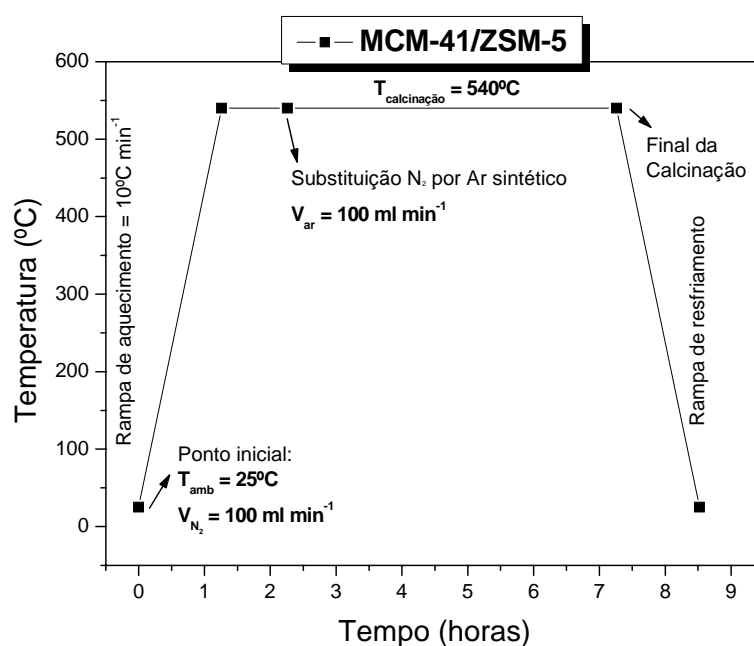


Figura 4.5 Procedimento de calcinação utilizado para remoção dos direcionadores orgânicos CTMA^+ e TPA^+ na amostra do material híbrido MCM-41/ZSM-5.

A Figura 4.6 mostra a evolução no processo de eliminação dos direcionadores, CTMA^+ e TPA^+ , no híbrido MCM-41/ZSM-5, gerando a estrutura calcinada.

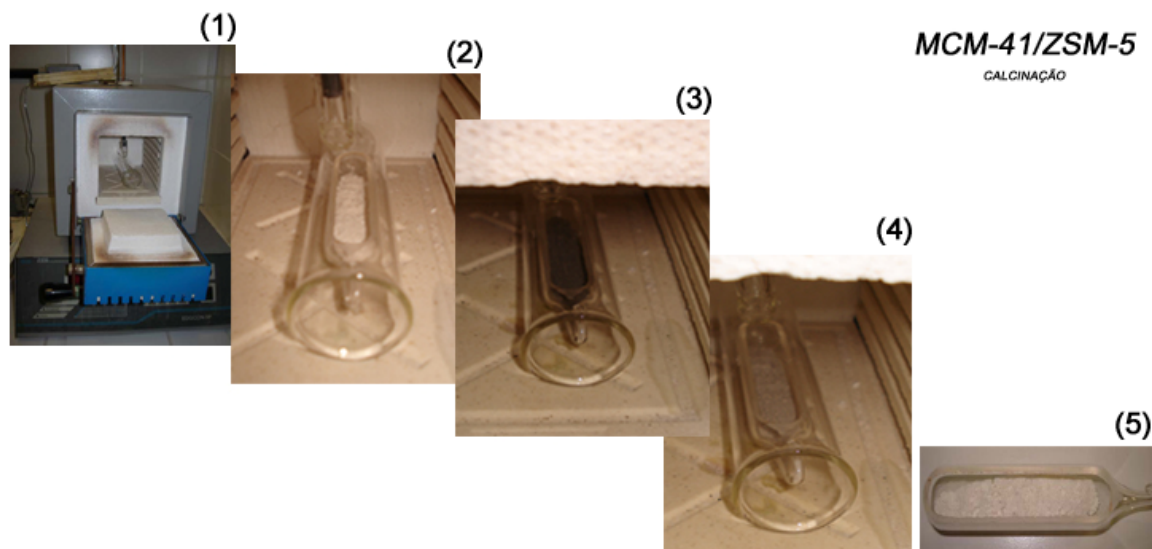


Figura 4.6 Esquema mostrando evolução no processo de remoção dos direcionadores CTMA⁺ e TPA⁺ na amostra do material híbrido MCM-41/ZSM-5: (1) Início da calcinação do híbrido (atmosfera de N₂); (2) Após a rampa de aquecimento (atmosfera de N₂); (3) Troca de gás (atmosfera de ar sintético); (4) Aquecimento por 3 h à 540°C; (5) Final da calcinação (após 5 h à 540°C sob atmosfera de ar sintético).

O composto híbrido MCM-41/ZSM-5, depois de calcinado, foi submetido a uma troca iônica, dando origem ao catalisador na sua forma ácida. Esse procedimento se deu a partir de dois processos de refluxo contendo 0,5 gramas do material com 250 mL de solução 0,6 M de Cloreto de Amônio (Vetec, NH₄Cl) por duas horas a 60°C, sob agitação, onde os cátions sódio, compensando as cargas da estrutura da ZSM-5 e MCM-41, são substituídos pelos íons amônio provenientes de uma solução de cloreto de amônio.

As amostras trocadas com o íon amônio foram filtradas a vácuo, lavadas e secas a temperatura ambiente, e posteriormente calcinadas por uma hora, com temperatura de 450°C numa rampa de aquecimento de 10°C min⁻¹ e fluxo de N₂ com vazão de 100 mL min⁻¹, obtendo-se assim o H-MCM-41/ZSM-5 (Fluxograma em ANEXO A.3).

4.3 ZSM-5 PADRÃO COMERCIAL

As zeólitas ZSM-5 foram obtidas comercialmente, na sua forma amoniacal, através da Sentex Industrial Ltda. A Tabela 4.2 mostra as especificações das zeólitas com diferentes razões de Si/Al.

Tabela 4.2 Especificações das zeólitas comerciais ZSM-5 (24) e ZSM-5 (27)

H-ZSM-5 (24)	H-ZSM-5 (27)
SAR = 23,81	SAR = 26,86
NAR = 0,01	NAR = 0,49
LOI = 40,8	LOI = 38,2
Al ₂ O ₃ = 6,6	Al ₂ O ₃ = 5,8
SiO ₂ = 92,6	SiO ₂ = 91,8
Na ₂ O = 0,05	Na ₂ O = 0,01
Cristalinidade = 100%	Cristalinidade = 100%

SAR – Relação Sílica/Alumina (SiO₂/Al₂O₃)

NAR – Rowing the Zeolitic Channel (Enfileirando dos canais zeolíticos)

LOI – Losses on Ignition (Perdas na Ignição)

As amostras de ZSM-5 de SAR 24 e 27 foram secas em estufa a 100°C por 12 horas, e em seguida submetidas a um tratamento térmico onde a amostra saiu da temperatura ambiente e foi aquecida até 450°C numa rampa de aquecimento de 10°C min⁻¹, sob atmosfera inerte de N₂ com vazão de 100 mL min⁻¹ por três horas, como mostrado na Figura 4.7.

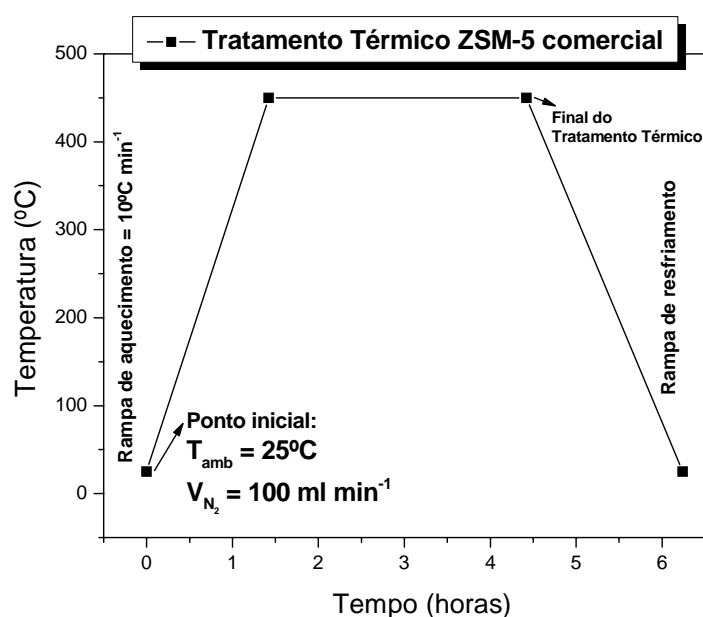


Figura 4.7 Tratamento térmico realizado para a amostra comercial de ZSM-5 no intuito de tornar a estrutura ácida.

O objetivo desse tratamento térmico é a decomposição dos íons NH₄⁺, que estavam compensando cargas dentro da estrutura da zeólita, liberando NH₃ e um H⁺, conforme esquema indicado na Figura 4.8. Este próton originado da decomposição do íon amônio se liga ao oxigênio próximo ao Alumínio estrutural, gerando um sítio ácido de Brønsted e

tornando a superfície da zeólita ácida (Silva, 2004). As amostras das zeólitas na forma ácida serão representadas por H-ZSM-5(24) e H-ZSM-5(27).

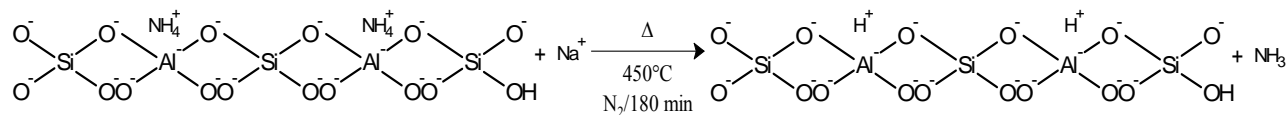
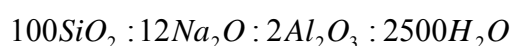


Figura 4.8 Esquema da decomposição térmica dos íons NH₄⁺, gerando estrutura ácida H-ZSM-5.

O fenômeno detalhado acima também ocorre em todas as outras trocas iônicas realizadas no presente trabalho, gerando estruturas catalíticas acidificadas. O processo consiste na transição do catalisador da sua forma sódica (após ter sido sintetizado e calcinado) para a sua forma amoniacal, através do contato de cerca de 0,5 grama do material catalítico, com solução de Cloreto de Amônio (NH₄Cl) por duas horas a 60°C. Após esse processo, o catalisador na sua forma amoniacal torna-se ácido através de posterior re-calcinação para decomposição dos íons NH₄⁺, liberando amônia e deixando o próton H⁺ “preso” na estrutura catalítica.

4.4 ZSM-5 SINTETIZADO NA AUSÊNCIA DE DIRECIONADOR ORGÂNICO

As zeólitas do tipo ZSM-5 foram sintetizadas, com razão SiO₂/Al₂O₃ = 50, por método hidrotérmico na ausência total de direcionador orgânico. Inicialmente, foram combinadas soluções aquosas de Hidróxido de Sódio, NaOH (Vetec, 97%) e Aluminato de Sódio, NaAlO₂ (Riedel-de Häen, 53% Al₂O₃ 45% Na₂O), agitadas por 30 minutos a 70°C até a obtenção de uma suspensão límpida e totalmente homogênea. Em seguida, solução aquosa de sílica, previamente homogeneizada à temperatura ambiente por 30 minutos, foi adicionada vagarosamente à mistura inicial. A solução final foi homogeneizada vigorosamente a 400 rpm, por 5 horas a 70°C, utilizando processo de refluxo a fim de minimizar a perda dos vapores. A composição química molar do gel de síntese foi obtida com base na seguinte fórmula geral:



O processo descrito para a preparação do gel de síntese, utilizando agitação vigorosa e tratamento térmico, desempenha um papel importante no produto final obtido. Essa agitação, responsável pela homogeneização da mistura reacional, age inicializando o processo de cristalização da ZSM-5 sem molde orgânico, na medida em que proporciona o aumento da nucleação (colisão produtiva) do produto desejável.

Após a preparação do hidrogel, este foi transferido para uma autoclave, onde a cristalização do material foi realizada a 180°C, variando o tempo de síntese entre 24 e 36 horas. Após o processo de cristalização, a autoclave foi retirada da estufa e resfriada até a temperatura ambiente. O material sólido obtido em suspensão foi transferido para um becker contendo 100 mL de água deionizada, sendo em seguida submetido a um banho de ultra-som por 40 minutos para dispersão das partículas formadas.

Finalmente, o sólido resultante do processo de cristalização foi separado do líquido sobrenadante por filtração a vácuo, lavado diversas vezes com água deionizada e seco em estufa a 100°C (Fluxograma em ANEXO A.4).

As variações realizadas em relação às condições de preparação da ZSM-5 sintetizada na ausência de molde tiveram o intuito de otimizar o produto final obtido, e se deram em relação ao tratamento térmico realizado para o gel de síntese antes da cristalização, tempo de síntese na autoclave e variação da fonte de Sílica, onde foram testadas a Aerosil 380 Degussa (área superficial = 380 m²/g) e a Sílica gel Merck, 95% SiO₂.

A calcinação da ZSM-5 sintetizada sem molde orgânico, que tem como objetivo remover a água e os cátions inorgânicos utilizados no processo de direcionamento estrutural, foi realizada em uma mufla com controle de atmosfera de maneira branda. Na primeira etapa, a amostra foi aquecida da temperatura ambiente até 500°C numa taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹, sob atmosfera de N₂ com vazão de 100 mL min⁻¹. Após a temperatura atingir 500°C, a atmosfera de nitrogênio foi substituída pela de ar sintético com a mesma vazão, e o sistema foi mantido nesta temperatura por mais duas horas.

As amostras finais obtidas serão representadas pela sigla ZSM-5-AD, onde AD = ausência de direcionador. Amostras comerciais de ZSM-5, na sua forma amoniacal, foram utilizadas como padrão e cedidas pela Sentex Industrial Ltda.

4.5 REMOÇÃO DE DIRECIONADORES (CALCINAÇÃO) E TRATAMENTOS TÉRMICOS

O sistema utilizado para as calcinações e tratamentos térmicos realizados durante este trabalho consiste de forno com controle de temperatura, onde é possível também controlar a admissão de gases sobre as amostras a serem tratadas. O diagrama abaixo esquematiza esse sistema, no qual 1 e 2 - são os cilindros de ar sintético e N_2 , 3 - são válvulas de seleção de gases e ajustes de vazões, 4 - é o forno controlado por sistema PID (Proporcional Integral Diferencial) e 5 - a amostra que será calcinada e/ou tratada termicamente (Figura 4.9).

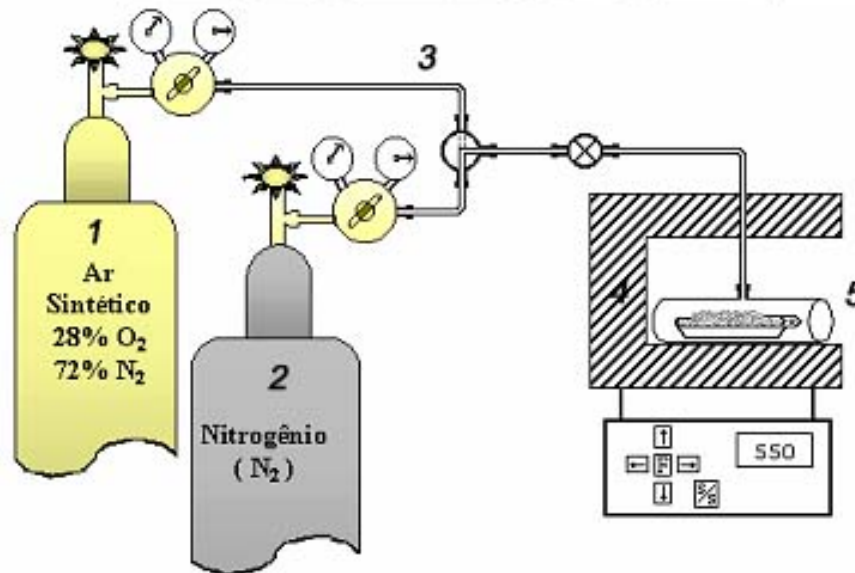


Figura 4.9 Esquema utilizado nos processos de calcinação e tratamento térmico.

4.6 GASÓLEO DE VÁCUO

Neste trabalho foram utilizadas frações de gasóleo de vácuo (VGO) como carga para o estudo de pirólise catalítica, no intuito de testar e comparar os produtos finais obtidos em relação aos materiais porosos utilizados.

4.7 CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS

São várias as características que determinam as propriedades catalíticas dos materiais, como:

- Estrutura das zeólitas e peneiras moleculares e o grau de perfeição da própria estrutura;
- A composição química global e, sobretudo, a composição da malha elementar;
- O tamanho e a forma dos cristalitos;
- As propriedades de adsorção;
- A natureza, localização, concentração e força dos centros ativos.

Determinar todos esses elementos requer um grande número de técnicas, como mostra a Tabela 4.3.

Tabela 4.3 Caracterização de catalisadores: técnica e informação obtida (GUISNET e RIBEIRO, 2004)

Informação	Técnica
Estrutura-Cristalinidade	XRD
Composição Química	AAS, XRF, ICP, PIXE
Composição Superficial	XPS, SIMS
Composição da Rede	²⁹ Si e ²⁷ Al MAS-NMR, XRD, FTIR
Morfologia	SEM
Porosidade	Adsorção Física (N ₂ , alcanos...)
Acidez	FTIR (OH)
	Adsorção química: TPD, calorimetria, FTIR
Dispersão metálica	TEM, XRD, adsorção química, titulação H ₂ -O ₂

No presente trabalho, limitamo-nos a determinar as caracterizações mais relevantes dos catalisadores sintetizados, como: XRD, FTIR, SEM, XRF, Adsorção de N₂ e estudo cinético baseado em medidas de acidez obtidas por dessorção de n-butilamina via Análise Termogravimétrica (TGA), tentando obter o máximo de informações e correlações possíveis.

4.7.1 Difração de Raios-X pelo Método do Pó

Em 1914, Laue montou um experimento em que um feixe de raios-X incidia em um cristal e por trás do cristal havia uma chapa fotográfica. Verificando a chapa fotográfica, Laue observou que se formava um padrão de difração. Havendo difração, estava provada a natureza ondulatória dos raios-X.

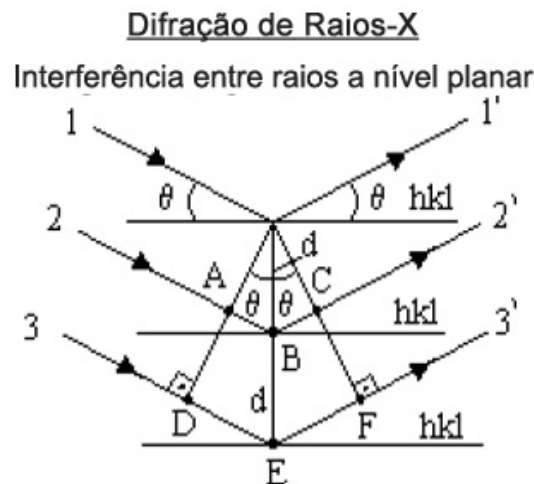


Figura 4.10 Difração de Raios-X em um cristal; Interferência entre raios em nível planar, no qual d é a distância interplanar e θ é o ângulo de incidência entre os planos reticulados.

Na Figura 4.10, as linhas horizontais representam os planos cristalinos, e as setas representam os raios-X incidentes no cristal. Quando a condição $\lambda = 2d \cdot \sin\theta$ é obedecida, há um pico de intensidade, responsável pelos pontos mais claros no padrão de Laue (BLEICHER, 2000).

Atualmente, a técnica de difração de raios-X é freqüentemente utilizada na determinação de estruturas cristalinas, ou seja, a maneira segundo a qual os átomos, íons ou moléculas estão arrançados espacialmente, bem como para determinação dos parâmetros da rede cristalográfica e avaliação da fração cristalina de uma amostra parcialmente cristalizada. No método de difração de raios-X de pó, um feixe monocromático atinge uma amostra finamente pulverizada, que deve ter cristais arrançados aleatoriamente em todas as orientações possíveis, constituindo o verdadeiro pó e evitando o favorecimento de planos específicos na medida. Em tal amostra na forma de pó, os vários planos cristalográficos estarão presentes em todas as possíveis orientações. Portanto, para cada conjunto de planos, pelo menos alguns cristais devem estar orientados no ângulo de Bragg (θ) para o feixe incidente, e assim ocorrer a difração associada a este plano no cristal, de acordo com a Equação 4.13.

$$\lambda = 2d \cdot \text{sen}\theta \quad (4.13)$$

onde, θ é o ângulo de incidência, λ é o comprimento de onda e d é a distância entre os planos cristalinos. Essa equação é conhecida como a Lei de Bragg.

As principais informações que se pode obter de um difratograma são as seguintes:

- Determinação dos arranjos atômicos;
- Identificação das fases presentes na amostra;
- Análise quantitativa de fases;
- Determinação do tamanho dos grãos dos cristalitos;
- Orientação cristalina;
- Identificação de distorção na rede cristalina.

No presente trabalho, os catalisadores em estudo foram caracterizados por difração de raios-X empregando-se o método de pó, em equipamento da marca Rigaku, modelo D/MAX-2200. Utilizou-se um feixe monocromático (0,6 mm), com fonte contínua de radiação da linha $K\alpha$ do Cobre, tensão de 40 kV e corrente de 20 mA. As análises foram realizadas na faixa de 2θ entre 7 a 50°, com passos de 0,02°.

