UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO INSTITUTO DE QUÍMICA Programa de Pós-Graduação em Química

NARA ANDRÉA DE OLIVEIRA

Síntese e Caracterização de Catalisadores de Co-Mo e Ni-Mo para Hidrodessulfurização Suportados em Sílica Mesoporosa Ordenada (SBA-15 e FDU-1)

São Paulo

Data do Depósito na SPG: 15/07/2013

NARA ANDRÉA DE OLIVEIRA

Síntese e Caracterização de Catalisadores de Co-Mo e Ni-Mo para Hidrodessulfurização Suportados em Sílica Mesoporosa Ordenada (SBA-15 e FDU-1)

Tese apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Doutor em Química

Orientador: Prof. Dr. Jivaldo do Rosário Matos

São Paulo 2013

ESTA PÁGINA DEVERÁ FICAR EM BRANCO. POSTERIORMENTE SERÁ ADICIONADA A FOLHA DE ASSINATURA DOS MEMBROS DA BANCA

Dedico este trabalho aos meus pais Gessy e Expedito, aos meus tios Maria Eunice e Dito, aos meus irmãos, Elsa e Jarbas, ao meu afilhado Ramón.

Dedico aos meus queridos padrinhos (in memorian),

Reclides e Vírgilo.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Jivaldo do Rosário Matos pela orientação deste trabalho.

À Profa. Dra. Lucildes Pita Mercuri pelo apoio para que este trabalho pudesse ser realizado.

Ao Instituto de Química e a seus Professores, pela orientação nas disciplinas necessárias à elaboração deste trabalho.

Aos funcionários da Secretaria da Pós-Graduação do IQ-USP pela atenção e esclarecimentos prestados.

À Prof^a. Dra. Márcia Carvalho de Abreu Fantini do Instituto de Física - USP pelas medidas de espalhamento de raios X a baixo ângulo e difração de raios X.

Ao Dr. Luis Carlos Cides da Silva pelo auxílio nas medidas de espalhamento de raios x a baixo ângulo.

Ao Prof. Dr. Flávio Machado de Souza Carvalho do Instituto de Geociências-USP pelas medidas de difração de raios X.

À Oxiteno S/A Indústria e Comércio pelas análises de adsorção de nitrogênio e área BET.

Ao Dr. Marco Antonio Logli pelas análises de adsorção de nitrogênio e área BET.

A Juliana Ferreira de Oliveira pelas medidas de MEV e EDS.

A Michele Rocha da Central Analítica do Instituto de Química – USP pelas análises de ICP OES.

Aos amigos do LATIG – USP: Renato, Luciana, Dulce, Simone e Cibelle pelo incentivo e apoio para o desenvolvimento deste trabalho.

RESUMO

Oliveira, N. A. Síntese e Caracterização de Catalisadores de Co-Mo e Ni-Mo para Hidrodessulfurização Suportados em Sílica Mesoporosa Ordenada (SBA-15 e FDU-1). 2013. ____ p. Tese - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Este trabalho teve como objetivo a síntese e caracterização de catalisadores de Co-Mo e Ni-Mo para hidrodessulfurização suportados em sílica mesoporosa ordenada (SBA-15 e FDU-1). As amostras de SBA-15 and FDU-1 foram sintetizadas a partir de TEOS como fonte de sílica e copolímeros triblocos como agentes direcionadores de estrutura em meio ácido. Ni(NO₃)₂.6H₂O, Co(NO₃)₂.6H₂O, (NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O foram utilizados como fontes de metais. A suspensão aquosa de sílica foi misturada com a solução do cátion metálico conforme a concentração desejada. Após evaporação da água o molde polimérico foi eliminado por calcinação sob atmosferas dinâmicas de N₂/ar, produzindo os precursores na forma de óxidos. As técnicas de TG/DTG, DRX, MEV-EDS, ICP OES, isotermas de adsorção/dessorção de N₂ e SAXRD foram empregadas para a caracterização destes materiais. A TG foi utilizada para verificar a composição dos sais de partida, para definir as melhores condições de calcinação e definir a estequiometria do produto final. Os resultados de DRX confirmaram as fases óxidos após a calcinação dos sais e dos catalisadores. Os resultados de SAXRD indicaram picos bem resolvidos e ótima estruturação para os catalisadores suportados em SBA-15. Entretanto, os catalisadores suportados em FDU-1 não apresentaram picos de difração bem definidos, mas apenas bandas de correlação que indicaram a formação de domínios de poros desordenados e domínios pouco ordenados. As isotermas de adsorção de N₂ foram concordantes com a literatura para as amostras de SBA-15 puras e modificadas. Porém, as amostras de FDU-1 pura e modificadas apresentaram deformidades nos ramos das isotermas de dessorção. Os teores metálicos foram determinados por espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma. Os valores de áreas superficiais foram superiores a 450 m²/g para os catalisadores suportados em SBA-15 e superiores a 290 m²/g para os catalisadores suportados em FDU-1, sugerindo que esses materiais são promissores para prosseguir com os estudos e efetivamente testá-los para hidrodessulfurização.

Palavras-chave: hidrodessulfurização, SBA-15, FDU-1, cobalto, níquel e molibdênio.

ABSTRACT

OLIVEIRA, N. A. Synthesis and Characterization of Co-Mo and Ni-Mo catalysts Supported on ordered mesoporous silica (SBA-15 and FDU-1) for Hydrodessulfurization.2013. ____p. PhD Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

This work aimed at the synthesis and characterization of Co-Mo and Ni-Mo catalysts ordered mesoporous silica (SBA-15 supported on and FDU-1) for hydrodesulfurization. SBA-15 and FDU-1 samples were synthesized from TEOS as silica source and triblock copolymers as structure templating agents in acidic medium. Ni(NO₃)₂.6H₂O, Co(NO₃)₂.6H₂O (NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O were used as metal sources. The aqueous suspension of silica was mixed with the metallic cation solution according to desired concentration. After evaporation of water the polymeric template was removed by calcination under dynamic atmospheres of N₂/air producing precursors in the oxide form. The TG/DTG, XRD, SEM-EDS, ICP OES, isotherm adsorption/desorption of N₂ and SAXRD techniques were employed to characterize these materials. The TG was used to verify the composition of the starting salts, to define the best conditions of calcination and define the final product stoichiometry. The XRD results confirmed the oxide phase after calcination of salts and catalysts. The SAXRD results indicated well resolved peaks and great structure for catalysts supported on SBA-15. However, the catalysts supported on FDU-1 showed no well-defined diffraction peaks but only correlation bands which indicated the formation of areas of somewhat ordered pores and disordered domains. The nitrogen adsorption isotherms were according to literature for SBA-15 pure and modified samples but FDU-1 pure and modified samples presented deformed branches of desorption isotherms. The metallic contents were determined by emission spectrometry atomic plasma source. The values for surface areas were greater than $450m^2/g$ for the catalysts supported on SBA-15 and larger than 290 m²/g for the catalysts supported on FDU-1, suggesting that these materials are promising for further studies and test them in the hydrodesulfurization reactions.

Keywords: hydrodesulfurization, SBA-15, FDU-1, cobalt, nickel and molybdenum.

LISTA DE FIGURAS

| Figura 1.1: | DRX de amostra de SBA-15. | 23 |
|-------------|--|----|
| Figura 1.2: | Imagens de TEM da amostra de SBA-15. | 23 |
| Figura 1.3: | a) Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ e b) Distribuição de tamanhos de poros das amostras de SBA-15, submetidas a diferentes temperaturas de calcinação. | 24 |
| Figura 1.4: | a) Imagem de TEM e b) Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ de uma amostra de FDU-1, obtida após tratamento hidrotérmico de 6h a 100°C em estufa. | 24 |
| Figura 2.1: | Alguns compostos típicos das frações de petróleo. | 31 |
| Figura 3.1: | Síntese dos suportes SBA-15 e FDU-1. | 51 |
| Figura 3.2: | Síntese dos Catalisadores. | 53 |
| Figura 3.3: | Fluxograma das Sínteses SBA-15 ou FDU-1 CoMo/NiMo. | 53 |
| Figura 3.4: | Possíveis etapas de síntese de catalisadores CoMo/NiMo segundo STILES. | 54 |
| Figura 3.5: | Proposta deste trabalho de síntese para os catalisadores CoMo/NiMo. | 54 |
| Figura 3.6: | Fluxograma das técnicas utilizadas na caracterização dos catalisadores sintetizados | 55 |
| Figura 4.1: | Imagem dos cristais dos sais empregados para obtenção dos catalisadores. | 59 |
| Figura 4.2: | Imagem das amostras dos catalisadores sintetizados após calcinação contendo como suporte SBA-15. | 60 |
| Figura 4.3: | Imagem das amostras dos catalisadores sintetizados após calcinação contendo como suporte FDU-1. | 60 |
| Figura 4.4: | Imagem dos catalisadores industriais de CoMo e NiMo. | 60 |
| Figura 4.5: | Curvas TG/DTG obtidas a 10°C/min, sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL/min) e massa de amostra de 32,62 mg do Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O. | 66 |
| Figura 4.6: | Curvas TG/DTG obtidas a 10°C/min, sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL/min) e massa de amostra de 30,04 mg do Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O. | 67 |

| Figura 4.7: | Curvas TG/DTG obtidas a 10° C/min, sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL/min) e massa de amostra de 32,69 mg de (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ .4H ₂ O. | 68 |
|--------------|--|----|
| Figura 4.8: | Sobreposição das curvas TG obtidas a dos 10° C/min, sob atmosfera dinâmica de ar (50mL/min) e massa de amostra \cong 30 – 32 mg de catalisadores da indústria. | 69 |
| Figura 4.9: | Curvas TG/DTG e T obtidas a 10° C/min, sob atmosfera de N ₂ (50mL/min) e massa de 17,04 mg da amostra de SBA-15. | 70 |
| Figura 4.10: | Sobreposição das curvas TG/T das amostras de SBA-15 obtidas nas várias sínteses | 70 |
| Figura 4.11: | Curvas TG/DTG e T obtidas a 10° C/min, sob atmosfera de N ₂ (50mL/min) e massa de 17,12 mg da amostra de FDU-1 | 71 |
| Figura 4.12: | Sobreposição das curvas TG/T das amostras de FDU-1 obtidas nas várias sínteses. | 72 |
| Figura 4.13: | Sobreposição das curvas TG/T dos catalisadores SCoMoCom e SCoMoMod e calcinados e CoMo indústria. | 73 |
| Figura 4.14: | Sobreposição das curvas TG dos catalisadores SNiMoCom, SNiMoMod calcinados e NiMo (Indústria). | 74 |
| Figura 4.15: | Sobreposição das curvas TG dos catalisadores FCoMoCom, FCOMoMod calcinados e CoMo (Indústria). | 74 |
| Figura 4.16: | Sobreposição das curvas TG dos catalisadores FNiMoCom, FNiMoMod calcinados e NiMo (Indústria). | 75 |
| Figura 4.17: | Difração de raios X por planos de átomos (A-A' e B-B'). | 76 |
| Figura 4.18: | Diagrama esquemático de um difratômetro de raios X; T= fonte de raios X; S = amostra; C=detector e O=eixo ao redor do qual giram a amostra e o detector. | 79 |
| Figura 4.19: | Difratograma de raios X do produto de calcinação da amostra de Ni(NO_3)_2.6H_2O . | 80 |
| Figura 4.20: | Difratograma de raios X do produto de calcinação da amostra de Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O. | 80 |
| Figura 4.21: | Difratograma de raios X do produto de calcinação da amostra de (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ .4H ₂ O. | 81 |
| Figura 4.22: | Difratogramas de raios x de amostras dos catalisadores SCoMoCom, SCoMoMod, SNiMoCom e SNiMoMod calcinados. | 82 |

| Figura 4.23: | Padrão de difração (difratograma) para uma amostra de chumbo pulverizado. | 84 |
|--------------|--|----|
| Figura 4.24: | Montagem experimental utilizada para medidas de SAXS. | 85 |
| Figura 4.25: | Curva de espalhamento a baixo ângulo do SBA-15 sem calcinar. | 88 |
| Figura 4.26: | Curva de espalhamento a baixo ângulo do SBA-15 calcinado. | 88 |
| Figura 4.27: | Curva de espalhamento a baixo ângulo do SCoMoComSC. | 89 |
| Figura 4.28: | Curva de espalhamento a baixo ângulo do SCoMoModSC. | 89 |
| Figura 4.29: | Curva de espalhamento a baixo ângulo do SNiMoCom sem calcinar. | 90 |
| Figura 4.30: | Curva de espalhamento a baixo ângulo do SNiMoModSC. | 90 |
| Figura 4.31: | Sobreposição das curvas de espalhamento dos SBA-15 SC, SBA-15 Calc, SCoMoComSC, SCoMoModSC, SNiMoComSC, SNiMoModSC. | 91 |
| Figura 4.32: | Curva de espalhamento a baixo ângulo do SCoMoCom calcinado. | 91 |
| Figura 4.33: | Curva de espalhamento a baixo ângulo do SCoMoModCalc. | 92 |
| Figura 4.34: | Curva de espalhamento a baixo ângulo do SNiMoComCalc. | 92 |
| Figura 4.35: | Curva de espalhamento a baixo ângulo do SNiMoModCalc. | 93 |
| Figura 4.36: | Sobreposição das curvas de espalhamento dos SBA-15SC, SBA-15 Calc, SCoMoComCalc, SCoMoModCalc, SNiMoComCalc e SNiMoModCalc. | 93 |
| Figura 4.37: | Gráficos de difração de raios X a baixos ângulos após a remoção do background da banda de correlação centrada na posição dos picos (111) para as amostras FDU-1 SC, FDU-1 Calc, FCoMoComCalc, FCoMoModCalc, FNiMoComCalc e FNiMoModCalc. | 97 |
| Figura 4.38: | Curva de difração de raios X a baixos ângulos de FDU-1 SC. | 98 |
| Figura 4.39: | Curva de difração de raios X a baixos ângulos de FDU-1 Calc. | 98 |
| Figura 4.40: | Curva de espalhamento a baixo ângulo do SCoMoCom sem calcinar. | 99 |

| Figura 4.41: | Curva de difração de raios X a baixos ângulos de FCoMoModSC. | 99 |
|--------------|---|-----|
| Figura 4.42: | Curva de difração de raios X a baixos ângulos de FNiMoComSC. | 100 |
| Figura 4.43: | Curva de difração de raios X a baixos ângulos de FNiMoModSC. | 100 |
| Figura 4.44: | Sobreposição das curvas de difração de raios X a baixos ângulos de FDU-1 SC, FDU-1 Calc, FCoMoComSC, FCoMoModSC, FNiMoComSC e FNiMoModSC. | 101 |
| Figura 4.45: | Curva de difração de raios X a baixos ângulos de FCoMoComCalc. | 101 |
| Figura 4.46: | Curva de difração de raios X a baixos ângulos de FCoMoModCalc. | 102 |
| Figura 4.47: | Curva de difração de raios X a baixos ângulos de FNiMoComCalc. | 102 |
| Figura 4.48: | Curva de difração de raios X a baixos ângulos de FNiMoModCalc. | 103 |
| Figura 4.49: | Sobreposição das curvas de espalhamento de FDU-1 SC, FDU-1 Calc, FCoMoComCalc, FCoMoModCalc, FNiMoComCalc e FNiMoModCalc. | 103 |
| Figura 4.50: | Tipos de Isotermas de Adsorção. | 106 |
| Figura 4.51: | Tipos de Histerese. | 107 |
| Figura 4.52: | Modelos comuns de Poros. | 109 |
| Figura 4.53: | Tipos de Poros. | 110 |
| Figura 4.54: | Isoterma de adsorção/dessorção de N $_2$ SBA-15 Calc (pura). | 115 |
| Figura 4.55: | Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ SCoMoComCalc. | 115 |
| Figura 4.56: | Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ SCoMoModCalc. | 116 |
| Figura 4.57: | Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ SNiMoComCalc. | 116 |
| Figura 4.58: | Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ SNiMoModCalc. | 117 |
| Figura 4.59: | Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ FDU-1 calc. | 119 |
| Figura 4.60: | Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ FCoMoComCalc. | 119 |

| Figura 4.61: | Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ FCoMoModCalc. | 120 | |
|--------------|---|-----|--|
| Figura 4.62: | Isoterma de adsorção/dessorção de N2 FNiMoComCalc. | | |
| Figura 4.63: | Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ FNiMoModCalc. | | |
| Figura 4.64: | Experimento de Kirchoff e Bunsen. | | |
| Figura 4.65: | Fonte de Plasma ICP. | 126 | |
| Figura 4.66: | Esquema de um espectrofotômetro de emissão com fonte ICP. | 127 | |
| Figura 4.67: | Desenho esquemático para comparação entre microscópio óptico e microscópio eletrônico de varredura. | 132 | |
| Figura 4.68: | Volume de interação: a) localização dos sinais emitidos pela amostra; b) relação da voltagem para elementos leves e pesados. Figura adaptada de KESTENBACH, 1994. | 134 | |
| Figura 4.69: | Representação esquemática dos componentes do Microscópio Eletrônico de Varredura. | 136 | |
| Figura 4.70: | Imagem MEV de uma amostra de SCoMoCom calcinada e os espectros de EDS correspondentes à composição do catalisador. | 140 | |
| Figura 4.71: | Imagem MEV de uma amostra de SCoMoMod calcinada e os espectros de EDS correspondentes à composição do catalisador. | 140 | |
| Figura 4.72: | Imagem MEV de uma amostra de SNiMoCom calcinada e os espectros de EDS correspondentes à composição do catalisador. | 141 | |
| Figura 4.73: | Imagem MEV de uma amostra de SNiMoMod calcinada e os espectros de EDS correspondentes à composição do catalisador. | 141 | |
| Figura 4.74: | Imagem MEV de uma amostra de SBA-15 calcinada e os espectros de EDS correspondentes à composição da sílica. | 142 | |
| Figura 4.75: | Imagem MEV de uma amostra de FCoMoCom calcinada e os espectros de EDS correspondentes à composição do catalisador. | 142 | |
| Figura 4.76: | Imagem MEV de uma amostra de FCoMoMod calcinada e os espectros de EDS correspondentes à composição do catalisador. | 143 | |

| Figura 4.77: | Imagem MEV de uma amostra de FNiMoCom calcinada e os espectros de EDS correspondentes à composição do catalisador. | 143 |
|--------------|--|-----|
| Figura 4.78: | Imagem MEV de uma amostra de FNiMoMod calcinada e os espectros de EDS correspondentes à composição do catalisador. | 144 |
| Figura 4.79: | Imagem MEV de uma amostra de FDU-1 calcinada e os espectros de EDS correspondentes à composição da sílica. | 144 |

LISTA DE TABELAS

| Tabela 2.1: | Condições de processo típicas de hidrotratamento para várias matérias-primas. | 27 |
|--------------|---|-----|
| Tabela 2.2: | Composição e propriedades de típicos catalisadores de hidrotratamento. | 28 |
| Tabela 2.3: | Processos catalíticos importantes comercializados durante e depois da 2ª Guerra Mundial até 1970. | 34 |
| Tabela 2.4: | Processos catalíticos importantes comercializados depois de 1970. | 35 |
| Tabela 2.5: | Metais incorporados em materiais porosos. | 47 |
| Tabela 2.6: | Íons metálicos incorporados em sílica mesoporosa. | 49 |
| Tabela 4.1: | Codificação das amostras dos catalisadores sintetizados | 59 |
| Tabela 4.2: | Especificação do catalisador industrial CoMo. | 61 |
| Tabela 4.3: | Especificação do catalisador industrial NiMo | 61 |
| Tabela 4.4: | Teores de Co e Mo utilizados nos catalisadores CoMo sintetizados. | 61 |
| Tabela 4.5: | Teores de Co e Mo utilizados nos catalisadores CoMo sintetizados. | 62 |
| Tabela 4.6: | Dados de difração de raios X a baixos ângulos das amostras de SBA-15 SC, SBA-15 Calc e modificadas. | 94 |
| Tabela 4.7: | Dados da estimativa do parâmetro de rede "d _(hkl) " e da distância interplanar "a" para as amostras FDU-1 SC, FDU-1 Calc, FCoMoComCalc, FCoMoModCalc, FNiMoComCalc e FNiMoModCalc. | 104 |
| Tabela 4.8: | Propriedades texturais e estruturais das amostras de SBA-15 Calc, SCoMoCom Calc, SCoMoModCalc, SNiMoComCalc e SNiMoModCalc. | 117 |
| Tabela 4.9: | Propriedades texturais e estruturais das amostras de FDU-1Calc, FCoMoComCalc, FCoMoModCalc, FNiMoComCalc e FNiMoModCalc. | 122 |
| Tabela 4.10: | Teores dos elementos nos catalisadores suportados em SBA-15. | 130 |
| Tabela 4.11: | Teores dos elementos nos catalisadores suportados em FDU-1. | 130 |

| SUMÁRIO | |
|---|----|
| 1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS | 20 |
| 1.1. Introdução | 20 |
| 1.2. Objetivos | 25 |
| 1.2.1. Objetivo Geral | 25 |
| 1.2.2. Objetivos Específicos | 25 |
| 2. CONSIDERAÇÕES GERAIS | 26 |
| 2.1. Hidrodessulfurização | 26 |
| 2.2. Catalisadores | 32 |
| 2.3. Materiais Mesoporosos | 42 |
| 3. MATERIAIS E MÉTODOS | 50 |
| 3.1. Materiais | 50 |
| 3.2. Etapas de preparação dos catalisadores | 51 |
| 3.2.1. Síntese dos suportes SBA-15 e FDU-1 e impregnação | 51 |
| 3.2.2. Calcinação | 54 |
| 3.3. Métodos de Caracterização | 55 |
| 3.3.1.Termogravimetria (TG)/Termogravimetria Derivada | 55 |
| (DTG) | |
| 3.3.2. Difratometria de raios X (DRX) | 56 |
| 3.3.3. Espalhamento de raios X a baixo ângulo | 56 |
| 3.3.4. Isotermas de adsorção de N_2 e área superficial BET | 57 |
| 3.3.5. Espectroscopia de Emissão Atômica - ICP OES | 57 |
| 3.3.6. MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura e EDS – Microanálise por Energia Dispersiva | 58 |

| | 3.3.6.1. Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV | 58 |
|------------|--|-----|
| | 3.3.6.2. Microanálise por Energia Dispersiva - EDS | 58 |
| | | |
| 4. RESULTA | DOS E DISCUSSÃO | 59 |
| 4.1. | Considerações gerais acerca das amostras de catalisadores | 59 |
| 4.2 | Análise Térmica, Termogravimetria e Termogravimetria | 62 |
| | Derivada | |
| | 4.2.1. Introdução | 62 |
| | 4.2.2. Curvas TG / DTG | 65 |
| 4.3. | Difratometria de Raios X (DRX) | 75 |
| 4.4. | Curvas de espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS) | 83 |
| | 4.4.1. Discussão dos resultados de difração de raios X a | 86 |
| | baixos ângulos para as amostras de sílica mesoporosa | |
| | ordenada "SBA-15" | |
| | 4.4.2. Discussão dos resultados de difração de raios X a | 96 |
| | baixos ângulos para as amostras de sílica mesoporosa cúbica | |
| | ordenada "FDU-1" | |
| 4.5. | Isotermas de sorção de N ₂ e área BET | 104 |
| | 4.5.1. Discussão dos resultados das isotermas de adsorção de | 113 |
| | N_2 das sílicas mesoporosas ordenadas "SBA-15" pura e | |
| | modificadas | |
| | 4.5.2. Discussão dos resultados das isotermas de adsorção de | 118 |
| | N_2 das sílicas mesoporosas ordenadas "FDU-1" pura e | |
| | modificadas | |

| | 4.5.3. DRX a baixo ângulo associados às isotermas de | 121 |
|------------|--|-----|
| | adsorção de N ₂ | |
| 4.6. | Espectroscopia de Emissão Atômica – ICP-OES | 123 |
| 4.7. | MEV- Microscopia Eletrônica de Varredura e EDS- | 132 |
| | Microanálise por Energia Dispersiva | |
| | | |
| 5. CONSIDE | RAÇÕES FINAIS | 145 |
| | | |
| 6. PERSPEC | TIVAS | 146 |
| | | |
| 7. REFERÊN | CIAS | 147 |

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1. Introdução

O petróleo é encontrado na natureza associado a camadas de rochas sedimentares, resultado do acúmulo de seres vivos que foram soterrados em mares rasos a milhões de anos. Pode ser encontrado tanto no continente como sob os oceanos (SZKLO; ULLER, 2008). É um líquido oleoso, viscoso, menos denso que a água (d = 0,65 a 0,97), de cor castanha, verde-escura, preta ou avermelhada. É uma mistura de hidrocarbonetos, compostos oxigenados, sulfurados, nitrogenados e metais pesados.

O refino é constituído por uma série de operações de beneficiamento às quais o petróleo bruto é submetido a fim de se obter produtos específicos. Refinar petróleo é separá-lo nas frações desejadas, processá-las e transformá-las em produtos de interesse mercadológico. Os processos que normalmente são incluídos nas refinarias modernas são: *cracking* ou craqueamento, hidrogenação, entre outros.

O craqueamento é o processo que envolve a quebra das moléculas de hidrocarbonetos pesados convertendo-as em gasolina (C_5 a C_{10}) e uma série de destilados com maior valor comercial. Os dois principais tipos de craqueamento são o térmico e o catalítico. O craqueamento térmico usa calor e altas pressões para efetuar a conversão de moléculas grandes em moléculas menores. No craqueamento catalítico utiliza-se de um catalisador, a fim de que a conversão seja realizada em menor pressão. Os catalisadores mais usados são: platina, alumina, bentanina ou sílica. Em ambos os tipos de craqueamento o uso de temperaturas relativamente altas é essencial.

A dessulfurização envolve a remoção de compostos de enxofre do óleo cru e derivados.

A hidrogenação é o processo em que as frações de petróleo são submetidas a altas pressões de H₂ e temperaturas entre 26 e 538°C, na presença de catalisadores, para transformar carvão em gasolina (A INDÚSTRIA DO PETRÓLEO, 2008).

Os processos catalíticos mais importantes no refino de petróleo são: o craqueamento, o hidrocraqueamento, a reforma catalítica e a hidrodessulfurização.

Na indústria petrolífera, o hidrorrefino consiste no contato das frações de petróleo com H₂, na presença de um catalisador, sob determinadas condições operacionais, com a finalidade de remover heteroátomos, saturar olefinas e compostos aromáticos, como também modificar a faixa de destilação, uma vez que as moléculas tem seu peso reduzido (McCULLOCH, 1983). O hidrorrefino pode ser subdividido em hidroconversão ou hidrocraqueamento e hidrotratamento. A hidroconversão ou hidrocraqueamento abrange o conjunto de processos que se destinam à produção de frações hidrocarbônicas mais leves, a partir de frações mais pesadas através de reações com H₂. O hidrotratamento consiste na remoção de impurezas indesejáveis (compostos sulfurados, nitrogenados, oxigenados, olefínicos, metálicos, etc). Se o heteroátomo for o enxofre, o hidrotratamento é chamado de hidrodessulfurização (HDS). Caso seja o nitrogênio, o processo é conhecido como hidrodenitrogenação (HDN) (MELO; SANTOS; CARVALHO, 2004). А hidrodessulfurização (HDS) е а hidrodesnitrogenação (HDN) ocorrem simultaneamente na maioria das operações de hidrotratamento, embora a diferentes extensões, dependendo do petróleo cru, do catalisador e das condições de processo.

O hidrotratamento é o processo mais comumente usado em uma refinaria. Geralmente ocorre para dessulfurizar a nafta antes da reforma, reduzir o teor de S e

21

compostos aromáticos do diesel e querosene, diminuir o teor de olefinas do craqueamento catalítico e frações residuais da destilação do petróleo, melhorar a cor e estabilidade dos estoques de ceras, graxas e óleos lubrificantes e diminuir o teor de S e metais pesados provenientes dos hidrocraqueadores e craqueamento catalítico.

