Universidade de Brasília - UnB Faculdade UnB Gama - FGA Curso de Engenharia de Energia

# SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MCM-41 PURA E MODIFICADA COM NÍQUEL E COBALTO

Autora: Karoline Sales de Oliveira Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Andréia Alves Costa

Brasília, DF 2019



#### KAROLINE SALES DE OLIVEIRA

# SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MCM-41 PURA E MODIFICADA COM NÍQUEL E COBALTO

Monografia submetida ao curso de graduação em Engenharia de Energia da Universidade de Brasília, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Energia.

Orientadora: Prof. Dra Andréia Alves Costa

# CIP - Catalogação Internacional da Publicação\*

OLIVEIRA, Karoline Sales.

Síntese e Caracterização de MCM-41 Pura e Modificada com Níquel e Cobalto/ Karoline Sales de Oliveira. Brasília: UnB, 2019. p. 64: il.; 29,5 cm.

Monografia (Graduação) – Universidade de Brasília Faculdade do Gama, Brasília, 2019. Orientação: Andréia Alves Costa.

1. Peneiras moleculares. 2. Adsorção. 3. Materiais Mesoporosos I. COSTA, Andréia Alves. II. Síntese e caracterização de MCM-41 pura e modificada com metais.

CDU Classificação



# SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MCM-41 PURA E MODIFICADA COM NÍQUEL E COBALTO

#### Karoline Sales de Oliveira

Monografia submetida como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Energia da Faculdade UnB Gama - FGA, da Universidade de Brasília, em (data da aprovação 30/10/2019) apresentada e aprovada pela banca examinadora abaixo assinada:

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup> Andréia Alves Costa, FGA/UnB
Orientadora

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup> Patrícia Regina Sobral Braga, FGA/UnB
Membro Convidado

Prof. Dr.: Júlio Lemos de Macedo, IQ/UnB
Membro Convidado

Brasília, DF 2019

Dedico este trabalho aos meus queridos avós, Geralda e Clemente, pelo amor incondicional.

#### **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus, sem Ele, não teria forças para chegar nesta etapa.

Aos meus pais por sempre me incentivarem a romper uma barreira por vez. Em especial à minha mãe, Aparecida, que me ensinou a lutar todos os dias.

Aos meus tios e tias de sangue e agregados, em especial a tia Maria, ao tio Tonhe, ao tio Beto, ao tio Fernando, ao tio Zezinho, ao tio João, a tia Nega e ao tio Roberto, pelos exemplos, correções, compreensão e todo amor.

Aos meus primos, a quem sou grata por sempre tentarem me ajudar, cuidar de mim e por serem os irmãos que qualquer pessoa teria orgulho de ter.

Ao meu irmão, Juninho, por sua visão otimista e sua calma.

Aos meus avós, Geralda, Clemente, Dos Reis e Valdeci, que mantiveram a confiança em mim nos melhores e nos piores momentos desta caminhada, que me deram a base, a esperança de um amanhã melhor e o amor de pais, sem vocês, nada disso estaria sendo possível.

Ao meu amor, Davi, por me ajudar, me ouvir, compreender e estar sempre ao meu lado.

À minha querida orientadora Professora Andréia, por toda paciência, apoio e amizade.

Ao Carlos, por toda atenção, disponibilidade e ajuda.

A Embrapa Agroenergia, aos amigos de caminhada que me foram dados e que tanto me ensinaram.

A todos que diretamente, ou não, me ajudaram com uma palavra, um abraço a não desistir, o meu mais sincero agradecimento!

#### **RESUMO**

O diesel é um combustível fóssil, obtido pelo refino de petróleo. Sua utilização no Brasil é bastante significativa devido ao transporte ser essencialmente rodoviário. Um dos principais problemas encontrados na queima do óleo diesel deve-se a presença de uma alta concentração de compostos sulfurados, que provocam dentre outros malefícios a contaminação da atmosfera. Um dos maiores desafios encontrados atualmente no tratamento convencional para retirada de enxofre é a grande quantidade de hidrogênio gasto e as severas condições de pressão e temperatura aplicadas no processo, o que eleva seu custo operacional. Neste trabalho, foram sintetizadas peneiras moleculares do tipo MCM-41, uma amostra pura e duas modificadas com níquel e cobalto, com um método alternativo de síntese segundo Grün et al. (1999) e adaptada por Aiube et al. (2017), utilizando uma quantidade de reagentes inferior e condições reacionais mais brandas as de sínteses convencionais, com o objetivo de redução da quantidade resíduos gerados e redução no custo da síntese, bem como conferindo a esta metodologia o emprego de ideais sustentáveis. A caracterização dos materiais de tipo MCM-41 sintetizados foi realizada por DRX, FTIR, análises térmicas, UV-vis e EDX/FRDX. Os resultados mostraram que o método escolhido promoveu a obtenção da estrutura mesoporosa com arranjo hexagonal em todos os materiais sintetizados, proporcionando uma melhora nas características destes novos materiais.

Palavras-chave: MCM-41; níquel; cobalto, substituição isomórfica.

#### **ABSTRACT**

Diesel is a fossil fuel obtained by the petroleum refining. Its use in Brazil is quite significant because the transport is essentially road. One of the main problems encountered in the diesel burning is the presence of a high concentration of sulfur compounds, which provoke among other damages the contamination of the atmosphere. One of the major challenges currently encountered in the conventional treatment for sulfur removal is the large amount of hydrogen spent and the severe pressure and temperature conditions applied in the process, which raises its operational cost. In this work, pure and modified MCM-41 molecular sieves were synthesized with two metals, nickel and cobalt, with an alternative method according to Grün et al. (1999) and adapted by Aiube et al. (2017), using lower amount of reagents and milder reaction conditions, with the aim of reducing waste residues and cost for the samples, as well as employing a sustainable methodology when compared to common synthetic procedures. The characterization of the prepared MCM-41 materials was performed by XRD, FTIR, thermal analysis, UV-vis and XRF/EDX. The results showed that the chosen method promoted formation the mesoporous structure with hexagonal arrangement in all synthesized materials, providing an improvement in the characteristics of these new materials.

**Keywords:** MCM-41; nickel; cobalt, Isomorphic substitution.

# **LISTA DE FIGURAS**

Figura 1. Faixas de destilação e possíveis produtos finais.	4
Figura 2. Relação das vendas nacionais, pelas distribuidoras, dos principais	
combustíveis consumidos no Brasil, de 2008 a 2017. Fonte: (Adaptado de ANP,	
2018)	6
Figura 3. Classificação dos processos de dessulfurização.	9
Figura 4. Estrutura molecular dos principais compostos orgânicos sulfurados 1	2
Figura 5. Moléculas que apresentam maior dificuldade frente ao processo de HDS.1	7
Figura 6. Família de materiais M41S: MCM-41(a), MCM-48(b), MCM-50(c)1	8
Figura 7. Estrutura da MCM-41. Fonte: (COSTA, 2017)1	
Figura 8. Estrutura dos compostos TEOS (a) e TMOS (b)1	9
Figura 9. Mecanismo de formação da MCM-412	0
Figura 10. Mecanismo de formação MCM-41. Fonte: Adaptado por Aiube (2017)2	1
Figura 11. Representação esquemática do aparato experimental para síntese da	
MCM-41 pura. Fonte: Elaboração própria2	4
Figura 12. Representação esquemática do aparato experimental para síntese da	
MCM-41 modificada com metais. Fonte: Elaboração própria	
Figura 13. Difratograma de raios X típico da MCM-41. Fonte: (SALES, 2015)3	
Figura 14. Difratogramas da amostra de Si-MCM-413	
Figura 15. Difratogramas da amostra Co-MCM-413	
Figura 16. Difratogramas da amostra Ni-MCM-413	2
Figura 17. Espectros de FTIR da amostra Si-MCM-41. As flechas indicam as bandas	
referentes aos modos vibracionais do direcionador	
Figura 18. Espectros de FTIR das amostras calcinadas	5
Figura 19. Análises térmicas obtidas sob ar sintético da amostra Si-MCM-41 antes	
de calcinar3	7
Figura 20. Análises térmicas obtidas sob ar sintético da amostra Si-MCM-41 antes	
de calcinar (DTG e DTA)3	7
Figura 21. Análises térmicas obtidas sob ar sintético da amostra Co-MCM-41 antes	_
de calcinar (TG e DTG)	8
Figura 22. Análises térmicas obtidas sob ar sintético da amostra Co-MCM-41 antes	
de calcinar (DTG e DTA)	9
Figura 23. Análises térmicas obtidas sob ar sintético da amostra Ni-MCM-41 antes	
de calcinar (TG e DTG).	9
Figura 24. Análises térmicas obtidas sob ar sintético da amostra Ni-MCM-41 antes	_
de calcinar (DTG e DTA)4	U
Figura 25. Espectros de UV-Vis DRS obtidas nos modos de absorbância para as	_
amostras calcinadas4	1

#### LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AcOH Ácido acético

ANP Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

BT Benzotiofenos

CTMABr Brometo de cetiltrimetilamônio

DBT Dibenzotiofeno

DRX Difração de raios-X
DRX Difração de raios X

DTA Análise Térmica Diferencial

DTG Termogravimetria derivada

EDX-FRX Fluorescência de raios X com energia dispersa

EU União Europeia
H<sub>2</sub> SO<sub>4</sub> Ácido sulfúrico
HC Hidroconversão

HCC Hidrocraqueamento severo HDR Unidades de Hidrorrefino

HDS Hidrodessulfurização

HDT Unidades de hidrotratamento

HPLC Cromatografia Líquida de Alta Performance

M41S Mobil 41 Synthesis

MCM Mesoporous Composition of Matter

MDBT 4-metildibenzotiofeno

MHC Hidrocraqueamento moderado

NaOH Hidróxido de sódio
NH4 OH Hidróxido de amônio

ODS Dessulfurização oxidativa

ppm Partes por milhão

Proconve Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automores

S10 Diesel com 10 ppm de enxofre S500 Diesel com 500ppm de enxofre

SBA-15 Santa Barbara Amorphous

SO<sub>2</sub> Dióxido de enxofre
 SO<sub>3</sub> Trióxido de enxofre
 TEOS Tetraetilortosilicato
 TG Termogravimetria

# SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	vi
RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS	xi
SUMÁRIO	xiii
1. INTRODUÇÃO	
2. OBJETIVOS	
2.1 GERAL	_
2. 2 ESPECÍFICOS	3
3. REFERENCIAL TEÓRICO	
3.1 DIESEL	
3.2 MATERIAIS E TÉCNICAS USADOS PARA DESSULFURIZAÇÃO DE DIESEL	9
3.2.1 Industria de petróleo e hidrodessulfurização	13
3.2.3 Catalisadores recentes	
4.1 MATERIAIS	
4.2 SÍNTESE DA MCM-41 PURA	
4.3 SÍNTESE DA MCM-41 MODIFICADA COM ÍONS METÁLICOS	25
4.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	26
4.4.1 Difração de raios X	26
4.4.3 Análise Termogravimetria	27
4.4.4 Fluorescência de raios X com energia dispersiva (FRX/EDX)	
4.4.5 Espectroscopia de Absorção na região do Ultravioleta e Visível (UV-Vis DRS)	29
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
5.1 Caracterização da MCM-41	29
5.1.1 Difração de Raios X	
5.1.2 Espectroscopia no Infravermelho	34
5.1.3 Análise Elementar (FRX/EDX)	
5.1.5 Espectroscopia UV-Vis DRS	
6.CONCLUSÕES	
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	44

# 1. INTRODUÇÃO

O óleo diesel é um combustível fóssil obtido a partir do fracionamento do petróleo bruto. Possui em sua constituição compostos orgânicos como mercaptanas, sulfetos alifáticos, dissulfetos, benzotiofenos e seus derivados, que são altamente indesejáveis nas frações de refino (BRASIL, 2014).

O diesel é utilizado como fonte de energia para motores de combustão interna, geração a vapor, além de seu principal uso que consiste no setor dos transportes, sendo utilizado em caminhões, ônibus, veículos ferroviários e embarcações (ANP, 2013).

Durante a queima deste combustível ocorre a emissão de compostos sulfurados, produzindo assim gases tóxicos, como o dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>) e trióxido de enxofre (SO<sub>3</sub>) que em contato com a umidade do ar, reagem formando ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) (SALES, 2015).

Os compostos sulfurados também podem causar corrosão em equipamentos nos processos de refino e em motores de combustão interna, reduzindo a eficiência destes, além de envenenarem os catalisadores automotivos utilizados para purificação dos gases de exaustão (CERUTTI, 2007).

Diante deste cenário, uma das principais soluções para a redução do percentual de enxofre consiste em um processo denominado hidrodessulfurização (HDS), sendo este o tratamento convencional utilizado pelas refinarias de petróleo. No entanto, este processo requer elevado investimento, condições extremas de operação, temperaturas e pressões elevadas (SALES, 2015).