As análises em baixo ângulo, com varredura angular entre 1 e 10°, foram realizadas nas mesmas condições descritas acima, em um equipamento da Shimadzu modelo XRD 6000. As medidas foram realizadas com fenda apresentando uma abertura de 0,15°, para as amostras de Al-MCM-41 métodos convencional e pós-síntese e para o híbrido MCM-41/ZSM-5.

Com base nos resultados obtidos por difração de raios-X em baixo ângulo, tornou-se possível calcular o grau de organização ($G_{oc}(\%)$) e os parâmetros de rede do arranjo hexagonal (a_0) das amostras Al-MCM-41 e compósito híbrido MCM-41/ZSM-5, tomando como padrão o difratograma da amostra Al-MCM-41(40) método convencional.

O grau de organização relativo às amostras calcinadas, parâmetro obtido para as amostras mesoporosas e compósitos, foi determinado como a relação entre a intensidade da

reflexão do plano (100) da amostra em análise e a intensidade dessa reflexão da amostra considerada padrão, representada pela Equação 4.14.

$$Goc(\%) = \frac{I_{100,amostra}}{I_{100,padrão}} \cdot 100 \quad (4.14)$$

sendo $I_{100,amostra}$ = intensidade obtida para a amostra em análise e $I_{100,padrão}$ = intensidade obtida para a amostra padrão, sendo a amostra definida como padrão aquela que possuía maior valor de intensidade.

Também através dos resultados obtidos por XRD no baixo ângulo, foi possível calcular os parâmetros da cela unitária. A avaliação dos parâmetros da cela unitária nos fornece informações quando um dado elemento é incorporado na rede cristalina de uma peneira molecular. O parâmetro do arranjo hexagonal mesoporoso a_0 (parâmetro de rede) da estrutura MCM-41 é obtido através do pico de reflexão para o plano (100), o qual é o mais característico no difratograma de raios-X, sendo calculado pela Equação 4.17 (BECK et al. 1992),

$$\frac{1}{d_{(hkl)}^2} = \frac{4(h^2 + hk + k^2)}{3a_0^2} + \frac{1}{c^2} \quad (4.15)$$

Para o plano (100) teremos:

$$\frac{1}{d_{(100)}^2} = \frac{4}{3a_0^2} \quad (4.16)$$

$$a_0 = \frac{2d_{(100)}}{\sqrt{3}} \quad (4.17)$$

na qual $d_{(hkl)}$ = distância interplanar relativa ao plano (100) e a_0 = parâmetro do arranjo hexagonal da estrutura mesoporosa MCM-41.

A distância interplanar para o plano (100) pode ser obtida pela equação abaixo,

$$\lambda_{CuK\alpha} = 2d_{(100)} \cdot \sin\theta \quad (4.18)$$

onde $\lambda_{\text{CuK}\alpha}$ = comprimento de onda para o $\text{CuK}\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$

A partir dos resultados obtidos de XRD em alto ângulo, foi possível calcular a cristalinidade ($C(\%)$) da estrutura MFI das zeólitas ZSM-5-AD, sintetizada na ausência de direcionador orgânico, e do compósito híbrido MCM-41/ZSM-5, tomando como padrão a amostra de ZSM-5 comercial (sintetizada com a utilização de direcionador orgânico). Esse valor foi obtido a partir das intensidades dos picos de Bragg dos difratogramas, entre 22 e 25° (2θ), e foi definido a partir da Equação 4.19.

$$C(\%) = \frac{I_{\text{amostra}}}{I_{\text{padrão}}} \cdot 100 \quad (4.19)$$

sendo I_{amostra} = intensidade obtida para a amostra em análise e $I_{\text{padrão}}$ = intensidade obtida para a amostra padrão, sendo a amostra definida como padrão aquela que possuía maior valor de intensidade do pico de difração (maior cristalinidade).

4.7.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier

A técnica de espectroscopia no infravermelho permite estudo de superfície, na qual uma radiação percorre a faixa entre 4000 e 400 cm^{-1} proporcionando a determinação de grupos funcionais contidos em um determinado material. Cada grupo funcional absorve em uma frequência característica no infravermelho, portanto, um gráfico de intensidade da radiação versus frequência constitui a impressão digital dos grupos identificados na amostra.

Essa técnica é bastante usada para o estudo de catalisadores, em especial as zeólitas, uma vez que na região mediana do infravermelho (faixa entre 1200 e 300 cm^{-1}) ocorrem vibrações fundamentais dos tetraedros TO_4 , descrevendo a estrutura do retículo cristalino. As análises de FTIR realizadas neste trabalho foram obtidas em um espectrômetro da marca ABB-Bomem/MB séries, modelo MB100. Foram preparadas previamente pastilhas contendo 50 mg de KBr e 3 mg de amostra, sendo prensadas por aproximadamente 3 minutos sob $4,5$ toneladas. Os resultados obtidos foram tratados através do software Win-Bomem Easy - Versão 3.04.

4.7.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias realizadas neste trabalho foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura de marca JEOL, modelo JSM-6360, com a finalidade de observar a morfologia, tamanho das partículas e homogeneidade das amostras.

O procedimento de análise consistiu na preparação de aproximadamente 5 mg de amostra dispersa em 5 ml de acetona. Essa solução foi submetida a um tratamento por ultrassom, no intuito de proporcionar a desaglomeração das partículas. Com o auxílio de um contagotas, a amostra foi depositada em uma superfície limpa para a evaporação da acetona. Após, um “*stub*” (porta-amostra para o SEM) recoberto por uma fita de carbono, foi levemente prensado sobre a amostra seca e dispersa, para que a mesma aderisse a fita sem danificá-la.

Em seguida, o porta-amostra foi submetido a uma vaporização de argônio para remoção de possíveis impurezas, e logo depois, submetido a uma metalização, em uma metalizadora de marca BAL-TEC – SCD 050 – Sputter Coater, para ser recoberto por uma camada fina de ouro no intuito de proporcionar a condutividade elétrica necessária para a análise. As micrografias foram obtidas com ampliações variando entre 500 e 25000 vezes, em baixo vácuo.

4.7.4 Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva

Acoplado ao SEM, um XRF de marca QUEST - THERMO NORAN realizou análises complementares no intuito de analisar os catalisadores e mapear seus principais elementos químicos quantitativamente. Os espectros de XRF mostram picos referentes aos elementos químicos de interesse, com intensidades proporcionais às quantidades presentes na área analisada.

Através dos espectros de XRF foi possível mapear a distribuição de Alumínio nas amostras de Al-MCM-41, através da intensidade da banda $K\alpha$ (1,5 keV) de luminescência deste metal, comparando-se assim as duas técnicas de impregnação (método convencional e método pós-síntese). A técnica de fluorescência de raios-X por energia dispersiva (XRF) também foi empregada na determinação da composição química pontual das fases nos materiais formados.

4.7.5 Determinação da Área Superficial

A quantidade de gás adsorvido por um sólido é proporcional à massa da amostra e depende, também, da temperatura, da pressão, dos tipos de sólidos e gás. Assim, a quantidade de gás adsorvido em um sólido é dada pela Equação 4.20.

$$n = f(P, T, \text{gás}, \text{sólido}) \quad (4.20)$$

Para um certo gás adsorvido em um determinado sólido mantido a temperatura constante, a Equação 4.20 passa a ser escrita conforme a Equação 4.21, a qual é chamada de isoterma de adsorção e é uma relação entre a quantidade de gás adsorvido e a pressão de equilíbrio à temperatura constante.

$$n = f(P)_{T, \text{gás}, \text{sólido}} \quad (4.21)$$

No presente trabalho, o fenômeno da adsorção é à base da medição das propriedades superficiais dos materiais em estudo, como área superficial, volume e distribuição de poros. As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio foram obtidas em equipamento Quantachrome modelo NOVA-2000 a 77 K (-196°C). Todas as isotermas foram obtidas na faixa de P/P_0 variando de 0,02 a 0,95, sendo, todas as amostras previamente degaseificadas em 200°C por 3 horas.

Segundo a IUPAC, que teve como base o exame de numerosos resultados experimentais, 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 (SOUZA, 2005), e mais especificamente neste trabalho as isotermas do Tipo I, típica dos materiais microporosos, e a Tipo IV, dos materiais mesoporosos (Figura 4.11(A)).

Também segundo a IUPAC as histereses, fenômeno em que a evaporação do gás condensado em poros mais finos não ocorre tão facilmente como a sua condensação, observadas em isotermas do tipo IV por adsorção de nitrogênio com P/P_0 de 0 a 1 se dividem em quatro tipos (Figura 4.11(B)). 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).

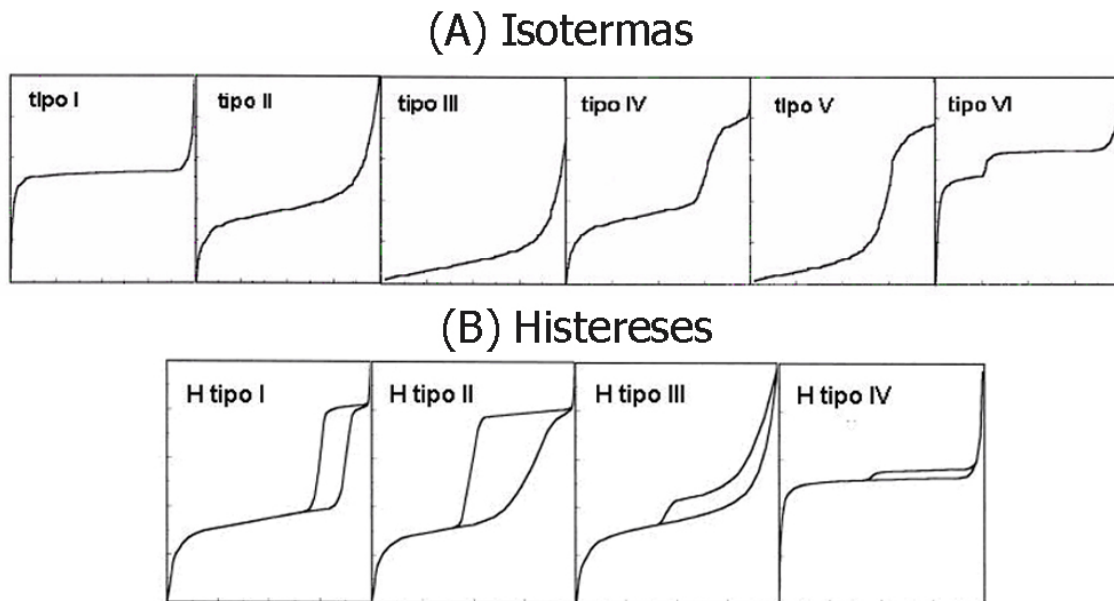


Figura 4.11 (A) Classificação das isotermas de adsorção segundo a IUPAC e (B) Perfil das histereses de adsorção de nitrogênio.

4.7.6 Granulometria (Distribuição de Diâmetro de Partículas)

As curvas de distribuição de diâmetro das partículas dos materiais mesoporosos Al-MCM-41, métodos convencional e pós-síntese, do material híbrido MCM-41/ZSM-5 e da zeólita ZSM-5 sintetizada na ausência de direcionador orgânico foram determinadas em um analisador de diâmetro de partículas a laser da Malvern Instruments, modelo Mastersizer 2000. Em uma análise típica cerca de 50 mg de amostra foi dispersa em água deionizada 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 dos cristalitos.

4.7.7 Termogravimetria/Termogravimetria Derivada

Uma análise termogravimétrica (TGA) fornece informações quantitativas referentes a qualquer variação de massa associada a uma alteração no sistema como função do tempo ou da temperatura. A DTG é representada pela curva derivativa da TG, verificando a possibilidade de desvios ocorridos na curva TG devido às reações de desidratação ou decomposição.

Neste trabalho, as análises termogravimétricas foram realizadas num equipamento modelo Mettler Toledo TGA/SDTA 851^e, utilizando aproximadamente 10 mg de material, com uma taxa de aquecimento de 5, 10 e 20°C min⁻¹, da temperatura ambiente até 900°C, em atmosfera inerte dinâmica (N₂ ou He), com fluxo de 25 mL min⁻¹.

4.7.8 Estudo da Acidez dos Catalisadores

A acidez total dos materiais obtidos foi determinada pelo método de adsorção de uma base seguido de dessorção por aumento de temperatura, realizado em analisador termogravimétrico. A base utilizada como material de sonda foi a n-butilamina.

O procedimento para a saturação dos centros ácidos dos catalisadores consistiu em inicialmente aquecer as amostras já nas suas respectivas formas ácidas, da temperatura ambiente até 400°C, mantendo-se nessa temperatura por duas horas para a ativação da amostra, sob fluxo de N₂. Após este período a temperatura foi reduzida para 95°C e os vapores de n-butilamina foram continuamente direcionados para a amostra pelo fluxo de N₂ por 1 h, para uma completa saturação dos sítios ácidos presentes no material. Em seguida, as amostras saturadas foram purgadas com N₂ puro na mesma temperatura de saturação, por 40 minutos, para remoção da base fisicamente adsorvida.

Após esse tratamento foi iniciada a termodessorção da n-butilamina. A quantidade de sítios ácidos foi proporcionalmente determinada em relação à quantidade de n-butilamina termodessorvida. Este procedimento tem sido muito utilizado para determinar a acidez de materiais zeolíticos.

A Figura 4.12 mostra o sistema utilizado para a saturação de n-butilamina sobre os catalisadores sintetizados. Em seguida, análise termogravimétrica foi realizada de acordo com parâmetros descritos acima (subseção 4.7.7).

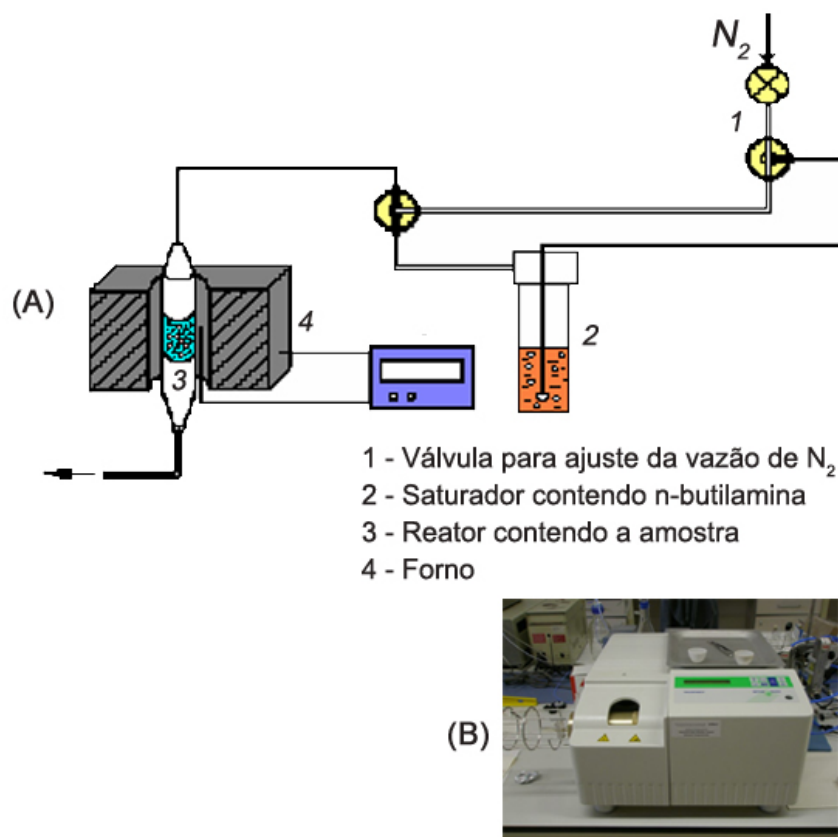


Figura 4.12 (A) Sistema utilizado para saturação de bases orgânicas sobre os catalisadores em estudo para medidas de acidez, seguida por (B) análise termogravimétrica.

4.7.8.1 Cinética Termogravimétrica

A velocidade de reação de um processo catalítico depende da conversão (α), temperatura (T) e tempo (t). Para cada processo, a velocidade de reação dada como função da conversão $f(\alpha)$ é diferente e pode ser determinada a partir de dados experimentais. Para reações complexas, a função $f(\alpha)$ é complicada e em geral desconhecida. Aplicando o método “*model-free kinetics*” proposto por Vyazovkin et al. (1988 e 1992), podem ser obtidos dados confiáveis e informações cinéticas consistentes sobre o processo como um todo.

Vyazovkin desenvolveu um método integral onde qualquer modelo pode ser selecionado (*model-free kinetics*) e permite avaliar tanto reações simples quanto complexas, usando múltiplas razões de aquecimento.

Para o estudo cinético, o *model-free* proposto por Vyazovkin tem como base 2 suposições: a energia de ativação só é constante para uma certa conversão α e a validade da expressão de Arrhenius para a dependência da temperatura das permanências da taxa de coeficiente.

A teoria é baseada na equação $\frac{\partial \alpha}{\partial t} = k e^{\frac{-E}{RT}} f(\alpha)$ e na energia de ativação $E(\alpha)$, que é considerada uma conversão constante (método de iso-conversão).

A decomposição do material usou como determinante as três diferentes taxas de aquecimento ($\beta = 5, 10$ e $20^\circ\text{C min}^{-1}$) e as respectivas curvas de conversão foram calculadas a partir das curvas medidas em TGA. Para cada conversão α , foi plotado um gráfico $\ln \frac{\beta}{T_\alpha^2}$ versus $\frac{1}{T_\alpha}$, dando uma linha reta com a inclinação $-\frac{E_\alpha}{R}$, onde a energia de ativação é obtida como uma função de conversão.

Utilizando a equação das taxas de reações (velocidade) apresentada como $f(\alpha)$ e dividindo-se pela razão de aquecimento $\beta = dT/dt$, tem-se a Equação 4.22.

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = k f(\alpha) \Rightarrow \frac{\partial \alpha}{\partial T} = \frac{k}{\beta} f(\alpha) \quad (4.22)$$

sendo $\frac{\partial \alpha}{\partial t}$ é a velocidade de reação (s^{-1}); k a constante de velocidade (s^{-1}); α é a conversão e β é a razão de aquecimento (K.s^{-1}).

Substituindo k pela expressão de Arrhenius, $k = k_0 \cdot e^{-E/RT}$ e rearranjando, obtém-se a Equação 4.23.

$$\frac{1}{f(\alpha)} \partial \alpha = \frac{k_0}{\beta} e^{-E/RT} \partial T \quad (4.23)$$

Integrando até um grau de conversão α (a uma temperatura T):

$$\int_0^\alpha \frac{1}{f(\alpha)} d\alpha = g(\alpha) = \frac{k_0}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-\frac{E}{RT}} dT \quad (4.24)$$

Considerando $\frac{E}{RT} \gg 1$, a integral de temperatura total pode ser estimada por:

$$\int_{T_0}^T e^{-\frac{E}{RT}} dT \approx \frac{R}{E} T^2 e^{-\frac{E}{RT}} \quad (4.25)$$

Substituindo o integral de temperatura total, rearranjando e logaritmizando, teremos:

$$\ln \frac{\beta}{T_\alpha^2} = \ln \left[\frac{R k_0}{E_\alpha g(\alpha)} \right] - \frac{E_\alpha}{R} \frac{1}{T_\alpha} \quad (4.26)$$

A Equação 4.26 está definida como equação dinâmica, a qual pode ser usada para a determinação da energia de ativação para todos os valores de conversão.

O *model-free* foi aplicado, no presente trabalho, para determinação de energia de ativação da dessorção da n-butilamina sobre a peneira molecular Al-MCM-41 sintetizada pelos métodos convencional e pós-síntese, no intuito de avaliar os métodos de impregnação do metal, e no sistema híbrido MCM-41/ZSM-5, como forma de avaliar a densidade dos sítios ácidos. Também no híbrido, o *model-free* foi aplicado no estudo da remoção dos direcionadores estruturais.

4.7.8.2 Cálculo de Acidez

Sítios são centros ativos de uma superfície sólida heterogênea, devido às suas diferentes propriedades físicas e químicas, que são causados por defeitos de estrutura, por propriedades ácido-base ou por adição de elementos metálicos ativos (SCHMAL, 1989).

Os sítios ácidos também se caracterizam por serem capazes de transferir um próton para uma molécula adsorvida (sítios ácidos de Brønsted) ou transferir um par de elétrons da superfície de um sólido para a molécula adsorvida (sítios ácidos de Lewis). As zeólitas podem

exibir sítios ácidos de Brønsted e de Lewis, dependendo dos tratamentos realizados de troca iônica e térmicos (ARAÚJO, 1997).

Bases orgânicas são utilizadas para determinação de centros ácidos e a n-butilamina, por ser uma base relativamente forte, é muito usada para determinação de acidez total (sítios muito fracos até muito fortes). A partir das curvas termogravimétricas (TG) é possível calcular o número de sítios ácidos, como seguem as fórmulas abaixo.