Os catalisadores comumente utilizados são os sulfetos de Co-Mo ou Ni-Mo suportados em alumina. Catalisadores Co-Mo são, predominantemente, recomendados, quando a hidrodessulfurização é a reação alvo, enquanto os catalisadores Ni-Mo são usados quando a hidrodesnitrogenação ou hidrogenação são as reações desejadas. Os catalisadores, Co-Mo e Ni-Mo contem usualmente cerca de 3 a 6% em peso de Co ou Ni na forma de óxidos e de 10 a 16% de Mo na forma de MoO₃. Estes catalisadores são preparados na forma de óxidos e são sulfetados antes da reação. Geralmente, a sulfetação é feita in situ usando um composto de S, tal como sulfeto de dimetila ou sulfeto de hidrogênio, dissolvido em uma fração leve de petróleo (nafta, querosene ou diesel). Os catalisadores são muito estáveis na forma sulfetada e, frequentemente, apresentam vida útil superior a 5 anos. São regenerados in situ pela queima do carbono (coque) e reativados por sulfetação. As condições operacionais típicas são: temperatura: 200 - 300°C; velocidade espacial: 1 - 3 h⁻¹; pressão: 20 – 100 bars (SIVASANKER, 2002).

A pesquisa e desenvolvimento de catalisadores para hidrodessulfurização é um dos focos da indústria. Mudanças no método de impregnação, modificação na composição e tipo de suporte, porcentagens de fase ativa e metais diferentes são alguns dos parâmetros variados na busca de catalisadores com melhor performance (SONG; MA, 2003).

Em vista do exposto, este trabalho foi direcionado a investigar as sílicas mesoporosas, SBA-15 e FDU-1, que apresentam estruturas de poros altamente ordenadas, altas áreas superficiais, altos volumes de poros, alta estabilidade hidrotérmica, mecânica e térmica, como suportes catalíticos na hidrodessulfurização. A sílica mesoporosa SBA-15 é sintetizada utilizando como direcionador de estrutura o copolímero tribloco poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno) (E₂₀PO₇₀EO₂₀) apresenta estrutura hexagonal ordenada, conforme ilustrado nas Figuras 1.1 e 1.2. MATOS e colaboradores submeteram esses materiais a tratamentos térmicos em diferentes temperaturas (entre 813 a 1273 K) (MATOS; MERCURI; KRUK; JARONIEC, 2001). Observou-se que, por aquecimento controlado, foi possível ajustar o tamanho dos poros desse material na faixa de cerca de 10 a aproximadamente 6 nm, com eliminação de microporos e mantendose a estrutura hexagonal ainda altamente ordenada, conforme as Figuras 1.3 (a) e (b), que ilustram, respectivamente, as isotermas de adsorção e distribuição de tamanhos de poros das amostras isoladas nas respectivas temperaturas em que foram calcinadas.



Figura 1.1: DRX de amostra de SBA-15.



Figura 1.2: Imagens de TEM da amostra de SBA-15.

CIDES da SILVA et al.,2009.



Figura 1.3 : a) Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ e b) Distribuição de tamanhos de poros de amostras de SBA-15, submetidas a diferentes temperaturas de calcinação. (*MATOS; MERCURI; KRUK; JARONIEC, 2001*).

A sílica com ordenação de poros na forma cúbica (FDU-1) é sintetizada empregando como direcionador de estrutura ou molde o copolímero tribloco poli(óxido de etileno)-poli(óxido de butileno)-poli(óxido de etileno) ($EO_{39}BO_{47}EO_{39}$). As Figuras 1.4 (a) e ^(b) ilustram, respectivamente, a imagem de TEM e a isoterma de adsorção de N₂ de amostra de FDU-1.



Figura 1.4: a) Imagem de TEM e b) Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ de uma amostra de FDU-1, obtida após tratamento hidrotérmico de 6h a 100°C em estufa. *MATOS et al, 2003.*

1.2 OBJETIVOS

1.2.1. Objetivo Geral

Sintetizar e caracterizar catalisadores de Co-Mo e Ni-Mo suportados em sílica mesoporosa altamente ordenada para hidrodessulfurização de frações de petróleo.

1.2.2. Objetivos Específicos

-Sintetizar amostras de sílicas mesoporosas ordenadas (SBA-15 e FDU-1) empregando surfatantes neutros (copolímeros triblocos) como direcionadores de estrutura.

-Caracterizar as amostras por diferentes métodos para se certificar quanto às propriedades dos suportes.

-Impregnar e/ou depositar as espécies sobre os suportes e realizar a calcinação.

-Caracterizar os catalisadores empregando técnicas convencionais.

2. CONSIDERAÇÕES GERAIS

2.1. Hidrodessulfurização

A dessulfurização de correntes de hidrocarbonetos é um importante processo utilizado na refinaria de petróleo para reduzir a concentração de enxofre nos combustíveis, como gasolina, querosene de aviação, querosene, diesel e óleo de aquecimento, de maneira que os combustíveis resultantes atendam aos requisitos legislação ambiental (GIRGIS; GATES, 1991; TOPSOE; CLAUSEN; da MASSOTH,1996; WHITEHURST; ISODA;MOCHIDA,1998; BABICH;MOULIJN,2003; SONG,2003; SONG; MA, 2003; SONG, 2002). O hidrotratamento é um dos processos mais utilizados no refino de óleos pesados e resíduos. É muito abrangente e pode ser empregado para todas as frações do petróleo visando à remoção de contaminantes, ou seja, se refere à remoção catalítica de: enxofre [hidrodessulfurização (HDS)], nitrogênio [hidrodenitrogenação (HDN)], oxigênio [hidrodesoxigenação (HDO)], e metais [hidrodesmetalização (HDM)] de destilados de petróleo na presença de hidrogênio. O hidrotratamento apareceu nas refinarias de petróleo como um processo de acabamento nos anos de 1930 (TOPSOE; CLAUSEN; MASSOTH, 1996), opera em condições mais brandas do que aquelas tipicamente usadas em craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC) ou hidrocraqueamento. As condições típicas de processo de hidrotratamento variam de acordo com a matéria-prima e estão exemplificadas na Tabela 2.1.

Nas três últimas décadas, o refino de petróleo tem mudado drasticamente e o hidrotratamento, em particular, testemunhado essa mudança radical. Agora os hidrotratadores ocupam um papel central nas refinarias modernas e mais do que 50% de todas as correntes da refinaria passam através de hidrotratadores para conversão, acabamento e fins de pré-tratamento (TOPSOE; CLAUSEN; MASSOTH,

1996). Hidrodessulfurização é a maior aplicação da tecnologia catalítica em termos de volume de material processado (PRINS, 2001). Com base no volume de catalisador usado, os catalisadores de HDS estão em terceiro lugar atrás dos catalisadores destinados ao controle de emissões automobilísticas e FCC (PRINS, 2001).

| Tabela 2.1: Condições de processo típicas de hidrotratamento para várias matérias-primas | | | | |
|--|---------------------|------------------------|----------------|--|
| Matéria-prima | Temperatura (°C) | Pressão de H₂ (atm) | LHSV* (h⁻¹) | |
| nafta | 320 | 15-30 | 3-8 | |
| Querosene | 330 | 30-45 | 2-5 | |
| Gasóleo atmosférico | 340 | 38-60 | 1,5-4 | |
| Gasóleo de vácuo | 360 | 75-135 | 1-2 | |
| Resíduo atmosférico | 370-410 | 120-195 | 0,2-0,5 | |
| resíduo de vácuo | 400-440 | 150-225 | 0,2-0,5 | |

*LHSV- velocidade espacial horária de líquido. Fonte: TOPSOE; CLAUSEN; MASSOTH (1996).

Os catalisadores de hidrotratamento comerciais são geralmente sulfetos de molibdênio ou tungstênio suportados em gama-alumina (γ-Al₂O₃) e promovidos por CoO ou NiO. O níquel conhecido por suas altas atividades em hidrogenação é preferido como promotor quando a matéria-prima contém grandes quantidades de nitrogênio e aromáticos que precisam ser processados. A Tabela 2.2 fornece exemplos de composição e propriedades físicas de típicos catalisadores de hidrotratamento na fase óxido.

O desafio de suprir as necessidades de energia para o crescente transporte mundial não é uma simples questão de produzir combustíveis derivados de petróleo em quantidade suficiente. Este desafio está inserido em um complexo contexto que envolve questões ambientais e operacionais. As questões ambientais incluem demandas sociais por combustíveis líquidos derivados de petróleo "limpos" e menos poluidores. O aparecimento de novos processos de refino e a crescente utilização de novas formas de produção de energia, por exemplo, células combustíveis, exemplificam questões operacionais. Juntas, essas tendências conduzem à necessidade de profunda dessulfurização do diesel e combustível para aviação (SONG; TURAGA; MA, 2006).

| | • | |
|-------------------------------------|-----------|-----------------|
| Composição e propriedades* | Intervalo | Valores típicos |
| Fase ativa dos Precursores (%p) | | |
| MoO ₃ | 13-20 | 15 |
| CoO | 2,5-3,5 | 3,0 |
| NiO | 2,5-3,5 | 3,0 |
| Promotores (%p) | | |
| SiO ₂ | 0,5-1 | 0,5 |
| B, P | 0,5-1 | 0,5 |
| Propriedades Físicas | | |
| Área superficial (m²/g) | 150-500 | 180-300 |
| Volume de poro (cm ³ /g) | 0,25-0,8 | 0,5-0,6 |

Tabela 2.2: Composição e propriedades de típicos catalisadores de hidrotratamento.

* Fase ativa dos precursores e promotores suportados em γ -Al₂O₃. Adaptado de SONG; TURAGA; MA, 2006.

Inicialmente, o enxofre do combustível foi regulamentado para reduzir as emissões de óxidos de enxofre que contribuíam para a chuva ácida, destruição da camada de ozônio e o *smog.* As recentes e mais restritivas especificações do enxofre, entretanto, são um esforço para reduzir as emissões automobilísticas de óxidos de nitrogêncio (NO_x) e material particulado (PM). Por exemplo, o limite de 15 *ppmw* de enxofre no diesel derivou do programa paralelo da Agência Americana de Proteção ao Meio Ambiente (USEPA – *The United States Environmental Protection*

Agency) que visava reduzir as emissões de óxidos de nitrogênio (NOx) e materiais particulados (PM) automobilísticos de 95% e 90%, respectivamente, até 2007. Os fabricantes de automóveis passaram a necessitar de combustíveis com teor de enxofre ultra baixo para então avançar nas tecnologias que conseguiriam as reduções drásticas de NOx e materiais particulados (PM). Essas tecnologias teriam o seu desempenho prejudicado pela presença de enxofre (EPA, 1999; MANUFACTURERS OF EMISSIONS CONTROLS ASSOCIATION, [199-]).

Várias frações da refinaria são utilizadas para produzir os três tipos principais de combustíveis utilizados nos transportes: gasolina, combustível para aviação e diesel, que diferem na composição e propriedades. Para atender ao mercado europeu as refinarias terão que produzir diesel limpo (*ultraclean*), de alta qualidade, especificação *premium* por meio de sofisticados processos de refino como a abertura seletiva de anéis de nafteno (SRO –*selective ring opening*) (BP,2001).

A abertura do anel é comumente observada no processo de hidrocraqueamento onde uma ou mais ligações carbono-carbono (C-C) são rompidas. A abertura seletiva do anel em contrapartida rompe somente uma ligação carbono-carbono, evitando assim grande redução no peso molecular. Este processo conduz a uma grande melhoria na qualidade do diesel, aumentando o número de cetano¹ e diminuindo a densidade do combustível (TOUVELLE et al.,2001).

A dessulfurização é importante para a abertura seletiva de anéis (SROselective ring opening) porque os catalisadores mais efetivos para a SRO são à base de metais nobres, como irídio (Ir), altamente sensíveis a enxofre. Consequentemente, toda matéria-prima terá que ser extensivamente dessulfurizada e hidrogenada antes de ser enviada para o reator de SRO. A abertura seletiva de

¹ Cetano (hexadecano): hidrocarboneto alcano líquido, incolor de cadeia linear, C₁₆H₃₄, usado na categoria standardizada dos cetanos de combustíveis diesel.

anéis (SRO) enquanto cumprindo importantes especificações de combustível "sem enxofre", é um processo de refino emergente que simboliza uma questão operacional que poderia exigir catalisadores HDS mais ativos (SONG; TURAGA; MA, 2006).

Nos últimos tempos, tem havido um enorme interesse em células combustível. O governo americano tem um programa que busca desenvolver carros com base em células combustível de hidrogênio (BANERJEE; HAKIM, 2002). O H₂ suficiente para suprir um transporte baseado em células combustível deverá ser produzido pelo processamento de combustíveis derivados de petróleo por meio de reforma e processos relacionados, todos sensíveis a enxofre. Enquanto a maioria das células combustível são sensíveis a enxofre, algumas são tão intolerantes quanto a 0,1 ppmw de enxofre, como, por exemplo, a membrana polimérica do eletrólito da célula combustível (PEMFC) (SONG, 2002). Como os compostos de enxofre dos combustíveis de hidrocarbonetos líquidos e ácido sulfídrico (H₂S) produzido a partir destes compostos de enxofre no processo de reforma dos hidrocarbonetos são veneno para os catalisadores do processador de combustível de hidrocarboneto e para o catalisador do eletrodo da célula combustível, o teor de enxofre do combustível líquido de hidrocarbonetos terá que ser reduzido a níveis muito baixos (menores que 10 ppmw para células combustível de óxido sólido e menor que 0,1 ppmw para PEMFC (SONG, 2002). Portanto, a dessulfurização continuará a ser um dos processos mais importantes nas refinarias de petróleo (SONG; TURAGA; MA, 2006).

Os principais compostos orgânicos de enxofre nas frações de petróleo são tióis (mercaptanas), sulfetos, dissulfetos, tiofenos, benzotiofenos (BTs), dibenzotiofenos (DBTs), naftotiofenos (NTs), benzonaftotiofenos (BNTs), fenantro [4,5-b,c,d] tiofenos(PTS) e seus derivados alquila substituídos (Figura 2.1). A maioria dos compostos de enxofre que existe na gasolina comercial é tiofeno. 2metiltiofeno, 3-metiltiofeno, dimetiltiofenos e benzotiofenos, indicando que a maioria dos compostos de enxofre com alta reatividade incluindo tióis, dissulfetos e



Figura 2.1: Alguns compostos típicos das frações de petróleo.*Fonte: Adaptado de SONG; TURAGA; MA (2006).*

sulfetos foram removidos da gasolina comercial nos processos convencionais de refino de petróleo tais como o FCC (FCC- *Fluid Catalytic Cracking* – craqueamento catalítico em leito fluidizado). A maioria dos compostos de enxofre nos combustíveis de aviação são dimetilbenzotiofenos e trimetilbenzo- tiofenos. A maioria deles têm dois grupos metil nas posições 2 e 3, respectivamente, mostrando que estes alquil benzotiofenos são mais difíceis de serem removidos do que os outros. Os compostos de enxofre no diesel comercial incluem os alquil benzotiofenos e alquil dibenzotio-fenos. Destes compostos, alquil dibenzotiofenos com grupos alquila nas posições 4 e 6 são mais difíceis de remover por meio de processos de HDS convencionais (SONG; TURAGA; MA, 2006).

2.2. Catalisadores

O fenômeno de catálise foi primeiro reconhecido por Berzelius em 1835. Entretanto algumas reações catalíticas tais como a produção de bebidas por fermentação ou manufatura do vinagre pela oxidação do etanol eram praticadas há muito tempo. A produção de sabão pela hidrólise da gordura e éter dietílico pela desidratação do etanol pertencem às reações catalíticas dos séculos XVI e XVII.

Além de Berzelius, Mitscherlich na mesma época participou do estudo de reações catalíticas aceleradas por sólidos. Ele introduziu o termo catálise de contato. Este termo, referindo-se à catálise heterogênea, permaneceu por mais de cem anos (DAVIS, 1997).

Em 1895 Ostwald definiu catálise como a aceleração de reações químicas pela presença de substâncias estranhas que não eram consumidas. Seu trabalho foi reconhecido com o prêmio Nobel de Química em 1909 (DAVIS, 1997).

Entre 1830 e 1900 vários processos práticos foram descobertos, como a combustão sem chama do CO em um fio de platina quente, oxidação do SO₂ a SO₃ e do NH₃ a NO com catalisadores de Pt. Em 1912 Sabatier recebeu o prêmio Nobel pelo seu trabalho dedicado principalmente à hidrogenação do etileno e CO na presença de Ni e Co como catalisadores.

O primeiro grande avanço da indústria de catálise foi a síntese de amônia a partir dos elementos, descoberta por Haber em 1908 usando ósmio como catalisador (DAVIS,1997;HEINEMANN,1997;TOPHAM,1987). Os reatores de reciclo utilizados em laboratório que puderam ser operados a pressão e temperatura altas foram projetados por Bosh (DAVIS, 1997). A síntese de amônia foi comercializada pela BASF (1913) como Processo de Haber Bosh (AFTALION, 1991). Mittasch na BASF desenvolveu e produziu catalisadores de ferro para a produção de amônia.

Em 1938 Bergius converteu carvão a combustível líquido por meio de hidrogenação a alta pressão na presença de um catalisador de ferro (DAVIS, 1997).

Outros destaques da indústria de catálise foram a síntese do etanol a partir de CO e H_2 com catalisador de ZnO-Cr₂O₃ e a quebra de frações pesadas de petróleo em gasolina usando argilas ativadas por ácido conforme demonstrado por Houdry em 1928 (DAVIS, 1997; HEINEMANN, 1997).

A adição de isobutano a olefinas C_3 - C_4 na presença de AlCl₃ resultando em um hidrocarboneto C_7 - C_8 ramificado, componentes da gasolina de aviação de alta qualidade, foi primeiro reportado por Ipatieff e colaboradores em 1932 (DAVIS, 1997; TOPHAM,1987).

De importância primordial para a Alemanha, que não possui recursos naturais de petróleo, foi a descoberta por Fischer e Tropsch da síntese de hidrocarbonetos e compostos oxigenados a partir de CO e H_2 na presença de um catalisador alcalinizado de ferro. As primeiras plantas para a produção de hidrocarbonetos que serviriam de combustível começaram a operar na Alemanha em 1938. Depois da 2^a Guerra Mundial, a síntese de Fischer-Tropsch ressurgiu na África do Sul. Desde 1955 a Sasol Co. opera duas plantas com a capacidade de $3x10^6$ t/a.

Um dos destaques da indústria de catálise alemã antes da 2ª Guerra Mundial foi a síntese de aldeídos alifáticos por Roelen pela adição de CO e H₂ a olefinas na presença de carbonilas de cobalto. Esta reação catalisada homogeneamente foi comercializada em 1942 por Ruhr-Chekie e é conhecida como a síntese de Oxo. Durante e depois da 2ª Guerra Mundial (até 1970) numerosas reações catalíticas foram realizadas em escala industrial alguns processos importantes estão citados na Tabela 2.3. A Tabela 2.4 exemplifica processos catalíticos da indústria química, petroquímica e bioquímica e de proteção ambiental.

| Ano de Comercialização | Processo | Catalisador | Produtos |
|---------------------------|---|---|--|
| 1939-1945 | desidrogenação | Pt-Al ₂ O ₃ | Tolueno a partir de metil ciclohexano |
| | desidrogenação | Cr_2O_3 - Al_2O_3 | Butadieno a partir do n- butano |
| | Isomerização de alcanos | AICI ₃ | i-C ₇ -C ₈ a partir de n- alcanos |
| 1946-1960 | Oxidação de aromáticos | V ₂ O ₅ | Anidrido ftálico a partir de naftaleno e o-xileno |
| | hidrocraqueamento | Ni-aluminosilicato | Combustíveis a partir de frações de petróleo |
| | Polimerização (Ziegler-Natta) | Ti-Cl ₄ -Al(C ₂ H ₅) ₃ | Polietileno a partir do etileno |
| | desidrogenação | Fe ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃ -KOH | Estireno a partir do etil benzeno |
| | Oxidação (Processo Wacker) | PdCl ₂ -CuCl ₂ | Acetaldeído a partir do etileno |
| 1961-1970 | Reforma a vapor | Ni-α-A _{l2} O ₃ | $CO, CO_2 \in H_2$ a partir do metano |
| | amoxidação | Fosfomolibdato de bismuto | Acrilonitrila a partir de propeno |
| | Craqueamento cata- lítico fluido (FCC) | H zeólitas + aluminosilicatos | Combustíveis a partir de frações |
| | Reforma | Catalisadores bimetálicos (Pt, Sn, Re, Ir) | Gasolina |
| | Síntese de metanol a baixa pressão | Cu-ZnO-Al ₂ O ₃ | Metanol a partir de CO, $H_2 e CO_2$ |
| | isomerização | Enzimas imobilizadas em SiO ₂ | Frutose a aprtir de glucose (produção de bebidas não alcoólicas) |
| | Desparafinação destilada | ZSM-5, mordenitas | Remoção de n-alcanos a partir da gasolina |
| | hidrorrefino | Ni-, CO-MoS _x | Hidrodessulfurização/ hidrodenitrificação |

Tabela 2.3: Processos catalíticos importantes comercializados durante e depois da 2ª Guerra Mundial (até) 1970 *(CLARKE;ROONEY,1976;GELLMAN, 2001).*

| Ano de comercialização | Processo | Catalisador | Produto |
|------------------------|---|---|--|
| 1971-1980 | Controle de emissões de automóveis | Pt-Rh_CeO ₂ -Al ₂ O ₃ (catalisador de três vias) | Remoção de NO _x , CO, CH _x |
| | Carbonilação (Processo Monsanto) | Zeólita (ZSM-5) | Gasolina a partir do metanol |
| 1981-1985 | Alquilação (Mobil-Badger) | Zeólita modificada (ZSM-5) | Etilbenzeno a partir do etileno |
| | Redução seletiva catalítica (SCR; fontes estacionárias) | Óxidos de V,Ti, (Mo, W) | Redução de NOx com NH ₃ a N ₂ |
| | Esterificação (síntese de MTBE) | Resina de troca iônica | Eter de metil-terc- butil a partir de isobuteno+metanol |
| | Oxidação (Sumitomo Chem., processo de 2 etapas | 1. óxidos de Mo, Bi 2. Mo, V, PO (heteropoliácidos) | Ácido acrílico a partir de propeno |
| | Oxidação (Monsanto) | vanadilfosfato | Anidrido maleico a partir de n-butano |
| | Polimerização em leito fluidizado (Unipol) | Tipo Ziegler - Natta | Polietileno e polipropileno |
| | Síntese de hidrocarboneto (Shell) | 1.Co-(Zr,Ti)-SiO ₂ 2. Pt- SiO ₂ | Destilado médio a partir de CO+H ₂ |
| | Controle ambiental processo de combustão) | Pt-Al ₂ O ₃ | desodorização |
| 1986-2000 | Oxidação com H ₂ O ₂ (Enichem) | Silicalita de Ti | Hidroquinona e catecol(benzenodiol) a partir de fenol |
| | Hidratação | Enzimas | Acrilamida (propenamida) a partir da acrilonitrila |
| | Amoxidação (Montedipe) | Silicalita de Ti | Oxima de ciclohexanona a partir de cilohexanona, $NH_3 e$ H_2O_2 |
| | Desidrogenação de alca- nos C ₃ , C ₄ (Processos Star e Oleflex) | Pt(Sn)- aluminato de zinco Pt-Al ₂ O ₃ | C_3, C_4 olefinas |
| 2000- | Destruição catalítica de N ₂ O a partir de gases de cauda de ácido nítrico(processo Envi Nox, Uhde) | Fe (zeólita) | Remoção do óxido nitroso |
| | HPPO (BASF-Dow, Degussa-Uhde) | Silicalita de Ti | Propileno a partir de propeno |

Tabela 2.4: Processos catalíticos importantes comercializados depois de 1970

 (ARMOR, 1991;CHAUVEL;DELMON;HOELDERICH, 1994;MISONO;NOJIRI, 1990; GELLMAN, 2000).

Catalisadores são usados em todos os setores da indústria química:

 na química básica para a síntese de ácido nítrico, ácido sulfúrico, amônia, metanol e aromáticos;

- na petroquímica, para a síntese de produtos químicos intermediários e polímeros;

- na refinaria, essencialmente, nas reações de craqueamento catalítico em leito fluidizado e hidrotratamentos;

- em tecnologias para diminuição de poluentes, para remoção de NO, CO e hidrocarbonetos emitidos por fontes móveis e estacionárias;

 - na química fina, para a síntese de intermediários e compostos ativos (CAVANI; TRIFIRO, 1997).

Um catalisador é uma substância ou uma mistura de substâncias que aumenta a velocidade da reação química ao fornecer um caminho reacional alternativo, mais rápido. As propriedades que determinam a escolha de um catalisador são as seguintes:

- Atividade, que pode ser expressa em termos de taxa (mols de produto por volume de catalisador por hora) ou de "número de *turnover*" (mol de produto por mol de catalisador ou de sítio ativo), ou de conversão (mol de reagente transformado por mol de reagente de partida).

 Seletividade, expressa como mols de produto desejado por mol de reagente convertido. Quanto mais alta a seletividade, menores os custos de separação, purificação e tratamentos de resíduos e menor a quantidade de reagentes necessários.

- **Tempo de vida útil (Estabilidade),** expresso em anos de uso antes do descarregamento ou, melhor, em termos de quantidade de químicos produzidos por

quantidade de catalisador. Quanto maior o tempo de vida útil, menos tempo a planta ficará parada para troca de catalisador.

- Facilidade de regeneração, tanto quanto possível opta-se pela regeneração de catalisadores "gastos", objetivando aumentar o tempo de vida e reduzir os problemas relacionados com a disposição final do catalisador.

- **Toxicidade**, está relacionada ao manuseio do catalisador, que deve ser fácil e seguro e sem maiores cuidados para a sua disposição final.

- Preço (CAVANI; TRIFIRO, 1997).

Os dois tipos principais de catálise, homogênea e heterogênea, podem ser classificadas de acordo com as fases envolvidas no processo.

Na catálise homogênea, reagentes, produtos e catalisadores estão na mesma fase, usualmente fase líquida. Os catalisadores são ácidos, bases, sais e compostos organometálicos solúveis. O catalisador é dissolvido em um solvente que também pode ser reagente ou produto. As vantagens da catálise homogênea são: a utilização de quase todas as moléculas de catalisador na ação catalítica; maior seletividade obtida em algumas reações, especialmente na síntese de compostos opticamente ativos; maior controle da temperatura para reações altamente exotérmicas; melhor seletividade obtida porque é possível operar em condições mais brandas (por exemplo, nas reações de oxidação). Como desvantagens podem ser citadas: procedimentos dispendiosos de separação e recuperação do catalisador; problemas de corrosão (quando catalisadores ácidos ou solventes são empregados); possibilidade de contaminação do produto pelo catalisador; limitações na transferência de massa gás-líquido, onde um dos reagentes é um gás (H₂, O₂).

Na catálise heterogênea, o catalisador, os reagentes e produtos estão em fases diferentes. Geralmente, o catalisador é um sólido e os reagentes e produtos
estão na fase líquida ou gasosa. Os catalisadores são sólidos inorgânicos, como óxidos metálicos, sulfetos ou cloretos ou sólidos orgânicos, como polímeros modificados. O catalisador pode ser usado (a) como um pó em *slurry reactors*, onde o sólido fica em suspensão na presença de uma fase líquida; (b) na forma de *pellets*, na presença de uma fase líquida; (c) como *pellets* na presença de reagentes gasosos em reator de leito fixo e (d) em pequenas partículas em fluido ou reatores de leito de transporte. As vantagens da catálise heterogênea são: separação mais fácil do catalisador dos reagentes e produtos; eliminação dos problemas de corrosão e tratamento de resíduo líquido. As desvantagens são: dificuldade no controle da temperatura para reações muito exotérmicas; limitações de transferência de massa de reagentes e produtos, na interface e intraface (dentro dos poros do catalisador); exigência de ter alta resistência mecânica e contra corrosão para os catalisadores (CAVANI; TRIFIRO, 1997).

A catálise heterogênea é a mais amplamente utilizada na indústria e a transformação da catálise homogênea (especialmente a ácida) em catálise heterogênea pelo suporte do catalisador ou pelo desenvolvimento de catalisadores sólidos alternativos é uma constante tendência na indústria química.