Com isso, novas tecnologias têm sido buscadas para que minimizem o custo e apresentem boa eficiência no processo de dessulfurização dos derivados de petróleo. Dentre tantas alternativas expostas destaca-se o processo de adsorção com a utilização de materiais mesoporosos (DANTAS, 2018; BABICH, 2013).

O processo de adsorção consiste na remoção seletiva destes compostos podendo ser realizada em temperaturas e pressões mais amenas. Neste processo, o composto que está na fase fluida é retido na superfície do sólido adsorvente. A adsorção ocorre por meio da atração entre a superfície do adsorvente e o fluido, contudo, para que haja uma alta capacidade seletiva, é necessário o desenvolvimento de adsorventes com tal capacidade (DANTAS, 2018; LONGE, 2016).

Os principais adsorventes atualmente utilizados para esta finalidade são os materiais zeolíticos (WANG *et al.*,2018), carvão ativado (PEREIRA, 2015) e materiais mesoporosos (LONGE, 2016), como a MCM-41 (CERUTTI, 2007). Em geral, os adsorventes disponíveis comercialmente apresentam baixa capacidade de adsorção e seletividade para compostos de enxofre. Porém, realizando a modificação da matriz de materiais mesoporosos (como a MCM-41) com metais, tal desafio pode ser superado (SALES, 2015).

Neste trabalho, foram sintetizados materiais mesoporosos do tipo MCM-41, pura e modificada em sua estrutura com cobalto e níquel com condições brandas de síntese bem como em pequena escala, e esses materiais obtidos serão caracterizados.

#### 2. OBJETIVOS

#### **2.1 GERAL**

Sintetizar peneiras moleculares do tipo MCM-41 pura e modificadas com Níquel e Cobalto visando possível aplicação na dessulfurização oxidativa de diesel.

# 2. 2 ESPECÍFICOS

- Realizar a síntese da peneira molecular MCM-41 pura utilizando condições brandas de síntese.
- Realizar a síntese da MCM-41 modificada via síntese com incorporação in situ dos metais níquel e cobalto.
- Caracterizar os materiais sintetizados por difração de raios X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e do ultravioleta visível (UV-Vis), análises térmicas (TG/DTG/DTA) e por espectroscopia de fluorescência de raios X com energia dispersiva (FRX/EDX).

### 3. REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 DIESEL

O óleo diesel é um combustível obtido a partir do refino do petróleo bruto. Ao ser refinado, o petróleo, por meio de processos petroquímicos, é dividido em frações, as quais são essenciais para a produção do óleo leve e pesado (Figura 1). Em sua composição o óleo diesel apresenta hidrocarbonetos parafínicos e naftênicos, com tamanho de cadeia de 10 a 25 átomos de carbono, estando sua faixa de destilação entre 150° a 440 °C. As proporções destas frações em faixas de destilações específicas são ajustadas para se obter o melhor rendimento no produto final desejado (BRASIL, 2014).

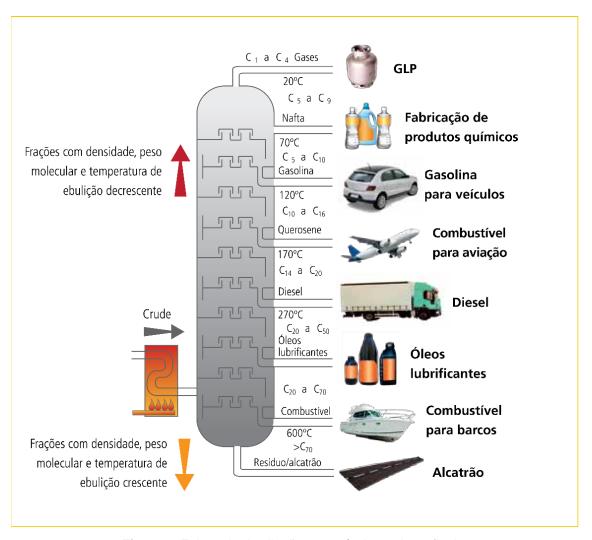


Figura 1. Faixas de destilação e possíveis produtos finais.

Fonte: (CNT, 2012)

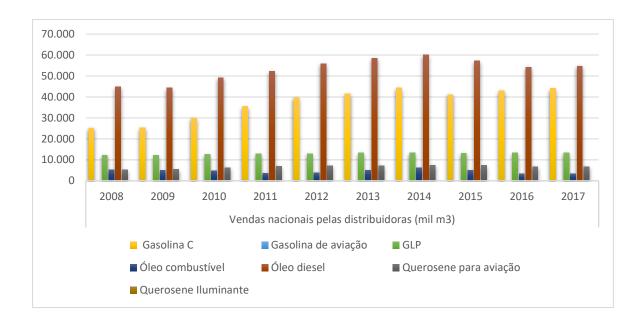
O óleo diesel é utilizado em máquinas de combustão interna que funcionam segundo o ciclo diesel, e para ser aceito, o combustível deve atender requisitos de qualidade, sendo estes: adequada qualidade de ignição, para que a queima se inicie com o menor retardo em relação à injeção; vaporização adequada no interior da câmara de combustão; queima limpa e completa, produzindo o mínimo de resíduos e cinzas na combustão e de emissões de poluentes; ser estável à oxidação, para evitar entupimentos e danos; não ser corrosivo; oferecer segurança no manuseio e estocagem; apresentar aspecto límpido; dentre outros (BRASIL, 2014).

As formas de utilização deste combustível podem variar, sendo estas em máquinas agrícolas, ferroviárias e marítimas, podendo também ser utilizado em geradores de energia elétrica (ANP, 2010).

Ao aplicá-lo na utilização automotiva, devido a diferenciadas exigências relativas ao meio ambiente, e a fim de atender os mais diversos tipos de motores, o óleo diesel pode ser classificado de acordo com a suas principais características. Segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP,2013), os tipos de óleo diesel foram listados:

- Comum: abrange dois tipos de produtos, sendo estes o S500 (contendo 500 ppm de enxofre), e o S10 (contendo 10 ppm de enxofre). A utilização de cada um deles depende da localidade de consumo e da tecnologia do motor. Em veículos dotados de catalisadores na descarga, é necessário um teor mais baixo de enxofre.
- Aditivado: referente aos óleos que sofrem adição de pacotes de aditivos.
- Óleo diesel Podium: produto exclusivo da Petrobras Distribuidora com um número de cetano de 51, com formulações específicas de aditivos.
- Óleo diesel padrão: utilizado em testes por fabricantes de motores e órgãos responsáveis pela homologação dos mesmos, a fim de realizar ensaios de avaliação de consumo e emissões de poluentes.

Segundo a ANP (2018), em seu Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis e a Confederação Nacional do Transporte, CNT (2019) o diesel é o principal combustível consumido no Brasil (Figura 2), tendo em vista que o atual modelo energético brasileiro é apoiado essencialmente no transporte rodoviário.



**Figura 2**. Relação das vendas nacionais, pelas distribuidoras, dos principais combustíveis consumidos no Brasil, de 2008 a 2017. Fonte: (Adaptado de ANP, 2018)

Ao ser levado em consideração os tipos de óleo diesel comercializados ao redor do mundo (como no Japão), o teor máximo de enxofre é de 10 ppm de enxofre. Em países da União Europeia (UE), desde 2005, todo o diesel comercializado passou a ter uma concentração de 50 ppm, sendo que desde 2009 uma concentração de 10 ppm (CNT, 2019) é usada. Para os Estados Unidos, esta concentração é da ordem de 15 ppm (CNT, 2012).

Em 1980, quando não exista regulamentação, os veículos brasileiros utilizavam óleo diesel com teor de 13.000 ppm de enxofre, contudo a partir de 1994 houve uma melhora com a redução deste teor (CNT, 2012). Já em 2009, o diesel comercializado no interior passou a ter 1.800 ppm (S1800) e metropolitano 500 ppm (S500). Em algumas regiões metropolitanas, já era possível a obtenção do diesel com 50 ppm (S50).

Desde janeiro de 2012, em função da implementação da fase P7 do Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores (Proconve) houve aumento do número de cidades que passaram a comercializar o S50, conforme Resolução número 63, de 7 de dezembro de 2011 e Resolução número 65 de 9 de dezembro de 2011 (ANP, 2011).

Essa tendência de diminuição dos teores de enxofre no óleo diesel são importantes, pois na reação de combustão do diesel são gerados gases ácidos como

dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>) e trióxido de enxofre (SO<sub>3</sub>), que ao se combinarem com a água e o ar atmosférico formam o ácido sulfúrico, o qual além de corroer os componentes do motor, são tóxicos aos seres humanos e provocam o envenenamento em catalisadores automotivos utilizados na redução de CO e NO<sub>x</sub> (LONGE, 2016).

Além disso, o SO<sub>3</sub> lançado na atmosfera pode retornar a superfície, via deposição úmida, formando o ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), contribuindo assim para o fenômeno conhecido como "chuva ácida", corroendo monumentos históricos, edificações, e causando danos à fauna e a flora local, bem como contaminando o solo e a água (SALES, 2015).

A vantagem existente na presença do enxofre no diesel está em relação à lubricidade do combustível, importante para diminuição do atrito entre as partes móveis do motor. A perda de lubricidade observada com a redução do teor de enxofre no óleo diesel é compensada pela adição do biodiesel, que desde março de 2018, está em 10% em volume (o chamado B10), sendo obrigatória esta adição ao combustível fóssil. Esta medida reduz o teor de enxofre, uma vez que o biodiesel não apresenta este elemento em sua composição (CNT, 2019; SALES, 2015).

A queima completa e o baixo valor de emissões atmosféricas do motor também dependem, além do projeto da máquina, das características do óleo. Quanto maior o número de cetano, mais rapidamente se inicia a queima, com uma menor emissão de hidrocarbonetos, de monóxido de carbono, de aldeídos e de particulados (BRASIL, 2014).

Para Brasil (2014), o cenário futuro da qualidade do óleo diesel mostra tendências de aumento da quantidade de biodiesel adicionada, redução do teor de enxofre, aumento do número de cetano, dentre outros, o que implica na redução da quantidade de óleo diesel produzido, com maiores restrições aos tipos de petróleo, que deve ser compensado por processos de hidroconversão (SALES, 2015).

#### 3.1.1 Dessulfurização de Diesel

Almejando a redução de compostos sulfurados, tem sido buscado frequentemente o desenvolvimento de tecnologias para a remoção de enxofre dos combustíveis. Diversos estudos têm utilizado o processo de adsorção empregando adsorventes seletivos, o qual tem se mostrado eficientes na remoção (SCHERER e

PERGHER, 2009; YANG, MALDONADO-HERNÁNDEZ e YANG, 2003; PEDROSA, CHIARO e BARBOSA, 2009)

Nas refinarias, a remoção é executada através do processo de hidrotratamento, o qual além de ajustar as especificações já expostas anteriormente, possui rotas alternativas usadas no oxitratamento de correntes de derivados instáveis (SCHERER et al., 2009).

A dessulfurização ocorre por meio do processo de hidrodessulfurização (HDS), o qual acarreta uma maior perda de enxofre, sendo uma tecnologia muito eficaz para remoção de sulfetos, dissulfetos e tióis (SALES, 2015).

Os compostos organossulfurados, como mercaptanos, sulfuretos, dissulfuretos, tiofenos e benzotiofenos estão geralmente presentes em quase todas as frações de destilação do petróleo bruto (LONGE, 2016). Frações com ponto de ebulição mais elevados contêm relativamente maior quantidade de enxofre e são compostos com peso molecular mais elevado. Com isso, são retirados em maiores temperaturas (BABICH, 2013).

Os processos de retirada de enxofre, ou dessulfurização, conhecidos atualmente não obedecem a uma convenção universal quando se trata de classificações por critérios. Podem ser classificados em relação ao destino dos compostos sulfurados durante a dessulfurização, quanto à utilização do hidrogênio ou quanto a natureza do processo utilizado, sendo esta física ou química (SALES, 2015).

Como exposto na Figura 3, e considerando o destino dos compostos retirados, pode-se dividir este processo em mais duas vertentes, sendo a decomposição ou a separação da corrente da refinaria sem a decomposição (BABICH, 2013).

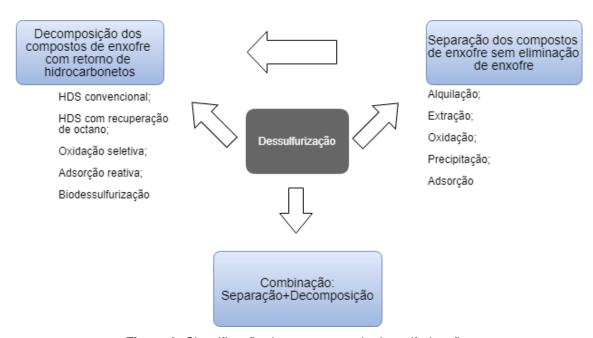


Figura 3. Classificação dos processos de dessulfurização.

Fonte: (SALES, 2015; BABICH, 2013)

Quando é feita a combinação dos processos (quadro inferior da Figura 3) o teor de enxofre é reduzido a níveis muito baixos. O método mais utilizado pela indústria está na utilização de hidrogênio, sendo este processo utilizado para decompor os compostos organossulfurados e eliminar o enxofre das correntes da refinaria (SALES, 2015).