Calcula-se o número de moléculas de n-butilamina ($n_{n-butilamina}$) através da massa de n-butilamina (g) termodessorvida em cada evento dividido pela massa molecular da base ($MM_{n-butilamina} = 73,14 \text{ g.mol}^{-1}$), conforme Equação 4.27.

$$n_{n-butilamina} = \frac{m_{n-butilamina}}{MM_{n-butilamina}} \quad (4.27)$$

Em seguida encontra-se o número de sítios ácidos adsorvidos pela base (N , mol.g^{-1}) através do número de moléculas de n-butilamina (mol) dividido pela massa do catalisador livre da base n-butilamina (g) ou massa do sólido em análise (Equação 4.28).

$$N = \frac{n_{n-butilamina}}{m_{catalisador}} \quad (4.28)$$

Por fim, a acidez total ($Acidez_{total}$) é calculada através do somatório dos sítios ácidos quimissorvidos pela n-butilamina em mmol.g^{-1} (Equação 4.29).

$$Acidez_{total} = \sum Sítios_{quimissorvidos} (\text{mmol.g}^{-1}) \quad (4.29)$$

4.7.9 Termogravimetria Acoplada a Espectrometria de Massa (TG-MS)

Espectrometria de massa ou MS, do inglês *Mass Spectrometry*, é uma técnica microanalítica utilizada para obter informação de massa molecular e de características estruturais da amostra, sendo capaz de fornecer informação sobre:

- A composição elementar de amostras;
- A estrutura molecular;
- A composição qualitativa e quantitativa de misturas complexas;
- A estrutura e a composição de superfícies sólidas e as proporções isotópicas de átomos em amostras.

Nesta técnica, alguma forma de energia é transferida à amostra causando sua ionização, formando assim íons livres em fase gasosa.

É detalhado na Figura 4.13, um resumo do processo integral de análise pela espectrometria de massa clássica, culminando num espectro de massa, onde M representa as moléculas de um composto puro na fase gasosa. Após um processo de ionização, M^+ se decompõe, criando íons de massas menores que, detectados, geram o espectro (RODRIGUEZ, 2003).

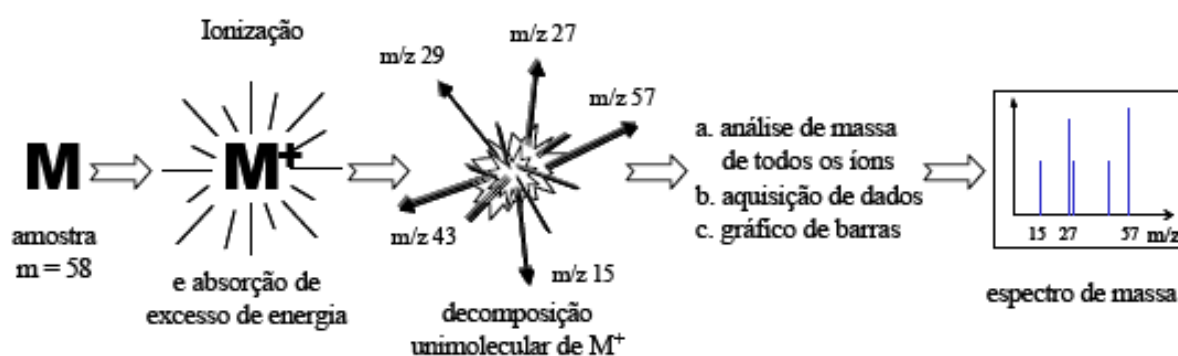


Figura 4.13 Detalhamento do processo de análise por espectrometria de massa (RODRIGUEZ, 2003. p. 5).

Os analisadores dependem em geral da aceleração dos íons, por isso os separam de acordo com o seu carregamento de massa na proporção m/z (massa-carga), e não apenas em função de suas massas.

Em relação ao modo do método, foi utilizado o *Scan Analog*, onde a corrente do íon é medida continuamente em função da proporção do carregamento de massa (isto é, a massa, isoladamente de cada íon carregado). A intensidade e a massa dos íons do fragmento fornecem a informação na natureza do material sob investigação.

Neste trabalho, o gasóleo de vácuo, este posteriormente submetido a um processo de pirólise catalítica no intuito de testar os catalisadores sintetizados, foi avaliado por análise termogravimétrica em equipamento Mettler Toledo TGA/SDTA 851^e, com razão de aquecimento de 10°C min⁻¹, da temperatura ambiente até 900°C, em cadinho de alumina (capacidade para 900 mL) e atmosfera inerte (He) com fluxo de 25 mL min⁻¹.

A caracterização dos produtos oriundos do processo de fragmentação térmica do gasóleo foi realizada via acoplamento da termobalança a um espectrômetro de massa Thermo Star - Pfeiffer Vacuum através de um capilar fundido de sílica incluído em uma linha de transferência aquecida (o capilar de transferência é geralmente mantido a aproximadamente 200°C para impedir a condensação de produtos gasosos).

Como o MS opera no vácuo elevado, somente algo em torno de 1% do gás vindo do TGA é permitido passar ao espectrômetro de massa. Esta quantia pequena é, porém, perfeitamente adequada, pois a sensibilidade do MS é alta. A diferença de pressão entre o TGA (pressão geralmente atmosférica) e o MS (sob o vácuo elevado, $p < 10^{-5}$ mbar) faz com que o efluente do TGA seja sugado no MS.

4.7.10 Avaliação do Catalisador Híbrido na Degradação do VGO

No presente trabalho, foram realizadas avaliações de degradação do gasóleo de vácuo puro e na presença do catalisador híbrido.

O composto VGO + H-MCM-41/ZSM-5 foi preparado por mistura física direta e agitação até a obtenção de uma homogeneização completa, na proporção de catalisador/VGO de 1:8. Em seguida, essa mistura foi submetida a avaliações termogravimétricas, conforme parâmetros especificados no capítulo 4.7.7, onde a cinética de degradação do VGO foi estudada.

O referido monitoramento teve como principal objetivo avaliar o poder de craqueamento do catalisador híbrido em estudo, visando gerar dessa maneira, uma maior proporção de derivados com elevado valor agregado a partir do subproduto pesado (VGO), em comparação à degradação térmica do VGO puro.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados das caracterizações e avaliações dos diferentes materiais preparados, no intuito de avaliar as condições de síntese e propriedades estruturais.

5.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Nas Figuras 5.1 (a) e (b) são apresentados os difratogramas de raios-X na faixa de 2θ entre 1 a 7° e 7 a 50° , baixo ângulo e alto ângulo respectivamente, para as amostras calcinadas.

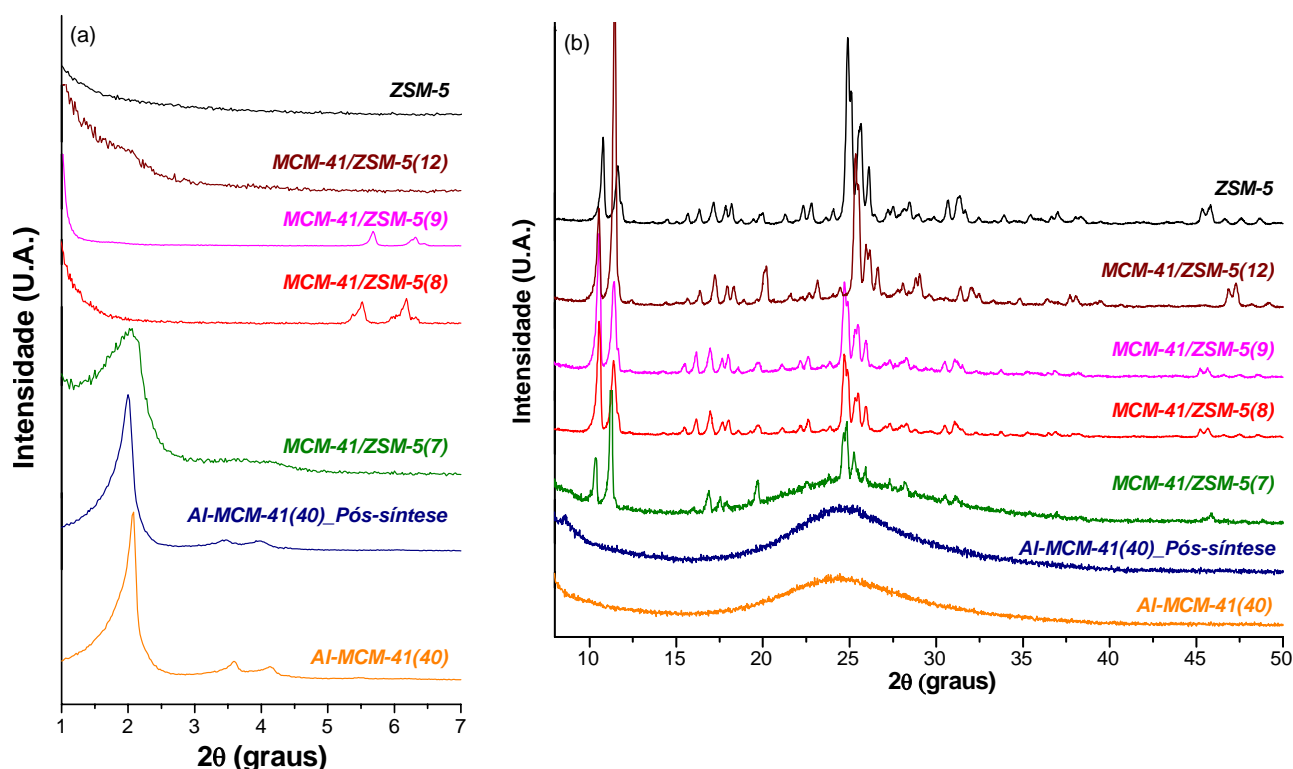


Figura 5.1 Difratogramas de Raios-X das amostras calcinadas em (a) Baixo ângulo e (b) Alto ângulo.

As propriedades estruturais das amostras de MCM-41 pura (Figura 5.2) e impregnada com alumínio pelo método convencional e pós-síntese foram caracterizadas tendo como padrão um difratograma de XRD que apresenta três picos típicos. O primeiro pico apresenta

uma elevada intensidade, atribuída à linha de reflexão do plano (100), e os dois outros, com menores intensidades, que são atribuídos às reflexões dos planos (110) e (200), caracterizando assim a estrutura hexagonal mesoporosa como descrito por Beck et al. (1992). A presença destes picos no difratograma da amostra Al-MCM-41(40) pós-síntese indica que a ordem estrutural foi mantida após a incorporação do alumínio.

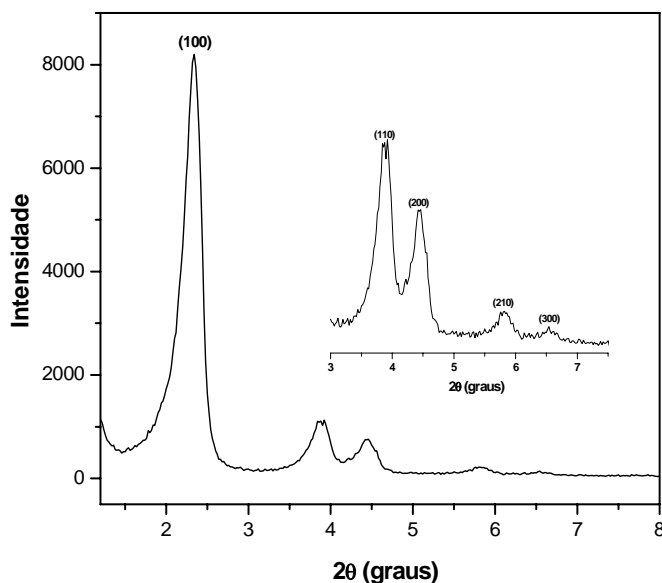


Figura 5.2 Difratograma de Raios-X da amostra de MCM-41 calcinada utilizada como base para o Al-MCM-41(40) pós-síntese.

Estudo comparativo relacionado ao tempo de síntese hidrotérmica do híbrido MCM-41/ZSM-5 também foi realizado no intuito de observar a melhor relação tempo-cristalinidade. A segunda etapa de cristalização (ou recristalização) dos materiais híbridos, que foi conduzida a 125°C e pH entre 9-10, tiveram variações de tempo por períodos de sete, MCM-41/ZSM-5(7), oito, MCM-41/ZSM-5(8), nove, MCM-41/ZSM-5(9) e doze dias, MCM-41/ZSM-5(12).

O material híbrido foi comparado através da XRD, em baixo ângulo (1-7°), com o padrão de MCM-41, e em alto ângulo (7-50°), a cristalinidade do híbrido foi comparada à amostra da zeólita ZSM-5.

As propriedades estruturais, obtidas a partir dos dados de difração de raios-X, estão esquematizadas na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 Propriedades estruturais, baseadas em análises de XRD, dos sólidos: Al-MCM-41, MCM-41/ZSM-5 e ZSM-5(24) comercial padrão

Amostras	Al-MCM-41	Al-MCM-41	MCM-41/ZSM-5(7)	ZSM-5(24)
Parâmetros	(40)_Mét. Convencional	(40)_Pós-síntese		
2θ(graus)/d₍₁₀₀₎	2,08	2,34	2,06	-
d₍₁₀₀₎ (nm)	4,24	3,77	4,28	-
a₀(nm)	4,90	4,35	4,95	-
Goc (%)	100	57,1	13,7	-
C (%)	-	-	38,3	100

a₀= parâmetro de rede do arranjo hexagonal, Goc (%)= grau de organização para amostras calcinadas - plano (100), C (%)= cristalinidade das estruturas MFI da zeólita ZSM-5

De acordo com a literatura, MCM-41 apresenta a₀ = 4,0 nm (BECK et al., 1992); a₀ = 4,5 nm (KRESGE et al., 1992); a₀ = 4,7 nm (HUO et al., 1994). Para o Al-MCM-41: a₀ = 4,5 nm (BECK et al., 1992)

Os resultados de distância interplanar (d₍₁₀₀₎) e raio ao centro do poro (a₀) indicam a formação da fase hexagonal que caracteriza as amostras de Al-MCM-41 para os métodos convencional e pós-síntese. Para o material híbrido, ocorre um deslocamento de tais planos na região de baixo ângulo, devido a uma reorganização da estrutura cristalina inicialmente formada (MCM-41), resultante do crescimento da fase microestruturada.

A Tabela 5.2 avalia as propriedades estruturais dos materiais híbridos sintetizados, sendo a melhor preservação da estrutura mesoporosa, com baixa formação da fase zeolítica MFI do tipo ZSM-5, atribuída ao menor tempo de recristalização (sete dias ou MCM-41/ZSM-5(7)).

Tabela 5.2 Propriedades estruturais dos sólidos MCM-41/ZSM-5 em relação ao tempo de recristalização

Amostra	ZSM-5(24)	MCM-41/ZSM-5(12)	MCM-41/ZSM-5(9)	MCM-41/ZSM-5(8)	MCM-41/ZSM-5(7)
Parâmetros					
d₍₁₀₀₎ (nm)	-	-	-	-	4,28
a₀(nm)	-	-	-	-	4,9
C (%)	100	58,7	55,2	54,6	38,3
Goc (%)	-	-	-	-	13,7

Observa-se uma proporcional elevação na cristalinidade relativa à fase MFI do tipo ZSM-5 e o desarranjo da estrutura mesoporosa em relação ao aumento do tempo de recristalização, logo o aumento da cristalinidade da fase zeolítica distorce a estrutura mesoporosa, ou seja, cristais maiores tornam-se inviáveis para acomodar-se em torno das micelas cilíndricas do direcionador CTMA⁺.

As propriedades estruturais das amostras de ZSM-5-AD sintetizadas também foram caracterizadas por medidas de XRD, como mostra a Figura 5.3. As comparações nos difratogramas foram realizadas em relação à amostra ZSM-5 padrão comercial, ou seja, a amostra sintetizada a partir de molde orgânico com SAR = 24, no qual os picos característicos da fase zeolítica da estrutura do tipo MFI foram confrontados.

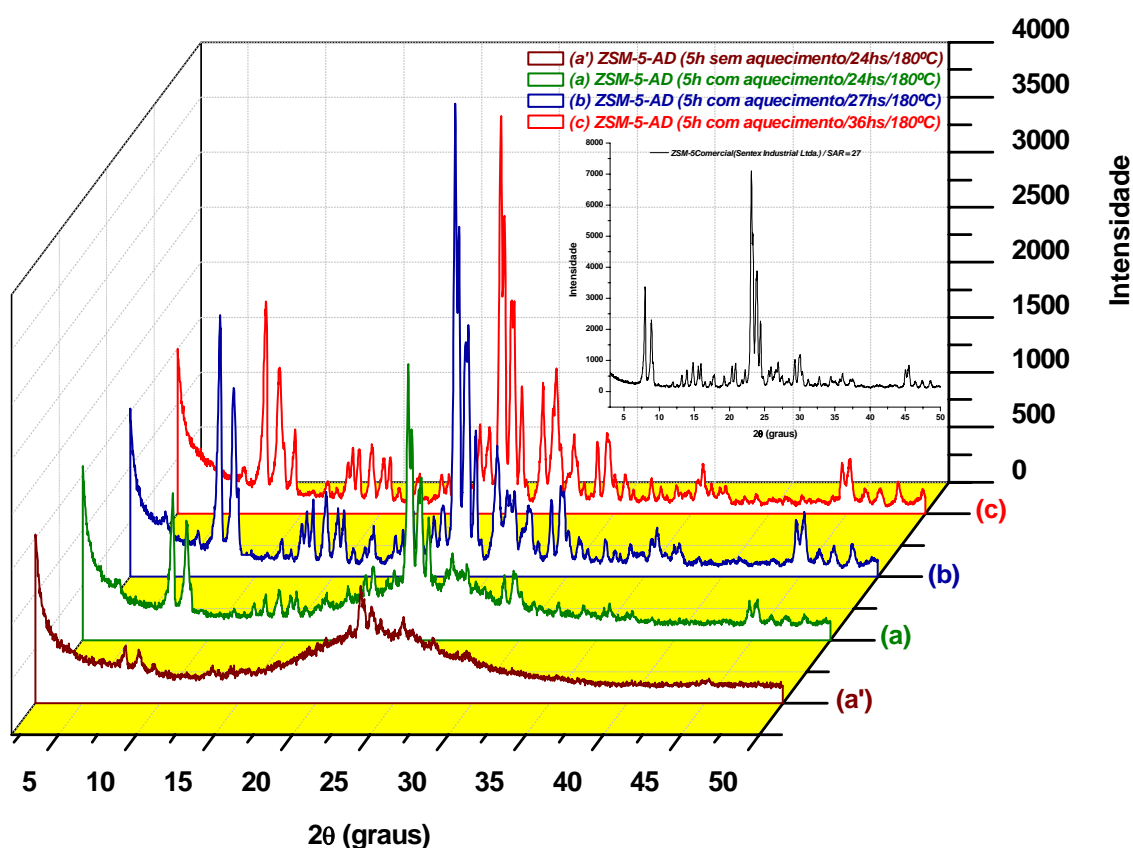


Figura 5.3 XRD das amostras de ZSM-5-AD variando condições de preparo do hidrogel e tempo de cristalização; No detalhe, difratograma da ZSM-5 comercial utilizada como padrão.

A partir da análise dos difratogramas, concluiu-se que na amostra de ZSM-5-AD sintetizada hidrotérmicamente por 24 horas, obteve-se um material cristalino compatível com o padrão comercial, entretanto, apresentando fração cristalina mediana (Figura 5.3(a)). Com 27 horas de síntese hidrotérmica, observou-se um aumento na fração cristalina da amostra sintetizada, aqui denominada de ZSM-5-AD-27 h, para 70% em relação à amostra padrão

comercial (Figura 5.3(b)). Com o aumento do tempo de síntese, passadas 36 horas, apesar do aumento proporcional da cristalinidade, houve aparição de uma segunda fase zeolítica, tipo mordenita (Figura 5.3(c)).

O mecanismo de preparação do gel de síntese também foi avaliado. Soluções precursoras tratadas termicamente a 70°C durante o processo de preparação do gel de síntese (Figura 5.3(a)), sob agitação contínua e vigorosa, se mostraram mais promissoras do que as que não passaram pelo processo de aquecimento (Figura 5.3(a')), resultando numa maior razão cristalina após 24 horas de síntese hidrotérmica.

Foram feitas avaliações relacionadas à variação da fonte de silício para as amostras de ZSM-5-AD sintetizadas hidrotermicamente por 27 horas a partir de um gel de síntese homogeneizado por 5 horas a 70°C, utilizando Sílica gel Merck, 95% SiO₂ (Figura 5.4(a)) ou Aerosil 380 Degussa (Figura 5.4(b)). Foi observada uma maior cristalinidade para a ZSM-5-AD-27 h sintetizada a partir de Sílica gel Merck.