Um catalisador usado na catálise heterogênea é um material caracterizado por (a) quantidade relativa de componentes; (b) forma; (c) tamanho; (d) distribuição do tamanho de poro e (d) área superficial. Os componentes de um catalisador usados na catálise heterogênea são:

 - Espécies ativas, constituídas de um ou mais compostos que contribuem cada um com suas propriedades funcionais diferentes ou interagem entre si criando efeitos sinergéticos em suas interfaces. Promotores físicos, elementos ou compostos adicionados em pequenas quantidades que ajudam na estabilização da área superficial do material ou aumentam sua resistência mecânica.

- **Promotores químicos**, elementos ou compostos que modificam a atividade e seletividade das espécies ativas.

- Suportes, compostos presentes em maior quantidade no material, que podem desempenhar múltiplos papéis no catalisador. As principais funções do suporte são: (a) Reduzir a quantidade de espécies ativas caras. As espécies ativas são depositadas na superfície do suporte e constituem a menor fração do catalisador. (b) Fornecer uma área ótima e distribuição de tamanho de poros para as espécies ativas. (c) Aumentar a resistência mecânica do catalisador. (d) Criar um catalisador polifuncional ao introduzir novos sítios ativos (geralmente, sítios ácidos ou básicos). (e) Aumentar a capacidade de troca de calor do catalisador (é o caso do uso de SiC como suporte). (f) Estabilizar os componentes metálicos com tamanho de partícula pequeno. (g) Estabilizar óxidos metálicos em estado de valência ou coordenação diferente daqueles típicos de óxidos não suportados (CAVANI; TRIFIRO, 1997).

Os catalisadores heterogêneos podem ser classificados em **mássicos** e **suportados**. Em um catalisador mássico toda a sua massa é constituída por substâncias ativas. Por exemplo, óxidos de Bi e Mo para a oxidação desidrogenante de olefinas; zeólita Y na forma protônica para o craqueamento de hidrocarbonetos; óxidos de Cr e Zn para síntese de metanol (FIGUEIREDO:RIBEIRO, 1989).

Por outro lado, os catalisadores suportados são aqueles de maior utilização industrial, sendo constituídos por um suporte sobre o qual se dispersa a fase ativa. Os suportes mais utilizados são: sílica, alumina, sílica-aluminas amorfas, zeólitas e carvão ativo.

A forma mais comum da sílica é a sílica amorfa (SiO₂), que apresenta fraca acidez com alguns grupos SiOH.

As aluminas possuem uma estrutura complexa, com várias fases, sendo as formas comercialmente mais utilizadas as seguintes: as aluminas gama e eta com propriedades ácidas fracas (acidez de Lewis), área específica e estabilidade térmica elevada; a alumina alfa sem propriedades ácidas e com área específica baixa. A alumina gama é utilizada, por exemplo, como suporte de catalisadores de reforma (Pt/Al₂O₃), na forma clorada, promovendo reações de isomerização e desidrociclização de parafinas. A alumina eta possui maior acidez que a alumina gama é usada como suporte de catalisadores que promovem reações de caráter ácido, como isomerização de olefinas. A alumina alfa não é geralmente um bom suporte para catálise, entretanto pode ser útil em determinadas reações em que se exige um catalisador suportado com suporte inerte do ponto de vista catalítico. Uma aplicação importante é na oxidação do etileno com catalisadores de prata sobre alumina alfa.

As sílica-aluminas amorfas (α -SiO₂ – β -Al₂O₃) têm uma composição química muito variável, de 20 a 90% em peso de sílica. As mais utilizadas são as que contêm de 70-90% de sílica. Apresentam propriedades ácidas (acidez de Brönsted e de Lewis) e foram durante muitos anos os catalisadores utilizados no craqueamento catalítico, antes do aparecimento das zeólitas.

As zeólitas são sílica-aluminatos cristalinos, cujos elementos de base são os tetraedros $[AIO_4^-]$ e $[SiO_4]$. Estes tetraedros estão ligados entre si, pelos seus vértices, originando uma porosidade formada de cavidades ligadas entre si por janelas poligonais que controlam a entrada das moléculas. As cargas negativas dos tetraedros $[AIO_4^-]$ são compensadas por cátions alcalinos que podem ser

permutados por outros cátions. Seus poros têm dimensões vizinhas às da maioria das moléculas, por isso as zeólitas também são designadas por peneiras moleculares. O aparecimento das zeólitas revolucionou a catálise, pois sua atividade e seletividade podem ser orientadas de maneira a promover reações específicas (FIGUEIREDO;RIBEIRO, 1989).

As principais operações envolvidas na preparação de catalisadores suportados são: preparação do suporte; impregnação (fase ativa no suporte), filtração e secagem; calcinação (decomposição dos compostos de partida) e redução (no caso de espécies metálicas). Na preparação dos catalisadores suportados, a operação mais importante é a impregnação das espécies ativas. Os sais precursores das espécies ativas são geralmente usados em fase aquosa e, na medida do possível, devem ser utilizados ânions que possam ser facilmente eliminados na lavagem (cloretos, sulfatos) ou que se decomponham a temperaturas baixas (nitratos, carbonatos). A deposição do precursor da fase ativa pode se fazer por impregnação sem interação ou com interação com o suporte.

A impregnação da fase sem interação é uma molhagem do suporte sem excesso de solução. Se m a massa do suporte a impregnar e V_p o volume de poros (cm³/g), o volume de solução V a adicionar que contém o precursor da fase ativa será: $V = V_p.m$.

Na **impregnação da fase ativa com interação** com o suporte, várias são as possibilidades de interação: ligações de Van-der Waals, ligações covalentes e ligações iônicas (FIGUEIREDO;RIBEIRO, 1989).

A calcinação se realiza geralmente sob atmosfera de ar ou nitrogênio, a temperaturas elevadas. Durante a calcinação podem ocorrer várias transformações: (a) reações químicas de decomposição dos precursores dos agentes ativos, com

liberação de espécies voláteis, que conferem porosidade ao catalisador; (b) alteração da estrutura cristalina, com mudança de fase, passagem de estrutura cristalina a amorfa ou estabilização da estrutura cristalina; (c) modificação da textura por sinterização (aglomeração de partículas), com alteração da área específica.

2.3. Materiais mesoporosos

A síntese de sílica e alumina baseada em materiais mesoporosos tem adquirido importância desde 1990 após a descoberta da família de materiais chamada M41S pelo grupo da Mobil Oil Corporation (KRESGE et al., 1992; BECK et al.,1992; KRESGE et al.,1992). Estes materiais têm chamado a atenção dos cientistas devido a sua alta área superficial (~1000 m²/g) e estreita distribuição de tamanho de poro com um longo alcance de ordenação. Estas características fizeram destes materiais potenciais candidatos a várias aplicações científicas como também industriais, tais como, catalisadores heterogêneos, processos de separação, suportes químicos. suportes adsorventes (estruturas "quânticas") para nanoestruturas, separação de moléculas biológicas, controle da poluição ambiental etc.(YING; MEHNERT; WONG,1999; ZHAO; LU; MILLAR, 1996; CORMA, 1997; BEHRENS, 1993; BERGGREN; PALMQVIST; HOLMBERG, 2005; VRIELING et al.,2005). Devido à grande demanda de materiais mesoporosos baseados em sílica e alumina em indústrias várias patentes de metodologias de síntese e sua utilidade específicas depositadas para aplicações foram (FUKUDA; FUKUNAGA; YAMASHITA, 2006; CHENG; DAS, 2002; DAVIS; VAUDRY, 1999).

De acordo com a definição da IUPAC, os sólidos podem conter poros de diâmetro maior que 50 nm (macroporosos); diâmetro entre 2 e 50 nm (mesoporosos) e menores que 2 nm (microporosos). Vários pesquisadores relataram metodologias

de síntese para materiais óxidos mesoporosos e propuseram diferentes mecanismos para explicar as estruturas porosas (YING; MEHNERT; WONG,1999; ZHAO; LU; MILLAR, 1996; CORMA, 1997; BEHRENS,1993; BERGGREN; PALMQVIST; HOLMBERG,2005; VRIELING et al.,2005; ZHAO et al. 2000). Vários fatores, como materiais de partida (por exemplo, alcóxidos, sais de metais etc.), surfatantes como agentes direcionadores de estrutura, parâmetros reacionais (como, por exemplo, pH, temperatura, solvente, co-solvente etc.) influenciam a formação das estruturas porosas e determinam o tamanho de poro, sua distribuição e ordenamento (CHOI;YANG,2003; KIM et al., 1995; BAGSHAW; PROUZET; PINNAVAIA,1995; PROUZET; PINNAVAIA, 1997; VOEGTLIN et al.,1997; SCHMIDT-WINKEL et al., 1999; SCHMIDT-WINKEL et a., 1999; LIANG et al.,2008).

Um dos membros mais antigos da família de materiais mesoporosos é a zeólita. Zeólitas são aluminosilicatos hidratados $(M_xD_y[AI_{x+2y}Si_{n-(x+2y)}O_{2n}].mH_2O)$ (onde x e y é o número de cátions monovalentes, cátions bivalentes, respectivamente, m é o número de moléculas de água e n é a valência de cátions) (MRAVEC; HUDEC; JANOTKA, 2005). Zeólita é uma palavra grega que significa "pedra fervente". Isto porque as zeólitas ocorrem naturalmente como minerais que absorvem água e quando aquecidos parecem ferver com abundante liberação de vapor d'água. Grande progresso tem sido alcançado na síntese, elucidação estrutural, modificação, preparação de zeólitas sintéticas, desenvolvimento de "novas zeólitas" (aluminofosfatos) etc. Os aluminofosfatos foram descobertos em 1982 (WILSON et al., 1982). Desde então, os aluminofosfatos têm chamado a atenção devido às suas características estruturais e aplicações na área de catálise e peneiramento molecular (DAVIS et al., 1988; COLUCCIA; GIANOTTI; MARCHESE,2001). Os elementos estruturais de base são os tetraedros AIO₄ e SiO₄

43

ligados entre si pelos quatro vértices de oxigênio (MRAVEC; HUDEC; JANOTKA, 2005). As zeólitas são sintetizadas usando-se pequenas moléculas catiônicas como direcionadores de estrutura (COLUCCIA; GIANOTTI; MARCHESE, 2001; DAVIS; LOBO, 1992; CUNDY; COX, 2003). A estrutura porosa da zeólita localiza-se na região de microporosidade. A descoberta da família M41S de sílicas mesoporosas auxiliou na síntese de zeólitas por fornecer metodologias possíveis para expandir o tamanho do poro na faixa de mesoporoso (DAVIS, 2002; SOLER-ILLIA, 2002; POLARZ; ANTONIETTI, 2002; SCHÜTH, 2003; STEIN, 2003).

A síntese da sílica mesoporosa foi primeiramente relatada no ano de 1990 de forma independente pelos pesquisadores da Mobil Oil Corporation (KRESGE et al.,1992; BECK et al., 1992; KRESGE et al.,1992) e pelo grupo Kuroda (YANAGISAWA et al., 1990; INAGAKI; FUKUSHIMA; KURODA,1993). Moléculas de surfatante auto-organizadas foram utilizadas como agentes direcionadores de estrutura (BECK et al., 1994; KIM; RYOO, 1998). STUCKY et al. em Santa Barbara sintetizaram materiais SBA-n, que eram análogos a M41S, porém com tamanho de poros maiores e maior espessura de paredes de poros (HUO et al., 1994). Alguns dos mais importantes materiais de sílica mesoporosa são membros da família M41S (MCM41, MCM48, MCM50) e materiais tipo SBA-n (SBA-1, SBA-3 e SBA-15) (KRESGE et al.,1992; BECK, VARTULI, ROTH, 1992; KRESGE et al.,1992; YING; MEHNERT; WONG,1999; HUO, 1994; ZHAO et al., 1998; JANICKE et al., 1999; BRINKER,1996; VARTULI et al., 1996).

As peneiras moleculares do tipo M41S foram sintetizadas usando-se quantidades estequiométricas de fonte de sílica (TEOS, Ludox, sílica coloidal, silicato de sódio), surfatante de haleto de alquiltrimetilamônio [brometo de metiltrimetilamônio (CTAB)], hidróxido de sódio ou hidróxido de tetrametilamônio

(TMAOH) e água. CTAB desempenhou o papel de direcionador de estrutura. O precipitado branco obtido após a mistura dos reagentes permaneceu a altas temperaturas por um período de 24 a 144 horas. O *template* (molde) foi removido por calcinação do precipitado (KRESGE et al., 1992; BECK et al., 1992).

STUCKY et al. sintentizaram SBA-15 usando como molde o copolímero tribloco Pluronic P123 [(EO)₂₀(PO)₇₀(EO)₂₀], onde o EO (óxido de etileno) é hidrofílico e o PO (óxido de propileno) é hidrofóbico; TEOS (tetraetilortossilicato) como fonte de sílica e ácido clorídrico. Após a mistura, a solução resultante foi aquecida a 308 K sob agitação e envelhecida para obter um precipitado branco. A calcinação desse sólido resultou na formação do SBA-15 (ZHAO et al., 1998; HOLMBERG et al., 2003).

MATOS et al propuseram uma nova abordagem para a síntese sílicas análogas a MCM-41 de diâmetro de poros extra-grande (> 7 nm), potencialmente úteis como hospedeiros para a síntese de nanofios e como modelo de sólido poroso para a pesquisa básica. A abordagem baseou-se na possibilidade de eliminação da interconexão de poros nas paredes da sílica SBA-15 durante a calcinação em temperaturas entre 813 e 1273 K, o material obtido a 1243 K apresentou tamanho de poros limitado (<7 nm) e volume de poros pequenos (MATOS; MERCURI; KRUK; JARONIEC, 2001).

CHAO (2003) et al. prepararam cristais de SBA-1 usando C₁₈TMACI (cloreto de octadeciltrimetilamônio), silicato de sódio e água. O pH foi mantido entre 1 e 2, que era em torno do ponto isoelétrico da sílica. FENG, BU e PINE (2000) demonstraram o controle do tamanho de poro na sílica mesoporosa. Sintetizaram sílica mesoporosa utilizando sílica coloidal, Pluronic F127 ou P123 e água como solvente, com butanol, pentanol ou hexanol como co-solvente.

KIM (2000) et al. sintetizaram mesoestruturas de sílica ordenadas usando Pluronic P123 e TMOS (tetrametilortosilicato). A hidrólise do TMOS foi controlada pela presença do fluoreto (NH₄F – fluoreto de amônio) e surfatantes amfifílicos em uma escala de pH de 0 a 9. O fluoreto foi usado como catalisador da hidrólise e polimerização das espécies de sílica (BRINKER; SCHERER, 1990) e ajudou a melhorar a ordenação estrutural (HENRIQUE; SILVA; PASTORE 1996).

SETOGUCHI (1997) et al. sintetizaram sílica mesoporosa empregando em uma das etapas da síntese diferentes tipos de fontes de sílica (tais como silicato de sódio, silicato coloidal, silicato solúvel de sódio e potássio ou TEOS) com molde (*template*) de C₁₆PyCI (cloreto de cetilpiridínio) em meio fortemente ácido (pH < 1).

SUN e COPPENS (2002) reportaram a síntese de MCM-48 de alta qualidade por meio de uma rota hidrotérmica pós-síntese. A mistura de TEOS, CTAB, água, etanol e hidróxido de amônio foi colocada em autoclave e o gel resultante foi calcinado para se obter a sílica mesoporosa MCM-48.

HUO, MARGOLESE e STUCKY (1996) estudaram o efeito de diferentes surfatantes na síntese da sílica mesoporosa. Reportaram a síntese de MCM-41, MCM-48, MCM-50, SBA-1, SBA-2 e SBA-3 usando diferentes surfatantes quaternários de amônio, com várias fontes de sílica como TEOS, TMOS, sílica coloidal, silicato de sódio em diferentes condições de pH.

CHOI e YANG (2003) investigaram o efeito da mudança de pH nas estruturas mesoporosas da sílica tais como SBA-15 e formas de sílica mesocelular (MCF). Sintetizaram SBA-15 usando Pluronic P123, TMOS e HCI. Hidróxido de amônio era adicionado à medida que havia necessidade de se controlar o pH do meio reacional. De forma similar, as formas mesocelulares de sílica foram sintetizadas pela adição de xileno como agente de crescimento hidrofóbico.

CLAVIER (2005) et al. desenvolveram um método para a síntese de monólitos de sílica mesoporosa transparente contendo grupos funcionais orgânicos enxertados. Diamina enxertada em monólitos foi sintetizada pela hidrólise de Si(OMe)₄ em metanol na presença de etileno glicol e reagindo o produto, formado devido à hidrólise, com diaminas quelantes.

WU (2002) et al. relataram a síntese de Ti-SBA-15 mesoporosa. Também sintetizaram Ti-MCM-41 pelo método hidrotérmico com razão Si/Ti variando de 37 a 320.

Materiais porosos com alta área superficial e com estreita distribuição de tamanho de poros são indicados para o carregamento de espécies cataliticamente ativas, como metais. Isto leva ao desenvolvimento de uma variedade de catalisadores. A quantidade das espécies metálicas que podem ser incorporadas na sílica mesoporosa depende da estabilidade da estrutura mesoporosa resultante, bem como do método de síntese. A Tabela 2.5 lista alguns exemplos de metais incorporados em materiais porosos (NAIK; GHOSH, 2009).

| Tipo de Material Poroso | Tipo de Metal Incorporado | Referência |
|-------------------------|------------------------------|-------------------------|
| MCM-41 | Fe | HE (1997) et al. |
| MCM-41 | Zr | JONES (1997) et al. |
| MCM-41 | Nb | ZHANG YING (1997) |
| MCM-41 | Ti | WU (2002) et al. |
| MCM-48 | Cr | ZHANG, PINNAVAIA (1996) |
| MCM-48 | V | ZHANG, PINNAVAIA (1996) |
| MCM-48 | Fe | ECHCHAHED (1997) et al. |
| MCM-48 | Mn | GO´MEZ (2004) et al. |
| SBA-15 | Zn | JIANG (2006) et al. |
| SBA-15 | Eu | GU (2004) et al. |
| SBA-15 | Ti | WU (2002) et al. |
| SBA-15 | Sn | SHAH (2007) et al. |

| Tabela 2.3. Metals incorporados em matemais porosos | Tabela 2 | .5: Metais | incorporados em | materiais | porosos. |
|--|----------|------------|-----------------|-----------|----------|
|--|----------|------------|-----------------|-----------|----------|

Fonte: Adaptado de NAIK ; GHOSH, 2009.

lons metálicos carregados em materiais à base de M41S e SBA-15 têm apresentado várias aplicações tais como: reações catalisadas heterogeneamente (oxidação, hidroxilação, polimerização etc.), adsorventes, processos de separação, hospedeiros de encapsulação, hospedeiros de nanopartículas etc. Algumas aplicações de vários íons incorporados nas sílicas mesoporosas são mencionadas na Tabela 2.6. Altas áreas superficiais e estrutura porosa fazem desses materiais potenciais candidatos às aplicações científicas e tecnológicas.

O uso de materiais mesoporosos como catalisadores foi demonstrado em várias aplicações. Muito trabalho foi realizado, mas como o campo é vastíssimo, muitos outros estudos podem ser desenvolvidos.

| Materiais | Aplicações | Observações | Referências |
|---|--|---|--|
| NiMo-MCM-41 | Catalisadores para hidrocraqueamento de gasóleo | NiMo-MCM-41 mostrou atividade para hidrodessulfurização e hidrodenitroge- nação mais alta do que NiMo suporta- dos em USY ou aluminosilicato amorfo. | CORMA et al. (1995) |
| Cr-MCM-41 e Cr-MCM-48 | Oxidação do etil benzeno | Estes catalisadores mostraram resultados bastante promissores para a oxidação do etil bezeno na fase líquida. | SAKTHIVEL; DAPURKAR; SELVAM (2001) |
| AI-MCM-41 | Reação de Diels- Alder de ciclopenta- dieno com vários aldeídos insaturados | Al-MCM-41 mostrou atividade mais elevada em comparação com HZSM-5 em todas as reações testadas. | KUGITA et al. (2003) |
| Co em SBA-15 | Reação de Fischer- Tropsch | Co altamente disperso em SBA-15 apresentou alta atividade catalítica que foi atribuíba à estrutura porosa ordenada do SBA-15. | KHODAKOV; BECHARA; GRIBOVAL- CONSTANT (2003) |
| Ni-SBA-15 e Ni-SBA-16 | Catalisador para hidrodescloração seletiva de 1,1,2- tricloroetano | Ni-SBA-16 apresentou maior atividade. Isto devido à estrutura porosa tridimen- sional que permitiu rápida difusão das moléculas através do sistema de poros. | PARK et al. (2004) |
| Fe e Pt em MCM-41 | Reação De-NOx | Resultados promissores para a reação De-NOx foram observados. | YANG et al.(1997); LONG e YANG (1998) |
| Na-MCM-41 e Cs-MCM-41 | Catálise Básica | Na condensação de Knoevenagel do benzaldeído com etilcianoacetato, excelente conversão do benzaldeído e selectividade foram observadas. | KLOETSTRA; VAN BEKKUM (1995) |
| Ti-MCM-41 | Catalisadores para hidroxilação do benzeno | Excelente desempenho na oxidação catalítica na presença de peróxido de hidrogênio. | TANEV; CHIBWE; PINNAVAIA (1994) |
| Pt-MCM-48 | Hidrogenação do benzeno e tolueno | Este catalisador mostrou alta atividade na hidrogenação do bezeno a tolueno | CHATTERJEE et al. (1999) |
| Nano fios de Pt e Rh e/ou partículas preparadas em mesoporos de FSM-16 | Hidrogenação e isomerização | O nanofio de Pt mostrou alta atividade para a hidrogenação do butano enquanto que o nanofio de Pt-Rh mostrou alta atividade para a isomerização do butano a isobuteno | FUKUOKA et al. (2001) |
| Nanopartículas bimetálicas de Ru ₆ Pd ₆ e Ru ₆ CSn e ancorados no in- terior das paredes da sílica MCM-41 | Hidrogenação | Sob a condição de baixa temperatura e sem solvente mostrou seletiva hidroge- nação. Desempenho superior do catali- sador quiral confinado dentro da sílica mesoporosa. | JOHNSON et al. (2002) |
| Nanopartículas de Au em SBA-15 | Catalisadores para oxidação de CO | SBA-15 foi funcionalizado com grupos carregados positivamente, e as espécies [AuCl ₄] ⁻ foram posteriormente incorpora-das no sistema de canais por meio de troca iônica. Após a redução com NaBH ₄ , nanopartículas de ouro altamente dispersas foram formadas nos canais dohospedeiro mesoporoso | YANG et al. (2003) |

Tabela 2.6: Íons metálicos incorporados em sílica mesoporosa.

Fonte: Adaptado de NAIK ; GHOSH, 2009.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

Os principais materiais utilizados neste trabalho foram:

Nitrato de Níquel II Hexahidratado - Ni(NO₃)₂.6H₂O – cristais verdes. d=2,05 g/cm³.
 Solúvel em 0,4 partes de água e álcool. Marca: MERCK.

Nitrato de Cobalto II Hexahidratado - Co(NO₃)₂.6H₂O – cristais avermelhados.
 d=2,49 g/cm³. Solúvel em água e álcool e alguns solventes orgânicos. Marca:
 ECIBRA.

- Molibdato de Amônio (VI) Tetrahidratado – $(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$ – cristais brancos. Solúvel em 2,3 partes de água e praticamente insolúvel em álcool. Marca: MERCK.

- Ácido Ortofosfórico. Marca: MERCK.

- SBA-15: sílica mesoporosa ordenada com distribuição de tamanho de poros na faixa de 10 nm, obtida a partir do TEOS (tetraetilortossilicato), como fonte de sílica e copolímero tribloco (EO-PO-EO) P123 (Pluronic 123 – BASF), como direcionador de estrutura em meio fortemente ácido (HCl 2 mol/L).

- FDU-1: sílica mesoporosa cúbica em forma de gaiola altamente ordenada, estável térmica e hidrotermicamente, com tamanhos de poros da ordem de 12 nm, obtida a partir de TEOS, como fonte de sílica e como molde o surfatante "Vorasurf 504" (Dow Brasil S. A.).

- ULTRACAT HD 211 (Co-Mo): catalisador comercial produzido pela Oxiteno Indústria e Comércio S.A. . Especificação: óxido de molibdênio, % p: 13,0 – 14,0;
 óxido de cobalto (II) % p: 2,8 – 3,2.

- ULTRACAT HD 100 (Ni-Mo): catalisador comercial produzido pela Oxiteno Indústria e Comércio S.A. Especificação: molibdênio, % p:12,6 – 14,0; níquel, % p:
 2,9-3,2; fósforo, % p: 0,56 – 0,63.

3.2. Etapas da preparação dos catalisadores

Para a preparação destes catalisadores podem ser consideradas as seguintes etapas: síntese e impregnação dos suportes e calcinação.

3.2.1. Síntese dos suportes SBA-15 e FDU-1 e impregnação

Os suportes SBA-15 e FDU-1 foram sintetizados conforme o fluxograma da Figura 3.1.



Figura 3.1: Síntese dos suportes SBA-15 e FDU-1.

Os suportes de SBA-15 foram sintetizados usando o copolímero tribloco poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno) como agente direcionador de estrutura em meio ácido. Após completa dissolução do copolímero, em meio HCl 2 mols/L, foi adicionado, sob agitação, o TEOS (tetraetilortosilicato) como fonte de sílica. A mistura foi mantida sob agitação e em seguida transferida para um frasco de Teflon e submetida ao tratamento hidrotérmico por 48 h a 100°C. O produto sólido obtido foi isolado por filtração, lavado várias vezes com água destilada, seco à temperatura ambiente e identificado como SBA-15 conforme sintetizado.

Os suportes de FDU-1 foram sintetizados usando o triblocopoli(óxido de etileno)-poli(óxido de butileno)-poli(óxido de etileno) (EO₃₉BO₄₇EO₃₉) como agente direcionador de estrutura em meio ácido Após completa dissolução do copolímero, em meio HCl 2 mols/L, foi adicionado, sob agitação, o TEOS (tetraetilortosilicato) como fonte de sílica. A mistura foi mantida sob agitação e em seguida transferida para um frasco de Teflon e submetida ao tratamento hidrotérmico por 48 h a 100°C. O produto sólido obtido foi isolado por filtração, lavado várias vezes com água destilada, seco à temperatura ambiente e identificado como FDU-1 conforme sintetizado.

Antes da calcinação, as sílicas, conforme sintetizadas, foram misturadas com as soluções dos sais dos metais e submetidas à evaporação em chapa elétrica, obtendo-se dessa forma o precursor do catalisador sem calcinar (SC). As quantidades de sais utilizadas nas soluções aquosas foram calculadas a partir das curvas TG/DTG, visto que o produto final da decomposição térmica corresponde ao respectivo óxido.

A Figura 3.2 ilustra as etapas seguidas para a obtenção dos catalisadores.



Figura 3.2: Síntese dos Catalisadores.

Com o objetivo de se obter material em quantidade suficiente para a caracterização e futuro teste catalítico, foram sintetizadas quatro bateladas de SBA-15 (S1, S2, S3 e S4) e FDU-1 (F1, F2, F3 e F4) posteriormente misturadas (S = S1+S2+S3+S4 e F = F1+F2+F3+F4), para obtenção de um único lote de cada uma das sílicas, conforme ilustrado na Figura 3.3.



Figura 3.3: Fluxograma das Sínteses SBA-15 ou FDU-1 CoMo / NiMo.

Segundo STILES (1983), uma possibilidade de síntese de catalisadores NiMo // CoMo poderia ser constituída das seguintes etapas, conforme Figura 3.4.



Figura 3.4: Possíveis etapas de síntese de catalisadores CoMo /NiMo segundo STILES.

Umas das propostas deste trabalho foi eliminar uma das etapas de calcinação, de acordo com a Figura 3.5.



Figura 3.5: Proposta deste trabalho de síntese para os catalisadores CoMo /NiMo.

3.2.2. Calcinação

Previamente foi executada a calcinação dos sais de Co, Ni e Mo nas mesmas condições em que as sílicas foram calcinadas. Dessa forma pôde-se confirmar a identidade dos óxidos no catalisador final.

