

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
PRH-30 ANP/MCT



Programa de Pós-Graduação
em Química



Síntese e caracterização da peneira molecular MCM-41 contendo terras raras na dessulfurização, utilizando tiofeno como molécula sonda

José Antônio Barros Leal Reis Alves

Dissertação de Mestrado
Natal/RN, maio de 2010

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

José Antônio Barros Leal Reis Alves

Síntese e Caracterização da Peneira Molecular MCM-41 contendo Terras Raras na Dessulfurização, utilizando Tiofeno como Molécula Sonda

Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós Graduação em Química, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química.

Orientadora: Dr^a. Dulce Maria de Araújo Melo

**Natal - RN
2010**

Divisão de Serviços Técnicos

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

Alves, José Antônio Barros Leal Reis.

Síntese e caracterização da peneira molecular MCM-41 contendo terras raras na dessulfurização, utilizando tiofeno como molécula sonda / José Antônio Barros Leal Reis Alves. Natal, RN, 2010.

106 f.

Orientadora: Dulce Maria de Araújo Melo

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

1 Dessulfurização – Dissertação. 2. MCM-41 – Dissertação. 3. Terras raras - Dissertação. 4. Síntese hidrotérmica - Dissertação. 5. Estabilidade hidrotérmica - Dissertação. I. Melo, Dulce Maria de Araújo. II. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. III. Título.

RN/UFRN/BSE- Química

CDU 66.094.522.091.8

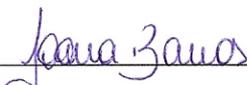
JOSÉ ANTÔNIO BARROS LEAL REIS ALVES

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA PENEIRA MOLECULAR MCM-41
CONTENDO TERRAS RARAS NA DESSULFURIZAÇÃO UTILIZANDO TIOFENO
COMO MOLÉCULA SONDA**

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: 27 de maio de 2010.

Comissão Examinadora:



Dra. Joana Maria de Farias Barros – UFCG



Dr. Eledir Vitor Sobrinho – UFRN



Dra. Dulce Maria de Araújo Melo – UFRN (orientadora)

DEDICATÓRIA

*À Deus, minha família, Sérgio, Ana e Samir,
pelo amor, apoio e carinho.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo presente da vida e perseverança na busca da realização de todos os sonhos.

Aos meus pais, Raimundo Sérgio Alves e Ana Maria Barros Leal Reis Alves, pelo eterno amor que sempre me propiciaram com muito carinho, e por terem sido para a minha vida o maior exemplo de honestidade, confiança, perseverança e dedicação.

Ao meu irmão Samir, pelos incentivos às minhas idéias e aos meus sonhos.

À Professora Dulce Maria de Araújo Melo pela oportunidade e orientação no desenvolvimento deste trabalho.

À Professora Joana Maria de Farias Barros pela motivação, atenção e ensinamentos durante a realização deste trabalho.

Ao Prof. Marcus Antônio de Freitas Melo e a Doutora Patrícia Mendonça Pimentel por todas as sugestões e opiniões dadas neste trabalho.

Ao Prof. Eledir Vitor Sobrinho por ter participado da banca examinadora e contribuído significativamente com discussões sempre pertinentes ao tema.

Aos demais professores do Programa de Pós-Graduação em Química, que diretamente ou indiretamente acabaram por também participar deste trabalho.

À ANP pelo apoio financeiro para desenvolver esta pesquisa.

Ao Érico pela análise de raios-x, sempre com auxílio e agilidade nos resultados.

Ao meu avô Emídio por todo seu amor e conversas sobre estudo e leitura, o que me incentivou muito na pesquisa.

À minha avó leda pelas orações e incentivos dados ao longo do trabalho de pesquisa.

Aos meus amigos Diego, César, Felipe, Emanuel, Vitor, André, Daniel, De Paula, Davi, Ramyro, Leandro da Silva, Diego Magalhães, Benevides, Júnior Sales, pelo incentivo nessa difícil caminhada.

Aos amigos do laboratório de pesquisa LABTAM e LABCIM, Rodrigo, Alexandre, Danilo, Diego, Ary, Renata, Ylde, Érica, Elida, Auristela, Bruno, Júlio César e Romero, pelos incentivos e sugestões dados durante o desenvolvimento do trabalho e pelos diversos momentos de descontração.

Ao casal Daniel e Lara pelo grande incentivo no começo do mestrado.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

Tudo o que somos nasce com nossos pensamentos.

Em nossos pensamentos, fazemos nosso mundo.

(Buda)

RESUMO

As peneiras moleculares mesoporosas do tipo MCM-41 são consideradas promissoras como suporte para metais em processos de refino de materiais a base de petróleo, como catalisadores e como adsorventes para proteção ambiental. Neste trabalho a peneira molecular mesoporosa tipo MCM-41 foi modificada com diferentes terras raras (La, Eu e Yb) para a obtenção de materiais nanoestruturados com propriedades catalíticas. Os catalisadores foram sintetizados pelo método hidrotérmico a 100 °C por 120 horas, apresentando, todas as amostras, no gel de síntese razão molar Si/Ln = 50. Os materiais resultantes, após calcinação a 500 °C por 2 horas, foram caracterizados por: DRX, área superficial pelo método de BET, TG/DTG, FTIR e testes hidrotérmicos a 700°C. As análises de DRX dos catalisadores indicaram que os materiais contendo as terras raras apresentaram estrutura hexagonal característica do material mesoporoso tipo MCM-41. As curvas TG mostraram que a decomposição do direcionador estrutural ocorre nos materiais em temperaturas inferiores a 500°C. As amostras apresentaram variações quanto à área superficial específica, diâmetro médio de poros e espessura da parede de sílica, em função da natureza da terra rara impregnada no material mesoporoso. A estabilidade hidrotérmica foi avaliada através da exposição dos materiais a vapor d'água a 700°C. A adsorção de tiofeno atingiu valores máximos de 80% e a incorporação das terras raras influenciaram no processo. A ordem crescente de capacidade de adsorção seguiu a seguinte seqüência: Yb-MCM-41 < La-MCM-41 < Eu-MCM-41 < MCM-41.

Palavras-chave: MCM-41. Terras raras. Síntese hidrotérmica. Estabilidade hidrotérmica. Dessulfurização.

ABSTRACT

Mesoporous molecular sieves of MCM-41 type are considered as promising support for metal in the refining processes of petroleum-based materials as catalysts and adsorbents for environmental protection. In this work, mesoporous molecular sieves MCM-41 were modified with different rare earth ions (La, Eu e Yb) for the obtaining nanostructured materials with catalytic properties. The catalysts were synthesized by the hydrothermal method at 100°C for 120 h, presenting, all the samples, in the gel of synthesis molar ratio $Si/Ln = 50$. The obtained materials after calcination at 500°C for 2 h were characterized by XRD, surface area BET, TG/DTG, FTIR, and hydrothermal stability at 700°C. The XRD analysis of the catalysts indicated that the materials containing rare earth presented characteristic hexagonal structure of the mesoporous materials of the type MCM-41. The TG curves showed that the decomposition of the structural template occurs in the materials at temperatures lower than 500°C. The samples presented variations as the specific superficial area, average diameter of pores and thickness of the silica wall, as a function of the nature of the rare earth impregnated in the mesoporous material. Hydrothermal stability was evaluated through the exposition of the materials to water vapour at 700°C. The thiophene adsorptions reach a maximum at 80% of conversion and incorporation of the rare earths showed influence in the process. Adsorption capacity followed the sequence: Yb-MCM-41 < La-MCM-41 < Eu-MCM-41 < MCM-41.

Keywords: MCM-41. Rare earth. Hydrothermal synthesis. Hydrothermal stability. Desulfurization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática do tiofeno.....	21
Figura 2 - Exemplos comuns de impurezas encontrados nos destilados de petróleo.....	26
Figura 3 - Mesofases típicas da família M41S.....	29
Figura 4 - Mecanismos de formação da MCM-41.....	30
Figura 5 - Mecanismo de direcionamento cooperativo para formação da MCM-41.....	32
Figura 6 - Representação esquemática do direcionador orgânico.....	33
Figura 7 - Padrão de difratograma de raios-x do material poroso de alta qualidade com estrutura do tipo MCM-41.....	38
Figura 8 - Micrografia eletrônica de transmissão da MCM-41 com arranjo hexagonal de poros... ..	39
Figura 9 - Isoterma de adsorção de N ₂ a 77 K da MCM-41.....	40
Figura 10 - Unidade típica de hidrodessulfurização.....	42
Figura 11 - Fluxograma das etapas de síntese dos materiais MCM-41 puro e modificado com terras raras.....	48
Figura 12 - Diagrama esquemático do sistema utilizado para a calcinação das amostras.....	50
Figura 13 - Diagrama esquemático do arranjo mesoporoso da MCM-41 antes e após a calcinação. T, temperatura; t, tempo; d (100), distância interplanar no plano (100), wt, espessura da parede de sílica e a ₀ parâmetro mesoporoso.....	52
Figura 14 - Representação esquemática do sistema de reação utilizado para avaliação da atividade catalítica dos materiais sintetizados.....	56
Figura 15 - Difratograma de raio-X da amostra MCM-41 calcinada a 500°C.....	60

Figura 16 - Difratoograma de raio-X da amostra La-MCM-41 calcinada a 500°C.	60
Figura 17 - Difratoograma de raio-X da amostra Eu-MCM-41 calcinada a 500°C.	61
Figura 18 - Difratoograma de raio-X da amostra Yb-MCM-41 calcinada a 500°C.	61
Figura 20 - Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ a 77K da amostra La-MCM-41 calcinada.	64
Figura 21 - Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ a 77K da amostra Eu-MCM-41 calcinada.	65
Figura 22 - Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ a 77K da amostra Yb-MCM-41 calcinada.	65
Figura 23 - Possíveis estruturas obtidas para (a) MCM-41 puro e (b) MCM-41 contendo terras raras.....	67
Figura 24 - Espectros de infravermelho da amostra MCM-41: (a) Não calcinado e (b) Calcinado.	68
Figura 25 - Espectros de infravermelho da amostra La-MCM-41: (a) Não calcinado e (b) Calcinado.	68
Figura 26 - Espectros de infravermelho da amostra Eu-MCM-41: (a) Não calcinado e (b) Calcinado.	69
Figura 27 - Espectros de infravermelho da amostra Yb-MCM-41: (a) Não calcinado e (b) Calcinado.	69
Figura 28 - Análise termogravimétrica da MCM-41 não calcinada a 10°C/min.	72
Figura 29 - Análise termogravimétrica da La-MCM-41 não calcinada a 10°C/min.	72
Figura 30 - Análise termogravimétrica da Eu-MCM-41 não calcinada a 10°C/min.	73
Figura 31 - Análise termogravimétrica da Yb-MCM-41 não calcinada a 10°C/min.	73

Figura 32 - Energia de ativação referente à decomposição do direcionador da MCM-41.	76
Figura 33 - Energia de ativação referente à decomposição do direcionador do material La-MCM-41.	76
Figura 34 - Energia de ativação referente à decomposição do direcionador da Eu-MCM-41.	77
Figura 35 - Energia de ativação referente à decomposição do direcionador da Yb-MCM-41.	77
Figura 36 - Difratoograma de raios-x da amostra MCM-41 após tratamento hidrotérmico a 700°C.	79
Figura 37 - Difratoograma de raios-x da amostra La-MCM-41 após tratamento hidrotérmico a 700°C.	79
Figura 38 - Difratoograma de raios-x da amostra Eu-MCM-41 após tratamento hidrotérmico a 700°C.	80
Figura 39 - Difratoograma de raios-x da amostra Yb-MCM-41 após tratamento hidrotérmico a 700°C.	80
Figura 40 - Representação esquemática da adsorção de tiofeno em um adsorvente e o efeito da temperatura.	82
Figura 41 - Percentual de remoção do tiofeno sobre a MCM-41 calcinado.	82
Figura 42 - Percentual de remoção do tiofeno sobre a La-MCM-41 calcinado.	83
Figura 43 - Percentual de remoção de tiofeno sobre a Eu-MCM-41 calcinado.	83
Figura 44 - Percentual de remoção de tiofeno sobre a Yb-MCM-41 calcinado.	84
Figura 45 - Ativação e abertura do anel tiofênico em um sítio de Brønsted de uma zeólita. (1) Anel tiofênico ativado e (2) abertura do anel.	86

Figura 46 - Espectro de infravermelho (a) MCM-41 calcinada antes da adsorção de tiofeno (b) MCM-41 após a adsorção de tiofeno à temperatura ambiente.....	87
Figura 47 - Espectro de infravermelho (a) La-MCM-41 calcinada antes da adsorção de tiofeno (b) La-MCM-41 após a adsorção de tiofeno à temperatura ambiente.....	87
Figura 48 - Espectro de infravermelho (a) Eu-MCM-41 calcinada antes da adsorção de tiofeno (b) Eu-MCM-41 após a adsorção de tiofeno à temperatura ambiente.....	88
Figura 49 - Espectro de infravermelho (a) Yb-MCM-41 calcinada antes da adsorção de tiofeno (b) Yb-MCM-41 após a adsorção de tiofeno à temperatura ambiente.....	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Direcionadores orgânicos que podem ser usados na síntese de materiais mesoporosos da família M41S.	34
Tabela 2 - Estrutura obtida em função da razão surfactante/SiO ₂	36
Tabela 3 - Composição dos géis de síntese das amostras	49
Tabela 4 - Parâmetros relativos à difração de raios – X dos catalisadores.	62
Tabela 5 - Energias de ligação Ln-O e Si-O.....	63
Tabela 6 - Propriedades estruturais das amostras.	66
Tabela 7 - Dados relativos às frequências vibracionais observadas e suas respectivas atribuições feitas para o espectro de infravermelho dos materiais MCM-41 e Ln-MCM-41 (Ln = La, Eu e Yb).....	70
Tabela 8 - Faixas de temperaturas e as respectivas perdas de massa para cada evento.....	74
Tabela 9 - Energia de ativação da etapa de decomposição do surfactante.	78
Tabela 10. Parâmetros relativos à difração de raios – X das amostras após tratamento hidrotérmico a 700°C.....	81
Tabela 11 - Valores obtidos para o estudo de acidez das amostras MCM-41 puro e contendo terras raras.....	85

Lista de Abreviaturas

Ln	Lantanídeo
Si-OH	Grupo Silanol
DRX	Difração de raios-x
°C	Graus Celsius
CTMABr	Brometo de cetiltrimetilamônio
CTMA ⁺	Cátion cetiltrimetilamônio
Ea	Energia de ativação
TG	Termogravimetria
DTG	Derivada primeira da termogravimetria
nm	Nanômetro
wt	Espessura de parede
a _o	Parâmetro de rede
dp	Diâmetro de poros
BET	Brunauer-Emment-Teller
BJH	Barret-Joyer-Halenda
d ₍₁₀₀₎	Distância interplanar do plano (100)
PFPD	<i>Pulsed flame photometric detector</i> (Detector de fotometria de chama pulsante)
HDT	Hidrotratamento
HDS	Hidrodessulfurização
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
CMC	<i>Critical Micelle Concentration</i> (Concentração Micelar Crítica)
LCT	<i>Liquid Cristal Template</i>
MCM	<i>Mobil Composition of Matter</i>
ALPO's	Aluminofosfatos
SAPO's	Silicoaluminofosfatos
MTO	<i>Methanol to Olefins</i>
MTG	<i>Methanol to Gasoline</i>
FCC	<i>Fluid Catalytic Cracking</i> (Craqueamento catalítico fluidizado)

MON

Motor Octane Number

RON

Research Octane Number

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
2	OBJETIVO	23
2.1	OBJETIVO GERAL	23
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	23
3	REVISÃO DA LITERATURA.....	25
3.1	COMPOSTOS PRESENTES NAS FRAÇÕES DE PETRÓLEO.....	25
3.2	EVOLUÇÃO DOS MATERIAIS POROSOS	26
3.3	MATERIAIS MESOPOROSOS DA FAMÍLIA M41S.....	29
3.4	EFEITO DAS CONDIÇÕES DE SÍNTESE	35
3.5	OS LANTANÍDEOS	37
3.6	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	38
3.7	PROCESSO DE DESSULFURIZAÇÃO.....	42
3.7.1	Hidrotratamento - HDT	42
3.7.2	Dessulfurização por adsorção	43
4	MATERIAIS E MÉTODOS	46
4.1	MATERIAIS PRECURSORES	46
4.2	SÍNTESE DOS CATALISADORES.....	46
4.2.1	Síntese da peneira molecular MCM-41	47
4.2.2	Obtenção dos sais de terra rara	47
4.2.3	Síntese da peneira molecular MCM-41 contendo terras raras	48
4.3	CALCINAÇÃO DOS CATALISADORES.....	49
4.4	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	50
4.4.1	Difração de raios - X	50
4.4.2	Análise termogravimétrica	52
4.4.3	Estudo cinético da remoção do surfactante (CTMABr) dos poros dos materiais por termogravimetria	53

4.4.4	Espectroscopia na região do infravermelho	54
4.4.5	Determinação da área superficial	54
4.4.6	Estudo da estabilidade hidrotérmica	55
4.4.7	Teste de dessulfurização, utilizando o tiofeno como molécula sonda	55
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	59
5.1	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	59
5.1.1	Difração de raios – X	59
5.1.2	Determinação da área superficial	63
5.1.3	Espectroscopia na região do infravermelho	67
5.1.4	Análise Termogravimétrica	71
5.1.5	Estudo cinético da remoção do surfactante por termogravimetria	75
6	CONCLUSÃO	91
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	94
	REFERÊNCIAS	96

INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

A descoberta no início da década de 90 de materiais nanoestruturados denominados de família M41S pelos cientistas da Mobil Oil Research and Development Co. (KRESGE *et al.*, 1992; BECK *et al.*, 1992) abriu novas perspectivas para o desenvolvimento de novos materiais com estruturas organizadas, com elevada área superficial e grande acessibilidade de seus sistemas de poros. Estes materiais caracterizam-se como potenciais catalisadores ácidos em processos petroquímicos (STOCKER, 1997; MOKAYA *et al.*, 1996), suportes para heteropoliácidos (KOZHENIKOV *et al.*, 1996; NOKINSKA, 1990), catálise em fase líquida (PINNAVAIA *et al.*, 1995; REDDY *et al.*, 1995), e em tecnologia de materiais avançados (CORMA *et al.*, 1994; LLEWELLYN *et al.*, 1994). A peneira molecular tipo MCM-41, um dos membros mais importantes desta família, apresenta um arranjo hexagonal de mesoporos unidimensionais com diâmetro variando entre 2 e 10nm, área específica variando entre 700-1000m²/g e alto volume de poros. Estas características vêm tornando a MCM-41 um material promissor em catálise, adsorção e em tecnologia de materiais avançados à base de peneiras moleculares, tais como: fotossensores de transferência de elétrons, semicondutores, polímeros, fibras de carbono, clusters e materiais com propriedades ópticas não-lineares (CORMA *et al.*, 1994; HUSSEIN, 1994).

A estabilidade hidrotérmica é uma das propriedades físicas mais importantes para a determinação das aplicações dos materiais mesoporosos com estrutura do tipo MCM-41. Diversos trabalhos têm relatado o aumento da estabilidade térmica de zeólitas (ZHANG, 2001) e outros materiais (TRIGUEIRO *et al.*, 2002) após a adição de cátions de terras raras, principalmente os pertencentes ao grupo dos mais leves (La, Ce, Nd, Sm, Pr). Atualmente, o papel dos cátions La e Ce na estabilidade térmica das zeólitas já é bem conhecido.

Recentemente, foi reportado que as estabilidades térmica e hidrotérmica de materiais nanoestruturados do tipo MCM-41 (HE *et al.*, 1998; ZHANG, 1998) e MSU-X (HUSSEIN, 1996) pode ser aumentada pela incorporação de uma pequena quantidade de elementos lantanídeos. O conhecimento das

características dos lantanídeos tem estimulado vários pesquisadores para investigar novas rotas de síntese e formulações químicas para o desenvolvimento e aplicações destes materiais em catálise (TROVARELLI, 1996; SAYARI, 1996).

Gases de exaustão de motores veiculares e de unidades industriais contribuem largamente para a poluição atmosférica pela a geração de gases contaminantes como os NO_x e SO_x provenientes da queima de combustíveis fósseis para a produção de energia.

Muitos dos óleos crus que estão sendo processados apresentam quantidades de compostos a base de enxofre muito altas, sendo que de 5 % a 10 % do enxofre encontrado está presente na gasolina. Algumas metas têm sido adotadas para minimizar o impacto negativo dos compostos de enxofre presentes nos combustíveis. A legislação dos países desenvolvidos, como os Estados Unidos da América e alguns países europeus limitaram o teor de enxofre em torno de 15 e 10ppm (MCCORMICK, 2005). Até o final do século XX, ambos aceitavam o teor de enxofre de 350 e 500 ppm, respectivamente, de enxofre liberados pela queima de combustíveis. No Brasil, os níveis de enxofre permitidos para liberação em 2003 era de 40.000 ppm. Em 2004, o país alterou sua legislação para o teor máximo de 500 ppm de enxofre liberado.

A necessidade de obter combustíveis cada vez mais limpos para reduzir a poluição atmosférica é hoje uma das principais preocupações da maioria dos países do mundo. O Protocolo de Kyoto assinado em 1997 propôs metas que visavam diminuir e controlar as emissões de gases poluentes. A assinatura desse documento mostra a preocupação mundial acerca da crescente poluição gerada por gases tóxicos, principalmente os provenientes de combustíveis fósseis.

Alguns métodos usados para reduzir o conteúdo de enxofre incluem o pré-tratamento da carga de FCC (*Fluid Catalytic Cracking*), a redução do ponto final da gasolina (tipicamente os últimos 10% da gasolina contém mais de 40% do total de enxofre na gasolina) e o tratamento posterior da gasolina com perda cerca de 8-9 no RON (*Research Octane Number*) e 3-4 no MON (*Motor Octane Number*) (SILVA, 2009).

Outro método implantado pelas refinarias para minimizar o teor de enxofre nos combustíveis é chamado de hidrodessulfurização (HDS), que consiste no tratamento de frações do petróleo leve, médio ou pesado com gás hidrogênio na presença de um catalisador sob condições operacionais definidas.

Os compostos de enxofre presentes nos combustíveis são principalmente os sulfetos alifáticos, dissulfetos, tiofeno e seus derivados alquilados, benzotiofeno e dibenzotiofenos. A maioria desses compostos pode ser removido pelo processo de HDS, porém compostos que contém o átomo de enxofre fechado em cadeias laterais (**Figura 1**), como o tiofeno e seus derivados, dificultam o hidrotreatamento (SHAFI; HUTCHINGS, 2004). Logo, o uso de novas tecnologias para auxiliar na dessulfurização de combustíveis, principalmente da gasolina, em que não se utilize gás hidrogênio e que opere em condições mais brandas se faz necessário. O processo de adsorção de compostos sulfurados tem se mostrado viável para a remoção adicional desses contaminantes por ser mais barato e de alta eficiência.

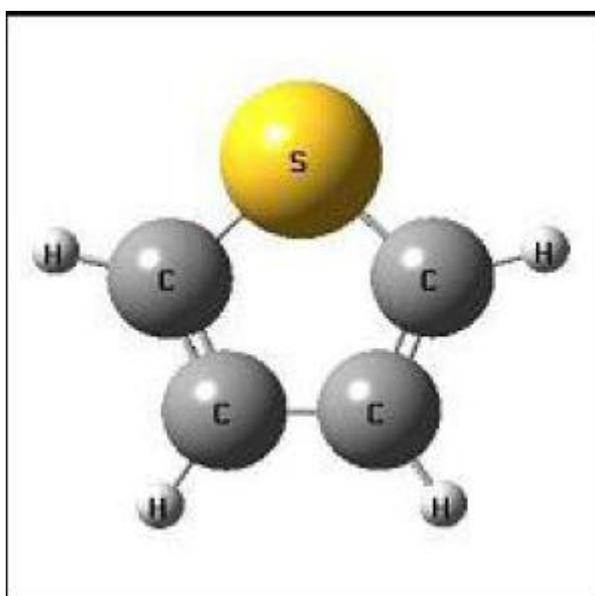


Figura 1 - Representação esquemática do tiofeno.
Fonte: Alecrim, 2005.