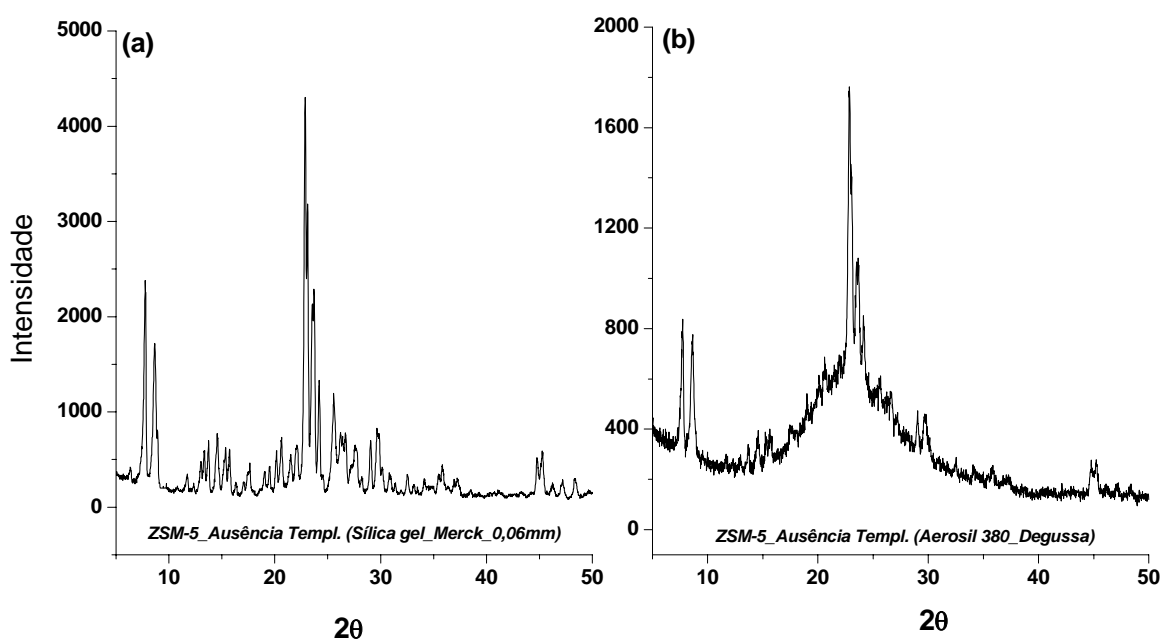


Figura 5.4 XRD das amostras de ZSM-5-AD sintetizadas a partir de (a) Sílica gel Merck, e (b) Aerosil 380 Degussa, como fonte de silício.

A Tabela 5.3 apresenta os resultados obtidos em relação à cristalinidade, em porcentagem, dos sólidos sintetizados. A estrutura MFI da zeólita ZSM-5-AD, sintetizada por 27 horas, a 180°C apresentou cristalinidade em torno de 70% em comparação com a zeólita comercial. Esse resultado corrobora com os difratogramas apresentados.

Tabela 5.3 Comparação entre as cristalinidades obtidas para as amostras de ZSM-5-AD e ZSM-5 padrão comercial (Cálculos com base na Equação 4.19)

Amostras	Cristalinidade (%)
ZSM-5-AD-24 h	58
ZSM-5-AD-27 h	72
ZSM-5 Comercial*	100

*amostra padrão

5.2 ANÁLISE POR INFRAVERMELHO

Os espectros de infravermelho foram obtidos na região de 4000 a 400 cm^{-1} , usando pastilhas de KBr. Na Figura 5.5(a) são mostrados os espectros de absorção na região do infravermelho para as amostras de Al-MCM-41 métodos convencional e pós-síntese e zeólita ZSM-5(24) comercial padrão. Já na Figura 5.5(b), são mostrados os espectros para as amostras do material híbrido MCM-41/ZSM-5(7), e sua respectiva forma precursora não calcinada.

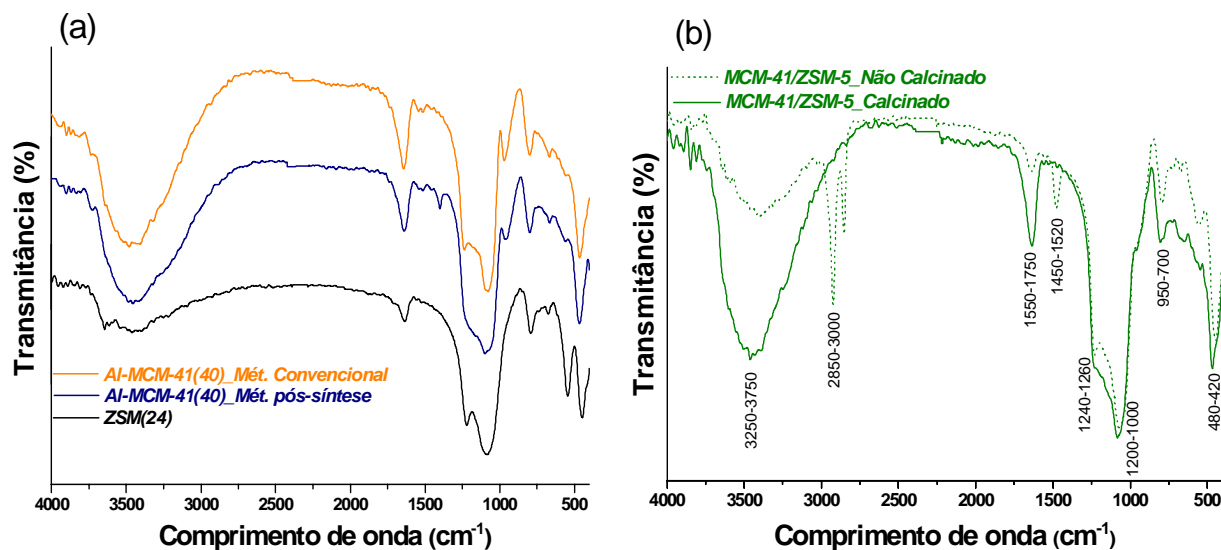


Figura 5.5 Espectros de infravermelho das (a) estruturas mesoporosas Al-MCM-41 com diferentes métodos de incorporação do Al e ZSM-5 padrão, e (b) híbrido MCM-41/ZSM-5.

Destacamos, na Figura 5.5(a), uma absorção entre 1500 e 1250 cm^{-1} na amostra de Al-MCM-41 impregnada com $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ pelo método pós-síntese. Tal banda não aparece no

espectro da amostra impregnada pelo método convencional, caracterizando dessa maneira o método de incorporação do metal na estrutura mesoporosa MCM-41.

Também pode-se destacar os espectros de infravermelho das estruturas híbridas (Figura 5.5(b)), nos quais são observadas uma absorção larga na região entre 3250 e 3750 cm^{-1} , correspondentes aos grupos hidroxilas internos e externos na estrutura mesoporosa. As absorções nas regiões próximas a 2920 cm^{-1} , 2850 cm^{-1} (absorções médias) e 1480 cm^{-1} (absorções fracas), são atribuídas a estiramentos C-H dos grupos metil e metileno dos íons TPA⁺ e CTMA⁺.

A ausência dessas absorções no espectro referente à amostra híbrida calcinada confirma a eficiência do processo de remoção dos direcionadores estruturais. Absorções fracas na região entre 1550 e 1750 cm^{-1} são referentes às vibrações do grupo hidroxila (moléculas de água interagindo com a superfície do suporte).

Os estiramentos assimétricos externos e internos dos grupos siloxanos ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$) são caracterizados pela aparição de bandas em 1230 e 1080 cm^{-1} , respectivamente. Dois estiramentos simétricos são observados próximos a 792 e 540 cm^{-1} , sendo estes também atribuídos a grupos siloxanos. A absorção em 460 cm^{-1} é atribuída aos modos de ligação tetraedrais, ou seja, à presença de anéis de 5 membros referente à estrutura MFI da zeólita ZSM-5.

Na Tabela 5.4 são sumarizadas as atribuições das absorções para os espectros de IV dos catalisadores Al-MCM-41 método convencional e pós-síntese e estrutura híbrida MCM-41/ZSM-5(7) (calcinada e não calcinada).

Tabela 5.4 Comparação entre importantes absorções no IV para Al-MCM-41 (Método convencional e pós-síntese) e híbrido MCM-41/ZSM-5

Amostras	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{C-H})$	$\delta(\text{O-H})$	$\nu(\text{C-H})$ e Nitrato	$\nu_a(\text{Si-O-Si})$	$\nu_s(\text{Si-O})$	$\nu_s(\text{Si-O-Si})$	$\delta(\text{Si-O-Si})$			
Al-MCM-41 Conv.	3483 ^(L)	-	-	1639 ^(F)	-	1234 ^(F)	1089 ^(M)	970 ^(F)	792 ^(F)	669 ^(F)	464 ^(F)
Al-MCM-41 Pós	3458 ^(L)	-	-	1647 ^(F)	1350 ^(M) Nitrato	1091 ^(M)	956 ^(M)	800 ^(F)	667 ^(F)	557 ^(F)	466 ^(F)
Híbrido Cal.	3460 ^(L)	-	-	1641 ^(F)	-	1236 ^(F)	1080 ^(F)	802 ^(F)	652 ^(F)	547 ^(F)	466 ^(F)
Híbrido Ñ Cal	3386 ^(L)	2923 ^(F)	2854 ^(F)	1641 ^(M)	1477 ^(M) C-H	1232 ^(F)	1070 ^(M)	792 ^(F)	673 ^(F)	565 ^(F)	443 ^(F)

L = Banda Larga; M = Média e F = Fina (cm^{-1}).

Abreviações dos modos vibracionais utilizados:

ν = estiramento ou deformação axial (ν_a = assimétrico e ν_s = simétrico); δ = modo de deformação angular no plano.

A Figura 5.6 apresenta os espectros de absorção na região do infravermelho, também na faixa de $4000-400\text{ cm}^{-1}$, para as amostras de zeólitas ZSM-5-AD, nos quais se observam bandas características da estrutura desejada. As amostras de ZSM-5-AD exibiram bandas largas, relativamente intensas, próximas a 3445 cm^{-1} , correspondentes aos grupos siloxanos e/ou hidroxil provenientes de moléculas de água fisissorvidas na superfície da zeólita. Nas regiões próximas a 1635 cm^{-1} , são observadas bandas de vibração deformacionais de moléculas de água. Bandas nas regiões de 1220 e 1098 cm^{-1} são atribuídas aos estiramentos assimétricos externos e internos de grupos siloxanos, respectivamente. Neste trabalho, foi observado um alargamento em tais bandas para os materiais sintetizados na ausência de molde em relação à ZSM-5 padrão comercial.

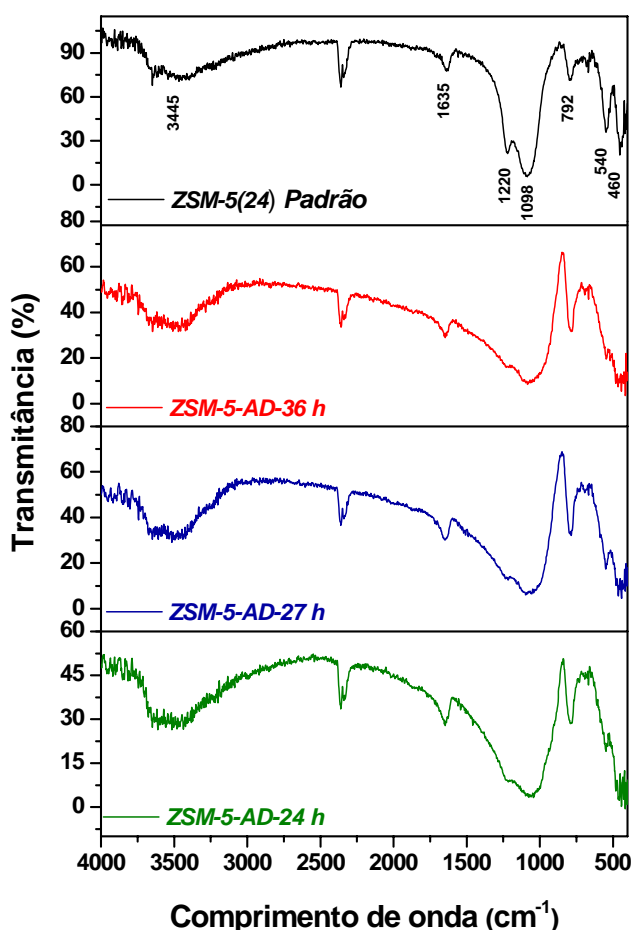


Figura 5.6 Espectros de FTIR para as amostras de ZSM-5-AD e ZSM-5 padrão comercial.

Dois estiramentos simétricos são observados próximos a 792 e 540 cm^{-1} , sendo estes também atribuídos a grupos siloxanos. As bandas em 460 cm^{-1} são atribuídas aos modos de ligação tetraedrais. A presença das absorções em 540 e 450 cm^{-1} indicam a estruturação da ZSM-5 cristalina, logo confirmando um melhor resultado para a síntese na ausência de molde

para a amostra cristalizada por 27 horas (ZSM-5-AD-27 h). Na Tabela 5.5 encontra-se um resumo das bandas mais importantes presentes no espectro IV para a ZSM-5-AD em relação à ZSM-5 padrão. De maneira geral, o tempo de síntese maior parece ser mais favorável, pois gera sinais próximos daqueles observados para a amostra padrão.

Tabela 5.5 Comparação entre as bandas importantes absorvidas no IV para as ZSM-5-AD e ZSM-5 padrão comercial

Amostras	$\nu(\text{O-H})$	$\delta(\text{O-H})$	$\nu_a(\text{Si-O-Si})$	$\nu_s(\text{Si-O-Si})$	$\delta(\text{Si-O-Si})$
ZSM-5-AD-24 h	3568 ^(L)	1647 ^(F)	1217 ^(F)	1066 ^(M)	786 ^(F) 551 ^(F) 457 ^(F)
ZSM-5-AD-27 h	3494 ^(L)	1645 ^(F)	1222 ^(M)	1064 ^(M)	798 ^(F) 549 ^(F) 462 ^(F)
ZSM-5 Comercial*	3485 ^(L)	1645 ^(F)	1218 ^(F)	1087 ^(F)	796 ^(F) 547 ^(F) 453 ^(F)

*amostra padrão; L = Banda Larga; M = Média e F = Fina (cm^{-1})

5.3 ANÁLISE POR SEM/XRF

O estudo morfológico das partículas dos diferentes catalisadores foi realizado pela técnica de SEM, em alto vácuo.

Através da microscopia eletrônica de varredura (Figura 5.7) associada a um XRF, foi possível mapear a distribuição de alumínio nas amostras de Al-MCM-41 em função do método de síntese, destacando uma distribuição homogênea na superfície do catalisador e uma maior concentração obtida pelo método pós-síntese. Os gráficos de Intensidade x Energia (KeV) (Figura 5.8), comparando as duas técnicas de impregnação, apresentaram as intensidades das bandas características do Alumínio (Al), identificando o método pós-síntese, como aquele que mais satisfaz as expectativas.

A Figura 5.9 mostra as micrografias das amostras de Al-MCM-41 métodos convencional (Figura 5.9(a)) e pós-síntese (Figura 5.9(b)), da zeólita ZSM-5, com diferentes razões Si/Al (Figuras 5.9(c) e (d)), e do híbrido MCM-41/ZSM-5. Destaca-se a micrografia do híbrido (Figura 5.9(e)) por não permitir identificar cristais isolados que poderiam ser atribuídos à formação da fase ZSM-5 microporosa independente da fase mesoporosa, comprovando dessa maneira a estrutura híbrida formada.

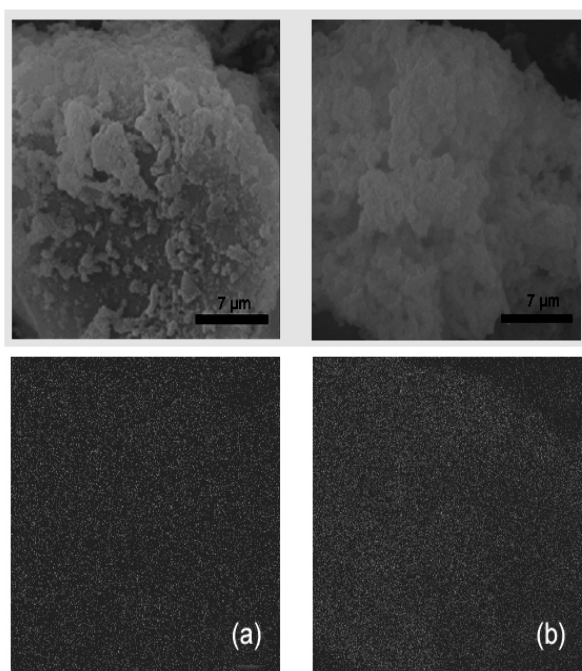


Figura 5.7 SEM (a) método convencional e (b) método pós-síntese; os pontos mais claros no mapeamento indicam a presença de Al.

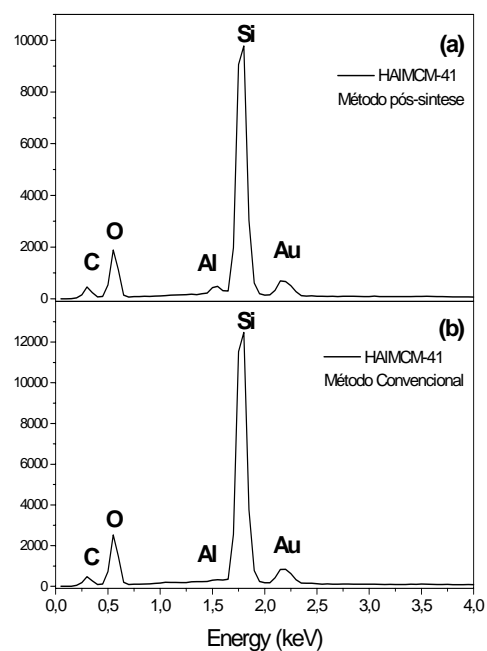


Figura 5.8 Espectro de XRF do Al-MCM-41 sintetizado através do (a) método pós-síntese e (b) do método convencional.

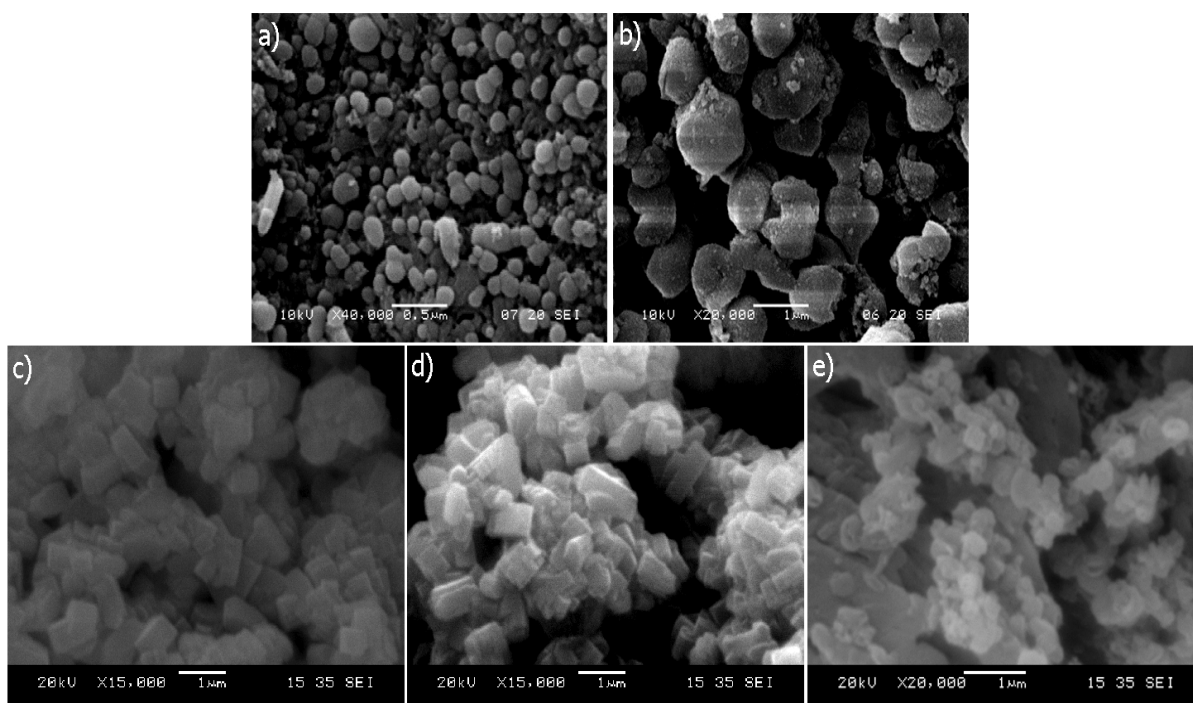


Figura 5.9 SEM do (a) Al-MCM-41 método convencional e (b) pós-síntese, (c) ZSM-5 SAR27, (d) ZSM-5 SAR24 e (e) MCM-41/ZSM-5.

Para as amostras de ZSM-5-AD (sintetizadas na ausência de direcionador), as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura foram ampliadas em 4.000

vezes, como mostra a Figura 5.10 (3.000 vezes para a micrografia ilustrada na Figura 5.10(d)). As imagens (a), (b), (c) são referentes ao material sintetizado por período de 24 horas, e as imagens (d), (e), os sintetizados por 27 horas. Tais imagens indicam que as zeólitas apresentam simetria ortorrômbica e medem aproximadamente 10 μm , sem a presença de aglomerados.