As calcinações foram executadas nas seguintes condições: Forno com controlador de Temperatura e Processo EDG10PS. Aquecimento a 2°C /min até 540°C, sob atmosfera dinâmica de N_2 (100 mL/min) e mantida uma isoterma 2 h.

Após esse tempo de isoterma a atmosfera foi trocada para ar (100 mL/min) e a isoterma foi mantida por mais 8 h.

3.3. Métodos de Caracterização

O Fluxograma da Figura 3.6 apresenta as técnicas empregadas na caracterização dos catalisadores sintetizados.



Figura 3.6: Fluxograma das técnicas utilizadas na caracterização dos catalisadores sintetizados.

3.3.1. Termogravimetria (TG) / Termogravimetria Derivada (DTG)

As curvas TG/DTG foram obtidas em uma termobalança da marca Shimadzu modelo TGA-51 sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL/min), razão de aquecimento de 10°C/min, cadinho de Pt e massa de amostra de 30-32 mg, tanto para os sais, como para os catalisadores provenientes da indústria e catalisadores sintetizados.

Para as sílicas SBA-15 e FDU-1 sintetizadas foi feita uma simulação de sua calcinação para cada uma das bateladas e mistura final sob as seguintes condições: Termobalança – modelo: TGA51H da marca Shimadzu. Aquecimento a 10°C/min até 540°C com isoterma de 30 min e sob atmosfera dinâmica de N₂ (50 mL/min). Após esse tempo de isoterma a atmosfera foi trocada para ar (50mL/min) e a isoterma foi mantida por mais 60 min. Para os ensaios foi utilizado cadinho de Pt contendo cerca de 17 mg de amostra.

3.3.2. Difratometria de Raios X (DRX)

A difratometria de raios X foi realizada em dois momentos e em dois locais diferentes. Em um primeiro momento, amostras calcinadas dos sais de Ni, Co e Mo foram submetidas a difratometria de raios X pelo Método do Pó no Instituto de Geociências-USP empregando o Difratômetro marca Siemens, D5000 com Banco de dados "Data Sets 1-51 plus 70-89 Powder Diffraction File – International Centre for Diffraction, Pensylvania – USA". Foram empregadas as seguintes condições: a 40 KV e 40 mA, radiação CuK α , $\lambda = 1,542$ Å e exposição 3° a 65° (2 θ), passo 0,05° (2 θ) e 1seg/passo, com amostras suportadas em lamínulas de vidro fosco.

Em um segundo momento, amostras dos catalisadores SCoMoCom, SCoMoMod, SNiMoCom e SNiMoMod calcinadas foram submetidas a difratometria de raios X pelo Método do Pó no Instituto de Física – USP empregando o Difratômetro Theta-Theta da marca Rigaku com banco de dados sistema ICDD (JCPDS). Foram empregadas as seguintes condições: a 40 KV e 30 mA, radiação Cuka = 1,542 A^o e exposição 10^o a 90^o com passo 0,05^o, durante 10 seg para cada ângulo, com as amostras suportadas em porta amostra de inox, Realizada.

3.3.3. Espalhamento de raios x a baixo ângulo

Os experimentos de espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS) foram realizados em um Nanostar da Bruker Instruments e um detector de filamento bidimensional, com as amostras dentro de uma câmara de vácuo. Os parâmetros utilizados para estas medidas foram: comprimento de onda do raios X, $\lambda = 1,542$ A°, 1,5 KW, colimado por um sistema de espelhos da Gobel e um sistema de 3 fendas.

3.3.4. Isotermas de adsorção de N₂ e área superficial BET

As medidas de adsorção de nitrogênio e determinação da área BET dos catalisadores calcinados foram realizadas, utilizando um analisador de adsorção, marca Micromeritics, modelo TriStar 3000 v.4.00, nos Laboratórios da Oxiteno S/A Indústria e Comércio. Antes da realização das medidas as amostras são submetidas à degaseificação sob pressão reduzida à temperatura de 473 K por 2 h. As isotermas de adsorção são medidas a 77 K, sobre um intervalo de pressão relativa de 10^{-6} a 0,995, usando nitrogênio com 99,998% de pureza. As áreas superficiais específicas foram avaliadas usando o método BET variando a pressão relativa (P/P⁰) de 0,02 a 0,15 (SING *et al.*, 1985).

3.3.5. Espectroscopia de Emissão Atômica

A análise quantitativa para obtenção dos teores de Co, Mo, Ni e P em cada um dos catalisadores sintetizados, foi efetuada utilizando-se a técnica de espectroscopia de emissão atômica, na Central Analítica do IQUSP. As leituras foram realizadas em um espectrômetro ótico de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES Radial), marca Spectro, modelo Arcos SOP. Linhas de emissão monitoradas: Co: 228,616; Mo: 202,095; Ni: 235,604 e P: 177,495nm.

A abertura das amostras seguiu a seguinte metodologia:

1) Em tubos de digestão de 50 mL foram pesados 15 mg de amostra, em triplicata;

2) Foram adicionados 1,0 mL de HNO₃ 65 %, 1,0 mL de HCl 37 % e 1,0 mL de HF 48 %;

 Os tubos foram tampados e as amostras foram aquecidas a 60°C por 30 min em bloco digestor da marca SCP Science modelo *Digi*PREP MS; 4) As amostras foram retiradas do bloco e após resfriamento foram diluídas para 50
 mL com água deionizada.

3.3.6. MEV – EDS – Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise por Energia Dispersiva

3.3.6.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As amostras de sílica e catalisadores foram observadas no microscópio eletrônico JEOL Field Emission Electron modelo JSM 7401F0, na Central Analítica do IQUSP. As amostras foram suportadas em fita de carbono. As condições empregadas foram: tensão de aceleração de 1 kV, detector LEI (imagem composta por elétrons secundários e retro espalhados) e distância do detector à amostra (WD) de aproximadamente 8 mm.

3.3.6.2. Microanálise por energia dispersiva (EDS)

As amostras de sílica e catalisadores, suportadas em fita de carbono, foram analisadas utilizando o detector EDX marca Thermo Fisher Scientific acoplado ao microscópio eletrônico JEOL Field Emission Electron modelo JSM 7401F, com tensão de aceleração de 20 kV, na Central Analítica do IQUSP.

4. RESULTADOS e DISCUSSÃO

4.1. Considerações gerais acerca das amostras de catalisadores

Conforme descrito na parte experimental, inicialmente foram produzidas sílicas puras SBA-15 e FDU-1, sem a remoção do surfatante, identificadas como SBA-15 conforme sintetizado (sem calcinar) e FDU-1 conforme sintetizado (sem calcinar). Esses materiais foram colocados em suspensão aquosa e então foram adicionadas as soluções contendo os sais dos metais de Mo, Co ou Ni. A Figura 4.1 ilustra a imagem dos cristais de cada sal empregado na síntese dos catalisadores. Em seguida, fez-se a evaporação da água das suspensões para obtenção das amostras, as quais foram codificadas conforme listado na Tabela 4.1.



Figura 4.1: Imagem dos cristais dos sais empregados para obtenção dos catalisadores.

| Suporte | Composição similar ao comercial | Composição modificada | |
|---------|------------------------------------|--------------------------|--|
| SBA-15 | SCoMoCom | SCoMoMod | |
| | SNiMoCom | SNiMoMod | |
| FDU-1 | FCoMoCom | FCoMoMod | |
| - | FNiMoCom | FNiMoMod | |

Tabela 4.1: Codificação das amostras dos catalisadores sintetizados

Cada uma dessas amostras foi submetida à calcinação para eliminação do surfatante. As Figuras 4.2 e 4.3 ilustram as imagens dos pós dessas amostras contendo os suportes SBA-15 e FDU-1 após calcinação. A Figura 4.4 ilustra a imagem das amostras dos catalisadores industriais cedidos pela Oxiteno S/A Indústria e Comércio.



Figura 4.2: Imagem das amostras dos catalisadores sintetizados após calcinação contendo como suporte SBA-15.



Figura 4.3: Imagem das amostras dos catalisadores sintetizados após calcinação contendo como suporte FDU-1.



Figura 4.4: Imagem dos catalisadores industriais de CoMo e NiMo

As Tabelas 4.2 e 4.3 listam parte das especificações dos catalisadores industriais.

| Poquicito | Especificação Comercial | | |
|-------------------------------------|-------------------------|------|--|
| Requisito | Min | Max | |
| Óxido de molibdênio, %p | 13,0 | 14,0 | |
| Oxido de cobalto, %p | 2,8 | 3,2 | |
| Volume de poros, cm ³ /g | 0,40 | - | |
| Área específica, m²/g | 150 | 250 | |

Tabela 4.2: Especificação do catalisador industrial CoMo.

Tabela 4.3: Especificação do catalisador industrial NiMo

| Requisito | Especificação Comercial | | |
|-----------------------|-------------------------|------|--|
| | Min | Мах | |
| Mo, %p | 12,6 | 14,0 | |
| Ni, %p | 2,9 | 3,2 | |
| P, %p | 0,56 | 0,63 | |
| Volume de poros, mL/g | 0,35 | - | |
| Área específica, m²/g | 130 | - | |

Neste trabalho foram obtidos dois tipos de catalisadores CoMo e NiMo para cada suporte. O código CoMoCom corresponde ao nosso catalisador preparado para ter a mesma composição e especificação do catalisador comercial. O CoMoMod é o mesmo catalisador, porém, com uma pequena modificação nos teores metálicos. Similarmente, para o NiMo tem-se o NiMoCom e o NiMoMod. As Tabelas 4.4 e 4.5 indicam os teores de metais utilizados na síntese dos catalisadores.

| Componente | Conforme o catalisador comercial (CoMoCom) | Catalisador modificado (CoMoMod) |
|-------------------------|---|-------------------------------------|
| Óxido de molibdênio, %p | 13,5 | 12 |
| Óxido de cobalto, % p | 3,0 | 2,3 |

Tabela 4.4: Teores de Co e Mo utilizados nos catalisadores CoMo sintetizados.

| Componente | Conforme o catalisador comercial (NiMoCom) | Catalisador modificado (NiMoMod) |
|-------------------------|---|-------------------------------------|
| Óxido de molibdênio, %p | 13,3 | 12 |
| Óxido de níquel, % p | 3,05 | 2,3 |
| Р | 0,60 | 0,15 |

Tabela 4.5: Teores de Co e Mo utilizados nos catalisadores CoMo sintetizados.

4.2. Análise Térmica, Termogravimetria e Termogravimetria Derivada

4.2.1. Introdução

A Análise Térmica abrange um grupo de técnicas, através das quais uma propriedade física de uma substância e/ou seus produtos de reação é medida em função do tempo ou da temperatura enquanto essa substância é submetida a uma programação controlada de temperatura [IONASHIRO e GIOLITO (1980), WENDLANDT (1986), HAINES (1995) e MATOS e MACHADO (2004)]. As técnicas mais largamente empregadas são a termogravimetria (TG), análise térmica diferencial (DTA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC).

A termogravimetria (TG) é uma técnica da análise térmica na qual a variação da massa da amostra (perda ou ganho) é determinada em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura. Esta técnica possibilita conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias, permitindo estabelecer a faixa de temperatura em que elas adquirem composição química definida e constante, determinar a temperatura em que começam a se decompor, acompanhar o andamento de reações de desidratação, oxidação, combustão, decomposição, entre outras aplicações.

Os experimentos de avaliação das variações de massa de um dado material em função da temperatura são executados mediante uma termobalança (associação forno-balança), que deve permitir o trabalho sob as mais variadas condições experimentais, tais como: diferentes atmosferas gasosas e massas de amostras, variáveis razões de aquecimento e/ou condições isotérmicas, etc. As curvas geradas fornecem informações sobre a estabilidade térmica da amostra, sua composição e a estabilidade dos compostos intermediários e do produto final. Obviamente que, durante os processos térmicos, a amostra deve liberar um produto volátil devido a processos físicos ou químicos, tais como: desidratação, vaporização, dessorção, oxidação, redução, etc.; ou deve interagir com o gás da atmosfera atuante no interior do forno resultando em processos que envolvem ganho de massa, tais como: adssorção, oxidação de ligas ou metais, óxidos e óleos, etc. As variações de massa podem ser determinadas quantitativamente, enquanto outras informações obtidas a partir de uma curva TG são de natureza empírica, visto que as temperaturas dos eventos térmicos são dependentes de parâmetros relacionados a características da amostra e/ou fatores instrumentais.

No método termogravimétrico convencional ou dinâmico, são registradas curvas de massa da amostra (**m**), em função da temperatura (**T**), ou do tempo (**t**), conforme a equação 1:

$$\mathbf{m} = \mathbf{f}(\mathbf{T}\mathbf{out}) \tag{1}$$

Essas curvas são denominadas por curvas termogravimétricas ou, simplesmente, curvas TG.

Na termogravimetria derivada (DTG), as curvas são registradas a partir das curvas TG e correspondem à derivada 1^ª da variação de massa em relação ao

tempo (*dm/dt*) que é registrada em função da temperatura ou do tempo, isto é, conforme a equação 2:

$$dm/dt = f(T \text{ ou } t) \tag{2}$$

ou ainda, à derivada primeira da variação de massa em relação à temperatura (*dm/dT*) que é registrada em função da temperatura ou do tempo, isto é, conforme a equação 3:

$$dm/dT = f(T \text{ ou } t) \tag{3}$$

Deve ser compreendido que uma curva DTG não contém mais informações do que uma curva TG integral, obtida sob as mesmas condições experimentais. Ela, simplesmente, apresenta os dados de forma diferente. As informações obtidas a partir da curva DTG podem assim ser resumidas:

 a) A curva DTG apresenta as informações de uma forma mais facilmente visualizáveis.

b) A curva DTG permite à pronta determinação da temperatura em que a taxa de variação de massa é máxima, T_{pico} , que fornece informações adicionais sobre T_{onset} (temperatura inicial extrapolado do evento térmico) e T_{endset} (temperatura final extrapolada do evento térmico). No entanto, todas as três temperaturas respondem a variações nas condições experimentais, e os valores de T_{pico} (temperatura de pico) não são mais característicos de um material do que aqueles de T_i (temperatura final).

c) A área do pico sob a curva DTG é diretamente proporcional à variação de massa.
d) A altura do pico da curva DTG a qualquer temperatura fornece a razão de variação de massa naquela temperatura [WENDLANDT (1986),].

4.2.2. Curvas TG/DTG dos sais precursores

Para avaliar a qualidade dos sais empregados na síntese dos catalisadores foram obtidas as curvas TG/DTG. A partir das etapas de decomposição térmica e produtos finais, pode-se encontrar qual a precisa estequiometria de cada sal, assim como se certificar do tipo de óxido gerado e do comportamento térmico do mesmo. Essas informações auxiliaram nos cálculos estequiométricos para iniciar a etapa de síntese dos catalisadores e também para escolher as temperaturas mais adequadas no momento da calcinação da matriz precursora.

A Figura 4.5 ilustra as curvas TG/DTG do Ni(NO₃)₂.6H₂O. O processo de perda de massa envolve várias etapas de desidratação e de decomposição até obtenção do respectivo óxido. Conforme sugerido por (ELMASRY; GABER; KHATER, 1998) as seguintes transformações ocorrem:

$$\begin{split} \text{Ni}(\text{NO}_3)_2.6\text{H}_2\text{O} &\rightarrow \text{Ni}(\text{NO}_3)_2.4\text{H}_2\text{O} + 2\text{ H}_2\text{O} \\\\ \text{Ni}(\text{NO}_3)_2.4\text{H}_2\text{O} &\rightarrow \text{Ni}(\text{NO}_3)_2.3\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \\\\ \text{Ni}(\text{NO}_3)_2.3\text{H}_2\text{O} &\rightarrow \text{XNi}(\text{NO}_3)_2.\text{yNi}(\text{OH})_2.\text{zH}_2\text{O} + \text{xNO}_2 + \text{w} \text{H}_2\text{O} \\\\ \text{xNi}(\text{NO}_3)_2.\text{yNi}(\text{OH})_2.\text{zH}_2\text{O} &\rightarrow \text{NiO} + \text{xNO}_2 + \text{t} \text{H}_2\text{O} \end{split}$$

A partir do produto final da decomposição térmica (NiO, 25,59%), calculado em 600° C, pôde-se estequiometricamente confirmar que se tratava do Ni(NO₃)₂.6H₂O (ELMASRY; GABER; KHATER, 1998), como ilustra o cálculo ao lado.

Ni(NO₃)₂.6H₂O → NiO 290,81 g/mol ----→ 74,69 g/mol 100% ----→ x x= 25,68% (calculado) x= 25,59% (experimental)

Essa informação foi importante no momento da impregnação, visto que nessas condições é isolado o NiO. Então a partir de certa massa de nitrato de níquel

empregada na impregnação sabe-se exatamente qual a quantidade de NiO formada na matriz de sílica após a calcinação. Os resultados de difratometria de raios X apresentados no item 4.3 confirmam a formação da fase NiO para o produto isolado a 600°C.



Figura 4.5: Curvas TG/DTG obtidas a 10° C/min, sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL/min) e massa de amostra de 32,62 mg do Ni(NO₃)₂.6H₂O

Similarmente, o Co(NO₃)₂.6H₂O se decompõe termicamente em várias etapas, como ilustrado nas curvas TG/DTG da Figura 4.6. Nesse caso o produto gerado também corresponde ao óxido. Porém, dependendo da temperatura final de calcinação é possível isolar Co₂O₃, Co₃O₄, CoO ou uma mistura não estequiométrica dos óxidos. Os cálculos de perda de massa a partir das curvas TG/DTG indicaram a formação de Co₃O₄ na temperatura de 600°C. Por outro lado, na temperatura de 900°C o produto final, majoritariamente, foi CoO, como pode ser observado nos cálculos apresentados a seguir.



Figura 4.6: Curvas TG/DTG obtidas a 10° C/min, sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL/min) e massa de amostra de 30,04 mg do Co(NO₃)₂.6H₂O.

Os resultados de difratometria de raios X apresentados no item 4.3 confirmam a formação da fase Co_3O_4 para o produto isolado a 600°C.

No caso do (NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O as curvas TG/DTG (Figura 4.7) evidenciaram perdas de massa referentes a desidratação, seguida da decomposição térmica do sal anidro com eliminação de NH₃ e H₂O para gerar o produto MoO₃. Esse óxido é estável termicamente até próximo a 800°C. Acima dessa temperatura pode ser observada uma acentuada perda de massa, como consequência da volatilização do óxido. Foi descrito por SHAHEEN e SELIM (2000) que o material funde em 795°C,

portanto, é possível a sua volatilização. Os resultados de termogravimetria indicaram

que a temperatura de calcinação dos materiais para obtenção dos catalisadores não pode exceder 700°C. Os cálculos apresentados ao lado, não deixam dúvidas que na temperatura de 600°C o produto obtido é MoO₃.

```
(NH_4)_6 Mo_7 O_{24}.4H_2 O \longrightarrow 7 MoO_3
1236,01 \text{ g/mol} \longrightarrow 10074,72 \text{ g/mol}
100\% \longrightarrow x
x = 82,13\% \text{ (calculado)}
x = 81,97\% \text{ (experimental)}
determinado em 600°C
```

Os resultados de difratometria de raios X apresentados no item 4.3 confirmam a formação da fase MoO₃ para o produto isolado a 600°C.

A sobreposição das curvas TG (Figura 4.8) das amostras dos catalisadores industriais evidenciaram que aquecimentos em temperaturas elevadas ocorre a decomposição térmica do catalisador com eliminação do óxido de molibdênio, por volatilização. Esse fato reforça o que foi escrito anteriormente em relação ao comportamento térmico do precursor (NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O, ou seja, temperatura acima de 1000^oC conduz a evaporação total do MoO₃.



Figura 4.7: Curvas TG/DTG obtidas a 10° C/min, sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL/min) e massa de amostra de 32,69 mg de (NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O.



Figura 4.8: Sobreposição das curvas TG obtidas a dos 10°C/min, sob atmosfera dinâmica de ar (50mL/min) e massa de amostra \cong 30 – 32 mg de catalisadores da indústria.

A Figura 4.9 ilustra as curvas TG/DTG e T da amostra de SBA-15 conforme sintetizada. As perdas de massa observadas correspondem à eliminação de água fisiossorvida que ocorre até próximo de 200°C. Acima dessa temperatura ocorre a decomposição térmica do copolímero P123, que sob atmosfera de N₂ conduz a formação parcial de carbono elementar, que em seguida é decomposto completamente quando a atmosfera do forno é trocada para ar. Dessa forma, é possível isolar somente a matriz de sílica acima de 500°C. O percentual de perda de massa observado entre a temperatura 25 e 540°C (temperatura de isoterma) depende do teor de água fisiossorvida e da eficiência das lavagens do produto após tratamento hidrotérmico durante a filtração. A Figura 4.10 ilustra a sobreposição das curvas TG/T com isoterma em 540°C das amostras de SBA-15 conforme sintetizada obtidas nas quatro sínteses distintas. As curvas TG evidenciaram perda de massa total que variou entre 30 e 40%. Porém, o produto final corresponde essencialmente

a SiO₂. Dessa forma os materiais obtidos nas diferentes sínteses foram misturados para obtenção de uma massa maior da matriz da sílica SBA-15 conforme sintetizada para então submetê-la à impregnação com os sais metálicos, visando à obtenção dos respectivos catalisadores.



Figura 4.9: Curvas TG/DTG e T obtidas a 10° C/min, sob atmosfera de N₂ (50mL/min) e massa de 17,04 mg da amostra de SBA-15.



Figura 4.10: Sobreposição das curvas TG/T das amostras de SBA-15 obtidas nas várias sínteses

O mesmo procedimento foi executado para as amostras da sílica FDU-1. A Figura 4.11 ilustra as curvas TG/DTG e T com isoterma em 540°C para uma amostra de FDU-1 conforme sintetizada. As perdas de massa são devido à eliminação de água fisiossorvida e decomposição térmica do copolímero empregado como molde. A Figura 4.12 ilustra a sobreposição das curvas TG e T das amostras isoladas nas diferentes sínteses. Nesse caso, pode ser observada uma melhor eficiência na lavagem do material, visto que a perda de massa total variou entre 34 e 37%, mas o produto final corresponde a SiO₂. Também, as amostras foram misturadas antes da impregnação dos sais metálicos para obtenção dos catalisadores.



Figura 4.11: Curvas TG/DTG e T obtidas a 10° C/min, sob atmosfera de N₂ (50mL/min) e massa de 17,12 mg da amostra de FDU-1.



Figura 4.12: Sobreposição das curvas TG/T das amostras de FDU-1 obtidas nas várias sínteses.

As Figuras 4.13 a 4.16 ilustram as sobreposições das curvas TG das amostras dos catalisadores sintetizados, tanto os similares aos comerciais, como os modificados e, também, os respectivos catalisadores industriais. O objetivo dos ensaios termogravimétricos foi para comparar o perfil do comportamento térmico dos catalisadores.

Para os catalisadores sintetizados utilizando o suporte SBA-15 ou FDU-1, e previamente calcinados, o primeiro evento de perda de massa corresponde à eliminação de água fisiossorvida, que ocorre até próximo de 300°C. Entre 300 e 700°C pode-se observar um patamar que evidencia a estabilidade térmica do material e característico da presença dos respectivos óxidos. Acima de 700°C pode-se observar em todos os casos a perda de massa devida à eliminação de MoO₃ (fusão seguida de volatização).

O Por outro lado, os perfis termogravimétrico dos catalisadores industriais estão de acordo com aqueles relatados na literatura para catalisadores de CoMo e NiMo suportados em gama-Alumina. Em linhas gerias, os eventos são devido à perda de umidade da amostra (30-160°C), seguida da decomposição térmica da matéria orgânica (200-600°C). Para o catalisador CoMo após eliminação de água a perda de massa prossegue de forma lenta e pouco acentuada até 600°C. Entre 600 e 800°C pode ser observada uma etapa de perda de massa de cerca de 2%. No caso do NiMo após a eliminação de água é observada uma perda de massa de cerca de 2%. No cerca de 8% entre 200 e 600°C e em aproximadamente a 625°C ocorre a estabilização do composto e acima de 900°C a eliminação de MoO₃ (PEREIRA et al., _____).

Os resultados de termogravimetria indicam que os catalisadores obtidos com Co apresentam estabilidade térmica maior do que aqueles sintetizados com Ni e ainda, que os catalisadores sintetizados com SBA-15 e FDU-1 são mais estáveis termicamente do que os catalisadores industriais.



Figura 4.13: Sobreposição das curvas TG/T dos catalisadores SCoMoCom e SCoMoMod e calcinados e CoMo indústria.


Figura 4.14: Sobreposição das curvas TG dos catalisadores SNiMoCom, SNiMoMod calcinados e NiMo (Indústria).



Figura 4.15: Sobreposição das curvas TG dos catalisadores FCoMoCom, FCOMoMod calcinados e CoMo (Indústria).



Figura 4.16: Sobreposição das curvas TG dos catalisadores FNiMoCom, FNiMoMod calcinados e NiMo (Indústria).

4.3. Difratometria de Raios X – DRX

Os raios X são ondas eletromagnéticas de comprimento de onda curto, produzidos pela desaceleração de elétrons de alta energia ou pela transição eletrônica de elétrons de orbitais internos dos átomos (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

Elétrons produzidos em um tubo de raios X são emitidos de um catodo aquecido formando um feixe e são acelerados até atingir uma dada energia cinética através de uma diferença de potencial aplicada entre o catodo e o anodo, colidindo com o anodo. Ao atravessarem os átomos do anodo, os elétrons do feixe ao passar próximos aos elétrons das camadas mais internas dos átomos, podem ceder energia suficiente para ejetar um elétron de um átomo. O átomo ao voltar ao estado fundamental, emite um conjunto de fótons de alta energia (E= h.ni) que constitui os chamados raios X característicos (KLUG; ALEXANDER,1974).

A difração de raios X é um fenômeno de interação entre a radiação eletromagnética (raios X) e a matéria ordenada. Para que ocorra o fenômeno da difração é necessário que o comprimento de onda da radiação incidente seja da mesma ordem de grandeza do espaçamento interatômico do material analisado, ou seja, da ordem de Angstrom (FANTINI, 2004).

Em 1913, William e Lawrence Bragg, pai e filho, mostraram que a difração de raios X deve ocorrer como se eles fossem refletidos pelas camadas de átomos de um cristal, assim como a luz é refletida em um espelho plano (Figura 4.17). Demonstraram que existe uma relação entre a distância entre as camadas de átomos, o comprimento de onda da radiação X e o ângulo de difração.



Figura 4.17: Difração de raios X por planos de átomos (A-A' e B-B'). *Fonte: CALLISTER, 2008.*

A equação de Bragg é:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

Onde: n = número inteiro positivo (geralmente igual a 1)

 λ = comprimento de onda do raio X

d = distância entre camadas adjacentes de átomos

 θ = ângulo entre o raio incidente e os planos refletidos (RUSSEL, 1994).

A incidência dos raios X sobre um átomo provoca o espalhamento da radiação em todas as direções. A difração é caracterizada pela interferência construtiva proveniente de vários átomos dos raios X espalhados. No caso de um cristal, a seqüência ordenada e periódica dos átomos pode ser visualizada como um conjunto de planos, denominados planos cristalográficos e indexados através dos índices de Miller, *hkl.* O espalhamento coerente dos raios X (mesma energia da radiação incidente) por um conjunto de planos cristalinos (*hkl*) ocorre em um ângulo bem definido, denominado ângulo de Bragg. Ratifica-se que a condição de difração estabelecida pela *Lei de Bragg* é:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{(hkl)} \cdot \operatorname{sen} \theta_{(hkl)}$$

Onde: n: ordem de difração (normalmente considera-se n=1);

λ: comprimento de onda da radiação incidente;
d_{hkl}: distância interplanar
θ_{hkl}: semi-ângulo de difração medido em relação aos raios X incidentes.

Os valores de d_{hkl} para compostos padrão estão tabelados, disponíveis em micro-fichas ou CD-ROM no sistema ICDD (JCPDS) da International Union of Crystallography (FANTINI, 2004).

Há duas técnicas principais de raios X: o **método do pó**, os materiais submetidos à análise estão numa forma policristalina, consistindo de milhares de cristalitos com dimensões de uns poucos micrômetros ou menos e a **difração do monocristal**, onde o composto se apresenta como um monocristal com dimensões de várias dezenas de micrômetros ou maior (SHRIVER et al., 2008).