Dividido em HDS convencional e HDS avançado, além do caso da não-HDS, os processos são o deslocamento do ponto de ebulição por alquilação, a dessulfurização via extração, por precipitação, por oxidação seletiva e por adsorção em sólidos adsorventes (BABICH, 2013; SALES, 2015).

As tecnologias mais desenvolvidas e comercializadas são aquelas que convertem cataliticamente compostos organossulfurados com eliminação de enxofre. Estas tecnologias incluem o hidrotratamento convencional, o hidrotratamento com catalisadores avançados e, por fim, uma combinação do hidrotratamento com alguns processos químicos adicionais para atingir os requisitos necessários (BABICH, 2013).

# 3.2 MATERIAIS E TÉCNICAS USADOS PARA DESSULFURIZAÇÃO DE DIESEL

#### 3.2.1 Industria de petróleo e hidrodessulfurização

O hidrotratamento é um processo em que uma corrente de hidrocarbonetos é tratada com hidrogênio na presença de um catalisador, o qual remove impurezas

presentes no combustível, como compostos de enxofre, nitrogênio e oxigênio, além de promover a hidrogenação catalítica de moléculas insaturadas, garantindo estabilidade do produto tratado, bem como conferindo a ele as especificações como combustível ou preparando essas correntes para outros processos de refino (HOFF, 2015).

Os processos de hidrocraqueamento e hidrotratamento são estratégicos para o aproveitamento de cargas residuais e de óleos pesados (TREESE *et al.*, 2015).

A carga, sendo esta o diesel adivindo da destilação e os resíduos pesados, dentre outros, ao adentrar neste processo é bombeada até a pressão necessária e a ela é adicionado um fluxo de gás hidrogênio (BRASIL *et al.*, 2014). Essa mistura préaquecida flui através de um forno onde recebe o restante do calor necessário para atingir a temperatura adequada para a reação, e então entra no reator passando através de um leito fixo de catalisador, onde as reações de hidrotratamento ocorrem (HOFF, 2015).

Ao sair do reator, os produtos, ainda em temperaturas elevadas, são parcialmente refrigerados ao passarem através de trocadores de calor, e então esta mistura é encaminhada para o vaso separador, onde são separados o gás rico em hidrogênio, a água ácida e o combustível hidrotratado. O gás é então enviado para um tratamento a base de amina com objetivo de remoção do H<sub>2</sub>S (HOFF, 2015).

Como o óleo hidrotratado possui em sua composição hidrocarbonetos leves e H<sub>2</sub>S produzido nos reatores, ele é então encaminhado para uma retificação com vapor, onde estes compostos, que são indesejáveis, são eliminados. Após concluída esta etapa, o produto passa por uma unidade de secagem, para remoção da água residual e posteriormente é armazenado em tanques (BRASIL *et al.*, 2014; TREESE *et al.*, 2015; HOFF, 2015).

Em relação aos gases residuais resultantes do processo, estes são encaminhados a refinaria para serem utilizados como combustíveis. Contudo, o H<sub>2</sub>S é removido e enviado para uma unidade de tratamento e conversão, sendo transformado em enxofre elementar ou ácido sulfúrico (HOFF, 2015).

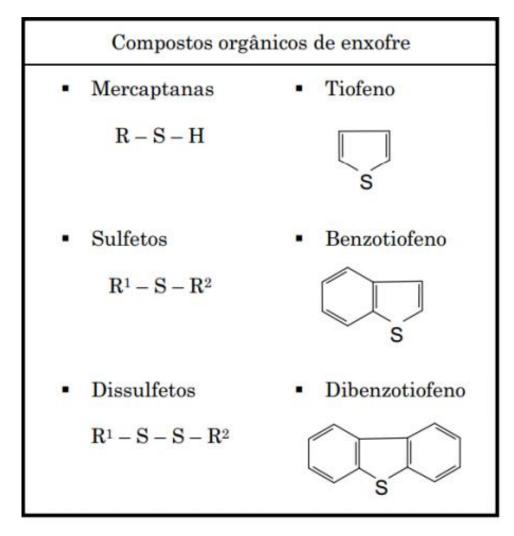
As unidades de hidrorrefino (HDR) podem ser classificadas em (BRASIL *et al.*, 2014):

 unidades de hidrotratamento (HDT): onde há uma melhora nas propriedades de produtos, sem ocorrer uma grande alteração em sua faixa de destilação original;  hidroconversão (HC): onde são produzidas frações mais leves e de melhor qualidade do que a carga, sendo subdividido em hidrocraqueamento moderado (MHC) e severo (HCC).

Uma das principais reações que ocorrem no HDR é a reação de hidrodessulfurização (HDS). De maneira geral, reações de hidrogenação são sempre exotérmicas (Equação 1). Devido a isso é de grande importância o controle de temperatura do leito do reator de HDT (BRASIL *et al.*,2014).

$$R_1SR_{2(liq)} + 2H_{2(g)} \xrightarrow{catalisador} R_1H_{(liq)} + R_2H_{(liq)} + H_2S$$
 (Equação 1) onde: R<sub>1</sub>SR<sub>2</sub> representa os compostos de enxofre com cadeias carbônicas R<sub>1</sub> e R<sub>2</sub>

Os compostos orgânicos sulfurados podem ser classificados em seis classes, apresentadas na Figura 4: mercaptanas, sulfetos, dissulfetos, tiofenos, benzotiofenos e dibenzotiofenos (TREESE *et al.*, 2015).



**Figura 4.** Estrutura molecular dos principais compostos orgânicos sulfurados. Fonte: (CERUTTI, 2007; SALES, 2015)

Os compostos sulfurados podem ser ordenados pela sua facilidade de remoção da seguinte maneira (BABICH, 2013):

Mercaptanas > Sulfetos > Dissulfetos > Tiofenos > Benzotiofenos > Dibenzotiofenos

Tiofenos, benzotiofenos, dibenzotiofenos e seus derivados têm se mostrado os compostos sulfurados mais refratários à HDS e são frequentemente utilizados como moléculas-modelo nos estudos desse processo (FARAG, 2010).

Por décadas, em refinarias, para retirada de enxofre em derivados de petróleo, foi utilizado convencionalmente a HDS. Nesse método os compostos sulfurados reagem com gás hidrogênio sob condições severas de temperatura (entre 320 a 380 °C) e pressão (variando de 1 a 7 Mpa), na presença de catalisadores (BABICH, 2013)

Os catalisadores comerciais de HDS consistem em sulfetos de metais de transição do grupo 6, podendo ser promovidos por um metal do grupo 9, suportados em  $\gamma$ -alumina. Estes catalisadores são geralmente preparados pela impregnação de sais dos metais ativos sobre o suporte, podendo ser alumina, titânia, alumina-titânia, sílica, MCM-41, dentre outros, calcinados para formação de óxidos (ZANOTELLO, 2013) .

#### 3.2.2 Dessulfurização Oxidativa

A eficiência da hidrodessulfurização depende principalmente das formas como o enxofre é encontrado no óleo diesel. Quando o enxofre está presente, em sua maioria na forma de tiofenos ou sulfetos aromáticos, são necessárias altas temperatura e pressão para a remoção desses compostos. Devido a isso, houve a intensificação das pesquisas na área da dessulfurização de combustíveis nos anos de 1970 buscando-se alternativas para a hidrodessulfurização. A alternativa proposta consistia em duas etapas: uma oxidação seletiva dos compostos orgânicos de enxofre para seus respectivos sulfóxidos ou suas respectivas sulfonas seguida da decomposição térmica do produto da oxidação (ATTAR e CORCORAN, 1978).

Para Srivastava (2012), a dessulfurização oxidativa (ODS) é um dos métodos mais recentes e promissores para a dessulfurização do diesel. Por este método é possível a remoção de compostos de enxofre refratários em condições brandas: temperatura ambiente e sob pressão atmosférica, não sendo necessário o uso de hidrogênio no processo.

O processo ODS produz compostos oxidados. Neste processo, o catalisador e o agente oxidante são adicionados ao óleo formando um sistema bifásico. Com isso, os compostos derivados de enxofre são oxidados às suas respectivas sulfonas (ALI *et al.*, 2009).

Na Equação 2 está demonstrado este processo para um composto genérico de enxofre (RSR) utilizando como agente oxidante o peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) e o ácido acético (AcOH) como catalisador. As sulfonas são parcialmente removidas na fase polar, sendo necessário também uma etapa adicional de separação físico- química como a extração utilizando solventes, para uma maior remoção desses componentes baseando-se no fato de que os compostos de enxofre são um pouco mais polares que

os hidrocarbonetos fazendo com que possam ser removidos seletivamente utilizando solventes ou adsorventes (DANTAS, 2018).

$$2H_2O_2 + RSR \xrightarrow{AcOH} H_2O + R(SO_2)R$$
 (Equação 2)

Os oxidantes incluem peroxiácidos orgânicos, hidroperóxidos, ozônio, entre outras substâncias capazes de doar átomos de oxigênio para o enxofre em mercaptanas, sulfetos, dissulfetos ou tiofenos, para formar as respectivas formas de sulfóxidos ou sulfonas dessas moléculas (ALI, et al., 2009).

O processo de ODS consiste em uma reação bifásica com oxidação e extração simultâneas. Na presença de um catalisador sólido, a reação é definida em duas etapas: oxidação de compostos de enxofre em sulfonas e remoção ou extração de enxofre oxidado (MELLO, 2012).

#### 3.2.3 Catalisadores recentes

Os catalisadores sólidos devem apresentar várias características, como uma alta resistência mecânica, alta resistência ao atrito, elevado volume de poros, elevada área superficial por unidade de volume, estabilidade térmica, dentre outras (SALES, 2015).

A maioria dos catalisadores sólidos contém dois componentes, sendo um ativo e um suporte. O suporte é responsável pela determinação da área superficial externa, resistência mecânica e a estrutura porosa. Já o componente cataliticamente ativo, tem de ser aplicado sobre a superfície do suporte ou incorporado na sua estrutura, sendo a distribuição dada de acordo com as condições em que o catalisador será aplicado (SALES, 2015).

Os catalisadores utilizados para o hidroprocessamento são constituídos por um suporte, no qual são depositados óxidos de molibdênio ou de tungstênio e óxidos de um metal promotor (comumente níquel ou cobalto), que correspondem a fase ativa do catalisador. Os óxidos metálicos são convertidos em sulfetos na etapa de ativação ou a sulfetação do catalisador feita no reator do hidrotratamento (TREESE *et al.*, 2015).

A atividade catalítica irá depender do tipo e da relação entre os metais da fase ativa, do grau de dispersão no suporte e da interação entre o metal e o suporte. Uma elevada área superficial do suporte fornece uma boa dispersão e consequentemente uma melhor interação entre os reagentes e os sítios ativos dos catalisadores. Esses novos materiais, cada vez mais ativos, vem sendo desenvolvidos e estudados para otimização do processo de produção de combustíveis com teores mais baixos de enxofre (BRASIL et al., 2014).

O alumínio foi o primeiro elemento a ser inserido na peneira molecular MCM-41 (BECK *et al.*, 1992). Desde então, diversos trabalhos tem relatado a inserção de diferente heteroátomos na estrutura desses materiais mesoporosos (OBERHANGEMANN *et al.*, 1999; WANG *et al.*, 2009; NAIK *et al.*, 2010; CARRILLO *et al.*, 2012; CAI *et al.*, 2011; TANTIRUNGROTECHAI *et al.*, 2011; BRAHKMKHATRI e PATEL, 2012).

Dentre estes estudos, as peneiras moleculares contendo lantanídeos têm sido objeto de pesquisa na área de catálise, onde são investigados como co-catalisadores em aplicações comerciais, melhorando a atividade, a seletividade e aumentando a estabilidade térmica do material catalítico. Atualmente, estes materiais são usados no tratamento de emissões gasosas, rejeitos líquidos, no tratamento de emissões automotivas e em processos de craqueamento de frações de petróleo (ISOLANI, 2004).

Araujo *et al.* (2003) realizaram testes utilizando CeMCM-41 como catalisador para oxidadação de n-heptano em reator de leito fixo com fluxo contínuo, e constataram que a incorporação de cério na MCM-41 melhorou a estabilidade hidrotérmica e as propriedades catalíticas, bem como as de adsorção para reações ácidas e de oxidação.

CeMCM-41 também foi utilizado como catalisador na alquilação de alcoóis, tióis, fenóis e aminas por Kadgaonkar *et al.* (2004), que concluiram que o catalisador apresentou alta seletividade.

Normalmente, catalisadores de cobalto e molibdênio (Co-Mo) são utilizados quando a carga é oriunda da destilação atmosférica e o objetivo principal é a hidrodessulfurização. Já catalisadores de níquel e molibdênio (Ni-Mo) são usualmente utilizados quando as cargas são advindas de processos de craqueamento térmico ou catalítico, contendo elevados teores de compostos insaturados ou de compostos nitrogenados (JONES e PUJADÓ, 2008; KIM, *et al.*, 2006).