OBJETIVOS

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo geral sintetizar e caracterizar a peneira molecular do tipo MCM-41 contendo terras raras para posterior aplicação na dessulfurização do tiofeno.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos podem ser resumidos nos seguintes aspectos:

- Sintetizar a peneira molecular MCM-41 contendo as terras raras lantânio, európio e itérbio pelo método hidrotérmico;
- Caracterizar todos os materiais por difração de raios-x, termogravimetria, espectroscopia de infravermelho e adsorção de nitrogênio pelo método BET;
- Estudar a cinética de remoção do direcionador CTMA⁺ dos materiais;
- Avaliar a estabilidade térmica dos materiais a 700 e 900 °C;
- Avaliar a eficiência dos materiais sintetizados na dessulfurização, utilizando tiofeno como molécula sonda.

*REVISÃO DA
LITERATURA*

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 COMPOSTOS PRESENTES NAS FRAÇÕES DE PETRÓLEO

Por definição, o petróleo é uma mistura de hidrocarbonetos e pode ocorrer em três fases distintas, quais sejam, sólida (xistos betuminosos), líquida (óleo cru) e gasosa (gás natural). Em geral, esta mistura apresenta heteroátomos como contaminantes na forma de derivados sulfurados, nitrogenados, oxigenados ou de complexos metálicos, bem como, metais e sais dissolvidos.

Os níveis de impurezas, ou seja, compostos presentes no petróleo que contem heteroátomos, variam de acordo com a origem do óleo e de características como viscosidade e densidade. Um típico resíduo de destilação a vácuo pode conter uma grande variedade de compostos como piridinas, quinolinas, carbazoles, oxissulfetos, tiofenos, benzotiofenos, dibenzotiofenos, amidas, compostos fenólicos, ácidos carboxílicos, cetonas, ésteres e compostos organometálicos de níquel, ferro e vanádio (SOUZA, 2005). Compostos contendo enxofre são os mais abundantes no petróleo, correspondendo entre 2 a 5% da fração, seguidos por compostos contendo nitrogênio com 0,1 a 1% e em menor quantidade compostos contendo heteroátomos de oxigênio com até 0,1% da fração. A **Figura 2** mostra alguns exemplos comuns de impurezas encontrados nos destilados de petróleo.

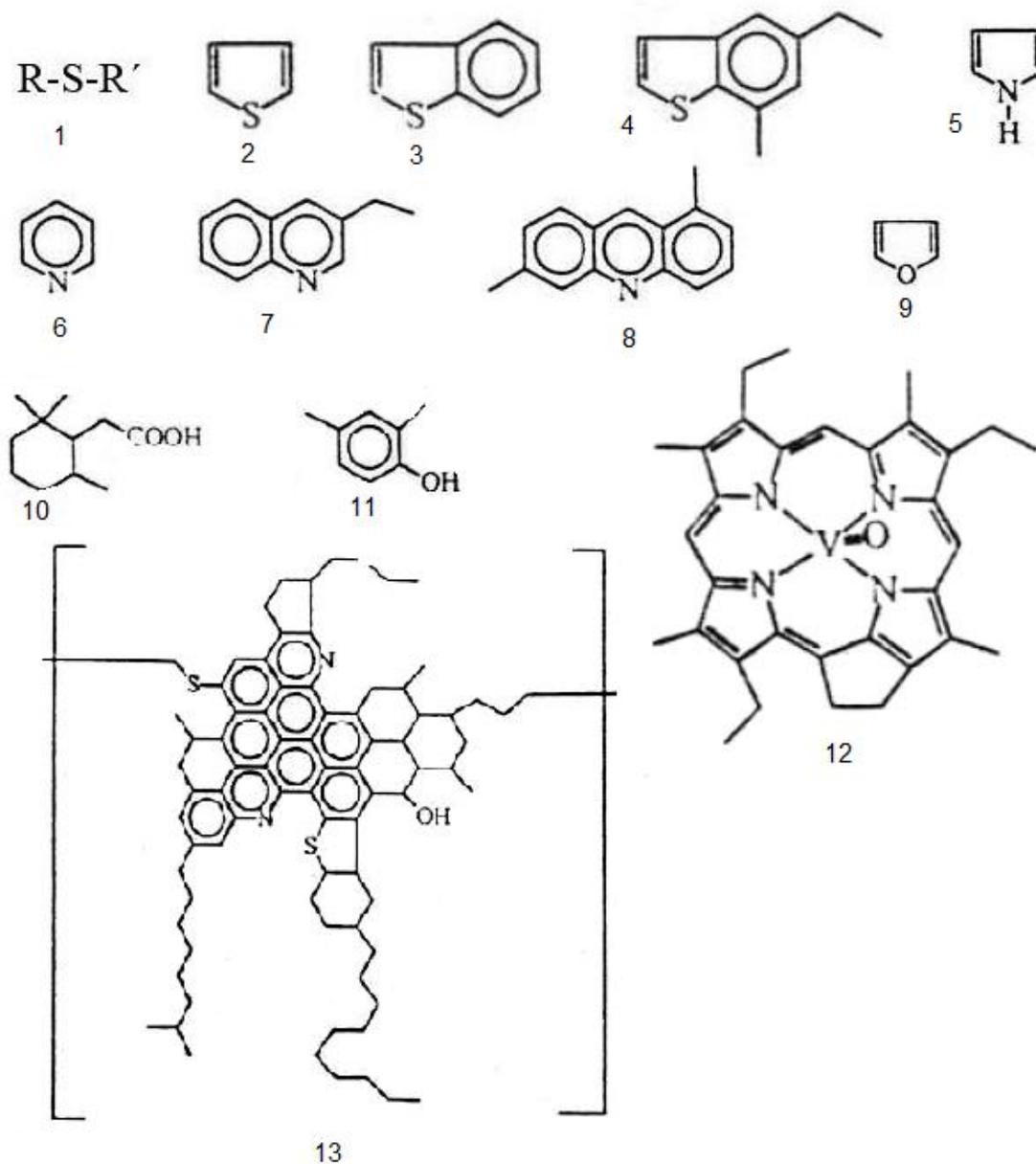


Figura 2 - Exemplos comuns de impurezas encontrados nos destilados de petróleo.

- 1- Mercaptanas; 2- tiofeno; 3- benzotiofeno; 4- bentotiofeno substituído; 5- pirrol; 6- piridina; 7- quinolina; 8- acrina; 9- furano; 10- ácidos carboxílicos; 11- fenóis; 12- porfirinas; 13- Asfaltenos.

3.2 EVOLUÇÃO DOS MATERIAIS POROSOS

Em 1756, o cientista sueco Cronstedt verificou a existência de um mineral, denominado de estilbita, que tinha a capacidade de se intumescer quando submetido à chama, sendo assim batizado de “zeolitho” (do grego, *zeo* = aquecer e *lithos* = pedra). As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos

hidratados formados por poros de dimensão moleculares com arranjo regular de canais e cavidades (3-15Å) interconectados ou não, nas quais se encontram os íons de compensação, moléculas de água ou outros adsorvatos e sais.

As zeólitas são formadas por unidades tetraédricas de XO_4 , em que X geralmente se refere a átomos de silício, alumínio, e em alguns casos, a átomos de fósforo. A substituição do cátion Si^{4+} pelo Al^{3+} na rede do silicato gera um desequilíbrio nas cargas que requer um cátion de compensação, metais alcalinos ou alcalinos terrosos, para manter a neutralidade elétrica (GIANNETO, 1989).

Em 1932, McBain introduziu o termo “peneira molecular” para designar um grupo de zeólitas naturais que tinham a capacidade de separar grupos de moléculas em função do seu diâmetro cinético ser inferior ou superior aos diâmetros dos poros. Esta propriedade também definida como seletividade de forma, foi então tida como a base da arquitetura de novos tipos de matérias zeolíticas. Muitos estudos foram e/ou estão sendo conduzidos no sentido de se obter e aplicar novas zeólitas sintéticas e naturais para determinados tipos de aplicação nas áreas de catálise e adsorção, tornando-as cada vez mais específicas.

Em 1964, um cientista chamado Donald W. Breck da *Mobil Oil Corporation* conseguiu sintetizar uma zeólita do tipo Y, o que viria a revolucionar de forma marcante até os dias de hoje a indústria do refino do petróleo, já que a zeólita Y é um dos principais componentes do mais famoso catalisador típico de craqueamento catalítico fluidizado (FCC) de frações de petróleo.

Na mesma época, vários cientistas inovaram na síntese de zeólitas quando adicionaram cátions alquilamônios ao gel de síntese em elevadas razões molares Si/Al produzindo as zeólitas “N-X” e “N-A”, em que o “N” se refere ao uso de aminas quaternárias.

A síntese da zeólita ZSM-5 publicada por Argauer e Landolt em 1972 também foi um avanço importante no mundo das zeólitas. Este material encontrou uso em vários processos da petroquímica como isomerização de xilenos, alquilação, desproporcionamento e conversão de álcoois em olefinas e parafinas (MTO e MTG).

No final da década de 80 e início dos anos 90 é que os grupos de pesquisa começaram a direcionar seus estudos no sentido de sintetizar materiais com poros maiores. Isso se deu principalmente em função do surgimento de muitos processos de purificação de compostos contendo heteroátomos como: enxofre, nitrogênio e oxigênio presentes no petróleo, cujos compostos apresentavam tamanhos elevados e também em função do crescente aumento do peso das frações de petróleo.

A síntese dos aluminofosfatos (ALPO's) e silicoaluminofosfatos (SAPO's) na década de 80, também revolucionou a catálise (LOK et al., 1984). Até então pelo ponto de vista tradicional, as zeólitas e peneiras moleculares não deveriam ter acima de 12 membros no anel principal. Essas características eram importantes, principalmente tendo em vista suas aplicações no campo de refino de petróleo e na petroquímica que não exigiam poros muito largos. Um importante exemplo desses materiais é o VPI-5 (*Virgínia Polytechnic Institute number 5*), com diâmetro de poro de 1,3nm e com 18 membros de abertura no anel principal. Porém esse material se apresentava com baixa acidez e estabilidade térmica. Outro exemplo é o ALPO-8, sintetizado primeiramente por Dessau (1990), com 14 membros de abertura no anel e com poros variando entre 7,8 a 8,7nm. Jones (1993) sintetizou o JDF-20 com anéis de 20 membros e poros de 6,2 a 14,5nm.

Yanagisawa e colaboradores sintetizaram a Na-Kanemita em 1990, um material de estrutura hexagonal de canais com tamanho uniforme. Os poros tinham diâmetros variáveis podendo atingir até 4,2nm (CORMA, 1997). Estes materiais, apesar de sua larga distribuição de poros, podem ser considerados precursores dos materiais mesoporos da família M41S sintetizados pelos pesquisadores da Mobil Oil em 1992 (KRESGE *et al*, 1992).

Foi então que em 1992, os pesquisadores da Mobil Oil Corporation sintetizaram um conjunto de novos materiais mesoporosos denominados de M41S (*Mobil 41: Synthesis*). Esses materiais são silicatos e aluminossilicatos com diferentes arranjos de poros, em que se destaca a MCM-41 de fase hexagonal (*Mobil Composition of Matter*). Outros membros da família são o MCM-48 de fase cúbica e MCM-50 de fase lamelar. Podem ser observadas também outras fases menos ordenadas e menos estáveis como a fase hexagonal desordenada e a fase de octâmero cúbico, respectivamente. Esses

materiais vieram então para revolucionar todo o cenário do mundo catalítico, visto que apresentavam diâmetro de poros excepcionalmente largos da ordem de 2-10nm. (BECK, *et al.*, 1992). A **Figura 3** mostra as fases típicas da família M41S.

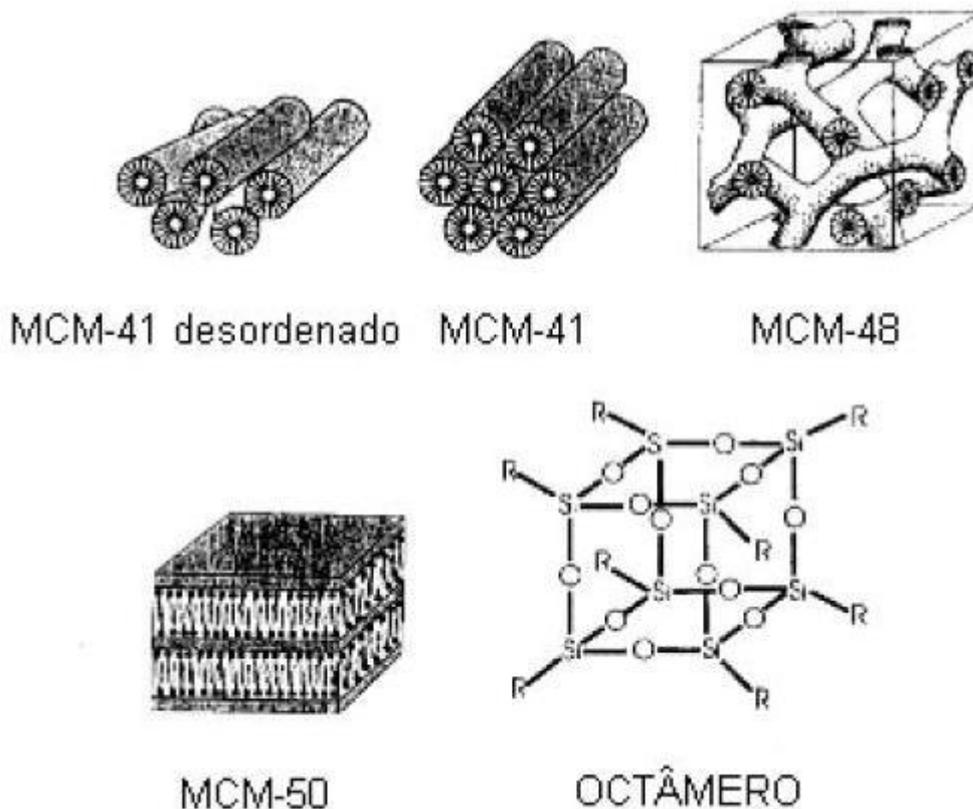


Figura 3 - Mesofases típicas da família M41S.
Fonte: Sousa, 2005.

Além do diâmetro de poros grande, a MCM-41 possui boa estabilidade térmica, altos valores de área específica (600 a 1000m²/g) e grande volume de poros. Estas características vêm tornando a MCM-41 um material promissor em catálise e adsorção (BARROS, 2005).

3.3 MATERIAIS MESOPOROSOS DA FAMÍLIA M41S

A síntese de peneiras moleculares da família M41S desenvolvida revolucionou os estudos no campo de direcionamento de estruturas que até

então eram concebidas com base em pequenas moléculas direcionadoras orgânicas (BECK *et al.*, 1992; VARTULLI *et al.*, 1994). A grande novidade desta síntese foi a de usar moléculas tensoativas de cadeia longa para promover o efeito de direcionamento de formação da estrutura.

A formação das estruturas por direcionamento via cristal líquido foi o primeiro mecanismo proposto para explicar a formação das estruturas da família M41S. O comportamento é baseado naquele das soluções dispersas de moléculas orgânicas formadas por uma parte hidrofóbica e uma outra hidrofílica que, em solução aquosa, tendem a se auto-organizar (agregação de moléculas) e podem formar, dependendo das condições da solução, micelas esféricas ou cilíndricas.

A formação das fases contendo estruturas vizinhas, como por exemplo, a hexagonal (MCM-41), cúbica (MCM-48) e lamelar (MCM-50) são aceitas através desses mecanismos (AURAY *et al.*, 1989). A **Figura 4** mostra os possíveis mecanismos de formação da MCM-41.

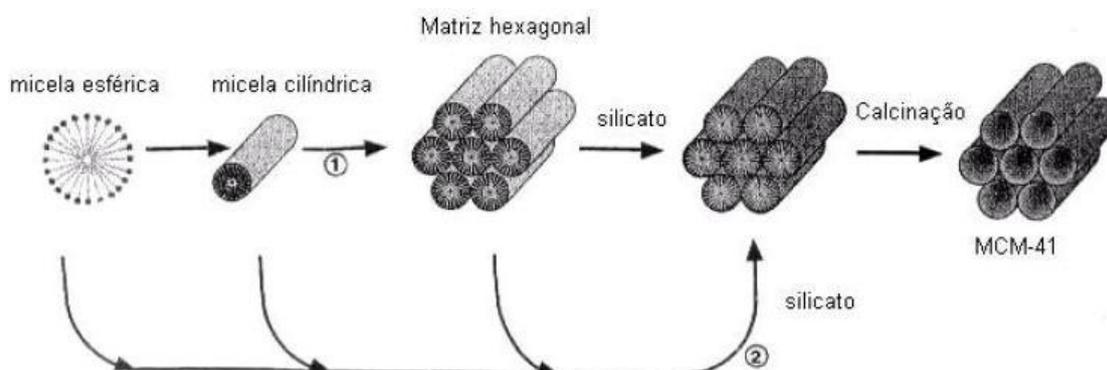


Figura 4 - Mecanismos de formação da MCM-41.
Fonte: Barros, 2005.

No primeiro, a presença de uma mesofase cristalina líquida antecede a etapa de adição das espécies silicatos, ou seja, uma determinada concentração do surfactante excede um valor limitante, atingindo-se um nível crítico denominado CMC1 (*First Critical Micelle Concentration*), formando-se micelas esféricas, onde do lado externo fica o grupo hidrofílico das moléculas do surfactante, enquanto que a cauda destas moléculas é direcionada para o centro da micela. Logo após a formação das micelas existe outra fase denominada CMC2 (*Second Critical Micelle Concentration*), que corresponde a

uma agregação adicional das micelas esféricas formando barras cilíndricas que irão se organizar para formar estruturas com empacotamento hexagonal, seguido da migração e polimerização dos ânions silicato em volta dessas estruturas, resultando na formação da estrutura da MCM-41 (SAYARI, 1996). Esta transformação é fortemente dependente da temperatura, do grau de dissociação do ânion, e do comprimento da cadeia do surfactante (BIZ; OCCELLI, 1998). No segundo, o processo de auto-organização das estruturas cristalinas líquidas ocorre por um efeito mútuo de interação entre os ânions silicatos e os grupos catiônicos presentes nos segmentos hidrofílicos dos tensoativos em solução, ou seja, as espécies silicatos gerados no hidrogel reativo influenciam na formação das micelas tensoativas para direcionar a formação da fase cristalina líquida.

Na literatura podem ser encontrados outros estudos sobre os mecanismos que envolvem a formação dos materiais da família M41S (INAGAKI et al., 1994; ZHAO et al. 1996). Dentre as várias rotas estudadas para a síntese desses materiais um mecanismo proposto é o de direcionamento cooperativo descrito por Firouzi e colaboradores (1995) e Ciesla e Schüth (1999). Este mecanismo propõe que antes da adição das espécies de silicatos deve existir um equilíbrio dinâmico entre as moléculas simples do direcionador, micelas esféricas e cilíndricas na solução (**Figura 5a**). Dessa forma após a adição da fonte de sílica (**Figura 5b**), 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 5c**). 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 5d**). Outro trabalho publicado por Frascch e colaboradores (2000) relata a importância da concentração de tensoativo na orientação preferencial do mecanismo de síntese. Neste caso o LCT (*Liquid Crystal Template*) é seguido quando a concentração de tensoativo está muito próxima ou é igual à de cristal líquido, enquanto que para a ocorrência do mecanismo dirigido pelo íon silicato, deve haver uma concentração de tensoativo próxima ou até abaixo da CMC.

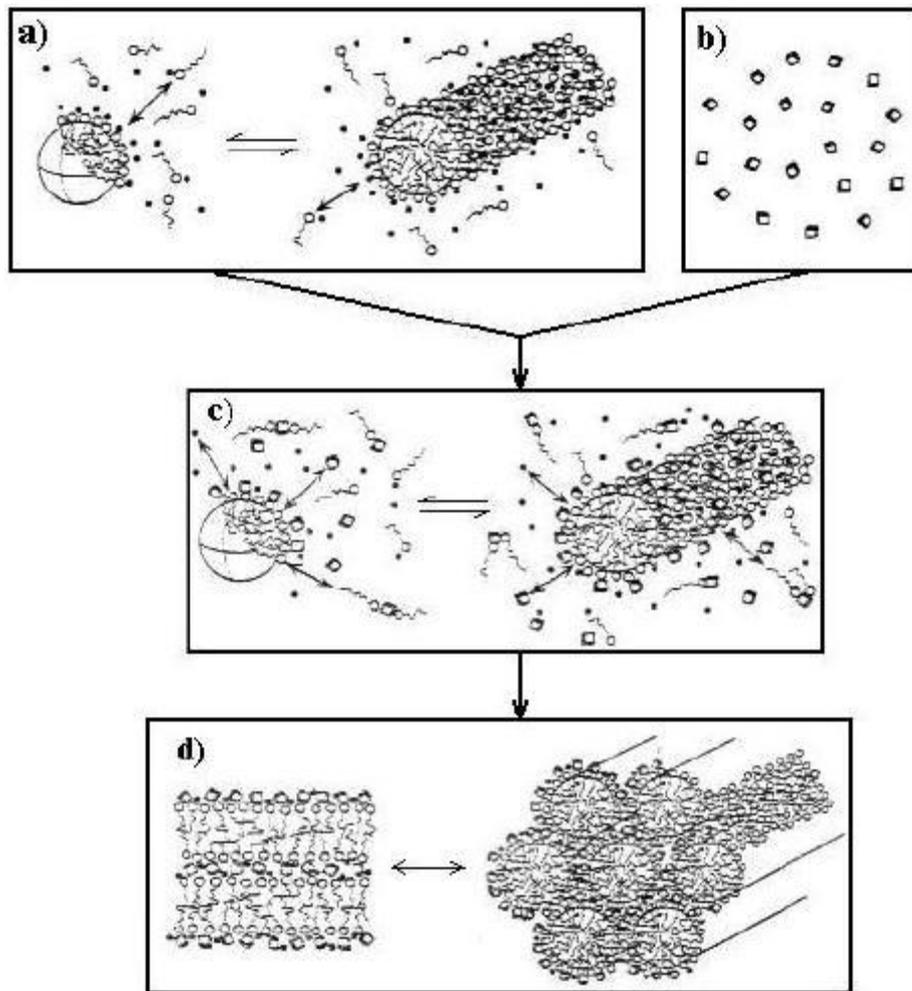


Figura 5 - Mecanismo de direcionamento cooperativo para formação da MCM-41.
 Fonte: Souza, 2005.

A presença de um direcionador orgânico com comprimento da cadeia carbônica variável permite projetar mesofases com diferentes tamanhos de poros. Na preparação da MCM-41 o diâmetro do poro aumentou de 1,8 nm a 2,2nm e 3,7nm quando foram utilizados direcionadores com 8, 12 e 16 átomos de carbono, respectivamente. Para se obter poros com diâmetros maiores do que 4nm é necessário acrescentar auxiliares orgânicos na mistura reacional, o que pode comprometer a organização da estrutura. Em geral, a regularidade diminui quando o tamanho do poro aumenta (SCHUTH, 1995).

O surfactante ou direcionador de estrutura é, portanto, uma molécula anfifílica que possui em sua estrutura molecular dois grupos: um hidrofílico, em uma extremidade, e um hidrofóbico composto por uma cadeia de carbonos de comprimento variável na extremidade oposta (**Figura 6**), que estando

presentes em um sistema, são agentes de superfície ativa (surfactante = *surface active agent*).

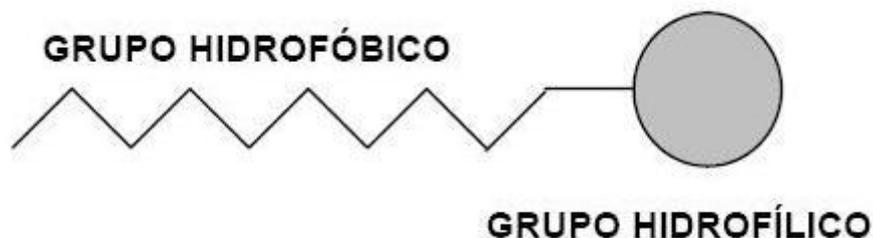


Figura 6 - Representação esquemática do direcionador orgânico.