Na difração de raios X pelo método do pó, a amostra pulverizada ou policristalina, composta por inúmeras partículas finas e orientadas aleatoriamente, é exposta a uma radiação X monocromática. Cada partícula pulverizada (ou grão) é um cristal e a existência de um grande número destas partículas com orientações aleatórias assegura que algumas partículas estão orientadas de maneira correta, de modo que todos os conjuntos de planos cristalográficos possíveis estarão disponíveis para difração.

O difratômetro é um aparelho usado para determinar os ângulos nos quais ocorre a difração em amostras pulverizadas; as suas características estão representadas esquematicamente na Figura 4.18. Uma amostra S no formato de chapa plana é posicionada de maneira que são possíveis rotações ao redor do eixo identificado por O. O feixe monocromático de raios X é gerado no ponto T e as intensidades dos feixes difratados são detectadas através de um contador, identificado pela letra C na Figura 4.18. A amostra, a fonte de raios X e o contador estão todos sobre o mesmo plano (CALLISTER, 2008).

Conforme descrito em 3.3.2, em um primeiro momento, amostras dos sais de Ni, Co e Mo foram calcinadas e posteriormente submetidas à difratometria de raios X no Instituto de Geociências. A finalidade da calcinação seguida da difratometria foi verificar se os respectivos sais de Ni, Co e Mo após submissão às mesmas condições de calcinação das sílicas forneceriam os óxidos presentes nos catalisadores finais.

A interpretação dos difratogramas de raios X pelo método do pó evidenciaram as raias de reflexão referentes à fase NiO conforme ficha cristalográfica 44-1159 como ilustra a Figura 4.19, para o produto de calcinação do Ni(NO₃)₂.6H₂O sob atmosfera de ar. Os cálculos estequiométricos a partir das curvas TG/DTG (Figura 4.5) indicaram a formação dessa espécie na temperatura de 600°C

A Figura 4.20 ilustra o difratograma de raios X do produto isolado na temperatura de 600° C para o Co(NO₃)₂.6H₂O. Pode-se observar as raias de reflexão da fase Co₃O₄ (CoO.Co₂O₃) correspondentes à ficha cristalográfica 42-1467. Os cálculos estequiométricos a partir das curvas TG/DTG (Figura 4.6) indicaram a formação dessa espécie na temperatura de 600° C e de CoO a 900° C.

A Figura 4.21 ilustra o difratograma de raios X do produto de calcinação da amostra de $(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$. Esse difratograma evidencia as raias de reflexão referentes à fase MoO_3 de acordo com a ficha cristalográfica 5-508.

O banco de dados utilizado foi a "Data Sets 1-51 plus 70-89 Powder Diffraction File – International Centre for Diffraction, Pensylvania – USA", e assim, foi confirmada a presença dos óxidos após a calcinação, o que possibilitou prosseguir à impregnação dos suportes SBA-15 e FDU-1 conforme sintetizados com as soluções dos respectivos sais.



Figura 4.18: Diagrama esquemático de um difratômetro de raios X; T= fonte de raios X; S=amostra; C=detector e O=eixo ao redor do qual giram a amostra e o detector. *Fonte: CALLISTER, 2008.*



Figura 4.19: Difratograma de raios X do produto de calcinação da amostra Ni(NO₃)₂.6H₂O.



■ 42-1467 (*) - Co₃O₄ - Y: 50.00 % - d x by: 1. - WL: 1.54056 - 0 - I/Ic PDF 3.1 -





■ 0 -0508 (*) - MoO3 - Y: 50.00 % - d x by: 1. - WL: 1.54056 - 0 - I Ic PDF

Figura 4.21: Difratograma de raios X do produto de calcinação da amostra $(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$.

Em um segundo momento, a amostra do suporte SBA-15 foi impregnada com os respectivos sais e após calcinação foram obtidas as amostras dos catalisadores SCoMoCom, SCoMoMod, SNiMoCom e SNiMoMod que foram submetidas a difratometria de raios X pelo método do pó no Instituto de Física. O objetivo foi confirmar as fases óxidos nos catalisadores sintetizados nas amostras dos catalisadores. A Figura 4.22 ilustra a sobreposição dos difratogramas dos catalisadores mencionados.

Para a interpretação destes difratogramas foram utilizadas as fichas do sistema ICDD (JCPDS) 21-868 do óxido de cobalto e molibdênio (CoMoO₄) e 5-508 do óxido de molibdênio (MoO₃). Foi utilizada a fórmula de Scherrer (CULLITY,1956) para cálculo do tamanho de cristalito. No caso destas amostras analisadas foi realizado um *"fitting"* por uma função Lorentziana e retirada à contribuição do alargamento instrumental (0,1°).

$$D_{hkl} = \frac{0,89\,\lambda}{\beta_{hkl}\cos\theta_{hkl}}$$

Pico em $2\theta = 26,64^{\circ}$

 $\beta_{hkl} = 1,28^{\circ}-0,1^{\circ} = 1,18^{\circ}$ (Lorentziana)

 $\lambda = 0,15418 \text{ nm}$

$$D = \frac{0,89.0,15418}{\left(\frac{1,18^{\circ}.\pi}{180^{\circ}}\right).\cos\left(\frac{26,64^{\circ}}{2}\right)}$$
$$D = \frac{0,1372}{0,02}$$

 $D=6,86\,nm\sim7nm$

Conclusão: O material é nanocristalino. Por isso, ao realizar-se a difratometria de raios X para os catalisadores na forma de óxidos, não se visualiza claramente os picos característicos dos correspondentes óxidos.



Figura 4.22: Difratogramas de raios x de amostras dos catalisadores SCoMoCom, SCoMoMod, SNiMoCom e SNiMoMod calcinados.

4.4. Curvas de espalhamento de raios X a baixo ângulo

Muitos materiais contêm ordem de longo alcance ou são formados por partículas que têm um tamanho propício a ser investigado por espalhamento de raios X: a possibilidade da amostra difratar ou espalhar depende principalmente do ordenamento do material. Toda matéria espalhará raios X: flutuações na densidade eletrônica da matéria, tais como na interface entre moléculas, dá origem a um modelo de espalhamento característico. As interações que contribuem para o processo de espalhamento correspondem a escalas de comprimento que variam de regiões de submicrons a Angstroms. O nível de detalhamento é submicroscópico e fornece informação sobre a organização dos átomos e moléculas na amostra. Para entender os resultados das análises de difração ou espalhamento de raios X, é aconselhável entender as interações entre os raios X e a matéria, bem explanadas nos livros de Vainshtein (1966), Guinier (1963), Fraser and MacRae (1973) e Hukins (1981). Uma revisão de espalhamento de raios X a baixo ângulo pode ser encontrada em Perkins et al. (1998), mas este artigo é direcionado a usuários não especialistas que podem perceber os potenciais benefícios do espalhamento de raios X como parte da caracterização de uma amostra.

A diferença entre espalhamento e difração de raios X depende da organização da matéria na amostra em análise. Uma maneira fácil de distinguir os processos é considerar se o nível de organização estrutural na amostra envolve o espaçamento regular atômico ou molecular das espécies. Onde as espécies moleculares tem um ordenamento reconhecível que resulta em um empacotamento regular, isto leva à acumulação coerente do sinal de espalhamento, é a difração. Resulta em picos de intensidade de raios X discretos que podem ser observados em específicos ângulos de difração da amostra (Figura 4.23). Quando as espécies não

tem um ordenamento espacial, o espalhamento das espécies individuais não se soma coerentemente, o espalhamento não aparece em intervalos discretos, mas se estende ao longo de setores de ângulos de espalhamento (Figura 4.23). A posição dos picos de difração, sua intensidade e sua distribuição angular pode fornecer informação sobre a estrutura da amostra. A forma e a distribuição do espalhamento observado também pode ser usado para inferir o tamanho de partícula, densidade e área superficial (WESS et al., 2001).

A técnica de espalhamento de raios X a baixos ângulos está associada a medidas de ângulos de espalhamento em torno de 0,1 a 10°, os limites dependem do arranjo experimental. Objetos grandes em relação ao comprimento de onda dos raios X incidentes, por exemplo, 1 μm, produzem espalhamentos em ângulos muito baixos, sendo praticamente confundidos com o feixe que vem direto da fonte de radiação (CRAIEVICH, 2005). A intensidade do espalhamento de raios X nessa faixa de pequenos ângulos não contém informações sobre a densidade eletrônica associada à natureza atômica do material, esse tipo de informação é obtida a ângulos maiores (XRD) (BACANI, 2009).



Figura 4.23: Padrão de difração (difratograma) para uma amostra de chumbo pulverizado. (Cortesia de Wesley L. Holman). *Fonte: CALLISTER, 2008.*

84

Geralmente o experimento de SAXS (Figura 4.24) é feito pelo método de transmissão e para cada estado de organização eletrônica e raio de "partícula" corresponde um perfil de espalhamento. Os raios X monocromático de comprimento de onda λ incidem sobre a amostra e a intensidade espalhada é medida em função do ângulo de espalhamento. Um detector sensível à posição é usado para coletar os dados (FERMINO, 2011).



Figura 4.24: Montagem experimental utilizada para medidas de SAXS. *Fonte: WESS et al., 2001.(Adaptado)*

4.4.1. Discussão dos resultados de Difração de raios X a baixos ângulos para as amostras de sílica mesoporosa ordenada "SBA-15"

As amostras de sílica mesoporosa ordenada "SBA-15" foram codificadas como S, as amostras modificadas com "óxido de cobalto" mais "óxido de molibdênio" do tipo "comercial" foram codificadas como (CoMoCom) e do tipo "modificada" como (CoMoMod). Antes do procedimento de calcinação estas amostras foram denominadas "sem calcinar" (SC) e após a "calcinação" foram denominadas (Calc).

As Figuras 4.25 a 4.36 ilustram, respectivamente, os difratogramas de raios X a baixos ângulos das amostras de SBA-15 SC, SBA-15 Calc, SCoMoComSC, SCoMoModSC, SNiMoComSC, SNiMoModSC, gráfico da sobreposição dos difratogramas das amostras modificadas antes da calcinação, SCoMoComCalc, SCoMoModCalc, SNiMoComCalc, SNiMoModCalc e o gráfico da sobreposição dos difratogramas das amostras modificadas após calcinação. As posições dos picos verificadas são compatíveis com uma estrutura de simetria hexagonal bidimensional tipo p6mm (Zhao et al., 1998^a & Zhao et al., 1998b) características das amostras das sílicas mesoporosas ordenadas hexagonais 2D denominadas SBA-15.

Todas as amostras foram medidas e apresentaram cinco picos bem resolvidos, indexados nas posições (100), (110), (200), (210) e (300), o que demonstra que o material obtido apresentou uma ótima qualidade estrutural, mesmo após o procedimento de modificação com os óxidos de cobalto mais o óxido de molibdênio e na segunda formulação com os óxidos de níquel e molibdênio, não sofrendo nenhuma alteração estrutural significativa, confirmado pela presença dos mesmo picos indexados na amostra de SBA-15 Calc e também da similaridade dos parâmetros de rede e distâncias interplanares das estruturas medidas, conforme se pode observar na Tabela 4.6. O parâmetro de rede da amostra calcinada é menor do

que aquele obtido para a amostra como sintetizada, devido a um encolhimento da estrutura após a calcinação. Podemos afirmar que os óxidos metálicos, utilizados na modificação das amostras, estão nas paredes do material mesoporoso por que o diâmetro do poro não variou, mas o parâmetro de rede aumentou com a introdução destes agentes modificadores.

As amostras de SBA-15 modificadas apresentam domínios ordenados menores, pois a largura a meia altura dos picos de difração ficaram maiores e há um maior espalhamento para ângulos menores, que pode ser atribuído à presença de poros desordenados para as amostras modificadas. Também se pode verificar em ângulos maiores, ficando mais evidente a partir do pico (210), uma diminuição na intensidade dos difratogramas das amostras modificadas, conforme se observa nas **Figuras 4.31** e **4.36** (Sobreposição das curvas de DRX para as amostras SC e Calc). O aumento da intensidade dos picos (110) e diminuição da intensidade dos picos (200) implica no aumento da espessura de parede da estrutura mesoporosa (KRUK; JARONIEC; SAYARI, 1999), esta alteração é observada em todas as amostras modificadas com óxidos metálicos, tanto antes, como após o processo de calcinação. Este aumento na espessura de paredes dos poros será discutida com maior detalhamento no item 4.5, que trata dos resultados das isotermas de sorção de N₂ associados aos dados de DRX a baixos ângulos.



Figura 4.25: Curva de espalhamento a baixo ângulo do SBA-15 sem calcinar.



Figura 4.26: Curva de espalhamento a baixo ângulo do SBA-15 calcinado.



Figura 4.27: Curva de espalhamento a baixo ângulo do SCoMoComSC.



Figura 4.28: Curva de espalhamento a baixo ângulo do SCoMoModSC.



Figura 4.29: Curva de espalhamento a baixo ângulo do SNiMoCom sem calcinar.



Figura 4.30: Curva de espalhamento a baixo ângulo do SNiMoModSC.



Figura 4.31: Sobreposição das curvas de espalhamento dos SBA-15 SC, SBA-15 Calc, SCoMoComSC, SCoMoModSC, SNiMoComSC, SNiMoModSC.



Figura 4.32: Curva de espalhamento a baixo ângulo do SCoMoCom calcinado.



Figura 4.33: Curva de espalhamento a baixo ângulo do SCoMoModCalc.



Figura 4.34: Curva de espalhamento a baixo ângulo do SNiMoComCalc.



Figura 4.35: Curva de espalhamento a baixo ângulo do SNiMoModCalc.



Figura 4.36: Sobreposição das curvas de espalhamento dos SBA-15SC, SBA-15 Calc, SCoMoComCalc, SCoMoModCalc, SNiMoComCalc e SNiMoModCalc.

| Amostras | hkl | 20° | d _(hkl) (nm) | a (nm) |
|--------------|-------|------|-------------------------|--------|
| SBA-15 SC | (100) | 0,84 | 10,5 | 12,1 |
| | (110) | 1,44 | 6,14 | 12,3 |
| | (200) | 1,66 | 5,32 | 12,3 |
| | (210) | 2,48 | 3,56 | 10,7 |
| | (300) | 2,9 | 3,10 | 10,6 |
| | (100) | 0,90 | 9,82 | 11,3 |
| | (110) | 1,56 | 5,66 | 11,3 |
| SBA-15 Calc | (200) | 1,80 | 4,91 | 11,3 |
| | (210) | 2,38 | 3,71 | 11,1 |
| | (300) | 2,68 | 3,30 | 11,4 |
| | (100) | 0,88 | 10,0 | 11,6 |
| | (110) | 1,52 | 5,81 | 11,6 |
| SCoMoComSC | (200) | 1,74 | 5,08 | 11,7 |
| | (210) | 2,30 | 3,84 | 11,5 |
| | (300) | 2,58 | 3,43 | 11,9 |
| SCoMoComCalc | (100) | 0,88 | 10,0 | 11,6 |
| | (110) | 1,52 | 5,81 | 11,6 |
| | (200) | 1,74 | 5,08 | 11,7 |
| | (210) | 2,30 | 3,84 | 11,5 |
| | (300) | 2,58 | 3,43 | 11,9 |
| SCoMoModSC | (100) | 0,86 | 10,3 | 11,9 |
| | (110) | 1,50 | 5,89 | 11,8 |
| | (200) | 1,72 | 5,14 | 11,9 |
| | (210) | 2,28 | 3,88 | 11,6 |
| | (300) | 2,54 | 3,48 | 12,1 |

Tabela 4.6: Dados de difração de raios X a baixos ângulos das amostras de SBA-15 SC, SBA-15 Calc e modificadas

| Amostras | hkl | 20° | d _(hkl) (nm) | a (nm) |
|--------------|-------|------|-------------------------|--------|
| SCoMoModCalc | (100) | 0,86 | 10,3 | 11,9 |
| | (110) | 1,50 | 5,89 | 11,8 |
| | (200) | 1,72 | 5,14 | 11,9 |
| | (210) | 2,28 | 3,88 | 11,6 |
| | (300) | 2,54 | 3,48 | 12,1 |
| SNiMoComSC | (100) | 0,88 | 10,0 | 11,6 |
| | (110) | 1,50 | 5,89 | 11,8 |
| | (200) | 1,74 | 5,08 | 11,7 |
| | (210) | 2,30 | 3,84 | 11,5 |
| | (300) | 2,58 | 3,43 | 11,9 |
| SNiMoComCalc | (100) | 0,88 | 10,0 | 11,6 |
| | (110) | 1,50 | 5,89 | 11,8 |
| | (200) | 1,74 | 5,08 | 11,7 |
| | (210) | 2,30 | 3,84 | 11,5 |
| | (300) | 2,58 | 3,43 | 11,9 |
| SNiMoModSC | (100) | 0,86 | 10,3 | 11,9 |
| | (110) | 1,50 | 5,89 | 11,8 |
| | (200) | 1,70 | 5,20 | 12,0 |
| | (210) | 2,28 | 3,88 | 11,6 |
| | (300) | 2,54 | 3,48 | 12,1 |
| SNiMoModCalc | (100) | 0,86 | 10,3 | 11,9 |
| | (110) | 1,50 | 5,20 | 12,0 |
| | (200) | 1,70 | 5,20 | 12,0 |
| | (210) | 2,28 | 3,88 | 11,6 |
| | (300) | 2,54 | 3,48 | 12,1 |

4.4.2. Discussão dos resultados de Difração de raios X a baixos ângulos para as amostras de sílica mesoporosa cúbica ordenada "FDU-1"

As amostras de sílica mesoporosa cúbica ordenada "FDU-1" foram codificadas como F, as amostras modificadas com "óxido de cobalto" mais "óxido de molibdênio" do tipo "comercial" foram codificadas como; (CoMoCom) e do tipo "modificada" com os mesmos óxidos, como; (CoMoMod). Antes do processo de calcinação estas amostras serão denominadas "sem calcinar" (SC) e após a "calcinação" foram denominadas (Calc), os quais foram dispostos no final do código atribuído para estas amostras. As Figuras 4.38 até 4.49 ilustram respectivamente os difratogramas de raios X a baixos ângulos das amostras de FDU-1 SC, FDU-1 Calc, FCoMoComSC, FCoMoModSC, FNiMoComSC, FNiMoModSC, gráfico da sobreposição dos difratogramas das amostras modificadas antes da calcinação, FCoMoComCalc, FCoMoModCalc, FNiMoComCalc, FNiMoModCalc e o gráfico da sobreposição dos difratogramas das amostras modificadas após a calcinação. As amostras analisadas não apresentam picos de difração bem definidos, mas apenas bandas de correlação, que indicam a formação de domínios de poros desordenados e domínios pouco ordenados. Uma estimativa dos valores da distância interplanar e do parâmetro de rede foram obtidos da análise da banda centrada do pico na posição (111) conforme Figura 4.37, após remoção do background. A partir de então se pode calcular a distância interplanar "d(hki)" e o parâmetro de rede "a" das amostras de FDU-1 SC, FDU-1 Calc e das amostras modificadas após processo de calcinação conforme mostrado na Tabela 4.7, os valores obtidos estão em concordância com aqueles obtidos por Yu et al., 2000 e Yu et al., 2001. As amostras das sílicas mesoporosas cúbicas ordenadas modificadas FDU-1, óxidos metálicos (FCoMoComSC, FCoMoModSC, com FCoMoComCalc, FCoMoModCalc e FNiMoComSC, FNiMoModSC, FNiMoComCalc,

FNiMoModCalc), apresentaram a mesma estrutura das amostras de sílica FDU-1 utilizadas, não sofreram alterações estruturais após o processo de encapsulação destes óxidos metálicos e/ou após sua calcinação, confirmado pela presença das bandas de correlação que mostraram domínios de três picos indexados, (111), (220) e (310), sendo os dois últimos picos, praticamente ininteligíveis. Foi observada a repetição dos mesmas bandas de correlação em todo o conjunto das amostras analisadas.



97



Figura 4.38: Curva de difração de raios X a baixos ângulos de FDU-1 SC.



Figura 4.39: Curva de difração de raios X a baixos ângulos de FDU-1 Calc.



Figura 4.40: Curva de espalhamento a baixo ângulo do SCoMoCom sem calcinar.



Figura 4.41: Curva de difração de raios X a baixos ângulos de FCoMoModSC.



Figura 4.42: Curva de difração de raios X a baixos ângulos de FNiMoComSC.



Figura 4.43: Curva de difração de raios X a baixos ângulos de FNiMoModSC.



Figura 4.44: Sobreposição das curvas de difração de raios X a baixos ângulos de FDU-1 SC, FDU-1 Calc, FCoMoComSC, FCoMoModSC, FNiMoComSC e FNiMoModSC.



Figura 4.45: Curva de difração de raios X a baixos ângulos de FCoMoComCalc.



Figura 4.46: Curva de difração de raios X a baixos ângulos de FCoMoModCalc.



Figura 4.47: Curva de difração de raios X a baixos ângulos de FNiMoComCalc.



Figura 4.48: Curva de difração de raios X a baixos ângulos de FNiMoModCalc.



Figura 4.49: Sobreposição das curvas de espalhamento de FDU-1 SC, FDU-1 Calc, FCoMoComCalc, FCoMoModCalc, FNiMoComCalc e FNiMoModCalc.

Tabela 4.7: Dados da estimativa do parâmetro de rede "d_(hkl)" e da distância interplanar "a" para as amostras FDU-1 SC, FDU-1 Calc, FCoMoComCalc, FCoMoModCalc, FNiMoComCalc e FNiMoModCalc.

| Amostras | 20° | d ₍₁₁₁₎ (nm) | a (nm) |
|--------------|------|-------------------------|--------|
| FDU-1 SC | 0,50 | 17,7 | 30,6 |
| FDU-1 Calc | 0,54 | 16,4 | 28,3 |
| FCoMoComCalc | 0,58 | 15,2 | 26,4 |
| FCoMoModCalc | 0,60 | 14,7 | 25,5 |
| FNiMoComCalc | 0,58 | 15,2 | 26,4 |
| FNiMoModCalc | 0,52 | 17,0 | 29,4 |

4.5. Isotermas de sorção de N₂ e área BET

Adsorção é o fenômeno no qual moléculas, presentes em um fluido, líquido ou gasoso, concentram-se espontaneamente sobre uma superfície sólida. A adsorção parece, geralmente, ocorrer em consequência de forças não balanceadas na superfície do sólido e que atraem as moléculas de um fluido em contato por um tempo finito. Em outras palavras, denomina-se adsorção o processo onde uma molécula, o adsorvato/adsorbato, forma uma ligação com a superfície, o adsorvente. Há dois tipos de adsorção: adsorção química e adsorção física. Na adsorção física ou fisiossorção, a molécula adsorvida na superfície, na fase gasosa, não forma uma interação forte com a superfície. Na adsorção química, a molécula adsorvida, forma uma interação forte com a superfície. A adsorção pode ser considerada associativa, se a molécula adsorve na superfície sem se decompor, e, por outro lado, caso ocorra a fragmentação da molécula adsorvida, o processo é considerado dissociativo.

Segundo a IUPAC (1972), os poros dos materiais sólidos podem ser classificados em: microporosos ($0 < Ø_p < 2 \text{ nm}$); mesoporosos ($2 < Ø_p < 50 \text{ nm}$) e macroporosos ($Ø_p > 50 \text{ nm}$).

As medidas de adsorção gasosa são amplamente utilizadas para caracterizar uma variedade de sólidos porosos como óxidos, carvões, zeólitas, polímeros orgânicos. A aplicação da adsorção física tem uma particular importância na determinação da área superficial e distribuição de tamanho de poros de catalisadores, adsorventes industriais, pigmentos e outros materiais (ROUQUEROL et al.,1994).

O nitrogênio a 77 K é recomendado como adsortivo (fluido em contato com o adsorvente) para a determinação da área superficial e distribuição de tamanho de mesoporos, mas é necessário empregar uma variedade de moléculas sonda para se obter uma avaliação confiável da distribuição de tamanho de microporos. Uma técnica alternativa à adsorção gasosa, por exemplo, porosimetria de mercúrio, deve ser usada para a análise de tamanho de macroporos. Por questões operacionais, a adsorção de criptônio (a 77 K) é usualmente adotada para a determinação de áreas superficiais específicas relativamente baixas (< 2 m²/g) (ROUQUEROL et al., 1994).

As isotermas são apresentadas sob forma gráfica, representando a quantidade adsorvida à pressão relativa P/P_0 (n^a) em função da pressão relativa (P/P_0) ou em função da pressão (P), quando a determinação é feita a temperatura superior à crítica. P_0 é a pressão de saturação da substância adsorvida à temperatura da análise. A maioria das isotermas de fisiossorção pode ser agrupada em seis tipos conforme Figura 4.50.

As isotermas do Tipo I são características de sólidos microporosos com superfícies externas relativamente pequenas, como carvões ativos, peneiras moleculares do tipo

zeólitas e alguns óxidos. A quantidade adsorvida tende a um valor limite quando $P/P_0 \rightarrow 1$ (sistema saturado). Esta isoterma também representa a adsorção química, caso em que o valor limite corresponde à formação de uma monocamada molecular adsorvida.

Nas isotermas dos Tipos II e III, a quantidade adsorvida tende para o infinito quando $P/P_0 \rightarrow 1$, correspondendo à adsorção em múltiplas camadas sobrepostas. Ocorrem em sólidos não porosos ou macroporosos.

As isotermas dos Tipos IV e V correspondem, respectivamente, às isotermas II e III quando o sólido apresenta mesoporos (2-50 nm), nos quais (mesoporos) acontece o fenômeno de condensação capilar. A quantidade adsorvida tende a um valor máximo finito, que corresponde ao enchimento completo dos capilares com o adsorbato no estado líquido (N₂ líquido).



Figura 4.50: Tipos de Isotermas de Adsorção. *Fonte: FIGUEIREDO; RIBEIRO,1989)*

A isoterma do Tipo VI (em degraus) ocorre em superfícies uniformes não porosas e representa uma adsorção camada a camada. A altura do degrau corresponde à capacidade da monocamada em cada camada adsorvida.

O fenômeno de histerese, nas isotermas de adsorção física, está associado à condensação capilar em estruturas mesoporosas. A curva de adsorção não coincide com a curva de dessorção, não há reversibilidade, conforme ilustra a Figura 4.50 para as isotermas dos Tipos IV e V.

De acordo com a classificação da IUPAC, podem ser identificados quatro tipos principais de histerese, conforme Figura 4.51.



Figura 4.51: Tipos de Histerese. Fonte: FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1989)

A histerese do tipo H₁ é caracterizada por dois ramos de isoterma quase verticais e paralelos durante uma extensa gama de valores do eixo das ordenadas (quantidade adsorvida). Está associada a materiais porosos constituídos por aglomerados rígidos de partículas esféricas de tamanho uniforme e regularmente

ordenadas. Resulta em uma distribuição estreita de tamanhos de poros e é admissível um modelo de capilares cilíndricos para o cálculo do tamanho de poros.

Na histerese do tipo H2, somente o ramo de dessorção é praticamente vertical aos valores da ordenada. Muitos adsorventes porosos originam este tipo de histerese, a qual corresponde a uma distribuição de tamanho e formatos de poros bem definidos. Associa-se este tipo de histerese aos diferentes mecanismos de condensação e evaporação em poros com o gargalo estreito e corpo largo (poros em forma de tinteiro) neste caso, não se deve usar o ramo da dessorção no cálculo da distribuição de poros.

A histerese do tipo H3 caracteriza-se por dois ramos assimptóticos relativamente à vertical (P/P_0) = 1. Está associada a agregados não rígidos de partículas lamelares, originando poros em fenda. No cálculo da distribuição do tamanho de poros deve-se utilizar o modelo de fendas em placas paralelas.

A histerese do tipo H4 é caracterizada por dois ramos da isoterma quase horizontais e paralelos durante uma extensa gama de valores da abcissa. Este tipo também está associado a poros estreitos em forma de fenda; o aspecto da isoterma do tipo H1 indica a presença de microporos.

