UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

PEDRO HENRIQUE LOPES NUNES ABREU DOS SANTOS

Síntese e caracterização de materiais catalíticos Ni-Mo/Al_2O_3 preparados pelo processo poliol

Lorena
2019

PEDRO HENRIQUE LOPES NUNES ABREU DOS SANTOS

Síntese e caracterização de materiais catalíticos Ni-Mo/Al_2O_3 preparados pelo processo poliol

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais na área de Materiais Convencionais e Avançados

Orientador: Dr. Sebastião Ribeiro

Versão Corrigida

Lorena
2019

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Automatizado
da Escola de Engenharia de Lorena,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Santos, Pedro Henrique Lopes Nunes Abreu dos
Síntese e caracterização de materiais catalíticos Ni Mo/Al2O3 preparados pelo processo poliol / Pedro Henrique Lopes Nunes Abreu dos Santos; orientador Sebastião Ribeiro - Versão Corrigida. - Lorena, 2019.
144 p.

Dissertação (Mestrado em Ciências - Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais na Área de Materiais Convencionais e Avançados) - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo. 2019

1. Hidrodessulfurização. 2. Catálise heterogênea. 3. Ni-mo/al2o3. 4. Processo poliol. 5. Caracterização de catalisadores. I. Título. II. Ribeiro, Sebastião, orient.

À posteridade.

À memória de Tia Josi, Tio Chico, Tia Nini e minha amada sogra Vitória.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à minha família, em especial a meus pais e meu irmão, que me dão total apoio nesta árdua caminhada em busca de meus sonhos. Além deles, gostaria também de agradecer imensamente à minha noiva, Maria Isabel Ligabo Andrade, por estar sempre a meu lado, me ajudando a continuar sempre em frente, mesmo em momentos de muita dificuldade.

A meus dois orientadores, Prof. Dr. Sebastião Ribeiro, por ter me acolhido de braços abertos no DEMAR e por ter me ensinado tantas coisas ao longo destes últimos dois anos e Dr. José Augusto Jorge Rodrigues que, apesar de seu nome não poder constar oficialmente como orientador do presente trabalho, é o responsável pela ideia aqui apresentada, além de ser o responsável por toda minha jornada científica até o momento. Tenho muito a agradecer por todos os anos de muito aprendizado e por todas as oportunidades de crescimento que me foram oferecidas.

À Dra. Roberta Brayner, por ter me ensinado tudo o que sei a respeito do processo de síntese que será explorado nas páginas a seguir, além de sua contribuição nas discussões dos resultados deste trabalho.

Às pessoas da Escola de Engenharia de Lorena, colegas da pós-graduação e professores, que me ajudaram tanto ao longo desta etapa de minha formação, em especial ao Prof. Dr. Paulo Atsushi Suzuki por tudo o que me ensinou sobre análises de difratometria de raios X e ao Prof. Dr. Hélcio José Izário Filho e seus estagiários pelas análises de ICP.

Ao Grupo de Catálise do Laboratório Associado de Combustão e Propulsão do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, em especial ao Dr. Márcio Steinmetz Soares, não somente por toda a ajuda com as análises de volumetria de nitrogênio, termogravimetria e redução a temperatura programada, mas também pela amizade e pelo tempo que passamos discutindo vários dos resultados que serão aqui apresentados.

Ao grupo do Laboratório de Catálise da Universidade do Vale do Paraíba, em especial ao Jorge Damião de Souza e à Amanda Cassiano de Souza pela ajuda em todas as etapas deste trabalho e também pela amizade.

Por fim, gostaria de agradecer à CAPES pela bolsa concedida para a efetivação do curso de mestrado em Engenharia de Materiais pela Escola de Engenharia de Lorena, ao qual este trabalho está vinculado.

"Em algum lugar, alguma coisa incrível
está esperando para ser conhecida".

Sharon Begley

RESUMO

SANTOS, P.H.L.N.A. **Síntese e caracterização de materiais catalíticos Ni-Mo/Al_2O_3 preparados pelo processo poliol.** 2019. 144 p. Dissertação (Mestrado em Ciências). – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2019.

A demanda por combustíveis cada vez menos prejudiciais ao meio ambiente, leva à necessidade de desenvolvimento de processos industriais cada vez mais eficientes. No caso da produção de diesel, há uma crescente preocupação com a emissão de derivados do enxofre após a queima do combustível. Tais derivados são responsáveis, principalmente, pelo surgimento de chuvas ácidas. A tecnologia de retirada de enxofre dos combustíveis fósseis já está bem estabelecida na indústria, através de processos catalíticos conhecidos como hidrotratamento. O aprimoramento destes processos está intimamente ligado ao desenvolvimento de catalisadores cada vez mais eficientes. Visando o desenvolvimento de tais materiais, este trabalho apresenta a síntese de catalisadores Ni-Mo/Al_2O_3 para hidrodessulfurização no refino de petróleo, preparados a partir do método de síntese conhecido como processo poliol e posteriormente sulfetados *in situ*. A preparação destes catalisadores demonstrou que tal método de síntese favorece a formação do óxido misto de níquel e molibdênio em duas estruturas cristalinas distintas, α-$NiMoO_4$ e β-$NiMoO_4$. Normalmente, a formação destas fases não é muito explorada na literatura de catalisadores para hidrodessulfurização. Outro resultado muito interessante obtido a partir deste trabalho é em relação às propriedades texturais de tais catalisadores. Observa-se que, a partir do processo poliol, poucas alterações em termos de área específica e volume de poros dos catalisadores em relação à alumina adotada como suporte são esperadas. No entanto, testes catalíticos demonstraram que os resultados de conversão em termos de hidrodessulfurização da molécula modelo dibenzotiofeno foram insatisfatórios em comparação a um catalisador comercial. Acredita-se que este comportamento seja proveniente da formação do $NiMoO_4$, que mitiga a ação promotora do níquel na estrutura do óxido de molibdênio. O presente trabalho demonstra a necessidade de maiores estudos em relação à aplicação das duas estruturas de molibdato de níquel frente às reações de hidrodessulfurização.

Palavras-chave: Hidrodessulfurização. Catálise heterogênea. Ni-Mo/Al_2O_3. Processo poliol. Caracterização de catalisadores.

ABSTRACT

SANTOS, P.H.L.N.A. **Synthesis and characterization of catalytic materials Ni-Mo/Al_2O_3 prepared by polyol-mediated synthesis.** 2019. 144 p. Dissertation (Master of Science). – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2019.

The demand for less harmful fuels to the environment leads to the necessity of developing more and more efficient industrial processes. In the case of diesel production, there is a growing concern about the emission of sulfur compounds after the fuel has been burned. Such compounds are mainly responsible for the emerging of acid rain. Sulfur removing technology for fossil fuels is already well established in the industry through catalytic processes known as hydrotreatment. The improvement of these processes is closely connected to the development of increasingly efficient catalysts. Aiming for the development of such materials, this study presents the synthesis of Ni-Mo/Al_2O_3 catalysts for hydrodesulfurization in petroleum refining, prepared from the synthesis method known as the polyol-mediated synthesis and after *in situ* sulfidation. The preparation of these catalysts has shown that such a synthesis method favors the formation of the mixed oxide of nickel and molybdenum in two distinct crystalline structures, α-$NiMoO_4$ and β-$NiMoO_4$. Normally, the formation of these structures is not much explored in the literature of hydrodesulfurization catalysts. Another really interesting result obtained from this work is in relation to the textural properties of such catalysts. It is observed that, from the polyol-mediated synthesis, few changes in terms of specific surface area and pore volume of the catalysts in comparison with the alumina adopted as a support are expected. However, catalytic tests have shown that the conversion results in terms of hydrodesulfurization of the dibenzothiophene molecule model were unsatisfactory compared to a commercial catalyst. It is believed that this behavior comes from the formation of $NiMoO_4$, which mitigates the promoting action of nickel in the structure of molybdenum oxide. The present work demonstrates the necessity for further studies regarding the application of the two nickel molybdate structures to the hydrodesulfurization reactions.

Keywords: Hydrodesulfurization. Heterogeneous catalysis. Ni-Mo/Al_2O_3. Catalysts characterization. Polyol-mediated synthesis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Consumo mundial de energia, de acordo com as fontes energéticas. 25

Figura 2 – Fluxograma padrão do funcionamento de uma refinaria. Caixas em azul: Passagem das diferentes correntes da refinaria pelo processo de hidrotratamento. Linhas em vermelho: Caminho de produção do óleo diesel. 30

Figura 3 – Principais compostos nitrogenados tratados na hidrodesnitrogenação. 32

Figura 4 – Relação entre a taxa relativa de reação e a estrutura das moléculas que contém enxofre nas diferentes frações de petróleo. 33

Figura 5 – Mecanismos reacionais das reações de hidrodessulfurização do DBT, com a formação de bifenil (BF) via dessulfurização direta (DDS) ou de ciclohexilbenzeno (CHB) e diciclohexil (DCH) via hidrogenação (HYD). 34

Figura 6 – Representação esquemática dos sítios ativos de Tipo I e Tipo II formados após sulfetação de um catalisador $NiMo/Al_2O_3$. 35

Figura 7 – Tipos de sítios ativos de sulfeto de molibdênio e suas atividades catalíticas.....37

Figura 8 – Micrografias de tunelamento quântico de: (a) Sulfeto de molibdênio; (b) Sulfeto de molibdênio promovido com cobalto; (c) Sulfeto de molibdênio promovido com níquel. Escala das imagens: 700 x 700 Å 38

Figura 9 – (a) Micrografia de tunelamento quântico da estrutura Co-Mo-S; (b) Modelo da estrutura Co-Mo-S criado a partir da micrografia. Escala da imagem: 51 x 52 Å. 39

Figura 10 – Micrografias de uma monocamada de MoS_2 (a, b) e de uma multicamada (f, g), acompanhadas das análises de espectroscopia (c,d e h,i, respectivamente). (e): Micrografia da mesma região de (a), após a análise EELS; (j): Espectro da região demarcada em (i)...39

Figura 11 – Comparação dos modelos das estruturas Co-Mo-S em (a) monocamada e (b) multicamadas. 40

Figura 12 – Representação esquemática da hidrogenação do BT segundo Neurok (1997) 41

Figura 13 – Representação esquemática da hidrogenação do BT segundo Wang et al. (2002) 42

Figura 14 – Estrutura molecular de alguns dos diferentes polióis. 43

Figura 15 – Esquema da dissolução e formação de composto intermediário para a síntese de partículas metálicas de cobalto a partir do processo poliol. 44

Figura 16 – Representação das etapas de nucleação e crescimento de partículas segundo o modelo de LaMer. 44

Figura 17 – Mecanismo de redução dos íons Me^{2+} pelo etilenoglicol. 45

Figura 18 – Micrografias eletrônicas de transmissão do (a) hidróxido de cobalto (h = 26, T = 60° C), (b) cobalto metálico (h = 0, T = 200° C) e (c) óxido de cobalto (h = 4, T = 185° C). 46

Figura 19 – Mecanismo de síntese de óxidos nanoestruturados pelo processo poliol. 47

Figura 20 – Sistema reacional para a síntese via processo poliol. (a): Balão de três vias, (b) haste de agitação mecânica, (c) motor de agitação mecânica, (d) condensador tipo Allihn, (e) poço termométrico e termopar, (f) controlador de temperatura e (g) manta de aquecimento. 51

Figura 21 – Exemplo de análise dos efeitos principais para um arranjo ortogonal L18. 62

Figura 22 – Exemplo de diagrama de Pareto. 65

Figura 23 – Desenho esquemático do reator para o teste catalítico. 70

Figura 24 – Efeitos dos fatores sobre a temperatura de reação. 75

Figura 25 – Diagrama de Pareto para a temperatura de reação. 77

Figura 26 – Resultados de TG-DTA das amostras de A1 e A4. 78

Figura 27 – Resultados de TG-DTA das amostras de A5 a A12. 79

Figura 28 – Resultados de TG-DTA das amostras de A13 a A18. 80

Figura 29 – Resultados de TG-MS da amostra A14. 82

Figura 30 – Efeitos dos fatores sobre o percentual de geração de finos. 84

Figura 31 – Diagrama de Pareto da geração de finos. 85

Figura 32 – Efeitos dos fatores sobre o rendimento de precipitação do níquel. 87

Figura 33 – Diagrama de Pareto do rendimento de precipitação de níquel. 88

Figura 34 – Efeitos dos fatores sobre o rendimento de precipitação do molibdênio. 89

Figura 35 – Diagrama de Pareto do rendimento de precipitação do molibdênio. 90

Figura 36 – Efeitos dos fatores sobre o teor de NiO na fração de partículas finas 93

Figura 37 – Diagrama de Pareto para o teor de NiO na fração de finos. 93

Figura 38 – Efeitos dos fatores sobre o teor de MoO_3 na fração de finos. 94

Figura 39 – Diagrama de Pareto para o teor de MoO_3 na fração de finos. 95

Figura 40 – Efeitos dos fatores na razão NiO $^{Real}/_{Teórico}$ no catalisador. 96

Figura 41 – Diagrama de Pareto para a razão NiO $^{Real}/_{Teórico}$ no catalisador. 97

Figura 42 – Efeitos dos fatores sobre a razão MoO_3 $^{Real}/_{Teórico}$ no catalisador.....98

Figura 43 – Diagrama de Pareto para a razão MoO_3 $^{Real}/_{Teórico}$ no catalisador.....98

Figura 44 – Efeitos dos fatores sobre a quantidade de NiO formado na fração de finos. .100

Figura 45 – Diagrama de Pareto para a quantidade de NiO formado na fração de finos. .101

Figura 46 – Efeitos dos fatores sobre a quantidade de MoO_3 formado na fração de partículas finas.....102

Figura 47 – Diagrama de Pareto da quantidade de MoO_3 formado na fração de finos. 103

Figura 48 – Efeitos dos fatores sobre a quantidade de alumina atacada presente na fração de partículas finas formada.....104

Figura 49 – Diagrama de Pareto da quantidade de alumina atacada presente na fração partículas finas. 105

Figura 50 – Difratogramas de raios X do catalisador comercial e das aluminas utilizadas como suporte neste trabalho (AL-1 e AL-2). γ: γ-Al_2O_3. 107

Figura 51 – Difratogramas de raios X das amostras de A1 a A8. γ: γ-Al_2O_3; α: α-$NiMoO_4$; β: β-$NiMoO_4$; ●: MoO_3 e ♦: $H_3[AlMo_6(OH)_6O_{18}]\cdot 10H_2O$. 108

Figura 52 – Difratogramas de raios X das amostras de A9 a A16. γ: γ-Al_2O_3; α: α-$NiMoO_4$ e β: β-$NiMoO_4$. 109

Figura 53 – Difratogramas de raios X das amostras A17 e A18. γ: γ-Al_2O_3. 110

Figura 54 – Resultados obtidos a partir do método de Rietveld para as amostras de A4 a A15. 112

Figura 55 – Resultados obtidos a partir do método de Rietveld para as amostras da fração de partículas finas. de A2 e A14. 113

Figura 56 – Resultados obtidos a partir do método de Rietveld para a amostra da fração de partículas finas de A15. 114

Figura 57 – Difratogramas de raios X do óxido NiMoO4 preparado pelo processo poliol e submetido a diferentes temperaturas de tratamento térmico. 117

Figura 58 – Perfil de redução das amostras de A1 a A10. 119

Figura 59 – Perfil de redução das amostras de A11 a A18. 120

Figura 60 – Estrutura cristalina na forma de camadas do óxido MoO_3. 122

Figura 61 – Curvas de distribuição de poros das amostras de A1 a A10. 124

Figura 62 – Curvas de distribuição de poros das amostras de A11 a A18. 125

Figura 63 – Efeitos dos fatores sobre a área específica das amostras. 127

Figura 64 – Diagrama de Pareto para a área específica das amostras. 127

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros de síntese de acordo com o planejamento de experimentos. 60

Tabela 2 – Efeitos dos fatores sobre a temperatura de reação. 74

Tabela 3 – Valores de perda de massa e ocorrência de eventos térmicos obtidos através da termogravimetria das amostras preparadas. 81

Tabela 4 – Composição química da fração de partículas finas de todos os materiais preparados, após calcinação. 92

Tabela 5 – Composição química das frações de catalisador, em termos de concentração dos óxidos NiO e MoO_3. 96

Tabela 6 – Estimativa dos teores das fases cristalinas da fração de catalisador dos materiais preparados. 114

Tabela 7 – Estimativa dos teores das fases cristalinas da fração de partículas finas dos materiais preparados. 115

Tabela 8 – Áreas dos picos das diferentes etapas de redução para todas as amostras. 122

Tabela 9 – Resumo dos resultados de área específica e de volume de poros para os suportes e amostras preparadas. 126

Tabela 10 – Comparação dos resultados de volumetria de N_2 de uma amostra preparada por impregnação incipiente e a amostra A15. 128

Tabela 11 – Resultados de avaliação catalítica do catalisador comercial e das amostras A4 e A15. 131

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Arranjos ortogonais utilizados em planejamentos de experimentos pelo método de Taguchi. 49

Quadro 2 – Arranjo ortogonal L_{18} e os respectivos níveis associados a cada fator. 56

Quadro 3 – Fatores a serem estudados durante a síntese dos catalisadores e seus respectivos níveis. 56

Quadro 4 – Exemplo do cálculo dos efeitos em um arranjo ortogonal L_{18}. 61

Quadro 5 – Resultados dos efeitos para o arranjo ortogonal L_{18}. 62

Quadro 6 – Análise de variância (ANOVA) para o arranjo ortogonal L_{18}. 64

Quadro 7 – Temperaturas de reação para todos os experimentos realizados. 73

Quadro 8 – Análise de variância da temperatura de reação. 76

Quadro 9 – Percentual de geração de finos ($\phi < 106$ μm) para todos os experimentos realizados. 83

Quadro 10 – Análise de variância da geração de finos. 84

Quadro 11 – Rendimento de precipitação de níquel para todos os experimentos realizados. 86

Quadro 12 – Rendimento de precipitação do molibdênio para todos os experimentos realizados. 87

Quadro 13 – Análise de variância do rendimento de precipitação do níquel. 88

Quadro 14 – Análise de variância do rendimento de precipitação do molibdênio. 89

Quadro 15 – Análise de variância do teor de NiO na fração de finos. 93

Quadro 16 – Análise de variância do teor de MoO_3 na fração de finos. 94

Quadro 17 – Análise de variância da razão NiO $^{Real}/_{Teórico}$ no catalisador. 97

Quadro 18 – Análise de variância da razão MoO_3 $^{Real}/_{Teórico}$ no catalisador. 98

Quadro 19 – Quantidade de NiO formado na fração de partículas finas para todos os experimentos realizados. 99

Quadro 20 – Análise de variância da quantidade de NiO formado na fração de partículas finas. 100

Quadro 21 – Quantidade de MoO_3 formado na fração de partículas finas para todos os experimentos realizados. 101

Quadro 22 – Análise de variância da quantidade de MoO_3 formado na fração de finos. .. 102

Quadro 23 – Quantidade de alumina atacada presente na fração de partículas finas para todos os experimentos realizados. 104

Quadro 24 – Análise de variância da quantidade de alumina atacada presente na fração partículas finas formadas. 105

Quadro 25 – Parâmetros da β-$NiMoO_4$ para a análise com o método de Rietveld..... 111

Quadro 26 – Análise de variância da área específica das amostras. 127

Quadro 27 – Resultados de *desirability*. 129

Quadro 28 – Variação de *desirability* de acordo com a razão NiO/MeO. 130

Quadro 29 – Condições ideais para a síntese de catalisadores Ni-Mo/Al_2O_3 de acordo com os resultados de caracterização dos materiais estudados. 135

LISTA DE SIGLAS E ABREVIAÇÕES

AL-1	Alumina comercial NWa 155 da SASOL
AL-2	Alumina sintetizada pelo LabCat-UNIVAP
ANOVA	Análise de variância
ANP	Agência Nacional de Petróleo e Gás
BET	Método de Brunauer-Emmett-Teller para análise de volumetria de nitrogênio
BF	Bifenil
BJH	Método de Berrett-Joyner-Halenda para análise de volumetria de nitrogênio
BP	British Petroleum
BT	Benzotiofeno
CHB	Ciclohexilbenzeno
DBT	Dibenzotiofeno
DCH	Diciclohexil
DDS	Dessulfurização direta
DEG	Dietilenoglicol
DEMAR	Departamento de Materiais de Escola de Engenharia de Lorena
DMA	Diesel Marítimo A
DMB	Diesel Marítimo B
DMDS	Dimetil dissulfeto
DRX	Difratometria de raios X
DTG	Diferencial de termogravimetria
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva
EELS	Espectroscopia de perda de energia de elétrons
FCC	Craqueamento Catalítico Fluido
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
Gli	Glicerina
HDN	Hidrodesnitrogenação
HDO	Hidrodesoxigenação
HDS	Hidrodessulfurização
HDT	Hidrotratamento
HRTEM	Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução
HYD	Hidrogenação
ICP-OES	Espectroscopia de emissão óptica por plasma induzido
ICSD	Banco de dados de estruturas cristalinas
ITODYS	*Laboratoire d'Interfaces, Traitements, Organisation et Dynamique des Systèmes*
LabCat-UNIVAP	Laboratório de Catálise de Universidade do Vale do Paraíba
MeO	Óxido metálico genérico
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
STEM	Microscopia eletrônica de transmissão por varredura
TEG	Trietileno glicol
TG-DTA	Análise termogravimétrica e diferencial térmica
TPR	Redução a temperatura programada