De acordo com a parte hidrofílica, os surfactantes podem ser classificados em:

- ◆ Surfactantes Catiônicos: São compostos orgânicos que formam cátions em solução aquosa.
- ◆ Surfactantes Anfóteros: São substâncias que, dependendo do pH da solução e da sua estrutura, podem se comportar tanto como surfactantes aniônicos (altos valores de pH), catiônicos (baixos valores de pH) ou espécies neutras.
- ◆ Surfactantes Aniônicos: São compostos orgânicos que durante a sua dissociação em água formam um ânion com um radical de hidrocarbonetos de cadeia longa.
- ◆ Surfactantes não-lônicos: São substâncias que não formam íons em solução aquosa, ou seja, são incapazes de se dissociarem. Caracterizam-se pela ausência de interações eletrostáticas.

A **Tabela 1** lista exemplos de tensoativos que podem ser usados na síntese de materiais mesoporosos.

Tabela 1. Direcionadores orgânicos que podem ser usados na síntese de materiais mesoporosos da família M41S.

Tipos de Surfactantes		
Catiônicos		
$C_nH_{2n+1}(CH_3)_3N^+X^-$		n = 8-22
$C_nH_{2n+1}(C_2H_5)_3N^+X^-$	$X^- = Cl^-, Br^-, OH^-$	n = 12, 14, 16, 18
$(C_nH_{2n+1})_2(CH_3)_2N^+X^-$		n = 10-18
$C_{16}H_{33}N(CH_3)_2C_nH_{2n+1}$		n = 1-12
Anfóteros		
$[C_nH_{2n+1}(CH_3)_2N^+-C_sH_{2s}-N^+(CH_3)_2C_mH_{2m+1}]Br_2$		n = 16, s = 2-12, m = 1-16
Aniônicos		
$C_{14}H_{29}COOH$; $C_{17}H_{35}COOH$		
$C_{12}H_{25}OPO_3H_2$; $C_{14}H_{29}OPO_3K$		
$C_nH_{2n+1}OSO_3Na$		n = 12, 14, 16, 18
$C_{16}H_{33}OSO_3H$; $C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3Na$		
Neutros		
$C_nH_{2n+1}NH_2$		n = 10-16
$C_nH_{2n+1}N(CH_3)_2$		n = 10-16
$C_{11-15}(EO)_n$; C = alquil		n = 9, 12, 15, 20, 30
$C_nPh(EO)_m$; Ph = fenil	n = 8 ou 12 ;	m = 8, 10, 18
$(PEO)_{13}(PPO)_{30}(PEO)_{13}$		

O gel obtido pode ser então submetido a um longo repouso, formando uma fase siloxana pela condensação das espécies de sílica sobre as micelas direcionadoras, ou então, o gel pode ser colocado em um vaso de teflon, fechado em uma autoclave de aço inox e colocado na estufa a temperaturas de 100 – 150 °C por períodos de até 120 horas. Após a cristalização, os sólidos obtidos são filtrados, lavados com água desionizada e então secos em estufa. A remoção do direcionador dos poros do material pode ser realizada em parte por lavagem com solução ácida (ARAUJO; JARONIEC, 2000; ARAUJO *et al.*, 2001) e/ou eliminadas por completo por uma etapa de calcinação a 550°C por 6 horas (BECK, *et al.*, 1992). Métodos alternativos de remoção do tensoativo são a extração supercrítica de fluido (KAWI; LAI, 1998), extração líquida (KIM; RYOO, 1999) e tratamento com oxigênio de plasma (SCHUTH, 1995).

3.4 EFEITO DAS CONDIÇÕES DE SÍNTESE

Os materiais mesoporosos do tipo M41S têm sido preparados por uma grande variedade de condições, existindo, portanto diversos fatores que influenciam na obtenção destes materiais. Os principais fatores que afetam a síntese dos materiais mesoporosos do tipo M41S são:

- Fonte de silício
- Temperatura de cristalização
- pH
- Utilização de cosolventes
- Tipos de surfactante
- Razão surfactante / SiO₂

Quanto à fonte de silício, normalmente utiliza-se silicato de sódio, TEOS (tetraetilortosilicato), TMA-silicato (tetrametilamônio silicato) e sílica amorfa. Dependendo das diferentes condições de síntese (fonte de sílica; pH; comprimento da cadeia do surfactante; entre outras) a cristalização pode acontecer à temperatura ambiente. Entretanto, na maioria dos casos, a temperatura de cristalização fica em torno de 80° - 120°C. A temperaturas baixas, a condensação dos grupos silanóis também é baixa e a agregação das moléculas é então dirigida por interações iônicas. A altas temperaturas (> 50°C), a cinética da condensação dos grupos inorgânicos domina e ambos, a termodinâmica e a cinética, favorecem para a sua diminuição, inicializado pelo agrupamento dos silicatos (SAYARI, 1996).

O efeito do pH na síntese da MCM-41 varia muito de acordo com a metodologia usada. O pH pode variar desde extremamente ácido até muito básico (SILVA, 2009). Na síntese original, proposta pelos pesquisadores da Mobil Oil Corporation, o pH deve ser ajustado entre 9-10 com adição de um ácido ou uma base, CH₃COOH e NaOH, respectivamente. A alcalinidade da mistura reacional favorece a formação de espécies de silicatos altamente solubilizadas na forma de monômeros e dímeros, sendo essas espécies altamente reativas para o processo de cristalização e formação da MCM-41.

Segundo Ryoo *et al.* (1998) modificações no tratamento hidrotérmico e o ajuste do pH utilizando ácido acético levam a uma melhor cristalização, e conseqüentemente a uma melhor formação da MCM-41, devido a um deslocamento do equilíbrio.

Alguns co-solventes podem ser utilizados provocando diferentes efeitos, o mais conhecido é o TMB (trimetilbenzeno), que se dissolve dentro da parte hidrofóbica da micela, agindo como um promotor de aumento de tamanho, para obter materiais com células unitárias mais largas (BIZ ; OCCELLI, 1998).

A obtenção das mesofases pertencentes à família M41S podem ser feitas variando a razão surfactante/SiO₂. Quando a razão molar for aumentada, os produtos obtidos podem ser agrupados dentro de quatro categorias (BIZ e OCCELLI, 1998; VARTULI *et al.*, 1994), como mostra a **Tabela 2**.

Tabela 2 - Estrutura obtida em função da razão surfactante/SiO₂

Surfactante/SiO ₂	Estrutura
< 1,0	Fase hexagonal (MCM-41)
1,0 – 1,5	Fase cúbica (MCM-48)
1,2 – 2,0	Materiais termicamente instáveis
2,0	Octâmero cúbico [(CTMA)SiO _{2,5}] ₈

Fonte: Biz e Ocelli, 1998.

O diâmetro dos poros, espessura das paredes e o tipo estrutura resultante são largamente afetados por parâmetros como o tipo de agente direcionador, a razão molar sílica/agente direcionador, o pH e a temperatura do meio racional e o uso de condições hidrotérmicas. O aumento no tamanho dos poros com o pH e a concentração de sódio depende da conformação do agente direcionador e o arranjo das cadeias orgânicas na superfície da sílica (MOLINA *et al.*, 2004).

3.5 OS LANTANÍDEOS

Lantanídeos, lantânios ou terras-raras são os elementos químicos da família que compreende o escândio (Sc), de número atômico 21; o ítrio (Y) de número atômico 39, e a série de 15 elementos que começa pelo lantânio (La), de número atômico 57 e termina com o lutécio (Lu) de número atômico 71. Embora chamados terras-raras, os lantanídeos não são escassos na natureza. Calcula-se que a crosta terrestre seja formada por 0,02% de lantanídeos e 0,00002% de prata, que tem, portanto, ocorrência mil vezes menor que os lantanídeos (GREENWOOD, 1984) .

A estrutura atômica desses elementos, depois chamados de lantanídeos, foi explicada após a descoberta do conceito de orbitais (GREENWOOD, 1984). Os elementos dessa série caracterizam-se pelo fato de que seus elétrons apresentam um orbital f no quarto nível de energia. Essa disposição eletrônica explica a maioria das propriedades físicas e químicas desses elementos (KALTSOYANNIS, 1999).

Os lantanídeos comportam-se como elementos trivalentes por possuírem três elétrons nos níveis mais externos dos átomos que participam em ligações de valência. Devido a sua estrutura, todos têm propriedades semelhantes e se apresentam com configuração próxima a $[Xe] 4f^n 5d^0 6s^2$, com exceção do cério, gadolínio e lutécio (GREENWOOD, 1984).

Um fato interessante que ocorre na série lantanídica é o decréscimo no raio dos íons desses metais quando se percorre do La^{3+} para o Lu^{3+} . Isto ocorre devido ao aumento da carga nuclear efetiva que é balanceada exatamente pelo aumento simultâneo da carga eletrônica e as características direcionais dos orbitais 4f causam a proteção dos elétrons dos orbitais $4f^n$. Desta forma cada aumento na unidade de carga nuclear produz um aumento na atração da rede inteira da nuvem de carga eletrônica extranuclear e cada íon reduz mais fortemente em comparação com o antecessor da série (GREENWOOD, 1984). Este fato é denominado de contração lantanídica.

Os lantanídeos são classificados de acordo com os conceitos de Pearson como ácidos duros, por isso coordenam-se preferencialmente com

bases duras, especialmente àquelas contendo oxigênio, nitrogênio e enxofre como átomos doadores (PEARSON, 1968).

3.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

A caracterização real da estrutura hexagonal mesoporosa requer o uso de três técnicas independentes: difração de raios-X, microscopia eletrônica de transmissão e análise de adsorção.

O padrão de difratograma de raios-X apresenta tipicamente de três a cinco picos de reflexão entre $2\theta = 2^\circ$ e 5° , como mostra a **Figura 7**. Os planos cristalográficos (100), (110), (200), (210) e (300), segundo os índices de Miller (hkl), mostram o arranjo hexagonal ordenado de tubos de sílica paralelos, assumindo uma célula unitária hexagonal.

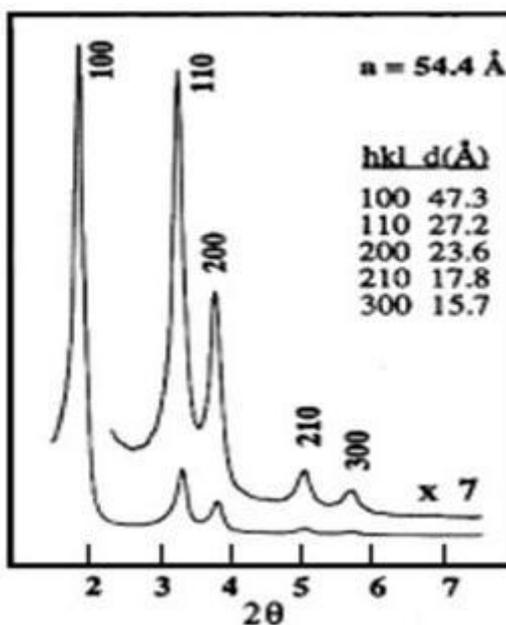


Figura 7 - Padrão de difratograma de raios-x do material poroso de alta qualidade com estrutura do tipo MCM-41.
Fonte: Souza, 2005.

Para explicar a estrutura de poros da MCM-41, a microscopia eletrônica de transmissão (MET) é normalmente utilizada. A **Figura 8** mostra uma imagem de MET de um arranjo hexagonal de poros uniformes medindo 4nm em uma amostra de MCM-41.

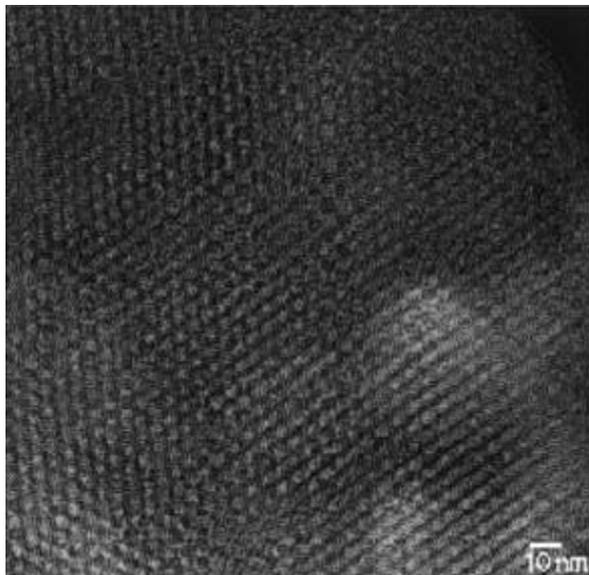


Figura 8 - Micrografia eletrônica de transmissão da MCM-41 com arranjo hexagonal de poros.
Fonte: Barros, 2005.

A análise exata do tamanho de poros e espessura da parede de poro é muito difícil e não é possível em função de problemas de foco. Chen e colaboradores (1997) mostraram para a MCM-41 que o tamanho de poros e espessura da parede depende basicamente das condições de foco e de uma modelagem cuidadosa para se ter uma análise precisa.

A maioria das amostras de MCM-41 não apresentam somente regiões ordenadas, mas também regiões desordenadas, estrutura do tipo “fingerprint” e lamelar. Chenite e colaboradores (1995) mostraram que as linhas paralelas eqüidistantes observadas nas micrografias estão relacionadas à repetição hexagonal entre os tubos.

Técnicas de adsorção são usadas para determinar a porosidade e área superficial específica dos catalisadores sólidos. Logo após a preparação da MCM-41, a fisissorção de gases como N₂, O₂ e Ar tem sido estudada para caracterizar sua porosidade (BRANTON *et al.*, 1994).

Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ da MCM-41, segundo a IUPAC, são isotermas do tipo IV, que são típicas de materiais mesoporosos em

que ocorre processo de adsorção em monocamada a baixas pressões seguida de adsorção em multicamadas com o aparecimento do ponto de inflexão a partir de pressões relativas intermediárias (P/P_0 na faixa de 0,25-0,50) associada à condensação capilar nos mesoporos. Neste ponto, a quantidade de gás adsorvido aumenta abruptamente com pequena variação de pressão devido à condensação das moléculas do adsorbato abaixo de sua pressão de vapor. O adsorbato no estado líquido preenche mesoporos primários até o ponto em que a inclinação da curva diminui formando um patamar quase horizontal. O volume adsorvido a baixas pressões corresponde à adsorção em múltiplas camadas sobre a parede dos poros e não indicam fases microporosas (BRANTON *et al.*, 1993).

Uma isoterma típica de adsorção-dessorção do tipo IV com histerese de uma amostra de MCM-41 pode ser visto na **Figura 9**.

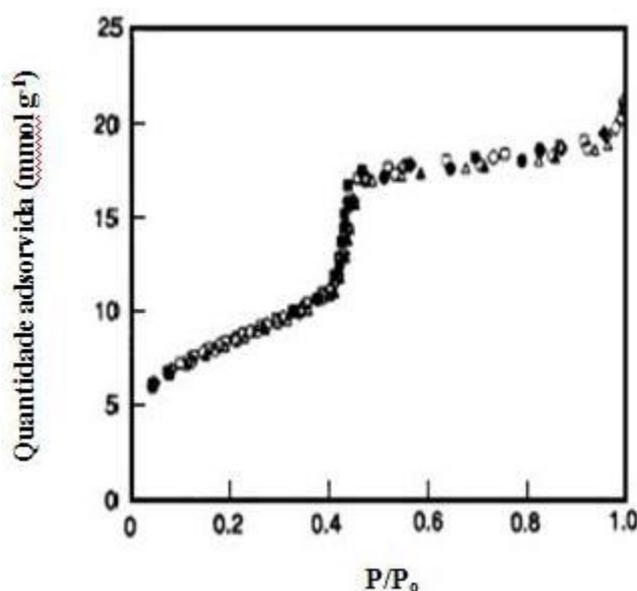


Figura 9 - Isoterma de adsorção de N_2 a 77 K da MCM-41.
Fonte: Barros, 2005.

Para determinar a distribuição do tamanho de poros em poros cilíndricos, diversos métodos são conhecidos baseados nas considerações geométricas (GREGG; SING, 1995), termodinâmicas (SCHULZ-EKLOFF *et al.*, 1995) ou aproximações termodinâmicas estatísticas (KRUK *et al.*, 1997). Um método tradicional para analisar a distribuição do tamanho de poros é o método

Barrett – Joyner – Halenda (BJH) (BARRETT *et al.*, 1951; KRUK *et al.*, 1997) que é baseado na equação de Kelvin e assim é fundamentado na termodinâmica.

A espessura da parede pode ser calculada pela diferença entre o parâmetro de rede ($a_0 = 2d_{100}/3^{1/2}$) determinado por difração de raios-x e o tamanho do poro obtido por análise de adsorção de nitrogênio. No entanto, deve-se ter em mente que os valores são só estimativas, porque não existe nenhum meio seguro para análise do tamanho de poro. Além disso, o parâmetro de rede é calculado freqüentemente em reflexões bastante largas e não correspondem a um valor exato. Estudos mostraram que no caso da síntese original da MCM-41 a espessura da parede é aproximadamente 1nm se o tamanho dos poros variarem entre 2,5 e 10nm (BECK *et al.*, 1997; CORMA *et al.*, 1997).

Técnicas auxiliares de caracterização dos materiais como análise térmica, espectroscopia de infravermelho e fluorescência de raios-x são geralmente utilizadas. Vale salientar que essas técnicas não são fundamentais na caracterização da MCM-41, mas que ajudam a obter o material final desejado.

Análise térmica é o método por meio do qual uma propriedade física de uma substância e ou de seus produtos de reação é medida em função da temperatura. Essa característica possibilita uma avaliação rápida das transformações ocorridas nos materiais de diferentes naturezas (RIVES, 2000). A técnica permite realizar a determinação de muitas propriedades dos materiais, tais como a estabilidade térmica, percentual de água fisissorvida e quimissorvida, pureza, pontos de ebulição, calores de transição, calores específicos, coeficiente de expansão linear; inflamabilidade, reações metal-gás e caracterização de catalisadores, polímeros, minerais, fibras naturais e sintéticas, cerâmicas, dentre outros.

Para os materiais mesoporos do tipo MCM-41 geralmente tem-se três perdas de massa características. A primeira de 80 a 110° C, que corresponde à perda de água fisissorvida; a segunda de 150 a 400 °C correspondendo à perda do surfactante e por fim a última acima de 450°C correspondendo à perda residual das moléculas orgânicas e também com a condensação dos grupos silanóis.

Na área de catálise as técnicas termoanalíticas mais empregados são: termogravimetria (TG), derivada da termogravimetria (DTG), análise térmica diferencial (DTA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) (SILVA, 2009).

A análise de espectroscopia de infravermelho ajuda principalmente na identificação de picos referentes ao direcionador orgânico situado em 2923 e 2853 cm^{-1} . Após a calcinação, essas bandas desaparecem mostrando a eficiência desse processo.

3.7 PROCESSO DE DESSULFURIZAÇÃO

3.7.1 Hidrotratamento - HDT

A hidrodessulfurização (HDS) é o processo de hidrotratamento que tem como objetivo a degradação de compostos de enxofre dos destilados de petróleo utilizando gás hidrogênio. Neste processo a carga que entra no reator é composta tipicamente por resíduos oriundos de uma destilação (atmosférica ou a vácuo) ou de uma unidade de craqueamento (catalítico ou térmico). A **Figura 10** apresenta uma unidade típica de HDS.

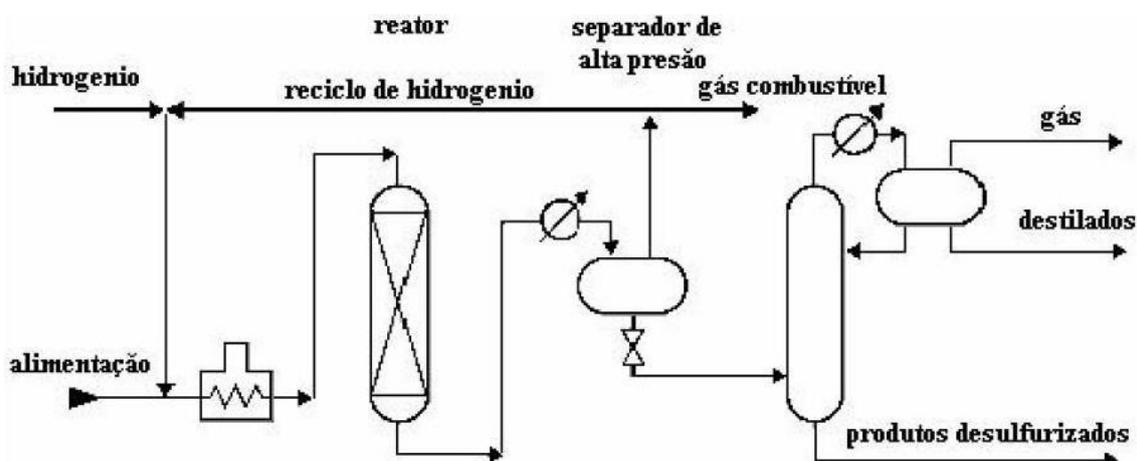


Figura 10 - Unidade típica de hidrodessulfurização.

No processo de HDT a carga é misturada com o hidrogênio gasoso pré-aquecido em uma câmara de aquecimento a 430 °C e é passado sob alta pressão (em torno de 70 atm) em um reator catalítico de leito fixo com fluxo contínuo. A reação produz H₂S e hidrocarbonetos, que deixam o reator e depois são resfriados para uma baixa temperatura para então entrarem num separador de líquidos e gases. Então o H₂S gasoso é capturado e convertido a enxofre elementar.

3.7.2 Dessulfurização por adsorção

O processo de hidrodessulfurização requer H₂ a altas pressões, e tende a saturar alguns componentes do combustível como alqueno e areno, resultando na perda indesejável de octanagem. Como resultado, a hidrodessulfurização de combustíveis torna-se menos útil para a gasolina do que para o diesel, para o qual a hidrogenação dos componentes insaturados pode realmente aumentar a qualidade dos combustíveis (IGLESIA *et al.*, 2004).

Muitos estudos têm sido focalizados na adsorção de compostos de enxofre utilizando zeólitas como 5A, 13X (BAKR, 1994; BAKR, 1997) e ZSM-5 (WEITKAMP *et al.*, 1991; IGLESIA *et al.*, 2004 e KING *et al.*, 2000), argilominerais como bentonita e caolinita na forma ácida (MIKHAIL *et al.*, 2002), carvão ativado (MIKHAIL *et al.*, 2002), alumina (NICHOLSON, 1960; SULTANOV *et al.*, 1975), perovisquita (SOUSA, 2009) dentre outros. Weitkamp e colaboradores (1991) foram os primeiros a relatar a adsorção seletiva de tiofeno em benzeno usando a zeólita ZSM-5. O vapor gasoso contendo 0,18 kPa de tiofeno acarretou numa adsorção de 0,21 moléculas de tiofeno por átomo de Al na rede. King e colaboradores (2000) mostraram também adsorção seletiva de tiofeno, metil-tiofeno e dimetil-tiofeno em tolueno e para-xileno, mas com uma capacidade de adsorção um pouco menor (0,13 moléculas de tiofeno/ átomo de Al na rede). Segundo os autores, esse fato foi observado devido às condições do experimento (altas temperaturas, baixa pressão de tiofeno e adsorção competitiva). Segundo Lercher e Garcia (1992)

o tiofeno é adsorvido por ligações de hidrogênio nos sítios ácidos de Brønsted da zeólita H-ZSM-5. Já nas zeólitas Na-ZSM-5 e K-ZSM-5 há um tipo de ligação forte coordenada entre o anel do tiofeno e os cátions Na^+ e K^+ . Maldonado *et al.* (2003) e Takahashi *et al.* (2002) encontraram que para zeólitas Y que passaram por troca iônica com Ag ou Cu ocorre uma adsorção seletiva de tiofeno em benzeno por complexação- π .

A eficiência da dessulfurização é principalmente determinada pelas propriedades do adsorvente: sua capacidade de adsorção, seletividade para os compostos organossulfurados, durabilidade e regenerabilidade (BABICH; MOULIJN, 2003). A dessulfurização por adsorção, porém, enfrenta dois desafios principais: (i) desenvolver adsorventes com alta capacidade e (ii) com seletividade às combinações de enxofre (principalmente os aromáticos) em cima de outro aromático e combinações de olefinas presente nos combustíveis (JEEVANANDAM *et al.*, 2005).