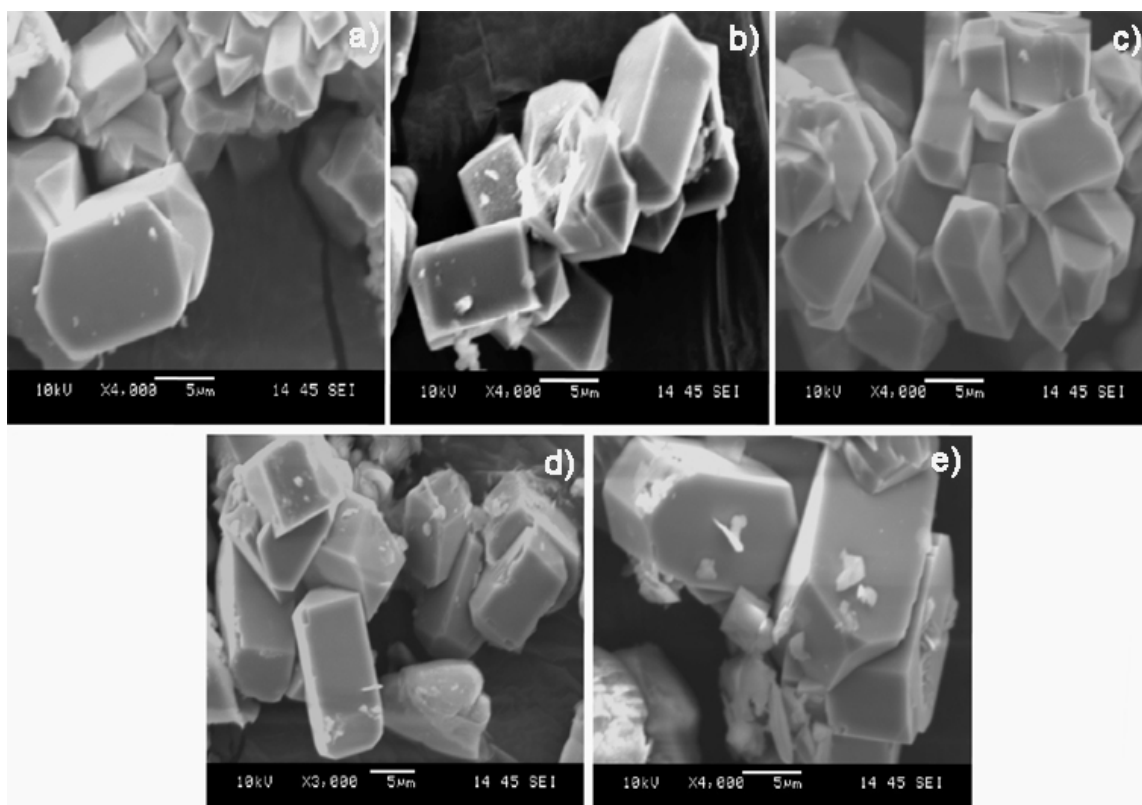


Figura 5.10 SEM para as amostras de (a), (b), (c) ZSM-5-AD (5h com aquecimento/24h/180°C) (d), (e) ZSM-5-AD (5h com aquecimento/27h/180°C); (Ampliação - a,b,c,e: 4.000x; d:3.000x).

A técnica de XRF foi utilizada na determinação da composição química pontual das fases formadas. Nas Tabelas 5.6 e 5.7 são apresentados os valores percentuais dos átomos constituintes das amostras de ZSM-5-AD-24 h e 27h, e conseqüentemente, suas respectivas razões Si/Al. Nos dois casos, os valores das razões Si/Al estão de acordo com os esperados. Os espectros de XRF, apresentados na Figura 5.11, fazem uma comparação das zeólitas sintetizadas na ausência de direcionador em relação aos tempos de cristalização.

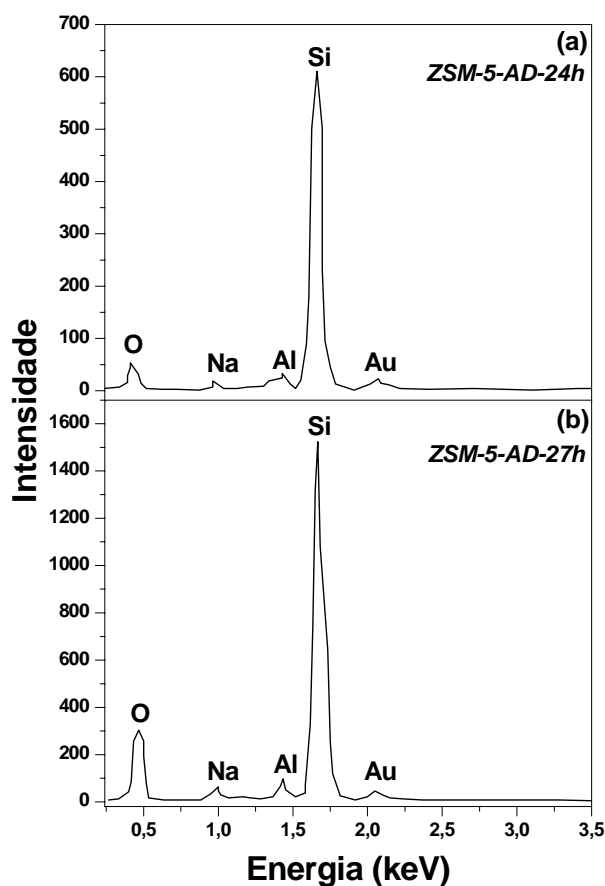


Figura 5.11 Espectros de XRF para as amostras (a) ZSM-5-AD (5h com aquecimento/24h/180°C) e (b) ZSM-5-AD (5h com aquecimento/27h/180°C).

Tabela 5.6 Composição química por XRF para a amostra de ZSM-5-AD-24 h

Elementos	Intensidade (c/s)	Erro	Concentração (%)
O	61	0,318	18,9
Al	38	0,253	1,2
Si	863	1,199	26,5
Si/Al = 22,08			

Tabela 5.7 Composição química por XRF para a amostra de ZSM-5-AD-27 h

Elementos	Intensidade (c/s)	Erro	Concentração (%)
O	390	0,806	35,9
Al	167	0,527	1,1
Si	2254	1,938	28,3
Si/Al = 24,18			

5.4 DETERMINAÇÃO DE ÁREA SUPERFICIAL

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio foram obtidas a 77,35 K (-196°C). Todas as isotermas foram obtidas na faixa de P/P_0 variando de 0,1 a 0,95, sendo todas as amostras previamente degaseificadas a 200°C por 3 horas. De maneira geral, as isotermas dos sólidos sintetizados foram classificadas seguindo as normas da IUPAC, como isotermas do tipo I ou IV, típicas dos materiais microporosos ou mesoporosos, respectivamente.

Na Figura 5.12, condizente com os resultados apresentados pelos difratogramas de raios-X em baixo ângulo, as amostras de Al-MCM-41, com incorporação do metal Alumínio pelos métodos convencional e pós-síntese, apresentam isotermas do tipo IV, observando a ocorrência de condensação capilar a pressões relativas entre 0,2 e 0,5. Em consequência das diferentes pressões de saturação para a condensação (adsorção) e a evaporação (dessorção), na mesma figura observa-se uma discreta histerese, fazendo com que as isotermas de adsorção e de dessorção não sejam coincidentes.

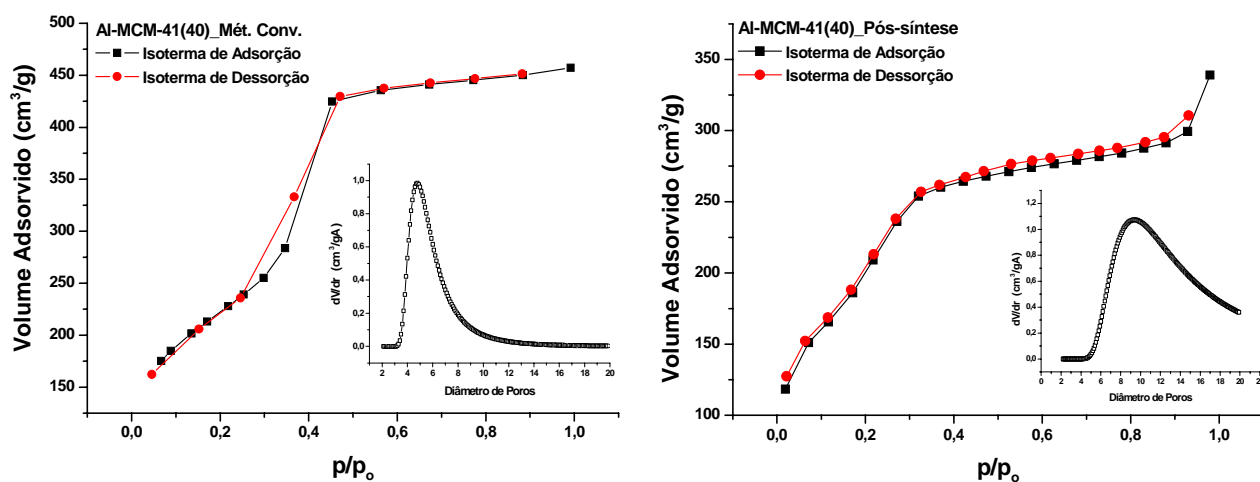


Figura 5.12 Isotermas de adsorção (-■-)/dessorção (-●-) de nitrogênio (a) para o Al-MCM-41 método convencional e (b) pós-síntese; No detalhe os respectivos gráficos de distribuição de tamanho de poros.

Também corroborando com os resultados de XRD, o material híbrido MCM-41/ZSM-5 apresentou uma isoterma do tipo IV, garantindo a permanência da fase mesoporosa em paralelo com a fase microporosa (Figura 5.13).

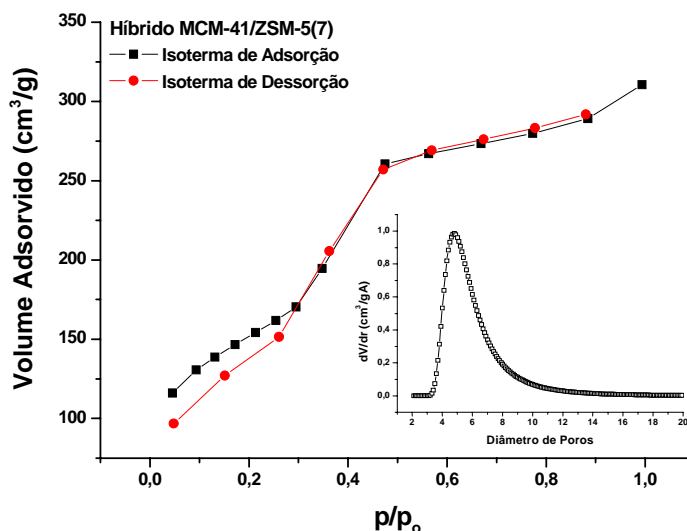


Figura 5.13 Isotermas de adsorção (-■-)/dessorção (-●-) de nitrogênio para o híbrido MCM-41/ZSM-5(7); No detalhe, gráfico de distribuição de tamanho de poros.

As propriedades estruturais obtidas a partir dos resultados de adsorção de N_2 pelo método BET estão esquematizadas na Tabela 5.8.

Tabela 5.8 Propriedades texturais dos catalisadores Al-MCM-41, híbrido MCM-41/ZSM-5 e ZSM-5 comercial padrão, baseadas em análises de XRD e adsorção de N_2 (BET)

Amostras	Al-MCM-41 (40)_Mét. Convencional	Al-MCM-41 (40)_Pós-síntese	MCM-41/ZSM-5(7)	ZSM-5(24)
Parâmetros				
a_0 (nm)	4,90	4,35	4,95	-
D_p (nm)	4,1	3,2	4,2	1,9
E_p (nm)	0,8	1,00	1,00	-
S_{BET} (m^2/g)	795	794	529	344
V_t (cm^3/g)	0,94	0,27	0,27	0,23

a_0 = parâmetro de rede do arranjo hexagonal, D_p = diâmetro de poros (pelo método BJH na etapa de adsorção), E_p ou W_t = espessura de parede ($E_p = a_0 - D_p$), S_{BET} = área superficial específica, V_t = volume total dos poros

A isoterma de adsorção da zeólita ZSM-5-AD-27 h apresenta comportamento do Tipo I, característico de matérias microporosos, conforme mostrado na Figura 5.14. Entretanto, como neste material o fator limitante para formação de monocamada está fortemente ligado ao volume dos microporos, na região de alto P/P_0 , observa-se o processo de fisissorção em multicamadas, associada à condensação capilar na superfície do adsorbato (SING et al., 1982 e 1985).

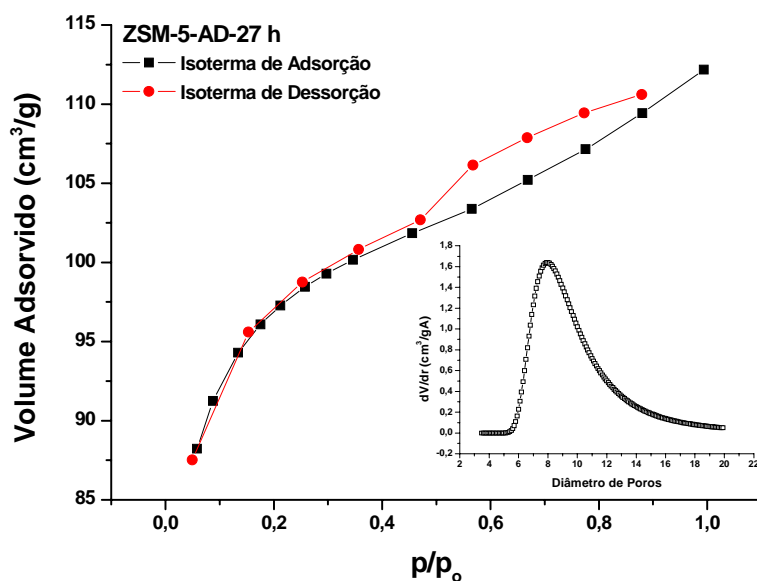


Figura 5.14 Isotermas de adsorção (-■-)/dessorção (-●-) de nitrogênio para a zeólita ZSM-5-AD-27 h; No detalhe, gráfico de distribuição de tamanho de poros.

Na Tabela 5.9, é resumida a área superficial e volume de poros para a ZSM-5-AD cristalizada por 27 horas. O volume de microporos foi obtido via método t-plot. A área aparente foi calculada de acordo com o modelo BET.

Tabela 5.9 Propriedades Texturais para a zeólita ZSM-5-AD-27 h

Amostra	S_{BET} (m ² /g)	$V_{\text{microporo}}^*$ (cm ³ /g)
ZSM-5-AD-27 h	300	0,163

S_{BET} = área superficial específica; $V_{\text{microporo}}$ = volume dos microporos; *t-plot (de Boer)

5.5 GRANULOMETRIA

As análises de distribuição granulométrica foram realizadas com o objetivo de avaliar a distribuição de partículas dos suportes mesoporosos Al-MCM-41, híbrido MCM-41/ZSM-5 e ZSM-5-AD, obtidos através de síntese hidrotérmica.

Na Figura 5.15 podem ser observados os histogramas que mostram, em todos os casos, uma distribuição de partículas obedecendo a uma curva gaussiana.

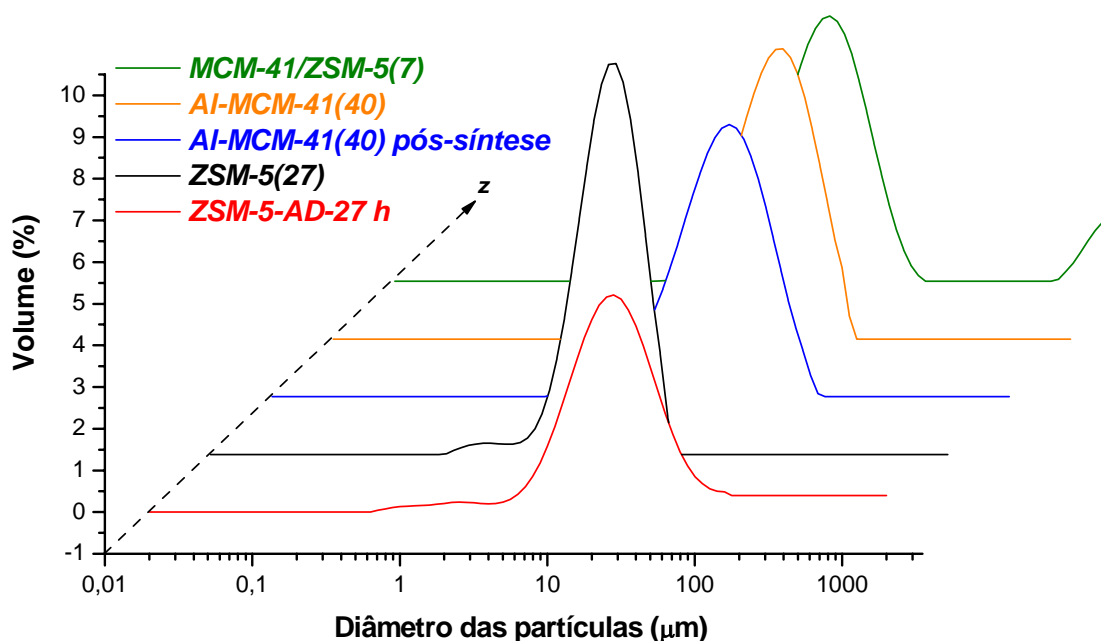


Figura 5.15 Distribuição de diâmetro de partículas para os catalisadores estudados.

As amostras de Al-MCM-41 e do híbrido apresentaram uma distribuição muito similar com diâmetros médios na faixa de 10 a 28 μm , conforme mostrado na Tabela 5.10. Foi observado um discreto aumento no diâmetro médio das partículas com a impregnação através do processo pós-síntese. Uma exceção foi a amostra de híbrido que apresentou diâmetro médio de 28 μm , superior a todas as amostras. No caso da ZSM-5-AD, o diâmetro médio de suas partículas foi de 166 μm .

Tabela 5.10 Tamanho do diâmetro das partículas dos catalisadores estudados

Amostra	Tamanho do Diâmetro das Partículas (μm)			
	d(0.1) - 10%	d(0.5) - 50%	d(0.9) - 90%	Média
ZSM-5(24)	4,78	9,46	16,62	10,29
Al-MCM-41(40) Mét. Convenc.	6,80	17,80	37,60	20,74
Al-MCM-41(40) Mét. Pós-síntese	7,70	21,33	48,26	25,77
MCM-41/ZSM-5	6,55	16,76	62,11	28,48
ZSM-5-AD-27 h	11,14	32,61	455,71	166,48

5.6 TERMOGRAVIMETRIA – ESTUDO CINÉTICO

5.6.1 Cálculo de Densidade dos Sítios Ácidos

Na Figura 5.16(a), as análises termogravimétricas mostram o perfil de decomposição das amostras de Al-MCM-41 saturadas com n-butilamina, sendo possível calcular, através das perdas de massa, as densidades dos sítios ácidos, 0,99 e 1,43 mmol.g^{-1} , para os métodos convencional e pós-síntese, respectivamente.

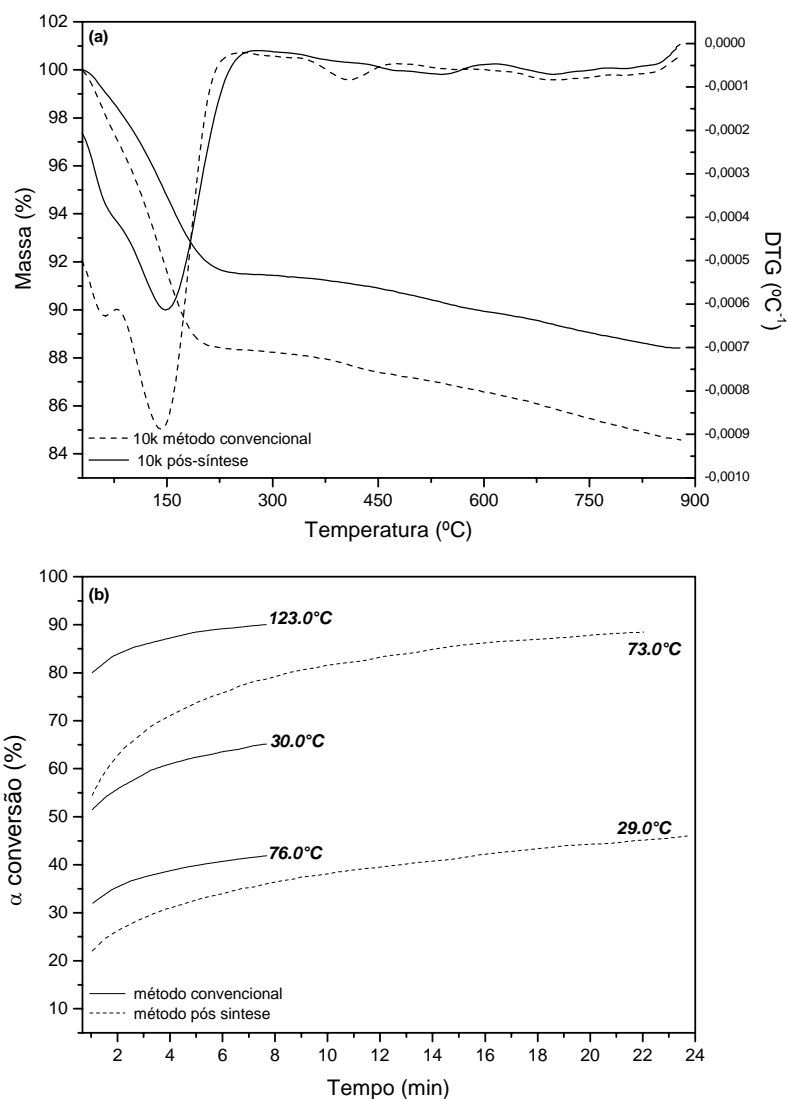


Figura 5.16 (a) Curvas TG/DTG; (b) Curvas de Conversão para Al-MCM-41.