SUMÁRIO

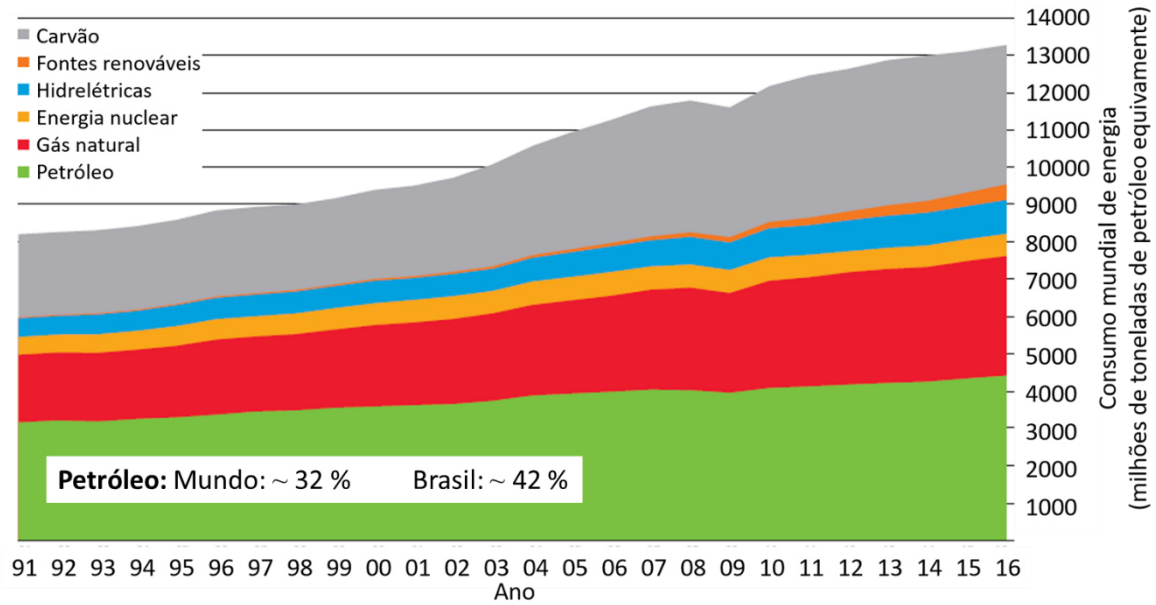
1 INTRODUÇÃO 25
2 OBJETIVOS 27
2.1 Objetivos Gerais 27
2.2 Objetivos Específicos 27
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 28
3.1 Óleo Diesel 28
3.2 O Processo de Hidrotratamento 31
3.3 Materiais Aplicados à Catálise em Processos de HDS 35
3.3.1 Estrutura e propriedades da fase ativa 36
3.4 Processo Poliol para a Síntese de Nanopartículas 42
3.4.1 Síntese dos Catalisadores $NiMo/Al_2O_3$ pelo Processo Poliol 47
3.4.2 Testes Preliminares 48
3.5 Arranjos Ortogonais de Taguchi para o Planejamento de Experimentos 49
4 MATERIAIS E MÉTODOS 51
4.1 Síntese dos Catalisadores 51
4.2 Planejamento de Experimentos para Estudo dos Parâmetros de Síntese 53
4.2.1 Variáveis de entrada 53
4.2.2 Definição do modelo de planejamento de experimentos 55
4.2.3 Modelo do planejamento 56
4.2.4 Cálculo dos parâmetros reacionais 57
4.2.5 Variáveis de resposta 60
4.3 Análise dos Resultados do Planejamento de Experimentos 61
4.3.1 Análise dos efeitos principais 61
4.3.2 Análise de variância e Diagrama de Pareto 62
4.3.3 Teste de *desirability* 65
4.4 Técnicas de Caracterização 66
4.4.1 Termogravimetria (TG-DTA) 66
4.4.2 Espectroscopia de emissão óptica com plasma induzido (ICP-OES) 67
4.4.3 Difratometria de raios X (DRX) 67
4.4.4 Redução à temperatura programada (TPR) 68
4.4.5 Volumetria de nitrogênio 69
4.5 Avaliação Catalítica 69
4.5.1 Condições da etapa de sulfetação 70
4.5.2 Condições do teste catalítico 71
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO 73
5.1 Temperatura de Reação 73
5.1.1 Análise dos efeitos principais 74

5.1.2 Análise de variância e diagrama de Pareto 75
5.2 Comportamento térmico das amostras 78
5.3 Formação de partículas finas no meio reacional 83
5.4 Rendimento de Precipitação de Níquel e Molibdênio Impregnados 86
5.5 Composição Química dos Materiais Formados.....91
5.5.1 Composição química da fração de partículas finas 91
5.5.2 Composição química da fração de catalisador 95
5.5.3 Mecanismos propostos para a formação de partículas finas 99
5.6 Estrutura Cristalina dos Materiais 106
5.7 Perfil de redução dos catalisadores 117
5.8 Propriedades Texturais dos Materiais Preparados.....123
5.9 Definição das Melhores Condições de Síntese.....129
5.10 Avaliação catalítica dos materiais 131
5.11 Resumo das Discussões.....132
6 CONCLUSÕES 137
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 139
REFERÊNCIAS.....141

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, observa-se uma tendência muito grande à substituição de combustíveis fósseis por fontes renováveis de energia. No entanto, esses combustíveis ainda apresentam uma grande importância na matriz energética, em escala nacional, equivalente, em 2016, a 63,2 % da energia primária do Brasil, e principalmente em escala mundial, correspondendo a 85,5 % da energia primária no mundo no mesmo ano (BRITISH PETROLEUM, 2017). Os percentuais em termos de consumo de energia proveniente de derivados do petróleo estão representados na Figura 1. Desta forma, é possível afirmar que, apesar dos esforços, o consumo de combustíveis fósseis continuará contribuindo para a economia mundial ainda por muitos anos.

Figura 1 – Consumo mundial de energia, de acordo com as fontes energéticas.



Fonte: Adaptado de British Petroleum (2017).

Dentre os combustíveis provenientes do petróleo, o diesel é o derivado mais consumido comercialmente, representando, em 2016, 42,5 % da demanda anual do Brasil (EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, 2017). Devido a essa elevada demanda, é notável a preocupação em diminuir os poluentes gerados a partir da queima dessa fonte de energia. Emissões dos óxidos de enxofre ou nitrogênio, por exemplo, podem favorecer a formação de chuvas ácidas, um dos grandes problemas ambientais dos tempos atuais. No caso dos compostos contendo enxofre, eles podem ainda prejudicar a atividade de determinados catalisadores metálicos em processamentos subsequentes das indústrias de

refino de petróleo, podendo também ocasionar problemas de corrosão nos equipamentos utilizados.

Visando a diminuição da emissão de tais poluentes, as frações de petróleo são submetidas nas refinarias a processos de hidrotratamento (HDT), que consistem na reação dos combustíveis com o hidrogênio, na presença de um catalisador e a altas temperaturas e pressões, havendo a remoção dos átomos de enxofre, nitrogênio, oxigênio, ou ainda de metais presentes na estrutura dos componentes orgânicos encontrados no petróleo (JONES; PUJADÓ, 2008). Os diferentes tratamentos para a remoção de cada um desses processos recebem nomes diferentes. No caso da remoção de enxofre, o processo é conhecido como hidrodessulfurização (HDS).

Os catalisadores convencionais utilizados em HDT são constituídos pelo sulfeto de molibdênio suportado em alumina do tipo gama (γ-Al_2O_3). O sulfeto possui normalmente uma estrutura cristalina modificada, a partir da inserção de promotores, tais como o cobalto ou o níquel, aumentando assim a atividade catalítica destes materiais (PRINS, 2008).

Para o preparo desses catalisadores, efetua-se inicialmente uma impregnação por via seca na alumina adotada como suporte, resultando em um material constituído pelos óxidos metálicos suportados. Tal método de síntese está bem consolidado para a preparação destes catalisadores, mas há limitações quanto à atividade catalítica.

Visando aumentar esta atividade, o presente trabalho propõe estudar uma nova rota de síntese dos óxidos metálicos suportados em alumina. O método de síntese escolhido para este trabalho foi o processo poliol, que permite a síntese dos óxidos metálicos, já suportados na alumina, em uma solução e a temperaturas relativamente baixas. Este método é conhecido por sua capacidade de sintetizar materiais nanoestruturados, que podem apresentar propriedades desejáveis aos materiais aplicados à catálise heterogênea.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos Gerais

Sintetizar catalisadores utilizados no hidrotratamento de frações de petróleo por meio do processo poliol.

A partir deste método, obter nanopartículas de óxidos de níquel e molibdênio altamente dispersos e suportados na superfície de aluminas, que serão posteriormente sulfetados para aplicação como catalisadores de hidrodessulfurização.

Avaliar a possibilidade de preparar materiais com maiores teores de fase ativa em relação aos catalisadores convencionais.

Obter um material com alto rendimento para a remoção de enxofre dos produtos provenientes do refino do óleo bruto.

2.2 Objetivos Específicos

Preparação dos catalisadores: utilizar as ferramentas de planejamento de experimentos para estudar os efeitos dos principais parâmetros reacionais nas principais características dos catalisadores, sobretudo no que se refere à disposição da fase ativa na superfície do catalisador e aos teores dos óxidos que a constituem, sem que haja o comprometimento das propriedades texturais do suporte alumina.

Caracterização dos materiais (catalisadores e suportes): estudar as propriedades texturais, estruturais, morfológicas e composição química dos catalisadores e seus suportes. Para tanto, diferentes técnicas de caracterização serão utilizadas. Dentre elas, difratometria de raios X (DRX), termogravimetria (TGA), redução a temperatura programada (TPR), volumetria de nitrogênio e espectroscopia de emissão óptica com plasma induzido (ICP).

Avaliação dos catalisadores: estudar o efeito das variáveis de síntese sobre a atividade catalítica dos catalisadores, determinando seus comportamentos frente às reações de HDS da molécula modelo dibenzotiofeno (DBT), e a seletividade, de acordo com os produtos formados durante a reação.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Óleo Diesel

O óleo diesel é um dos combustíveis mais importantes da matriz energética brasileira. É utilizado em motores ciclo Diesel, de combustão interna e de ignição por compressão. Por este motivo, tais motores não dependem de uma faísca, por exemplo, para que ocorra o início da combustão.

O combustível que é comercializado é composto por uma série de hidrocarbonetos com cadeias de 8 a 16 carbonos. Além dos hidrocarbonetos, o diesel também apresenta em sua composição, mesmo que em concentrações muito baixas, moléculas correlatas que apresentam heteroátomos, como o nitrogênio, enxofre e oxigênio.

Sua aplicação está voltada principalmente para o setor de transporte (seja rodoviário, ferroviário ou marítimo), sendo que vários tipos do combustível são fornecidos atualmente para as diferentes áreas de aplicação (ANP, 2017). São eles:

A) Óleo diesel de uso rodoviário (S10 e S500): Utilizado em veículos automotivos, máquinas agrícolas e máquinas de construção. Possui como principal característica um baixo teor de enxofre (abaixo de 10 ppm para o diesel S10 e abaixo de 500 ppm para o diesel S500, conforme sugerem suas nomenclaturas).

B) Óleo diesel de uso não rodoviário (S1800): Utilizado na mineração a céu aberto, em transporte ferroviário e para a geração de energia. Possui como principal característica um teor mais elevado de enxofre, mas limitado a um valor máximo de 1800 ppm, conforme sugere a nomenclatura.

C) Óleo diesel marítimo (DMA e DMB): Utilizado em embarcações. A principal diferença entre o DMA e o DMB está no fato do DMB poder apresentar, em pequenas quantidades, frações de óleos de processo do refino. Para ambos, o teor de enxofre exigido é superior aos demais produtos já apresentados, podendo chegar a 0,5 %, ou seja, 5000 ppm.

Todos esses tipos de combustíveis são obtidos a partir do refino de petróleo. A obtenção do óleo diesel pode ser dividida em três principais etapas dentro do processo de uma refinaria, conforme descrito a seguir (CHEVRON, 2007):

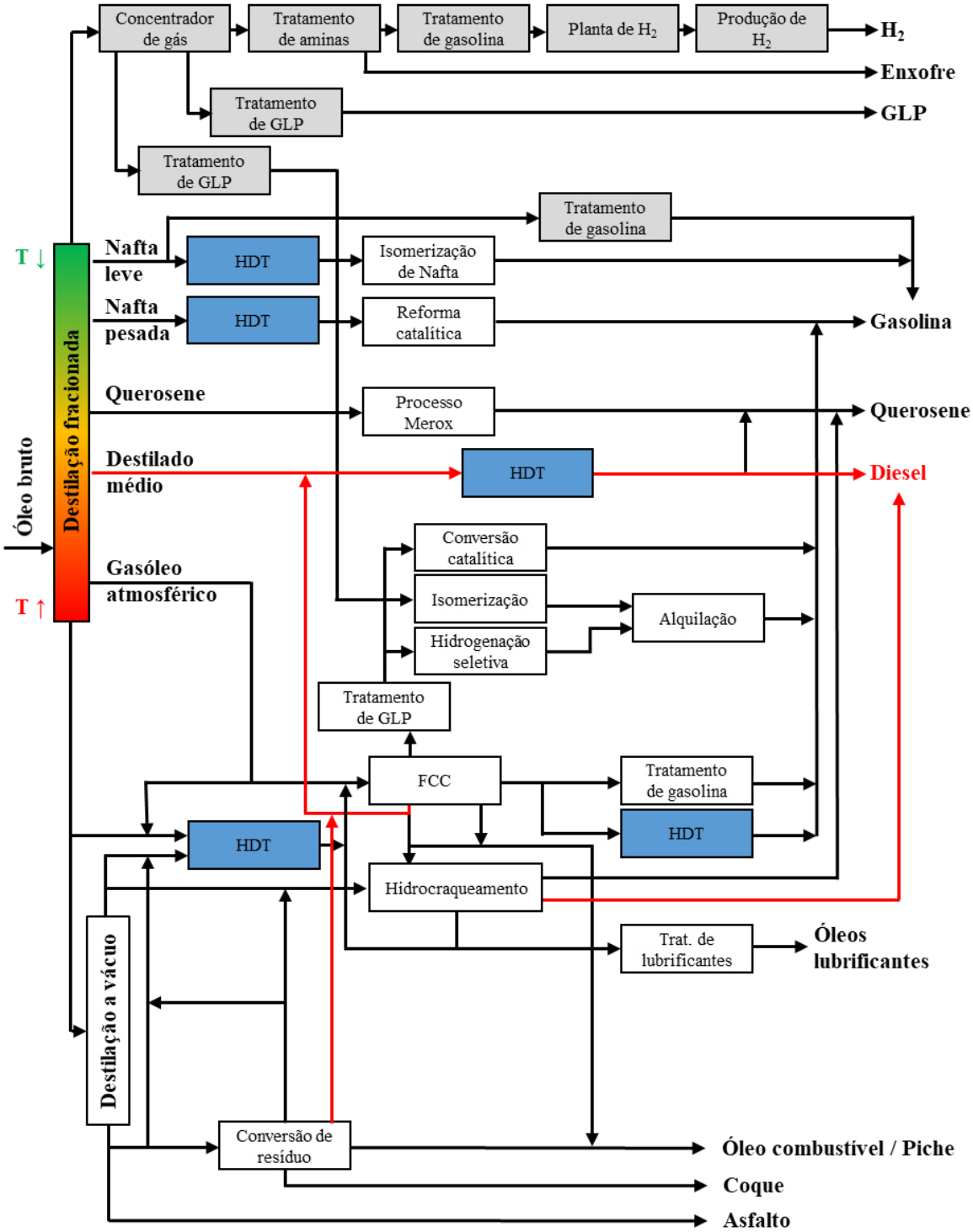
A) Destilação: O óleo bruto é constituído por uma mistura de hidrocarbonetos com diferentes pesos moleculares e estruturas atômicas. A separação destes hidrocarbonetos é feita de acordo com faixas de temperaturas de ebulição e, portanto, através de um processo de destilação fracionada. Neste processo, o óleo bruto aquecido é enviado para a coluna de destilação. Esta coluna apresenta um gradiente de temperatura, sendo mais quente em sua base e mais fria no topo. Desta forma, as frações mais leves do óleo bruto, como, por exemplo, butano e propano (que se apresentam no estado gasoso nas condições normais de temperatura e pressão), são retiradas no topo do reator e as frações mais pesadas, como as parafinas, são obtidas no fundo do destilador. O óleo diesel é obtido a partir de frações intermediárias da destilação.

B) Conversão: Frações mais pesadas do petróleo também podem ser convertidas a hidrocarbonetos mais leves, com maior valor agregado, como aqueles presentes no óleo diesel. Para tanto, utilizam-se os processos de craqueamento, que podem ser divididos em duas categorias. O craqueamento térmico consiste em decompor longas cadeias carbônicas em compostos de cadeias menores sob o efeito de altas temperaturas, enquanto que o craqueamento catalítico, também conhecido pela sigla em inglês FCC, consegue fragmentar hidrocarbonetos mais pesados a partir de um processo catalítico, a temperaturas mais brandas.

C) Hidrotratamento: Nas frações obtidas a partir das etapas de destilação e conversão, alguns elementos indesejáveis ao combustível podem estar presentes em pequenas concentrações. A maior parte dos átomos de enxofre, nitrogênio, oxigênio e de determinados metais é removida das moléculas do combustível através dos processos de hidrotratamento.

A Figura 2 apresenta um fluxograma genérico de todo o processo produtivo dentro de uma refinaria de petróleo. As etapas de produção do óleo diesel estão representadas em destaque pelas setas em vermelho. Observa-se a passagem das diferentes correntes da refinaria pelo processo de destilação fracionada, passando pelos processos de conversão – hidrocraqueamento e FCC – além das unidades de hidrotratamento. As unidades de HDT também estão em destaque no fluxograma, mostrando a importância deste processo para o refino de petróleo como um todo.

Figura 2 – Fluxograma padrão do funcionamento de uma refinaria. Caixas em azul: Passagem das diferentes correntes da refinaria pelo processo de hidrotratamento. Linhas em vermelho: Caminho de produção do óleo diesel.



Fonte: Adaptado de UOP (2017).

O presente trabalho está focado no desenvolvimento de catalisadores aplicados aos processos de hidrotratamento. Por este motivo, tal processo será explorado de forma mais detalhada nas próximas seções.

3.2 O Processo de Hidrotratamento

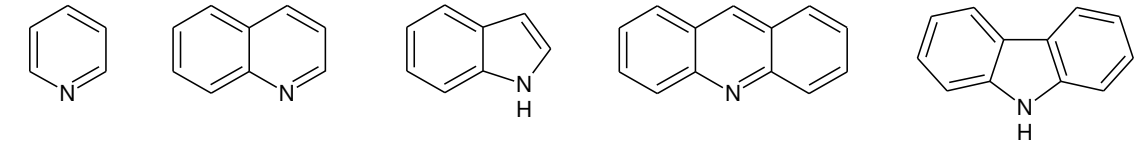
Processos de hidrotratamento, também conhecidos pela sigla HDT, envolvem reações de hidrogenação catalítica dos compostos de interesse para remoção de heteroátomos ou insaturações em cadeias carbônicas, favorecendo ainda o aumento do número de cetano, densidade e o ponto de fumaça do produto final (SHELL, 2017). O hidrotratamento é a maior aplicação industrial para catalisadores, em termos de quantidade de material processado por ano. Isto devido ao fato de ser um processo necessário na produção da maioria dos derivados do petróleo, não se limitando apenas à produção de óleo Diesel, conforme visto na Figura 2. Em termos de quantidade de catalisador comercializado por ano, catalisadores para HDT figuram em terceiro lugar, atrás dos catalisadores para gases de exaustão e catalisadores de FCC (PRINS, 2008).

Os catalisadores normalmente adotados nos processos de hidrotratamento são constituídos de sulfetos de molibdênio ou tungstênio, promovidos com níquel ou cobalto e suportados em uma alumina gama (PRINS, 2008). Dentre os principais processos, destacam-se aqueles para a remoção do oxigênio, nitrogênio e enxofre das moléculas orgânicas presentes no petróleo.

O processo de hidrodesoxigenação, também conhecido pela sigla HDO, é um processo que geralmente está mais associado à remoção de oxigênio de derivados líquidos do carvão. Moléculas contendo oxigênio estão em concentrações muito baixas em frações de petróleo, sendo o processo HDO de menor relevância em relação aos processos HDN e HDS para correntes de petróleo (PRINS, 2008). Os compostos normalmente tratados são fenóis, éteres e benzofuranos. O oxigênio é removido através da reação catalítica de hidrogenação destes compostos, levando à formação de hidrocarbonetos cíclicos ou aromáticos. Como subproduto, há também a formação de água, removida do sistema na forma de vapor.

O nitrogênio está presente nas correntes de petróleo principalmente na forma de compostos heterocíclicos aromáticos, além de pequenas concentrações de compostos não-heterocíclicos aromáticos e aminas ou nitratos alifáticos. Os estudos acerca das reações do processo de hidrodesnitrogenação, também conhecido pela sigla HDN, estão focados na remoção do nitrogênio de moléculas dos compostos heterocíclicos aromáticos, uma vez que os demais compostos são facilmente e rapidamente tratados (HO, 1988; GIRLIS; GATES, 1991). A Figura 3 apresenta alguns dos principais compostos estudados em processos de HDN.

Figura 3 – Principais compostos nitrogenados tratados na hidrodesnitrogenação.