Em muitos sistemas, particularmente os que apresentam microporos observase com frequência a histerese até baixas pressões (ver tracejado da Figura 4.51). Este fenômeno está associado: à expansão de estruturas porosas pouco rígidas; à adsorção irreversível de moléculas de tamanho próximo à largura dos poros e à adsorção química irreversível (SING et al., 1985; FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1989;). Os poros podem ter um formato regular ou, mais comumente, irregular. As formas geométricas mais utilizadas para representar o formato dos poros são: cilindros (para alguns óxidos como alumina), fendas (para carvões ativos e argilas) e espaços vazios entre as partículas esféricas (para sílicas e vários sólidos obtidos a partir de géis, conforme ilustra a Figura 4.52). Os cilindros (tamanho = diâmetro) e as fendas (tamanho = distância entre as paredes) são os modelos mais utilizados devido ao seu simples manuseio.



Figura 4.52: Modelos comuns de Poros. Fonte: LEOFANTI et al., 1998.

Estes modelos assumem que cada poro possui um tamanho uniforme ao longo de seu comprimento, mas muito frequentemente eles têm formato de tinteiro (o interior, o corpo do poro é maior que sua "abertura de entrada") ou forma de funil ("abertura de entrada" maior e interior menor): o significado físico do termo poro depende do método usado para investigar a textura do poro. Os grânulos de catalisador contêm poros de diferentes tamanhos, por isso deve ser considerada a distribuição do tamanho de poros, que é o volume de poro *versus* o tamanho do poro Os poros podem ser fechados (sem acesso ao exterior), abertos somente em uma extremidade ou, mais comumente, "interligados" a outros poros formando uma rede de poros (Figura 4.53). O formato irregular dos poros e sua interligação fazem a molécula percorrer uma distância maior do que o tamanho do grânulo quando passa por um grânulo de catalisador. Os sólidos porosos têm uma superfície total muito maior do que a correspondente superfície externa, por causa da contribuição das paredes dos poros. Os catalisadores mais comuns têm uma área superficial específica entre 1 e 1000 m²/q, enguanto que a área superficial externa encontra-se
na faixa de 0,01 – 10 m²/g. O conhecimento dos parâmetros morfológicos permitem entender a evolução do catalisador durante o procedimento de preparação (síntese) e fornece informações úteis para se modificar esse procedimento com o objetivo de se obter os resultados desejados.



Figura 4.53: Tipos de Poros. Fonte: LEOFANTI et al., 1998.

Da mesma maneira, o conhecimento dos parâmetros morfológicos é útil para compreender o desempenho catalítico no ambiente reacional. Por um lado o processo catalítico acontece na superfície do catalisador, então a área afeta fortemente a atividade catalítica. Por outro lado, para alcançar a superfície, as moléculas dos reagentes precisam atravessar o sistema poroso, como também os produtos de reação têm que deixar o catalisador. O processo de transferência de massa dentro dos grânulos depende do tamanho do poro. Também os fenômenos de desativação de catalisadores são fortemente afetados pelo tamanho dos poros. A deposição carbonácea que bloqueia a abertura dos micro e mesoporos e cobrem as paredes dos meso e macroporos são exemplos típicos. A adsorção de N₂ a 77 K representa a técnica mais usada para determinar a área superficial do catalisador e para caracterizar sua textura de poros (LEOFANTI et al.,1998).

Muitos catalisadores são sólidos porosos de elevada área superficial e com tais materiais muitas vezes é útil distinguir entre a superfície externa e interna. A superfície externa é geralmente considerada como o invólucro circundante das partículas discretas ou aglomerados, mas é difícil definir precisamente porque superfícies sólidas são raramente lisas em uma escala atômica. Devem ser consideradas todas as proeminências mais a superfície das rachaduras, poros e cavidades que são mais largas do que profundas. A superfície interna compreende as paredes dos poros, cavidades e rachaduras. Na prática, é provável que a demarcação dependa dos métodos de avaliação e da natureza da distribuição do tamanho de poro. A área da superfície total é igual à soma das áreas superficiais interna e externa. Métodos de adsorção de gás são os mais freqüentemente usados para determinar a área específica de catalisadores. O método de adsorção de Brunauer – Emmett – Teller (BET) é o mais amplamente usado como procedimento padrão (HABER, 1991).

A equação de Brunauer – Emmett – Teller (BET) traduz a adsorção física de vapores e foi originalmente apresentada para descrever as isotermas do tipo II. Porém, com valores apropriados dos parâmetros, esta equação pode representar outros tipos de isotermas. Para tanto, admite-se o equilíbrio dinâmico adsorção/dessorção, mas incluí-se a possibilidade da formação de múltiplas camadas adsorvidas. Sua dedução está baseada nas seguintes hipóteses:

- a) em cada camada, a velocidade de adsorção é igual a velocidade de dessorção;
- b) o calor de adsorção, a partir da segunda camada é constante e igual ao valor de condensação;

 c) quando P = P₀, o vapor condensa como um líquido ordinário e o número de camadas adsorvidas é infinito.

$$\frac{P}{n^a \cdot \mathbf{P}} = \frac{1}{n_m^a \cdot c} + \frac{\mathbf{\P} - 1}{n_m^a \cdot c} \frac{P}{P_0}$$

Onde:

n^a : quantidade total adsorvida à pressão relativa P/P₀;

n^a_m: quantidade de substância que cobriria toda a superfície com uma monocamada adsorvida;

c: constante que depende do tipo da isoterma.

O método da determinação da área específica (BET) consiste em obter a capacidade da monocamada, n_m^a , a partir da isoterma de adsorção física. A adsorção do N₂ a 77K é recomendada (com exceção a sólidos de área específica muito baixa < 5 m²/g).

Uma vez determinada a quantidade de adsorbato necessária para cobrir a superfície com uma camada monomolecular, a área específica do sólido (S) será:

$$S = n_m^a \cdot N \cdot a_m \qquad (\mathsf{m}^2.\mathsf{g}^{\text{-1}})$$

N = número de Avogadro $(6,02*10^{23} \text{ mol}^{-1})$

a_m = área ocupada por uma molécula de adsorbato

n^a_m = capacidade da monocamada (mol/g)

O valor de a_m pode ser calculado a partir da densidade de adsorbato (ρ) no estado líquido:

 $a_m = 1,091 (M/\rho.N)^{2/3}$

Para o N₂ à temperatura de 77K (N₂ líquido), $a_m = 0,162 \text{ nm}^2$ (M: massa molar do N₂).

As seguintes observações devem ser consideradas sobre o método BET:

- a) a zona de validade da equação de BET é restrita a uma parte da isoterma, geralmente para valores de P/P_0 entre 0,05 e 0,30
- b) Outras substâncias inertes podem ser utilizadas (Kr: $a_m = 0,17 0,23 \text{ nm}^2$; Xe: $a_m = 0,17 0,27 \text{ nm}^2$; Ar: $a_m = 0,13 0,18 \text{ nm}^2$); no entanto, o N₂ é considerado padrão.
- c) Quando a área específica é muito baixa é aconselhável utilizar uma substância de menor pressão de vapor, permitindo maior precisão na determinação da isoterma. Por exemplo, Kr = 400 mmHg a 77K no lugar de N₂ = 759 mmHg a mesma temperatura (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1989).

4.5.1. Discussão dos resultados das isotermas de adsorção de N₂ das sílicas mesoprosas ordenadas "SBA-15" pura e modificadas

As isotermas de adsorção de N₂ para as amostras de SBA-15 Calc, SCoMoComCalc, SCoMoModCalc, SNiMoComCalc e SNiMoModCalc estão ilustradas nas Figuras 4.54 até 4.58 As amostras exibem uma boa ordem estrutural e a capacidade de adsorção e da posição da fase de condensação capilar foram semelhantes aos comumente observados para as sílicas mesoporosas ordenadas SBA-15 conforme reportados por Zhao et al.,1998a & Zhao et al.,1998b.

As medidas de condensação capilar estão bem pronunciadas inicialmente à pressão relativa acima de 0,7; pode-se observar também os perfis dos ramos de sorção na região do *loop de histerese* que apresenta o formato característico de

estruturas mesoporosas cilíndricas maiores de 5 nm, abertos e paralelos o que demonstra uma boa uniformidade na distribuição dos tamanhos dos poros. Os tamanhos de poros as áreas superficiais específicas BET e volume de poros total das amostras de SBA-15 em estudo estão em boa concordância com aqueles reportados na literatura. O amplo *loop* de histerese apresentado ilustra um formato característico de poros cilíndricos e maiores do que 5 nm, pois observou-se os ramos de adsorção paralelo ao ramo de dessorção das isotermas, para todas as amostras de SBA-15 puro ou modificados. A finalização da isoterma de dessorção a uma pressão relativa de ≅ 0,50; é uma característica de materiais mesoporosos ordenados hexagonais 2D do tipo p6mm, com tamanhos de diâmetros médios dos poros acima de 5 nm. Estas estruturas apresentam pequena fração de microporos, conforme resultados das propriedades texturais e estruturais listados Tabela 4.8, característicos de materiais sintetizados com moldes do tipo copolímeros tribloco.

A diminuição no volume de poros pode ser interpretada pela presença dos óxidos metálicos dentro dos poros, que é compatível com os resultados de DRX a baixos ângulos, onde foi possível verificar a diminuição das intensidades dos picos de difração, para as amostras modificadas com os óxidos metálicos, quando comparadas com a amostra de SBA-15 pura calcinada.



Figura 4.54: Isoterma de adsorção/dessorção de N₂ SBA-15 Calc (pura).



Figura 4.55: Isoterma de adsorção/dessorção de N₂ SCoMoComCalc.



Figura 4.56: Isoterma de adsorção/dessorção de N₂ SCoMoModCalc.



Figura 4.57: Isoterma de adsorção/dessorção de N₂ SNiMoComCalc.



Figura 4.58: Isoterma de adsorção/dessorção de N2 SNiMoModCalc

Tabela 4.8: Propriedades texturais e estruturais das amostras de SBA-15 Calc, SCoMoComCalc, SCoMoModCalc, SNiMoComCalc e SNiMoModCalc

| Amostros | S_{BET} | V _{pt} | V _M | Vm | W | d _(hkl) | а | b |
|--------------|-----------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------|--------------------|------|------|
| Amositas | (m ² g ⁻¹) | (cm ³ g ⁻¹) | (cm ³ g ⁻¹) | (cm ³ g ⁻¹) | (nm) | (nm) | (nm) | (nm) |
| SBA-15 Calc | 725 | 1,17 | 1,13 | 0,04 | 6,45 | 9,82 | 11,3 | 4,85 |
| SCoMoComCalc | 558 | 0,95 | 0,93 | 0,02 | 6,84 | 10,0 | 11,6 | 4,76 |
| SCoMoModCalc | 538 | 0,96 | 0,94 | 0,02 | 7.11 | 10,3 | 11,9 | 4,79 |
| SNiMoComCalc | 475 | 0,77 | 0,74 | 0,03 | - | 10,0 | 11,6 | - |
| SNiMoModCalc | 461 | 0,74 | 0,72 | 0,02 | - | 10,3 | 11,9 | - |

S_{BET}, Área superficial específica BET; **Vpt**,volume de poros total; **V**_M, Volume de mesoporos; **Vm**, volume de microporos; **W**, tamanho médio dos mesoporos; **a**, parâmetro de rede; **b**, Espessura média de parede da estrutura porosa.

4.5.2. Discussão dos resultados das isotermas de adsorção de N₂ das sílicas mesoprosas ordenadas "FDU-1" pura e modificadas

As isotermas de adsorção de N₂ das amostras de FDU-1 Calc e FCoMoComCalc, FCoMoModCalc, FNiMoComCalc e FNiMoModCalc estão ilustradas nas Figuras 4.59 até 4.63 Todas as amostras exibem alguma ordem estrutural, todas as amostras apresentam deformações na entrada dos poros, no entanto, a capacidade de adsorção e da posição da fase de condensação capilar foram ligeiramente semelhante aos comumente observados para FDU-1 (Yu et al., 2000 & Yu et al., 2001). As medidas de condensação capilar apresentam uma pressão relativa de \approx 0,8; o que demonstra uma boa uniformidade de tamanhos de poros. A amostra de FDU-1 apresentou uma área superficial BET de 604 m²g⁻¹, um volume de poro total de 0,84 cm³g⁻¹ e das amostras de FDU-1 modificadas, áreas superficiais BET variando de 293 até 415 m²g⁻¹, um volume de poro total de 0,54 até 0,68 cm³g⁻¹. Uma comparação entre os dados texturais das amostras, mostrou que os materiais modificados com o óxido de cobalto/óxido de molibdênio e óxido de níquel/óxido de molibdênio, apresentam diminuição de suas propriedades texturais e estruturais, causadas pela perda parcial da estrutura após o processo de incorporação destes óxidos, o que foi confirmado pelos dados de DRX a baixos ângulos. Os dados das isotermas de sorção de N2 estão listados na Tabela 4.9. O amplo loop de histerese apresentado ilustra um formato deformado para todas as amostras de FDU-1 puras ou modificadas, apresentando uma grande deformação no ramo da isoterma de dessorção, o que caracteriza materiais com estrutura cúbica como-gaiola com entradas de poros maiores e deformadas (mesoporos retorcidos). A finalização da isoterma de dessorção a uma pressão relativa de \cong 0,45; é uma característica de materiais mesoporosos cúbicos como-gaiola, FDU-1, com uma diferença entre o tamanho do diâmetro dos poros (cavidades) e os tamanhos de suas entradas, que normalmente são menores. O tamanho dos poros destas amostras foi calculado a partir das equações de Ravikovitch e NewmarK, 2002.



FDU-1 Calc

Figura 4.59: Isoterma de adsorção/dessorção de N₂ FDU-1 Calc.



Figura 4.60: Isoterma de adsorção/dessorção de N₂ FCoMoComCalc.



Figura 4.61: Isoterma de adsorção/dessorção de N₂ FCoMoModCalc.



Figura 4.62: Isoterma de adsorção/dessorção de N2 FNiMoComCalc.



Figura 4.63: Isoterma de adsorção/dessorção de N₂ FNiMoModCalc.

4.5.3. DRX a baixo ângulo associados às Isotermas de adsorção de N₂

As informações estruturais sobre as amostras estudadas foram determinadas através dos dados de adsorção de N₂ e de difração de raios X a baixo ângulo de forma independente e também combinada. O diâmetro de poro W_d pode ser calculado utilizando a equação proposta por Ravikovitch e NewmarK em 2002 para materiais com estrutura cúbica de face centrada (Fm3m) conforme reportado por Matos et al. 2003 e Kruk et al. 2004:

$$W_{d} = a \left(\frac{6\varepsilon_{me}}{\pi v}\right)^{\frac{1}{3}}$$

Onde os parâmetros de rede da celula "a" foram obtidos por difração de raios X a baixo ângulo, V é o número de poros esféricos por unidade de cela

v = 4 para estruturas Fm3m e \mathcal{E}_{me} é a fração do volume do mesoporo ordenado na estrutura:

$$\varepsilon_{me} = \left(\frac{\rho V_{\rho}}{1 + \rho (V_{\rho} + V_{m})}\right)$$

Onde P é a densidade da parede do poro (assumida como 2,2 g cm⁻³, característica de sílicas com estruturas amorfas). A média da espessura de parede dos poros b em estruturas Fm3m foi determinada usando a equação:

$$b = \frac{W_d \quad 1 - \varepsilon_{me}}{3\varepsilon_{me}}$$

A espessura de parede b_{\min}^{e} é estimada como:

$$b_{\min} = \frac{a}{\sqrt{2}} - W_d$$

A Tabela 4.9 combina os dados de difração de raios X a baixos ângulos com os dados das isotermas de adsorção de N₂, para as amostras calcinadas.

Tabela 4.9: Propriedades texturais e estruturais das amostras de FDU-1Calc, FCoMoComCalc, FCoMoModCalc, FNiMoComCalc e FNiMoModCalc.

| Amostras | S _{BET} (m ² g⁻¹) | V _{pt} (cm ³ g ⁻¹) | V _m (cm ³ g ⁻¹) | V _M (cm ³ g ⁻¹) | W _(Rav) (nm) | d _(hkl) (nm) | a (nm) | b (nm) | b _{min} (nm) |
|--------------|--|---|--|--|----------------------------|----------------------------|-----------|-----------|--------------------------|
| FDU-1 Calc | 604 | 0,84 | 0,05 | 0,79 | 18,8 | 16,4 | 28,3 | 4,00 | 1,21 |
| FCoMoComCalc | 415 | 0,68 | 0,02 | 0,66 | 17,2 | 15,2 | 26,4 | 4,12 | 1,47 |
| FCoMoModCalc | 415 | 0,66 | 0,01 | 0,65 | 16,7 | 14,7 | 25,5 | 3,98 | 1,33 |
| FNiMoComCalc | 302 | 0,58 | 0,01 | 0,57 | 16,9 | 15,2 | 26,4 | 4,59 | 1,77 |
| FNiMoModCalc | 293 | 0,54 | 0,01 | 0,53 | 16,0 | 17,0 | 26,4 | 4,67 | 2,67 |

 S_{BET} , Área superficial específica BET; V_{pt} ,volume de poros total; V_M , Volume de mesoporos; Vm, volume de microporos; W, tamanho médio dos mesoporos; a, parâmetro de rede; b, Espessura média de parede da estrutura porosa.

4.6. Espectroscopia de Emissão Atômica – ICP-OES

Segundo CIENFUEGOS e VAITSMAN (2000), provavelmente a primeira etapa importante no desenvolvimento da espectroscopia de emissão tenha ocorrido por volta de 1666, quando Isaac Newton observou o espectro solar, produzido pela passagem dos raios solares por um prisma que, por difração, separava os tais raios nas sete cores fundamentais. Herschel descobriu a região do infravermelho do espectro em 1800 e Ritter, a região do ultravioleta em 1801. Fraunhoefer construiu o primeiro espectroscópio usado para medir o comprimento de onda das linhas escuras (linhas de absorção) do espectro solar sem, contudo, estabelecer bases seguras para suas observações em 1817. Kirchoff e Bunsen estabeleceram as bases científicas da espectroscopia de emissão em 1819 e iniciaram a utilização do espectroscópio na química, descobrindo os elementos césio e rubídio, ao estudar amostras de lepidolita (mineral de cor lilás ou rosa-violeta do grupo dos filossilicatos, uma das principais fontes dos raros metais alcalinos rubídio e césio). A partir de instrumento simples de identificação qualitativa conforme ilustrado na Figura 4.64, sais de elementos alcalinos e alcalinos-terrosos eram aquecidos em uma chama que mudava de cor conforme o elemento. As cores aparecem em distintas posições do espectro luminoso, correspondendo aos vários comprimentos de onda de cada elemento. Lundegardh desenvolveu o primeiro espectrômetro de emissão por chama em 1930, entretanto, por suas pesquisas realizadas em laboratório em 1941, o russo G.I. Babat é reconhecido como o pioneiro na geração de plasma acoplado indutivamente. Babat estabeleceu as condições de potência, alta frequência e baixa corrente para obtenção de plasma estável à pressão atmosférica. Reed desenvolveu o plasma acoplado indutivamente sustentado por um fluxo de gás e os primeiros modelos de tochas de quartzo em 1961. O potencial analítico desta nova fonte de emissão de alta temperatura, utilizando tochas de quartzo, começou a ser divulgado em 1964 por Greenfield e Wendt e, no ano seguinte, por Fassel. Desde então, pesquisadores no mundo inteiro passaram a trabalhar em novos avanços tecnológicos na técnica de espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente e a desenvolver metodologias para as mais diversas aplicações.



Figura 4.64: Experimento de Kirchoff e Bunsen. Fonte: OKUMURA;CAVALHEIRO;NÓBREGA,2004.

Na espectrometria óptica de emissão atômica (OES – Optical Emission Spectrometry) os atomizadores convertem os componentes das amostras em átomos ou íons elementares e, durante o processo, excitam uma fração destas espécies para estados eletrônicos mais altos. Como as espécies excitadas relaxam rapidamente voltando para estados de energia mais baixos, surgem linhas espectrais nas regiões do ultravioleta e do visível que são úteis para a análise elementar qualitativa e quantitativa. As fontes de plasma são as mais utilizadas em espectrometria óptica de emissão atômica (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

Um plasma pode ser definido como uma nuvem de gás altamente ionizado, formado por íons, elétrons e partículas neutras. Em um plasma, mais de 1% do total de átomos está usualmente ionizado. (MENDHAM et al., 2002).

As principais vantagens de uma fonte de plasma indutivamente acoplado são: alta temperatura; alta densidade de elétrons; apreciável grau de ionização para vários elementos; capacidade multielementar simultânea (mais de 70 elementos incluindo o fósforo (P) e o enxofre (S)); baixas emissão de fundo e interferência química; alta estabilidade, exatidão e precisão; baixos limites de detecção para a maioria dos elementos (0,1-100 ng/mL); ampla faixa linear e aplicabilidade a elementos refratários (HOU; JONES, 2000).

A Figura 4.65 ilustra uma fonte de plasma de acoplamento indutivo, constituído de três tubos concêntricos de sílica/quartzo abertos na parte superior. A corrente de argônio que carrega a amostra na forma de aerossol flui pelo tubo central. A excitação é fornecida por dois ou três passos de um tubo metálico de indução em espiral, por onde passa uma corrente de radiofrequência (~27 MHz). Um segundo fluxo de argônio, na vazão de 10 a 15 L/min, estabiliza o plasma. É esta corrente gasosa que é excitada pela fonte de radiofrequência. O gás de plasma flui em trajetória helicoidal, que estabiliza e ajuda a isolar termicamente o tubo de quartzo mais externo. O plasma é iniciado por uma centelha provocada por um transformador de Tesla e depois se auto sustenta. O plasma tem um perfil toroidal e a amostra passa pelo centro relativamente frio do toróide (MENDHAM et al., 2002).

As amostras são introduzidas no plasma sob a forma de aerossóis (Figura 4.66). Uma variedade de nebulizadores é usada com o objetivo de transformar a amostra em um fino spray. Os nebulizadores pneumáticos são os mais comuns e de menor preço. Alguns nebulizadores contam com o auxílio de uma bomba peristáltica e a grande maioria dispõe de câmaras para selecionar as gotículas mais finas e drenar as maiores. Ao passar no plasma, a amostra é atomizada e talvez ionizada e excitada eletronicamente. Ao deixar o plasma extremamente quente, ocorre a

emissão de fótons que são direcionados para a fenda de entrada de um policromador Echelle ou Rowland. A altura do plasma em que deve ser feita a visualização da radiação emitida é importante, porque apresenta diferentes temperaturas de acordo com a região em que a emissão é observada. O detector normalmente é constituído de um ou mais tubos fotomultiplicadores ou outro tipo de detector, que pode ser do tipo dispositivo de cargas acopladas (CCD) ou dispositivo de injeção de carga (CID). O detector tem por função converter o sinal luminoso em sinal elétrico. Uma interface eletrônica converte o sinal elétrico na forma adequada para o computador (VINADÉ; VINADÉ, 2005).



Figura 4.65: Fonte de Plasma ICP. Fonte: VINADÉ; VINADÉ, 2005.



Figura 4.66: Esquema de um espectrofotômetro de emissão com fonte ICP. *Fonte: VINADÉ; VINADÉ, 2005.*

O analista introduz o branco e as soluções padrões adequadas para a confecção das curvas analíticas antes de injetar a amostra. As intensidades de emissão produzidas pela amostra são comparadas com as produzidas pelo branco e pelos padrões, possibilitando os cálculos da concentração dos analitos de interesse (VARNES, 1998).

Os espectrofotômetros com fonte de plasma indutivamente acoplado são automatizados. O computador controla o movimento de todos os motores da unidade do espectrofotômetro assim como o ajuste da altura da altura da tocha para a leitura, válvulas de gás e a fonte de radiofrequência. O computador controla o curso do processo de análise e a avaliação dos resultados (VINADÉ; VINADÉ, 2005).

Dois tipos principais de espectrofotômetros com fontes de plasma são oferecidos comercialmente: os sequenciais e os simultâneos. Seguem a mesma sequência operacional, distinguindo-se nos detalhes particulares dos dispositivos usados em cada sistema. Diferem também quanto à exatidão, precisão, tempo de análise, custo do instrumento e custo de manutenção. A sequência operacional dos espectrofotômetros de emissão com fontes de plasma consiste nas seguintes etapas: introdução da amostra; atomização, ionização e excitação; seleção da radiação emitida; sistema de detecção (VINADÉ; VINADÉ, 2005).

Antes da calcinação, as sílicas, conforme sintetizadas, foram impregnadas com as soluções dos sais dos metais, conforme descrito em 3.2.1. As quantidades de sais utilizadas nas soluções foram calculadas baseando-se nas curvas TG (Figura 4.9 para o SBA-15 e 4.11 para o FDU-1).

Exemplo:

Supondo CoMo Comercial em 100 g de catalisador 13,5 g MoO_3

3,0 g CoO 83,5 g SBA-15 Calcinada

100 g de SBA-15 não Calcinada 68,6 g SBA-15 Calcinada X 83,5 g SBA-15 Calcinada X = 121,7 g SBA-15 não Calcinada

100 g de catalisador 13,5 g MoO₃ 3,0 g CoO 121,7 g SBA-15 não Calcinada Em 1 g de catalisador 0,135 g MoO₃ 0,030 g CoO 1,217 g SBA-15 não Calcinada

 $\begin{array}{cccc} ({\sf NH}_4)_6{\sf Mo}_7{\sf O}_{24}\,.\,4{\sf H}_2{\sf O} & 7{\sf MoO}_3 \\ 1235,86\ g/mol & 1007,58\ g/mol \\ X & 0,135\ g \\ X = 0,166\ g\ de\ sal\ de\ Mo \\ Co({\sf NO}_3)_2.6{\sf H}_2{\sf O} & Co{\sf O} \\ 291,04\ g/mol & 74,93\ g/mol \\ Y & 0,030\ g \\ Y = 0,117\ g\ de\ sal\ de\ Co \end{array}$

Ou seja, para 1 g de catalisador 0,166 g de sal de Mo 0,117 g de sal de Co 1,217 g de SBA-15 Não Calcinado

Lembrando que as especificações utilizadas para os catalisadores sintetizados foram as abaixo mencionadas, considerando que em MoO_3 tem-se 66,7% de Mo e em CoO tem-se 78,7% de Co, podem-se reescrevê-las:

| Catalisador sintetizado similar ao comercial (CoMoCom) | | | | |
|--|-----------------------------------|--|--|--|
| Óxido de molibdênio % p 13,50 | \Rightarrow 9,00 % p molibdênio | | | |
| Óxido de cobalto % p 3,0 | \Rightarrow 2,36 % p cobalto | | | |

| Catalisador sintetizado modificado (CoMoMod) | | | | | |
|--|-----------------------------------|--|--|--|--|
| Óxido de molibdênio % p 12,00 | \Rightarrow 8,00 % p molibdênio | | | | |
| Óxido de cobalto % p 2,30 | \Rightarrow 1,81 % p cobalto | | | | |
| | | | | | |

Para se determinar os teores de Co, Ni, Mo e P presentes nos catalisadores sintetizados, utilizou-se a técnica de espectrometria óptica de emissão atômica, conforme descrito em 3.3.5. Considerando que:

| P (fósforo) | mg/kg | % |
|-------------|---------|------|
| SNiMoCom | 4439,70 | 0,44 |
| SNiMoMod | 1249,21 | 0,12 |
| FNiMoCom | 4074,34 | 0,41 |
| FNiMoMod | 1087,12 | 0,11 |

nas Tabela 4.9 e 4.10 encontram-se listados os teores dos elementos encontrados nos catalisadores.

| Tabela 4.10: Teores dos elementos nos | | Tabela 4.11: Teores dos elementos nos | | | |
|---------------------------------------|--------------|---------------------------------------|--------------|--|--|
| catalisadores suportados em SBA-15 | | catalisadores suportados em FDU-1 | | | |
| Teórico | Experimental | Teórico | Experimental | | |
| SCoMoCom | SCoMoCom | FCoMoCom | FCoMoCom | | |
| 2,36% Co | 2,10% Co | 2,36% Co | 2,26% Co | | |
| 9,00% Mo | 8,13% Mo | 9,00% Mo | 8,87% Mo | | |
| SCoMoMod | SCoMoMod | FCoMoMod | FCoMoMod | | |
| 1,81% Co | 1,68% | 1,81% Co | 1,68% | | |
| 8,00% Mo | 7,96% | 8,00% Mo | 7,78% | | |
| SNiMoCom | SNiMoCom | FNiMoCom | FNiMoCom | | |
| 13,30% Mo | 12,12% Mo | 13,30% Mo | 10,61% Mo | | |
| 3,05% Ni | 2,42% Ni | 3,05% Ni | 2,36% Ni | | |
| 0,60% P | 0,44% P | 0,60% P | 0,41% P | | |
| SNiMoMod | SNiMoMod | FNiMoMod | FNiMoMod | | |
| 12,00% Mo | 12,24% Mo | 12,00% Mo | 10,34% Mo | | |
| 2,30% Ni | 2,37% Ni | 2,30% Ni | 1,80% Ni | | |
| 0,15% P | 0,12% P | 0,15% P | 0,11% P | | |

Ao se calcular as perdas, tem-se para:

| Teórico | Experimental | Perda | Teórico | Experimental | Perda |
|------------------------|--------------|--------|------------------------|--------------|--------|
| SCoMoCom | SCoMoCom | | FCoMoCom | FCoMoCom | |
| 2,36% Co | 2,10% Co | 11,02% | 2,36% Co | 2,26% Co | 4,24% |
| 9,00% Mo | 8,13% Mo | 9,67% | 9,00% Mo | 8,87% Mo | 1,44% |
| | | | | | |
| SCoMoMod | SCoMoMod | | FCoMoMod | FCoMoMod | |
| 1,81% Co | 1,68% | 7,18% | 1,81% Co | 1,68% | 7,18% |
| 8,00% Mo | 7,96% | 0,50% | 8,00% Mo | 7,78% | 2,75% |
| | | | | | |
| SNiMoCom | SNiMoCom | | FNiMoCom | FNiMoCom | |
| 13,30% Mo | 12,12% Mo | 8,87% | 13,30% Mo | 10,61% Mo | 20,22% |
| 3,05% Ni | 2,42% Ni | 20,66% | 3,05% Ni | 2,36% Ni | 22,62% |
| 0,60% P | 0,44% P | 26,67% | 0,60% P | 0,41% P | 31,67% |
| | | | | | |
| SNiMoMod | SNiMoMod | | FNiMoMod | FNiMoMod | |
| 12,00% Mo | 12,24% Mo | ? | 12,00% Mo | 10,34% Mo | 13,83% |
| 2,30 <mark>%</mark> Ni | 2,37% Ni | ? | 2,30 <mark>% Ni</mark> | 1,80% Ni | 21,74% |
| 0,15% P | 0,12% P | 20,00 | 0,15% P | 0,11% P | 26,67% |

- SCoMo variabilidade de 7-11% para o Co e de 0,5-10% para o Mo;
- SNiMoCom perdas em torno de 21-27% para o Ni e P e 9% para o Mo;
- SNiMoMod problemas na determinação experimental;
- FCoMo variabilidade de 4-7% para o Co e 1-3% para o Mo;
- FNiMo perdas de 13-20% para o Mo, 22-23% para o Ni e 27-32% para o P.