Através das curvas de conversão (Figura 5.16(b)), pode-se observar que a amostra sintetizada pelo método de incorporação pós-síntese apresenta conversões de até 24 min em temperaturas de 30 e 73°C, enquanto a amostra obtida pelo método convencional, em temperaturas semelhantes, apresenta conversões em tempos de aproximadamente 8 min. Este comportamento é atribuído à distribuição do metal no material.

A Figura 5.17(a) apresenta os valores de energia de ativação que foram calculados, utilizando-se o método cinético *model-free*, onde se pode observar que para as amostras sintetizadas de Al-MCM-41(40) métodos convencional e pós-síntese, os valores da energia de ativação (E_a) não apresentam variações significativas para a dessorção da n-butilamina nos seus centros ácidos, apesar destes valores estarem relacionados com a densidade dos sítios ácidos.

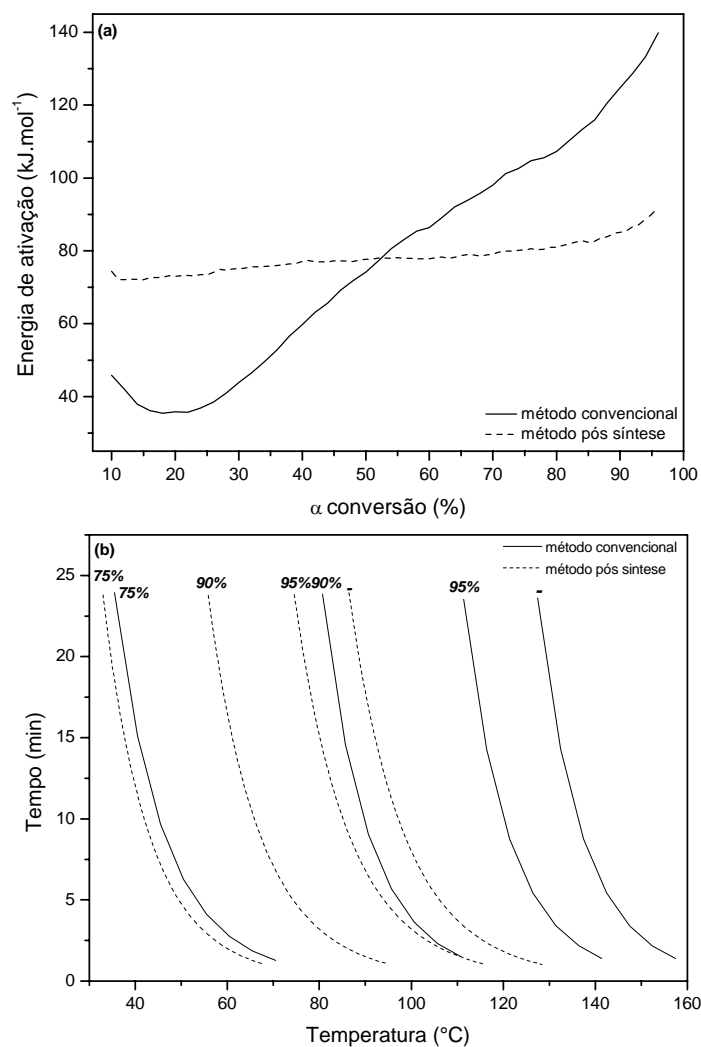


Figura 5.17 (a) Curvas E_a ; (b) Curvas de Iso-conversão para Al-MCM-41.

A Figura 5.17(b) apresenta as curvas de iso-conversão, Tempo (min) x Temperatura ($^{\circ}\text{C}$), podendo-se observar as temperaturas necessárias para as perdas de massa, relacionando os dois processos de impregnação do Alumínio, onde o tempo é uma constante.

Para o material híbrido H-MCM-41/ZSM-5(7), também foram realizadas análises termogravimétricas com o intuito de calcular, através das perdas de massa, a densidade dos sítios ácidos, sendo essa igual a $2,87 \text{ mmol.g}^{-1}$. As curvas termogravimétricas e de conversão, observadas na Figura 5.18(a) e (b), respectivamente, representam a termodessorção de moléculas de n-butilamina no suporte híbrido em três patamares.

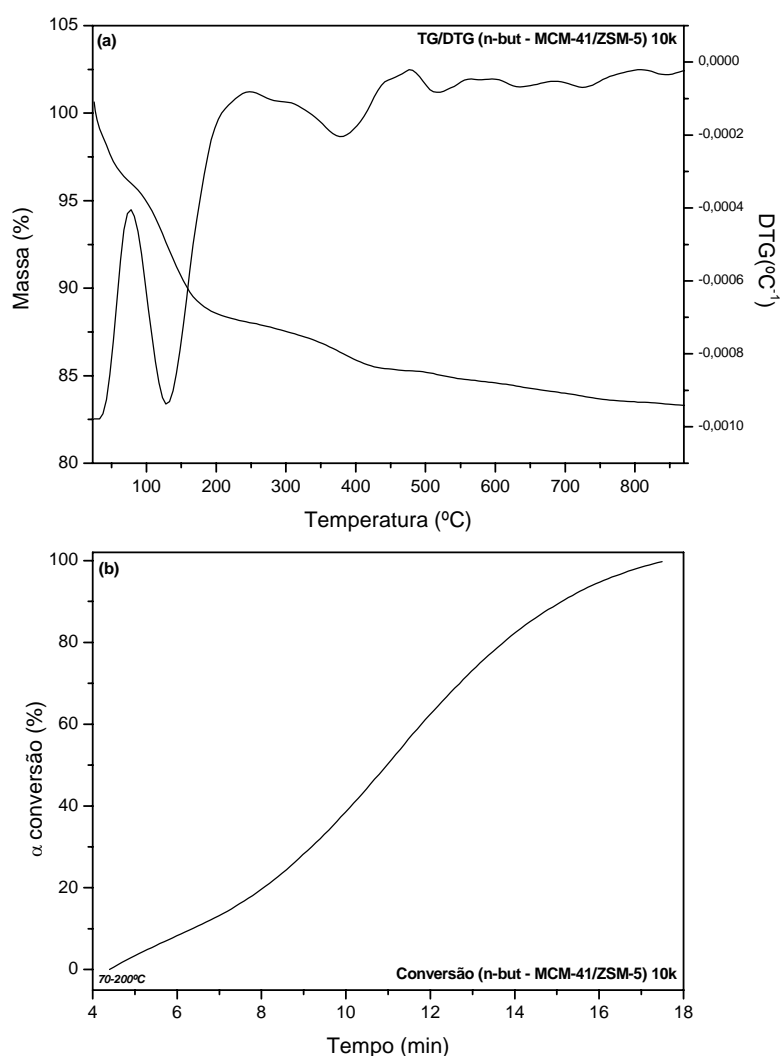


Figura 5.18 (a) Curvas TG/DTG; (b) Curva de Conversão para híbrido MCM-41/ZSM-5(7).

O primeiro patamar, entre 30 e 78 $^{\circ}\text{C}$, corresponde à perda de massa de n-butilamina fisissorvida e adsorvidas em sítios fracos (sítios ácidos de Lewis). O segundo patamar, entre 78 e 247 $^{\circ}\text{C}$, refere-se à perda de massa de n-butilamina adsorvida em sítios médios (sítios ácidos de Lewis e Brönsted). Finalmente, o terceiro patamar, entre 247 e 800 $^{\circ}\text{C}$ corresponde à

perda de massa de n-butilamina adsorvida em sítios ácidos fortes (sítios ácidos de Brønsted), conforme mostra a Tabela 5.11.

A força dos sítios ácidos, em patamares, para as amostras de Al-MCM-41 métodos convencional e pós-síntese, também foram avaliadas em comparação ao híbrido micro-mesoporoso MCM-41/ZSM-5 (Tabela 5.11).

Tabela 5.11 Densidade dos sítios ácidos (calculada em mmol.g^{-1}) para as amostras do híbrido MCM-41/ZSM-5(7), Al-MCM-41 convencional e pós-síntese, todas previamente adsorvidas pela base n-butilamina e posteriormente termodessorção por TGA

Amostras	Patamar I – Sítios Ácidos Fracos	Patamar II – Sítios Ácidos Médios	Patamar I – Sítios Ácidos Fortes	Total de Sítios Ácidos
<i>Micro-mesoporosa MCM-41/ZSM-5(7)</i>	0,67	1,18	1,03	2,87
<i>Mesoporosa Al-MCM-41(40) método pós-síntese</i>	0,31	0,73	0,38	1,43
<i>Mesoporosa Al-MCM-41(40) método convencional</i>	0,42	0,57	-	0,99

A Figura 5.19(a) apresenta os valores de energia de ativação para a amostra híbrida termodessorvida, cujos cálculos basearam-se em método cinético *model-free*. A Figura 5.19(b) apresenta as curvas de iso-conversão, Tempo (min) x Temperatura (°C), onde se podem observar as temperaturas necessárias para as perdas de massa.

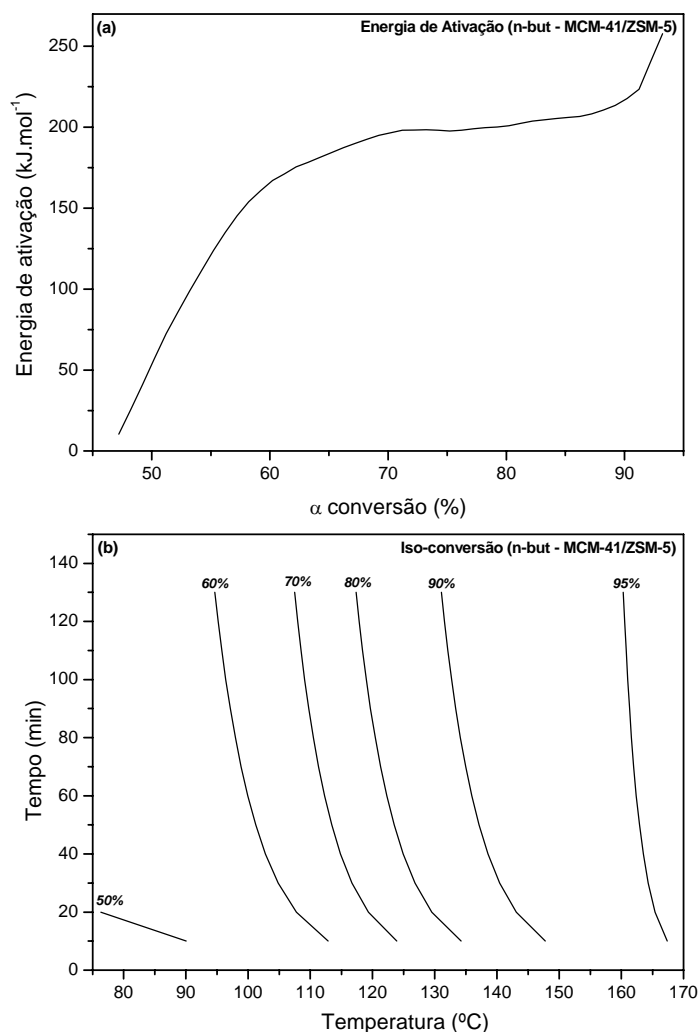


Figura 5.19 (a) Curva Ea; (b) Curvas de Iso-conversão para híbrido MCM-41/ZSM-5(7) adsorvido com n-butilamina.

5.6.2 Estudo da Remoção dos Direcionadores para o Híbrido MCM-41/ZSM-5

Com o intuito de determinar as melhores condições de calcinação para o material híbrido MCM-41/ZSM-5, e conseqüentemente obter um suporte final de alta qualidade e livre de íons CTMA⁺ e TPA⁺, esses provenientes dos direcionadores estruturais orgânicos, foi realizada uma série de estudos cinéticos via análise termogravimétrica.

A Figura 5.20(a) mostra as curvas TG/DTG para a amostra do híbrido na forma não calcinada, com taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹. Pode-se observar, através dessas curvas, que foram obtidos três eventos de perda de massa. Segundo Silva (2004) e Souza (2005(b)), esses eventos são atribuídos a:

A) 1º Evento (na faixa de 30-100°C) → dessorção de água fisissorvida nos poros do material;

B) 2º Evento (na faixa de 100-320°C) → atribuído à remoção dos íons direcionadores CTMA⁺, proveniente da estrutura mesoporosa;

C) 3º Evento (na faixa de 320-480°C) → atribuído à remoção dos íons TPA⁺, proveniente da estrutura microporosa.

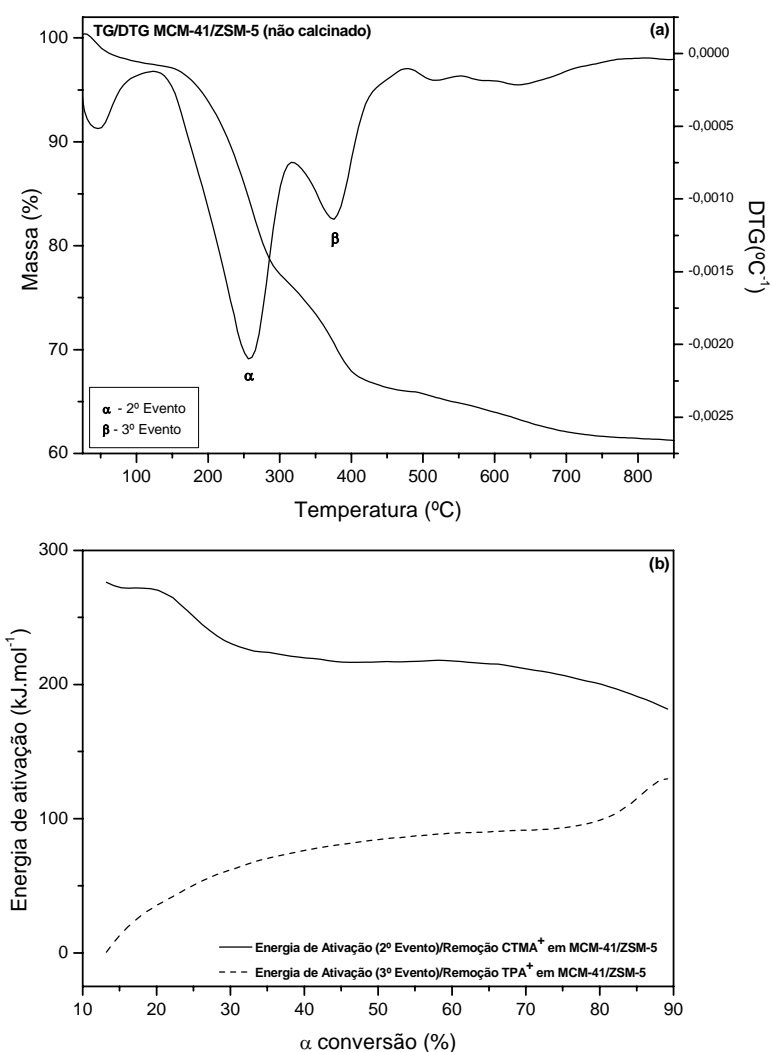


Figura 5.20 (a) Curvas TG/DTG; (b) Curvas de energia de ativação para híbrido MCM-41/ZSM-5(7) na sua forma não calcinada para o 2º Evento (Remoção do CTMA⁺) e 3º Evento (Remoção de TPA⁺).

Na faixa entre 480 e 700°C, observamos uma leve perda de massa referente à remoção residual do CTMA⁺ e TPA⁺ e liberação de água proveniente do processo de condensação secundária dos grupos silanóis.

A partir das curvas termogravimétricas, em três diferentes taxas de aquecimento ($\beta = 5, 10$ e $20^\circ\text{C min}^{-1}$), para a amostra do híbrido na forma não calcinada, foi possível a aplicação do modelo cinético proposto por Vyazovkin e Lesnikovich (1988), e assim obter os valores da energia de ativação aparente em função do grau de avanço da degradação do CTMA^+ (2º Evento) e TPA^+ (3º Evento), conforme apresentado na Figura 5.20(b).

As curvas de iso-conversão do catalisador híbrido MCM-41/ZSM-5, não calcinado, são apresentadas na Figura 5.21(a) e (b), para o 2º e 3º Eventos respectivamente.

Podemos observar, através das curvas de iso-conversão, que a remoção significativa dos íons CTMA^+ ocorre em temperaturas de até 280°C . No caso dos íons TPA^+ , temos essa temperatura de remoção em até 400°C .

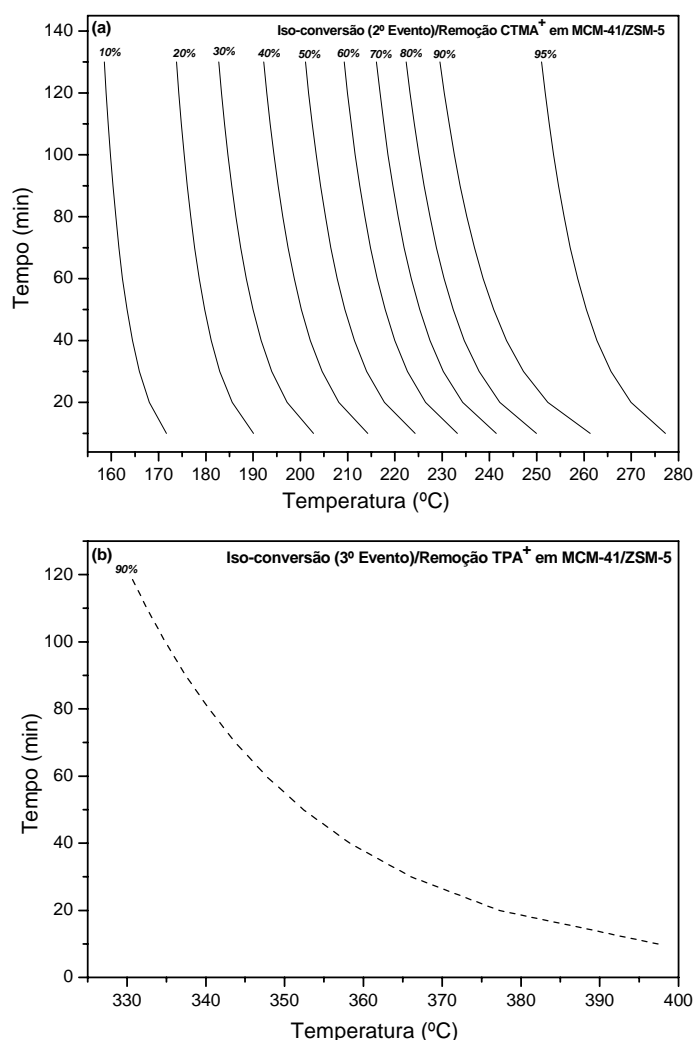


Figura 5.21 (a) Curvas Iso-conversão para o 2º Evento (Remoção do CTMA^+) (b) e 3º Evento (Remoção de TPA^+); Material híbrido na forma não calcinada.

Os dados da Figura 5.21(a) e (b) também foram dispostos na forma de tabelas (Tabelas 5.12 e 5.13). Neste caso, pode-se afirmar que para a remoção em 90 minutos de 90% das espécies de CTMA⁺, são necessários 234°C e para a remoção da mesma porcentagem, no mesmo tempo, das espécies de TPA⁺, são necessários 338°C. Este estudo proporciona o embasamento necessário para tornar eficiente o processo de calcinação do material híbrido, evitando assim desperdício e proporcionando a preservação da estrutura micro-mesoporosa com total remoção das espécies orgânicas.

5.6.3 Estudo da Degradação Térmica do VGO

Com o objetivo de avaliar a degradação térmica do gasóleo de vácuo (VGO), medidas termogravimétricas foram realizadas, em três diferentes taxas de aquecimento, seguido de estudo cinético.

A Figura 5.22 ilustra o perfil de decomposição térmica do VGO (curvas TG/DTG, $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$), no qual o processo de degradação ocorre entre as temperaturas de $127\text{-}397^{\circ}\text{C}$, sendo atingida a máxima conversão na temperatura de 269°C (Figura 5.26).

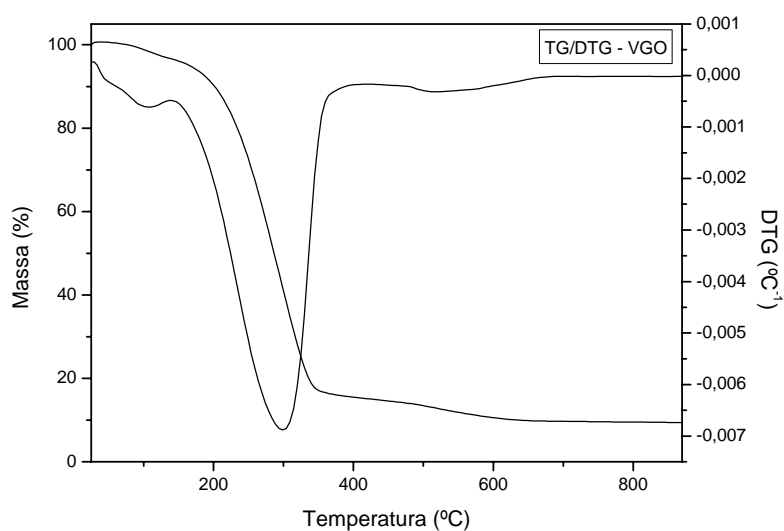


Figura 5.22 Curvas TG/DTG para Gasóleo de Vácuo (VGO).