MATERIAIS E
MÉTODOS

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo descreve a metodologia utilizada para a síntese dos catalisadores, o processo de caracterização físico-química e as condições empregadas para a avaliação das propriedades catalíticas dos mesmos.

4.1 MATERIAIS PRECURSORES

- Sílica gel (95% SiO₂ e 5% H₂O, Merck) como fonte de Si;
- Silicato de sódio (63% SiO₂ e 18% Na₂O, Riedel de Hæen) como fonte de Si e Na;
- Brometo de cetiltrimetilamônio (98%, Vetec) como direcionador estrutural;
- Água desionizada como solvente;
- Acetato de sódio (Carlo Erba);
- Ácido clorídrico (37%, Merck);
- Etanol (95%, Quimex);
- Ácido acético (99,7%, Vetec);
- Óxido de lantânio (99,99%, Vetec);
- Óxido de európio (99,9%, Aldrich);
- Óxido de Itérbio (99,9%, Aldrich);
- Tiofeno (99%, Vetec).

4.2 SÍNTESE DOS CATALISADORES

Os materiais foram sintetizados através do método hidrotérmico incorporando as terras raras (La, Eu e Yb) no gel de síntese da peneira molecular MCM-41.

4.2.1 Síntese da peneira molecular MCM-41

O material MCM-41 foi sintetizado através do método hidrotérmico usando sílica gel e silicato de sódio como fonte de sílica, CTMABr como direcionador estrutural e água. Estes reagentes foram adicionados seguindo as proporções estequiométricas de modo a se obter um gel com composição molar: 1,00 CTMABr: 4,00 SiO₂: 1,00Na₂O: 200,00 H₂O. Para a obtenção do gel, adicionou-se sílica ao silicato de sódio e à metade da água requerida para a síntese. O sistema foi submetido à agitação por 2 horas a 60°C, em seguida uma solução aquosa do direcionador (CTMABr) mais a outra metade da água foi adicionada à mistura que permaneceu sob agitação por mais 1 hora em temperatura ambiente. Então o gel formado foi transferido para um recipiente de teflon e então posto em uma autoclave de aço inoxidável e aquecido em estufa a 100°C por 120 horas. A cada 24 horas foi feita a correção do pH do gel para a faixa entre 9,5 a 10,0 com uma solução 30% de ácido acético. Após 96 horas com o pH já estável foi adicionado acetato de sódio numa proporção molar direcionador/sal de 1:3 para a completa estabilização da sílica. Em seguida o sistema permaneceu por mais 24 horas na estufa a 100°C. Após a cristalização, a autoclave foi retirada da estufa e resfriada até a temperatura ambiente. O seu conteúdo foi lavado com água destilada e em seguida com uma solução 2% de ácido clorídrico em etanol para a remoção de parte do surfactante. Finalmente, o sólido resultante foi submetido à estufa a 100°C por 12 horas e posteriormente calcinado a 500°C, como descrito na no item 3.3.

4.2.2 Obtenção dos sais de terra rara

As soluções de cloretos de terras raras foram obtidas a partir dos respectivos óxidos.

O procedimento utilizado consistiu em pesar a quantidade necessária para se obter no gel de síntese uma razão molar Si/Ln = 50, onde Ln é o

lantânídeo em questão. O óxido de terra rara foi suspenso em aproximadamente 10mL de uma solução aquosa de ácido clorídrico 2M. Após todo óxido ter sido consumido pela solução ácida, o sistema foi colocado em banho maria a 70°C até a completa evaporação do solvente.

4.2.3 Síntese da peneira molecular MCM-41 contendo terras raras

O material MCM-41 contendo terras raras foi sintetizado de acordo com o procedimento descrito no item 3.2.1 acrescentando-se à composição do gel a fonte de cada terra rara de modo a se obter um gel com a seguinte composição molar: 1,00 CTMABr: 4,00 SiO₂: x Ln₂O₃: 1,00 Na₂O: 200,00 H₂O (o valor de “x” foi ajustado para que a razão molar Si/Ln permanecesse igual a 50 em todas as amostras). O fluxograma abaixo representa o procedimento experimental esquematicamente na **Figura 11**.

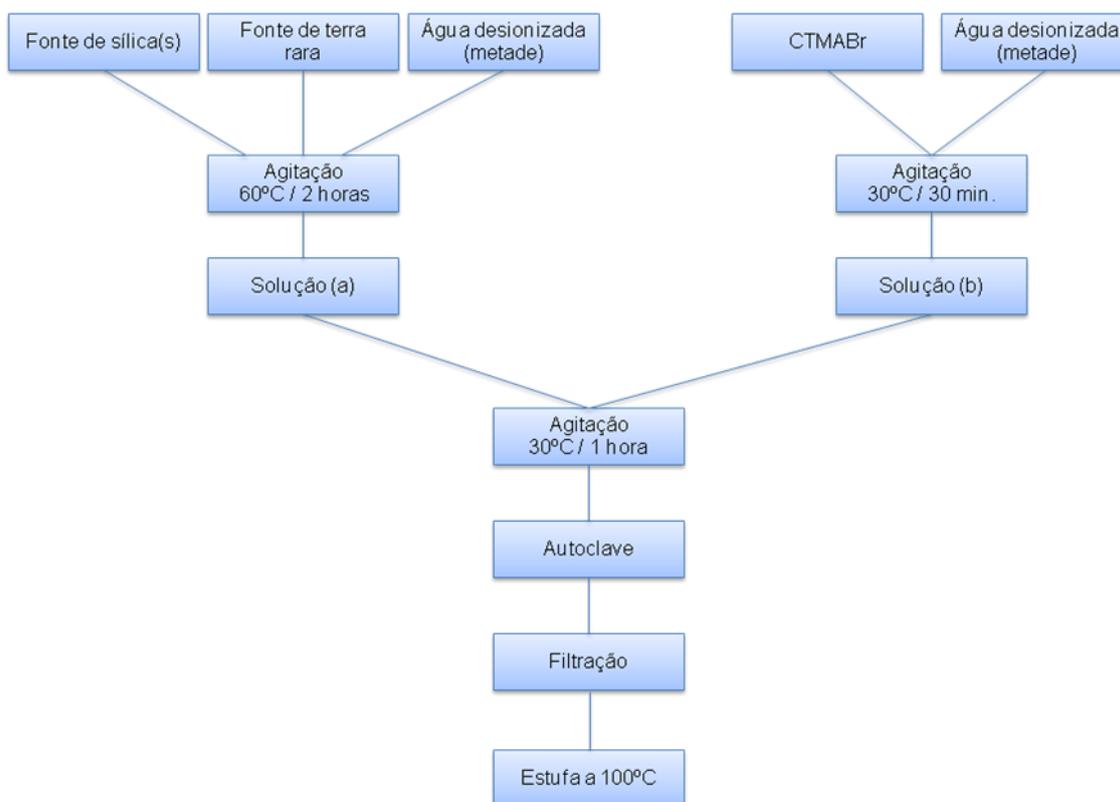


Figura 11 - Fluxograma das etapas de síntese dos materiais MCM-41 puro e modificado com terras raras.

Tabela 3 - Composição dos géis de síntese das amostras

Amostra	Composição Molar do gel de síntese
MCM-41	1,00 CTMABr: 4,00 SiO ₂ : 1,00 Na ₂ O: 200,00 H ₂ O
La-MCM-41	1,00 CTMABr: 4,00 SiO ₂ : x Ln ₂ O ₃ : 1,00 Na ₂ O: 200,00 H ₂ O
Eu-MCM-41	1,00 CTMABr: 4,00 SiO ₂ : x Ln ₂ O ₃ : 1,00 Na ₂ O: 200,00 H ₂ O
Yb-MCM-41	1,00 CTMABr: 4,00 SiO ₂ : x Ln ₂ O ₃ : 1,00 Na ₂ O: 200,00 H ₂ O

x foi ajustado para manter a razão molar Si/Ln igual a 50

4.3 CALCINAÇÃO DOS CATALISADORES

O sistema utilizado para este processo está representado na Figura 12. A etapa de calcinação dos catalisadores ocorreu em duas etapas. Inicialmente a amostra foi submetida a uma rampa de aquecimento de 10°C min⁻¹ da temperatura ambiente até 500°C em atmosfera inerte de nitrogênio a uma vazão de 100 mL min⁻¹. Após ter atingido a temperatura de 500°C, o sistema permaneceu nesta condição por 1 hora. Em seguida, o fluxo de nitrogênio foi trocado por ar sintético na vazão de 100 mL min⁻¹ por tempo adicional de 1 hora. Este processo de calcinação tem como objetivo a remoção do direcionador estrutural dos poros dos catalisadores.

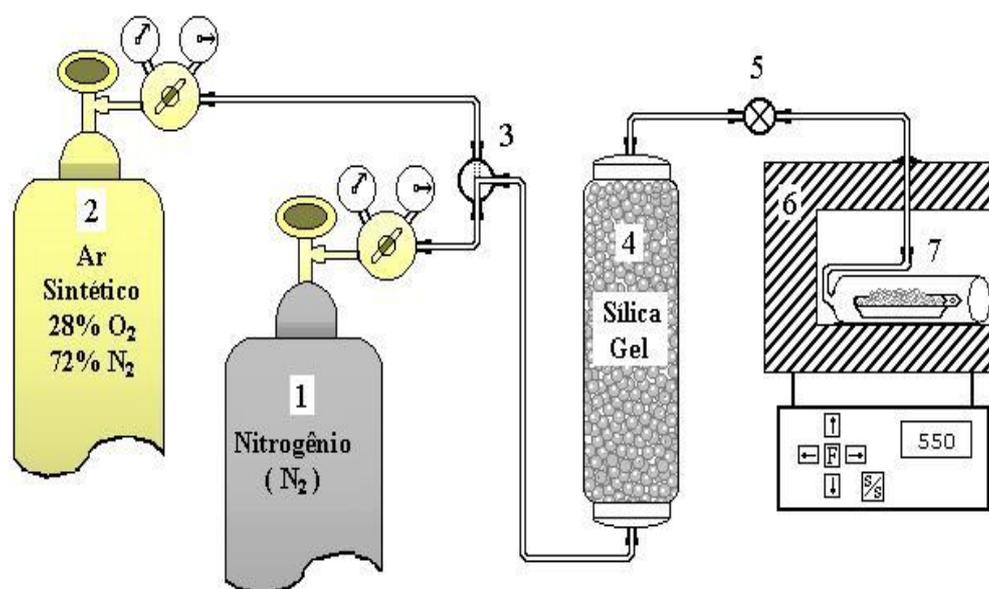


Figura 12 - Diagrama esquemático do sistema utilizado para a calcinação das amostras.

Onde: 1 e 2 - cilindros de N₂ e ar sintético respectivamente, 3 - válvula de seleção de gases, 4 - adsorvente para retenção de umidade, 5 - válvula de ajuste de vazão, 6 - forno e 7 - amostra.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

4.4.1 Difração de raios - X

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

Os difratogramas de raios X foram utilizados para a identificação da estrutura hexagonal característica dos materiais mesoporosos tipo MCM-41. O parâmetro do arranjo hexagonal mesoporoso a_0 (parâmetro de rede) da

estrutura MCM-41 é obtido através do pico de reflexão para o plano (100), o qual é o mais característico no difratograma de raios-X, sendo calculado pelas equações 3.01 a 3.03 (BECK *et al.*, 1992) . A **Figura 13** mostra um diagrama esquemático do arranjo mesoporoso do material MCM-41.

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

(Equação 4.01)

para o plano (100) teremos:

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

(Equação 4.02)

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

(Equação 4.03)

onde:

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

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

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

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

(Equação 4.04)

Onde:

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

Pelo difratograma de raios-X do material mesoporoso MCM-41 observa-se a presença de quatro ângulos de Bragg que são representados em sua forma

simplificada pelas reflexões dos planos (100), (110), (200) e (210) (KRESGE *et al.*, 1992; BECK *et al.*, 1992), entretanto a existência de um único plano (100) tem sido determinante para evidenciar a presença da estrutura MCM-41 (BECK *et al.*, 1992).

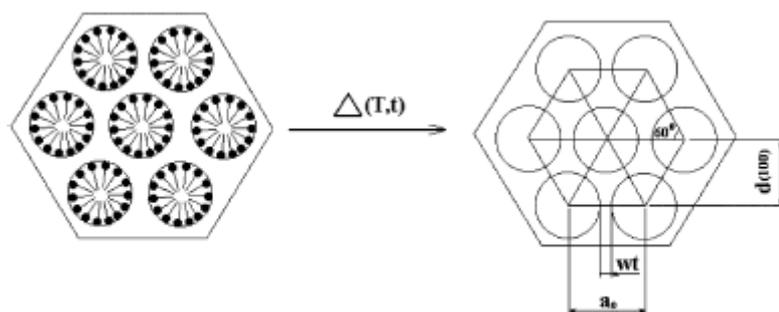


Figura 13 - Diagrama esquemático do arranjo mesoporoso da MCM-41 antes e após a calcinação. T, temperatura; t, tempo; d (100), distância interplanar no plano (100), w_t , espessura da parede de sílica e a_0 parâmetro mesoporoso.

Fonte: Silva, 2009.

4.4.2 Análise termogravimétrica

As análises termogravimétricas (TG/DTG) dos materiais em estudo foram realizadas em uma termobalança da Shimadzu TG/DTA-60H, a uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, na faixa de temperatura ambiente até 800°C , utilizando-se atmosfera dinâmica de nitrogênio na vazão de 25mL min^{-1} . Em todas as análises foram utilizados cadinhos de alumina de $70\mu\text{L}$ e uma massa de amostra de aproximadamente 3 mg.

A partir das curvas termogravimétricas das amostras antes da etapa de calcinação, foram determinadas as quantidades de água e de direcionador orgânico presentes (CTMABr), bem como, as faixas de temperatura onde estas moléculas foram removidas. Estes dados foram fundamentais para a determinação da menor temperatura de calcinação necessária para a remoção do direcionador orgânico dos poros dos materiais.

4.4.3 Estudo cinético da remoção do surfactante (CTMABr) dos poros dos materiais por termogravimetria

A remoção total do direcionador estrutural dos poros das amostras é o objetivo principal da etapa de calcinação. Altas temperaturas favorecem a rápida remoção do surfactante, mas por outro lado, podem causar a destruição da estrutura MCM-41 pela quebra das ligações da sílica tetraédrica.

O estudo cinético de remoção do surfactante foi modelado segundo o modelo proposto por Vyazovkin. A metodologia desenvolvida consiste em um método integral de análise cinética com múltiplas taxas de aquecimento para calcular a cinética de reações simples e complexas em função de várias variáveis (VYAZOVKIN, 1998).

A equação básica da cinética não isotérmica é dada a seguir:

Onde k é a constante de velocidade (s^{-1}) e β é a taxa de aquecimento ($^{\circ}Cs^{-1}$).

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

(Equação 4.05)

Relacionando k com a equação de Arrhenius $k=k_0e^{-E_a/RT}$, e integrando a equação 4.05, temos:

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

(Equação 4.06)

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

$$\int_{T_0}^T e^{-E/RT} dT \approx \frac{R}{E} T^2 e^{-E/RT}$$

(Equação 4.07)

Substituindo a integral da temperatura, rearranjando e tomando o logaritmo:

$$\ln \frac{\beta}{T_{\alpha}^2} = \ln \left[\frac{Rk_0}{E_{ag\alpha}} \right] - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T_{\alpha}}$$

(Equação 4.08)

Para cada conversão (α), $\ln(\beta/T_{\alpha}^2)$ é plotado versus $1/T_{\alpha}$, fornecendo uma linha reta com a inclinação $-E_a/R$, conseqüentemente a energia de ativação é obtida em função da conversão (VYAZOVKIN, 1988).

4.4.4 Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier da Bio-Raid Excalibur Series modelo FTS 3000 MX, usando KBr como agente dispersante. As pastilhas foram preparadas pela mistura de aproximadamente 0,7mg de amostra com uma quantidade suficiente de KBr para se atingir a concentração de 1% em massa. Em seguida, a mistura foi homogeneizada em um almofariz, transferida para o pastilhador e submetida a uma pressão de 8 ton cm^{-2} , formando uma pastilha fina e translúcida. Os espectros foram obtidos na região de 4000 a 400 cm^{-1} .

4.4.5 Determinação da área superficial

A área superficial dos materiais foi determinada por meio de adsorção de N_2 a 77K usando o método BET em um equipamento da Quantachrome modelo NOVA-2000. Antes de cada análise cerca de 0,5g de amostra, previamente calcinada, foi pré-tratada a 200°C sob vácuo por 3 horas. Esse tratamento visa remover a umidade da superfície do sólido. As isotermas de adsorção de N_2 para as amostras foram obtidas na faixa de P/P_0 entre 0,1 e 0,9 permitindo-se obter informações importantes sobre os materiais, tais como: área superficial, diâmetro de poro, área externa e volume mesoporoso. Os

dados de área superficial são importantes para se avaliar a influência da incorporação das terras raras no material mesoporoso MCM-41.

4.4.6 Estudo da estabilidade hidrotérmica

Foi adotado o seguinte procedimento experimental para testar os materiais quanto a sua estabilidade hidrotérmica. Cerca de 100mg de catalisador foi pesado em cadinho de porcelana e colocado dentro de uma mufla sob fluxo de nitrogênio a uma vazão de 100mLmin⁻¹. O sistema foi aquecido da temperatura ambiente a 700°C a uma taxa de aquecimento de 20°Cmin⁻¹. Ao atingir 700°C, o fluxo de nitrogênio foi desviado para arrastar vapor de água até a amostra durante 120min. Após o teste hidrotérmico as amostras foram submetidas à análise de difração de raios-X nas mesmas condições descritas no item 3.4.1. A estabilidade hidrotérmica dos materiais foi avaliada mediante verificação dos difratogramas obtidos, aonde foi possível observar quais as amostras mantiveram a estrutura hexagonal após o teste.

4.4.7 Teste de dessulfurização, utilizando o tiofeno como molécula sonda

As reações de dessulfurização, utilizando o tiofeno como molécula sonda foram realizadas no aparato experimental mostrado esquematicamente na **Figura 14** a temperatura ambiente do laboratório. Este sistema é formado por um micro-reator, do tipo em U de borossilicato de 0,64cm de diâmetro externo e é provido de bulbo (1,91cm de diâmetro) onde, por colocação de lã de vidro, o sólido é suportado. O bulbo possui um acoplamento para um termopar através do qual a temperatura do sistema é monitorada. O micro-reator é conectado à unidade por flanges de aço inox 316. O sistema é operado em fluxo contínuo de nitrogênio à temperatura ambiente e pressão de 1atm. Em cada corrida, utilizou-se 100mg de catalisador e o fluxo foi ajustado para se

obter uma razão de fluxo molar de reagente por massa de catalisador (F/W) igual a $0,7 \text{ mol h}^{-1} \text{ mcat}^{-1}$. A saída do reator está conectada, através de uma linha de aço inox aquecida à 120°C , com um cromatógrafo a gás Varian Modelo CP 3800 equipado com uma válvula automática de injeção de amostras gasosas. O sistema de análise cromatográfica possui um detector PFPD seletivo a enxofre. O contaminante utilizado foi o tiofeno e o gás de arraste utilizado na reação foi o N_2 , o qual foi introduzido em um tubo de permeação dentro do saturador para arrastar os vapores de tiofeno até o micro-reator contendo a amostra, com uma vazão de 30 mL/min . A separação e identificação dos produtos da reação foi realizada em uma coluna do tipo VF5 MS, com diâmetro de $0,25 \text{ mm}$, comprimento de 30 m e espessura de $0,25 \mu\text{m}$. O sistema automático de injeção das amostras gasosas foi pré-programado para realizar análises dos produtos da reação em intervalos de 6 minutos.

A **Figura 14** ilustra o sistema experimental utilizado na reação de dessulfurização de tiofeno.

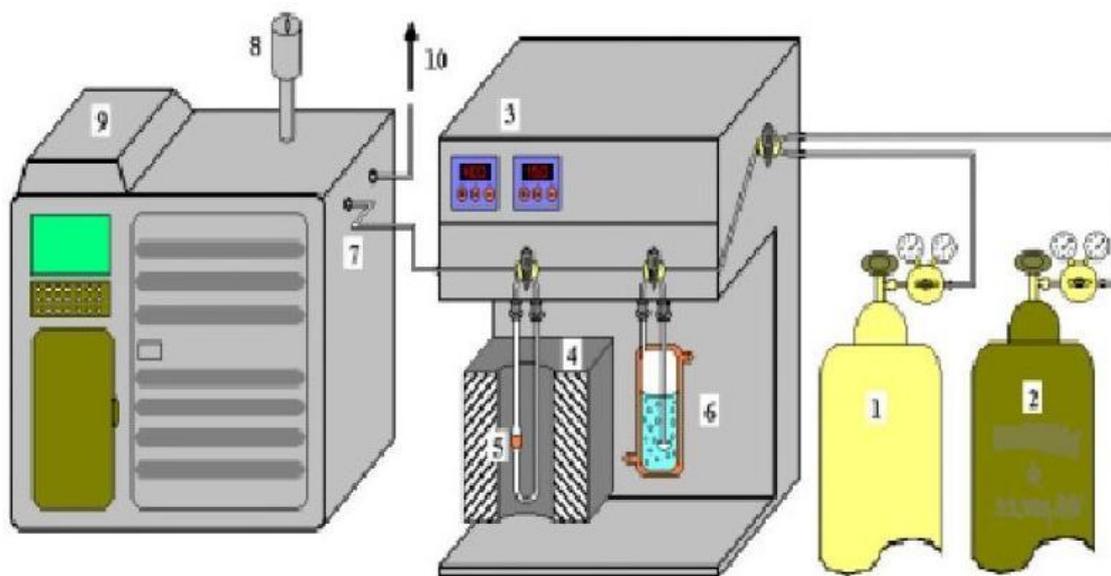


Figura 14 - Representação esquemática do sistema de reação utilizado para avaliação da atividade catalítica dos materiais sintetizados.

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

A identificação e quantificação dos reagentes e produtos da reação foram realizadas por comparação entre os tempos de retenção obtidos nos

cromatogramas e os tempos de retenção de padrões previamente injetados sob as mesmas condições de análises.

*RESULTADOS E
DISCUSSÕES*

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

5.1.1 Difração de raios – X

As análises de DRX pelo método do pó foram realizadas nos materiais obtidos na forma calcinada, com o objetivo de verificar as propriedades estruturais com a formação da estrutura hexagonal mesoporosa proposta por Beck e colaboradores (1992) para a amostra de MCM-41 puro e contendo terras raras. Foi dada ênfase a se observar a obtenção de cinco picos de difração, referentes aos planos, cujos índices são (100), (110), (200), (210) e (300), que são característicos de uma estrutura hexagonal comum aos materiais tipo MCM-41 (ZHAO *et al.*, 1996; BECK *et al.*, 1992).

Os resultados de DRX para as amostras de MCM-41 puro e contendo terras raras estão apresentados nas **Figuras 15 a 18**. Os padrões de DRX de todas as amostras apresentam três picos típicos, um com uma elevada intensidade, atribuído a linha de reflexão do plano (100) e dois outros com menor intensidade atribuída às reflexões dos planos (110) e (200) característicos da estrutura hexagonal mesoporosa como descrito por Beck e colaboradores (1992). A presença destes picos nas amostras indica que a ordem estrutural foi mantida após a incorporação das terras raras. Através dos difratogramas das amostras modificadas com lantanídeos observa-se a similaridade do difratograma padrão da MCM-41, exceto nas posições e intensidades do pico (100).

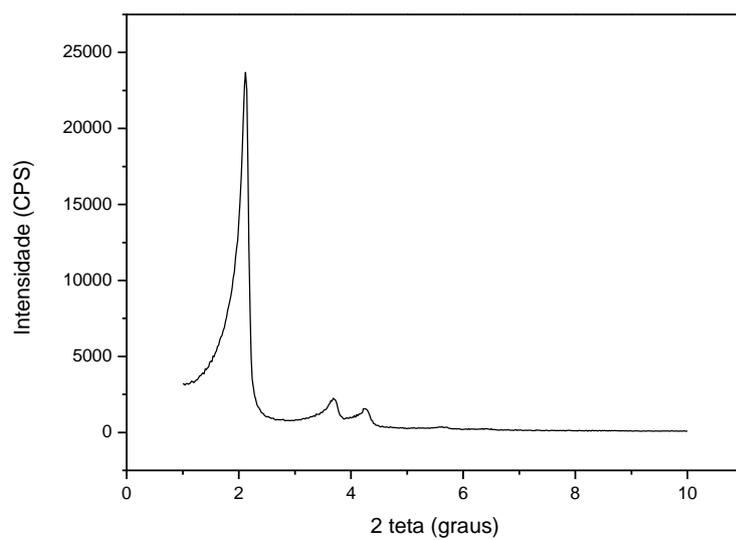


Figura 15 - Difratoograma de raio-X da amostra MCM-41 calcinada a 500°C.