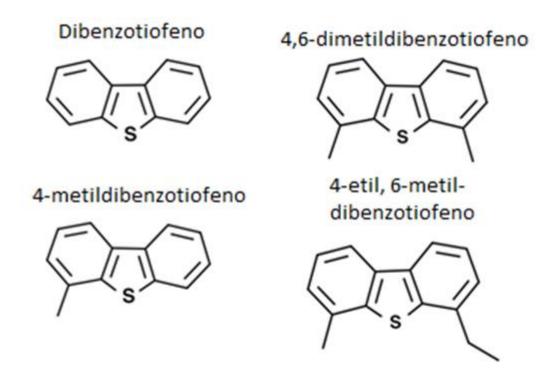
Contudo diversos estudos vêm aprimorando essas tecnologias catalíticas de conversão, incluindo o hidrotratamento convencional (BABICH, 2013), o

hidrotratamento com catalisadores avançados aliados a projetos de reatores (HOFF, 2015) e a combinação do hidrotratamento com alguns processos químicos adicionais (ALI, *et al.*, 2009).

Nas condições expostas, reações de HDS são irreversíveis e podem ser observadas a ocorrência de reações de hidrocraqueamento. Estas são indesejáveis, e sua intensidade é crescente com o aumento de temperatura. Por outro lado, nos processos de HCC e MHC as reações de hidrocraqueamento ocorrem de forma intensa e são desejáveis. Neste segundo caso, são empregadas temperaturas superiores e catalisadores à base de sílica-alumina ou de zeólitas, contendo sítios ácidos que promovem tal craqueamento (TREESE et al., 2015).

No óleo diesel, com a tecnologia convencional de HDS é possível reduzir o teor de enxofre a menos de 10 ppm, tendo, contudo, o alto custo relacionado as severas condições de operação, elevado volume do reator, catalisadores com maior atividade e dificuldade de eliminar compostos alquildibenzotiofenos que se apresentam refratários ao processo (BABICH, 2013; KIM *et al.*, 2006; SALES, 2015).

Para TREESE *et al.* (2015), os compostos mais difíceis de sofrerem o processo de dessulfurização são especialmente aqueles em que um grupo alquila é adjacente ao átomo de enxofre, na posição 4- ou nas posições 4- e 6-, para o caso de dupla substituição, como o 4-metildibenzotiofeno e 4,6-dimetildibenzotiofeno (Figura 5).



**Figura 5.** Moléculas que apresentam maior dificuldade frente ao processo de HDS Fonte: (TREESE *et al.*, 2015)

Para Sun (2002), para que o teor de enxofre fosse reduzido de 500 ppm para menos de 15 ppm, seria necessário um volume de reator ou atividade do catalisador três vezes maior do que os utilizados atualmente em refinarias.

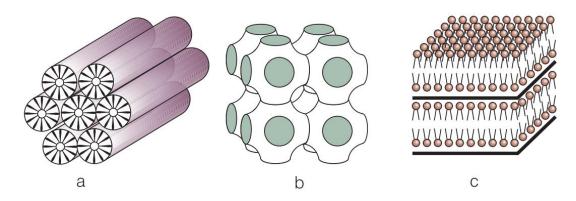
#### 3.3 MCM-41

As peneiras moleculares são sólidos porosos utilizados como catalisadores e suporte de elevada adsorção. Desde o início da década de 90, a síntese de materiais mesoporosos, com distribuição de poros entre 2 a 10 nm, tem ganhado muita atenção (SANTOS, 2015).

Os primeiros materiais deste tipo foram produzidos pelo grupo *Mobil Research* & *Development Corporation*, no início da década de 90, graças ao emprego de surfactantes iônicos que interagiam com os íons inorgânicos formando uma rede mesoporosa ordenada. Com isso, todo o caminho para os estudos de catálise, separação, troca iônica, dentre outros, começou a ser trilhado (YANG, *et al.*, 2010).

A produção foi de grande importância para a indústria petroquímica, pois os materiais têm sido aplicados no processo de craqueamento do petróleo, sendo este o uso mais concentrado na catálise (SANTOS, 2015).

Os materiais mesoporosos têm sido agrupados em três principais categorias (Figura 6): MCM-41 (estrutura hexagonal), MCM-48 (estrutura cúbica) e MCM-50 (estrutura lamelar) (BRAGA, 2011).



**Figura 6.** Família de materiais M41S: MCM-41(a), MCM-48(b), MCM-50(c). Fonte: (Adaptado de MASCARENHAS *et al.*, 2001)

A **M**obil **C**omposition of **M**ater (MCM-41) é considerada a principal representante da família M41S (Figura 7). Composta por silício com paredes amorfas em torno de canais ordenados, com poros também ordenados e uniformes, apresenta elevada área superficial, alta estabilidade térmica, hidrotérmica, química, mecânica e grande capacidade de adsorção. Estas características determinam sua capacidade de adsorver moléculas nas cavidades, bem como determinam o tipo de moléculas que podem ser adsorvidas (BRAGA, 2011; COSTA, 2017).

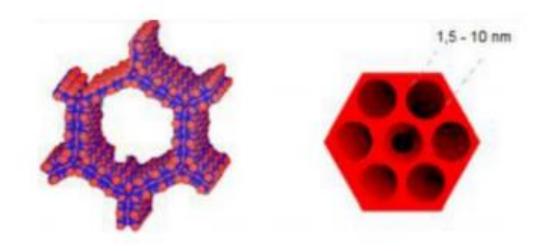
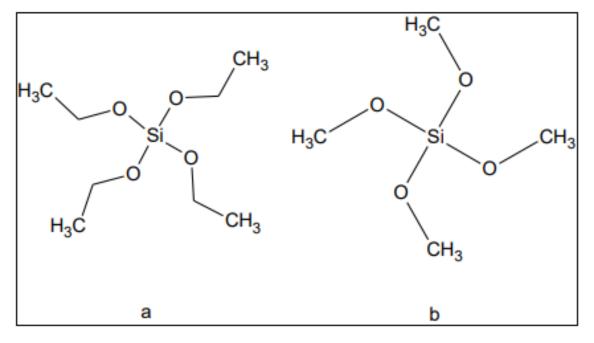


Figura 7. Estrutura da MCM-41. Fonte: (COSTA, 2017)

Inicialmente, o material mesoporoso MCM-41 foi sintetizado a partir de um organossilicato simples ou reagentes inorgânicos como fontes de silício, podendo-se citar o tetraetilortossilicato (TEOS, com fórmula (( $C_2H_5O_4S_1$ )) e o tetrametilortossilicato (TMOS, com fórmula (( $C_3O_4S_1$ )), apresentados na Figura 8.



**Figura 8.** Estrutura dos compostos TEOS (a) e TMOS (b). Fonte: (SANTOS, 2015)

Para ser sintetizada, é necessária a escolha de um agente direcionador como o brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB), uma fonte de silício, como os expostos na figura 8 e por fim um agente mineralizante como hidróxido de sódio (NaOH) ou hidróxido de amônio (NH<sub>4</sub>OH) (COSTA, 2017).

O mecanismo proposto inicialmente para formação das peneiras moleculares mesoporosas foi o direcionamento por cristal líquido, na Figura 9 (BECK, *et al.*, 1992). Ao ser adicionado o surfactante ao solvente, micelas esféricas são formadas e posteriormente transformadas em bastões conforme há um aumento da concentração do agente direcionador. Ao ser aplicada uma fonte de silício, há uma incorporação de íons à estrutura hexagonal líquida que deverá ser obtida com o ordenamento dos bastões. Os compostos orgânicos são eliminados através dos métodos de calcinação ou extração por solvente. Esse é apenas um dentre outros mecanismos que explicam a formação dessas estruturas (BECK, *et al.*, 1992; BRAGA, 2011).

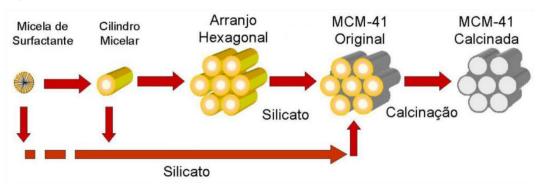


Figura 9. Mecanismo de formação da MCM-41.

Fonte: Adaptada de HOFFMAN et al. (2006)

Para Braga (2011), um outro mecanismo de síntese se mostra mais coerente e efetivo pelo fato deste segundo não considerar a formação da estrutura hexagonal líquida, devido às repulsões eletrostáticas. Com isso, haveria em um primeiro momento uma camada de silicato, e em seguida uma condensação dos grupos silanóis gerando o empacotamento hexagonal, o qual está melhor representado na Figura 10.

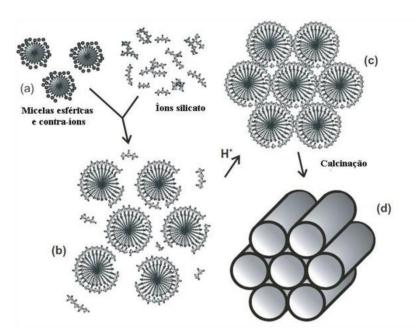


Figura 10. Mecanismo de formação MCM-41. Fonte: Adaptado por Aiube (2017)

Na maioria das técnicas utilizadas para síntese são utilizados grandes volumes tanto de agentes estruturantes como de fonte de silício. Segundo Grün *et al.* (1999), um mecanismo de síntese mais apropriado está no uso do hidróxido de amônia como um catalisador e do TEOS como a fonte de silício, promovendo assim um método mais rápido e eficiente na preparação de uma peneira molecular de qualidade.

Este método possui vantagens em relação aos demais procedimentos, sendo estas: a possibilidade de aplicação em pequenas escalas laboratoriais, bem como em grandes proporções, além de possíveis aplicações em técnicas de análise como cromatografia líquida de alta performance (CLAE) (GRÜN, *et al.*, 1999).

Pelo fato de ser uma das peneiras de maior destaque entre as demais da família M41S, a MCM-41 vem sendo muito estudada, contudo, devido ao seu caráter neutro, quando sintetizada puramente com silício, faz com que suas aplicações nos processos catalíticos sejam limitadas (SANTOS, 2015).

Liu *et al.* (2015), consideram uma alternativa a isso a substituição em partes do silício por um metal na parede do mesoporo, elevando assim eficazmente a estabilidade hidrotérmica do material. Também segundo Braga (2011), para que seja obtido um melhor proveito em aplicações catalíticas é necessária a incorporação de íons metálicos em sua rede mesoporosa e, dentre os mais diversos íons possíveis, magnésio e alumínio se destacam, estando essa escolha diretamente associada à aplicação que se deseja dar ao catalisador (BRAGA, 2011).

A escolha do metal níquel sobre a MCM-41 tem sido estudada e utilizada em processos devido a sua alta seletividade na hidrogenação, no hidrotratamento e nas reações de reforma a vapor e a seco (MONTENEGRO, 2013). Já a inserção do cobalto à estrutura de sílica promove alta atividade e seletividade a hidrocarbonetos pesados (RODRÍGUEZ et al., 2018).

# 3.4 MCM-41 NA ADSORÇÃO DE COMPOSTOS SULFURADOS

A adsorção é um processo de transferência de massa de um soluto que se encontra na fase fluida para a superfície do material adsorvente. Pode ser subdividida em dois processos, sendo estes químico e físico (LONGE, 2016).

As peneiras moleculares do tipo MCM-41 podem ser utilizadas como suporte e podem ter também sua superfície porosa potencializada para adsorção física, e ter materiais impregnados os quais podem servir para adsorção química (SALES, 2015).

A dessulfurização por adsorção fundamenta-se na propriedade de seletividade do sólido adsorvente em adsorver os compostos orgânicos de enxofre presentes nas correntes da refinaria, bem como no mecanismo de interação entre o adsorvente e o composto de enxofre. O processo ocorre pela fixação do enxofre no material adsorvente, normalmente na forma de sulfeto, enquanto os hidrocarbonetos livres de enxofre são liberados na corrente purificada. Quando ocorre a regeneração do adsorvente utilizado, o enxofre passa a ser liberado com H<sub>2</sub>S ou SO<sub>X</sub>, de acordo com o processo posteriormente aplicado (CERUTTI, 2007).

O principal impasse encontrado neste tipo de dessulfurização está relacionado ao desenvolvimento de adsorventes que possuam uma seletividade e afinidade elevadas pelos compostos que contém enxofre em detrimento dos demais, como olefinas, aromáticos e nitrogenados. Em diversos estudos é possível encontrar aplicações de materiais adsorventes modificados com metais de transição para essa finalidade (BABICH, 2013; BRAGA, 2011; LONGE, 2016).

Xu et al. (2009) verificaram o desempenho de dessulfurização em combustível para jato à temperatura ambiente e pressão atmosférica, através da utilização de um adsorvente a base de níquel e cério.

O modelo de complexação- $\pi$  foi originalmente proposto para explicar a ligação metalolelfinas (LONGE, 2016). Wang *et al.* (2008) avaliaram a dessulfurização do

combustível por complexação- $\pi$  utilizando cloreto de cobre e cloreto de paládio suportados na MCM-41 e outros materiais porosos.