5.7 TERMOGRAVIMETRIA ACOPLADA À MASSA

Com o intuito avaliar a distribuição dos produtos envolvidos na decomposição do gasóleo de vácuo, foi realizado, no presente trabalho, ensaio de espectrometria de massa acoplada a termogravimetria (TG/MS). Para tanto, foi inicialmente medido a evolução dos picos de unidade de massa/carga, em função da temperatura do sistema.

A fragmentação ocorreu entre as regiões de 5 a 130 uma, sendo que as espécies com elevada razão massa específica/carga foram detectados em quantidades muito pequenas, quando comparadas aos fragmentos menores, como mostra a Figura 5.23.

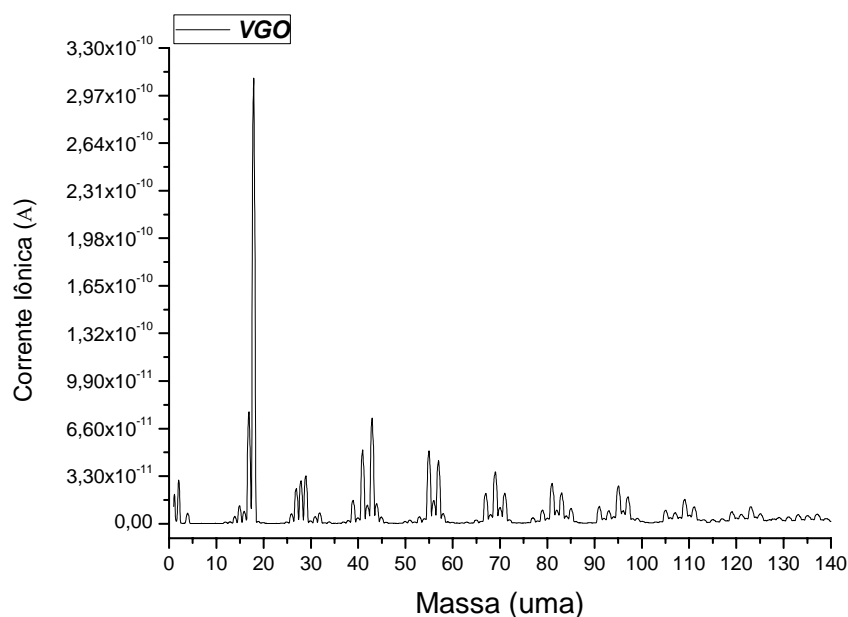


Figura 5.23 Perfil de fragmentação do Gasóleo de Vácuo (VGO) via TG/MS.

Na degradação térmica do VGO, os picos iônicos, referentes às moléculas de H_2O ($m/z = 18$), CO ($m/z = 28$) e O_2 ($m/z = 32$) são observados devido à difusão de gases atmosféricos e umidade para dentro da termobalança (TG), e conseqüentemente, para o espectrômetro de massa (MS).

A produção de fragmentos concentrados nas regiões de 15 - 20, 25 - 35, 40 - 45, 55 - 60, 65 - 72, 79 - 85, 90 - 100, 105 - 112 e 119 - 125 unidades de massa atômica (uma), confirmam a presença de cadeias carbônicas de comprimentos variados.

5.8 AVALIAÇÃO DO CATALISADOR HÍBRIDO NA DEGRADAÇÃO DO VGO

Com o objetivo de verificar o poder de craqueamento do catalisador híbrido no estudo do processo de degradação do VGO, foram realizados ensaios termogravimétricos na faixa de 25 a 900°C, em diferentes taxas de aquecimentos, sob atmosfera inerte dinâmica de He, com fluxo de 25 mL min⁻¹.

A Figura 5.24 mostra as curvas TG/DTG para uma amostra do composto VGO + H-MCM-41/ZSM-5.

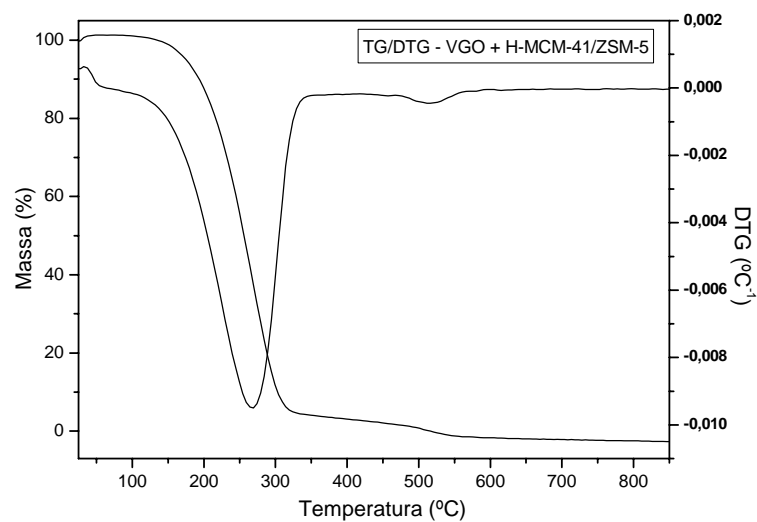


Figura 5.24 Curvas TG/DTG para o VGO + H-MCM-41/ZSM-5.

Curvas de Conversão (%) x Tempo, sob temperaturas fixas de 473, 523, 573 e 623 K, indicaram que o híbrido H-MCM-41/ZSM-5 apresentou atividade pronunciada como catalisador para a degradação do VGO (Figura 5.25(b)), em comparação à degradação térmica do VGO puro (Figura 5.25(a)).

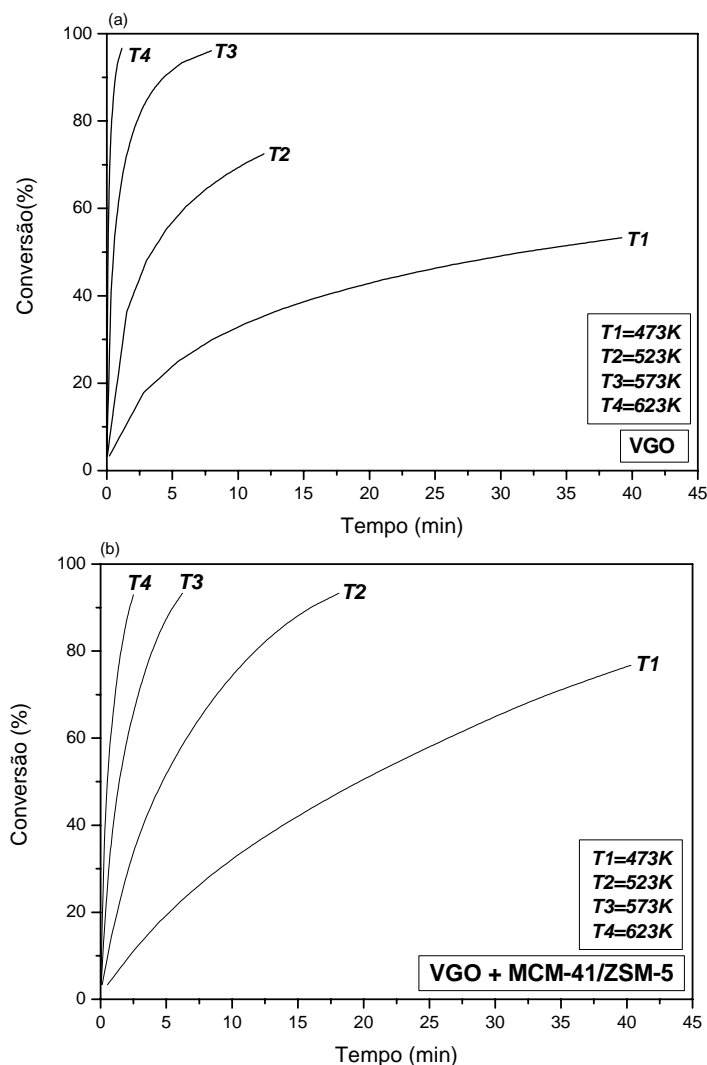


Figura 5.25 Curvas Conversão (%) x Tempo, sob temperaturas fixas, para os processos de (a) degradação térmica e (b) catalítica do VGO.

Corroborando com os gráficos acima (Conversão (%) x Tempo), curvas de energia de ativação (Figura 5.26) e conversão (Figura 5.27) foram obtidas (energia de ativação $E_a(\alpha)$ é uma constante de conversão).

A energia de ativação obtida no processo de conversão catalítica VGO apresentou valor inferior daquela obtida no processo puramente térmico, como mostra a Figura 5.26, sendo possível estipular um valor médio da E_a , em torno de 130 kJ.mol^{-1} , para o processo de degradação térmica do VGO puro, e de 60 kJ.mol^{-1} , para o processo de degradação catalítica VGO.

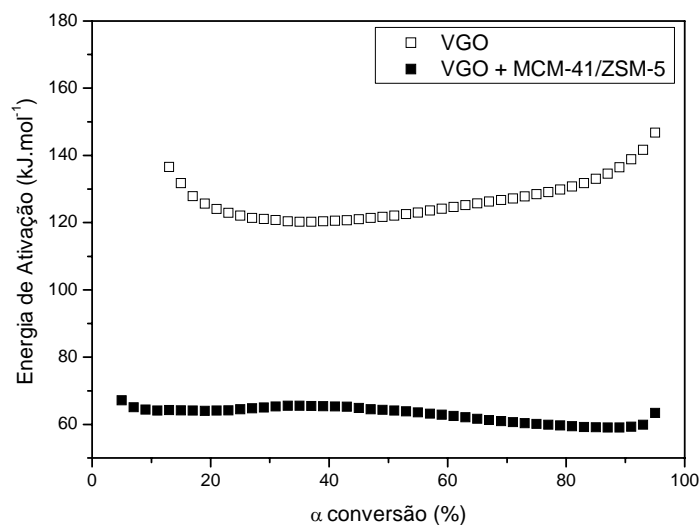


Figura 5.26 Curvas de Ea para os processos de degradação térmica e catalítica do VGO.

De acordo com a Figura 5.27, foi possível observar conversões médias para o processo de degradação térmica do VGO puro em tempos superiores ao processo catalítico, confirmando mais uma vez a eficiência do catalisador híbrido no processo de fragmentação de gasóleo de vácuo.

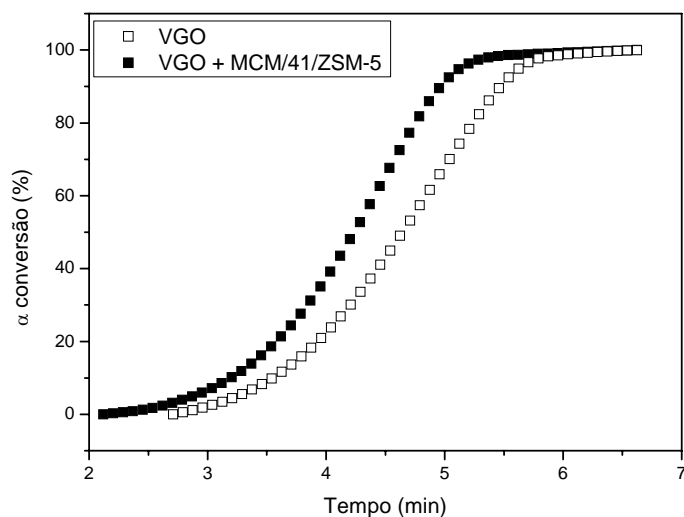


Figura 5.27 Curvas de conversão para os processos de degradação térmica e catalítica do VGO.

6 CONCLUSÕES

Al-MCM-41(40) – Métodos Convencional e Pós-síntese

A impregnação do alumínio na estrutura do MCM-41, formando assim o aluminossilicato Al-MCM-41, faz com que o catalisador obtenha características específicas, em que a razão Si/Al é proporcional à solidez da sua estrutura hexagonal, conferindo ao material uma acidez de Brønsted, Lewis ou propriedade redox.

A incorporação do alumínio na estrutura do MCM-41 foi realizada através de dois métodos distintos, denominados método convencional e pós-síntese. Essa variação de métodos teve o intuito de identificar a melhor condição para a impregnação do metal no catalisador mesoporoso, com o objetivo de aumentar a sua acidez superficial.

Resultados obtidos revelaram que, através dos estudos realizados e principalmente dos cálculos de acidez, foi possível identificar uma maior densidade de sítios ácidos no catalisador formado pelo método pós-síntese, sugerindo que esse posicionamento do metal gera uma estrutura que justifica a linearidade da sua curva de energia de ativação, sendo estes resultados corroborados pelas curvas de conversão versus tempo.

Os espectros de XRF acentuaram a preferência pelo método pós-síntese baseado no posicionamento do metal, onde o mesmo se encontra “ancorado” na superfície do catalisador, sendo assim mais interessante para o estudo da pirólise.

Híbrido MCM-41/ZSM-5

O híbrido MCM-41/ZSM-5 conduz à formação de um material no qual o crescimento de cristalitos de zeólitas ocorre na massa mesoporosa do MCM-41. Análises de XRD comprovaram a estrutura micro-mesoporosa, onde a fase zeolítica nanocristalina cresce durante a síntese da peneira mesoporosa.

Foi observada uma proporcional elevação na cristalinidade relativa à fase zeolítica e o desarranjo da estrutura mesoporosa em consequência do aumento do tempo da recristalização. Concluiu-se, portanto, que o aumento da cristalinidade da zeólita ZSM-5 dificulta sua organização em torno do arranjo hexagonal mesoporoso orientado pelo direcionador CTMA⁺.

Medidas de SEM e BET mostraram compatibilidade morfológica e de área superficial do material híbrido sintetizado com a literatura.

Com o objetivo de identificar como os nanocristais de ZSM-5 atuam no processo de acidificação, o híbrido foi caracterizado por TGA após adsorção de n-butilamina, e o resultado obtido revelou densidade superior de sítios ácidos para o material híbrido MCM-41/ZSM-5 em relação a peneira molecular mesoporosa Al-MCM-41.

O material híbrido também apresentou um significativo potencial catalítico no processamento de degradação do gasóleo de vácuo, devido a combinação das forças ácidas dos sítios H-ZSM-5 e da acessibilidade desses sítios na estrutura MCM-41, resultando na potencialização de eficiência desse catalisador, uma vez que estes combinam os benefícios de ambos os regimes de poros (distribuição bimodal de poros).

ZSM-5-AD – sintetizado na ausência de direcionador orgânico

Foi obtida uma zeólita do tipo ZSM-5 através de síntese hidrotérmica na ausência total de direcionador orgânico. O material sintetizado, aqui denominado ZSM-5-AD, foi caracterizado e constatou-se uma excelente otimização de tempo, energia, e de reagentes no processo de formação da estrutura porosa MFI. Os cátions inorgânicos presentes no gel de síntese e a H₂O atuaram no lugar do direcionador orgânico.

Variações no mecanismo para a preparação desse gel precursor tiveram importância fundamental para a formação da ZSM-5-AD. A cristalização hidrotérmica ocorrida em autoclave, por um período de 27 horas a 180°C, com preparação prévia do hidrogel a partir de sílica gel como fonte de silício, sob agitação vigorosa por 5 horas a 70°C, resultou na otimização da síntese da estrutura idealizada.

As análises de XRD realizadas mostraram-se compatíveis com as obtidas para o padrão comercial sintetizado na presença de direcionador orgânico, com picos característicos na faixa entre 7-50° (2θ).

Medidas SEM e BET também mostraram compatibilidade morfológica e de área superficial com os padrões. Em especial, a partir das microscopias realizadas, tornou-se viável avaliar a ZSM-5-AD (sintetizadas na ausência de molde orgânico), como sendo estruturas cristalinas organizadas.

Conclui-se, finalmente, que o processo proposto, caracterizado pela ausência de direcionador para a síntese hidrotérmica da ZSM-5, é viável, reduzindo o impacto ambiental gerado e o custo em relação ao material comercial equivalente.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Caracterizar as estruturas sintetizadas através de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) de alta resolução, com o objetivo de verificar o arranjo de poros e a espessura das paredes dos materiais sintetizados;
- Desenvolver novo método de síntese para o híbrido micro-mesoestruturado a partir da estrutura zeolítica do tipo ZSM-5 sintetizada na ausência de direcionador orgânico (sem molde);
- Submeter os materiais sintetizados a outros processos catalíticos, como forma de validá-los.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARAUJO, A. S.; SOUZA, M. J. B.; CARVALHO, J. M.; ARAÚJO, A. K. C. Cristalização hidrotérmica da zeólita ZSM-5 usando tetrapropilamônio como direcionador estrutural. **In: Associação Brasileira de Química – ABQ**, São Paulo, v.45, p. 117, 1996.

_____.; _____.; 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.

_____.; _____.; FERNANDES, G. J. T. Catalytic cracking of high density polyethylene by HZSM-5 zeolite. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v.105, p. 941-948, 1997.

_____. Síntese e caracterização de peneiras moleculares. **RECAT/6ºENCAT/Escola de Catálise**, p. 87-113, 2006.

ARGAUER, R. J.; LANDOLT, G. R. Crystalline zeolite ZSM-5 and method of preparing the same. **US Patent**, 3, 702,886, 1972.

ALTUN, N. E.; HICYILMAZ, C.; KÖK, M. V. Effect of particle size and heating rate on the pyrolysis of Silopi asphaltite. **Journal of Analytical Applied Pyrolysis**, v.67, p. 369-379, 2003.

BASILY, I. K.; AHMED, E.; NAGE, N. I. Upgrading heavy ends into marketable products: New concepts and new catalysts for two-stage catalytic pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.32, p. 221-232, 1995.

BANNWART, A. C.; TREVISAN O. V., Óleos Pesados: oportunidades e desafios para a pesquisa. **CEPETRO on line**, Ano 6, n.19, DEP/FEM/UNICAMP, 2006.

BECK, J. S.; KRESGE, C. T.; LEONOWICZ, M. E.; VARTULI, J. C.; ROTH, W. J. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. **American Chemical Society**, v.114, p. 10834-10843, 1992.

BELYAEV, Y. A.; POTAPOVA1, N. A.; VOL'ÉPSHTEIN, A. B. Influence of certain parameters on oxidative pyrolysis of crude oil. **Chemistry and Technology of Fuels and Oil**, v.11, p. 166-170, 1975.

BLEICHER, L. e SASAKI, J. M. **Introdução à difração de raios-X em cristais**. Universidade Federal do Ceará, 2000. Disponível em: <<http://www.fisica.ufc.br/raiosx/download/apostila.pdf>>, Acesso em 08/2008.

CALSAVARA, V.; YOSHIDA, C. K. C.; CARDOSO, H. D. P.; MACHADO, N. R. C. F. Estudo da metodologia de síntese de zeólitas ZSM-5. **Acta Scientiarum**, v.22, p. 1179-1184, 2000.

CHENG, Y.; LIAO, R. H.; LI, J. S.; SUN, X. Y.; WANG, L. J. Synthesis research of nanosized ZSM-5 zeolites in the absence of organic template. **Journal of Materials Processing Technology**, 2008, doi:10.1016/j.jmatprotec.2007.12.054

CHEVRON'S PASCAGOULA REFINERY. Processing crude oil. Disponível em: <<http://www.chevron.com/about/pascagoula/refiningprocess/proccrude.shtml>>, 2006. Acesso em 07/2008.

CIESLA, U.; SCHÜTH, F. Ordered Mesoporous Materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.27, p. 131-149, 1999.

DEROUANE, E. G.; VEDRINE, J. C. On the role of shape selectivity in the catalytic conversion of alcohols and simple hydrocarbon molecules on zeolite ZSM-5. **Journal of Molecular Catalysis**, v.8, p. 479-483, 1980.

_____.; DETREMERRIE, A.; GABELICA, Z.; BLOM, N. Synthesis and characterization of ZSM-5 type zeolite I: physico-chemical properties of precursors and intermediates. **Applied Catalysis**, v.1, p. 201-224, 1981.

ESPECIAL ISTOÉ. **O petróleo é todo nosso – A história do combustível no Brasil, das primeiras descobertas à conquista da auto-suficiência**, p. 72, 2005.

FERNANDEZ, S. C.; LAU, L. Y.; NOGUEIRA, L. Processo de preparação de zeólito sintético com estrutura tipo ZSM-5. **PI 8606367-7**, (1986).

FERNANDES, G. J. T.; FERNANDES JR, V. J; ARAUJO, A. S. Catalytic degradation of polyethylene over SAPO-37 molecular sieve. **Catalysis Today**, v.75, p. 233-238, 2002.

FIROUZI, A.; KUMAR, D.; BULL, L. M.; BESIER, T.; SIEGER P.; HUO, Q.; WALKER, S. A.; ZASADZINSKI, J. A.; GLINKA, C.; NICOL, J.; et al. Cooperative organization of inorganic-surfactant and biomimetic assemblies. **Science**, v.267, n. 5201, p. 1138-1143, 2002.