Piridina Quinolina Indol Acridina Carbazol

Fonte: Próprio autor.

As reações de HDN resultam na formação de hidrocarbonetos cíclicos, aromáticos e alifáticos, e na formação de amônia como subproduto, que, assim como a água formada no processo HDO, é removida da corrente de produto na forma de vapor.

Dentre os processos de hidrotratamento, o mais importante é a hidrodessulfurização. Sua importância está relacionada ao fato do enxofre estar em concentrações relativamente elevadas em comparação aos demais heteroátomos presentes no petróleo. Além disto, o enxofre pode causar problemas de corrosão quando da utilização de combustíveis, além de causar problemas ambientais, sendo um dos principais responsáveis pela formação de chuvas ácidas quando emitido na forma de SO_x (SO, SO_2, SO_3, S_2O, dentre outros óxidos de enxofre) após a queima de combustíveis (SRIVASTAVA, 2012; PRINS, 2008).

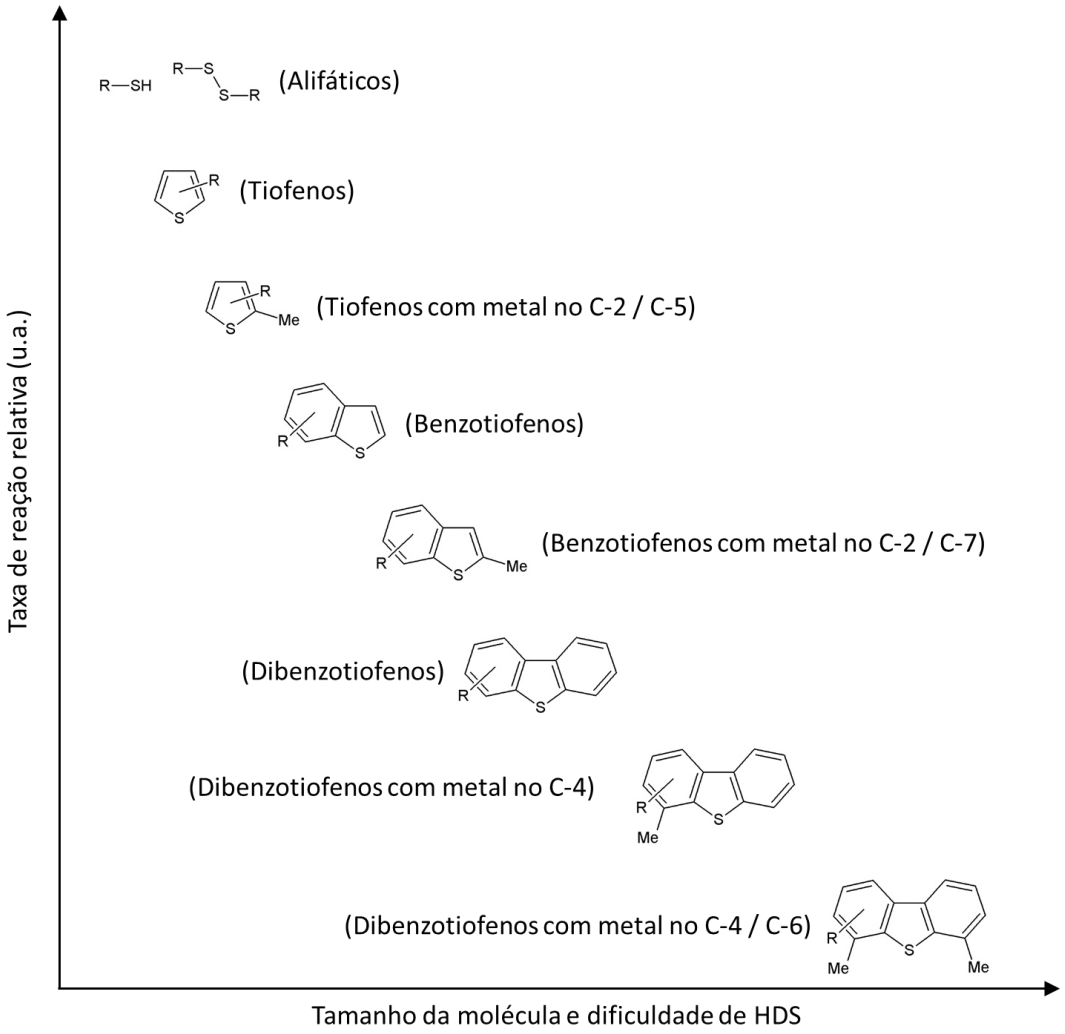
A diminuição do teor de enxofre nos combustíveis, principalmente no diesel, é uma tendência mundial. Conforme apresentado anteriormente, no Brasil, o diesel para uso rodoviário está limitado aos teores de 500 ppm e 10 ppm. Estes valores vêm sendo implementados gradativamente desde 2006, quando o diesel S 500 passou a ser comercializado em algumas cidades do país. Em 2009, iniciou-se a migração total da comercialização do diesel S 1800 para o diesel S 500, além da introdução do diesel S 50, tido à época como combustível de baixo teor de enxofre. Desde 2012, os combustíveis comercializados para uso rodoviário em território nacional são o diesel S 500 e o diesel S 10 (ANP, 2013).

A importância da concentração de enxofre no petróleo é tanta, que um dos parâmetros para avaliar a qualidade do óleo bruto e, consequentemente, definir o seu valor, é exatamente o teor de enxofre. Denomina-se de petróleo doce o óleo bruto com concentração de enxofre abaixo de 0,5 %, enquanto que o petróleo azedo apresenta teor de enxofre superior a este valor. Quanto menor o teor de enxofre, maior o valor do óleo bruto (SPEIGHT, 2007).

Dentre os compostos que contém enxofre no óleo bruto, encontram-se alguns compostos alifáticos, como tióis, sulfetos e dissulfetos, além de compostos heterocíclicos aromáticos, como tiofenos e benzotiofenos (PRINS, 2008). Assim como no caso dos compostos nitrogenados, compostos alifáticos são rapidamente tratados, sendo, portanto, os compostos heterocíclios aromáticos o grande foco dos estudos das reações de hidrodessulfurização.

Song (2003) apresentou de forma qualitativa a relação entre o tamanho das moléculas e a taxa de reação para estes compostos (Figura 4). Observa-se que, quanto maior a molécula, e quanto mais complexa sua cadeia carbônica, mais difícil se torna a retirada do enxofre. Os compostos que apresentam reações mais lentas e complexas são os diferentes dibenzotiofenos.

Figura 4 – Relação entre a taxa relativa de reação e a estrutura das moléculas que contém enxofre nas diferentes frações de petróleo.



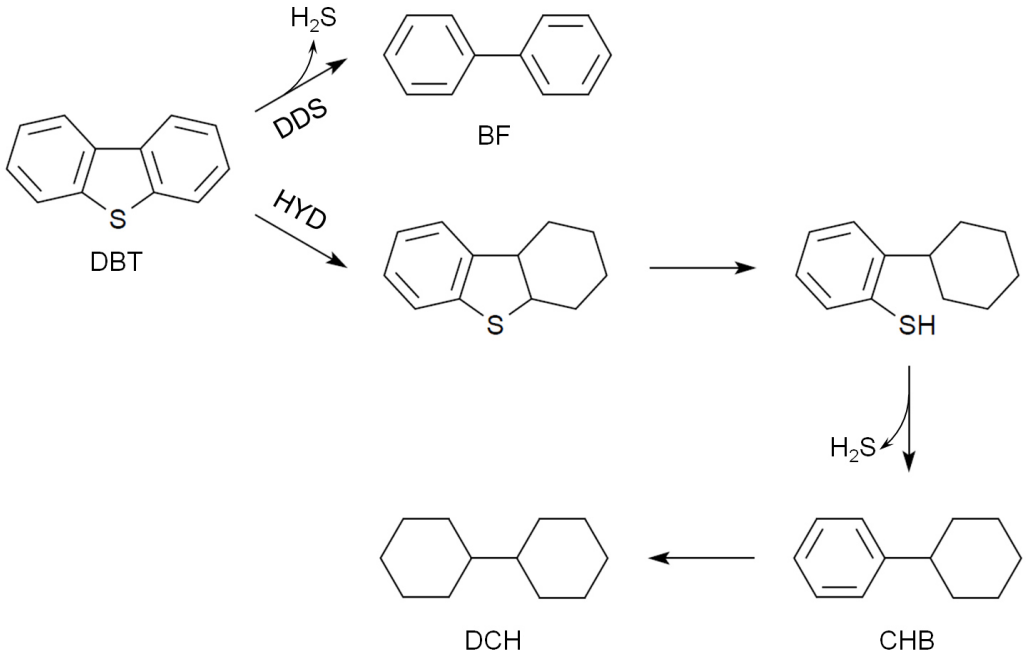
Fonte: Adaptado de Song (2003).

Dentre estes compostos, encontram-se em concentrações mais elevadas o tiofeno, o benzotiofeno, o dibenzotiofeno e seus derivados alquilados (PRINS, 2008). Dentre os três compostos citados, o dibenzotiofeno apresenta uma maior complexidade em termos de estrutura molecular e, consequentemente, menor taxa de reação para HDS, conforme mostrado também na Figura 4. Por este motivo, o dibenzotiofeno (também conhecido pela sigla DBT) é tido como uma molécula modelo para a avaliação da atividade de catalisadores de HDS.

O mecanismo de hidrodessulfurização do DBT pode seguir duas rotas diferentes (PRINS, 2008; GIRLIS; GATES, 1991). A principal rota, conhecida como dessulfurização direta (DDS), representa de 80 a 90 % da reação de HDS do DBT. Nesta rota, o enxofre é removido da molécula de DBT na forma de H_2S, formando assim o bifenil (BF).

A segunda rota, denominada de hidrogenação, ocorre em diferentes etapas. Primeiro, um dos anéis fenil é parcialmente ou totalmente hidrogenado. Em seguida, há a remoção do enxofre na forma de H_2S e a formação do ciclohexilbenzeno (CHB). Por fim, a reação de hidrogenação pode continuar, havendo a conversão do CHB a diciclohexil (DCH). A Figura 5 apresenta estas duas rotas para a reação de HDS do DBT.

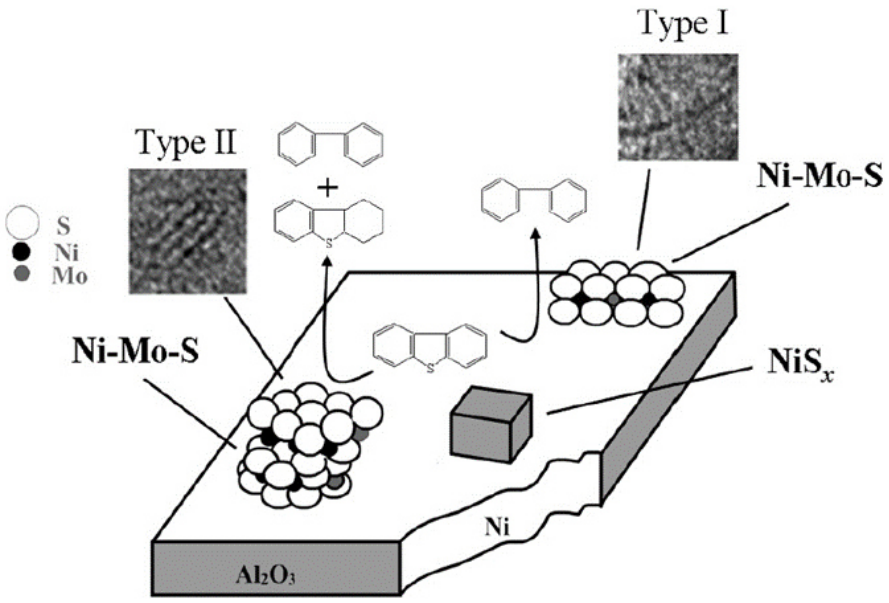
Figura 5 – Mecanismos reacionais das reações de hidrodessulfurização do DBT, com a formação de bifenil (BF) via dessulfurização direta (DDS) ou de ciclohexilbenzeno (CHB) e diciclohexil (DCH) via hidrogenação (HYD).



Fonte: Adaptado de Prins (2008).

Segundo Lai et al. (2013), as rotas de hidrodessulfurização do DBT dependem fortemente do tipo de sítio ativo presente no catalisador. Dois tipos principais de sítios podem ser encontrados nos catalisadores à base de molibdênio e promovidos com níquel ou cobalto. No caso dos sítios do tipo I, a rota de dessulfurização direta ocorre preferencialmente. Já no caso dos sítios de tipo II, a dessulfurização direta mantém-se majoritária, mas há um aumento considerável na seletividade para a rota de hidrogenação. A Figura 6 apresenta, de forma simplificada, os dois tipos de sítio catalítico e as reações relacionadas a eles. As propriedades dos sítios catalíticos serão exploradas nas seções seguintes deste trabalho.

Figura 6 – Representação esquemática dos sítios ativos de Tipo I e Tipo II formados após sulfetação de um catalisador $NiMo/Al_2O_3$.



Fonte: Lai et al. (2013).

3.3 Materiais Aplicados à Catálise em Processos de HDS

Os processos de hidrotratamento já estão bem estabelecidos na indústria do petróleo, sendo também muito conhecidas as propriedades dos catalisadores neles utilizados.

Os catalisadores mais comuns no hidrotratamento são obtidos a partir de óxidos de molibdênio (Mo), níquel (Ni) ou cobalto (Co), suportados em γ-Al_2O_3, sendo que os catalisadores à base de molibdênio são considerados os mais ativos. No entanto, os catalisadores $Co\text{-}Mo/Al_2O_3$ e $Ni\text{-}Mo/Al_2O_3$ apresentam atividade catalítica muito maior se comparados com os catalisadores constituídos apenas por molibdênio (GIRLIS; GATES,

1991). Portanto, níquel e cobalto são constantemente utilizados como promotores na atividade do molibdênio. Os catalisadores Co-Mo/Al_2O_3 são mais empregados para a dessulfurização direta de frações provenientes da destilação direta. Já os catalisadores Ni-Mo/Al_2O_3 são empregados quando se faz necessária uma maior atividade para a saturação de compostos aromáticos polinucleares, ou remoção de enxofre e nitrogênio presentes em compostos refratários (PRINS, 2008). O presente trabalho abordará o estudo de catalisadores Ni-Mo/Al_2O_3.

Em escala industrial, catalisadores para processos de HDS são preparados pela impregnação seca da alumina, utilizando como sais precursores o heptamolibdato de amônio ($(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$), juntamente com o nitrato de níquel ($Ni(NO_3)_2.6H_2O$) ou o nitrato de cobalto ($Co(NO_3)_2.6H_2O$) (PLANTENGA et al., 2002). A técnica consiste em gotejar uma solução contendo os sais de interesse no suporte, sendo que o volume adicionado de solução deve ser equivalente ao volume poroso do suporte escolhido. Terminada a impregnação, o material é submetido a uma etapa de secagem branda, para remoção do solvente, e uma etapa de calcinação, na qual os sais precursores são decompostos para formarem os respectivos óxidos (CIOLA, 1981). Ao final, os teores convencionais de níquel (ou cobalto) e molibdênio são, respectivamente, de aproximadamente 5 % e 20 % em massa.

A fase ativa do catalisador para as reações de HDS é obtida a partir da sulfetação dos óxidos de molibdênio e níquel (ou cobalto). O catalisador passa por uma etapa de pré tratamento na qual é posto em contato com uma mistura de hidrogênio com ácido sulfídrico (H_2S), dissulfeto de carbono (CS_2), tiofeno ou dimetil dissulfeto (DMDS) (PRINS, 2008).

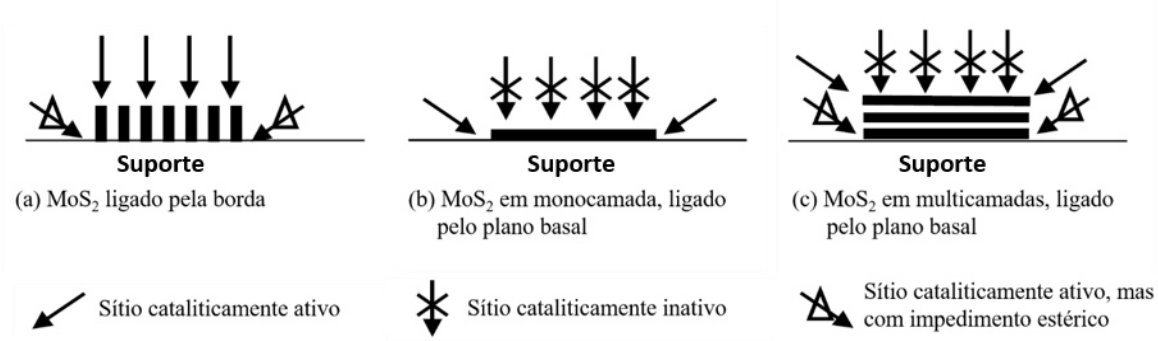
3.3.1 Estrutura e propriedades da fase ativa

Explorando inicialmente a estrutura de catalisadores Mo/Al_2O_3, observa-se que o sulfeto de molibdênio, de fórmula química MoS_2, apresenta estrutura hexagonal com plano basal paralelo à superfície do suporte ou, mais raramente, ligado ao suporte a partir das bordas das multicamadas formadas (PRINS, 2008). Akari, Honna e Shimada (2002) afirmam que a ligação entre a fase ativa e o suporte, pelo plano basal ou pelas bordas, depende fortemente da relação entre as distâncias estruturais do plano que constitui a superfície do suporte e a distância entre as camadas de sulfeto de molibdênio. Quando estas distâncias são iguais, há a preferência à formação de ligações pelas bordas das camadas de sulfeto. Esta condição acontece exclusivamente sobre o plano (100) da γ-Al_2O_3, sendo que a interação com os demais planos resulta em ligações com o plano basal da fase ativa.

Conforme citado anteriormente, no caso da interação através do plano basal, os sítios ativos se dividem em dois tipos, de acordo com Candia et al. (1984). O tipo I apresenta uma maior interação com o suporte, tendo menor atividade catalítica, enquanto que o tipo II, com uma interação bem menor com o suporte, apresenta atividade catalítica mais elevada. Esta diferença de atividade entre as duas fases se deve ao fato da estrutura do tipo I se apresentar na forma de uma monocamada e os sítios ativos de tipo II se apresentar como multicamadas empilhadas. Estes sítios ativos são comumente conhecidos como *slabs*.

Shimada (2003) define, a partir de uma consistente revisão bibliográfica, a região propriamente ativa do catalisador. Ele aponta estudos que demonstram que a atividade catalítica do sulfeto de molibdênio está localizada nas bordas das camadas formadas. Também por este motivo, *slabs* do tipo I apresentam menor atividade catalítica quando comparados com *slabs* do tipo II, uma vez que a proximidade da fase ativa com o suporte pode causar impedimento estérico para moléculas muito grandes e complexas, como é o caso, por exemplo, do dibenzotiofeno e seus derivados. A Figura 7 apresenta, de maneira esquemática, os três tipos de sítio aqui citados e a atividade catalítica relacionada a cada um deles.

Figura 7 – Tipos de sítios ativos de sulfeto de molibdênio e suas atividades catalíticas.

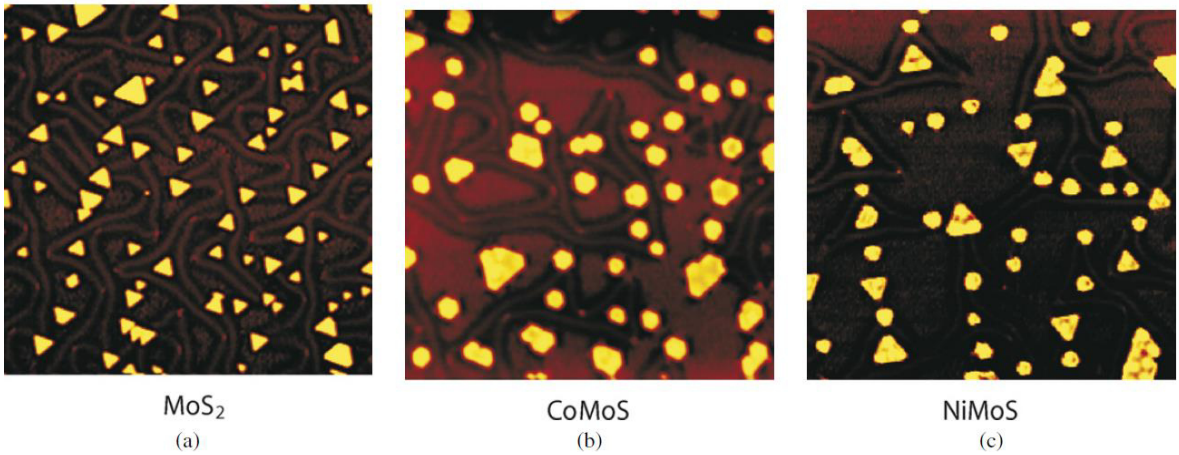


Fonte: Adaptado de Akari, Honna e Shimada (2002).

Observa-se um crescente interesse na utilização de técnicas de microscopia, que estão cada vez mais refinadas, para melhor entender as estruturas atômicas dos catalisadores para HDS. Lauritsen et al. (2007), por exemplo, realizaram um estudo a partir de microscopia de tunelamento quântico para demonstrar a estrutura atômica da monocamada de MoS_2, tanto sem a adição dos promotores, quanto promovido com níquel ou cobalto. No caso do sulfeto sem a adição dos promotores, observou-se a formação de partículas de forma triangular, enquanto que a adição de Ni ou Co resulta em uma morfologia truncada, com a tendência à formação de partículas hexagonais, conforme apresentado na Figura 8.