Sales (2015) utilizou adsorvente modificado com íons prata (Ag+) entre outros, sendo este o mais eficiente para remoção de enxofre presente no diesel, atingindo cerca de 94,9% de retirada.

Subhan et al. (2012) sintetizaram La/MCM-41 e La/AIMCM-41 com razão molar de 30/50, os quais foram preparados via impregnação úmida e por processo de troca iônica, respectivamente, para adsorção de compostos sulfurados em diesel comercial com teor de 560 ppm de enxofre, e concluíram que houve maior abatimento de enxofre em diesel após a adsorção com La(5%)/MCM-41, devido a interação com o enxofre do tiofeno e seus derivados.

O processo de adsorção é de grande importância e valia para a dessulfurização completa de correntes de hidrocarbonetos. Segundo Teymouri *et al.* (2013), a dessulfurização por adsorção é uma alternativa complementar à tecnologia de HDS, tendo em vista que as correntes contaminadas com compostos de enxofre remanescentes podem ser removidas em operações em condições mais brandas de operação.

#### 4. METODOLOGIA

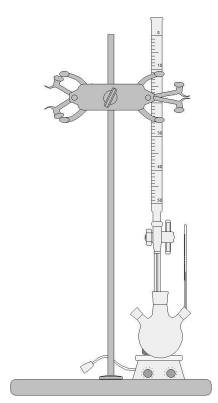
#### 4.1 MATERIAIS

Os materiais utilizados neste trabalho foram:

- hidróxido de amônio, NH<sub>4</sub>OH ≥ 25% de pureza, Merck;
- brometo de hexadeciltrimetilamônio, ≥ 99% de pureza, Sigma-Aldrich;
- ortossilicato de etila (TEOS) ≥ 98% de pureza, Sigma-Aldrich;
- cloreto de cobalto II hexahidratado, CoCl₂.6H₂O, ≥ 98.0% de pureza, Dinâmica;
- nitrato de níquel II hexahidratado, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, ≥ 97.0% de pureza, Sigma-Aldrich:
- água destilada.

# 4.2 SÍNTESE DA MCM-41 PURA

Inicialmente a MCM-41 pura foi sintetizada pela adaptação do método de precipitação descrito e utilizado por Grün *et al.* (1998). O método consiste na dissolução de 1,24 g de brometo de hexadeciltrimetilamônio em 55 mL de água destilada em um balão de fundo redondo. A mistura então foi agitada a 400 rpm e aquecida entre 30 e 35 °C, em banho de óleo, até sua completa homogeneização. Em seguida, foram adicionados 4,1 mL de NH<sub>4</sub>OH concentrado e 5 mL de TEOS, sendo este último adicionado gota a gota, como apresentado na Figura 11. Finalizada esta adição, formou-se uma suspensão branca a qual permaneceu reagindo por 4 horas.

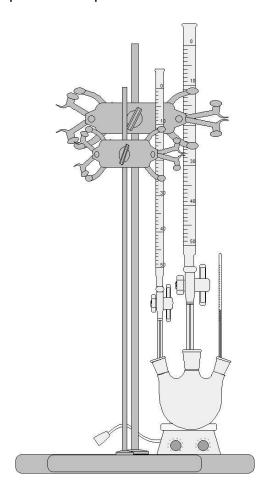


**Figura 11.** Representação esquemática do aparato experimental para síntese da MCM-41 pura. Fonte: Elaboração própria.

O sólido resultante foi filtrado e lavado com 200 mL de água destilada. A proporção molar obtida foi a mesma utilizada por Aiube *et al.* (2019). A amostra então foi seca em um forno mufla (EDG, modelo 3P-S) a 100 °C por 24 h (rampa de 5 °C min<sup>-1</sup>) e, em seguida, foi calcinada em duas etapas: a 300 °C por 3 h e a 550 °C por 3 h (rampa de 10 °C min<sup>-1</sup>). A amostra foi identificada como Si-MCM-41.

# 4.3 SÍNTESE DA MCM-41 MODIFICADA COM ÍONS METÁLICOS

Para a síntese da MCM-41 modificada com metais foi utilizada uma razão molar 25 (silício:metal) (AIUBE *et al.* 2019). A síntese foi realizada a partir da adaptação do método de precipitação descrito e utilizado por Grün *et al.* (1998), modificado recentemente por Aiube *et al.* (2019). A Figura 12 mostra uma representação esquemática do aparato experimental que foi utilizado.



**Figura 12.** Representação esquemática do aparato experimental para síntese da MCM-41 modificada com metais. Fonte: Elaboração própria.

Seguindo a primeira proposta de síntese descrita para a MCM-41 pura, foi efetuada a dissolução de 1,24 g de brometo de hexadeciltrimetilamônio em 50 mL de água deionizada em um balão de fundo redondo. A mistura foi agitada a 400 rpm e aquecida entre 30 e 35 °C em banho de óleo até sua completa homogeneização. Em seguida, foram adicionados 4,1 mL de NH<sub>4</sub>OH concentrado. Foram feitas soluções dos precursores CoCl<sub>2</sub> e Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O em 5 mL de água, as quais foram, em suas respectivas sínteses, adicionadas simultaneamente gota à gota ao precursor de silício,

utilizando-se uma segunda bureta, como apresentado na Figura 12.A amostra então foi seca em um forno mufla (EDG, modelo 3P-S) a 100 °C por 24 h (rampa de 5 °C min<sup>-1</sup>) e, em seguida, foi calcinada em duas etapas: a 300 °C por 3 h e a 550 °C por 3 h (rampa de 10 °C min<sup>-1</sup>). As amostras foram identificadas como Co-MCM-41 e Ni-MCM-41.

# 4.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

### 4.4.1 Difração de raios X

Os materiais obtidos foram caracterizados por difração de raios X. Na técnica, um feixe de raios X monocromático é direcionado para uma amostra que é pulverizada e espalhada em um suporte. A intensidade da difração é medida pelo movimento do detector em diferentes ângulos. É obtido em um primeiro momento, o padrão único da amostra e assim os demais são comparados com este (SALES, 2015). Essa técnica pode identificar o tamanho e o tipo da célula unitária, medindo-se o espaçamento das linhas apresentado no padrão de difração (ATKINS e JONES, 2006).

Os difratogramas das amostras foram obtidos em um difratômetro da Bruker, modelo D8 Focus, com radiação CuK $\alpha$  ( $\lambda$  = 0,15409 nm) a 40 kV e 30 mA. A varredura foi feita a 1º min<sup>-1</sup>, incremento de 0,05 e a região 20 selecionada foi entre 2 e 80°.

Para que pudesse ser determinado com certeza o espaçamento interplanar (d<sub>hkl</sub>) do plano estrutural (100) foi utilizada a equação da lei de Bragg (Equação 3). Com isso foi determinado o parâmetro de cela unitária (a<sub>o</sub>) (Equação 4).

$$n * \lambda = 2 * d_{hkl} * sen \theta$$
 (Equação 3)

$$a_0 = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}}$$
 (Equação 4)

Para o cálculo do grau de expansão do retículo utilizou-se a seguinte relação:

$$\% = \left(\frac{d-d_0}{d_0}\right) * 100$$
 (Equação 5)

Onde:

- d é a distância interplanar (d<sub>100</sub>) do material modificado
- d0 é a distância interplanar (d<sub>100</sub>) da amostra padrão Si-MCM-41.

Sendo n é um número inteiro (considerado igual a 1),  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação de raios X e  $\theta$  é o ângulo de incidência em relação ao plano interessado. Para determinar todos os parâmetros e obter os gráficos foi utilizado o software Origin (versão Pro 8 da OriginLab Corporation).

# 4.4.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectrofotometria na faixa do infravermelho é uma ferramenta de grande valia na identificação de compostos orgânicos e inorgânicos puros, pois é capaz de identificar diferentes ligações químicas entre átomos pelas deformações rotacionais e vibracionais, as quais absorvem energia em determinada frequência de ressonância, de acordo com as características químicas dos átomos envolvidos (SKOOG, *et al.*, 2010).

O espectrômetro é basicamente composto pela fonte de radiação no infravermelho médio um interferômetro de Michelson, formado por dois espelhos, os quais tem-se um fixo e outro móvel e um divisor de feixe, composto de um cristal de KBr (CIENFUEGOS e VAITSMAN, 2000).

Os espectros de infravermelho foram obtidos em um espectrômetro Varian 640-IR com detector DTGS. Para a caracterização estrutural das peneiras moleculares sintetizadas, foi utilizada uma mistura macerada contendo 1% (m/m) de amostra em KBr seco. Foram utilizadas 128 varreduras com resolução espectral de 4 cm<sup>-1</sup> na região do infravermelho médio (4000 a 400 cm<sup>-1</sup>). Assim como na análise por difração de raio X, os dados foram tratados pelo software Origin (versão Pro 8 da OriginLab Corporation).

#### 4.4.3 Termogravimetria

A termogravimetria (TG) pode ser definida como um processo que mede o perfil da perda ou ganho de massa de um material em função da temperatura e/ou do tempo, bem como sua estabilidade térmica. Essa técnica é fundamental para estudar o comportamento térmico dos materiais sintetizados (SCHAMAL, 2011).

A análise térmica diferencial (DTA) é uma técnica onde a diferença de temperatura entre a substância de referência (a qual se encontra termicamente estável) é medida em função da temperatura de referência do forno, enquanto a substância e o

material de referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura. A curva fornecida como registro desta análise corresponde às diferenças de temperatura no eixo das ordenadas, com as reações endotérmicas e exotérmicas com sentidos opostos e o tempo ou a temperatura no eixo das abcissas (PEREIRA, 2013).

Em relação a curva fornecida em termogravimetria (TG), a perda de massa, expressa no eixo vertical em percentagem ou unidade de massa é caracterizada no eixo horizontal: temperatura inicial (Ti) e temperatura final (Tf) relacionados aos diversos eventos térmicos presentes no material. A temperatura inicial é aquela na qual a variação de massa acumulada atinge um patamar antes do início de um evento térmico. Já a temperatura final corresponde à temperatura na qual a variação de massa acumulada atinge seu valor máximo de perda, correspondendo ao término da reação. A diferença entre essas temperaturas é chamada de intervalo de reação (OZAWA, 2000; PEREIRA, 2013).

Outro dado importante obtido através da curva de TG é a curva termogravimetria derivada (DTG). A DTG expressa a primeira derivada da variação de massa em relação ao tempo ou temperatura. Nesta curva, são obtidos picos cujas áreas são proporcionais a variação de massa da amostra, sendo visualmente mais fácil a obtenção de informações (PEREIRA, 2013).

As curvas de termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG) e análise térmica diferencial (DTA) foram obtidas em um equipamento da Shimadzu, modelo DTG-60H. As análises foram conduzidas sob ar sintético (60 mL min<sup>-1</sup>), a partir da temperatura ambiente até 1000 °C (20 °C min<sup>-1</sup>). A massa de amostra utilizada para realizar as análises variou entre 15 e 20 mg.

### 4.4.4 Fluorescência de raios X com energia dispersiva (FRX/EDX)

A técnica de fluorescência de raios X com energia dispersiva (FRX/EDX) se baseia na emissão de radiações características dos elementos químicos quando submetidos a uma excitação adequada. A emissão de espectros de linha característica pode ser induzida pelo impacto das partículas aceleradas, bem como pelo impacto das radiações de alta energia a partir de um tudo de raio X ou de uma fonte radioativa (SANTOS et al., 2013). O uso de um feixe de raios X primário para excitar a radiação fluorescente de uma amostra foi inicialmente proposto por Glocker e Schreiber em 1928. Hoje, o método é utilizado como uma técnica não destrutiva de análise, e como uma ferramenta de controle de processo em muitas indústrias extrativas e de

transformação (SANTOS *et al.*, 2013).O espectro de fluorescência emitido é detectado utilizando um detector que faz a separação por energia dispersiva ou por comprimento de onda. É um método de análise para determinação semiquantitativa e qualitativa da concentração de elementos em uma ampla variedade de tipos de amostra (GRÜN, UNGER, *et al.*, 1999).

Os dados foram obtidos utilizando o Espectrômetro de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (XRF/EDX) da marca Shimadzu, modelo EDX 720HS. Utilizando essa técnica foi possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quantitativamente os elementos presentes naquele local, e assim, determinar a composição química semiquantitativa do níquel e do cobalto após a síntese das MCM-41 modificadas.

### 4.4.5 Espectroscopia de Absorção na região do Ultravioleta e Visível (UV-Vis DRS)

A região de comprimentos de onda entre 200-400 nm é conhecida como ultravioleta. A região do visível, compreendida entre 400-700 nm, é responsável pela cor das substâncias e objetos. A absorção da radiação ultravioleta ou visível excita os elétrons da molécula, dando origem às chamadas transições eletrônicas. Nestas transições, os elétrons são promovidos de seu estado normal (estado fundamental) para estados de mais alta energia (estado excitado) (ALVES, 2019).