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.

GARCIA, R. A.; SERRANO, D. P.; OTERO, D. Catalytic cracking of HDPE over hybrid zeolitic-mesoporous materials. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.74, p. 379-386, 2005.

GAZETA MERCANTIL. A busca pela auto-suficiência em refino. Disponível em: <<http://www.carbonobrasil.com/simplenews.htm?id=123022>>, 2006. Acesso em 09/2007.

GONÇALVES, M. L. A. **Estudo do comportamento térmico de asfaltenos de um petróleo brasileiro**. 2002. 159 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química. Departamento de Química Fundamental. Universidade de São Paulo. São Paulo, 2002.

GONÇALVES, M. L. **Sólidos micro-mesoestruturados tipo zeólita ZSM-5/peneira molecular MCM-41 - Síntese e estudo de propriedades**. 2006. 107 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2006.

GROSE, R. W.; FLANIGEN, E. M. Novel zeolite compositions and processes for preparing and using same. **US Patent** 4,257,885, 1981.

GUISNET, M.; RIBEIRO, F. R. **Zeólitos – Um nanomundo ao serviço da catálise**. Editado pela Fundação Calouste Gulbenkian, 2004.

HEYDEN, A.; PETERS, B.; BELL, A. T.; KEIL, F. J. Comprehensive DFT study of nitrous oxide decomposition over Fe-ZSM-5. **The Journal of Physical Chemistry B**, v.109, p. 1857-1873, 2005.

HUANG, L.; GUO, W.; DENG, P.; XUE, Z.; LI, Q. Investigation of synthesizing MCM-41/ZSM-5 composites. **Journal of Physical Chemistry B**, v.104, p. 2817-2823, 2000.

KALIPÇILAR, H.; ÇULFAZ, A. Template-Free Synthesis of ZSM-5 Type Zeolite Layers on Porous Alumina Disks. **Turkish Journal of Chemistry**, v.31, p. 233-242, 2007.

KIM, S. D.; NOH, S. H.; PARK, J. W.; KIM, W. J. Organic-free synthesis of ZSM-5 with narrow crystal size distribution using two-step temperature process. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.92, p. 181-188, 2006.

KÖK, M. V.; KARACAN, O. Pyrolysis analysis and kinetics of crude oils. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.52, p. 781-788, 1998.

LUNA, J. F.; SCHUCHARDT, U. Modificação de zeólitas para o uso em catálise. **Química Nova**, v.24, p. 885, 2001.

MARCILLA, A.; HERNÁNDEZ, M. R.; GARCÍA, A. N. Degradation of LDPE/VGO mixtures to fuels using a FCC equilibrium catalyst in a sand fluidized bed reactor. **Applied Catalysis A: General**, v.341, p. 181-191, 2008.

McBAIN, J. W. **The sorption of gases and vapors by solids**. Rutledge and Sons, London, Ch. v.5, 1932.

MEIER, W. M.; OLSON, D. H.; BAERLOCHER, C. H. **Atlas of Zeolite Structure Types**. 4. ed. New York: Elsevier, 1996.

MELLONI, E. A caminho do pré-sal. **Mundo Corporativo**, Deloitte, Ano 6, n.22, 4º Trimestre, 2008.

NEFF, J. Environmental challenges of heavy crude oils. Disponível em: <<http://www.battelle.org/Environment/publications/EnvUpdates/Fall2003/article9.stm>>, Acesso em 08/2007, 2003.

NOTARI, B. Microporous crystalline titanium silicates. **Advanced Synthesis & Catalysis**, v.14, p. 253, 1996.

ON, D. T.; KALIAGUINE, S. Large-pore mesoporous materials with semicrystalline zeolítica frameworks. **Angewandte Chemie International Edition**, v.40, n.17, p. 3248, 2001.

PACHECO FILHO, J. G. A.; GRACILIANO, E. C.; SILVA, A. O. S.; SOUZA, M. J. B.; ARAUJO, A. S. Thermo gravimetric kinetics of polypropylene degradation on ZSM-12 and ZSM-5 catalysts. **Catalysis Today**, v.107-108, p. 507-512, 2005.

PARIENTE, J. P.; DÍAZ, I.; AGÚNDEZ, J. Organising disordered matter: strategies for ordering the network of mesoporous materials. **Comptes Rendus Chimie**, v.8, p. 569, 2005.

PETROBRAS - Programa Tecnológico de Óleos Pesados/PROPES. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br>>, Acesso em 06/2007.

PRADO, A. G. S. Química verde, os desafios da química do novo milênio. **Química Nova**, v.26, p. 738-744, 2003.

RAMÍREZ, S.; DOMÍNGUEZ, J. M.; GARCÍA, L. A.; MANTILLA, M. A.; FLORES, C. A.; SALMONES, J.; JERÓNIMO, D. One-pot synthesis of hybrid materials composed by crystalline ZSM-5 and noncrystalline MCM-41 phases. **Petroleum Science and Technology**, v.22, p. 119-127, 2004.

RANJBAR, M.; PUSCH, G. Pyrolysis and combustion kinetics of crude oils, asphaltenes and resins in relation to thermal recovery processes. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.20, p. 185-196, 1990.

RODRIGUEZ, R. M. **Estudo da emissão de íons estáveis e metaestáveis (LiF)_nLi⁺ induzida por fragmentos de fissão do ²⁵²Cf**. 2003. 105 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Programa de Pós-Graduação em Física. PUC. Rio, 2003.

ROTH, W. J.; VARTULI, J. C. Synthesis of mesoporous molecular sieves. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v.157, p. 91, 2005.

SANG, S.; CHANG, F.; LIU, Z.; HE, C.; HE, Y.; XU, L. Difference of ZSM-5 zeolites synthesized with various templates. **Catalysis Today**, v.93-95, p. 729-734, 2004.

SCHMAL, M. Preparação de Catalisadores, **In: Curso especial de catalisadores metálicos - COPPE/UFRJ**. Rio de Janeiro, 1989.

SHIE, J.; LIN, J.; CHING-YUAN, C.; DUU-JONG, L.; CHAO-HSIUNG, W. Pyrolysis of oil sludge with additives of sodium and potassium compounds. **Resources, Conservation and Recycling**, v.39, p. 51-64, 2003.

_____; _____; CHANG, C.; SHIN, S.; LEE, D.; WU, C. Pyrolysis of oil sludge with additives of catalytic solid waste. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.71, parte A, p. 695-707, 2004.

_____; JYH-PING, L.; CHING-YUAN, C.; CHAO-HSIUNG, W.; DUU-JONG, L.; CHIUNG-FEN, C.; YI-HUNG, C. Oxidative thermal treatment of oil sludge at low heating rates. **Energy & Fuels**, v. 18, parte B, p. 1272-1281, 2004.

SING, K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solid system with special reference to the determination of surface area and porosity pure. **Applied Chemistry**, v.54, p. 2201, 1982.

_____.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid system with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure and Applied Chemistry**, v.57, p. 603-619, 1985.

SINFRÔNIO, F. S. M.; SOUZA, A. G.; SANTOS, I. M. G.; FERNANDES JR, V.J.; EHEN, Z. S.; NOVAK C. S. Influence of H-ZSM-5, Al-MCM-41 and acid hybrid ZSM-5/MCM-41 on polyethylene Decomposition. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.85, p. 391-399, 2006.

SILVA, A. O. S. **Síntese e caracterização de catalisadores de Ferro e Cobalto suportados nas zeólitas HZSM-12 e HZSM-5 para a conversão de gás de síntese em hidrocarbonetos**. 2004. 203 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo para o Setor de Petróleo e Gás. Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2004.

SOUZA, M. J. B.; SILVA, A. O. S.; FERNANDES JR, V. J.; ARAUJO, A. S. Acid properties of Al-MCM-41 molecular sieves with different silica–alumina ratios by thermogravimetry. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.79, parte A, p. 425-428, 2005.

_____. **Desenvolvimento de catalisadores de cobalto e molibdênio suportados em materiais tipo MCM-41 para a hidrodesulfurização de frações de petróleo**. 2005. 208 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Química. Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2005.

_____.; ARAUJO, A. S.; PEDROSA, A. M. G.; MARINKOVIC, B. A.; JARDIM, P. M.; MORGADO JR., E. Textural features of highly ordered Al-MCM-41 molecular sieve studied by X-ray diffraction, nitrogen adsorption and transmission electron microscopy. **Materials Letters**, v.60, p. 2682-2685, 2006.

SOLER-ILLIA, G. J. A. A.; SANCHEZ, C.; LEBEAU, B.; PATARIN, J. Chemical strategies to design textured materials: from microporous and mesoporous oxides to nanonetworks and hierarchical structures. **Chemical Reviews**, v.102, n. 11, p. 4093-4138, 2002.

VYAZOVKIN, S.; LESNIKOVICH, A. I. **Russian Journal of Physical Chemistry**, v.62, p. 2949, 1988.

_____.; GORYACHKO, V. Potentialities of software for kinetic processing of thermoanalytical data by the isoconversion method. **Thermochimica Acta**, v.194, p. 221, 1992.

XIANG-HAI, M.; CHUN-MING, X.; LI, L.; JIN-SEN, G. Studies on the Kinetics of Heavy Oil Catalytic Pyrolysis. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.42, p. 6012-6019, 2003.

_____.; _____.; _____.; QIAN, Z. Effect of catalyst to oil weight ratio on gaseous product distribution during heavy oil catalytic pyrolysis. **Chemical Engineering and Processing**, v.43, p. 965-970, 2004.

XIA, Y.; MOKAYA, R. On the synthesis and characterization of ZSM-5/MCM-48 aluminosilicate composite materials. **Journal of Materials Chemistry**, v.14, p. 863, 2004.

ANEXO A

Fluxogramas referentes às sínteses dos diversos catalisadores estudados.

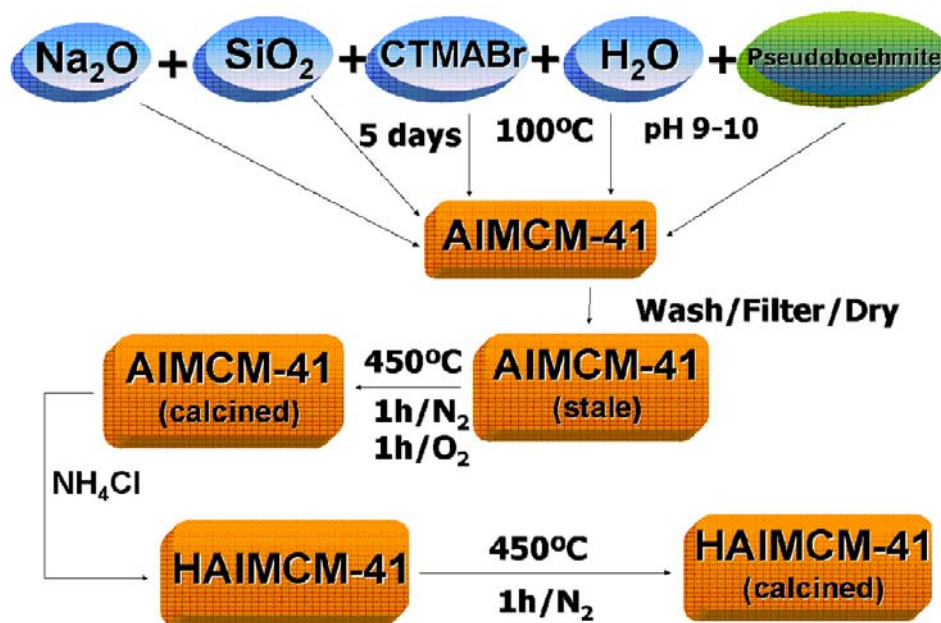


Figura A.1 Fluxograma referente à preparação da peneira molecular mesoporosa Al-MCM-41 através do método convencional.

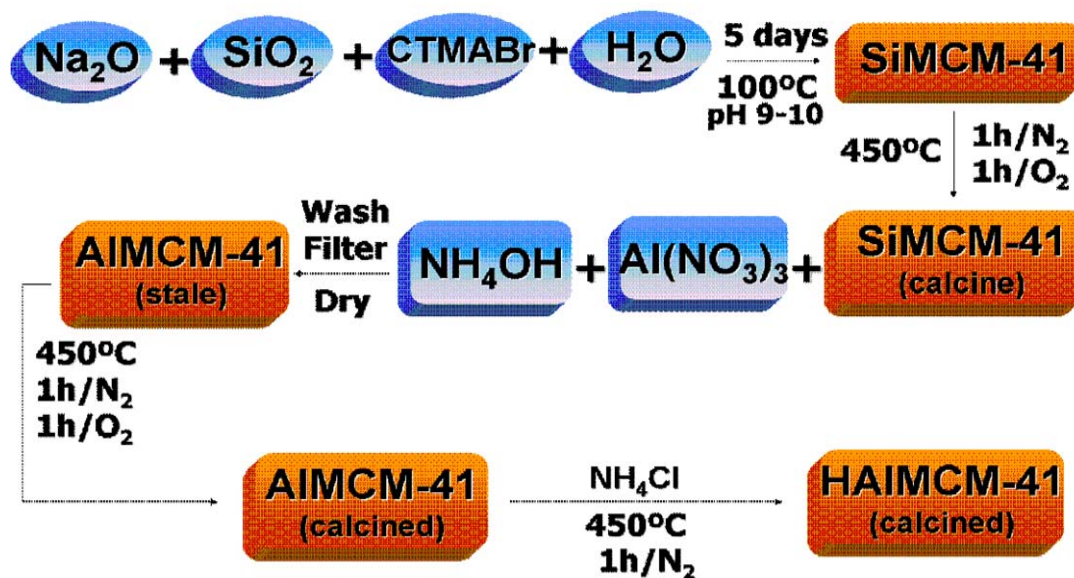


Figura A.2 Fluxograma referente à preparação da peneira molecular mesoporosa Al-MCM-41 através do método pós-síntese.

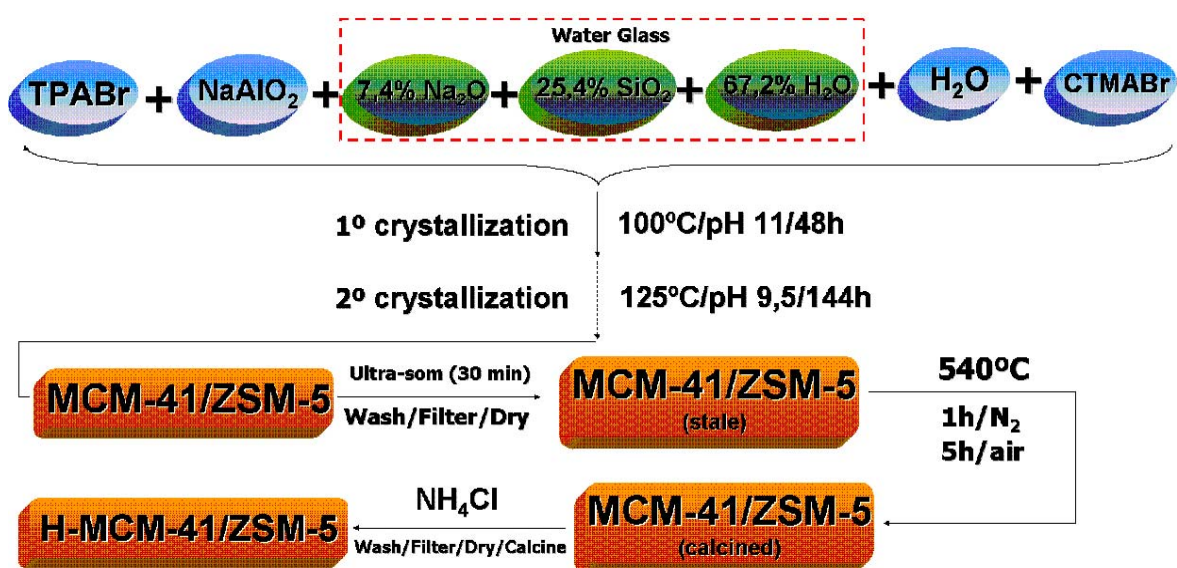
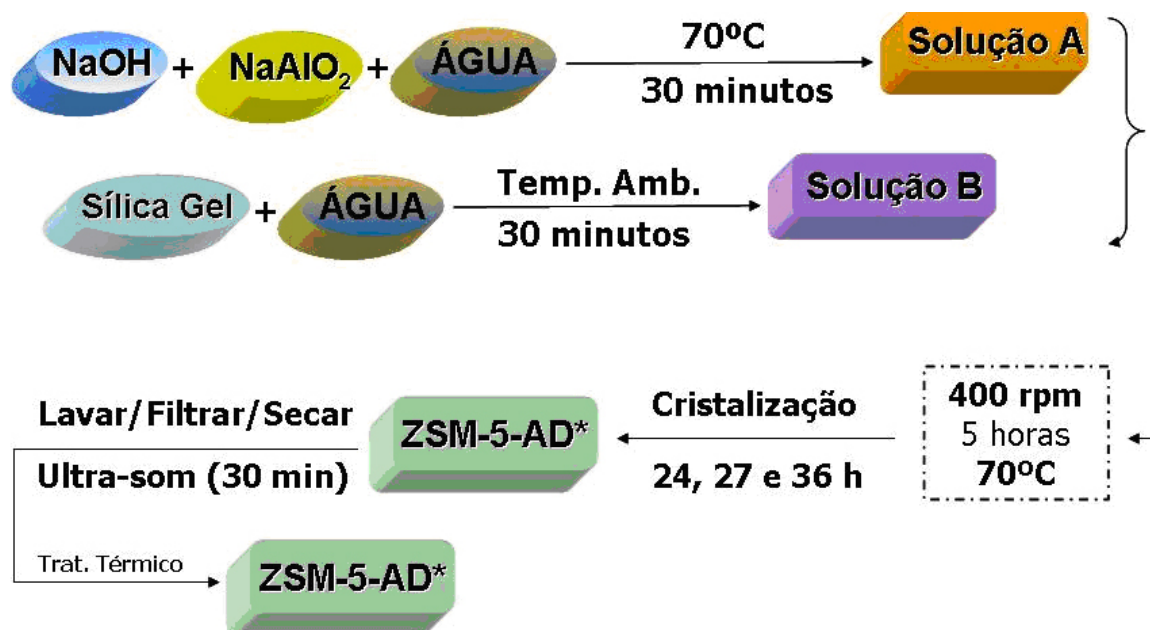


Figura A.3 Fluxograma referente à preparação do compósito híbrido MCM-41/ZSM-5.



*AD = ausência de direcionador

Figura A.4 Fluxograma referente à preparação da zeólita MFI do tipo ZSM-5 na ausência total de direcionador orgânico.

ANEXO B

Análise Termogravimétrica para a avaliação da decomposição do Nitrato de Alumínio sobre a peneira molecular mesoporosa MCM-41.

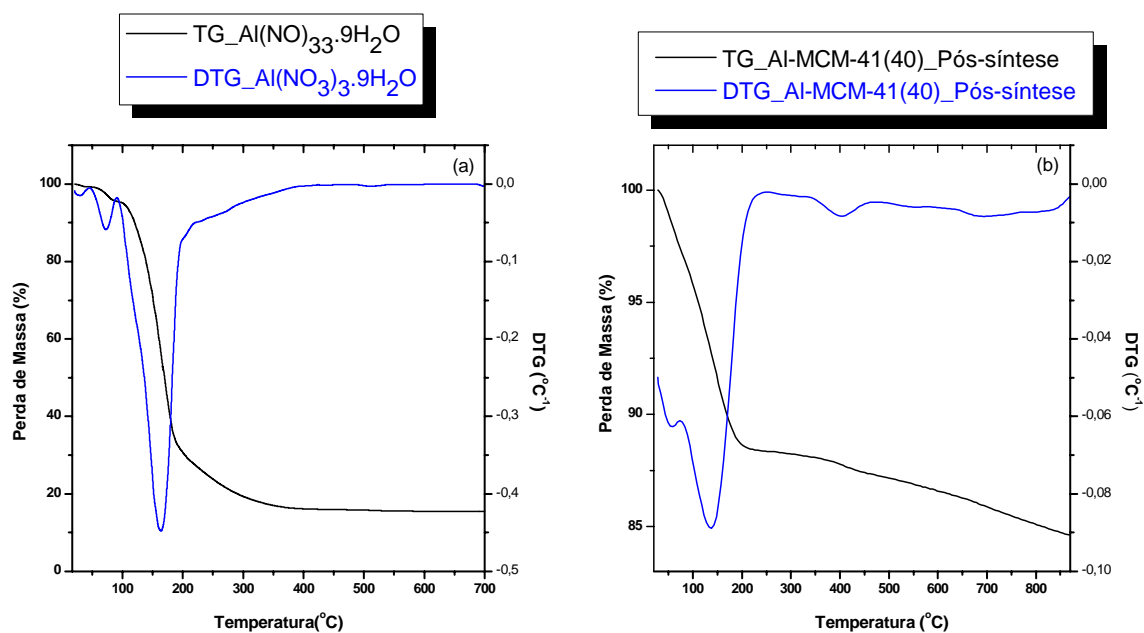


Figura B.1 TG/DTG para (a) o Nitrato de Alumínio e (b) para a amostra Al-MCM-41(40) após a impregnação do Alumínio pelo método pós-síntese.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)