Em relação à posição dos átomos de níquel e cobalto, Prins (2008) afirma que estes átomos podem se apresentar de três formas diferentes. Primeiramente, o níquel e o cobalto podem se apresentar na forma de seus respectivos sulfetos, Ni_3S_2 e Co_9S_8. Podem ainda interagir com o suporte γ-Al_2O_3, na forma de íons em posições tetraédricas. Por fim, o efeito de promotores se dá através da interação dos átomos de Ni e Co com as bordas do sulfeto de molibdênio. Esta interação é o que justifica o truncamento da estrutura da monocamada de MoS_2 descrita por Lauritsen et al. (2007) e a formação das fases conhecidas como Ni-Mo-S e Co-Mo-S, de acordo com a classificação de Topsøe et al. (1981).

Figura 8 – Micrografias de tunelamento quântico de: (a) Sulfeto de molibdênio; (b) Sulfeto de molibdênio promovido com cobalto; (c) Sulfeto de molibdênio promovido com níquel. Escala das imagens: 700 x 700 Å

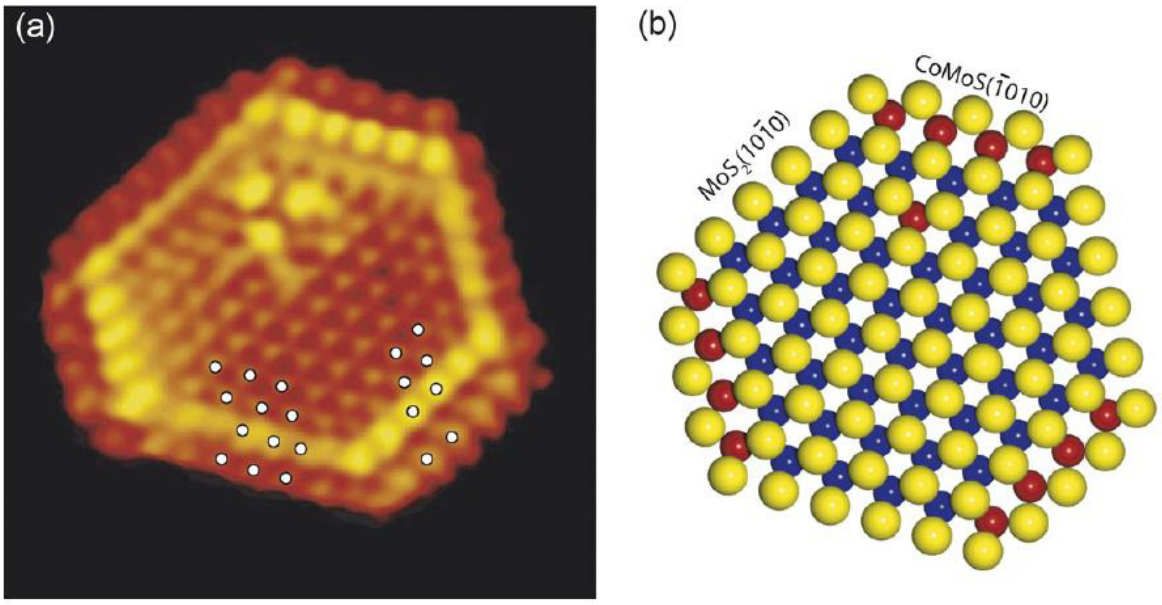


Fonte: Lauritsen et al. (2007).

Analisando mais detalhadamente a estrutura atômica desta fase ativa, Lauritsen et al. (2007) demonstram ainda que os átomos de níquel e cobalto substituem os átomos de molibdênio apenas nas bordas $(\bar{1}010)$, e não nas bordas $(10\bar{1}0)$, originalmente as bordas do triângulo formado com o MoS_2 não promovido. A Figura 9 apresenta uma partícula de MoS_2 promovida com cobalto, mostrando que todos os átomos de molibdênio são substituídos por átomos do promotor (no caso, o cobalto) nas bordas $(\bar{1}010)$.

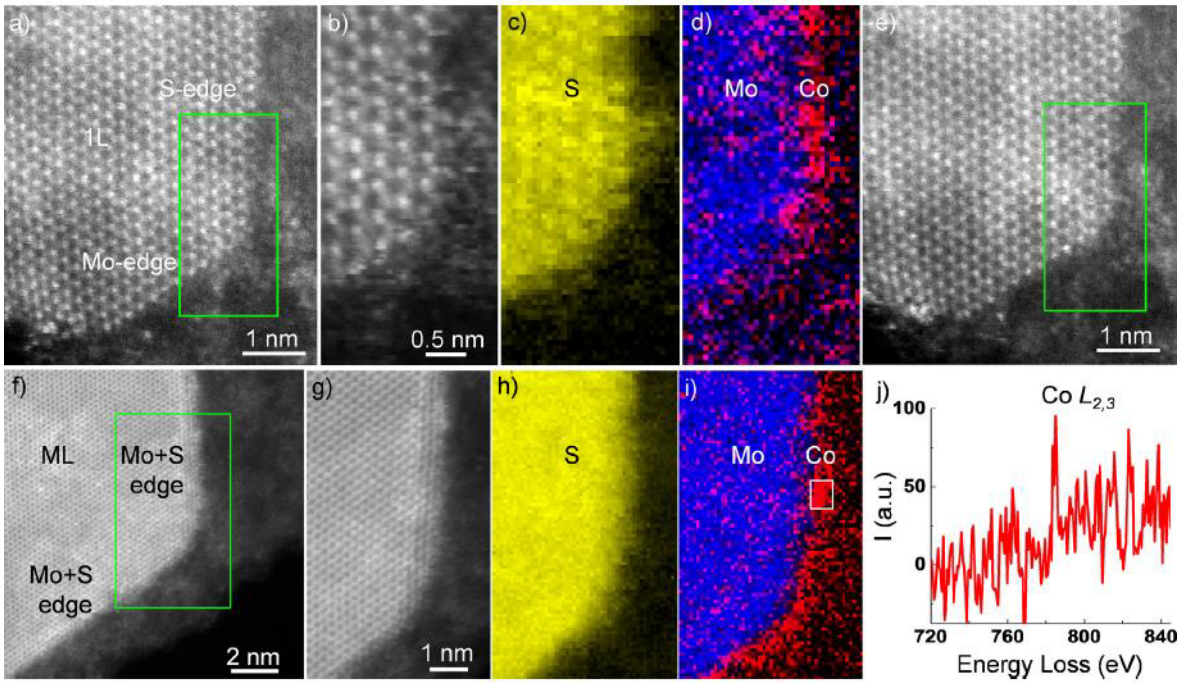
Zhu et al. (2016) apresentaram a comparação das estruturas dos *slabs* do tipo I (monocamada) e do tipo II (multicamada) a partir de uma análise de microscopia eletrônica por varredura de transmissão (STEM) acompanhada de espectroscopia de perda de energia de elétrons (EELS), conforme mostrado na Figura 10.

Figura 9 – (a) Micrografia de tunelamento quântico da estrutura Co-Mo-S; (b) Modelo da estrutura Co-Mo-S criado a partir da micrografia. Escala da imagem: 51 x 52 Å.



Fonte: Lauritsen et al. (2007).

Figura 10 – Micrografias de uma monocamada de MoS_2 (a, b) e de uma multicamada (f, g), acompanhadas das análises de espectroscopia (c,d e h,i, respectivamente). (e): Micrografia da mesma região de (a), após a análise EELS; (j): Espectro da região demarcada em (i).

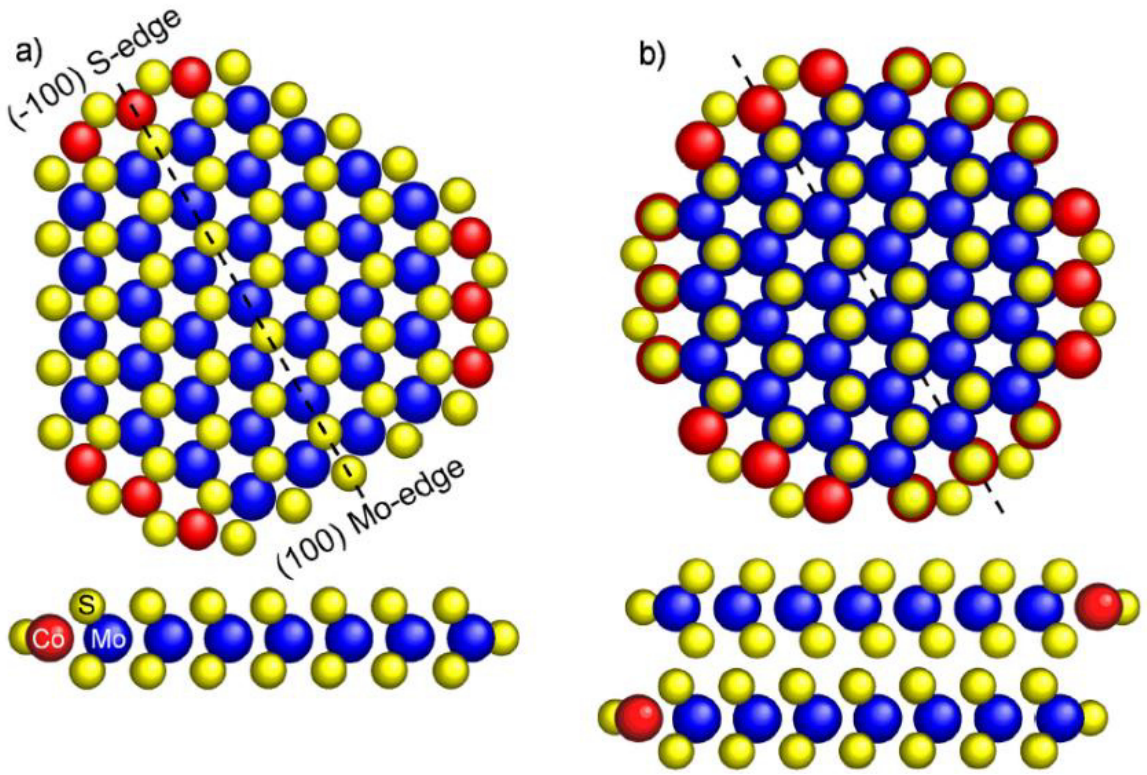


Fonte: Zhu et al. (2016).

As Figuras 10 (a) e (b) mostram as micrografias de um *slab* do tipo I. Os resultados de espectrometria, apresentados nas Figuras 10 (c) e (d) confirmam o comportamento anteriormente descrito por Lauritsen et al. (2007), no qual os átomos de cobalto, que atuam como promotores do catalisador, encontram-se localizados preferencialmente em apenas

uma das bordas da estrutura de sulfeto de molibdênio. Já as Figuras 10 (f) e (g) mostram as micrografias de um *slab* do tipo II. Neste caso, os resultados de espectrometria apresentados nas Figura 10 (h) e (i) indicam que os átomos de cobalto se distribuem ao redor de todas as bordas do sulfeto de molibdênio. Os autores justificam esta diferença estrutural pelo empilhamento das camadas de MoS_2 de forma alternada, de modo que as bordas contendo os átomos do promotor estejam em diferentes posições a partir do empilhamento das multicamadas. O modelo proposto pelos autores é demonstrado esquematicamente na Figura 11.

Figura 11 – Comparação dos modelos das estruturas Co-Mo-S em (a) monocamada e (b) multicamadas.

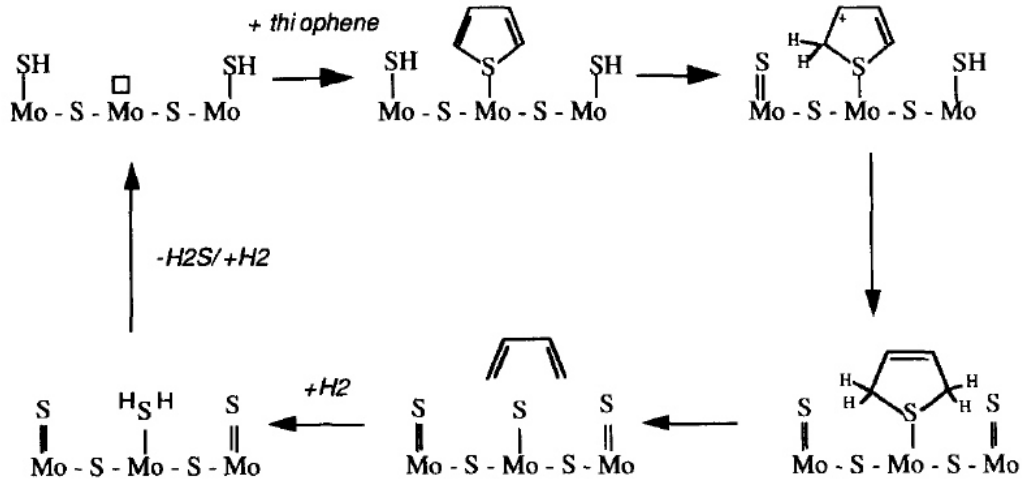


Fonte: Zhu et al. (2016).

O mecanismo de reação de HDS ainda é um tema em discussão. Dentre os dois caminhos possíveis da reação – dessulfurização direta e hidrogenação – há mais trabalhos tentando compreender os mecanismos de hidrogenação. Um dos modelos gerais desta reação foi proposto por Neurock (1997), utilizando como molécula modelo o benzotiofeno (BT). Neste modelo, ocorre a adsorção do BT na superfície da fase ativa, através de uma vacância de enxofre da estrutura. No passo seguinte, ocorre a hidrogenação do BT, havendo a formação do dihidrotiofeno. A partir desta hidrogenação, acontece a ativação da ligação C-S,

que leva à dessulfurização da molécula e formação da molécula de 1,3-butadieno. A Figura 12 apresenta de forma esquemática este mecanismo.

Figura 12 – Representação esquemática da hidrogenação do BT segundo Neurok (1997)

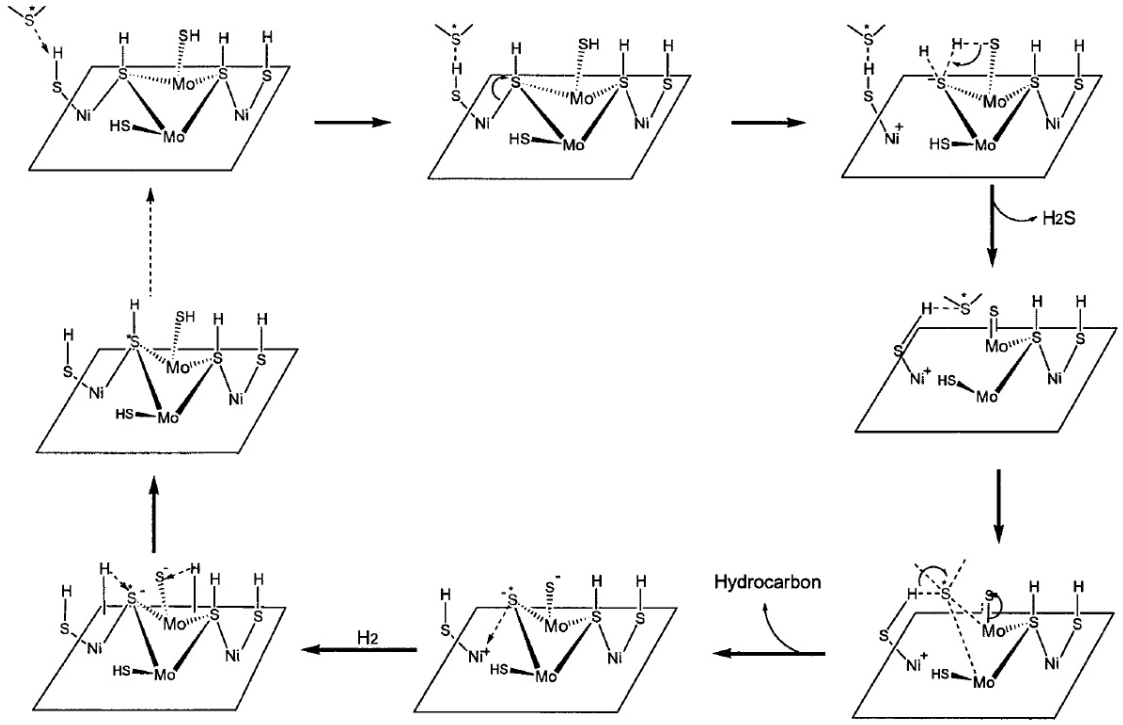


Fonte: Neurok (1997).

Wang et al. (2002) propuseram um segundo mecanismo geral, no qual o enxofre da molécula de BT e seus derivados se liga ao átomo de níquel através de sua ligação com um átomo de hidrogênio, proveniente da molécula de H_2 adsorvida na superfície do catalisador. Esta ligação enfraquece e rompe a ligação Ni–S que liga os átomos de níquel e molibdênio da superfície, havendo assim a formação do grupo SH ligado ao átomo de Mo e do cátion Ni^+. Os dois grupos SH ligados ao átomo de Mo acabam formando e liberando H_2S, resultando em uma dupla ligação entre o enxofre remanescente e o átomo de Mo. No entanto, esta dupla ligação é rapidamente rompida, formando novamente o grupo SH, o que resulta na formação do cátion Mo^+. Os dois cátions, Ni^+ e Mo^+, exercem uma força atrativa sobre a molécula orgânica adsorvida, havendo a retirada do átomo de enxofre e iniciando um novo ciclo a partir da adsorção de mais uma molécula de H_2. Este mecanismo é exemplificado na Figura 13.

Comparando o histórico de citações de ambos artigos por meio da base de dados Scopus (ELSEVIER, 2018), pode-se inferir que o modelo de Wang et al. (2002) é mais aceito. No geral, o trabalho de Neurok (1997) foi citado 19 vezes, enquanto que o trabalho de Wang et al. (2002), apesar de mais recente, é citado em outros 83 trabalhos. No entanto, levando em consideração que ambos trabalhos não estão focados apenas na discussão dos mecanismos reacionais de hidrogenação do BT, é difícil fazer tal afirmação. Portanto, a discussão sobre qual o mecanismo correto das reações de HDS ainda está em aberto.

Figura 13 – Representação esquemática da hidrogenação do BT segundo Wang et al. (2002)



Fonte: Wang et al. (2002).

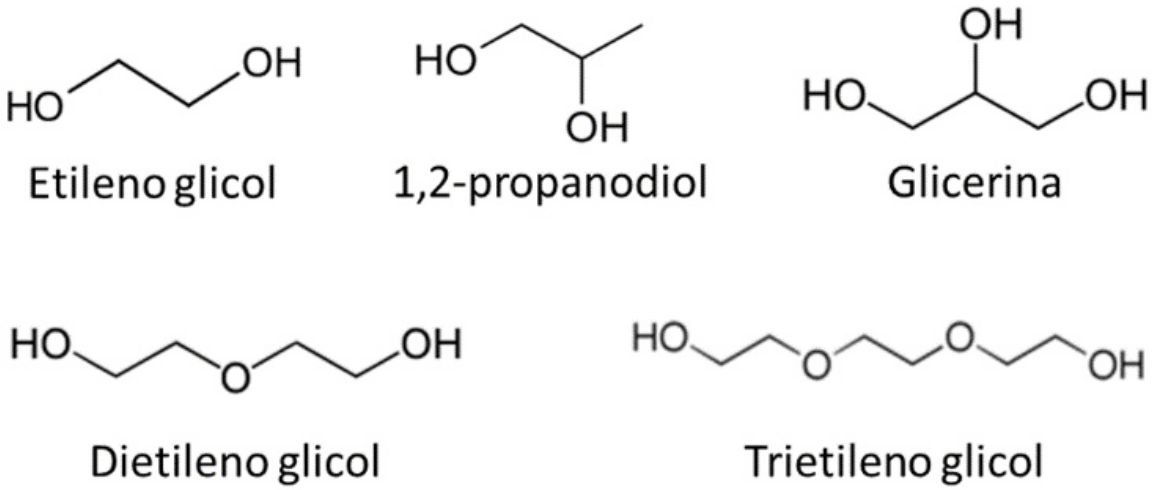
3.4 Processo Poliol para a Síntese de Nanopartículas

A utilização de polióis como meio reacional para a síntese de materiais nanoestruturados foi inicialmente proposta e apresentada por Fiévet et al. (1989), como uma boa alternativa para a síntese de nanopartículas metálicas de cobre, prata, cobalto, níquel, cádmio e chumbo.

Polióis são compostos orgânicos que possuem múltiplos grupos hidroxila, – OH, ligados à cadeia carbônica, como, por exemplo, o etilenoglicol, o propanodiol e a glicerina. Além das hidroxilas, derivados do etilenoglicol, como o dietilenoglicol e o trietilenoglicol, apresentam em suas cadeias carbônicas o grupo éster, – O – (FIÉVET; BRAYNER, 2013). A Figura 14 apresenta a estrutura molecular dos polióis aqui citados.

Dentre as características de um poliol, podem ser citadas a polaridade destes compostos, que conferem a eles propriedades de um solvente para diversos sais, altas temperaturas de ebulição, normalmente na faixa de 200 a 300° C, o que auxilia na decomposição dos precursores. Além disso, suas propriedades redutoras e quelantes auxiliam no mecanismo de crescimento das nanopartículas, impedindo o mecanismo de aglomeração destas partículas (FIÉVET; BRAYNER, 2013).