Os espectros de UV-Vis das amostras foram adquiridos à temperatura ambiente no modo de refletância difusa (DRS) utilizando um espectrofotômetro Varian Cary 5000 UV-Vis-NIR e sulfato de bário como padrão externo. O software usado para ler os dados e obter os gráficos foram o Microsoft Excel (versão 2010) e o Origin (versão Pro 8 da OriginLab Corporation).

# **5. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

#### 5.1 Caracterização da MCM-41

#### 5.1.1 Difração de Raios X

A MCM-41 tem difratogramas padrões caracterizados pela presença de quatro picos de reflexão no planos hkl, com índices de Miller (100), (110), (200) e (210) (SALES, 2015). Contudo é afirmado por Beck *et al.* (1992) que a existência de pelo

menos um único plano cristalográfico (100) é determinante para evidenciar a presença da MCM-41 (Figura 13).

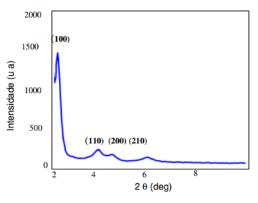


Figura 13. Difratograma de raios X típico da MCM-41. Fonte: (SALES, 2015)

Os difratogramas com tais características são apresentados como resultado do arranjo hexagonal mesoporoso dos canais da MCM-41, sabendo que estes são formados por paredes de sílica amorfa (BECK, et al., 1992). A resolução dos picos e as suas posições variam de acordo com as condições de síntese, dos precursores de silício ou com comprimento da cadeia alquila do direcionador (MEYNEN, et al., 2009).

Os difratogramas de todos os sólidos obtidos pelo método empregado neste trabalho (Figuras 14, 15 e 16) apresentaram padrões característicos ao esperado para materiais com estrutura do tipo MCM-41, sendo bem claros em todos os casos a primeira e a segunda reflexão, correspondentes aos planos (100) e (110). A presença das reflexões (110) indica elevado ordenamento a longo alcance hexagonal (BECK, *et al.*, 1992). Os dados desses materiais podem dar indícios com relação à substituição isomórfica uma vez que a substituição de silício por heteroátomos na rede cristalina

modifica os comprimentos e ângulos de ligação, alterando assim as dimensões da cela unitária e causando deslocamentos para maiores valores de 2θ (AIUBE, 2017).

Na Figura 14 são apresentados os difratogramas da Si-MCM-41 antes e após ser calcinada.

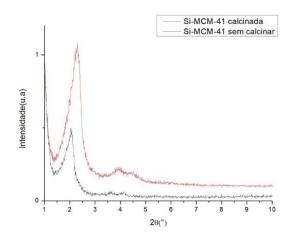


Figura 14. Difratogramas da amostra de Si-MCM-41.

Após a calcinação pode ser observado que houve um deslocamento para maiores valores de 2θ devido a contração do retículo cristalino da estrutura, causado pelo tratamento térmico, correspondendo à remoção do direcionador orgânico e da condensação dos grupos silanóis à altas temperaturas (CHEN, *et al.*, 1993).

A Figura 15 mostra os difratrogramas das amostras produzidas pela substituição isomórfica de sílicio por cobalto, antes e após a calcinação. No caso do íon Co<sup>2+</sup>, seu raio iônico (72 pm) (SHANNON, 1976) é maior que o do íon Si<sup>4+</sup> (40 pm) (SHANNON, 1976), podendo levar assim a uma expansão da cela unitária quando são inseridos na estrutura, embora esta variação dependa também de outros fatores como o grau de substituição do heteroátomo alcançado pelo método e sua concentração (MEYNEN, *et al.*, 2009).

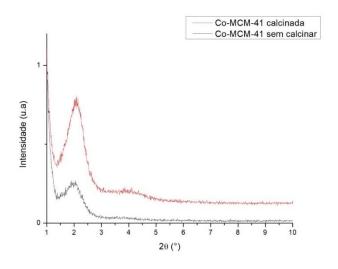


Figura 15. Difratogramas da amostra Co-MCM-41.

Pode ser percebido a presença clara do pico (100), citado anteriormente, contudo a amostra apresenta perda de intensidade do pico (110) e (200) o que indica que pode ter havido uma pequena perda do arranjo hexagonal característico após a inserção do cobalto (RODRÍGUEZ, *et al.*, 2018).

Na Figura 16 são mostrados os difratogramas das amostras com substituição isomórfica de silício por níquel, antes e após a calcinação.

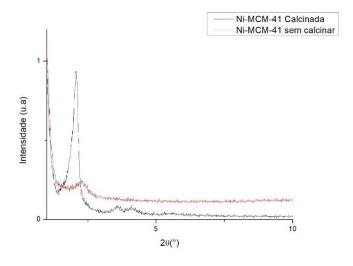


Figura 16. Difratogramas da amostra Ni-MCM-41.

Percebe-se que, após a amostra ser calcinada, houve uma perda de presença do pico (100). Contudo, o mesmo ainda pode ser visualizado depois do tratamento térmico, caracterizando a amostra como MCM-41 e sugerindo uma estrutura de poros hexagonais ordenada.

No caso do íon Ni <sup>2+</sup>, seu raio iônico (62 pm) (SHANNON, 1976) é maior que o do íon Si<sup>4+</sup> (40 pm) (SHANNON, 1976), como aconteceu no caso da substituição

isomórfica do cobalto, levando assim a uma expansão da cela unitária quando são inseridos na estrutura, embora esta variação dependa também de outros fatores como o grau de substituição alcançado pelo método e sua concentração (MEYNEN, *et al.*, 2009).

Nenhum pico de difração foi observado em faixas maiores de 2θ, implicando o fato de que a maioria dos íons metálicos foram inseridos na estrutura de sílica ou estão altamente dispersos na superfície das paredes (LIU, *et al.*, 2009).

Pode-se afirmar também, que ao comparar todos os difratogramas das amostras de substituição isomórfica, após a calcinação, o tratamento térmico não ocasionou colapso da estrutura do material, mas provocou um leve deslocamento das reflexões (AIUBE, 2017).

Por meio dos dados obtidos pelo DRX foram calculados, tanto para amostra pura quanto para as modificadas, os seguintes dados: a distância interplanar (d<sub>100</sub>) da família de planos estruturais (100); o parâmetro da cela unitária (a<sub>0</sub>); o grau de expansão do retículo cristalino, com a inserção de cobalto e de níquel, para as amostras após a calcinação.

Os parâmetros de cela unitária e o grau de expansão foram calculados a partir dos valores obtidos de d<sub>100</sub>. Esses dados estão expostos na Tabela 1.

Tabela 1	Parâmetros	estruturais	dos materiais	de tipo	MCM-41

Amostra	d <sub>100</sub> (nm)	<i>a</i> <sub>0</sub> (nm)	Grau de expansão do retículo (%)
Si-MCM-41	3,83(d <sub>0</sub> )	4,43	-
Co-MCM-41	4,12	4,76	7,57
Ni-MCM-41	3,90	4,50	1,83

Com isso, foi possível observar que houve um aumento entre os valores de d<sub>100</sub> e *a*<sub>0</sub> para as amostras de MCM-41 modificadas com cobalto e níquel, indicando a expansão da cela unitária em cerca de 7,6% e 1,8% respectivamente.

O valor encontrado para MCM-41 pura, sendo este 3,83, apesar de ter sido um pouco maior, está próximo do encontrado por Aiube (2017) e Sales (2015) em seus trabalhos.

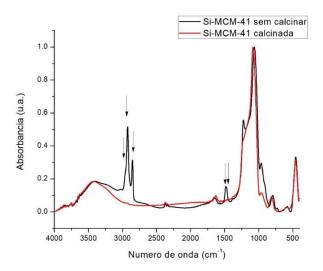
Liu *et al.* (2009) relataram que os materiais do tipo Ni-MCM-41 exibem um parâmetro de cela unitária (a<sub>0</sub>) na faixa de 4,2 a 4,4 nm dependendo da quantidade e tipo de cátions metálicos introduzidos na estrutura MCM-41. A expansão de *a*<sub>0</sub> para

esses catalisadores à base de níquel em comparação a de silício puro MCM-41 indica a incorporação de cátions metálicos na estrutura de sílica. Isso também está em concordância com a ausência de fases cristalinas de óxidos metálicos nos padrões de difração de DRX em ângulos altos (LIU, et al., 2009). Assim, foi possível afirmar ainda que os picos de difração se tornaram mais amplos e menos intensos devido a introdução do metal porque a substituição do Si<sup>4+</sup> por íons metálicos resulta em uma alteração do ângulo de ligação T-O-T (T= átomos de coordenação tetraédrica) e uma ligeira diminuição no ordenamento ao longo alcance das mesofases (LIU, et al., 2009).

### 5.1.2 Espectroscopia no Infravermelho

Braga *et al.* (2011) mostraram que o espectro de infravermelho da Si-MCM-41 possui uma banda estreita em 3730 cm<sup>-1</sup> relativa a grupos silanóis isolados e uma banda larga centrada em 3600 cm<sup>-1</sup> atribuída a grupos silanóis associados por ligação hidrogênio, o que foi observado apenas em material seco.

A Figura 17 apresenta os espectros de FTIR das amostras de Si-MCM-41. Para análise de materiais do tipo MCM-41 calcinados e não calcinados são observadas as principais bandas de absorção na faixa de 3471 cm<sup>-1</sup> a 3426 cm<sup>-1</sup>, que estão relacionadas às vibrações das deformações axiais dos grupos Si-OH e estão sobrepostas as bandas referentes a presença de água (CARVALHO, *et al.*, 2015).



**Figura 17.** Espectros de FTIR da amostra Si-MCM-41. As flechas indicam as bandas referentes aos modos vibracionais do direcionador.

Já as bandas compreendidas entre 2939 cm<sup>-1</sup> e 2848 cm<sup>-1</sup>, para MCM-41 não calcinada, correspondem às deformações axiais, assimétrica e simétrica,

respectivamente, das ligações dos grupos –CH<sub>2</sub> e –CH<sub>3</sub> do direcionador estrutural, no caso o CTMABr (CARVALHO, *et al.*, 2015).

Na faixa de 1083 cm<sup>-1</sup> a 1075 cm<sup>-1</sup> existe uma banda intensa que corresponde ao estiramento assimétrico dos grupos siloxanos  $v_{as}(Si\text{-O-Si})$  e uma banda de média intensidade em 1233 cm<sup>-1</sup> na amostra não calcinada, sendo esta relacionada ao grupo  $-\text{CH}_2\text{Br}$  do direcionador. Entre 958 e 950 cm<sup>-1</sup> são observadas as bandas atribuídas as vibrações v(Si-OH) dos grupos silanóis, e de 808 a 799 cm<sup>-1</sup> estão as bandas relacionadas aos estiramentos assimétricos e simétricos das ligações v(Si-OH) (SOUZA, *et al.*, 2004; SALES, 2015).

Na Figura 18 são apresentados os espectros das amostras de Co-MCM-41 e Ni-MCM-41, os quais apresentaram um perfil esperado em relação a Si-MCM-41.

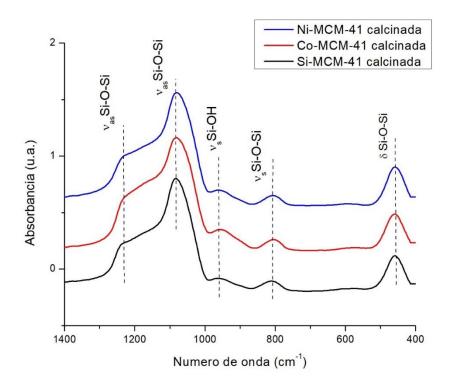


Figura 18. Espectros de FTIR das amostras calcinadas.

Os modos vibracionais compreendidos nas regiões dos grupos hidroxila (acima de 3000 cm<sup>-1</sup>) e na região estrutural do material (abaixo de 1500 cm<sup>-1</sup>) são bastante sensíveis à composição da rede cristalina do material, sendo os deslocamentos das bandas evidências quanto a incorporação de heterátomos ou presença de resíduo de direcionador estrutural (AIUBE, 2017; BRAGA, *et al.*, 2011). Não foi possível observar bandas relativas à ligação Co-O ou Ni-O entre 550 e 750 cm<sup>-1</sup>, dando indícios da não

formação de óxidos ou mesmo o não aparecimento devido à baixa concentração em relação à MCM-41.

### 5.1.3 Análise Elementar (FRX/EDX)

Na Tabela 2 são apresentados os dados obtidos pela análise de FRX/EDX. Considerando a razão molar utilizada no método aplicado, a razão molar encontrada para Si/Co está dentro da esperada pelas condições de síntese, sendo a encontrada igual a 23,08. Já para o caso do níquel a razão silício metal ficou muito além do esperado, sendo esta igual a 68,96.

Tabela 2. Resultados de FRX/EDX das amostras calcinadas.