Após a preparação de um catalisador, é necessário conhecer a sua composição química, pode-se utilizar os mais variados métodos desde os clássicos até à absorção atômica, espectrometria de massa, etc.(FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1989).

Embora a espectrometria por emissão atômica com plasma seja comum na determinação dos teores dos elementos nos catalisadores, detalhes da dissolução da amostra (preparo da amostra), método de preparação dos padrões, o comprimento de onda usado para a determinação de um elemento em particular podem interferir na determinação quantitativa (SERWICKA,2000).

Dado o exposto devem ser investigadas as possíveis perdas durante o processo de síntese dos catalisadores e uma segunda técnica para quantificação elementar dos mesmos.

4.7. MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura e EDS – Microanálise por Energia Dispersiva

Na microscopia eletrônica de varredura a imagem é obtida pela detecção de elétrons retroespalhados ou elétrons secundários resultantes de um feixe eletrônico incidente fino que varre uma área da amostra. O sinal detectado é apresentado sobre um cinescópio, com varredura sincronizada com a do feixe. O contraste é obtido pelas diferenças de detecção dos elétrons retroespalhados ou secundários entre os diversos pontos da região varrida (NEIVA, 2009).

Um microscópio eletrônico é um instrumento que permite a observação de amostras sólidas com um aumento da ordem de milhares de vezes. Seu princípio é análogo ao de um microscópio óptico tradicional, porém, a luz e as lentes de vidro são substituídas por um feixe de elétrons e lentes eletromagnéticas (Figura 4.67). Este instrumento foi inventado no inicio dos anos 30 pelo alemão Ernest Ruska (SILVA, [20--]).



Figura 4.67: Desenho esquemático para comparação entre microscópio óptico e microscópio eletrônico de varredura. *Fonte: DEDAVID;GOMES;MACHADO,2007.*

Quando o elétron do feixe, também chamado de elétron primário, está bem próximo da amostra sólida, observam-se os efeitos de interação entre os dois. Os dois principais mecanismos físicos que descrevem essa interação são a colisão elástica e a colisão ineslástica. Quando o elétron do feixe interage com a amostra, muda sua trajetória e troca energia com a mesma. Estes dois processos acontecem simultaneamente. Nas colisões elásticas, que são interações, essencialmente com o núcleo dos átomos, considerar também a blindagem devido aos elétrons do mesmo, somente a quantidade de movimento do elétron é alterada, ou seja, sua trajetória muda de direção, mas não há perda de energia cinética do elétron. Por outro lado, na colisão inelástica, o elétron primário, realmente cede energia para o material através da interação com a nuvem eletrônica do átomo. A trajetória não muda durante esta interação. O átomo pode ser representado pelo modelo Rutheford-Bohr, em que os elétrons orbitam em torno de um núcleo carregado positivamente (SILVA, [20--]).

Parte dos elétrons do feixe primário incidente na amostra difunde-se e constitui um volume de interação cuja forma depende principalmente da tensão de aceleração e do número atômico da amostra, conforme Figura 4.68. Neste volume, os elétrons e as ondas eletromagnéticas produzidos são utilizados para formar as imagens ou para efetuar análises físico-químicas. As partículas e/ou os raios eletromagnéticos resultantes da interação do feixe eletrônico com a amostra devem retornar à superfície da mesma para serem detectados. A profundidade máxima de detecção, ou seja, a resolução espacial, depende da energia com que estas partículas ou raios atingem o detector, ou são capturadas por ele. A imagem formada a partir do sinal captado na varredura eletrônica de uma superfície pode apresentar diferentes características, posto que a imagem resulta da amplificação de

um sinal obtido de uma interação entre o feixe eletrônico e o material da amostra. Diferentes sinais podem ser emitidos pela amostra. Dentre os sinais emitidos, os mais utilizados para obtenção da imagem são originários dos elétrons secundários e/ou dos elétros retroespalhados (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).



Figura 4.68 : Volume de interação: a) localização dos sinais emitidos pela amostra; b) relação da voltagem para elementos leves e pesados. *Figura adaptada de KESTENBACH, 1994. Fonte: DEDAVID;GOMES;MACHADO,2007.*

Os elétrons secundários (*"secondary electron" – SE*) no MEV são resultantes da interação do feixe eletrônico com o material da amostra. Estes elétrons são de baixa energia (<50eV), e formarão imagens com alta resolução (3-5 nm). Na configuração física dos MEVs comerciais, somente os elétrons secundários produzidos próximos à superfície podem ser detectados. O contraste na imagem é dado, sobretudo, pelo relevo da amostra, que é o principal modo de formação de imagem no MEV. Os elétrons secundários, elétrons de baixa energia, gerados pelas interações elétron-átomo da amostra têm um livre caminho médio de 2 a 20 nm, então, somente aqueles gerados junto à superfície podem ser reemitidos e, mesmo

estes, são muito vulneráveis à absorção pela topografia da superfície (DEDAVID;GOMES;MACHADO, 2007).

Por definição, os elétrons retroespalhados ("backscattering electron"- BSE) possuem energia que varia entre 50eV até o valor da energia do elétron primário. Os elétrons retroespalhados, com energia próxima à dos elétrons primários, são aqueles que sofreram espalhamento elástico. Os elétrons retroespalhados de alta energia, resultantes de uma colisão elástica, provêm de camadas mais superficiais da amostra. Logo, se somente estes elétrons forem captados, as informações de profundidade contidas na imagem serão poucas se comparadas com a profundidade de penetração do feixe. O sinal do elétron retroespalhado é resultante das interações ocorridas mais para o interior da amostra e proveniente de uma região do volume de interação abrangendo um diâmetro maior do que o diâmetro do feixe primário. A imagem gerada por esses elétrons fornece diferentes informações em relação ao contraste que apresentam: além de uma imagem topográfica (contraste em função do relevo) também se obtém uma imagem de composição (contraste em função do número atômico dos elementos presentes na amostra) (DEDAVID;GOMES;MACHADO,2007).

Outros tipos de interações podem ser obtidos pela incidência do feixe primário na amostra. Elétrons transmitidos são aqueles que sofrem espalhamento elástico (espalhamento de Rutherford) sendo, então, os responsáveis pela formação da imagem dos MET (Microscópios Eletrônicos de Transmissão). Elétrons absorvidos perdem toda sua energia na amostra, e, portanto, geram uma corrente elétrica entre a amostra e o porta- amostra, que deverá ser aterrado para descarregá-la e garantir a integridade da mesma. Elétrons Auger são os elétrons cuja energia (em torno de 1500eV) é característica do elemento que a emite e do tipo de ligação química. Estes elétrons possuem energia máxima de cerca de 2 keV, por isso, pode ser utilizada para análise elementar (principalmente óxidos e filmes muito finos). A profundidade de escape da interação é de aproximadamente 0,2 a 2,0 nm, a análise correspondente a este tipo de sinal é chamada espectroscopia Auger (AS) (DEDAVID;GOMES;MACHADO, 2007).

O MEV, conforme Figura 4.69 consiste basicamente da coluna óticoeletrônica (canhão de elétrons e sistema de demagnificação (redução do diâmetro do feixe eletrônico)), da unidade de varredura, da câmara de amostra, do sistema de detectores e do sistema de visualização da imagem (MALISKA, [20--]).



Figura 4.69: Representação esquemática dos componentes do Microscópio Eletrônico de Varredura. *(Fonte: MALISKA,____)*

O canhão de elétrons produz o feixe de elétrons com energia e quantidade suficiente para ser captado pelos detectores. Esse feixe eletrônico e demagnificado por várias lentes eletromagnéticas, cuja finalidade é produzir um feixe de elétrons focado com um pequeno diâmetro numa determinada região da amostra (MALISKA, [20--]).

A Espectroscopia por Energia Dispersiva é normalmente apresentada com a Microscopia Eletrônica de Varredura pela sua disponibilidade nestes equipamentos. Os microscópios eletrônicos de varredura podem possuir equipamento de microanálise acoplado que permite a obtenção de informações químicas em áreas da ordem de micrometros. As informações, qualitativas e quantitativas, sobre os elementos presentes na amostra são obtidas pela captação dos raios X característicos resultantes da interação do feixe primário com a mesma (MANSUR,[20--]). Considerando-se a excitação dos elétrons de camadas mais internas (as primeiras junto ao núcleo) há uma emissão de radiação que é mais energética e se situa na faixa dos raios x. O comprimento de onda da emissão destes raios X é característico de cada elemento, independentemente de sua ligação química (exceção aos elementos de número atômico inferiores a 15) e sua relação com o número atômico. Detectando-se os raios x emitidos pela amostra e medindose o seu comprimento de onda, pode-se saber quais elementos estão presentes na amostra na área analisada. Conhecendo-se suas intensidades relativas é possível determinar a composição química elementar da região analisada da amostra (SILVA, [20--]). Este tipo de análise usa um material semicondutor, para detectar os raios X, e um analisador multicanal e converte a energia de raios X em uma contagem eletrônica. A partir do valor acumulado destas contagens é criado um espectro que representa a análise química da amostra. Para a análise quantitativa dos elementos, deve-se utilizar padrões com concentrações conhecidas dos elementos a serem analisados (MANSUR, [20--]).

As Figuras 4.70 a 4.74 ilustram as imagens e os espectros de EDS das amostras de SCoMoComCalc, SCoMoModCalc, SNiMoComCalc, SNiMoModCalc e SBA-15 Calc. As Figuras 4.75 a 4.79 mostram as imagens e os espectros de EDS das amostras de FCoMoComCalc, FCoMoModCalc, FNiMoComCalc, FNiMoModCalc e FDU-1 Calc.

Segundo WACHS (1992), o microscópio eletrônico de varredura é o primeiro instrumento analítico frequentemente utilizado quando se quer ter uma visão geral de um material.

A miscroscopia eletrônica de varredura é uma técnica substancialmente qualitativa, mas com a vantagem de fornecer a imagem do sólido em estudo. É um tanto quanto cara e normalmente não disponível nos laboratórios de caracterização. Entretanto, é usada para estudar catalisadores e obter informações sobre a forma, o tamanho, homogeneidade, presença de compostos amorfos e cristalinos e sua área relativa (LEOFANTI et al., 1997).

No caso das análises em questão, conforme descrito em 3.3.6.1 e 3.3.6.2, como o detector EDX estava acoplado ao microscópio, foi efetuada a análise química do material, evidenciando a presença dos seguintes elementos Si (silício), O (oxigênio), Mo (molibdênio), Co (cobalto) e Ni (níquel). Trata-se de uma análise semi-quantitativa, porém, pelas intensidades dos picos dos espectros de EDS, tem-se para os catalisadores CoMo a decrescente Si – O – Mo – Co e para os catalisadores NiMo, Si – O – Mo – Ni, coerentes com os teores propostos nas

Tabelas 4.3 e 4.4, onde os maiores teores para os metais são os de molibdênio e os menores, de cobalto e níquel.





















5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

- Foram sintetizados e caracterizados catalisadores de Co-Mo e Ni-Mo para hidrodessulfurização suportados em sílica mesoporosa ordenada (SBA-15 e FDU-1). A caracterização dos materiais por diferentes métodos possibilitou concluir que a estrutura mesoporosa dos suportes SBA-15 não se alterou, porém os suportes FDU-1 tiveram sua estrutura modificada. A TG/DTG permitiu verificar as características dos sais e simular a etapa de calcinação.
- As medidas de SAXS evidenciaram picos bem resolvidos e ótima qualidade estrutural, mesmo após a modificação com os óxidos de cobalto, níquel e molibdênio para os catalisadores suportados em SBA-15. Entretanto os catalisadores suportados em FDU-1 não apresentaram picos de difração bem definidos, mas apenas bandas de correlação que indicaram a formação de domínios de poros desordenados e domínios pouco ordenados.
- As medidas de adsorção de N₂ mantêm o mesmo perfil da literatura independente da concentração dos metais para os materiais SBA-15. Porém, para as amostras de FDU-1 pura e modificadas, o perfil foi diferente do esperado.Houve uma grande deformação no ramo da dessorção, característica de materiais com estrutura cúbica como-gaiola com entradas de poros maiores e deformadas (mesoporos retorcidos).
- Os teores de metais foram determinados por espectrometria atômica com plasma indutivamente acoplado.
- As áreas superficiais apresentaram valores interessantes, mesmo para os catalisadores suportados em FDU-1. Do ponto de vista de catálise, acreditase que os materiais sejam promissores.
6. PERSPECTIVAS

- Como perspectivas, sugere-se a realização de testes catalíticos com esses materiais sintetizados e sintetizar a sílica mesoporosa ordenada FDU-1 com outro direcionador de estrutura, pois esta apresentou diferenças na estruturação mesmo antes da impregnação com os metais, ou seja, é provável que o problema tenha ocorrido durante a síntese.
- ✓ Sintetizar os catalisadores utilizando promotores, como o tungstênio.
- Fazer a caracterização dos catalisadores calcinados por Espectroscopia Raman.

7. REFERÊNCIAS

AFTALION, F. **A History of the International Chemical Industry**. Philadelphia: University of Pennsylvania Press,1991.

A INDÚSTRIA DO PETRÓLEO. Vitória, Espírito Santo, 2000. Disponível em : http://www.biblioteca.sebrae.com.br/bds/BDS....>. Acesso em: 2008.

ARMOR, J. N. Applied Catalysis, v.78, p. 141,1991.

BABICH, I.V.; MOULIJN, J.A. Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review. **Fuel**, v. 82, n. 6, p. 607–631,2003.

BACANI, R. **Sistemas Porosos de Zircônia e Céria**. 2009. 67 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade de São Paulo – Instituto de Física, 2009.

BAGSHAW, S.A.; PROUZET, E.; PINNAVAIA, T.J. Templating of mesoporous molecular sieves by nonionic polyethylene oxide surfactants. **Science**, v.269, p. 1242-1244, 1995.

BANERJEE, N.; HAKIM, D. U.S. ends car plan on gas efficiency; looks to fuel cells. **The New York Times**, Jan 9, A1, 2002.

BECK ,J.S.; VARTULI, J.C.; KENNEDY, G.J.; KRESGE, C.T.; ROTH, W.J.; SCHRAMN,S.E. Molecular or supramolecular templating: defining the role of surfactant chemistry in the formation of microporous and mesoporous molecular sieves. **Chemistry of Materials**, v.6, p.1816-1821, 1994.

BECK, J.S.; VARTULI, J.C.; ROTH, W.J.; et al. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. **Journal of the American Chemical Society**, v. 114, p. 10834-10843, 1992.

BEHRENS, P. Mesoporous inorganic solids. **Advanced Mater**ials, v. 5, p.127-132, 1993.

BERGGREN, A.; PALMQVIST, A. E. C.; HOLMBERG, K. Surfactant-templated mesostructured materials from inorganic silica. **Soft Matter** v. 1, p. 219-226, 2005.

BP. BP Statistical Review of World Energy 2001.BP p.l.c.: London, U.K., 2001.

BRINKER, C.J. Porous inorganic materials. Current Opinion in Solid State & Materials Science, v. 1:, p. 705-798, 1996.

BRINKER, C.J.; SCHERER, G.W. **Sol-gel science**. London: Academic Press 1990, p. 97-234.

CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais – Uma Introdução**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2008.

CAVANI, F.;TRIFIRO, F. Classification of industrial catalysts and catalysis for

petrochemical industry. Catalysis Today, v. 34, p. 269-279, 1997.

CHAO, M.C.; WANG, D. S.; LIN, H. P.; MOU, C.Y. Control of single crystal morphology of SBA-1 mesoporous silica. Journal of Materials Chemistry, v. 13, p. 2853-2854, 2003.

CHATTERJEE, M.; IWASAKI ,T.; ONODERA. Y.; NAGASE, T. Synthesis of nanosized platinum cluster in cubic mesoporous material via a direct introduction method. **Catalysis Letters,** v.61, p. 199-102,1999.

CHAUVEL, A.; DELMON, B.; HOELDERICH, W. F. **Applied Catalalysis A**, v.115, p.173, 1994.

CHENG, S.; DAS, D. US20026497857, 2002.

CHOI, D.G.; YANG, S.M. Effect of two step sol-gel reaction on the mesoporous silica structure. **Journal of Colloid Interface Science**, v. 261, p. 127-132, 2003.

CIDES da SILVA, L.C.; ARAUJO, G.L.B.; SEGISMUNDO, N.R.; MOSCARDINI, E.F.; MERCURI, L.P.; COSENTINO, L.C.; FANTINI, M.C.A.; MATOS, J.R.. DSC estimation of structural and textural parameters of SBA-15 silica using water probe. **Journal of Thermal Analysis Calorimetry**, v. 97, n. 2, p. 701-704, 2009.

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

CLARKE, J. K. A.; ROONEY, J. J. Advances in Catalysis, v. 25, p. 125, 1976.

CLAVIER, C.W.; RODMAN, D.L.; SINSKI, J.F. et al. A method for the preparation of transparent mesoporous silica sol-gel monoliths containing grafted organic functional groups. **Journal of Materials Chemistry**, v. 15, p. 2356 -2361, 2005.

COLUCCIA, S.; GIANOTTI, E.; MARCHESE, L. Innovative nanoporous materials: metal- aluminophosphates. **Materials Science and Engineering C**., v.15:, p. 219-229, 2001.

CORMA, A. From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis. **Chemical Reviews**., v. 97, p. 2373-2419, 1997.

CORMA, A.; MARTINEZ, A.; MARTINEZSORIA, V,; MONTON, J.B. Hydrocracking of vacuum gasoil on the novel mesoporous MCM41aluminosilicate catalyst. **Journal** of **Catalysis**, v. 153, p. 25-31,1995.

CRAIEVICH, A. F. Small-angle X-ray scattering by nanostructured materials – Handbook of Sol-Gel Science and Technology – Volume II: Materials characterization. Chapter 8. Kluwer Academic Publishers, 2005.

CULLITY, B.D. **Elements of X-Ray Diffraction**. Massachusetts: Addison Wesley, 1956.

CUNDY, C.S.; COX, P.A. The hydrothermal synthesis of zeolites: History and development from the earliest days to the present time. **Chemical Reviews**., v. 103, p. 601-663, 2003.

DAVIS, B. H. "Development of the Science of Catalysis". In: ERTL, G.; KNÖZINGER,H.; WEITKAMP, J. Handbook of Heterogeneous Catalysis, v. 1, Weinheim:Wiley-VCH,1997, p.13.

DAVIS, M.E. Ordered porous materials for emerging applications. **Nature**, v. 417, p. 813-821, 2002.

DAVIS, M.E.; VAUDRY, F.J.P. US5863515 ,1999.

DAVIS, M.E.; LOBO, R.F. Zeolite and molecular sieve synthesis. Chemistry of Materials, v. 4, p. 756-768, 1992.

DAVIS, M.E.; SALDARRIAGA, C.; MONTES, C.; GARCES, J.; CROWDERT, C. A molecular sieve with eighteen-membered rings. **Nature**, v.331, p.698-699, 1988.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C.I.; MACHADO, G. Microscopia eletrônica de varredura : aplicações e preparação de amostras : materiais poliméricos, metálicos e semicondutores. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

ECHCHAHED, B.; MOEN, A.; NICHOLSON, D.; BONNEVIOT, L. Iron-modified MCM-48 mesoporous molecular sieves. **Chemistry of Mater**ials, v. 9, p.1716-1719, 1997.

ELMASRY, M. A.A.; GABER, A.; KHATER, E. M. Thermal decomposition of Ni(II) e Fe(III) nitrates and their mixture. **Journal of Thermal Analysis**, v. 52, p.489-495,1998.

EPA. Control of diesel fuel quality. Fed. Reg. 64, 26142–26158,1999.

FANTINI, M. C. A. **Análise Estrutural e Morfológica por Raios X**. Apostila da disciplina Técnicas de Raios X e de Feixe lônico Aplicados a Análise de Materiais, 2004.

FENG ,P.;BU, X.; PINE, D.J. Control of pore sizes in the mesopororous silica templated by liquid crystals in block copolymer-cosurfactantwater system. **Langmuir,** v.16, p. 5304-5310, 2000.

FERMINO, T. Z. Aplicações Clássicas da Técnica de Espalhamento de Raios X a Baixo ângulo em Materiais Nanoestruturados. 2011. 37 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel e Licenciado em Física) – Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho, Rio Claro, 2011.

FIGUEIREDO, J.L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise Heterogênea**. Fundação Calouste Gulbenkian. Lisboa, 1989.

FRASER, R. D. B.; MACRAE, T. P. **Confirmation in fibrous proteins**. New York: Academic Press, 1973.

FUKUDA, K.; FUKUNAGA, K.; YAMASHITA, H. EP1502898, 2006.

FUKUOKA, A.; HIGASHIMOTO, N.; SAKAMOTO, Y.; INAGAKI, S.; FUKUSHIMA, Y.; ICHIKAWA, M. Preparation and catalysis of Pt and Rh nanowires and particles in FSM-16. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 48, p.171-179,2001.

GELLMAN, A. J. Accounts of Chemical Research., v. 33, p. 19, 2000.

GELLMAN, A. J. Current Opinion in Solid State & Materials Science, v. 5, p. 85, 2001.

GIL, E.S.; MATOS, J.R. Métodos Calorimétricos. In: GIL, E.S. **Controle físicoquímico de qualidade de medicamentos**. 2. ed. São Paulo: Pharmabooks, 2007.

GIRGIS, M.J.; GATES, B.C. Reactivities, reaction networks, and kinetics in highpressure catalytic hydroprocessing. **Industrial & Engineering Chemical Research** , v. 30, p. 2021-2058,1991.

GO'MEZ, S.; GIRALDO, O.; GARCE'S, L.J.; VILLEGAS, J. SUIB SL. New synthetic route for the incorporation of manganese species into the pores of MCM-48. **Chemistry of Mater**ials, v.16, p. 2411-2417, 2004.

GU, C.; CHIA, P. A.; ZHAO, X.S. Doping of europium in the pores of surfacemodified SBA-15. Appl. **Surface Sci**ence, v. 237, p. 387-392, 2004.

GUINIER, A.; FOURNET, G. **Small-Angle Scattering of X-Rays**. New York: John Wiley & Sons, 1955.

GUINIER, A. X-ray diffraction in crystals, imperfect crystals, and amorphous bodies. San Francisco: W. H. Freeman, 1963.

HAINES, P.J.**Thermal Methods of Analysis: Principles, Applications and Problems**. 1. ed. London: Chapman & Hall, 1995.

HE ,N.Y.; CAO, J.M.; BAO, S.L.; XU, Q.H. Room-temperature synthesis of an Fecontaining mesoporous molecular sieve. **Materials Letters.**, v. 31, p. 133-136, 1997.

HEINEMANN, H. "Development of Industrial Catalysis" .In: ERTL G.; KNÖZINGER,H.; WEITKAMP, J. **Handbook of Heterogeneous Catalysis**, v. 1. Weinheim: Wiley-VCH, 1997, p. 35.

HENRIQUE, F.; SILVA, P.; PASTORE, H.O. The syntheses of mesoporous molecular sieves in fluoride medium. **Chemical Communications**, p. 833-834,1996.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. 6. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009. HOLMBERG, K.; JÖNSSON, B.; KRONBERG, B.; LINDMAN, B. **Surfactants and polymers in aqueous solution**. 2nd ed. England: John Wiley & Sons Ltd, 2003.

HUKINS, D. W. L. X-ray diffraction by disordered and ordered systems. Oxford: Pergamon Press, 1981.

HUO, Q.; MARGOLESE, D.I.; CIESLA, U. et al. Organization of organic molecules with inorganic molecular species into nanocomposite biphase arrays. **Chemistry of Materials**, v.6, p. 1176-1191, 1994.

HUO, Q.; MARGOLESE, D.I.; STUCKY, G.D. Surfactant control of phases in the synthesis of mesoporous silica-based materials. **Chemistry of Mater**ials, v.8, p. 1147-1160, 1996.

HOU, X.; JONES, B. T.Inductively Coupled Plasma / Optical Emission Spectrometry. In: **Encyclopedia of Analytical Chemistry**. R. A. Meyers (Ed.). Chichester: John Wiley & Sons Ltd., 2000.

INAGAKI, S.; FUKUSHIMA, Y.; KURODA, K. Synthesis of highly ordered mesoporous materials from a layered polysilicate. **Journal of the Chemical Society Chemical Commun**ications ,p. 680-682, 1993.

IONASHIRO, M.A.; GIOLITO, I. Nomenclatura, padrões e apresentação dos resultados em análise térmica. **Cerâmica**, v.26, n.121, p.17-24, 1980.

IONASHIRO, M. Giolito: Fundamentos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial / Calorimetria Exploratória Diferencial. São Paulo: Giz Editorial, 2005.

JANICKE, M.T.; LANDRY, C.C.; CHRISTIANSEN, S.C.; BIRTALAN, S.; STUCKY, G.D.; CHMELKA ,B.F. Low silica mcm-41 composites and mesoporous solids. **Chemistry of Mater**ials, v. 11, p. 1342-1351, 1999.

JIANG, Q.; WU, Z.Y.; WANG, Y.M. et al. Fabrication of photoluminescent ZnO/SBA-15 through directly dispersing zinc nitrate into the as-prepared mesoporous silica occluded with template. **Journal of Materials Chem**istry, v.16, p. 1536-1542, 2006.