Figura 14 – Estrutura molecular de alguns dos diferentes polióis.

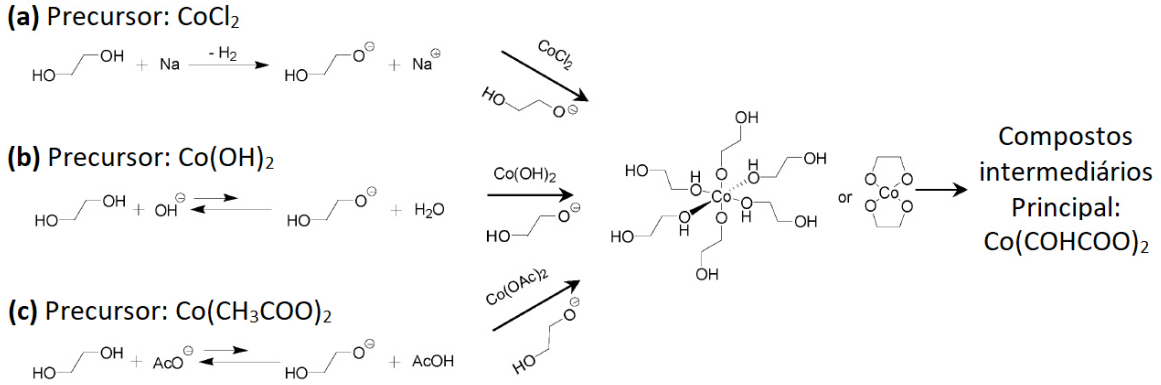


Fonte: Próprio autor.

Nesta primeira abordagem apresentada por Fiévet et al. (1989), suspensões de diferentes compostos inorgânicos em um poliol são inicialmente preparadas. Os compostos inorgânicos utilizados como precursores são óxidos ou hidróxidos dos metais de interesse, ou ainda, sais como nitratos e acetatos, que apresentam boa solubilidade em polióis. O aquecimento sob agitação desta suspensão leva à redução dos precursores, favorecendo assim a formação das nanopartículas metálicas.

Os autores dividem o mecanismo de formação das partículas metálicas em dois estágios. Em um primeiro estágio, durante o aquecimento do sistema, o que ocorre é a dissolução progressiva do precursor, gerando a formação e precipitação de espécies intermediárias e a evaporação de moléculas de água. Os exemplos apresentados são a partir da utilização de óxidos e hidróxidos como precursores, mostrando que os intermediários, nestes casos, são espécies com estados de oxidação mais reduzidos em relação aos precursores. Por exemplo, a utilização do óxido de cobre CuO leva à formação do intermediário Cu_2O. Matsumoto et al. (2015) e Takahashi et al. (2016) estudaram todo o mecanismo redox da formação de partículas metálicas de cobalto a partir do cloreto de cobalto ($CoCl_2$), hidróxido de cobalto ($Co(OH)_2$) e acetato de cobalto ($Co(CH_3COO)_2$) em etilenoglicol. Para os três precursores, observa-se, após suas dissoluções, a formação de complexos formados com o etilenoglicol, que levam à formação de precipitados da fase intermediária, principalmente, do glicolato de cobalto ($Co(COHCOO)_2$), que é reduzido no segundo estágio do processo. A Figura 15 apresenta a dissolução dos precursores de cobalto e a formação das espécies intermediárias precipitadas.

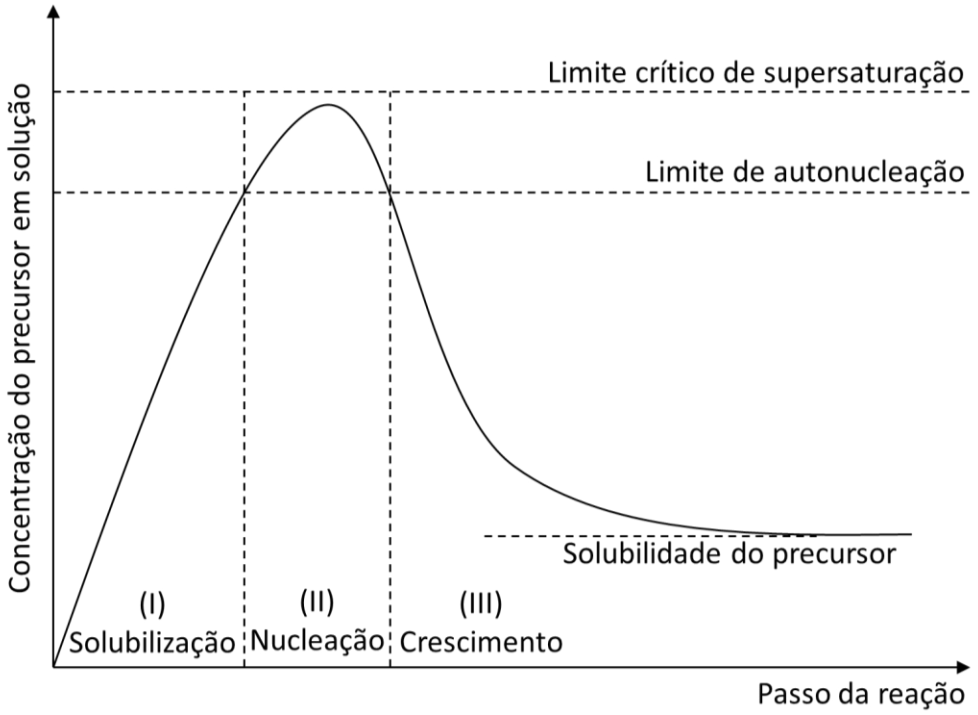
Figura 15 – Esquema da dissolução e formação de composto intermediário para a síntese de partículas metálicas de cobalto a partir do processo poliol.



Fonte: Adaptado de Matsumoto et al. (2015).

No segundo estágio do mecanismo, Fiévet et al. (1989) propõem que, a formação das nanopartículas metálicas segue o modelo geral de nucleação e crescimento de LaMer (LAMER; DINEGAR, 1950). Tal mecanismo pode ser dividido em três etapas conforme mostrado na Figura 16.

Figura 16 – Representação das etapas de nucleação e crescimento de partículas segundo o modelo de LaMer.



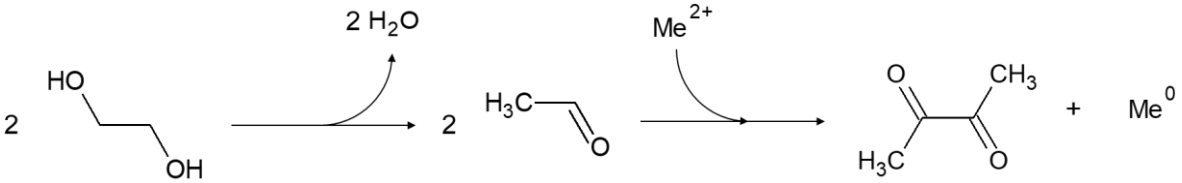
Fonte: Adaptado de Fiévet e Brayner (2013).

A primeira etapa refere-se à solubilização dos compostos intermediários formados no primeiro estágio, havendo assim o aumento dos íons metálicos em solução. Com o

aumento da quantidade de íons em solução e a proximidade do limite crítico de supersaturação da solução, inicia-se a nucleação, que pode ser descrita como a adição monomérica dos metais reduzidos. Formados os núcleos, os grãos começam então a crescer em uma terceira etapa, onde uma diminuição da concentração do precursor é notada em função do mecanismo de polimerização inorgânica que continua nesta etapa. Depois de um certo tempo, a concentração do precursor em solução se estabiliza no nível da concentração de saturação, sinalizando o final da etapa de crescimento das partículas. Os autores afirmam que, para a primeira etapa do mecanismo (solubilização), certos precursores, como os sais de acetato, apresentam alta solubilidade nos polióis. No entanto, a maioria dos precursores, como os óxidos e hidróxidos, apresentam baixa solubilidade, mas isto não impede que as reações se iniciem.

Em relação à redução dos íons metálicos, especificamente, Fiévet et al. (1989) apresentam um mecanismo geral, a partir da utilização do etileno glicol como poliol e dos íons metálicos Ni^{2+} ou Co^{2+}, representados de forma genérica como Me^{2+}, no qual algumas moléculas de acetaldeído são formadas a partir da decomposição do poliol, que também gera água como subproduto. O acetaldeído age como redutor, reduzindo os íons Me^{2+} a Me^{0} e formando também o diacetil. A Figura 17 apresenta tal mecanismo.

Figura 17 – Mecanismo de redução dos íons Me^{2+} pelo etilenoglicol.



Fonte: Adaptado de Fiévet et al. (1989).

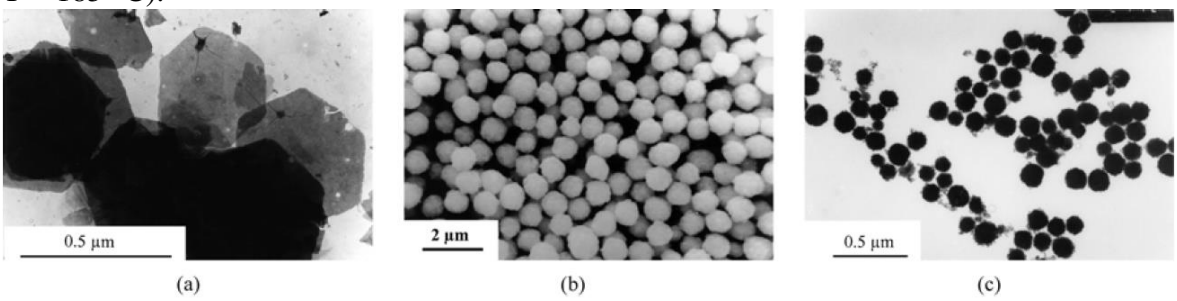
A síntese de óxidos metálicos através do processo poliol foi descrita inicialmente por Jézéquel et al. (1995). O trabalho apresenta a síntese do óxido de zinco a partir da utilização dos polióis etilenoglicol e dietilenoglicol, do acetato de zinco como precursor do íon metálico de interesse, além da adição de certa quantidade de água ao sistema. Segundo os autores, a adição de água gera no sistema uma condição de hidrólise forçada, seguindo ainda o modelo de nucleação e crescimento de LaMer, onde as unidades monoméricas passam a ser os óxidos e hidróxidos provenientes da hidrólise. Este mecanismo se assemelha ao processo conhecido como sol-gel (POUL et al., 2003; FIÉVET; BRAYNER, 2013). A quantidade de água adicionada ao sistema, que pode ser expressada como uma razão de

hidrólise (razão do número de mol de água pelo número de mols de íons metálicos), *h*, atua de forma decisiva no resultado final da síntese.

Poul et al. (2003) realizaram experimentos nos quais cloretos, sulfatos e acetatos de zinco e cobalto foram utilizados como precursores, adotando ainda os polióis etilenoglicol e dietilenoglicol, com razões de hidrólise variando de 0 a 300. Assim como no caso da síntese de partículas metálicas, observa-se aqui a existência de dois estágios de reação, onde, em um primeiro momento, ocorre a formação e precipitação de compostos intermediários, que, conforme o sistema é aquecido, acabam por formar os materiais de interesse no segundo estágio.

Em relação à influência da razão de hidrólise no resultado final da síntese, os autores confirmam que a ausência total de água no sistema ($h = 0$) leva à condição anteriormente apresentada de formação de partículas metálicas. Conforme a razão de hidrólise aumenta (no caso do dietilenoglicol, $h < 25$, e no caso do etilenoglicol, $h < 50$), a temperatura final da reação diminui, já que a adição de água diminui o ponto de ebulição do sistema, e os intermediários formados no primeiro estágio são convertidos a óxidos. Já no caso de constantes de hidrólise muito elevadas, a temperatura de ebulição do sistema é diminuída de tal forma que o segundo estágio da reação não ocorre, havendo assim a formação dos intermediários da reação como produtos finais. Dentre os intermediários que podem ser formados, destacam-se os hidróxidos. A Figura 18 apresenta a comparação dos resultados obtidos neste estudo com diferentes razões de hidrólise, evidenciando a formação de partículas metálicas, óxidos e hidróxidos.

Figura 18 – Micrografias eletrônicas de transmissão do (a) hidróxido de cobalto (h = 26, T = 60° C), (b) cobalto metálico (h = 0, T = 200° C) e (c) óxido de cobalto (h = 4, T = 185° C).

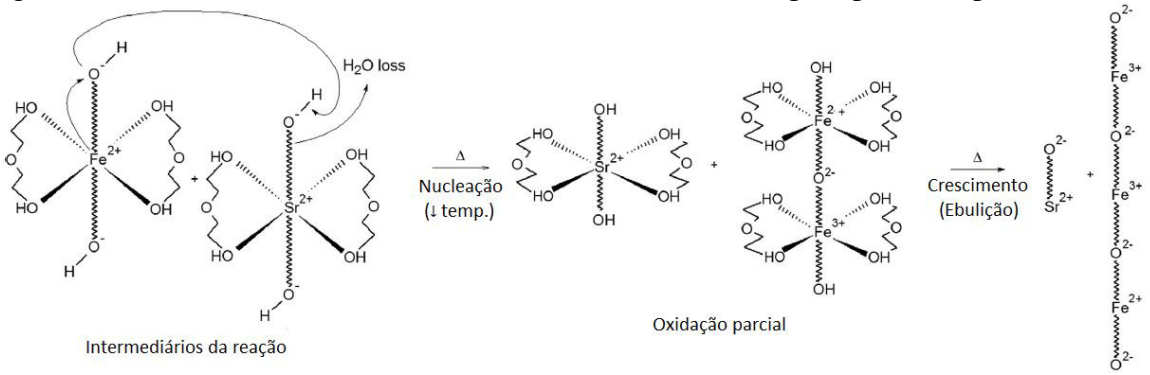


Fonte: Poul et al. (2003).

Em relação ao mecanismo de reação para a formação de óxidos, Gonzalez et al. (2016) apresentaram um esquema simplificado que remete ao mecanismo de adição monomérica descrito anteriormente para a síntese de nanopartículas metálicas através do

mesmo processo poliol. A Figura 19 apresenta tal mecanismo, adotando os íons metálicos Fe^{2+} e Sr^{2+} como precursores e o poliol dietileno glicol.

Figura 19 – Mecanismo de síntese de óxidos nanoestruturados pelo processo poliol.



Fonte: Adaptado de Gonzalez et al. (2016).

Muitos outros compostos podem também ser preparados a partir do processo poliol, em escala nanométrica e com formas variadas. Dentre eles, podem ser citados alguns sulfatos, fosfatos, carbetos, sulfetos, nitretos, dentre outros (FIÉVET; BRAYNER, 2013). As particularidades de cada um não serão discutidas no presente trabalho, uma vez que o mesmo está focado apenas na síntese de óxidos pelo processo poliol.

3.4.1 Síntese dos Catalisadores NiMo/Al_2O_3 pelo Processo Poliol

Uma limitação do catalisador comercial para HDS é o teor da fase ativa, contendo normalmente teores mássicos aproximados de 20 % de MoO_3 e 5 % de CoO ou NiO como promotores (PRINS, 2008). Este limite está relacionado à técnica de impregnação por via seca. A impregnação é limitada ao volume poroso do suporte, bem como à solubilidade dos sais precursores no solvente utilizado. Desta forma, um teor muito maior dos óxidos que irão compor a fase ativa do catalisador pode resultar em perda de área específica do material, além de uma diminuição na dispersão destes óxidos na superfície do suporte (SCHMAL, 2011). Observa-se, portanto, a necessidade do desenvolvimento de novos métodos de preparação destes catalisadores, que permitam a adição de maiores teores de fase ativa, sem que sua dispersão seja prejudicada ou que haja perdas nas propriedades texturais do material final em relação ao suporte utilizado.

Neste sentido, o processo poliol se apresenta como uma boa alternativa para a síntese de catalisadores de HDS.

3.4.2 Testes Preliminares

A aplicação do processo poliol na preparação de catalisadores heterogêneos, particularmente naqueles empregados em reações de HDT, foi proposta de forma inovadora, pelo Laboratório de Catálise da Universidade do Vale do Paraíba (LabCat-UNIVAP), em parceria com a PETROBRAS. Os resultados promissores obtidos pelos pesquisadores dessas instituições, mentores dessa aplicação inovadora, mostraram o grande potencial que esta técnica apresenta para a síntese de catalisadores do tipo NiMo ou $CoMo/Al_2O_3$. Ao longo dos últimos anos, como fruto dessa parceria Univap-Petrobras, testes realizados com dois catalisadores foram obtidos, apresentando como única característica distinta o suporte adotado. Os catalisadores foram avaliados pela reação de hidrotratamento do dibenzotiofeno (DBT).

Para um primeiro caso, uma alumina comercial, com propriedades texturais pouco adequadas ao catalisador, ou seja, com baixos valores de área específica e de volume de poros, se comparados com os resultados obtidos para os catalisadores comerciais, foi empregada. Neste caso, o teor de níquel e molibdênio obtido foi muito inferior aos valores habituais dos catalisadores comerciais. Mesmo com tantas desvantagens em termos de propriedades texturais e teor de metais, em comparação com os catalisadores comerciais, a atividade catalítica de ambos foi similar, quando submetidos às mesmas condições reacionais.

Um segundo catalisador, utilizando como suporte uma alumina especial desenvolvida pelo próprio LabCat, foi preparado. Desta vez, os teores de níquel e molibdênio se aproximaram dos valores dos catalisadores comerciais. No entanto, a atividade catalítica deste material apresentou resultados ligeiramente inferiores, sendo os resultados obtidos ainda não conclusivos. No entanto, estima-se que este resultado seja proveniente da alta dispersão dos óxidos de níquel e molibdênio na superfície do suporte. Em função da alta dispersão, os óxidos de Ni e Mo podem não estar próximos, diminuindo assim a probabilidade de formação de *slabs*, provenientes da interação Ni–Mo–S, indicando desta forma que maiores teores da fase ativa podem ser atingidos a fim de se obter um material de alto rendimento.

Esses testes preliminares levam à necessidade de estudos mais aprofundados na obtenção de catalisadores pela técnica que emprega polióis. A partir dessas informações, o presente trabalho propõe o estudo desse novo método em estudo na parceria Univap com a Petrobras, envolvendo o entendimento da influência dos parâmetros reacionais de síntese

destes catalisadores, bem como a caracterização das propriedades finais desses materiais e avaliação na reação de hidrodessulfurização do dibenzotiofeno (DBT).

3.5 Arranjos Ortogonais de Taguchi para o Planejamento de Experimentos

Durante o desenvolvimento de seus métodos de planejamento robusto de experimentos, Genichi Taguchi definiu arranjos ortogonais como uma boa alternativa para o estudo de parâmetros de um processo. Arranjos ortogonais são matrizes construídas de modo que a combinação de duas colunas quaisquer da matriz forneçam todos os pares possíveis de cada nível dos fatores analisados. Os arranjos $L_4(2^3)$, $L_8(2^7)$, $L_{12}(2^{11})$, $L_{16}(2^{15})$ e $L_{32}(2^{31})$ permitem trabalhar com os fatores definidos em dois níveis. Já os arranjos $L_9(3^4)$, $L_{27}(3^{13})$ e $L_{81}(3^{40})$, possibilitam a análise de fatores em três níveis. Por fim, os arranjos $L_{18}(2^1 \times 3^7)$ e $L_{36}(2^3 \times 3^{13})$ são tidos como mistos e permitem a análise de fatores em dois ou três níveis. O Quadro 1 apresenta a relação entre número de experimentos, número de fatores e de níveis para cada um dos arranjos ortogonais (TAGUCHI; CHOWDHURY; WU, 2005).

Quadro 1 – Arranjos ortogonais utilizados em planejamentos de experimentos pelo método de Taguchi.

Arranjo	N° de experimentos	N° de fatores	Fatores com 2 níveis	Fatores com 3 níveis
$L_4(2^3)$	4	3	3	-
$L_8(2^7)$	8	7	7	-
$L_9(3^4)$	9	4	-	4
$L_{12}(2^{11})$	12	11	11	-
$L_{16}(2^{15})$	16	15	15	-
$L_{18}(2^1 \times 3^7)$	18	8	1	7
$L_{27}(3^{13})$	27	13	-	13
$L_{32}(2^{31})$	32	31	31	-
$L_{36}(2^3 \times 3^{13})$	36	16	3	13
$L_{81}(3^{40})$	81	40	-	40

Fonte: Adaptado de Taguchi, Chowdhury e Wu (2005).

Dentre os arranjos apresentados, o L_{18} se adequa perfeitamente ao estudo proposto neste trabalho, possibilitando a análise de oito fatores, sendo um em dois níveis e sete em três níveis, com a execução de dezoito experimentos. Taguchi, Chowdhury e Wu (2005) afirmam que este arranjo experimental, juntamente com os arranjos L_{12} e L_{36}, são de extrema importância na área de engenharia da qualidade, devido ao fato de que as possíveis interações entre os fatores serem uniformemente distribuídas entre as colunas da matriz ortogonal,

eliminando assim a possibilidade de que uma interação influencie na análise final de cada um dos fatores de maneira isolada. Desta forma, o modelo de arranjo ortogonal L_{18} foi escolhido para a execução deste trabalho.