Amostras	%SiO <sub>2</sub> (m/m)	% Óxido metálico(m/m)	% H <sub>2</sub> O (m/m)	Razão molar Si/Metal
Co-MCM-41	88,446	4,779	6,775	23,08
Ni-MCM-41	91,803	1,655	6,542	68,96

Esses dados ainda são preliminares, e outros estudos são necessários para explicar a razão molar encontrada no caso da amostra Ni-MCM-41.

#### 5.1.4 Análise Térmica

A utilização das análises de termogravimetria permitem uma melhor avaliação da temperatura necessária para remoção das moléculas do direcionador, além de trazer importantes aspectos sobre a estabilidade térmica dos materiais preparados (PEDROSA, 2009).

Nas Figuras 19 e 20 são apresentadas as análises térmicas obtidas para amostra de Si-MCM-41 antes de calcinar.

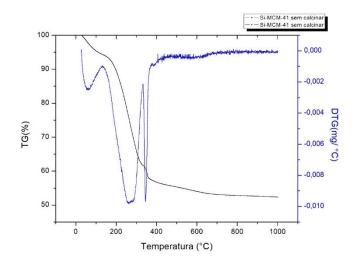
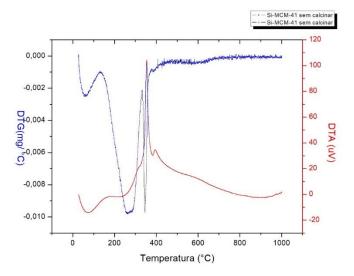


Figura 19. Análises térmicas obtidas sob ar sintético da amostra Si-MCM-41 antes de calcinar.



**Figura 20**. Análises térmicas obtidas sob ar sintético da amostra Si-MCM-41 antes de calcinar (DTG e DTA).

Foi possível observar o perfil de decomposição das moléculas de direcionador (CTA+) presentes na MCM-41, além de outras moléculas adsorvidas. Os processos de perda de massa envolvidos nesta decomposição foram descritos na Tabela 3.

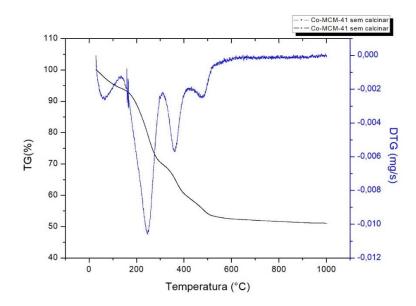
Tabela 3. Resultados das análises térmicas da Si-MCM-41 sem calcinar.

Faixas de temperatura (°C)	Variação de Massa (%)	Processo envolvido
28 a 135	5,54	Evaporação de água fisicamente adsorvida
135 a 275	22,77	Eliminação de Hofmann
275 a 326	9,79	Decomposição de cadeias carbônicas
326 a 476	6,22	Oxidação de resíduos orgânicos remanescentes
476 a 1000	3,59	Condensação de grupos silanóis
Total	47,91	

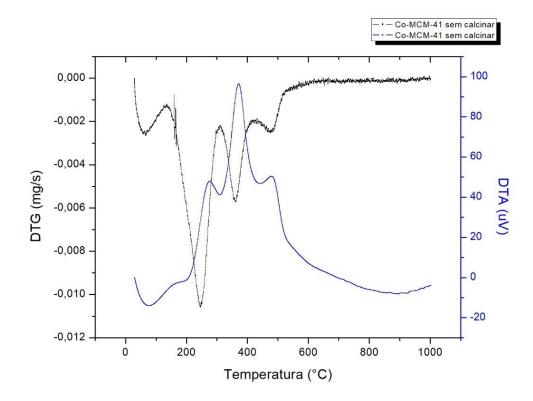
Os resultados obtidos estão de acordo com a literatura (AIUBE, 2017; RODRÍGUEZ, 2018; LIU, *et al.*, 2009), em que são explicitados essencialmente 5 etapas, as quais puderam ser encontradas no material sintetizado, sendo estas:

- 28 135 °C, em que de acordo com os dados fornecidos pelo DTA, ocorre um evento endotérmico relacionado basicamente a água presente dentro da estrutura;
- 135 275 °C, ainda segundo informações advindas do DTA, o evento é endotérmico e referente à eliminação das moléculas do direcionador;
- 326 474 °C, onde o processo é exotérmico sendo este atribuído à combustão e oxidação dos resíduos orgânicos;
- 476 1000 °C, em que o evento exotérmico é atribuído a condensação dos grupos silanós da estrutura formando grupos siloxanos e a perda de massa associada à evaporação da água gerada na reação de condensação.

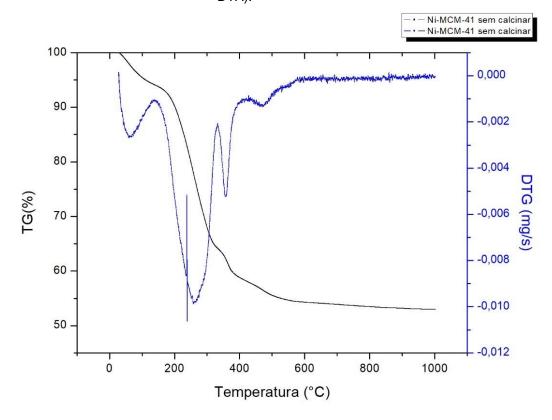
A mesmas análises foram feitas para amostras de MCM-41 modificadas com os metais, sendo suas analises térmicas expostas nas Figuras 21, 22, 23 e 24.



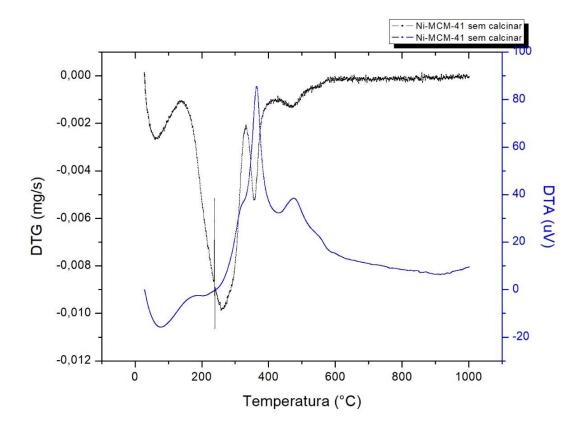
**Figura 21.** Análises térmicas obtidas sob ar sintético da amostra Co-MCM-41 antes de calcinar (TG e DTG).



**Figura 22.** Análises térmicas obtidas sob ar sintético da amostra Co-MCM-41 antes de calcinar (DTG e DTA).



**Figura 23.** Análises térmicas obtidas sob ar sintético da amostra Ni-MCM-41 antes de calcinar (TG e DTG).



**Figura 24.** Análises térmicas obtidas sob ar sintético da amostra Ni-MCM-41 antes de calcinar (DTG e DTA).

As amostras sem calcinar apresentaram curvas termogravimétricas similares ao material de Si-MCM-41. A Tabela 4 demonstra os principais eventos ocorridos e suas respectivas faixas de temperatura.

Tabela 4. Resultados das análises térmicas da Co-MCM-41 e Ni-MCM-41 sem calcinar

Co-MC	M-41	Ni-MCM-41		
Faixa de temperatura (°C)	Variação de Massa (%)	Faixa de temperatura (°C)	Variação de Massa (%)	
28 – 113	5,22	28 – 75	3,57	
113 – 277	22,21	75 – 175	3,3	
277 – 317	3,22	175 – 315	27,84	
317 – 399	8,81	315 – 551	11,12	
399 – 1000	8,21	551 – 1000	2,03	
Total	47,67	Total	47,86	

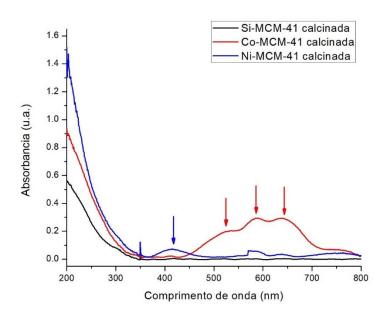
Ao comparar a tabela 4 com tabela 3, percebe-se que a maior variação de massa no caso de Co-MCM-41 ocorre na mesma faixa de temperatura da amostra padrão (Si-

MCM-41). No entanto, para a amostra de Ni-MCM-41, existe uma variação de massa em uma faixa de temperatura maior.

De acordo com a literatura, existem duas possibilidades para os fenômenos observados - uma menor interação do direcionador com a rede inorgânica após a inserção dos metais, isto resulta no aumento da força de ligação Ni-C, resultando em uma maior temperatura de remoção; e prováveis problemas de difusão relacionados à diminuição dos volumes de poro com o incremento da concentração dos metais nas amostras, dificultando a saída do direcionador nas temperaturas que seriam usuais para os materiais de puro silício ou fazendo com que tais moléculas ocupem localizações diferentes nos mesoporos após a inserção dos metais (AIUBE *et al.*, 2019; AIUBE, 2017; RODRÍGUEZ *et al.*, 2018; LIU *et al.*, 2009).

### 5.1.5 Espectroscopia UV-Vis DRS

A espectroscopia UV-Vis tem sido amplamente utilizada para caracterizar a natureza e a estrutura de coordenação de vários íons de metais de transição. A Figura 25 apresenta o espectro das amostras calcinadas nos modos de absorbância.



**Figura 25.** Espectros de UV-Vis DRS obtidas nos modos de absorbância para as amostras calcinadas.

Para a Si-MCM-41 é comum observar uma banda larga de absorção na região do ultravioleta, de 200 a 400 nm. Tal fenômeno é atribuído principalmente à transferência de carga dos íons de O<sup>2-</sup> para os de Si<sup>4+</sup>, além de ser devido também ao ordenamento das paredes do material (ALARCÓN *et al.*, 2009).

Quando existe a modificação deste material e são inseridos heteroátomos na estrutura com transições observáveis na região do UV-Vis, os perfis de absorção do material podem trazer informações quanto a incorporação e arranjo do material (AIUBE, 2017).

Em relação ao cobalto, o espectro demonstrou algumas bandas largas devido à transição eletrônica de elétrons de valência do cobalto quando ocupam os orifícios tetraédricos na parede da sílica e a tripartição do sinal (525 nm, 585 nm, e 624 nm) deveu-se ao acoplamento spin-órbita (RODRÍGUEZ et al., 2018). Torbjørn Vrålstad et al. (2006) afirmaram, no entanto, que o espectro fornecido pela radiação visível não é suficiente para determinar o estado do cobalto nas redes de siloxano. Portanto, os resultados fornecem uma estimativa para corroborar a presença de cobalto tetraédrico, mas não a ausência de cobalto octaédrico.

O cobalto com simetria octaédrica ocorre no CoO e uma combinação de distorção ambiente tetraédrico e octaédrico em Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; portanto, nessa condição e considerando os perfis no visível apresentados, não é possível descartar a possibilidade de formação de óxidos na superfície durante a síntese do material (RODRÍGUEZ *et al.*, 2018).

Liu et al (2009) atribuiram a coordenação tetraédrica distorcida ao Ni<sup>2+</sup> quando observou picos ou incrementos de absorção em comprimentos de onda abaixo de 400 nm ou coordenação octaédrica quando é apresentada uma banda larga e intensa a 259 nm e várias absorções fracas em 381, 411, 550 e 718 nm. Nesse caso, foi possível verificar que a amostra Ni-MCM-41 sintetizada apresentou essa banda em torno de 420 nm, podendo evidenciar a presença de coordenação octaédrica dos íons Ni<sup>2+</sup>. Com isso é possível afirmar que houve uma inserção mínima de Ni<sup>2+</sup> a estrutura.

# 6.CONCLUSÃO

Por meio dos resultados obtidos por DRX e FTIR foi evidenciada a obtenção da estrutura mesoporosa com arranjo hexagonal em todos os materiais sintetizados, característica essencial presente em peneiras moleculares do tipo MCM-41. Além disso, o aumento verificado por DRX na cela unitária, bem como o deslocamento da banda de difração, evidenciaram que houve a perda de mesofase devido a substituição de átomos de silício por átomos de cobalto e níquel na rede cristalina.

Com relação à análise termogravimetria foi possível observar que o tratamento térmico foi eficiente para a remoção do direcionador. Além disso foi possível verificar a estabilidade térmica dos materiais sintetizados.

Pelos dados obtidos com a análise de FRX/EDX conheceu-se a real razão molar Si:Metal dos materiais sintetizados, e com isso inferir que o método de síntese foi satisfatório para o cobalto. Para o níquel, outras análises ainda são necessárias para compreender a elevada razão molar verificada por esse método de síntese.

A análise de UV-Vis demonstrou, que para a amostra de Co-MCM-41 os resultados corroboraram para a afirmação da inserção dos metais em geometria tetraédrica e também octaédrica, de forma satisfatória ao objetivo proposto. E que para o caso da amostra Ni-MCM-41, pode ter havido a inserção, mas são necessários estudos adicionais.

Assim, espera-se que a síntese dos materiais do tipo MCM-41 modificada com metais, *in situ*, proporcione uma melhora nas características de adsorção deste material mesoporoso, sendo esta uma perspectiva para aplicação em futuros trabalhos, cujo objetivo é aumentar a seletividade para compostos de enxofre refratários a HDS.