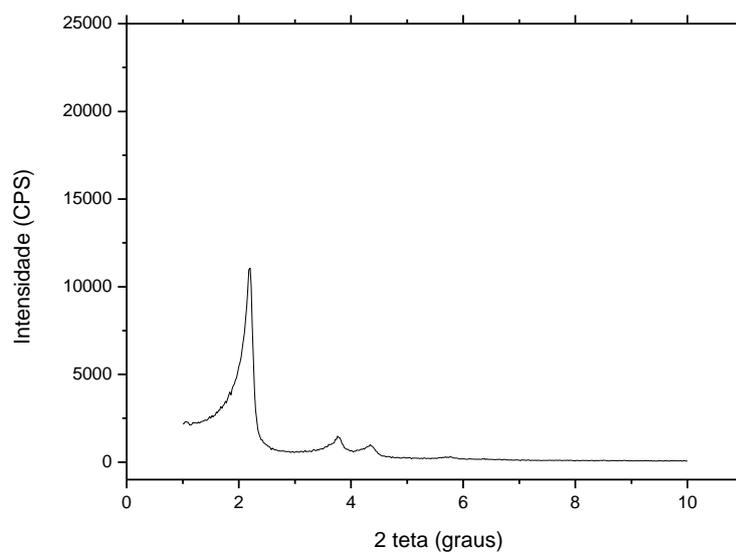


Figura 16 - Difratoograma de raio-X da amostra La-MCM-41 calcinada a 500°C.

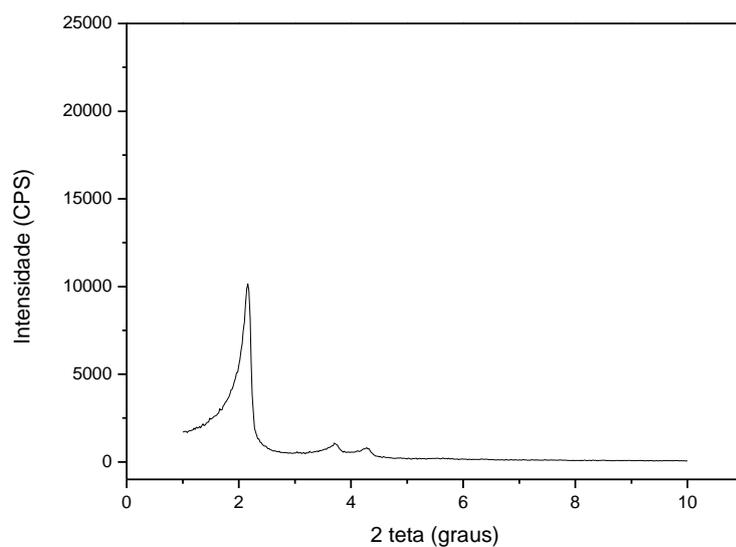


Figura 17 - Difratoograma de raio-X da amostra Eu-MCM-41 calcinada a 500°C.

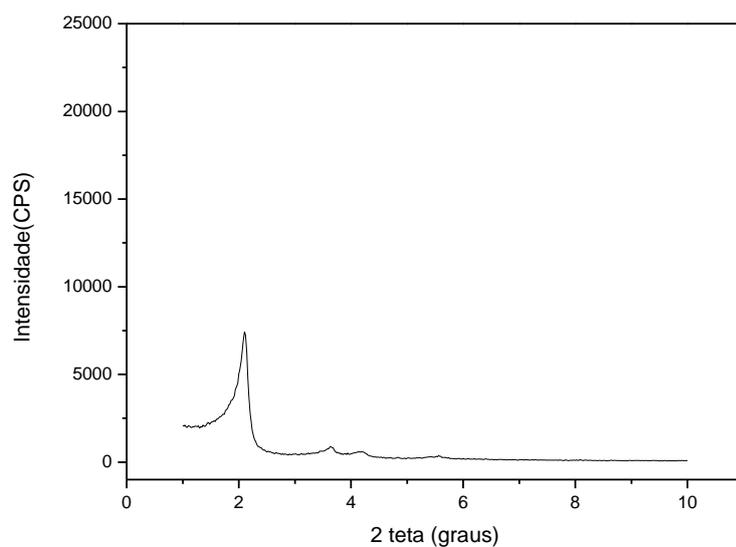


Figura 18 - Difratoograma de raio-X da amostra Yb-MCM-41 calcinada a 500°C.

A diminuição da intensidade de reflexão dos planos (100, 110 e 200) nas amostras contendo as terras raras indica uma diminuição no ordenamento da estrutura hexagonal, apresentando um arranjo de canais não muito regular. Araújo e Jaroniec (1999) observaram que a presença de heteroátomos modifica a intensidade das reflexões no difratograma. Isto pode ser explicado em função da dificuldade de incorporar os lantanídeos mais pesados na rede

da MCM-41. Uma vez que o tamanho dos íons trivalentes de terras raras é propriedade determinante para a estabilidade da coordenação destes com o oxigênio. Empacotamentos fechados de oxigênio com silício e cátions de terras raras acomodados em estruturas octaédricas e tetraédricas não são encontrados em silicatos contendo terras raras aonde a contração lantanídica é mais acentuada. A parte aniônica da estrutura, representada por oxigênios e SiO₄ (tetraédricos) podem ser adaptadas a cátions de terras raras até atingir o grau de distorção máximo permitido na estrutura tetraédrica do SiO₄ individual. O caráter eletrostático da ligação (75%) e as forças fortemente polarizantes dos íons lantanídeos mais pesados contra o oxigênio resulta numa extrema distorção nos tetraedros SiO₄ (FELSCHER, 1972).

O pico em $2\theta = 2,12$, correspondente à reflexão (100) na amostra MCM-41, nos fornece, de acordo com a regra de Bragg (equações 3.01 a 3.04), a dimensão do parâmetro de rede hexagonal (a_0) para a MCM-41 que foi de 4,61 nm. Em todas as amostras contendo terras raras observou-se uma diminuição do a_0 , indicando que houve uma contração da rede. Nessas amostras a contração da estrutura foi acompanhada de uma diminuição do ordenamento estrutural. Estes resultados estão apresentados na **Tabela 4** e indicam que a obtenção da fase MCM-41 ordenada é possível com a incorporação das terras raras.

Tabela 4 - Parâmetros relativos à difração de raios – X dos catalisadores.

Amostra	2θ	hkl	d (nm)	a_0 (nm)
MCM-41	2,12	(100)	3,99	4,61
La-MCM-41	2,20	(100)	3,91	4,52
Eu-MCM-41	2,17	(100)	3,80	4,39
Yb-MCM-41	2,11	(100)	3,96	4,58

Como a energia da ligação Ln-O é maior que o da ligação Si-O (**Tabela 5**), o comprimento da ligação Ln-O é menor causando a diminuição dos parâmetros de rede, a_0 , bem como das distâncias interplanares do plano (100),

$d_{(100)}$ das MCM-41 contendo as terras raras, quando comparadas à MCM-41 puro. Verificou-se também que esses parâmetros diminuem em relação à MCM-41 puro com o aumento da contração lantanídica. Como o itérbio é o lantanídeo que exibe a maior contração (menor raio iônico), a incorporação desse metal causaria uma grande distorção nos tetraedros de sílica, sendo mais favorável a sua pouca ou nenhuma incorporação na rede da MCM-41, fato congruente com os resultados de infravermelho, item 5.1.3. Outra evidência da imperfeita incorporação do itérbio na rede é a discreta diferença nos valores de a_0 e $d_{(100)}$ da MCM-41 puro e Yb-MCM-41.

Tabela 5 - Energias de ligação Ln-O e Si-O.

Ligação	Energia de ligação (Kjmol ⁻¹)
Si – O	217,0 ± 1,0
La – O (La ⁺³)	430,5 ± 3,0
Eu – O (Eu ⁺³)	393,9 ± 2,5
Yb – O(Yb ⁺³)	433,7 ± 1,5

FONTE: Greenwood, 1984.

5.1.2 Determinação da área superficial

As **Figuras 19 a 22** mostram as isotermas de adsorção/ dessorção de N₂ a 77K. Todas as amostras apresentam isotermas do tipo IV de acordo com a classificação da IUPAC (Biz e Ocelli, 1998) com baixa adsorção a pressões relativas < 0,1. Os valores de área superficial específica pelo método de BET, o diâmetro médio dos poros através do método BJH e a espessura da parede da sílica foram calculados de acordo com a **Equação 5.01** (Berlini *et al.*, 2001 e Corma *et al.*, 1994). Estes dados estão apresentados na **Tabela 6**.

$$wt = a_0 - d_p \quad \text{(Equação 5.01)}$$

Onde:

wt = Espessura da parede de sílica

a_0 = Parâmetro de rede

d_p = Diâmetro de poro

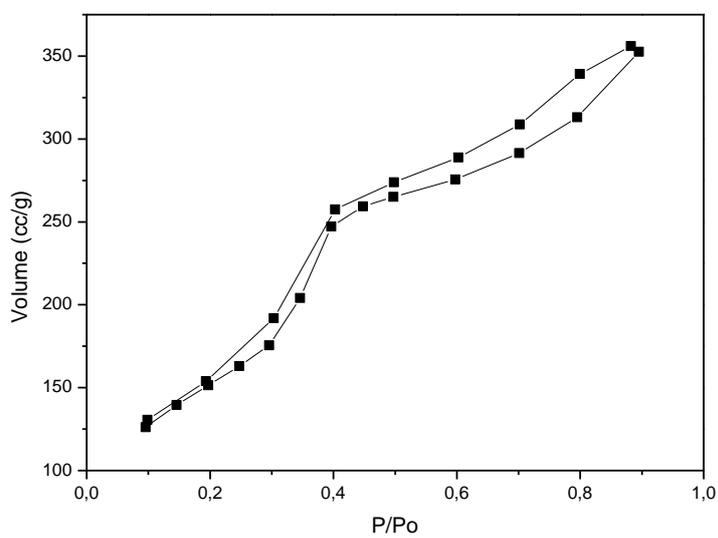


Figura 19 - Isothermas de adsorção/dessorção de N_2 a 77K da amostra MCM-41 calcinada.

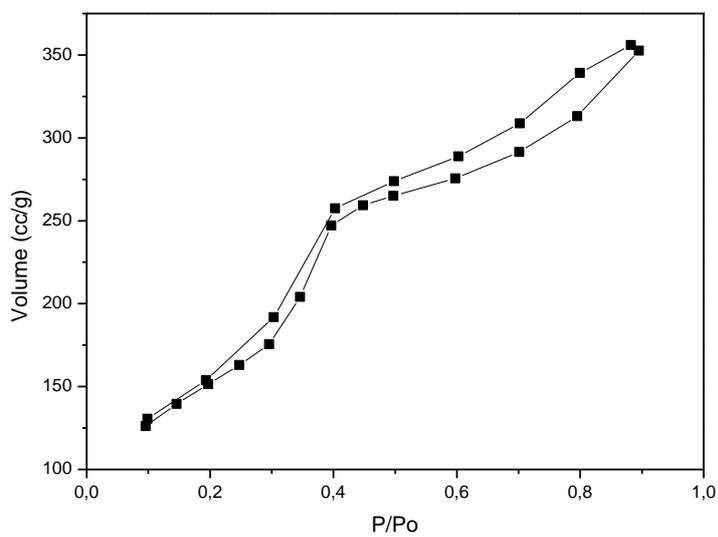


Figura 20 - Isothermas de adsorção/dessorção de N_2 a 77K da amostra La-MCM-41 calcinada.

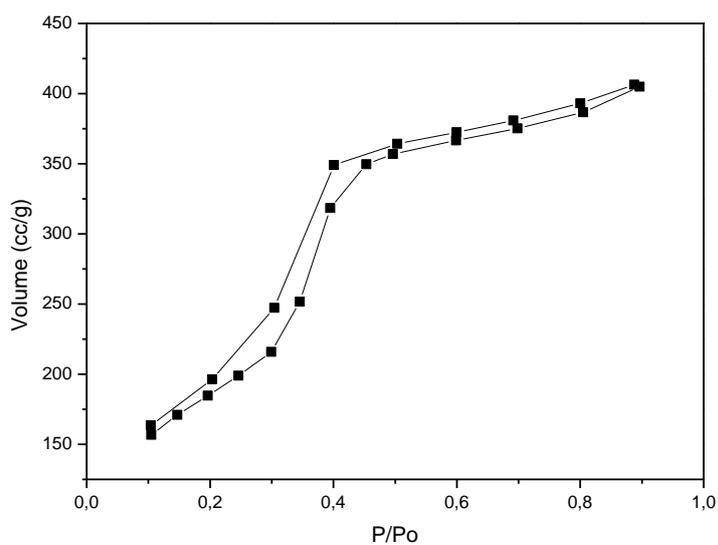


Figura 21 - Isothermas de adsorção/dessorção de N₂ a 77K da amostra Eu-MCM-41 calcinada.

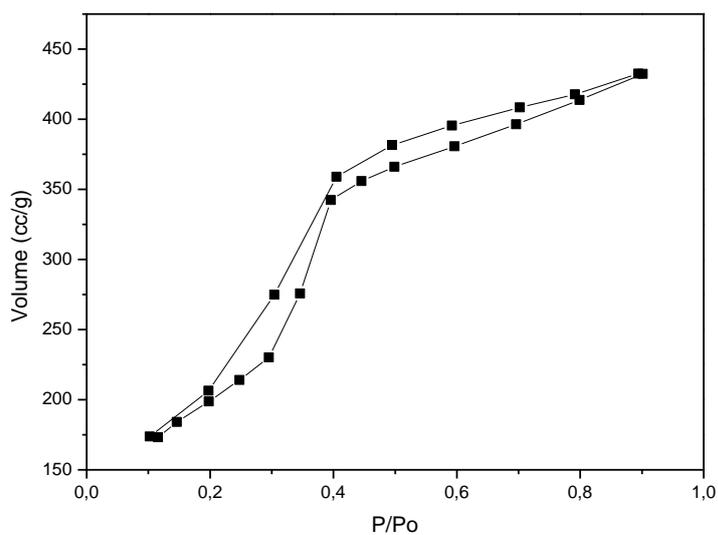


Figura 22 - Isothermas de adsorção/dessorção de N₂ a 77K da amostra Yb-MCM-41 calcinada.

Tabela 6 - Propriedades estruturais das amostras.

Amostra	Área superficial específica ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Diâmetro médio dos poros (nm)	Espessura da parede de sílica (nm)
MCM-41	652	3,10	1,51
La-MCM-41	553	3,22	1,30
Eu-MCM-41	678	2,76	1,55
Yb-MCM-41	724	3,59	0,99

É observado a partir das curvas de adsorção que a quantidade de N_2 adsorvido aumenta rapidamente quando a pressão relativa P/P_0 está entre 0,3 e 0,4 devido à condensação do nitrogênio nos mesoporos. Para a amostra de MCM-41 puro a curva de adsorção praticamente coincide com a de dessorção. As amostras modificadas com lantanídeos apresentam uma acentuada histerese nas pressões relativas 0,3 e 0,4, isto pode ser um indicativo de diferentes interações da molécula de nitrogênio nos poros destes materiais na estrutura de poros. A diferença na histerese dos materiais modificados com terra rara e da MCM-41 é um indicativo de desordenamento da estrutura hexagonal.

A variação no diâmetro de poros das amostras contendo terras raras quando comparadas ao MCM-41 puro é atribuída às diferenças das forças de ligações entre Si – O – Si e Ln – O – Ln, como também à localização destas interações, ou seja, se a contribuição maior está dentro ou fora dos poros, formando estruturas com poros menores e conseqüentemente com espessura da parede de sílica maior ou gerando estruturas com poros maiores com espessura de parede menos resistentes. A **Tabela 6** apresenta as forças de ligação entre os elementos envolvidos e a **Figura 23** apresenta um desenho esquemático das possibilidades de estruturas resultantes obtidas.

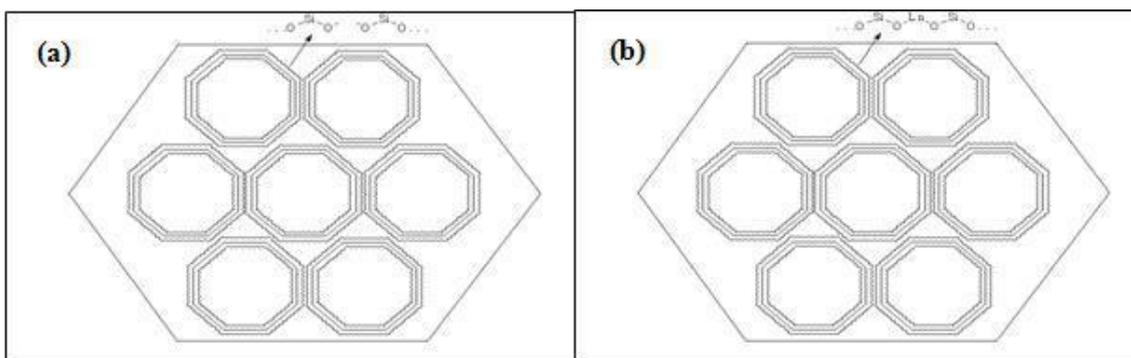


Figura 23 - Possíveis estruturas obtidas para (a) MCM-41 puro e (b) MCM-41 contendo terras raras.

A força da ligação Ln – O é mais forte do que a ligação Si – O, logo se a contribuição da terra rara incorporada na rede for maior dentro dos poros estes terão um tamanho menor e conseqüentemente uma parede de sílica mais resistente (BARROS, 2005).

Para as amostras contendo lantânio e itérbio, os valores de diâmetro de poros foram maiores que a MCM-41 pura, conseqüentemente suas espessuras de parede foram menores. Para material contendo európio, o valor para o diâmetro de poros e espessura de parede foram, respectivamente, 2,76nm e 1,55nm. Isso é um indicativo de que a Eu-MCM-41 tem uma maior resistência em relação à MCM-41, que obteve valores de diâmetro de poros e espessura de parede iguais a 3,10nm e 1,51nm, respectivamente.

5.1.3 Espectroscopia na região do infravermelho

As bandas das vibrações dos estiramentos assimétricos e simétricos da ligação Si – O presentes na estrutura da MCM-41 aparecem nas regiões 1243-1091 e 806 cm^{-1} respectivamente, segundo trabalho publicado por Sohn *et al.* 1986 para zeólitas. No caso de sílicas amorfas, como a MCM-41, é observada em 1115 cm^{-1} . Os espectros de absorção na região do infravermelho dos materiais mesoporosos MCM-41 contendo apenas sílica e MCM-41 com terras raras na estrutura da rede estão apresentados nas **Figuras 24 a 27**, correspondendo à região espectral na faixa entre 4000 e 400 cm^{-1} .

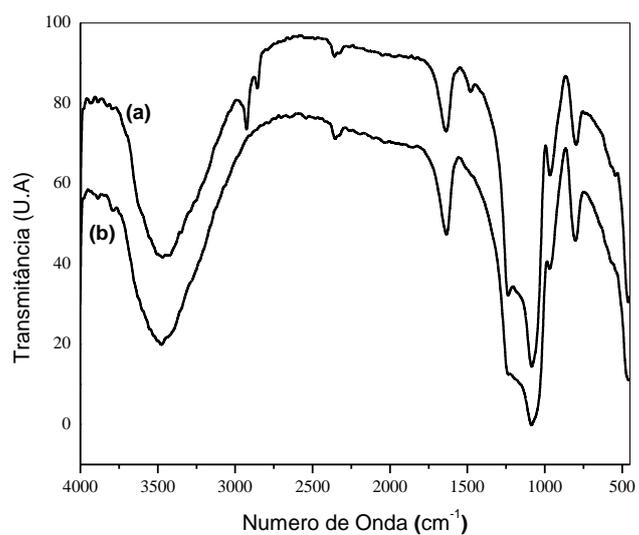


Figura 24 - Espectros de infravermelho da amostra MCM-41: (a) Não calcinado e (b) Calcinado.

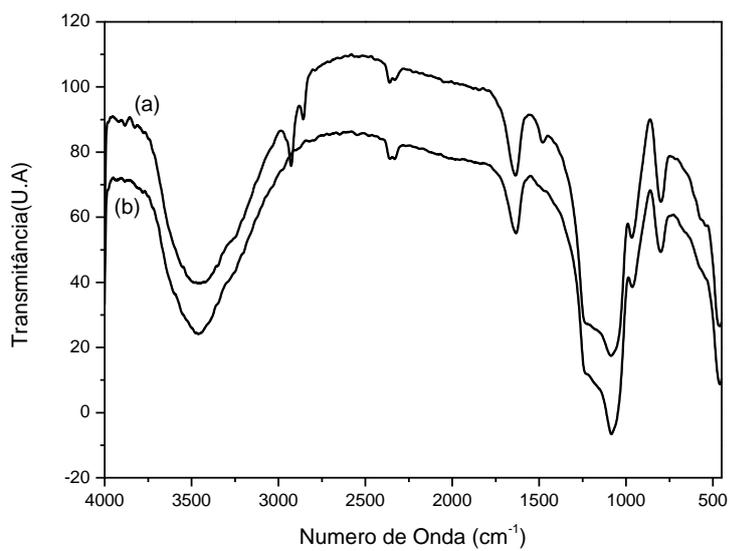


Figura 25 - Espectros de infravermelho da amostra La-MCM-41: (a) Não calcinado e (b) Calcinado.

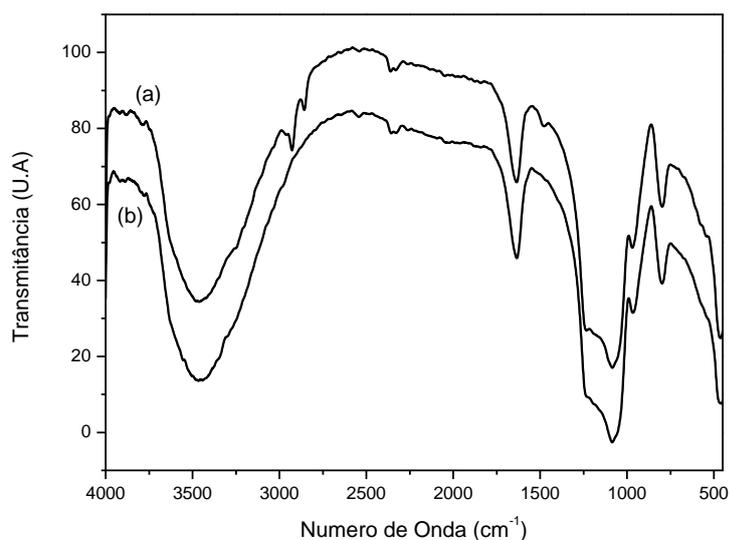


Figura 26 - Espectros de infravermelho da amostra Eu-MCM-41: (a) Não calcinado e (b) Calcinado.

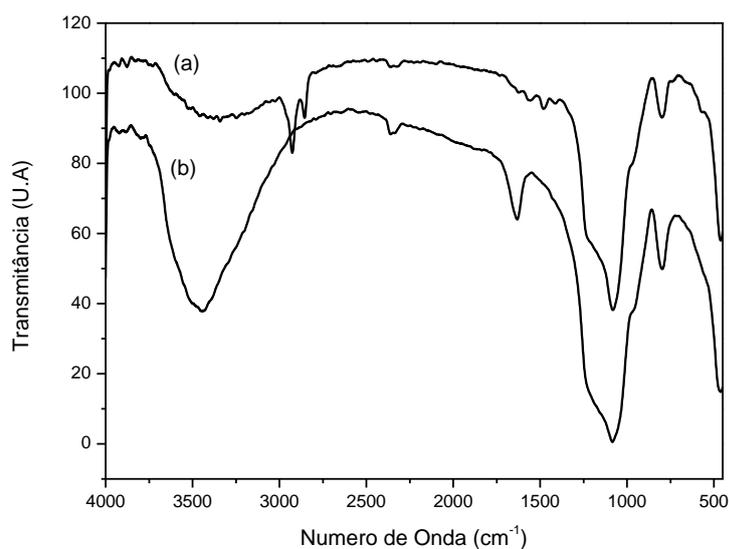


Figura 27 - Espectros de infravermelho da amostra Yb-MCM-41: (a) Não calcinado e (b) Calcinado.