JOHNSON, B.F.G.; RAYNOR, S.A.; BROWN, D.B.; et al. New catalysts for clean technology. **Journal of Molecular Catalysis A Chemical**, v. 182-183, p. 89-97, 2002.

JONES, D.J.; JIMÉNEZ-JIMÉNEZ, J.; JIMÉNEZ-LÓPEZ, A. et al. Surface characterisation of zirconium-doped mesoporous silica. **Chemical Communications**, p. 431-432, 1997.

KHODAKOV, A.Y.; BECHARA, R.; GRIBOVAL-CONSTANT, A. Fischer–Tropsch synthesis over silica supported cobalt catalysts: mesoporous structure versus cobalt surface density. **Applied Catalysis A**, v. 254, p. 273-288, 2003.

KIM, J.M.; HAN, Y.J.; CHMELKA, B.F.; STUCKY, G.D. One-step synthesis of ordered mesocomposites with non-ionic amphiphilic block copolymers: implications of isoelectric point, hydrolysis rate and fluoride. **Chemical Communications**., p. 2437-2438, 2000.

KIM, J.M.; KWAK, J.H.; JIM, S.; RYOO, R. Ion exchange and thermal stability of MCM-41. **Journal of Physical Chem**istry, v. 99, p. 16742-16747, 1995.

KIM, J.M.; RYOO, R. Synthesis of MCM-48 single crystals. **Chemical Communications**, p. 259-260, 1998.

KLOETSTRA, R.K.; VAN BEKKUM, H. Base and acid catalysis by the alkalicontaining MCM-41 mesoporous molecular sieves. **Journal of Chemical Society Chemical Communications**, p. 1005-1006, 1995.

KLUG, H.P.; ALEXANDER, L.E. X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials. New York: J. Wiley & Sons Inc., 1974.

KRESGE, C.T.; LEONOWICZ, M.E.; ROTH, W.J.; VARTULI, J.C.US5098684, 1992.

KRESGE, C.T.; LEONOWICZ, M.E.; ROTH, W.J.; VARTULI, J.C.; BECK, J.S. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. **Nature**, v. 359, p. 710-712, 1992.

Kruk, K; CELER, Ewa B. ; Jaroniec, M. Chemistry of Materials, v. 16, p. 698, 2004.

KRUK,M.;JARONIEC,M.;SAYARI,A. Relations between Pore Structure Parameters and Their Implications for Characterization of MCM-41 Using Gas Adsorption and X-ray Diffraction. **Chemistry of Materials**, v. 11, n.2, p.492-500,1999.

KUGITA, T.; JANA, S.K.; OWADA, T.; HASHIMOTO, N.; ONAKA, M.; NAMBA, S. Mesoporous Al-containing MCM-41 molecular sieves: highly active catalysts for Diels–Alder reaction of cyclopentadiene with α , β -unsaturated aldehydes. **Applied Catalysis A**, v. 245, p. 353-362, 2003.

LEOFANTI,G.;TOZZOLA,G.;PADOVAN,M.;PETRINI,G.;BORDIGA,S.;ZECCHINA,A. Catalyst characterization: characterization techniques. **Catalysis Today**, v. 34, p. 307-327, 199

LIANG, Y.; ERICHSEN, E.S.; HANZLIK, M.; ANWANDER, R. Facile Mesophase Control of periodic mesoporous organosilicas under basic conditions. **Chemistry of Materials**, v. 20, p. 1451-1458, 2008.

LONG, R.; YANG, R.T. Pt/MCM-41 catalyst for selective catalytic reduction of nitric oxide with hydrocarbons in the presence of excess oxygen. **Catalysis Lett**ers, v. 52, p. 91-96,1998.

MALISKA, A. M. Microscopia Eletrônica de Varredura,[20--]. Disponível em:<<u>http://www.materiais.ufsc.br/lcm/web-MEV/MEV_Apostila.pdf</u>>. Acesso em: jul. 2013.

MANSUR, H. S. **Capítulo 7- Técnicas de Caracterização de Materiais**. Disponível *em:<www.biomaterial.com.br/capitulo7part01.pdf>*. Acesso em: jul. 2013.

Manufacturers of Emission Controls Association. **The Impact of Sulfur in Diesel Fuel on Catalyst Emission Control Technology**. Manufacturers of Emissions Controls Association. Washington, DC.

MATOS, J. R.; MERCURI, L. P.; KRUK, M.; JARONIEC, M. Toward the synthesis of extra-large-pore MCM-41 analogues. **Chemistry of Mater**ials, v.13, p. 1726-1731,2001.

MATOS, J.R.; KRUK,M.; MERCURI, L.P.; JARONIEC, M.; ZHAO,L.; KAMIYAMA,T.; TERAZAKI, O.; PINNAVAIA, T. J.; LIU, Y. Ordered Mesoporous Silica with Large Cage-Like Pores: Structural Identification and Pore Connectivity Design by Controlling the Synthesis Temperature and Time. Journal of the American Chemical Society, v. 125, p. 821-829, 2003.

MATOS, J.R.; MACHADO, L.D.B. Análise Térmica – Termogravimetria. In: CANEVAROLO JÚNIOR, S.V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber, 2004.

MATOS, J.R.; MERCURI, L.; BARROS, G. Análise Térmica Aplicada a Fármacos e Medicamentos. In: STORPIRTIS, S.; GONÇALVES, J. E.; CHIANN, C.; GAI, M. N. **Biofarmacotécnica**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2009.

McCULLOCH, D. C. **Catalytic Hydrotreating in Petroleum Refining.** In: LEACH, B. E. Applied Industrial Calatysis. Nova York: Academic Press, Inc., 1983, p. 69-121

McCULLOCH, D. C. Catalytic Hydrotreating in Petroleum Refining. In: LEACH, B. E. Applied Industrial Calatysis. Nova York: Academic Press, Inc., 1983, p. 69-121.

MELO, C. A.; SANTOS, F. K. G.; CARVALHO, M.W. N.C. Estudo de materiais micro e mesoporosos na hidrodessulfurização (HDS) de frações de petróleo.In: VII ENCONTRO LATINO AMERICANO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA e IV ENCONTRO AMERICANO DE PÓS-GRADUAÇÃO, Vale do Paraíba, p. 1315-1318, 2004. Disponível <<u>http://www.inicepg.univap.br/cd/INIC_2004/trabalhos/epg/pdf/EPG3-18.pdf</u>. Acesso

em: 2008.

MENDHAM,J.; DENNEY, R.C.; BARNES, J.D.; THOMAS,M. J. K. VOGEL – **Análise Química Quantitativa**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2002.

MISONO, M.; NOJIRI, N. Applied Catalysis, v. 64, p. 1,1990.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A.D. Análise Térmica de Materiais.2. ed. São Paulo: Artliber, 2009.

MRAVEC, D.; HUDEC, J.; JANOTKA, I. Some possibilities of catalytic and

noncatalytic utilization of zeolites. Chemical Papers, v. 59, p. 62-69, 2005.

NAIK, B.; GHOSH, N. A Review on Chemical Methodologies for Preparation of Mesoporous Silica and Alumina Based Materials. **Recent Patents on Nanotechnology**, v.3, n. 3, p. 213-224, 2009.

NEIVA, A. C. PQI-5841 – **Princípios de Caracterização de Materiais por Espectroscopia, Difração e Imagem** (apostila),Escola Politécnica, USP, 2009.

OKUMURA, F.; CAVALHEIRO, E. T. G.; NÓBREGA, J. A. Experimentos Simples Usando Fotometria de Chama para Ensino de Princípios de Espectrometria Atômica em Cursos de Química Analítica. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 832-836, 2004.

PARK ,Y.; KANG, T.; LEE, J.; KIM, P.; KIM, H.; YI, J. Single-step preparation of Ni catalysts supported on mesoporous silicas (SBA-15 and SBA-16) and the effect of pore structure on the selective hydrodechlorination of 1,1,2 trichloroethane to VCM. **Catalysis Today**, v. 97, p. 195-103, 2004.

PERKINS, S. J.; ASHTON, A. W.; BOHEM, M. K.; CHAMBERLAIN, D. Molecular structures from low angle X-ray and neutron scattering studies. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 22, p. 1-16, 1998.

PRINS, R. Catalytic hydrodenitrogenation. **Advances in Catalysis.**, v. 46, p. 399–464, 2001.

POLARZ, S.; ANTONIETTI, M. Porous materials via nanocasting procedures: innovative materials and learning about soft-matter organization. **Chemical Communications**., p. 2504-2593, 2002.

PROUZET, E.; PINNAVAIA, T.J. Assembly of mesoporous molecular sieves containing wormhole motifs by a nonionic surfactant pathway: control of pore size by synthesis temperature. **Angewandte Chemie International Edition Eng.**, v.36, p. 516-518,1997.

RAVIKOVITCH,P.I.; NEIMARK, A. V. Density functional theory of adsorption in spherical cavities and pore size characterization of templated nanoporous silicas with cubic and three-dimensional hexagonal structures. **Langmuir**, v. 18, p. 1550-1560, 2002.

RUSSEL, J.B. Química Geral – Volume 1. 2. ed. São Paulo: Makron Books, 1994.

SAKTHIVEL, A.; DAPURKAR, S.E.; SELVAM, P. Mesoporous (Cr)MCM-41and (Cr)MCM-48 molecular sieves:promising heterogeneous catalysts for liquid phase oxidation reactions. **Catalysis Letters**, v. 77, p.155-158, 2001.

SCHMIDT-WINKEL, P.; LUKENS, W.W. Jr.; ZHAO, D.; YANG, P.; CHMELKA, B.F.; STUCKY, G.D. Mesocellular siliceous foams with uniformly sized cells and windows. **Journal of the American Chemical Soc**iety, v. 121, p. 2542-2555, 1999.

SCHMIDT-WINKEL, P.; YANG, P.; MARGOLESE, D.I.; CHMELKA, B.F.; STUCKY,

G.D. Fluoride-induced hierarchical ordering of mesoporous silica in aqueous acid-syntheses. **Advanced Mater**ials, v. 11, p. 303-307, 1999.

SCHÜTH, F. Endo- and exotemplating to create high-surface-area inorganic materials. **Angewandte Chemie International Ed**ition ,v. 42, p. 3604-3622, 2003.

SERWICKA, E.M. Surface and porosity, X-ray diffraction and chemical analyses. **Catalysis Today**, v. 56, p. 335-346, 2000.

SETOGUCHI, Y.M.; TERAOKA, Y.; MORIGUCHI, I.; KAGAWA, S. Rapid room temperature synthesis of hexagonal mesoporous silica using inorganic silicate sources and cationic surfactants under highly acidic conditions. **Journal of Porous Materials**, v. 4, p. 129-134, 1997.

SHAH, P.; RAMASWAMY, A.V.; LAZAR, K.; RAMASWAMY, V. Direct hydrothermal synthesis of mesoporous Sn-SBA-15 materials under weak acidic conditions. **Microporous and Mesoporous Mater**ials, v.100, p. 210-226, 2007.

SHAHEEN, W. M.; SELIM, M.M. Thermal Decompositions of Pure and Mixed Manganese Carbonate and Ammonium Molybdate Tetrahydrate. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 59, p. 961-970, 2000.

SHRIVER, D. F. [et al.]. Química Inorgânica. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2008.

SILVA, D. Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV – Aula 1. Disponível em: <<u>http://www.ige.unicamp.br/site/aulas/186/MevAula1.pdf</u> > . Acesso em: jul. 2013.

SING, K.S.W.; EVERETT, D.H.; HANL, R.A.W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R.A.; ROUQEIROL, J.; SIEMIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solidsystems with special reference to the determination of surfasse área and porosity. **Pure and Applied Chemistry**, Research Triangle Park, v.57, n.4, p.603-619, 1985.

SIVASANKER, S. **Catalysis in Petroleum Refinig.** In: VISWANATHAN, B.;SIVASANKER, S.; RAMASWANY, A. V. Catalysis – Principles and Applications. India: Narosa, 2002.

SOLER-ILLIA, G.J. de A.A.; SANCHEZ, C.; LEBEAU, B.; PATARIN, J. Chemical strategies to design textured materials: from microporous and mesoporous oxides to nanonetworks and hierarchical structures. **Chemical Reviews**, v.102, p. 4038-4093, 2002.

SONG, C. Fuel processing for low-temperature and high-temperature fuel cells. Challenges, and opportunities for sustainable development in the 21st century. **Catalysis Today**, v. 77, n. 1, p. 17–50, 2002.

SONG, C.; MA, X. New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 41, p. 207-238, 2003.

SONG, C. An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel. **Catalysis Today**, v. 86, n.(1–4), p.211–263, 2003.

SONG, C.;TURAGA, U.T.; MA, X. **Desulfurization**. Encyclopedia of Chemical Processing DOI: 10.1081/E-ECHP-120007732. USA: Taylor & Francis, 2006.

STEIN, A. Advances in microporous and mesoporous solids - highlights of recent progress. Advanced Materials, v. 15, p. 763-775, 2003.

SUN, J.H.; COPPENS, M.O. A hydrothermal post-synthesis route for the preparation of high quality MCM-48 silica with a tailored pore size. **Journal of Materials Chemistry**, v. 12:, p. 3016-3020, 2002.

SZKLO, A.;ULLER,V. C. Fundamentos do Refino de Petróleo – Tecnologia e Economia. 2. ed.Rio de Janeiro: Interciência, 2008.

TANEV, P.T.; CHIBWE, M.; PINNAVAIA, T.J. Titanium-containing mesoporous molecular sieves for catalytic oxidation of aromatic compounds. **Nature**, v.368, p. 321-323, 1994.

TOPSOE, H.; CLAUSEN, B.S.; MASSOTH, F.E. Hydrotreating catalysis. Science and Technology. Berlin: Springer-Verlag, 1996; 310 p.

TOPHAM, S.A. In: ANDERSON J. R.; BOUDART, M. Catalysis: Science and Technology, v. 7. Berlin: Springer, 1987, p. 1.

TOUVELLE, M.S.; MCVICKER, G.; DAAGE, M.; HUDSON, C.W.; KLEIN, D.P.; COOK, B.R.; CHEN, J.G.; HANTZER, S.; VAUGHAN, D.E.W.; ELLIS, E.S. **Selective ring opening of naphthenic molecules**. In: 17th North American Catalysis Society Meeting, Toronto, Canada, 2001.

VAINSHTEIN, B. K. **Diffraction of X-rays by chain molecules**. London: Elsevier, 1966.

VARNES, A. W. Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy. In: SETTLE, F. A. **Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry**. New Jersey: Prentice-Hall, 1998.

VARTULI, J.C.; KRESGE, C.T.; Roth, W.J. et al. In: MOSER, W.R. Ed. Advanced catalysts and nanostructured materials: modern synthesis methods. New York: Academic Press, 1996, p. 1-19.

VINADÉ, M. E. C.; VINADÉ, E. R. C. **Métodos Espectroscópicos de Análise Quantitativa.** Santa Maria: Ed. UFSM, 2005.

VOEGTLIN, A.C.; RUCH, F.; GUTH, J.L.; PATARIN, J.; HUVE, L. F- mediated synthesis of mesoporous silica with ionic- and non-ionic surfactants. A new templating pathway. **Microporous Materials**, v. 9, p. 95-105, 1997.

VRIELING, E.G.; SUN, Q.; BEELEN, T.P.M., et al. Controlled silica synthesis

inspired by diatom silicon biomineralization. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**.,v. 5, p. 68-78, 2005.

WACHS, I. E. Characterization of Catalytic Materials.USA: Butterworth-Heinemann, 1992.

WENDLANDT, W.W. Thermal Analysis. 3. ed. New York: Willey, 1986.

WESS, T.J.; DRAKOPOULOS, M.; SNIGIREV, A.; WOUTERS, J. PARIS, O.; FRATZL, P.; COLLINS M.; HILLER, J.; NIELSEN, K. The use of small-angle X-ray diffraction studies for the analysis of structural features in archaeological samples. **Archaeometry**, v. 43, p. 117-129, 2001.

WHITEHURST, D.D.; ISODA, T.; MOCHIDA, I.Present state of the art and future challenges in the hydrodesulfurization of polyaromatic sulfur compounds. **Advances in Catal**ysis, v. 42, p.345-471, 1998.

WILSON, S.T.; LOK, B.M.; MESSINA, C.A.; CANNAN, T.R.; FLANIGEN, E.M. Aluminophosphate molecular sieves: a new class of microporous crystalline inorganic solids. **Journal of the American Chemical Society**, v. 104:, p. 1146-1147, 1982.

WU, P.; TATSUMI, T.; KOMATSU, T.; YASHIMA, T. Postsynthesis, Characterization, and catalytic properties in alkene epoxidation of hydrothermally stable mesoporous Ti-SBA-15. **Chemistry of Mater**ials, v.14, p. 1657-1664, 2002.

YANAGISAWA, T.; SCHIMIZU, T.; KURODA, K.; KATO, C. The preparation of alkyltrimethylammonium-kanemite complexes and their conversion to mesoporous materials. **Bulletin of Chemical Society of Japan**., v. 63, p. 988-992, 1990.

Yang, R.T.; Pinnavaia, T.J.; Li, W.; Zhang. W. Fe3+ exchanged mesoporous Al-HMS and Al-MCM-41 molecular sieves for selective catalytic reduction of NO with NH3. **Journal of Catalysis,** v. 172; p.488-493,1997.

YANG, C.M.; KALWEI, M.; SCHÜTH, F.; CHAO, K.J. Gold nanoparticles in SBA-15 showing catalytic activity in CO oxidation. **Applied Catalysis A General**., v. 254, p. 289-96, 2003.

YING, J.Y.; MEHNERT, C.P.; WONG, M.S. Synthesis and aplications of supramolecular templated mesoporous materials. **Angewandte Chemie International Edition** v. 38, p. 56-77, 1999.

YU, C.; YU, Y.; ZHAO, D. Chemical Communications, v. 7, p. 575-576, 2000.

Zhang, L.; Ying, J.Y. Synthesis and characterization of mesoporous niobium-doped silica molecular-sieves. **AIChE Journal**, v. 43:, p. 2701-2793, 1997.

ZHANG, W.; PINNAVAIA, T. J. Transition metal substituted derivatives of cubic MCM-48 mesoporous molecular sieves. **Catalysis Lett**ers, v. 38, p.261-265, 1996.

ZHAO, D.; HUO, Q.; FENG, J.; CHMELKA, B.F.; STUCKY, G.D. Journal of the American Chemical Society, v.120, p. 6024-6036, 1998.

ZHAO, X.S.; LU, G.Q.; MILLAR, G. J. Advances in the mesoporous molecular sieve MCM-41. **Industrial & Engineering Chemical Research**, v. 35, p. 2075-2090, 1996.

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

ZHAO, D.; FENG, J.; HUO, Q.; MELOSH, N.; FREDRICKSON, G.H.; CHMELKA, B.F.; STUCKY, G.D. **Science**, v. 279, p. 548-552, 1998.

ZHAO, D.; SUN, J.; LI, Q.; STUCKY, G.D. Morphological control of highly ordered mesoporous silica SBA-15. **Chemistry of Mater**ials, v. 12:, p. 275-279, 2000.

SÚMULA CURRICULAR

DADOS PESSOAIS

Nara Andréa de Oliveira

Santo André, 20 de julho de 1970.

EDUCAÇÃO

E.E.P.S.G. "Dr. Américo Brasiliense" (1988) – Santo André

FEI – Faculdade de Engenharia Industrial – São Bernardo do Campo (1996) – Engenharia Química

Universidade de São Paulo – Instituto de Química (2008) - Mestrado em Química – Área: Química Analítica - Dissertação: Síntese e Caracterização de Catalisadores de Níquel Suportados em Sílica Mesoporosa Altamente Ordenada para Hidrogenação de Óleos Vegetais.

FORMAÇÃO COMPLEMENTAR

Oswaldo Cruz - Gestão Ambiental (Lato Sensu) - 2008. Monografia: Catálise Ambiental e Sua Importância no Controle da Poluição Atmosférica Proveniente de Veículos Automotores

Oswaldo Cruz – Licenciatura Plena em Química – julho/2003

Oswaldo Cruz – Lato Sensu em Química - abril/2002

FEI - IECAT - Instituto de Especialização em Ciências Administrativas e Tecnológicas

1998 - Pós-Graduação em Gerenciamento da Qualidade (Especialização)

OCUPAÇÃO

Desde 02/07 – Faculdade de Ciências Farmacêuticas e Bioquímicas "Oswaldo Cruz" ✓ Professora Colaboradora de Química Geral e Inorgânica – Laboratório

Desde 2009 – Centro de Pós-Graduação Oswaldo Cruz

- Curso: Análise Instrumental Avançada Professora do Módulo: Tratamento de Dados Instrumentais
- ✓ Curso: Lato Sensu em Química Professora do Módulo: Análise Instrumental

CONGRESSOS

"Estudo do Comportamento Térmico de Etanossulfonatos de Metais Alcalinos Terrosos – parte 1" na forma de pôster durante o IV Congresso Brasileiro e 2º Congresso Pan-Americano de Análise Térmica e Calorimetria em Poços de Caldas – MG, no período de 11 a 14 de abril de 2004.

"Avaliação Termogravimétrica da Eficiência de Extração por Solvente do Molde Empregado na Síntese da Sílica Mesoporosa Altamente Ordenada". – na forma de pôster durante o V Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria em Poços de Caldas – MG, em abril de 2006.

"Avaliação da Encapsulação do OEAC na Sílica Mesoporosa Ordenada SBA-15 Via TG e Planejamento Fatorial 2³". – na forma de pôster durante o V Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria em Poços de Caldas – MG, em abril de 2006.

"Avaliação por DSC da Incorporação de Enxofre em Solução Sólida no Silicato Dicálcico do Clínquer de Cimento Portland". – na forma de pôster durante o V Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria em Poços de Caldas – MG, em abril de 2006.

EFEITO DA MASSA AMOSTRAL NA CINÉTICA DE DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA: O CASO DO PADRÃO DE OXALATO DE CÁLCIO MONOHIDRATADO – na forma de pôster durante o VIII Congresso Brasileiro e III Congresso Pan-Americano de Análise Térmica e Calorimetria 01 a 04 de Abril de 2012 – Campos do Jordão – SP -Brasil

CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE COCO POR TÉCNICAS TERMOANALÍTICAS– na forma de pôster durante o VIII Congresso Brasileiro e III Congresso Pan-Americano de Análise Térmica e Calorimetria 01 a 04 de Abril de 2012 – Campos do Jordão – SP – Brasil

ESTUDO TERMOANALÍTICO COMPARATIVO DAS SACOLAS DE SUPERMERCADO - na forma de pôster durante o VIII Congresso Brasileiro e III Congresso Pan-Americano de Análise Térmica e Calorimetria 01 a 04 de Abril de 2012 – Campos do Jordão – SP – Brasil

ESTUDO TERMOANALÍTICO DE BLENDAS DE POLIÉSTER E POLI(ÁCIDO LÁCTICO) UTILIZADAS EM SACOLINHAS BIODEGRADÁVEIS DE SUPERMERCADO - na forma de pôster durante o VIII Congresso Brasileiro e III Congresso Pan-Americano de Análise Térmica e Calorimetria 01 a 04 de Abril de 2012 – Campos do Jordão – SP – Brasil

Artigo

SILVA, L. C. C.; ABATE, G.; OLIVEIRA, N. A.; FANTINI, M. A. C.; MASINI, J.C.; MERCURI L.P.; OLJHOVYK, O.; JARONIEC, M,; MATOS, J. R. Microwave synthesis of FDU-1 silica with incorporated humic acid and its applications for sdsorption of Cd2+ from aqueous solutions. Studies in Surface Science and Catalysis, v. 156, p. 941-950,2005.

OUTRAS ATIVIDADES

"Seminários de Preparação Pedagógica", parte integrante do Programa de Aperfeiçoamento ao Ensino (PAE), realizados nos dias 23 e 24 de outubro de 2008, na Faculdade de Educação da Universidade de São Paulo, com carga horária de 15 horas.

"Seminários de Preparação Pedagógica", parte integrante do Programa de Aperfeiçoamento ao Ensino (PAE), realizados nos dias 16 e 17 de novembro de 2009,, na Faculdade de Educação da Universidade de São Paulo, com carga horária de 15 horas.

"Seminário de Atualização Docente: Avaliação e Aprendizagem", proferido pela Prof^a. Dra. Marialba Rossi Tavares do Instituto Superior de Educação, no dia 23 de maio de 2009, com 2 horas de duração (Faculdades Oswaldo Cruz).

- Curso de Extensão Universitária na Modalidade de Difusão: Redação Acadêmica para Pós-Graduação – Nível 2 – USP – 24/09/2010 a 26/11/2010 – 25 horas.

- Curso Estruturação de Artigo para Publicação Internacional – Faculdade de Arquitetura e Urbanismo – FAU / USP – São Paulo – 05 de julho de 2010 – 7 horas.

- Seminário Técnico de Cromatografia Líquida, Gasosa e SPE - Faculdade de Ciências Farmacêuticas – USP- São Paulo – 25 de agosto de 2010 – 4 horas.

- Seminário: Rio Tietê – Despoluição e Qualidade de Vida – CRQ-IV – São Paulo – 22 de setembro de 2010, das 8:30h às 17:10h.

- I Workshop Internacional de Eletroforese Capilar e Tecnologia de Microchip – Faculdade de Ciências Farmacêuticas – USP- São Paulo – 01 e 02 de dezembro de 2010 – 16 horas.

"Análise Instrumental – da Amostragem à Validação, realizado no dia 25 de Maio de 2013,em Sorocaba, com duração de 8 horas – Rumos consultoria e Assessoria em Gestão Educacional

ORIENTAÇÃO DE MONOGRAFIAS:

SILVA, Fernando Gonçalves. **Determinação de Conservantes em Produtos Cosméticos por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência.** Monografia apresentada ao Centro de Pós-Graduação das Faculdades Oswaldo Cruz como parte dos requisitos exigidos para a conclusão do curso: Lato Sensu em Química. São Paulo, 2011.

CASTRO, Graziela Regina de. **Determinação de Resíduos de Avermectinas em Fígado Bovino utilizando a Técnica Analítica de Fluorescência para Detecção.** Monografia apresentada ao Centro de Pós-Graduação das Faculdades Oswaldo Cruz como parte dos requisitos exigidos para a conclusão do curso de Análise Instrumental Avançada. São Paulo, 2011.

BONFIM, Eder Marcelo. Aplicação das Espectroscopias Raman e Infravermelho (NEAR-IR E FT-IR) em Laboratórios de Controle de Qualidade. (Não publicada). Monografia apresentada ao Centro de Pós-Graduação das Faculdades Oswaldo Cruz como parte dos requisitos exigidos para a conclusão do curso de Análise Instrumental Avançada. São Paulo, 2011.

FELISBERTO, Carlos Roberto. **Cromatografia Gasosa - Desenvolvimento e Aplicabilidade**.(Não publicada). Monografia apresentada ao Centro de Pós-Graduação das Faculdades Oswaldo Cruz como parte dos requisitos exigidos para a conclusão do curso de Análise Instrumental Avançada. São Paulo, 2011.

CORDEIRO, Marcelo Souza. **Processo Fermentativo Acético**. Monografia apresentada ao Centro de Pós-Graduação das Faculdades Oswaldo Cruz como parte dos requisitos exigidos para a conclusão do curso de Análise Instrumental Avançada. São Paulo, 2013.

NEGREIROS, Fernando Antonio de F. **O tratamento de água e a poluição**. (Não publicada). Monografia apresentada ao Centro de Pós-Graduação das Faculdades Oswaldo Cruz como parte dos requisitos exigidos para a conclusão do curso: Lato Sensu em Química. São Paulo, 2013.

ARTIGO:

MARTINS, Leonardo Machado; OLIVEIRA, Nara Andréa de. CO-VALIDAÇÃO ANALÍTICA DO TEOR, IDENTIFICAÇÃO E SUBSTÂNCIAS RELACIONADAS POR HPLC DO DOCETAXEL INJEÇÃO. Artigo apresentado ao Centro de Pós-Graduação das Faculdades Oswaldo Cruz como parte dos requisitos exigidos para a conclusão do curso de Análise Instrumental Avançada. São Paulo, 2011.