Além disso, a síntese destes materiais em condições mais brandas e em pequenas escalas, com a substituição do silício por outros elementos mostrou-se de grande importância, pois essa adição confere outras propriedades ao material, ampliando a aplicação em outras reações na área de catálise, bem como sendo possível uma melhor reprodutibilidade com menos gastos de reagentes.

# 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AIUBE, C. M. **Síntese e caracterização de peneiras moleculares de silício e estanho para aplicações em catálise.** 2017. xvi, 114 f., il. Dissertação (Mestrado em Química)—Universidade de Brasília, Brasília, 2017.

AIUBE, C. M.; OLIVEIRA, K. V. D.; MACEDO, J. L. D. Effect of Cerium Precursor in the Synthesis of Ce-MCM-41 and in the Efficiency for Liquid-Phase Oxidation of Benzyl Alcohol. **Catalysts**, Brasilia, v. 377, p. 9, Abril 2019.

ALARCÓN, E. A.; VILLA, A. L.; CORREA, C. M. D. C. Characterization of Sn- and Zn-loaded MCM-41 catalysts for nopol synthesis. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 122, p. 208-215, 2009.

ALI, S. H. et al. Removal of dibenzothiophenes from fuels by oxy desulfurization. **Energy & Flues**, v. 23, n. 12, p. 5986-5994, 2009.

ALVES, O. L. CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES POR UV-VIS DRS. In: SÓLIDO, L. D. Q. D. E. VIVÊNCIA LQES-Métodos, Processos e Técnicas. Instituto de Química- Unicamp: [s.n.], 2019.

ANP, A. N. D. P. G. N. E. B. Resolução ANP n 50, de 23 de dezembro de 2013. Brasília.

ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de química, questionando a vida moderna e o meio ambiente**. Porto Alegre: Bookman, 2006.

ATTAR, A.; CORCORAN, W. H. Desulfurization of Organic Sulfur Compounds by Selective Oxidation. 1. Regenerable and Nonregenerable Oxygen Carriers. **American Chemical Society**, California, v. 17, 1978. ISSN 2.

BABICH, I. V. M. J. A. Science and Tecnology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review. **Fuel**, v. 82, p. 607-631, abril 2013. Disponivel em: <a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236102003241">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236102003241</a>.

BECK, J. S. et al. New family of mesoporous molecular sieves prepares with liquid crystal tamplates. **Journal of the american chemical society**, v. 14, p. 10834-10843, 1992.

BRAGA, P. R. S. **Desenvolvimento de catalisadores para utilização em química industrial**. 2011. xvi, 101 f., il. Tese (Doutorado em Química)-Universidade de Brasília, Brasília, 2011.

BRAGA, P. R. S. et al. Liquid phase calorimetric-adsorption analysis of Si-MCM-41: Evidence of strong hydrogen-bonding sites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 139, p. 74-80, 2011.

BRAIN, M. How diesel engines work., 13 maio 2019. Disponivel em: <a href="http://www.howstuffworks.com/diesel.htm">http://www.howstuffworks.com/diesel.htm</a>.

BRASIL, M. D. M. E. E. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). [S.1.]. 2010.

BRASIL, N. I. D.; ARAUJO, M. A. S.; SOUSA, E. C. M. D. **Processamento de Petróleo e Gás:** petróleo e seus derivados, processamento primário, processos de refino, petroquímica, meio ambiente. Rio de Janeiro: LTC-Livros técnicos e Científicos Editora Ltda, v. 2 edição, 2014.

CARVALHO, L. S. D. et al. Low-cost mesoporous adsorbents amines-impregnated for CO2 capture. **Adsorption**, v. 21, n. 8, p. 597–609, 2015.

CERUTTI, L. M. N. **Dessulfurização da gasolina por adsorção em zeolitas "y" trocadas com cobre**. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis. 2007.

CHEN, C.-Y.; LI, H.-X.; DAVIS, M. E. Studies on mesoporous materials: I. Synthesis and characterization of MCM-41. **Microporous Mater**, v. 2, n. 1, p. 17-26, 1993.

CHOI, S.-W.; BAE, H.-K. Adsorption of CO2 on Amine-Impregnated Mesoporous MCM41 Silica. **KSCE Journal of Civil Engineering**, v. 18, Novembro 2014.

CIENFUEGOS, F.; VAITSMAN, D. **Análise Instrumental**. Rio de Janeiro – RJ: Interciência Ltda, 2000.

CNT, C. N. D. T. Os impactos da má qualidade do óleo diesel brasileiro. Brasília: [s.n.]. 2012.

CNT; SENAT, S.; TRANSPORTE., P. A. D. Boletim Ambiental-Despoluir, 2019. Disponivel em:

<a href="http://cmsdespoluir.cnt.org.br/Documents/Site%20Novo/Boletins/Boletim\_Ambiental\_15mai">http://cmsdespoluir.cnt.org.br/Documents/Site%20Novo/Boletins/Boletim\_Ambiental\_15mai</a> o2019.pdf>. Acesso em: 15 maio 2019.

COSTA, G. A. D. Síntese e caracterização de materiais do tipo MCM-41 a partir de cinza de casca de arroz. Universidade de Brasília. Brasília. 2017.

DANTAS, L. A. **ESTUDO CINÉTICO DA DESSULFURIZAÇÃO OXIDATIVA DO DIESEL COMERCIAL**.2018, 57 f., il. Trabalho de Conclusão de curso - Universidade Federal do Rio Grande Do Norte, Natal – RN. 2018.

FARAG, H. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene over NiMo and CoMo sulfide catalysts: kinetic modeling approach for estimating selectivity. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 348, p. 219–226, 2010.

GRÜN, M. et al. Novel pathways for the preparation of mesoporous MCM-41 materials: control of porosity and morphology. **Elsevier, Microporus and Mesoporous Materials.**, v. 27, p. 207-2016, 1999.

HOFF, S. Desenvolvimento de modificações em reatores de leito catalítico de planta industrial de hidrotratamento de diesel. 2015, il. Trabalho de Conclusão de Curso-Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2015.

HOFFMAN, F. et al. Silica-Based Mesoporous Organic–Inorganic Hybrid Materials. **Angewandte Chemie**, n. 45, p. 3216-3251, 2006.

KIM, J. H.; ANNING, X. M.; SONG, Z. C.. Ultra-deep desulfurization and denitrogenation of diesel fuel by selective adsorption over three different adsorbents: A study on adsorptive selectivity and mechanism. **Catalysis Today**, v. 111, p. 74-83, 2006.

KUMAR, P. et al. Mesoporous materials prepared using coal fly ash as the silicon and aluminium source. **J. Mater. Chem**, v. 11, p. 3285-3290, 2001.

LIU, D. et al. MCM-41 supported nickel-based bimetallic catalysts with superior stability during carbon dioxide reforming of methane: Effect of strong metal—support interactio. **Journal of Catalysis**, Singapore, v. 266, p. 380-390, 2009.

LONGE, C. D. **Dessulfurização de diesel por adsorção em SBA-15 pura e modificada póssitu com íons níquel e prata**. 2016.58 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química do Petróleo), Instituto de Química, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal - RN, 2016.

LUECHINGER, M. et al. A mechanistic explanation of the formation of high quality MCM-41 with high hydrothermal stability. **Microporous Mesoporous**, 2003.

MASCARENHAS, A. J. S.; OLIVEIRA, E. C.; PASTORE, H. O. Peneiras moleculares: Selecionando as moléculas por seu tamanho. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, n. 2, p. 25-34, maio 2001. Disponivel em: <a href="http://qnesc.sbq.org.br/online/cadernos/02/peneiras.pdf">http://qnesc.sbq.org.br/online/cadernos/02/peneiras.pdf</a>>. Acesso em: 10 junho 2019.

MELLO, M. I. S. D. **Dessulfurização oxidativa em diesel utilizando catalisadores à base de vanádio ou maganês.** 2012. 157 f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química; Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2012.

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

MONTENEGRO, D. L. Reforma a seco de metano com catalisadores Ni/MCM-41 sintetizados a partir de fontes alternativas de sílica. 2013. 81 f. Dissertação (Mestrado em Pesquisa e Desenvolvimento em Ciência e Engenharia de Petróleo) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2013.

OZAWA, T. Termal analysis- review and prospect. **Thermochimica Acta**, v. 355, p. 35-42, 2000.

PEDROSA, M.; CHIARO, S. S.; BARBOSA, C. M. B. D. M. Utilização de Materiais Mesoporosos na Remoção de Sulfurados em Mistura Modelo de Combustíveis. 5° CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS, Fortaleza, 2009.

PEREIRA, F. A. V. **DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DE ADSORVENTES PARA A REMOÇÃO DE COMPOSTOS DE ENXOFRE E NITROGÊNIO DE DERIVADOS DO PETRÓLEO**. 2015. 242 f. Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2015.

PEREIRA, T. M. D. M. Caracterização térmica (TG/DTG, DTA, DSC, DSC-fotovisual) de hormônios bioidenticos (Estriol e Estradiol). 2013. 104 f. Dissertação (Mestrado)-Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, RN. 2013.

RODRÍGUEZ, F. R.; GIRALDO, L. F.; LOPEZ, B. L. Silica Precursor Effect on the Physical and Chemical Properties of Cobalt Incorportated MCM-41 Catalysts and Their Performance towards Single Wall Carbon Nanotubes. **Journal of Carbon Research**, Colombia, v. 4, n. 16, 2018.

SALES, R. V. Avaliação da dessulfurização de diesel utilizando adsorventes mesoporosos modificados pós-situ com íons metálicos. Dissertação (Mestrado em Química)- Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Ciências Exatas e da Terrra. Programa de Pós-Graduação em Química, Natal, 2015. 115.

SANTOS, D. O. **Avaliação da versatilidade do MCM-41 funcionalizado.** 2012. 145 f.. Disertação (Mestrado em Química)- Universidade Federal de Sergipe. São Cristovão. 2012.

SANTOS, E. C. D. Síntese e caracterização de AL-MCM-41 a partir de caulim por rota hidrotérmica e avaliação de desempenho na adsorção de azul de metileno. 2015. 81 f. Dissertação (Mestrado)- Universidade Federal do Ceará. Fortaleza. 2015.

SANTOS, E. S. et al. ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X NA DETERMINAÇÃO DE ESPÉCIES QUÍMICAS. **ENCICLOPÉDIA BIOSFERA,Centro Científico Conhecer**, Goiânia, v. 9, 2013.

SCHAMAL, M. Catálise heterogênea. Rio de Janeiro: Synergia, 2011.

SCHERER, R. P.; PERGHER, S. B. C. Estudo de adsorção de compostos sulfurados utilizando um diesel comercial dopado com benzotiofeno e dibenzotiofeno. **Quimica Nova**, v. 32, n. 1, p. 34-37, 2009.

SHANNON, R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomie Distances in Halides and Chaleogenides. **Acta crystallographica. Section A, Foundations of crystallography**, 1976.

SILVA, T. M. G. D. AVALIAÇÃO DA DESSULFURIZAÇÃO ADSORTIVA DE CORRENTES DERIVADAS. Natal.RN. 2016.

SKOOG, D. A. et al. **Fundamentos de química analítica.** 8. ed. São Paulo- SP: Cencage Learning, 2010. cap. 24 e 26 p.

SOUZA, M. J. B. et al. Kinetic study of template removal of MCM-41 nanostructured material. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 75, n. 2, p. 693–698, 2004.

SOUZA, M. J. B. et al. Textural features of highly ordered Al-MCM-41 molecular sieve studied by X-ray diffraction, nitrogen adsorption and transmission electron microscopy. **Materials Letters**, v. 60, p. 2682-2685, 2006.

SRIVASTAVA, V. C. AN evaluation of desulfurization technologies for sulfur removal from liquid fuels. **Rsc Advances**, v. 2, n. 3, p. 759-783, 2012.

TREESE, S. A.; PUJADÓ, P. R.; JONES, D. S. J. **Handbook of Petroleum Processing**. 2. ed. [S.l.]: Springer Science, 2015.

WANG, Y.; YANG, R. T.; HEINZEL, J. M. Desulfurization of jet fuel by pi-complexation adsorption with metal halides supported on MCM-41 and SBA-15 mesoporous materials. Chemical Engineering Science, v. 63, p. 356-365, 2008.

YANG, H. et al. Novel synthesis of ordered mesoporous materials Al-MCM-41 from bentonite. **Appl. Clay Sci.**, v. 47, p. 351-355, 2010.

YANG, R. T.; MALDONADO-HERNÁNDEZ, A. J.; YANG, F. H. Desulfurization of Transportation Fuels with Zeolites Under Ambient Condition. **SCIENCE. American Association for the Advancement of Science**, v. 301, julho 2003.

ZANOTELLO, T. C. Adição de fósforo(P) em catalisadores NiMO, suportados em Y-Al2)3, Al2O3/TiO2 e TiO2-efeito na hidrodessulfurização de tiofeno.2013. 130 f. UFSCar. São Carlos. 2013.