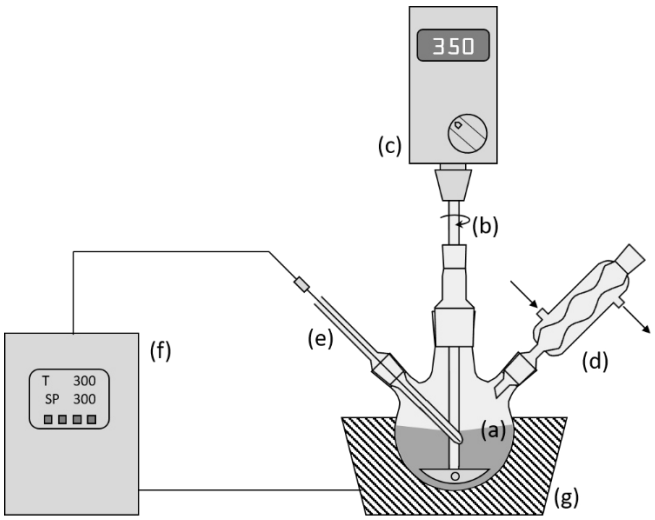
4 MATERIAIS E MÉTODOS

O método científico adotado neste trabalho é de natureza aplicada, com uma abordagem quantitativa explicativa, por meio do modelo de pesquisa experimental.

4.1 Síntese dos Catalisadores

A síntese dos catalisadores consiste na decomposição de sais de íons metálicos, em meio a um poliol, e subsequente obtenção dos óxidos através do mecanismo de hidrólise forçada, conforme já descrito. As sínteses encontradas na literatura utilizam geralmente um sistema reacional semelhante ao esquema apresentado na Figura 20.

Figura 20 – Sistema reacional para a síntese via processo poliol. (a): Balão de três vias, (b) haste de agitação mecânica, (c) motor de agitação mecânica, (d) condensador tipo Allihn, (e) poço termométrico e termopar, (f) controlador de temperatura e (g) manta de aquecimento.



Fonte: Próprio autor.

Em um balão de três vias (a) são adicionados os sais precursores e o poliol a ser utilizado como solvente. Água também é adicionada no caso das sínteses de óxidos ou hidróxidos. O sistema é mantido sob agitação mecânica por uma haste (b) ligada a um motor de agitação (c). A reação ocorre em sistema aberto. No entanto, é necessária a utilização de um condensador (d) para evitar que, tanto o poliol quanto a água, evaporem durante o processo.

Para garantir o aquecimento do sistema, é inserido também no meio reacional um termopar, através de um poço termométrico (e), ligado a um controlador de temperatura (f),

este equipamento é responsável por controlar a potência da manta de aquecimento (g) para que o sistema atinja a temperatura desejada. A reação é geralmente mantida à temperatura de ebulição do poliol ou da mistura poliol-água. O tempo de reação deve ser suficiente para que ocorram as reações de nucleação e crescimento dos grãos.

O sistema reacional aqui adotado é equivalente ao apresentado na Figura 20. Conforme descrito anteriormente, os catalisadores preparados para este trabalho são constituídos de óxidos de molibdênio e níquel, suportados em alumina. Para a síntese destes materiais foram adicionados ao sistema a alumina, cuja função é de suportar a fase ativa nos catalisadores, e os sais precursores de óxido de molibdênio e níquel. Respectivamente, o heptamolibdato de amônio tetraidratado – $H_{24}Mo_7N_6O_{24}.4H_2O$ – e o nitrato de níquel hexaidratado – $Ni(NO_3)_2.6H_2O$. Água também foi adicionada ao sistema.

A massa de alumina adicionada ao sistema foi fixada em 5 g, enquanto que o volume total da mistura poliol-água foi definido em 160 mL. As massas dos sais precursores variaram a cada síntese de acordo com as condições de síntese definidas pelo planejamento de experimentos utilizado.

O aquecimento do sistema seguiu uma programação de taxa controlada. Quando atingida a temperatura de ebulição da mistura poliol-água, iniciou-se a contagem do tempo de reação.

Após a síntese, o sistema foi então resfriado e o meio reacional foi filtrado para a separação dos solventes e do produto. Removido o solvente, o material resultante foi lavado com aproximadamente 200 mL de etanol e secado em estufa a 80° C, durante 2 h.

Considerando a possibilidade da formação de finos e que estas partículas não seriam representativas do catalisador como um todo, realizou-se, após secagem das amostras, uma etapa de seleção granulométrica, onde as amostras foram separadas em uma peneira n° 150 da classificação Tyler, com abertura de 106 μm. Considerando que as aluminas inicialmente utilizadas como suporte apresentavam granulometria entre 150 e 300 μm, é possível afirmar que a fração acima da peneira de n° 150 é formada apenas pelo catalisador propriamente dito, enquanto que a fração inferior é constituída por uma mistura de partículas dos óxidos formados fora do suporte e também de uma fração de finos do catalisador, uma vez constatada a fragmentação da alumina, conforme será discutido mais adiante neste trabalho. Após a realização da seleção granulométrica, ambas as frações foram calcinadas à temperatura de 600° C, aquecidas a uma taxa de aquecimento de 3° C/min e com isoterma a 600° C durante 2 horas.

4.2 Planejamento de Experimentos para Estudo dos Parâmetros de Síntese

Os subitens a seguir apresentam as variáveis de entrada do planejamento experimental, o modelo de planejamento adotado, as respostas analisadas e o cálculo estatístico adotado para determinar quais variáveis de entrada influenciam de maneira mais significativa nos resultados finais.

4.2.1 Variáveis de entrada

Os parâmetros de síntese definidos como possíveis fatores decisivos nas propriedades finais do produto obtido foram os seguintes:

A. Alumina utilizada: Trabalhos preliminares realizados na Univap mostraram que a alumina utilizada para os catalisadores pode influenciar a atividade catalítica. Propriedades como a área específica do suporte e a distribuição porosa podem ser determinantes no desempenho do catalisador. De posse desta informação, duas aluminas foram definidas para este estudo.

A primeira, uma alumina comercial Puralox NWa 155, gentilmente fornecida pela Sasol, Alemanha, é calcinada a 600° C e apresenta uma estrutura cristalina cúbica, também conhecida como γ-Al_2O_3. Sua área específica é de 147 m^2/g.

A segunda alumina utilizada, também uma γ-Al_2O_3, foi obtida por tratamento térmico a 600° C de um hidróxido de alumínio preparado pelo grupo de pesquisa do LabCat-Univap. Esta alumina apresenta uma área específica de 220 m^2/g.

Nas seções a seguir, a alumina comercial NWa 155 será denominada como AL-1 e a alumina preparada a partir do hidróxido sintetizado no LabCat como AL-2.

B. Poliol utilizado: Diferentes polióis são comumente adotados na literatura para as sínteses de nanopartículas através do processo poliol. Para este trabalho, três compostos foram selecionados: o dietilenoglicol, o trietilenoglicol e a glicerina. A estrutura molecular destes polióis foi anteriormente apresentada na Figura 14. Nas seções a seguir, estes polióis serão denominados, respectivamente, como DEG, TEG e Gli.

C. Razão de hidrólise (h): Conforme apresentado anteriormente, a razão de hidrólise, definida como o número de mols de água dividido pelo número de mols de íons metálicos em solução, é determinante para a formação de óxidos e hidróxidos. Os valores escolhidos neste trabalho foram iguais a 5, 10 e 15.

D. Proporção mássica NiO/MeO: Sabe-se que o níquel em um catalisador de hidrodessulfurização possui a função de promover a atividade catalítica dos sítios ativos de sulfeto de molibdênio, sendo utilizado normalmente em baixos teores. No entanto, é possível encontrar na literatura trabalhos nos quais a proporção entre o óxido de níquel e o total de óxidos da fase ativa (soma dos óxidos de níquel e de molibdênio, representados aqui na forma do óxido genérico MeO) é de até 1:2 em massa (PRINS, 2008). Desta forma, decidiu-se estudar as propriedades de catalisadores com diferentes proporções de óxido de níquel.

E. Velocidade de agitação do sistema: Em qualquer sistema reacional, a velocidade de agitação pode influenciar nos resultados finais, ainda mais se tratando da síntese de partículas que podem atingir escalas nanométricas. Tal influência foi também levada em consideração para os estudos aqui apresentados. As condições foram definidas de modo que não fosse alta o suficiente para formar bolhas de ar no meio reacional.

F. Teor de óxido metálico: Assim como a proporção de níquel e molibdênio impregnados na alumina, o teor total de óxido pode ser variado. Geralmente, catalisadores comerciais possuem aproximadamente 25 % em massa dos óxidos de níquel e molibdênio somados. Considera-se este teor de óxidos um valor limite, pois teores maiores podem prejudicar, pela oclusão dos poros, diminuindo a área específica e o volume de poros. O processo poliol foi proposto como método de síntese para estes catalisadores por permitir a síntese de materiais nanoestruturados. Desta forma, espera-se uma melhor dispersão da fase ativa na superfície do suporte, o que poderia favorecer um aumento nos teores finais dos óxidos que compõem a fase ativa do catalisador. Foram então definidos como teores a serem estudados os valores de 25, 30 e 35 % em massa da soma dos óxidos de níquel e de molibdênio.

G. Tempo de reação: O tempo de reação também é um parâmetro muito importante para a síntese. Este parâmetro pode afetar diretamente a etapa de crescimento de nanopartículas, resultando em partículas de diferentes diâmetros. Esta diferença no tamanho

das partículas de óxido pode influenciar diretamente na dispersão da fase ativa na superfície do suporte (VISWANATHA; SARMA, 2007).

H. Taxa de aquecimento: Espera-se que a etapa de nucleação das partículas formadas durante a síntese se inicie a temperaturas menores que a temperatura de ebulição da mistura poliol-água. Desta forma, variar a taxa de aquecimento do sistema pode exercer alguma influência na etapa de nucleação. Considerando que esta seja uma etapa importante no mecanismo de síntese, principalmente em relação ao tamanho final das partículas, e, consequentemente, da dispersão da fase ativa do catalisador, três diferentes taxas de aquecimento foram definidas para o planejamento experimental, conforme será apresentado a seguir.

4.2.2 Definição do modelo de planejamento de experimentos

Os parâmetros "A", alumina, e "B", poliol utilizados, são de caráter qualitativo, enquanto que os demais são de caráter quantitativo. Para o fator "A", dois níveis foram definidos, enquanto que, para os fatores de "B" a "H", entende-se a necessidade da adoção de três níveis para um estudo mais completo.

Definidos os parâmetros a serem analisados, foi então determinado o melhor modelo de planejamento de experimentos a ser adotado. Considerando o elevado número de variáveis e ainda o fato de muitas delas serem analisadas em três níveis, experimentos fatoriais completos foram descartados. Para um experimento fatorial completo com 8 fatores, sendo um deles analisado em dois níveis e os demais analisados em três níveis, o número total de experimentos necessários seria de 4374, de acordo com a Equação (1):

$$n°_{Exp.} = 2^k \times 3^l = 2^1 \times 3^7 = 4347 \quad (1)$$

Onde k é o número de fatores que apresentam dois níveis e l é o número de fatores que apresentam três níveis.

Planejamentos saturados, por outro lado, são uma alternativa interessante para analisar a influência dos fatores reacionais, por apresentarem uma quantidade reduzida de experimentos. Em função desse número elevado de experimentos, decidiu-se trabalhar com arranjos ortogonais, os quais permitem, com a menor quantidade possível de experimentos, determinar a influência de cada um dos fatores analisados (SIMPSON et al., 2001).

4.2.3 Modelo do planejamento

O Quadro 2 apresenta a sequência de experimentos efetuada de acordo com o arranjo L_{18} do método de Taguchi (TAGUCHI; CHOWDHURY; WU, 2005) e o Quadro 3 o resumo dos níveis sugeridos para cada um dos fatores analisados.

Quadro 2 – Arranjo ortogonal L_{18} e os respectivos níveis associados a cada fator.

Experimento	Fatores							
	A	B	C	D	E	F	G	H
A1	1	1	1	1	1	1	1	1
A2	1	1	2	2	2	2	2	2
A3	1	1	3	3	3	3	3	3
A4	1	2	1	1	2	2	3	3
A5	1	2	2	2	3	3	1	1
A6	1	2	3	3	1	1	2	2
A7	1	3	1	2	1	3	2	3
A8	1	3	2	3	2	1	3	1
A9	1	3	3	1	3	2	1	2
A10	2	1	1	3	3	2	2	1
A11	2	1	2	1	1	3	3	2
A12	2	1	3	2	2	1	1	3
A13	2	2	1	2	3	1	3	2
A14	2	2	2	3	1	2	1	3
A15	2	2	3	1	2	3	2	1
A16	2	3	1	3	2	3	1	2
A17	2	3	2	1	3	1	2	3
A18	2	3	3	2	1	2	3	1

Fonte: Taguchi, Chowdhury e Wu (2005)

Quadro 3 – Fatores a serem estudados durante a síntese dos catalisadores e seus respectivos níveis.

Fator	Nível 1	Nível 2	Nível 3
A. Al_2O_3	AL-1	AL-2	-
B. Poliol	DEG	TEG	Gli
C. h	5	10	15
D. NiO/MeO	0,1	0,2	0,3
E. Rotação	300 rpm	350 rpm	400 rpm
F. % Me	25 %	30 %	35 %
G. Tempo	2 h	4 h	6 h
H. Taxa	5° C/min	10° C/min	15° C/min

Fonte: Próprio autor

4.2.4 Cálculo dos parâmetros reacionais

A partir da definição dos parâmetros reacionais de cada uma das dezoito sínteses a serem efetuadas, é possível calcular as massas dos sais precursores nitrato de níquel e heptamolibdato de amônio, bem como o volume de água necessário para atingir a razão de hidrólise desejada. A seguir, são definidas e propostas algumas equações que agilizam o cálculo destes parâmetros.

A. Massa de nitrato de níquel: A massa de ambos os sais utilizados como precursores da fase ativa depende de fatores definidos como variáveis de entrada. São eles o teor de óxido metálico e a proporção molar NiO/MeO. Além de tais fatores, considerados como variáveis de entrada, a massa inicial de alumina utilizada, definida anteriormente como sendo de 5 g, também deve ser levada em consideração para o cálculo.

Inicialmente, deve-se definir o teor de óxido de níquel, $\%_{NiO}$, na amostra. Este valor pode ser obtido pela Equação (2):

$$\%_{NiO} = \%_{MeO} \times r \tag{2}$$

Onde $\%_{MeO}$ é o teor de óxido metálico definido para aquele experimento e r é a proporção mássica NiO/MeO que deve ser levada em conta.

De posse do teor de NiO desejado para cada amostra, é possível calcular a massa de NiO, m_{NiO}, no material final a partir da seguinte Equação (3):

$$m_{NiO} = \frac{m_{Sup.} \times \%_{NiO}}{100 - \%_{MeO}} \tag{3}$$

Onde $m_{Sup.}$ é a massa de suporte, fixada em 5 g.

A massa molar do óxido de níquel é de 74,7 g/mol, enquanto que a massa molar do níquel é de 58,7 g/mol. Portanto, 78,58 % em massa do óxido de níquel são provenientes do próprio níquel. Esta informação é necessária para o cálculo do número de mols de Ni, n_{Ni}, no catalisador, segundo a Equação (4):

$$n_{Ni} = \frac{0{,}7858 \times m_{NiO}}{58{,}7} \tag{4}$$

De acordo com a estequiometria, cada mol de nitrato de níquel possui um mol de níquel. Portanto, a massa de nitrato de níquel, $m_{Prec.Ni}$, pode ser calculada pela Equação (5):

$$m_{Prec.Ni} = n_{Ni} \times 290{,}7 \tag{5}$$

Resumindo todas as equações em uma única, tem-se a Equação (6), que é uma função apenas do teor de óxido metálico e da proporção mássica NiO/MeO:

$$m_{Prec.Ni} = 3{,}8915 \times \frac{m_{Sup.} \times \%_{MeO} \times r}{100 - \%_{MeO}} \tag{6}$$

B. Massa de heptamolibdato de amônio: O cálculo para a massa do precursor do molibdênio é similar à apresentada para o cálculo do precursor de níquel com pequenas adequações. O teor de óxido e molibdênio no catalisador, $\%_{MoO_3}$, pode ser facilmente calculado como sendo a subtração do teor de óxido de níquel já determinado do teor de óxido metálico definido no planejamento de experimentos, conforme a Equação (7):

$$\%_{MoO_3} = \%_{MeO} - \%_{NiO} \tag{7}$$

De posse do teor de MoO_3 desejado para cada amostra, é possível calcular a massa de MoO_3, m_{MoO_3}, no material final a partir da seguinte Equação (8):

$$m_{MoO_3} = \frac{m_{Sup.} \times \%_{MoO_3}}{100 - \%_{MeO}} \tag{8}$$

A massa molar do óxido de molibdênio é de 144 g/mol, enquanto que a massa molar do molibdênio é de 96 g/mol. Portanto, 66,667 % em massa do óxido de molibdênio são provenientes do próprio molibdênio. Esta informação é necessária para o cálculo do número de mols de Mo, n_{Mo}, no catalisador, segundo a Equação (9):

$$n_{Mo} = \frac{0{,}6667 m_{MoO_3}}{96} \tag{9}$$

De acordo com a estequiometria, cada mol de heptamolibdato de amônio possui sete mols de molibdênio. Portanto, a massa de nitrato de níquel, $m_{Prec.Mo}$, pode ser calculada pela Equação (10):

$$m_{Prec.Mo} = n_{Mo} \times \frac{1235,9}{7} \tag{10}$$

Resumindo todas as equações em uma única, tem-se a Equação (11), que é uma função do teor de óxido metálico e da proporção mássica NiO/MeO:

$$m_{Prec.Mo} = 1,2262 \times \frac{m_{Sup.} \times \%_{MeO}(1-r)}{100 - \%_{MeO}} \tag{11}$$

C. Volume de água: Neste caso, o valor a ser calculado é uma função de três diferentes fatores definidos como variáveis independentes, sendo essas a razão de hidrólise, o teor de óxido metálico e a proporção mássica NiO/MeO. A massa de alumina, fixada em 5 g, também é fundamental para este cálculo.

O número de mols de água total, $n_{H_2O(t)}$, necessários no sistema para que seja atingida a razão de hidrólise é definido pela Equação (12):

$$n_{H_2O(t)} = h \times (n_{Ni} + n_{Mo}) \tag{12}$$

Ambos os compostos precursores da fase ativa utilizados neste estudo são sais hidratados. O nitrato de níquel hexaidratado possui uma massa molar de 290,7 g/mol, apresentando 108 g/mol de água de hidratação, valor que representa 37,15 % da massa molar total do sal. Já no caso do heptamolibdato de amônio tetraidratado, sua massa molar é de 1235,9 g/mol, sendo 72 g/mol provenientes da água de hidratação, valor que representa 5,83% da massa total. Desta forma, o número de mols de água já inerente aos sais empregados, $n_{H_2O(i)}$, pode ser definido pela Equação (13):

$$n_{H_2O(i)} = 0,3715 m_{Prec.Ni} + 0,0583 m_{Prec.Mo} \tag{13}$$

Portanto, o número de mols de água que devem ser adicionados ao sistema, $n_{H_2O(a)}$, pode ser definido como:

$$n_{H_2O(a)} = n_{H_2O(t)} - n_{H_2O(i)} \tag{14}$$

Considerando uma massa específica da água de 1 kg/L, é possível estimar que o volume de água a ser adicionado ao sistema pode ser definido como:

$$V_{H_2O} = n_{H_2O(a)} \times 18 \quad (15)$$

Onde o valor 18 representa a massa molar da água, de 18 g/mol. Resumindo todas as equações em uma única, tem-se a Equação (16), que é uma função apenas da constante de hidrólise, do teor de óxido metálico e da proporção mássica NiO/MeO:

$$V_{H_2O} = \frac{m_{Sup.} \times \%_{MeO} \times [0{,}125h - 0{,}072 + r(0{,}116h - 1{,}374)]}{100 - \%_{MeO}} \quad (16)$$

De posse então das Equações (6), (11) e (16), é possível calcular as massas necessárias dos sais precursores, bem como os volumes de água e do poliol utilizados para cada síntese que constitui o planejamento de experimentos. A Tabela 1 apresenta estes valores para as 18 condições estudadas neste trabalho.

Tabela 1 – Parâmetros de síntese de acordo com o planejamento de experimentos.

Exp.	h	r	$\%_{MeO}$ (%)	$m_{Prec.Ni}$ (g)	$m_{Prec.Mo}$ (g)	V_{H_2O} (mL)	$V_{Pol.}$ (mL)
A1	5	0,1	25	0,6486	1,8392	0,8	159,2
A2	10	0,3	30	2,5017	1,8392	2,4	157,6
A3	15	0,5	35	5,2386	1,6506	5,3	154,7
A4	5	0,1	30	0,8339	2,3647	1,0	159,0
A5	10	0,3	35	3,1431	2,3108	3,0	157,0
A6	15	0,5	25	3,2429	1,0218	3,3	156,7
A7	5	0,3	35	3,1431	2,3108	0,8	159,2
A8	10	0,5	25	3,2429	1,0218	1,8	158,2
A9	15	0,1	30	0,8339	2,3647	3,9	156,1
A10	5	0,5	30	4,1695	1,3137	0,3	159,7
A11	10	0,1	35	1,0477	2,9711	3,1	156,9
A12	15	0,3	25	1,9458	1,4305	3,2	156,8
A13	5	0,3	25	1,9458	1,4305	0,5	159,5
A14	10	0,5	30	4,1695	1,3137	2,3	157,7
A15	15	0,1	35	1,0477	2,9711	5,0	155,0
A16	5	0,5	35	5,2386	1,6506	0,4	159,6
A17	10	0,1	25	0,6486	1,8392	1,9	158,1
A18	15	0,3	30	2,5017	1,8392	4,1	155,9

Fonte: Próprio autor

4.2.5 Variáveis de resposta

Para determinar como as diferentes variáveis influenciam nas propriedades finais do material e na síntese em si, foram consideradas como variáveis de resposta a temperatura atingida pelo sistema reacional, a porcentagem de geração de finos, teor final dos óxidos de

níquel e molibdênio, tanto na fração do catalisador quanto na fração de finos e a área específica dos materiais finais.