A **Tabela 7** apresenta as principais frequências vibracionais e suas respectivas atribuições com base em diversos trabalhos da literatura (CALABRO et al., 1996; NESTENOV et al., 1991; ARAÚJO; JARONIEC, 1999). Para os materiais estudados podem-se observar diversas bandas, referentes tanto às deformações e estiramentos dos grupos funcionais das espécies orgânicas diretoras (CTMA+), como também dos grupos funcionais inorgânicos, presentes na estrutura da MCM-41.

Tabela 7 - Dados relativos às frequências vibracionais observadas e suas respectivas atribuições feitas para o espectro de infravermelho dos materiais MCM-41 e Ln-MCM-41 (Ln = La, Eu e Yb).

Número de Onda (cm^{-1})	Atribuições
3470	Grupos hidroxilas de grupos silanóis e água adsorvida
2920 e 2850	Estiramento da ligação C-H das moléculas do surfactante
1636	Água adsorvida na superfície
1480	Deformação assimétrica da ligação $\text{CH}_3\text{-N}^+$ das moléculas do surfactante
1247	Estiramento assimétrico da ligação Si-O
1083	Vibrações nos tetraedros de sílica (Si-O-Si)
967	Vibração da ligação Si – OH ou Si – O ⁻
796	Estiramento simétrico da ligação Si-O
470	Estiramento assimétrico da ligação Si-O

Através **Tabela 7** pode-se observar a ocorrência de bandas de absorção referentes à presença do direcionador orgânico CTMA⁺ na faixa de 2850 – 2920 cm^{-1} devido a estiramentos entre a ligação C-H da molécula de CTMA⁺, em 1480 cm^{-1} referente às deformações do íon CTMA⁺ e em 967 cm^{-1} referente ao estiramento assimétrico da ligação $\text{CH}_3\text{-N}^+$ do agrupamento polar do CTMA⁺. Na faixa de 1083 cm^{-1} foram observadas bandas referentes às vibrações dos tetraedros da ligação Si-O-Si, porém no caso da sílica amorfa essa banda é observada tipicamente em torno de 1115 cm^{-1} . Esse resultado

mostra que o processo de remoção do direcionador foi satisfatório, pois não houve uma aproximação muito grande dessas bandas, mostrando que não houve colapso na estrutura da MCM-41 nem da Ln-MCM-41 (Ln = La, Eu e Yb) (CHEN et al., 1997). A presença de uma banda em 967 cm^{-1} é devido às vibrações das ligações Si – OH ou Si – O⁻. A presença de heteroátomos incorporados na estrutura da MCM-41 pode ser evidenciada pela permanência desta banda nos respectivos espectros (KISELER; LYGIN, 1986).

Os espectros das amostras contendo lantânio e európio apresentaram uma banda na região 967 cm^{-1} menos intensa do que na amostra de MCM-41 puro, isto pode ser explicado pelas diferenças (comprimento de ligação, força de ligação, dentre outras) provocadas na estrutura contendo heteroátomos. Cambler et al. (1983) informou a presença de vibrações relacionadas a estiramentos de grupos Si – OH presentes em sítios resultantes de defeitos estruturais provocados pela incorporação de outros elementos na rede. O desaparecimento desta banda nos espectros da amostra contendo itérbio evidencia a não ou imperfeita incorporação destes elementos na estrutura da MCM-41, pois há uma dificuldade de incorporar as terras raras nos tetraedros de sílica, onde o efeito da contração lantanídica é mais forte (ARAUJO; JARONIEC, 1999).

Após a etapa de calcinação as amostras apresentaram basicamente as mesmas bandas, com exceção das bandas referentes aos grupos funcionais dos íons CTMA⁺. O desaparecimento das bandas referentes ao direcionador mostra que o processo de calcinação foi efetivado.

5.1.4 Análise Termogravimétrica

Após as sínteses hidrotérmicas, os materiais mesoporosos MCM-41 e contendo terras raras precisam passar por uma etapa de calcinação para a completa remoção do direcionador estrutural dos poros. A determinação das melhores condições de calcinação visando à remoção desses íons é uma etapa fundamental na obtenção dos suportes finais de alta qualidade. Para garantir essa qualidade, os suportes finais calcinados devem ser totalmente

isentos de matéria orgânica e também devem preservar a estrutura hexagonal bem ordenada.

As **Figuras de 28 a 31** mostram as curvas da análise térmica da MCM-41 puro e contendo terras raras não calcinadas.

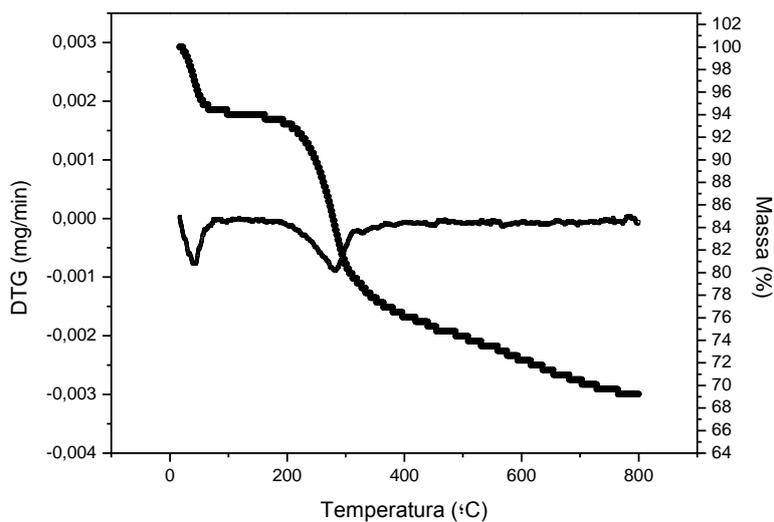


Figura 28 - Análise termogravimétrica da MCM-41 não calcinada a 10°C/min.

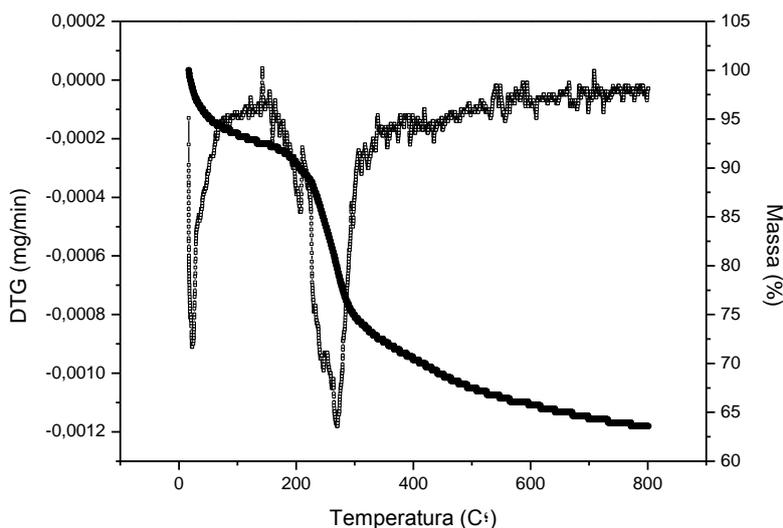


Figura 29 - Análise termogravimétrica da La-MCM-41 não calcinada a 10°C/min.

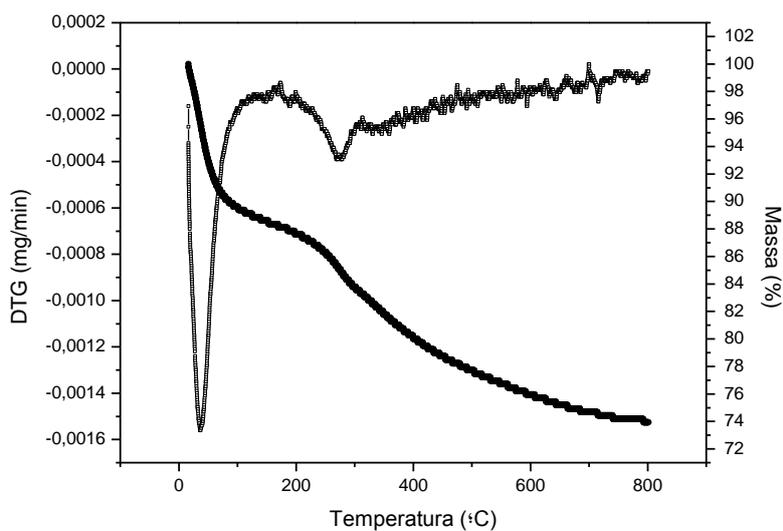


Figura 30 - Análise termogravimétrica da Eu-MCM-41 não calcinada a 10°C/min.

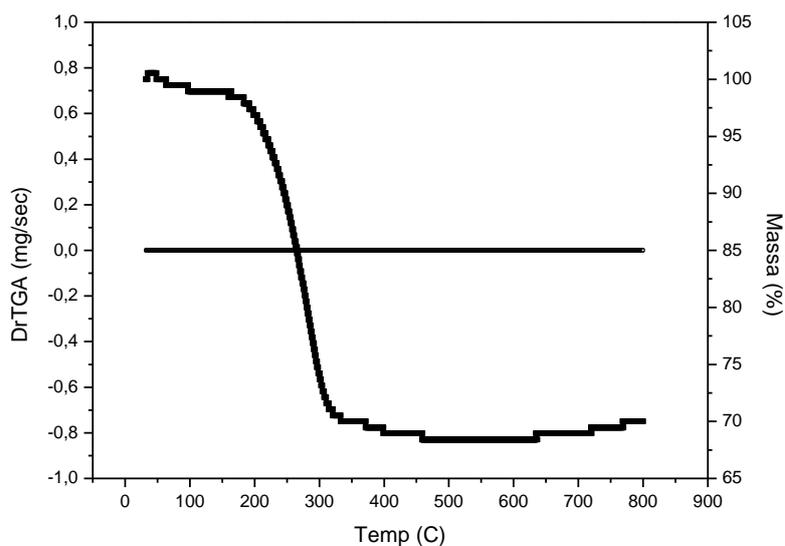


Figura 31 - Análise termogravimétrica da Yb-MCM-41 não calcinada a 10°C/min.

De acordo com Kruk e colaboradores (2000), a análise termogravimétrica do material mesoporoso do tipo MCM-41 apresenta três perdas de massa principais: 80 a 110 °C relativo à dessorção de água fisicamente adsorvida; de 130 a 350 °C correspondendo à decomposição do surfactante e por fim entre 400 e 530 °C à condensação de grupos silanóis.

A amostra MCM-41 bem como todas as outras contendo íons lantanídeos apresentaram as duas primeiras perdas de massa características do material mesoporoso tipo MCM-41. Verifica-se que após o segundo evento o material possui uma discreta perda de massa correspondendo à condensação dos grupos silanóis. A **Tabela 8** apresenta as faixas de temperaturas e as respectivas perdas de massa para cada evento.

Tabela 8 - Faixas de temperaturas e as respectivas perdas de massa para cada evento.

Amostra Evento	Faixa de Temperatura (°C)			Perda de Massa (%)		
	(I)	(II)	(III)	(I)	(II)	(III)
MCM-41	37-110	168-318	382-531	5,9	14,15	3,50
La-MCM-41	31-115	146-347	353-464	6,27	20,0	1,79
Eu-MCM-41	30-110	156-337	345-494	9,98	6,07	1,99
Yb-MCM-41	31-142	142-360	360-467	2,09	23,40	4,76

Observa-se, através da **Tabela 8**, que em todas as amostras não ocorreu variação significativa na faixa de temperatura dos eventos considerados. Para a primeira perda de massa, há uma discreta diferença entre os materiais devido à umidade que cada amostra foi exposta antes da análise termogravimétrica. Pois os materiais a base de sílica são muito higroscópicos. Pode-se relacionar também a saída de moléculas de água intracristalina, o que poderia haver uma correlação entre este percentual de perda de massa com a energia de hidratação dos lantanídeos. Esta correlação fica indisponível para o presente trabalho, pois não existe um meio adequado de se quantificar separadamente estes dois eventos. Com relação à segunda etapa, a diferença do percentual mássico atribuído a remoção do surfactante é devido à lavagem desigual que esses materiais são previamente submetidos com a solução de 2% de HCl em etanol. Barros (2005) obteve resultados semelhantes quanto à perda de massa do segundo evento. Através dos espectros de infravermelho verifica-se que as amostras que apresentaram o maior percentual de perda de

massa são as mesmas que apresentaram bandas mais intensas na região de absorção das moléculas do surfactante.

No terceiro evento considerado a variação no percentual de perda de massa pode ser um indicativo de que a terra rara incorporada ao gel de síntese do material MCM-41 interfere na condensação dos grupos silanóis. Todos os materiais tiveram apenas uma pequena perda de massa nessa etapa. Quanto maior a perda de massa relacionada à condensação dos grupos silanóis mais provável torna-se a hipótese de que esse processo ocorra nas paredes de sílica dos materiais, o que torna a remoção dessa espécie possível na faixa de temperatura entre 350 e 540°C (BARROS, 2005).

5.1.5 Estudo cinético da remoção do surfactante por termogravimetria

Através de análise térmica via TG é possível realizar uma série de estudos cinéticos de modo a garantir as melhores condições de calcinação.

Os três eventos identificados na análise termogravimétrica para os materiais mesoporosos sintetizados foram discutidos na seção acima. Para o estudo cinético de remoção do surfactante considerou-se a faixa de temperatura entre 150 e 350 °C, referente à decomposição do CTMA⁺. As **Figuras de 32 a 35** mostram os gráficos de energia de ativação para cada material sintetizado.

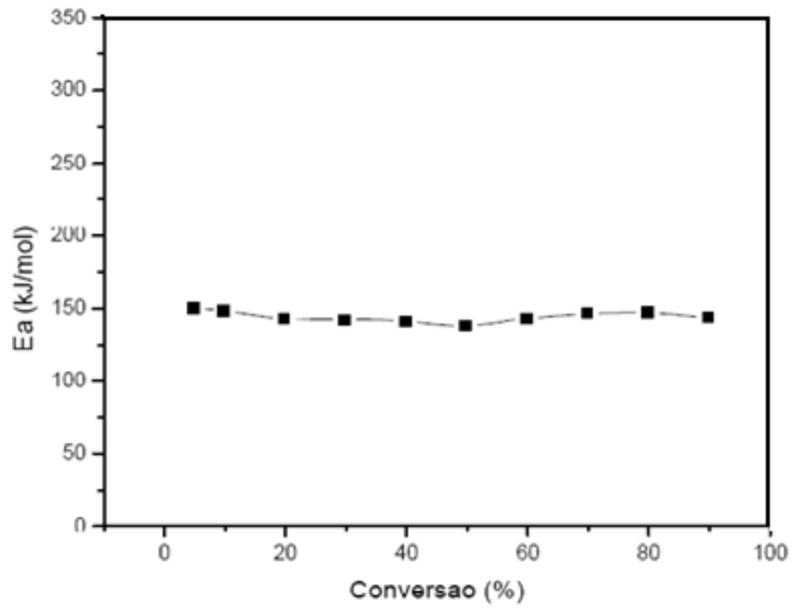


Figura 32 - Energia de ativação referente à decomposição do direcionador da MCM-41.

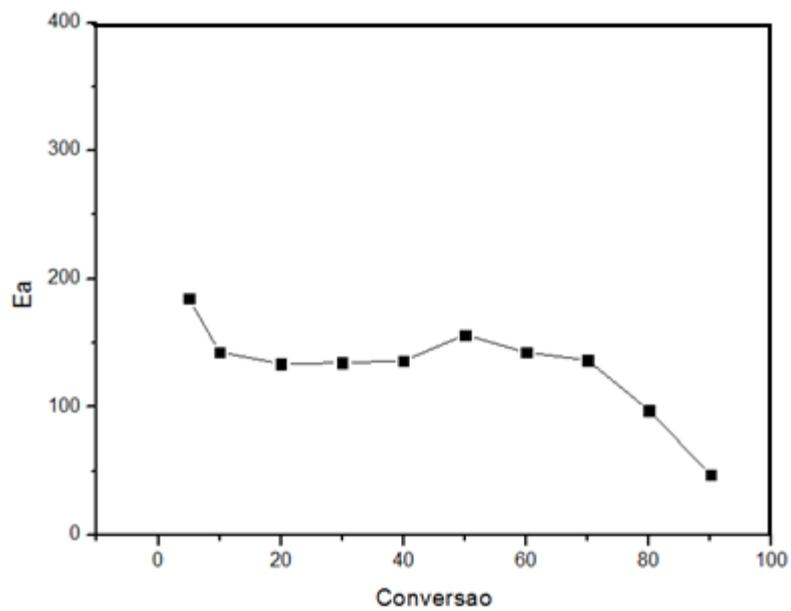


Figura 33 - Energia de ativação referente à decomposição do direcionador do material La-MCM-41.

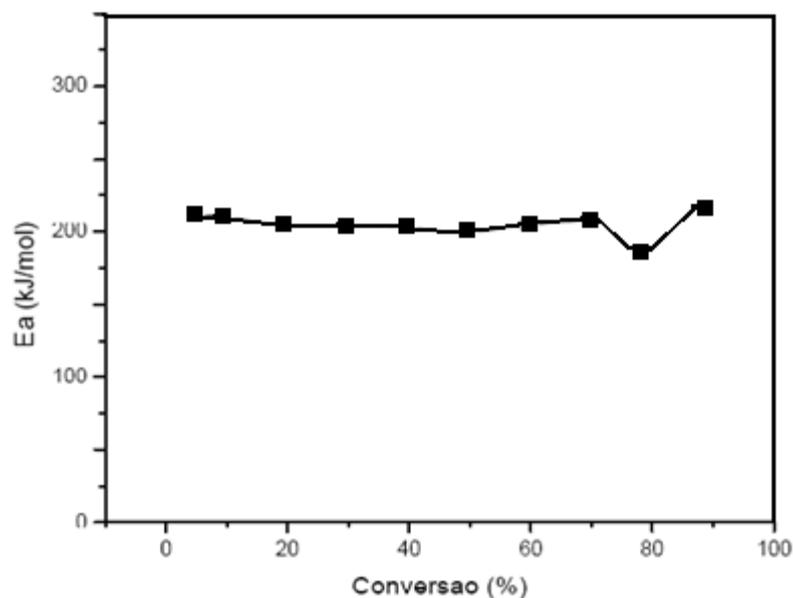


Figura 34 - Energia de ativação referente à decomposição do direcionador da Eu-MCM-41.

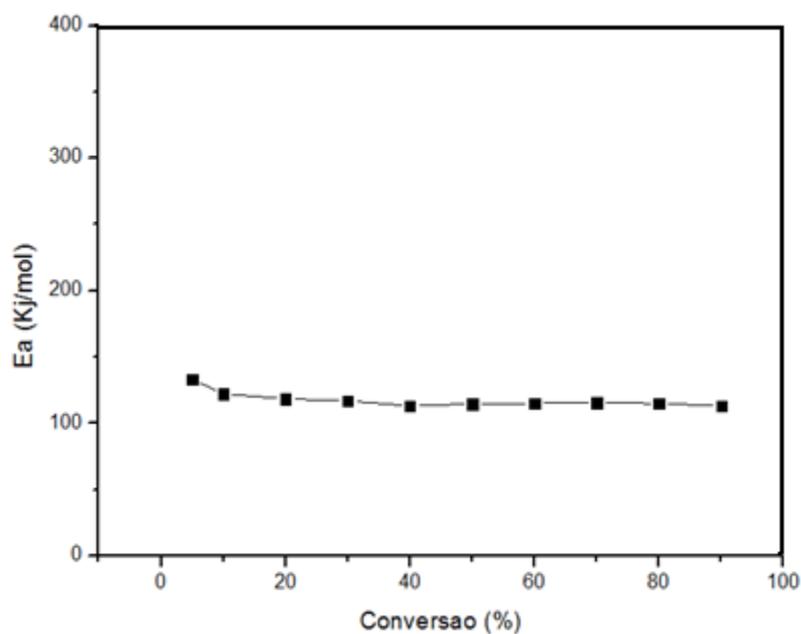


Figura 35 - Energia de ativação referente à decomposição do direcionador da Yb-MCM-41.

A energia de ativação para a remoção das espécies CTMA⁺ nas amostras, na faixa de 10 a 90% de conversão, está apresentada na **Tabela 9**.

Tabela 9 - Energia de ativação da etapa de decomposição do surfactante.

Amostra	Energia de ativação (KJ mol⁻¹)
MCM-41	158
La-MCM-41	186
Eu-MCM-41	230
Yb-MCM-41	148

Observa-se que a presença da terra rara no material mesoporoso interfere na energia de ativação necessária para a remoção do direcionador estrutural dos poros dos materiais.

As amostras contendo terras raras que apresentaram uma energia de ativação maior quando comparadas à MCM-41, possuem uma parede de sílica mais resistente, dificultando a saída do direcionador, resultado da contribuição mais significativa das ligações Si-OH/Ln-OH dentro dos poros, tornando a parede de sílica mais espessa. A amostra contendo itérbio apresentou uma menor energia de ativação, pois esse elemento não forma estrutura estável com sílicas tetraédricas.

5.1.6 Estabilidade hidrotérmica dos materiais

A estabilidade hidrotérmica é uma das propriedades físicas mais importantes para a determinação das aplicações dos materiais mesoporosos com estrutura do tipo MCM-41 (BARROS, 2005).

Os difratogramas de raios-x das amostras calcinadas após tratamento hidrotérmico a 700°C sob fluxo de nitrogênio saturado com vapor d'água estão apresentados nas **Figuras 36 a 39**. Observa-se que a presença de terras raras interfere na estabilidade hidrotérmica do material mesoporoso MCM-41.

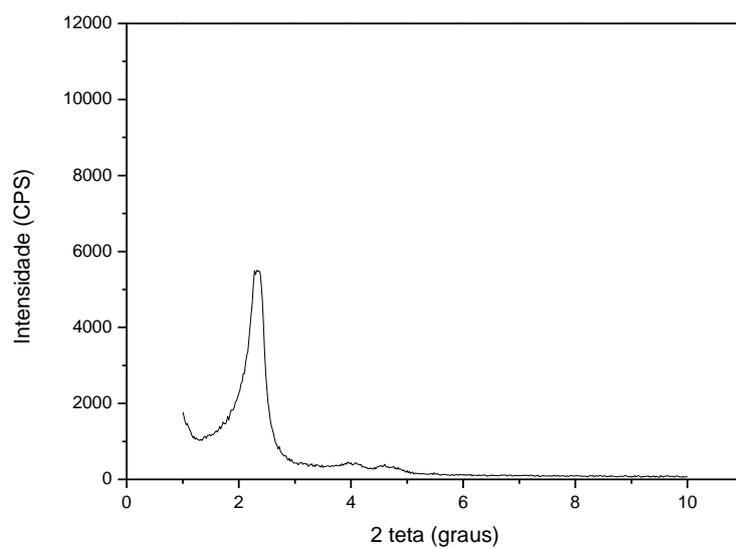


Figura 36 - Difratoograma de raios-x da amostra MCM-41 após tratamento hidrotérmico a 700°C.

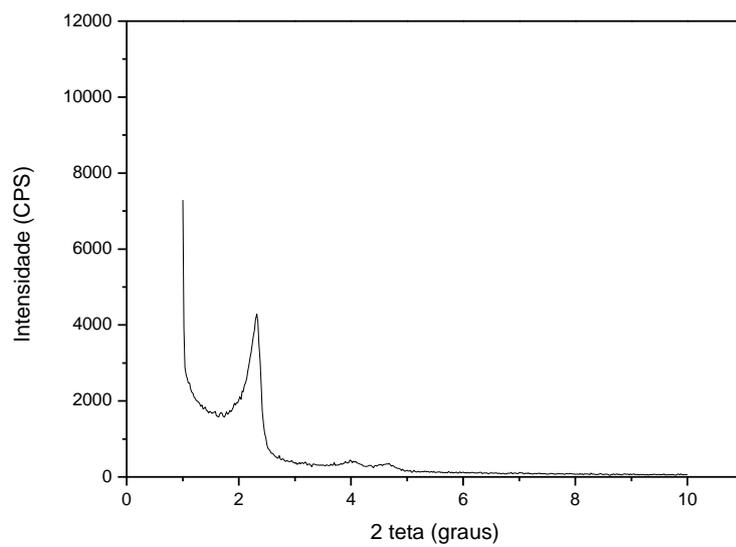


Figura 37 - Difratoograma de raios-x da amostra La-MCM-41 após tratamento hidrotérmico a 700°C.