4.3 Análise dos Resultados do Planejamento de Experimentos

Com o intuito de compreender da melhor forma possível quais fatores realmente influenciam nas propriedades do material final e quais os melhores ajustes, três métodos de análise distintos foram adotados, conforme descritos a seguir.

4.3.1 Análise dos efeitos principais

A análise dos efeitos principais é uma das ferramentas mais utilizadas em planejamentos experimentais. A partir desta análise, é possível definir qual a influência de cada nível de todos os fatores analisados.

São calculadas as médias das observações para cada nível dos fatores. Estas médias costumam ser representadas como $\bar{y}_{i.}$ (MINITAB INC., 2017). O Quadro 4 apresenta de forma simplificada como é feito o cálculo dos efeitos para o fator A.

Quadro 4 – Exemplo do cálculo dos efeitos em um arranjo ortogonal L_{18}.

Experimento	Fatores								Resultados
	A	B	C	D	E	F	G	H	
A1	1	1	1	1	1	1	1	1	y_1
A2	1	1	2	2	2	2	2	2	y_2
A3	1	1	3	3	3	3	3	3	y_3
A4	1	2	1	1	2	2	3	3	y_4
A5	1	2	2	2	3	3	1	1	y_5
A6	1	2	3	3	1	1	2	2	y_6
A7	1	3	1	2	1	3	2	3	y_7
A8	1	3	2	3	2	1	3	1	y_8
A9	1	3	3	1	3	2	1	2	y_9
A10	2	1	1	3	3	2	2	1	y_{10}
A11	2	1	2	1	1	3	3	2	y_{11}
A12	2	1	3	2	2	1	1	3	y_{12}
A13	2	2	1	2	3	1	3	2	y_{13}
A14	2	2	2	3	1	2	1	3	y_{14}
A15	2	2	3	1	2	3	2	1	y_{15}
A16	2	3	1	3	2	3	1	2	y_{16}
A17	2	3	2	1	3	1	2	3	y_{17}
A18	2	3	3	2	1	2	3	1	y_{18}

$$\bar{y}_{1A} = \frac{\sum_{x=1}^{9} y_x}{9}$$

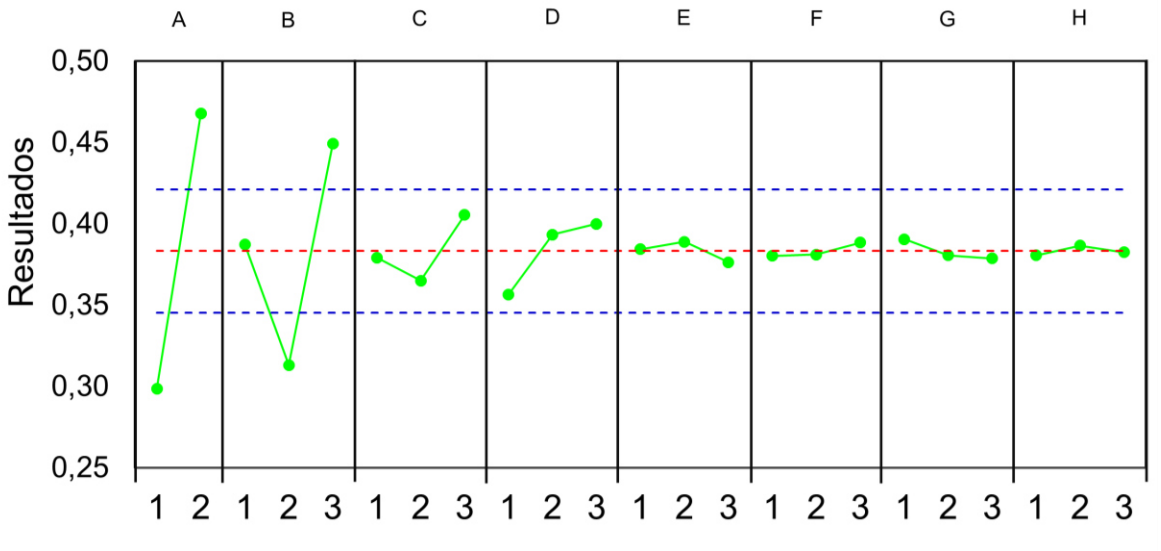
$$\bar{y}_{2A} = \frac{\sum_{x=10}^{18} y_x}{9}$$

Fonte: Próprio autor

De posse dos resultados de todos os efeitos, é possível construir um gráfico que apresenta a variação de cada efeito em relação à média geral dos resultados, possibilitando

a análise de quais os fatores mais influenciam no resultado final e quais os níveis devem ser ajustados para otimizar os resultados. A Figura 21 apresenta um exemplo de análise de efeitos principais de um planejamento experimental no arranjo ortogonal L_{18}.

Figura 21 – Exemplo de análise dos efeitos principais para um arranjo ortogonal L18.



Fonte: Próprio autor.

4.3.2 Análise de variância e Diagrama de Pareto

A análise de variância, também conhecida como ANOVA (sigla do inglês *Analysis of Variance*) é uma ferramenta estatística que, frequentemente, é utilizada em planejamentos de experimentos para determinar quais as variáveis de entrada que exercem maior influência no resultado final. Esta ferramenta estuda a relação entre a variabilidade de cada um dos fatores analisados em relação à variabilidade total (MONTGOMERY, 2001).

O primeiro passo para a execução de uma análise de variância é a definição de todos os efeitos, de acordo com o que já foi especificado (MINITAB INC., 2017). O Quadro 5 apresenta o conjunto de todos os resultados de efeitos já calculados, tomando como exemplo o arranjo ortogonal L_{18}.

Quadro 5 – Resultados dos efeitos para o arranjo ortogonal L_{18}.

Fator	A	B	C	D	E	F	G	H
Nível 1	$\bar{y}_{1A}$	$\bar{y}_{1B}$	$\bar{y}_{1C}$	$\bar{y}_{1D}$	$\bar{y}_{1E}$	$\bar{y}_{1F}$	$\bar{y}_{1G}$	$\bar{y}_{1H}$
Nível 2	$\bar{y}_{2A}$	$\bar{y}_{2B}$	$\bar{y}_{2C}$	$\bar{y}_{2D}$	$\bar{y}_{2E}$	$\bar{y}_{2F}$	$\bar{y}_{2G}$	$\bar{y}_{2H}$
Nível 3		$\bar{y}_{3B}$	$\bar{y}_{3C}$	$\bar{y}_{3D}$	$\bar{y}_{3E}$	$\bar{y}_{3F}$	$\bar{y}_{3G}$	$\bar{y}_{3H}$

Fonte: Próprio autor.

De posse dos resultados de todos os efeitos, são calculadas as somas dos quadrados, de acordo com a Equação (17)

$$SQ_{Fator} = \sum n_i \left(\bar{y}_{i.} - \bar{y}_{..}\right)^2 \tag{17}$$

onde n_i é o número de observações no i^o nível do fator, $\bar{y}_{i.}$ é a média das observações no i^o nível do fator e $\bar{y}_{..}$ é a média de todas as observações.

Além da soma dos quadrados dos fatores, a soma dos quadrados total também pode ser calculada pela Equação (18)

$$STQ = \sum_i \sum_j \left(\bar{y}_{ij} - \bar{y}_{..}\right)^2 = \sum \left(y_x - \bar{y}_{..}\right)^2 \tag{18}$$

onde, na primeira parte da equação, $\bar{y}_{ij}$ é a j^a observação no i^o nível do fator. Para este trabalho, será adotada a segunda parte da equação, onde a soma dos quadrados total é calculada a partir da soma dos valores de variância de todos os experimentos.

A terceira soma de quadrados necessária para se construir a tabela de análise de variância é a soma dos quadrados do erro, que pode ser obtida através da subtração de todas as somas de quadrados dos fatores da soma de quadrados total, método que será adotado no presente trabalho, ou de acordo com a Equação (19)

$$SQ_{Erro} = \sum_i \sum_j \left(\bar{y}_{ij} - \bar{y}_{i.}\right)^2 = STQ - \sum SQ_{Fator} \tag{19}$$

Os graus de liberdade, que representam o número de elementos independentes da soma dos quadrados, podem ser calculados por meio das seguintes Equações:

$$GL_{Fator} = r - 1 \tag{20}$$

$$GL_{Total} = n_T - 1 \tag{21}$$

$$GL_{Erro} = GL_{Total} - \sum GL_{Fator} \tag{22}$$

Onde r representa o número de níveis do fator e n_T representa o número total de observações.

De posse das somas dos quadrados e dos graus de liberdade, é possível calcular os quadrados médios de cada fator, além do valor F, que correlacionam os quadrados médios dos fatores com o quadrado médio do erro, possibilitando assim uma análise mais acurada sobre quais fatores são realmente significativos. Os resultados de ANOVA, tomando como exemplo o arranjo ortogonal L_{18}, são representados de acordo com o Quadro 6.

Quadro 6 – Análise de variância (ANOVA) para o arranjo ortogonal L_{18}.

Fonte de variação	SQ	GL	QM	F
Fator A	SQ_A	$2-1=1$	SQ_A/GL_A	QM_A/QM_{Erro}
Fator B	SQ_B	$3-1=2$	SQ_B/GL_B	QM_B/QM_{Erro}
Fator C	SQ_C	$3-1=2$	SQ_C/GL_C	QM_C/QM_{Erro}
Fator D	SQ_D	$3-1=2$	SQ_D/GL_D	QM_D/QM_{Erro}
Fator E	SQ_E	$3-1=2$	SQ_E/GL_E	QM_E/QM_{Erro}
Fator F	SQ_F	$3-1=2$	SQ_F/GL_F	QM_F/QM_{Erro}
Fator G	SQ_G	$3-1=2$	SQ_G/GL_G	QM_G/QM_{Erro}
Fator H	SQ_H	$3-1=2$	SQ_H/GL_H	QM_H/QM_{Erro}
Erro	SQ_{Erro}	$17-15=2$	SQ_{Erro}/GL_{Erro}	
Total	$\boldsymbol{STQ}$	$\mathbf{18-1=17}$		

Fonte: Próprio autor.

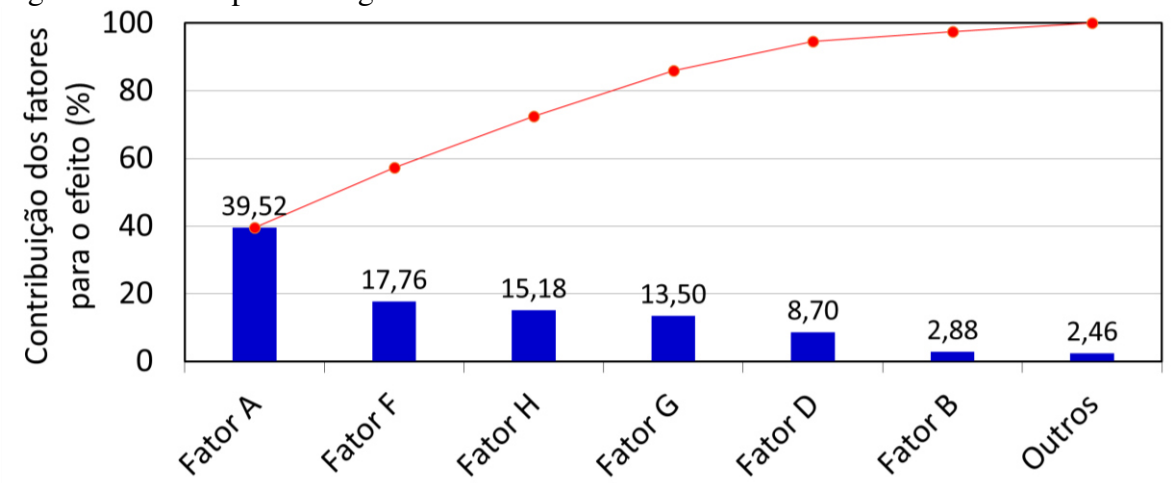
Os valores F obtidos da ANOVA são comparados com valores tabelados de F crítico, que correlacionam o nível de confiança ou significância e os graus de liberdade do erro e do fator. No presente trabalho, adotou-se um nível de confiança de 95% (equivalente a um nível de significância de 5%). Em relação aos graus de liberdade do erro, no caso do fator A, com grau de liberdade de 1, por exemplo, o valor de F crítico é de 18,51, enquanto que para os demais fatores, com grau de liberdade de 2 neste exemplo, o valor de F crítico é de 19,00.

Os valores de F de cada um dos fatores é comparado ao F crítico. Os fatores que apresentam F superior ao F crítico são significativos para os valores das observações. Os demais fatores, com valor de F inferior ao F crítico, são insignificantes e não precisam ser levados em consideração no controle do processo.

Outra boa alternativa para entender como cada um dos fatores exerce influência no resultado final dos materiais preparados é a utilização de diagramas de Pareto. Para a construção de tais diagramas divide-se a soma dos quadrados de cada fator pela soma dos quadrados de todos os fatores, encontrando assim um percentual de influência de cada fator em relação ao resultado final obtido. Os percentuais podem ser dispostos em ordem decrescente, para facilitar a visualização de quais os fatores mais importantes. A Figura 22 apresenta um exemplo de diagrama de Pareto, que mostra que os fatores C, F e B exercem

grande influência no processo, enquanto que os demais influenciam muito pouco no resultado final.

Figura 22 – Exemplo de diagrama de Pareto.



Fonte: Próprio autor.

4.3.3 Teste de *desirability*

Quando um planejamento de experimentos envolve uma quantidade significativa de variáveis de resposta, torna-se mais difícil definir os ajustes ideais para que os valores destas sejam maximizados ou minimizados, de acordo com a necessidade.

Um método de análise muito utilizado para resolver tal problema é o método *desirability*. Tal tratamento estatístico leva em consideração os valores de todas as variáveis de resposta, obtidas por meio de modelos matemáticos lineares calculados a partir do planejamento experimental. A Equação (23) representa a análise de *desirability* (PIMENTA et al., 2015).

$$Y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \ldots + \varepsilon \tag{23}$$

Na Equação (23), Y é o valor da resposta de acordo com o ajuste escolhido, β_0 representa uma constante independente, enquanto β_n representa uma constante definida para o enésimo fator analisado. O termo x_i representa o nível adotado para o fator e ε representa uma constante de erro.

Um primeiro resultado obtido para este tratamento estatístico é a *desirability* individual. Tal resultado consiste na razão ente o valor da resposta para o ajuste dos fatores

conforme definido e o valor da resposta para o melhor ajuste individual. Desta forma, esta razão, também conhecida pela simbologia *d*, está no intervalo entre 0 e 1. Quanto mais próximo de 1 o valor da desirability individual, mais próximo da condição ideal para aquela variável de resposta.

A *desirability* composta, representada pela simbologia *D*, também pode ser interpretada como uma razão no intervalo entre 0 e 1. A *desirability* composta é calculada a partir da Equação (24).

$$D = \left(d_1(Y_1) \times d_2(Y_2) \times d_3(Y_3) \times \ldots \times d_k(Y_k)\right)^{\frac{1}{k}} \tag{24}$$

A análise de *desirability* do presente trabalho foi totalmente efetuada com o auxílio do *software* Minitab® 18.

4.4 Técnicas de Caracterização

Diferentes técnicas de caracterização foram empregadas a fim de determinar a morfologia e as propriedades físico-químicas dos materiais preparados. O método adotado para cada uma destas técnicas será apresentado a seguir. Parte da caracterização dos materiais foi gentilmente realizada no Laboratório Associado de Combustão e Propulsão do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, LCP/INPE. Outra parte da caracterização foi efetuada usando o parque de equipamentos da própria EEL-USP, no Departamento de Engenharia de Materiais, DEMAR, ou no Departamento de Engenharia Química DEQUI. A avaliação catalítica foi realizada no Laboratório de Catálise da Univap.

4.4.1 Termogravimetria (TG-DTA)

Análises termogravimétricas foram realizadas com o intuito de compreender melhor o comportamento das amostras frente às alterações de temperatura, analisando as perdas de massa (por termogravimetria, TG) e variações no calor da amostra (por análise térmica diferencial, DTA) ao longo da rampa de aquecimento. Tal estudo foi realizado em uma termobalança Setaram TGA 92, no LCP/INPE. As amostras analisadas foram da fração do catalisador, antes da calcinação.

As análises foram conduzidas da temperatura ambiente até 700° C, com taxa de aquecimento de 5° C/min. Uma mistura de 20 % O_2/Ar foi utilizada para simular as condições de calcinação sob atmosfera de ar. A vazão adotada para a mistura gasosa foi de 50 mL/min.

Como análise complementar, a amostra A14, selecionada aleatoriamente, foi analisada também em um equipamento NETZSH STA 449 FR JUPiTER, também no LCP/INPE, acoplado a um espectrômetro de massas, respeitando as condições de análise previamente descritas. O intuito de tal análise foi de compreender melhor o comportamento das amostras, analisando quais gases são formados a partir das decomposições que ocorrem durante o aquecimento.

4.4.2 Espectroscopia de emissão óptica com plasma induzido (ICP-OES)

A espectroscopia de emissão óptica com plasma induzido permite determinar com precisão o teor dos átomos presentes na amostra. Tal resultado é importante para compreender o quão eficiente foi a síntese dos óxidos de níquel e molibdênio. Os materiais analisados neste caso foram as amostras das frações de catalisador e das frações de finos após calcinação.

Em uma primeira etapa, as amostras passaram por um processo de digestão. Aproximadamente 50 mg das amostras foram colocados em um tubo digestor, com aproximadamente 3 mL de ácido fluorídrico, 5 mL de ácido clorídrico e 22 mL de água deionizada. As amostras foram tratadas no DEQUI/EEL-USP em um digestor Perkin Elmer Titan MPS a 90° C por 10 minutos, à pressão ambiente. As soluções resultantes foram avolumadas para 100 mL em balão volumétrico com água deionizada. As amostras foram analisadas em um ICP-OES Perkin Elmer Optima 8000, também no DEQUI/EEL-USP.

4.4.3 Difratometria de raios X (DRX)

Análises de DRX foram conduzidas em um equipamento Panalytical Empyrean, no DEMAR/EEL-USP, para as frações obtidas após calcinação do catalisador e de finos. As aluminas utilizadas como suporte, os catalisadores preparados durante o presente trabalho e um catalisador comercial, foram analisados por esta técnica.

Uma amostra de molibdato de níquel também foi analisada por DRX, com o objetivo de complementar os resultados aqui obtidos e auxiliar na discussão destes. O

molibdato de níquel foi também preparado a partir do processo poliol, conforme descrito anteriormente. O intuito de tal teste complementar foi de compreender as alterações do molibdato de níquel frente aos tratamentos térmicos aqui adotados. Portanto, o material obtido a partir da síntese passou por um tratamento térmico, submetido a uma rampa de aquecimento com taxa de 3° C/min, adotando-se os patamares de 100° C, 200° C, 300° C, 400° C, 500° C e 600° C, com durações de 30 minutos cada. Ao final de cada patamar, uma amostra foi retirada para ser analisada por DRX.

Os parâmetros experimentais adotados para a análise foram um intervalo de medida de $10° < 2\theta < 80°$, com passo de 0,02°. Em relação à radiação, adotou-se a CuKα (λ = 1.5406 Å), com tensão de 40 kV e corrente de 30 mA.

A identificação das fases cristalinas de cada material foi feita por meio da comparação das posições e intensidades dos picos identificados com as fichas cristalográficas JCPDS. Nos casos em que mais de uma fase cristalina foi identificada, o método de Rietveld foi também adotado a fim de estimar os teores aproximados de cada uma das fases. Tal análise foi efetuada com o auxílio do *software* FullProf Suite. A análise através do método de Rietveld será melhor descrita durante a apresentação dos resultados deste trabalho.

4.4.4 Redução à temperatura programada (TPR)

Análises de TPR permitem o estudo dos perfis de redução das amostras, podendo fornecer informações complementares sobre as estruturas dos materiais e auxiliando na compreensão de como os parâmetros de síntese influenciam nas propriedades finais do catalisador.

As amostras da fração de catalisador foram analisadas após calcinação, com o emprego desta técnica. O equipamento utilizado foi um Quantachrome ChemBET 3000 no LCP/INPE.

Aproximadamente 0,16 g de cada amostra foram previamente tratados a 200° C por 2 h, aquecendo o material a uma taxa de aquecimento de 10° C/min, sob fluxo de N_2 (vazão de aproximadamente 100 mL/min) para remoção de água e limpeza da superfície do material. Após tal tratamento, as amostras foram resfriadas até aproximadamente 50° C, ainda sob fluxo de N_2. O gás foi então substituído por uma mistura de 10 % H_2/Ar (vazão de 100 mL/min) para o início da etapa de redução. A análise foi efetuada empregando-se uma taxa de aquecimento de 5° C/min, até 800° C. Esta temperatura foi definida como sendo a

limite a fim de evitar a volatilização do MoO_3. É provável que ao atingir 800° C, todo o óxido já tenha se reduzido. No entanto tal limite de temperatura foi definido para garantir a integridade do equipamento utilizado.