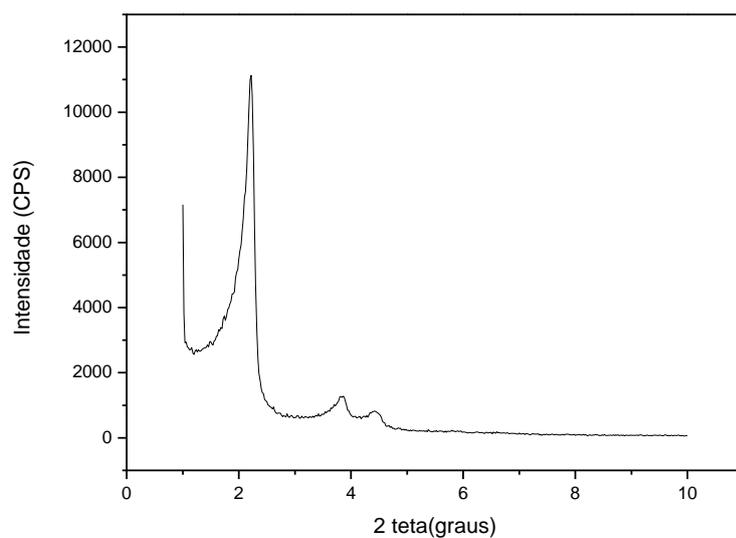


Figura 38 - Difratoograma de raios-x da amostra Eu-MCM-41 após tratamento hidrotérmico a 700°C.

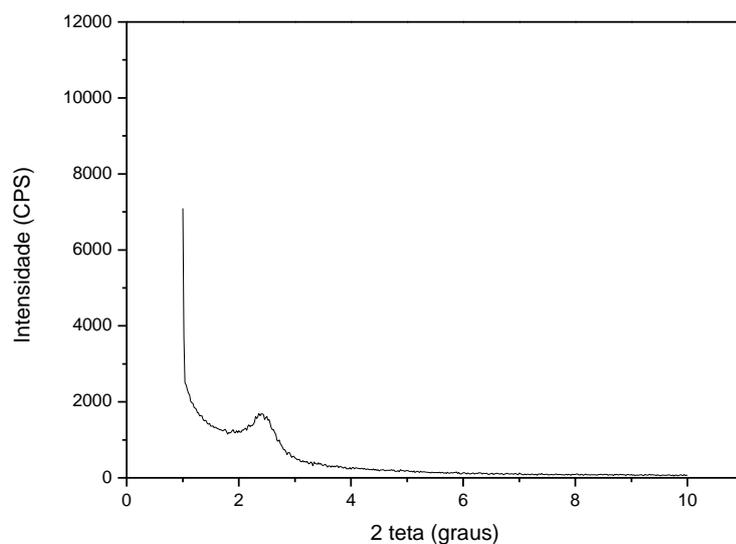


Figura 39 - Difratoograma de raios-x da amostra Yb-MCM-41 após tratamento hidrotérmico a 700°C.

A diminuição da intensidade dos picos de reflexão dos planos (100, 110 e 200) nas amostras indica que a presença de vapor de água interfere na estrutura do material. O aparecimento de apenas uma reflexão (100) com baixa intensidade e da ausência das reflexões (110) e (200) na amostra Yb-MCM-41 sugere a formação da estrutura hexagonal altamente desordenada. A presença

do európio na estrutura da MCM-41 contribuiu de forma positiva na estabilidade hidrotérmica, ou seja, a estrutura hexagonal se manteve mais ordenada, uma vez que no MCM-41 e La-MCM-41 os picos relacionados às reflexões dos planos (110) e (200) praticamente desaparecem indicando um menor ordenamento estrutural. Como também, a intensidade da reflexão (100) é maior no Eu-MCM-41 em relação à MCM-41 e La-MCM-41, como mostra os padrões de DRX. A ordem crescente da estabilidade hidrotérmica obtida nesse estudo a 700°C foi Yb-MCM-41 < La-MCM-41 < MCM-41 < Eu-MCM-41, coincidindo com os resultados da espessura de parede de sílica obtida no item 5.1.2. Os materiais em que as contribuições mais intensas das ligações Ln – O for dentro dos poros, a parede de sílica será mais espessa e conseqüentemente mais resistente.

A **Tabela 10** mostra os valores calculados do parâmetro de rede (a_0) para os materiais que apresentaram a reflexão do pico (100). Após tratamento a 700°C todas as amostras apresentaram uma contração na estrutura. Este fato pode ser explicado pelo enfraquecimento das ligações Ln - O, tornando a parede de sílica menos resistente.

Tabela 10. Parâmetros relativos à difração de raios – X das amostras após tratamento hidrotérmico a 700°C.

Amostra	2θ	hkl	d (nm)	a_0 (nm)
MCM-41	2,34	(100)	3,80	4,39
La-MCM-41	2,32	(100)	3,30	3,82
Eu-MCM-41	2,22	(100)	3,42	3,95

5.1.7 Teste de dessulfurização

A adsorção de tiofeno à temperatura ambiente utilizando alumina (JEENVANANDAM *et al.*, 2005), zeólitas como ZSM-5 ácida ou modificada com

diversos metais (LERCHER; GARCIA, 1992; YU et al., 2002; IGLESIA et al., 2004) e HY (ZECCHINA et al., 1998) tem sido relatada ao longo dos anos. Segundo Jeenvanandam e colaboradores (2005) o processo de dessulfurização do tiofeno pode ser realizado sob condições brandas de temperatura e pressão, seguindo o esquema mostrado na **Figura 40**. Iglesia e colaboradores mostraram a adsorção de tiofeno diluído em tolueno a temperaturas até 520K (247°C).



Figura 40 - Representação esquemática da adsorção de tiofeno em um adsorvente e o efeito da temperatura.
 Fonte: Jeenvanandam *et al.*,2004.

As **Figuras 41 a 44** mostram os percentuais de adsorção do tiofeno à temperatura ambiente.

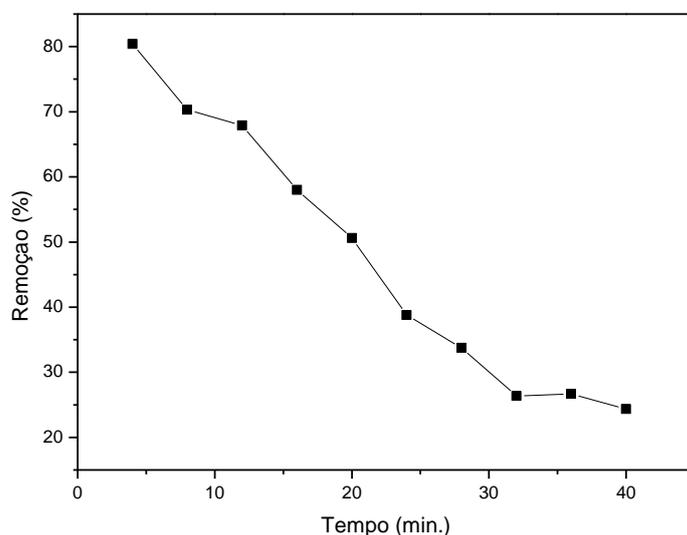


Figura 41 - Percentual de remoção do tiofeno sobre a MCM-41 calcinado.

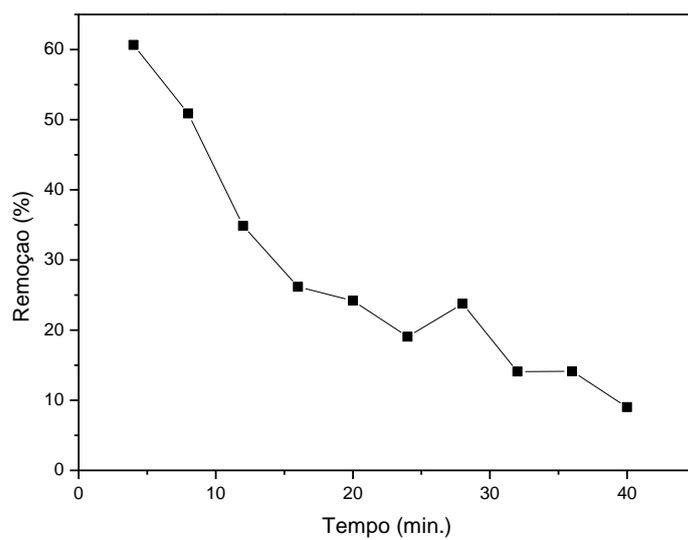


Figura 42 - Percentual de remoção do tiofeno sobre a La-MCM-41 calcinado.

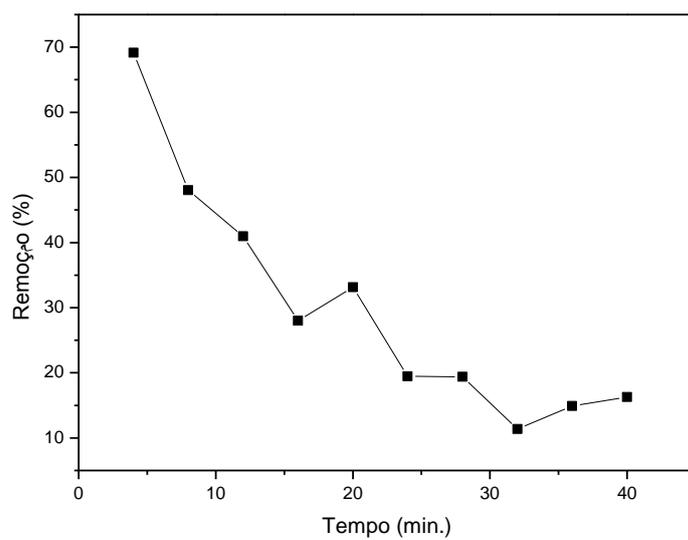


Figura 43 - Percentual de remoção de tiofeno sobre a Eu-MCM-41 calcinado.

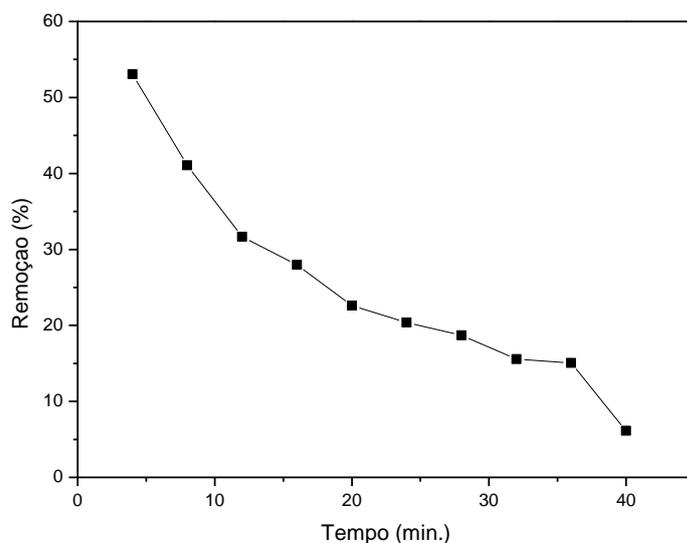


Figura 44 - Percentual de remoção de tiofeno sobre a Yb-MCM-41 calcinado.

Verifica-se que a incorporação das terras raras nos materiais do tipo MCM-41 modificaram as capacidades de adsorção, seguindo a seguinte ordem: Yb-MCM-41 < La-MCM-41 < Eu-MCM-41 < MCM-41.

Os lantanídeos foram utilizados como promotores de sítios ácidos. Estes sítios ativos poderão ser gerados pela desprotonação das espécies lantanídicas superficiais (CAMBLER et al., 1993):



Os prótons formados durante este processo devem interagir com oxigênio ligado ao silício e formar grupos silanóis ácidos do tipo SiOH-H^+ , os quais aumentam a acidez total do material. Os silanóis formam sítios ácidos de Brønsted, enquanto as hidroxilas catiônicas geram acidez de Lewis.

O estudo da acidez através da adsorção de n-butilamina e da desidratação do isopropanol dos materiais do tipo MCM-41 puro e contendo terras raras realizado por Barros (2005) mostrou que os materiais apresentaram propriedades ácidas. A Tabela 11 mostra os valores obtidos para o estudo de acidez dos materiais MCM-41 e Ln-MCM-41 (Ln = La, Eu e Yb) obtido por Barros (2005).

Tabela 11 - Valores obtidos para o estudo de acidez das amostras MCM-41 puro e contendo terras raras.

Amostra	Acidez (mmol.g⁻¹)
MCM-41	2,2
La-MCM-41	2,3
Eu-MCM-41	2,5
Yb-MCM-41	1,6

Fonte: Barros, 2005.

O tiofeno é uma molécula aromática heterocíclica que sofre ataque eletrofílico em soluções ácidas ou em catalisadores ácidos (IGLESIA, 2004). De acordo com a literatura, os sítios ácidos de Brønsted e Lewis são sítios ativos para adsorção de tiofeno.

Garcia e Lercher (1992) estudaram a adsorção de tiofeno em SiO₂, H-ZSM-5, Na-ZSM-5 e K-ZSM-5 utilizando espectroscopia de infravermelho, dessorção à temperatura programada-espectrometria de massas e termogravimetria. Nesse trabalho os pesquisadores mostraram que o tiofeno se liga reversivelmente por ponte de hidrogênio nos grupos silanóis (SiOH) à temperatura ambiente e que há uma coordenação do adsorbato com os cátions Na⁺ e K⁺. Nos sítios ácidos de Brønsted, há abertura do anel e oligomerização do adsorbato quando há uma exposição por um longo período de tempo. A **Figura 45** mostra um esquema da ativação do anel tiofênico no sítio ácido de Brønsted com posterior abertura do anel.

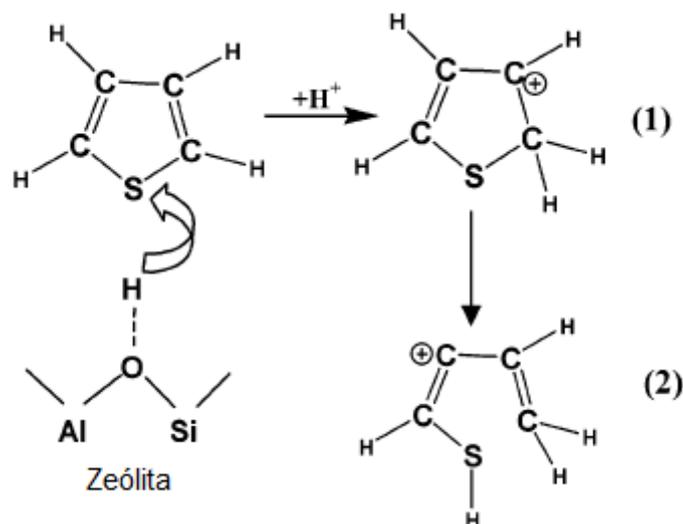


Figura 45 - Ativação e abertura do anel tiofênico em um sítio de Brønsted de uma zeólita. (1) Anel tiofênico ativado e (2) abertura do anel.
 Fonte: Iglesia *et al.*, 2004.

Yu e colaboradores (2002) mostraram, através de técnicas como espectroscopia de infravermelho, dessorção à temperatura programada e absorção de raios-x, que o tiofeno interage com os grupos OH ácidos do H-ZSM-5 e Co/H-ZSM-5 e que há uma oligomerização dessa molécula na superfície do catalisador à temperatura ambiente.

Zecchina e colaboradores (2004) utilizaram a espectroscopia de infravermelho no médio e próximo e a espectroscopia UV-VIS com reflectância difusa no estudo da adsorção de tiofeno em HY e concluíram que o adsorbato interage com os sítios ácidos de Brønsted localizados nas cavidades dos canais de poros. Na presença de excesso de tiofeno, ocorre a protonação do tiofeno ($C_4H_5S^+$) e então há a formação de oligômeros ($C_8H_7S_2^+$ e $C_{12}H_9S_3^+$) e outras espécies complexas.

Jeenvanandam e colaboradores (2005) estudaram a adsorção de tiofeno em alumina contendo Ag^+ e mostraram que os sítios ácidos de Lewis agiram como os centros de adsorção no processo.

Da **Tabela 11**, verifica-se que os materiais MCM-41, La-MCM41 e Eu-MCM-41 não apresentaram diferenças significativas nos resultados de acidez e que apenas o Yb-MCM-41 apresentou valor abaixo da MCM-41 pura. Os

resultados obtidos da dessulfurização do tiofeno no presente estudo obedeceram seqüência similar a acidez obtida por Barros, 2005.

As **Figuras de 46 a 49** mostram os espectros de infravermelho obtidos antes e após a adsorção de tiofeno à temperatura ambiente realizados nesse estudo.

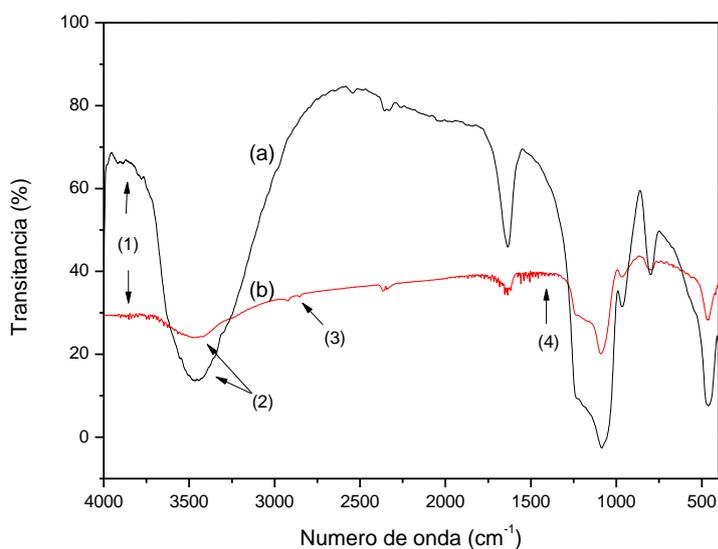


Figura 46 - Espectro de infravermelho (a) MCM-41 calcinada antes da adsorção de tiofeno (b) MCM-41 após a adsorção de tiofeno à temperatura ambiente.

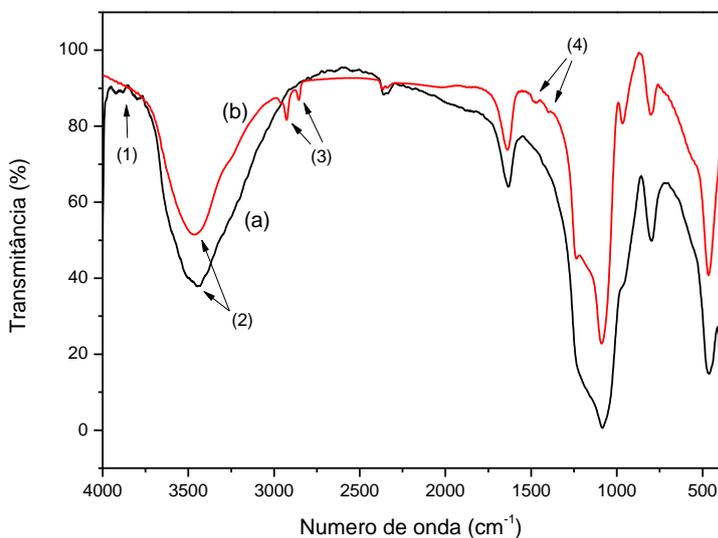


Figura 47 - Espectro de infravermelho (a) La-MCM-41 calcinada antes da adsorção de tiofeno (b) La-MCM-41 após a adsorção de tiofeno à temperatura ambiente.

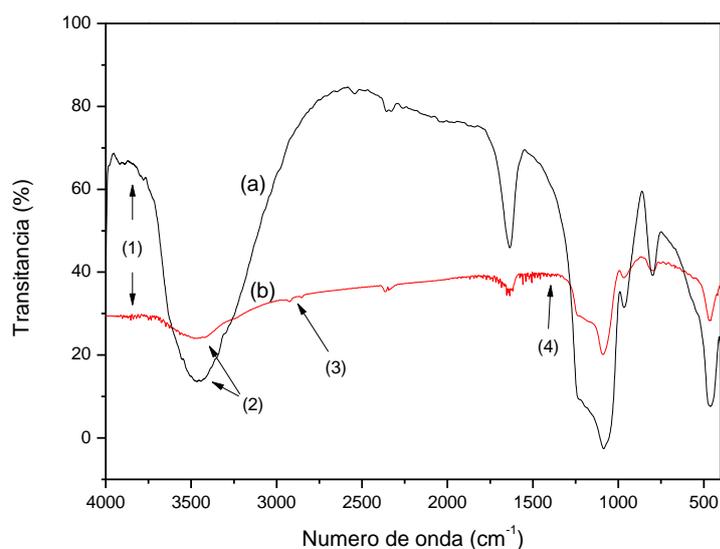


Figura 48 - Espectro de infravermelho (a) Eu-MCM-41 calcinada antes da adsorção de tiofeno (b) Eu-MCM-41 após a adsorção de tiofeno à temperatura ambiente.

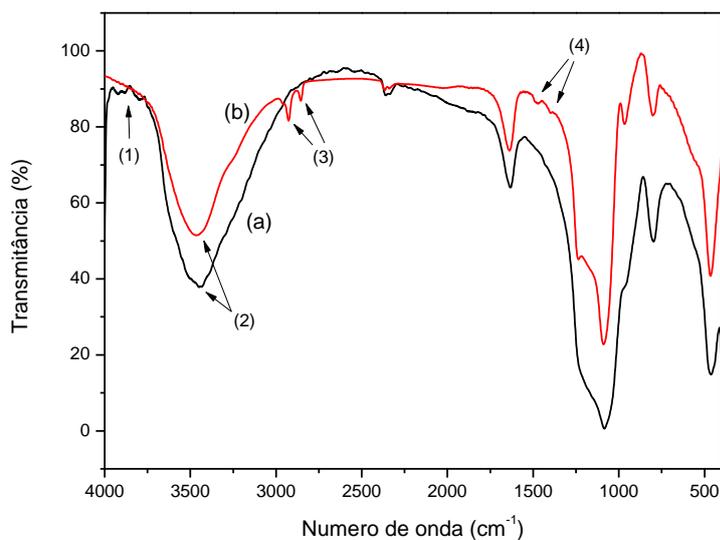


Figura 49 - Espectro de infravermelho (a) Yb-MCM-41 calcinada antes da adsorção de tiofeno (b) Yb-MCM-41 após a adsorção de tiofeno à temperatura ambiente.

Verifica-se através dos espectros obtidos que o desaparecimento da banda em 3797 cm⁻¹ (seta 1) pode ser assinalado como a interação do tiofeno com os grupos silanóis do catalisador. O deslocamento para menores números de onda da banda referente aos grupos OH em 3470 cm⁻¹ (seta 2) pode ser apontado pela interação de moléculas doadoras de elétrons π com grupos

silanóis (SiOH) através de pontes de hidrogênio (GARCIA; LERCHER, 1992). A diferença entre as bandas apontados na região indicada pela seta 2 foi em torno de 60 cm^{-1} , indicando uma interação fraca por ponte de hidrogênio, o que está de acordo com a literatura supracitada. O aparecimento das bandas em 2920 e 2850 cm^{-1} (seta 3) são referentes às deformações axiais de grupos CH_2 localizado próximo a um carbono ligado por uma ligação dupla (por exemplo, $^*\text{CH}_2\text{-CH=CH}_2$) ou ligados a átomos de enxofre (por exemplo, $^*\text{CH}_2\text{-S-}$) (Yu *et al.*, 2002). Em 1460 cm^{-1} (seta 4) e 1396 cm^{-1} são referentes às bandas de absorção relacionadas com a vibração do anel e C-H fora do plano, respectivamente, das moléculas de tiofeno.

CONCLUSÕES

6 CONCLUSÕES

Os resultados das diversas análises físico-químicas, juntamente com os dados obtidos através dos testes catalíticos realizadas nos materiais sintetizados MCM-41 puro e modificado com íons lantanídeos permitiram-nos obter as seguintes conclusões.

Os materiais mesoporosos do tipo MCM-41 puro e contendo terras raras foram sintetizados com sucesso através do método hidrotérmico, utilizando o brometo de cetiltrimetilamônio como direcionador estrutural, a 100°C por 120 horas, com ajuste de pH para a faixa de 9,5-10 a cada 24 horas.

Os padrões de DRX de todas as amostras apresentaram três picos típicos, um com uma elevada intensidade, atribuído a linha de reflexão do plano (100) e dois outros com menor intensidade atribuída às reflexões dos planos (110) e (200) característicos da estrutura hexagonal mesoporosa. Para os materiais contendo terras raras houve uma diminuição da intensidade de reflexão nos planos (100), (110) e (200). Para os materiais contendo terras raras houve uma contração da rede.

A variação no diâmetro de poros das amostras contendo terras raras quando comparadas à MCM-41 pura é atribuída às diferenças das forças de ligações entre Si – O – Si e Ln – O – Ln. A amostra contendo Eu foi a que apresentou menor diâmetro de poros e conseqüentemente maior espessura de parede.

Os espectros de absorção na região do infravermelho dos materiais mesoporosos MCM-41 contendo apenas sílica e MCM-41 com terras raras na estrutura da rede apresentaram bandas características dos estiramentos assimétricos e simétricos Si – O – Si, das vibrações \equiv Si – OH ou \equiv Si – O \cdot . Também é possível verificar que o processo de calcinação remove todo o material orgânico contido nos materiais, uma vez que os espectros das amostras calcinadas não apresentam a banda na região relacionada ao material orgânico.

As análises termogravimétricas dos materiais apresentam as perdas de massa características, sendo a primeira relacionada à saída de água fisissorvida na superfície, a segunda à decomposição do surfactante e a

terceira relacionada à condensação dos grupos silanóis. A amostra contendo európio foi a que obteve uma menor perda de massa no terceiro evento, podendo-se concluir que este material possui um poro mais resistente em função das ligações Si – OH e Ln – OH estarem localizadas mais internamente nos poros.

A estabilidade dos íons La^{3+} e Eu^{3+} , bem como as contribuições mais intensas das ligações destes lantanídeos com o oxigênio dentro dos poros dos materiais, tornando a parede de sílica mais espessa e conseqüentemente mais resistente, justificam a resistência destes materiais ao tratamento hidrotérmico a 700°C . Para a MCM-41 este tratamento é acompanhado de uma nova contração na estrutura. A amostra Eu-MCM-41 mantém o mesmo valor do parâmetro hexagonal após tratamento hidrotérmico a 700°C .

A dessulfurização do tiofeno atingiu valor máximo de 80% para a MCM-41 puro e seguiu a seguinte ordem crescente: Yb-MCM-41 < La-MCM-41 < Eu-MCM-41 < MCM-41. Esses valores podem ser explicados pelo caráter ácidos desses catalisadores.

As diferenças obtidas entre os espectros de infravermelho antes e após a adsorção de tiofeno mostrou que a molécula é adsorvida nos grupos silanóis e que há uma correlação entre a acidez e a adsorção de tiofeno nos catalisadores.

*SUGESTÕES PARA
TRABALHOS FUTUROS*

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar a eficiências desses catalisadores no processo de hidrodessulfurização.
- Estudar a incorporação de fases metálicas e suas aplicações.
- Estudar outras reações modelos tais como reforma a vapor, isomerização, craqueamento.
- Estudar a regeneração dos catalisadores.

REFERÊNCIAS

REFERÊNCIAS

- ARAUJO, A.S.; JARONIEC, M. Synthesis and Properties of Lanthanide Incorporated Mesoporous Molecular Sieves. V. 218, 462p., 1999. **J. Colloid Interf. Sci.** Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/12.1131/ie870892a>. Acesso em: 08 nov 2008.
- ARGAUER, R. J.; LANDOLT, G. R. *U. S. Patent* 3,702,886, 1972.
- ALECRIM, A. M.; Dissertação de Mestrado: **Estudo Teórico Químico-Quântico da Interação de Metais de Transição com Dibenzotiofeno**. 2005, 98 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Amazonas, Manaus, Brasil.
- AURAY, X.; PEPIPAS, C.; ANTHORE, R.; RICO, I.; LATTES, A., X-ray Study of mesophases of cetyltrimethylammonium bromide in water, formamide and glycerol. v. 93, p. 7458, 1989. **J. Phys. Chem.** Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1031/ie870892a>. Acesso em: 13 nov 2009.
- BABICH, I. V.; MOULIJN, J. A. Science and technology of novel processes for deep desulphurization of oil refinery streams: a review. V. 82, 607-631p., 2003. **Fuel**. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/12.1131/ie870892a>. Acesso em: 08 nov 2009.
- Bakr , S. H. S. A. Desulphurization by an economically adsorption technique. v. 33, 336p., 1994. **Ind. Eng. Chem. Res.** Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/12.1131/ie870892a>. Acesso em: 14 ago 2009.
- Barrett, E.P. Joyner, L.G. Halenda, P.P. v. 73, 373p., 1951. **J. Am. Chem. Soc.** Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1232/j101409a030>. Acesso em: 14 maio 2010.

BARROS, J. M. F. **Síntese e Caracterização do Material Nanoestruturado MCM-41 contendo Terras Raras**. 2005. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, Brasil.

BECK, J.S.; KUEHL, G.H.; OLSON, D.H.; SCHLENKER, J.L.; STUCKY G.D.; VARTULI, J.C., **US Patent** 5 364 797(1994).

BECK, J.S.; VARTULI, J.C.; ROTH, W.J.; LEONOWICZ, M.E.; KRESGE, C.T.; SCHMITT, K.D.; CHU, C.T.; OLSON, D.H.; SHEPPARD, E.W.; McCULLEN, S.B.; HIGGINS, J.B.; SCHLENKER, J.L. v. 114, 10834p., 1992. **J. Am. Chem. Soc.** Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1232/j101409a030>. Acesso em: 14 jan 2010.

BECK, J.S.; VARTULI, J.C.; ROTH, W.J.; LEONOWICZ, M.E., C.T. **Mater.** V. 10, 283p., 1997.

BERLINI, C.; FERRARIS, G.; GUIDOTTI, M.; MORETTI, G.; PSARO, R.; RAVASIO, N. v. 44, 595p., 2001. **Micropor. Mesopor. Mater.** Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10409a030>. Acesso em: 07 maio 2010.

BIZ, S.; OCCELLI, M. L. v. 40, 329p., 1998. **Catal. Rev. – Sci. and Eng.** Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1232/j101409a030>. Acesso em: 17 ago 2009.

BRANTON, P.J.; HALL, P.G.; SING, K.S.W. Vapour phase oxidation of cumene by molecular oxygen over MCM-41 supported cobalt oxide catalyst v. 3, 1257p., 1993. **J. Chem. Soc. Chem. Commun.** Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1232/j101409a030>. Acesso em: 17 ago 2009.

BRANTON, P.J.; HALL, P.G.; SING, K.S.W.; REICHERT, H.; SCHUTH, F.; UNGER, K.K. v. 90, 2956p., 1994. **J. Chem. Soc. Faraday Trans.** Disponível

em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1232/j101409a030>. Acesso em: 12 maio 2008.

CALABRO, D. C.; VALYOCIK, E. W.; RYAN, F. X., In situ ATR/FT-IR study of mesoporous silicate synthesis. v. 7, p. 243, 1996. **Microp. Mesop. Mat.** Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1232/j101409a030>. Acesso em: 19 maio 2009.

CAMBLER, M.A.; CORMA, A.; PEREG-PARIENTE, J. v. 4, 256p., 1993. **J. Chem. Soc., Chem. Commun.** Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1232/j101409a030>. Acesso em: 25 out 2009.

CHEN, L. Y.; JAENICKE, S.; CHUAH, G. H., Thermal and hydrothermal stability of framework –substituted MCM-41 mesoporous materials. v. 12, p. 323, 1997. **Microp. Mesop. Mat.** Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1232/j101409a030>. Acesso em: 22 ago 2008.

CHENITE, A.; LePAGE, Y.; SAYARI, A. v. 7, 1015p., 1995. **Chem. Mater.** Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1232/j101409a030>. Acesso em: 17 ago 2009.

CORMA, A.; FORNÉS, V.; GARCIA, H.; MIRANDA, M. A.; SABATER, M. J. v. 116, 9767p., 1994. **J. Amer. Chem. Soc.** Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1232/j101409a030>. Acesso em: 01 ago 2008.

CORMA, A.; FORNÉS, V.; GARCIA, H.; MIRANDA, M.A.; SABATER, M.J., **J. Amer. Chem. Soc.**, 116 (1994) 9767.

CORMA, A.; KAN, Q.; NAVARRO, M. T.; PARIENTE, J. P; REY, F., Synthesis of MCM-41 with different pore diameters without addition of auxiliary organics. v. 9, p. 2124, 1997. **Chem. Mat.** Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1232/j101409a030>. Acesso em: 17 ago 2009.

CORMA, A.; NAVARRO, M.T.; PÉREZ-PARIENTE, J. v. 2, 147-155p., 1994. **J. Chem. Soc., Chem Commun.** Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1232/j101409a030>. Acesso em: 17 fev 2009.

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

DESSAU, R. M., The First 14-ring Molecular Sieve. v. 10, p. 522, 1990. **Zeolites.** Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1232/j101409a030>. Acesso em: 17 maio 2008.

FELSCHE, J., **The crystal chemistry of the rare earth silicates**, Institut Fur Kristallographie der ETH, Zurich, 1972.

Garcia, C. L.; Lecher, J. A. v. 4, 2669p., 1992. **J. Phys. Chem.** Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1232/j1014897>. Acesso em: 06 set 2008.

Gianneto, P. Editorial Inovación Tecnologia, 1989.

GREENWOOD, N.N.; EARNSHAW, A., **Chemistry of the elements.** Pergamon Press, 1Ed, New York, 1984.

GREGG, S.J.; SING, K.S.W., **Adsorption, Surface Area and Porosity**, 2nd edn, Academic Press, London, 1995.

HE, N.; BAO, S.L.; XU, Q. v. 85, 105p., 1997. **Stud. Surf. Sci. Catal.** Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.65432/j176a030>. Acesso em: 17 jan 2010.

HE, N.; LU, Z.; YUAN, C.; HONG, J.; YANG, C.; BAO, S.; XU, Q. v. 5, 533-560p., 1998. **Supramolecular Science.** Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1232/j10650980>. Acesso em: 11 ago 2008.

Hernandez-Maldonado, A. J.; Yang, R. T. v. 42, 123-129p., 2003. **Ind. Eng. Chem. Res.** Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1232/j10229a876>. Acesso em: 20 mar 2008.

HUSSEIN, G. A. M. v. 37, 111-118p., 1996. **J. Anal. Appl. Pirol.** Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1232/j1012546a030>. Acesso em: 17 out 2009.

Iglesia, E., Chica, A., Strohmaier. V. 20, 10982-10991p. 2004. **Langmuir.** Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1232/j101409a030>. Acesso em: 08 dez 2008.

JEEVANANDAM, P., KLABUNDE, K. J., TETZLER, S. H. v. 79, 101-110p., 2005. **Materials.** Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1232/j1057829>. Acesso em: 17 ago 2008.

JONES, R. H., Structure of an unusual aluminum phosphate JDF-20 with large elliptical apertures, v. 102, p. 204, 1993. **J. Solid State Chem.** Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1232/j176409a030>. Acesso em: 11 out 2008.

King, D. L.; Faz, C.; Flynn, T. *SAE 2000 World Congress*, **Society of Automotive Engineers**, Detroit, MI, March 6-9, 2000; Paper 200-01-0002, pp 1-5.

KISELER, A.V.; LYGIN, V.I., **Infrared Spectra of Surface Compounds and Adsorbed Substances**, Nauka, Moskow, 1992.

KOZHEVNIKOV, I.V.; SINNEMA, A.; JANSEN, R.J.J.; PARMIN, K.; VAN, H. v. 30, 241-249p., 1995. **J. Catal. Lett.** Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1232/j101203a030>. Acesso em: 17 nov 2008.

KRESGE, C. T.; LEONOWICZ, M. E.; BECK, J. S.; VARTULI, J. C.; ROTH, W. J., Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal

template mechanism. v. 359, p. 710, 1992. **Nature**. Disponível em:
<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1982/j102345a08>. Acesso em: 17 mar 2010.

KRUK, M.; JARONIEC, M.; SAYARI, A. v. 101, 583-590p., 1997. **J. Phys. Chem.** Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1232/j101789a030>. Acesso em: 20 fev 2010.

KRUK, M.; SAYARI, A.; JARONIEC, M. v. 129, 567-572p., 2000. **Stud. Surf. Sci. Catal.** Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1232/j10456a030>. Acesso em: 23 mar 2010.

Lercher, J. A. e Garcia, C. L. Adsorption and surface reactions of thiophene on ZSM-5. V. 96, 2669-2675p., 2002. **J. Phys. Chem.** Disponível em:
<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.0939/j10349a030>. Acesso em: 17 ago 2009.

LLEWELLYN, P.L.; CIESLA, U.; DECHER, H.; STADLER, R.; SCHÜTH, F; UNGER, K.K. v. 84, 2013p. 1994. **Stud. Surf. Sci. Catal.** Disponível em:
<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1232/j10140a420>. Acesso em: 09 set 2008.

LOK, B. M.; MESSINA, C. A.; PATTON, R. L.; GAJEK, R. T.; CANNAN, T. R.; FLANIGEN, E., Silicoaluminophosphate molecular sieves: another new class of microporous crystalline inorganic solids. v. 106, p. 6092, 1984. **J. Am. Chem. Soc.** Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.3462/j1062230>. Acesso em: 17 nov 2008.

McCORMICK, B. Effects of Biodiesel on Pollutant Emissions. National Renewable Energy Laboratory Report Golden, Colorado, 2005. Disponível em:
<http://www.nrel.gov/vehiclesandfuels/npbf/publications.html>. Acesso em 04 nov. 2009.

Mikhail, S., Zaki, T., Khalil, L. v. 227, 265–278p., 2002. **App. Catal. A: Gen.** Disponível em: <http://www.nrel.gov/vehiclesandfuels/npbf.html>. Acesso em 09 out 2008.

MOKAYA, R.; JONES, W.; LUAN, Z.; ALBA, M.D.; KLINOWSKI, J. v. 37, 113p., 2006. **Catal. Lett.** Disponível em:

<http://www.nrel.gov/vehiclesandfuels/npbf/>. Acesso em 15 maio 2009.

MOLINA, A. I.; MERIDA-ROBLES, J.; MAIRELES-TORRES, P.; FINOCCHIO, E.; BUSCA, G.; RODRIGUEZ-CASTELLON, E.; FIERRO, J.L.G.; JIMENEZ-LOPEZ, A. A new low-cost synthetic route to obtain zirconium containing mesoporous silica. v.75, p.23–32 2004. **Microporous and Mesoporous**

Materials. Disponível em: [http://chemport.cas.org/cgi-](http://chemport.cas.org/cgi-bin/sdcgi?APP=cp_stneasy&SERVICE=STN&CLI=stneasy&SID=6213110783043657200&FID=REDISPLAY&LANG=english&R=57739&DLPREFERER=&DLP=3)

[bin/sdcgi?APP=cp_stneasy&SERVICE=STN&CLI=stneasy&SID=6213110783043657200&FID=REDISPLAY&LANG=english&R=57739&DLPREFERER=&DLP=3](http://chemport.cas.org/cgi-bin/sdcgi?APP=cp_stneasy&SERVICE=STN&CLI=stneasy&SID=6213110783043657200&FID=REDISPLAY&LANG=english&R=57739&DLPREFERER=&DLP=3)

NESTENOV, G. A.; ZAKHAROV, V. A.; FINK, O.; FENZIL, W., supported nickel-catalysts for ethylene oligomerization. v. 69, p. 129, 1991. **J. Mol. Catal.** Disponível em: <http://pubs.acs.org/abs/10.1232/j1045a2343>. Acesso em: 09 fev 2009.

Nicholson, D. v. 32, 1365-1372p., 1960. **Anal. Chem.** Disponível em:

<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.9823/j16373a46>. Acesso em: 12 maio 2009.

NOKINSKA, K. v. 44, 1990. **J. Chem. Soc. Chem. Commun.** Disponível em:

<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1232/j10567a030>. Acesso em: 13 de maio de 2010.

Pearson, R. G. v. 45, 581p., 1968. **J. Chem. Educ.** Disponível em:

<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.7865/j10098434>. Acesso em: 23 set 2008.

PINNAVAIA, T.J.; TANEV, P.T.; ZHANG, W. v. 53, 371p., 1995. **Mat. Res. Soc. Symp. Proc.** Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1232/j10278640>.

Acesso em: 29 set 2009.

REDDY, K.M.; MOUDRAKOVSKY, I.L.; SAYARI, A. v. 19, 98p., 1995. **Stud. Surf. Sci. Catal.** Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1232/j1014a34960>. Acesso em: 09 maio 2009.

RIVES, V., Characterization by thermal techniques. v. 56, p. 357, 2000. **Catal. Today**. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.12132/j101346>. Acesso em: 14 de maio de 2010.

Ryoo, R.; Kim, J. M.; Ko, C. H., v. 117, p. 151-158, 1998. **Stud. Surf. Sci. Catal.** Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1232/j1014056740>. Acesso em: 12 mar 2009.

S.H. Salem Abu Bakr, S. Hamid Halim, v. 20, 342p., 1997. **Chem. Eng. Technol.** Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1232/j101409a030>. Acesso em: 09 set 2008.

Weitkamp, J.; Schwark, M.; Ernst, S. **J. Chem. Soc., Chem. Commun.** 1991, 1133.

SHAFI, R.; HUTCHINGS, G. J.; **Catal. Today**, 59, 23, 2004.

SAYARI, A. v. 102, 1996. **Stud. Surf. Sci. Catal.** Disponível em: <http://www.scopus.com/record/display.url?eid=2s2.00042489802&origin=inward&txGid=ulmrT7QKYQ0bmyuiRVpBquu%3a15>. Acesso em: 11 de maio de 2008.

SCHULZ-EKLOFF, P.I.; O'DOMHNAILL S.C.; NEIMARK, A.V.; SCHULTH, F.; UNGER K.K. Reducibility of vanadium oxide species in MCM-41. V. 11, 4765p., 1995. **Microporous and Mesoporous Materials**. Disponível em: http://chemport.cas.org/cgi-bin/sdcgi?APP=cp_stneasy&SERVICE=STN&LI=stneasy&SID=6213110783056061200&FID=REDISPLAY&LANG=english&R=57739&DLP-REFERER=&DLP=1. Acesso em: 11 de maio de 2008.

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

SOHN, J.R.; DECANIO, S.J.; LUNSFORD, J.H.; ODENNELL, D. Acid catalysis by dealuminated zeolite Y. 2. The roles of aluminum. V. 3, 225p., 1986.

Zeolites. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/j100411a026>.

Acesso em: 14 de maio de 2010.

Sousa, K. S. M. G. **Síntese e caracterização de catalisadores nanométricos de LaSrNiO4 para aplicação em dessulfurização de tiofeno.** 2009. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, Brasil.

Souza, M. J. B. **Desenvolvimento de catalisadores de cobalto e molibdênio suportados em materiais tipo MCM-41 para a hidrodessulfurização de frações de petróleo.** 2005. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Brasil.

STOCKER, M., **Stud. Surf. Sci. Catal.**, 102 (1997) 167.

Sultanov, A.; Khakimov, U.; Talipov, G.; Shchekochinin. IR investigation of thiophene hydrogenolysis on Al₂O₃. V. 2, n. 3, 243-250p., 1975. **J. React.**

Kinet. Catal. Lett. Disponível em:

<http://www.springerlink.com/content/g7213423j1426118/>. Acesso em: 09 ago 2009.

Takahashi, A.; Yang, F. H.; Yang, R. T. New Sorbents for Desulfurization by π -Complexation: Thiophene/Benzene Adsorption. V. 41, 2487-2496p., 2002. **Ind. Eng. Chem. Res.** Disponível em:

<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie0109657>. Acesso em 23 de maio de 2009.

TRIF, E.; STRUGARU, D.; IVAN, I.; RUSSU, R.; GHEORGHE, G.; NICULA, A. Thermal properties of Y-type zeolite. V. 41, n. 4, 871-880p., 1994. **J. Therm. Anal.** Disponível em: <http://www.scopus.com/record/display.url?eid=2-s2.0-0028409758&origin=inward&txGid=ulmrT7QKYQ0bmyuiRVpBquu%3a2>. Acesso em: 23 de maio de 2009.

VARTULI, J. C.; SCHMITT, K. D.; KRESGE, C. T.; ROTH, W.J.; LEONOWICZ, M. E.; McCULLEN, S. B.; HELLRING, S. D.; BECK, J. S.; SCHLENKER, J. L.; OLSON, D. H.; SHEPPARD, E. W., Development of a mechanism for M41S materials. v. 84, 53p., 1994. **Studies in Surface and Catalysis**. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/12.1131/ie870892a>. Acesso em: 08 de novembro de 2010.

VYAZOVKIN, S. Potentialities of software for kinetic processing of thermoanalytical data by the isoconversion method. V. 194, n. 3, 221-230p., 1988. **Therm. Acta**. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6THV44D4SSS1R&_user=687335&_coverDate=01%2F03%2F1992&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_sort=d&_docanchor=&view=c&_searchStrId=1432230685&_rerunOrigin=google&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=4c1b7862fd9bdf4e535e46acfa0f17f 23. Acesso em: 23 fev 2010.

Weitkamp, J.; Schwark, M.; Ernst, S. Coupling alkane dehydrogenation with hydrogenation reactions on cation-exchanged zeolites. V. 130, 899-904p., 1991. **J. Chem. Soc., Chem. Commun**. Disponível em: <http://www.rsc.org/Publishing/Journals/C3/article.asp?type=Issue&VolumeYear=1991&JournalCode=C4&Volume=1&Issue=16&SubYear=1991>. Acesso em: 20 fev 2009.

Yu, S. Y., Iglesia, E., Garcia-Martinez, J., Li, W., Meitzner, G. D. Deuterium Isotopic Tracer Studies of Thiophene Desulfurization Pathways Using Propane

or Dihydrogen as Co-reactants, v. 4, 1241–1251p., 2002. **Phys. Chem. Chem.**

Phys. Disponível em:

http://iglesia.cchem.berkeley.edu/JournalofCatalysis_207_31_2002.pdf.

Acesso em: 10 ago 2009.

Zecchina, A., Geobaldo, F., Palomino, G. T., Bordiga, S., Areán, C. O. FTIR Study of Low-Temperature CO Adsorption on Cu-ZSM-5: Evidence of the Formation of $\text{Cu}^{2+}(\text{CO})_2$ Species. V. 191, n. 2, 480-485p., 1999. **Phys. Chem. Chem. Phys.** Disponível em:

Disponível em:

http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6WHJ45K18R21Y&_user=687335&_coverDate=04%2F25%2F2000&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_sort=d&_docanchor=&view=c&_searchStrId=1432204537&_rerunOrigin=google&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=ba3f47871b5c820e47024eaa5692d198. Acesso

em: 13 ago 2009.

ZHANG, R.; LI, F.; SHI, Q.; LUO, L. The effects of rare earths on supported amorphous NiB/Al₂O₃ catalysts. V. 205, n. 1, 279-284p, 2001. **Appl. Catal. A**

Disponível em:

<http://www.ingentaconnect.com/content/els/0926860x/2001/00000205/00000001/art00574>. Acesso em: 07 jan 2009.

ZHANG, W.; PINNVAIA, T. Ordered Molecular Arrays as templates: A new approach to the synthesis of mesoporous materials. V. 32, n. 5, 696 – 699 p, 1998. **J., Chem. Commun.** Disponível em:

<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.199306961/>. Acesso em: 23 set 2008.

ZHAO, X. S.; LU, M. G. Q.; MILLAR, G. J. Advances in mesoporous molecular sieve MCM-41, **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 35, p. 2075, 1996. Disponível em:

<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie950702a>. Acesso em: 08 nov 2009.

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](#)