Na interpretação dos perfis de redução das amostras, o presente trabalho propõe um método muito pouco explorado na literatura para este tipo de análise. As curvas de redução dos materiais passaram por tratamentos matemáticos, de ajuste de múltiplos picos, utilizando a ferramenta específica para isto do *software* Origin® 2018. Para o ajuste, os picos individuais foram considerados como curvas de perfil Lorentziano. A análise dos picos fornece duas informações que são fundamentais para a compreensão dos perfis de redução. São eles a temperatura do ponto de máximo da curva, que representa o ponto exato em que o evento térmico ocorre, e a área do pico, que é proporcional à quantidade de hidrogênio consumido durante a reação e, portanto, à quantidade de oxigênio removido da amostra para aquele evento térmico.

4.4.5 Volumetria de nitrogênio

O estudo da área específica e da distribuição porosa em catalisadores é fundamental para entender como a adição da fase ativa aos suportes pode interferir nas propriedades finais do material. Tal estudo foi conduzido em um equipamento Quantachrome Nova 2200, no LCP/INPE, por meio da técnica de volumetria de nitrogênio.

Para a determinação da área específica, tanto dos catalisadores quanto dos suportes utilizados, adotou-se o método de BET, efetuando sete leituras de volume adsorvido na faixa de pressão P/P_0 entre 0,05 e 0,3, onde P/P_0 é a razão entre a pressão aplicada ao sistema e a pressão ambiente. No caso da determinação do diâmetro médio e volume de poros, o método adotado foi o de BJH, com leituras no intervalo de $0,05 < P/P_0 < 0,9$, sendo 20 pontos para a adsorção e 20 pontos para a dessorção de nitrogênio.

4.5 Avaliação Catalítica

Por conta do tempo elevado necessário para os testes catalíticos, apenas duas amostras foram avaliadas e seus resultados foram comparados com aqueles obtidos para um catalisador sintetizado no LabCat/Univap, a partir do método de impregnação incipiente, e um catalisador comercial. Todos estes materiais estudados apresentam aproximadamente as

mesmas características em termos de teores da fase ativa, de 20 % de óxido de molibdênio e 5 % de óxido de níquel.

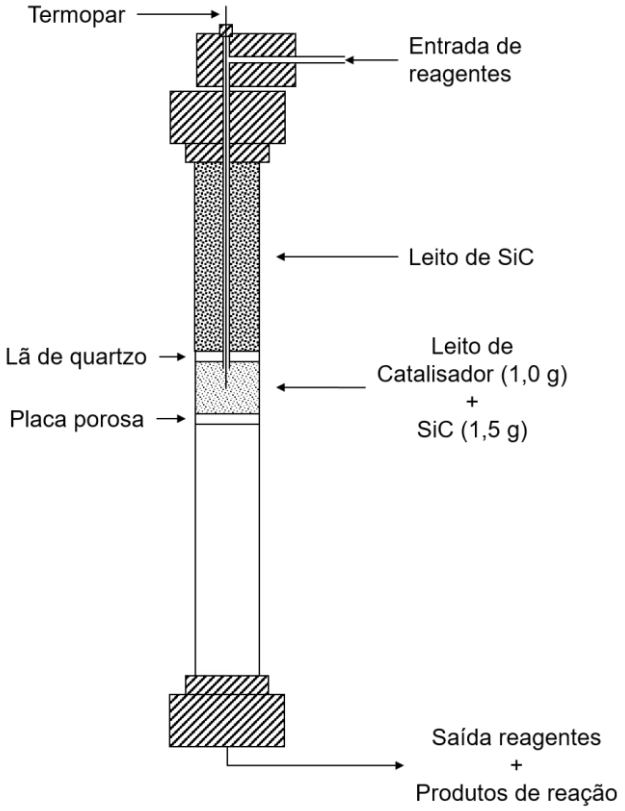
A avaliação catalítica foi realizada em uma unidade de avaliação que simula as condições presentes nos reatores de HDT das refinarias. O equipamento é da marca Eng&Tech, Modelo PID MICROACTIVITY Reference e se encontra disponível no LabCat/UNIVAP.

O teste catalítico é dividido em duas etapas distintas, sendo a primeira a sulfetação do catalisador e a segunda, o teste reacional propriamente dito. As condições adotadas para tais etapas estão descritas a seguir.

4.5.1 Condições da etapa de sulfetação

A Figura 23 apresenta um desenho esquemático do reator onde são realizados os tratamentos e a avaliação, mostrando as entradas e saídas de reagentes e de produtos, os leitos de catalisador e de carbeto de silício (SiC), este último tendo a função de completar o volume do reator.

Figura 23 – Desenho esquemático do reator para o teste catalítico.



Fonte: Próprio autor.

Após o carregamento do reator, realiza-se um pré tratamento do leito, com fluxo de 15 mL/min de gás hidrogênio, com pressão de 30 bar, submetendo a amostra a um aquecimento a partir da temperatura ambiente até 100° C, com taxa de aquecimento de 1,6° C/min.

Na sequência, o sistema é saturado com a carga reacional para a sulfetação, contendo 2 % em volume de dimetildissulfeto (DMDS) em hexano. A vazão da solução é de 0,15 mL/min, por 120 min para a total saturação do sistema. As condições adotadas para o H_2 são mantidas iguais ao tratamento anterior.

O sistema é então aquecido a 240° C, com taxa de aquecimento de 1,6° C/min, e isoterma de 60 min. Após este período**,** o sistema é novamente aquecido até a temperatura de 350° C, também com taxa de aquecimento de 1,6° C/min, e mantido a 350° C por 720 min. Após este período, o envio da carga reacional é interrompido, mantido apenas o fluxo de H_2 durante o resfriamento do sistema, até temperatura ambiente.

4.5.2 Condições do teste catalítico

Após a sulfetação do catalisador e resfriamento do sistema, a vazão de H_2 é mantida em 30 mL/min, e adiciona-se também a mistura reacional, contendo 2 % em volume de DBT em hexano, com vazão de 0,1 mL/min. Após a saturação do reator com a mistura reacional, o sistema é aquecido até a temperatura de 280° C, com taxa de aquecimento de 5° C/min. Quando o sistema atinge tal temperatura, considera-se o tempo inicial da reação.

A cada hora, uma amostra de aproximadamente 1 mL da solução de saída do reator é coletada. Deste volume, retira-se uma alíquota de 1 μL para análise dos componentes da mistura por cromatografia a gás. O equipamento utilizado para esta análise é um Shimadzu GC-2014, equipado com uma coluna capilar Shimadzu SH-Rtx-1 e detector do tipo FID. A análise cromatográfica da solução de saída leva em consideração as concentrações de dibenzotiofeno (DBT), bifenil (BF), ciclohexilbenzeno (CHB) e tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT).

Algumas informações podem ser obtidas a partir da análise das concentrações presentes na solução obtida na saída do reator. Inicialmente, a partir dos valores de concentração de DBT na saída do reator, é possível determinar a conversão do processo. O valor de DBT observado representa o quanto do reagente não foi convertido. Portanto, a concentração de DBT é inversamente proporcional à conversão de tal reagente.

No caso do BF e do CHB, é possível definir a seletividade do catalisador, respectivamente, para a rota de dessulfurização direta e hidrogenação, de acordo com o que já foi descrito previamente, na Seção 3.2 do presente trabalho.

O THDBT, um dos produtos intermediários que pode ser formado a partir da rota de hidrogenação, é um composto químico que ainda possui em sua molécula um átomo de enxofre. Portanto, a concentração de THDBT deve ser levada em consideração, juntamente com a concentração de DBT, para calcular o percentual de dessulfurização.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Temperatura de Reação

Conforme exposto anteriormente, a temperatura de reação também pode ser considerada um fator importante na síntese de nanopartículas pelo processo poliol. Inicialmente, pensou-se em adotar a temperatura de reação como um dos fatores do planejamento experimental. No entanto, sabe-se que o poliol utilizado e a razão de hidrólise podem influenciar muito este parâmetro. Desta forma, decidiu-se avaliar a temperatura de reação de cada um dos experimentos realizados como uma variável de resposta. O Quadro 7 apresenta todas as temperaturas observadas.

Quadro 7 – Temperaturas de reação para todos os experimentos realizados.

Exp.	Al_2O_3	Poliol	h	NiO/ MeO	Agitação (rpm)	Teor MeO (%)	Tempo (h)	Taxa aq. (°C/min)	Temperatura de reação (°C)
A1	AL-1	DEG	5	0,1	300	25	2	5	212
A2	AL-1	DEG	10	0,3	350	30	4	10	183
A3	AL-1	DEG	15	0,5	400	35	6	15	167
A4	AL-1	TEG	5	0,1	350	30	6	15	210
A5	AL-1	TEG	10	0,3	400	35	2	5	174
A6	AL-1	TEG	15	0,5	300	25	4	10	174
A7	AL-1	Gli	5	0,3	300	35	4	15	204
A8	AL-1	Gli	10	0,5	350	25	6	5	196
A9	AL-1	Gli	15	0,1	400	30	2	10	191
A10	AL-2	DEG	5	0,5	400	30	4	5	192
A11	AL-2	DEG	10	0,1	300	35	6	10	183
A12	AL-2	DEG	15	0,3	350	25	2	15	180
A13	AL-2	TEG	5	0,3	400	25	6	10	214
A14	AL-2	TEG	10	0,5	300	30	2	15	176
A15	AL-2	TEG	15	0,1	350	35	4	5	166
A16	AL-2	Gli	5	0,5	350	35	2	10	197
A17	AL-2	Gli	10	0,1	400	25	4	15	211
A18	AL-2	Gli	15	0,3	300	30	6	5	188

Fonte: Próprio autor.

De posse de todos os valores de temperatura, é possível efetuar as análises de efeitos principais, análise de variância e construção do diagrama de Pareto. Com o intuito de ilustrar de maneira mais clara como os cálculos serão efetuados deste ponto em diante do trabalho, os passos destas análises serão descritos detalhadamente aqui. Para as demais respostas analisadas neste trabalho, os cálculos são análogos, não sendo, portanto, apresentados.

5.1.1 Análise dos efeitos principais

Conforme descrito na seção de Métodos, o primeiro passo para a análise dos efeitos é a determinação das médias das observações para cada nível dos fatores. Para exemplificar, seguem os cálculos para o fator C do planejamento de experimentos, a razão de hidrólise.

$$\bar{y}_{1C} = \frac{y_1 + y_4 + y_7 + y_{10} + y_{13} + y_{16}}{6} = \frac{212 + 210 + 204 + 192 + 214 + 197}{6} = 204{,}8°\ C$$

$$\bar{y}_{2C} = \frac{y_2 + y_5 + y_8 + y_{11} + y_{14} + y_{17}}{6} = \frac{183 + 174 + 196 + 183 + 176 + 211}{6} = 187{,}2°\ C$$

$$\bar{y}_{3C} = \frac{y_3 + y_6 + y_9 + y_{12} + y_{15} + y_{18}}{6} = \frac{167 + 174 + 191 + 180 + 166 + 188}{6} = 177{,}7°\ C$$

A Tabela 2 apresenta todos os valores calculados.

Tabela 2 – Efeitos dos fatores sobre a temperatura de reação.

Fator	A	B	C	D	E	F	G	H
Nível 1	190,1	186,2	204,8	195,4	189,5	197,8	188,3	188,0
Nível 2	189,7	185,6	187,2	190,5	188,6	189,9	188,3	190,3
Nível 3		197,8	177,7	183,7	191,5	181,8	192,9	191,3

Fonte: Próprio autor.

O erro experimental foi calculado a partir dos desvios padrão dos resultados de temperatura de reação das réplicas e tréplicas das amostras A4 e A14.

$$\bar{T}_{A4} = \frac{212 + 211 + 206}{3} = 210°\ C \qquad \bar{T}_{A14} = \frac{174 + 177 + 177}{3} = 176°\ C$$

$$\sigma_{A4} = \sqrt{\frac{(212 - 210)^2 + (211 - 210)^2 + (206 - 210)^2}{2}} = 3{,}2°\ C$$

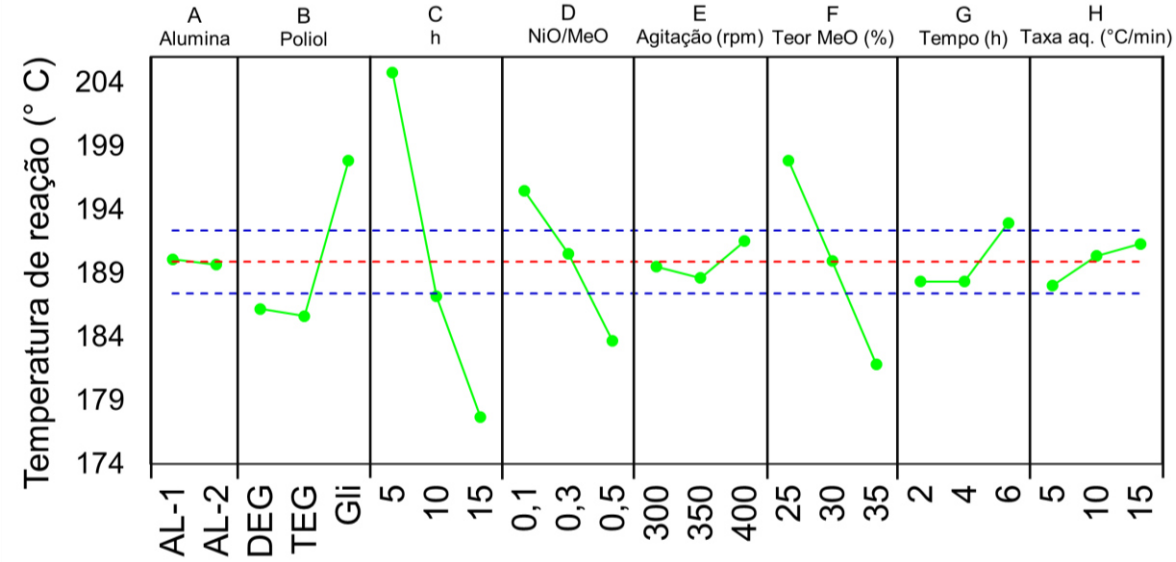
$$\sigma_{A14} = \sqrt{\frac{(174 - 176)^2 + (177 - 176)^2 + (177 - 176)^2}{2}} = 1{,}7°\ C$$

$$\bar{\sigma}_T = \frac{3{,}2 + 1{,}7}{2} = 2{,}5°\ C$$

O valor do erro experimental foi somado e subtraído da média, definindo assim a faixa dentro da qual os efeitos são imediatamente considerados insignificantes. Desta forma, fatores que apresentam todos os seus resultados de efeito na faixa entre 187,4° C e 192,4° C foram considerados como efeitos que não influenciam na temperatura de reação.

Contando com todos os efeitos, os resultados podem ser representados graficamente de acordo com o apresentado na Figura 24. A interpretação de tais resultados mostra a maneira que cada um dos fatores influencia na temperatura do meio reacional.

Figura 24 – Efeitos dos fatores sobre a temperatura de reação.



Fonte: Próprio autor

Inicialmente, é possível afirmar que a alumina utilizada, a velocidade de agitação e a taxa de aquecimento do sistema não exercem influência significativa na temperatura da reação, pois todos os valores médios para cada nível de tais fatores estão dentro da faixa considerada como erro experimental. Esta constatação é importante para a execução da análise de variância. Para tal análise, dois fatores serão desconsiderados e seus graus de liberdade serão acrescentados aos graus de liberdade do erro, de acordo com o que já foi definido anteriormente nos métodos de análise. Os fatores escolhidos neste caso são a alumina utilizada e a velocidade de agitação do sistema, pois são os fatores que aparentam gerar menor influência no resultado final da temperatura.

5.1.2 Análise de variância e diagrama de Pareto

Inicialmente, são calculadas as variâncias para todos os experimentos. Como exemplo, é calculada a variância do experimento A1.

$$\sigma_1^2 = (y_1 - \bar{y})^2 = (212 - 189{,}9)^2 = 488$$

Com todas as variâncias em mãos, calcula-se a soma total dos quadrados (STQ), que, para o caso da temperatura reacional, apresentou um valor igual a 4188,5.

Os cálculos de soma dos quadrados dos fatores (SQ) seguiram o exemplo apresentado abaixo, para o Fator C (razão de hidrólise), utilizando os valores de efeitos calculados anteriormente.

$$SQ_C = 6 \times (204{,}8 - 189{,}9)^2 + 6 \times (187{,}2 - 189{,}9)^2 + 6 \times (177{,}7 - 189{,}9)^2 = 2269$$

O Quadro 8 apresenta a análise de variância para a temperatura de reação.

Quadro 8 – Análise de variância da temperatura de reação.

Fonte de Variação	**SQ**	**GL**	**QM**	**F**
Fator B (Poliol)	571,6	2	285,80	36,58
Fator C (h)	2269	2	1135,41	145,31
Fator D (NiO/MeO)	419,7	2	209,86	26,86
Fator F (Teor MeO)	768,1	2	384,02	49,15
Fator G (Tempo)	85,05	2	42,52	5,44
Fator H (Taxa aq.)	34,16	2	17,08	2,19
Erro	39,07	5	7,81	
Total	**4188,48**	**17**		
		$F_{Crítico}$(GL = 1):		6,61
		$F_{Crítico}$(GL = 2):		5,79

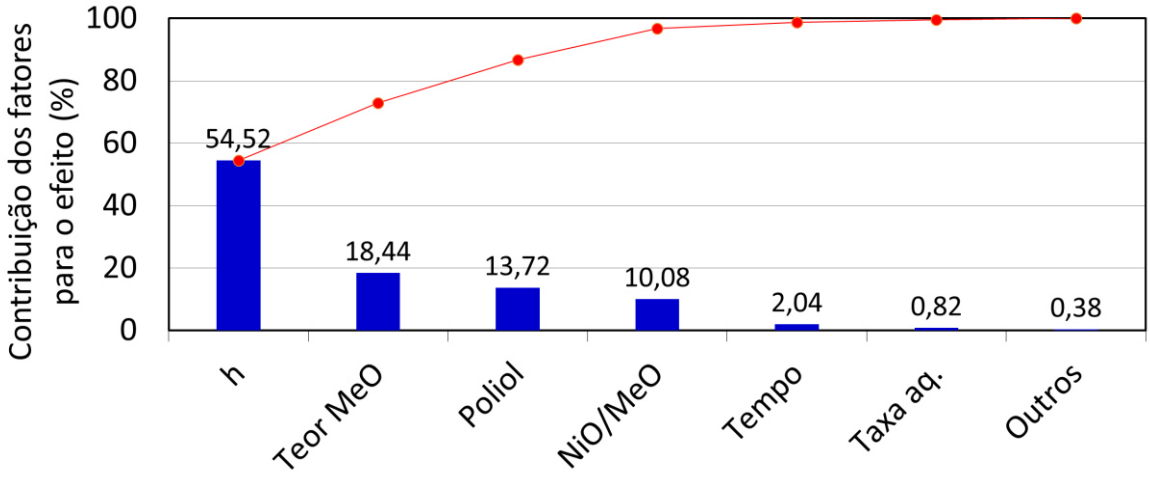
Fonte: Próprio autor.

A comparação dos valores da estatística F com os valores tabelados de F crítico, observa-se que, além dos fatores alumina utilizada, velocidade de agitação e taxa de aquecimento do sistema, o tempo de reação não exerce influência significativa nos resultados de temperatura da reação. Este resultado era esperado, uma vez que as temperaturas são medidas no início da síntese.

O diagrama de Pareto facilita a visualização da importância de cada fator. Para construir este diagrama, a importância de cada fator é definida em termos percentuais, levando em consideração os valores dos quadrados médios dos fatores e do erro. A Figura 25 apresenta o diagrama de Pareto para a temperatura reacional.

A análise conjunta dos efeitos dos fatores, da ANOVA e do diagrama de Pareto favorece um melhor entendimento da real influência de cada um dos fatores em relação à temperatura de reação.

Figura 25 – Diagrama de Pareto para a temperatura de reação.



Fonte: Próprio autor

O fator que exerce maior influência na temperatura de reação é a razão de hidrólise. De acordo com o diagrama de Pareto, o controle desta razão contribui para quase 55 % do efeito. Condições com menores quantidades de água (h = 5) levam a maiores temperaturas, enquanto que o aumento desta razão diminui drasticamente a temperatura final. Tal resultado está em conformidade com o que é observado na literatura, indicando que a introdução de água ao sistema diminui o ponto de ebulição da mistura reacional.

A razão de hidrólise é seguida pelo teor teórico de óxidos suportados. De acordo com o gráfico dos efeitos, observa-se que maiores quantidades dos precursores adicionados ao sistema, ocasionam menores temperaturas de reação. Este comportamento pode ser justificado pela presença de moléculas de água de hidratação nos sais precursores utilizados. Com a decomposição dos sais, a água ficaria livre, interferindo assim na temperatura final do sistema da mesma forma que a razão de hidrólise interfere.

O terceiro fator mais significativo para a temperatura de reação foi o poliol utilizado. De acordo com o gráfico dos efeitos, a utilização entre os polióis DEG ou TEG não influencia muito na temperatura reacional. No entanto, quando é utilizado o poliol Gli, a temperatura final se eleva consideravelmente. Este comportamento pode ser justificado pela própria temperatura de ebulição dos polióis.

A razão NiO/MeO também apresenta comportamento análogo ao observado para a razão de hidrólise e o teor de óxidos suportados. Mais uma vez, a forma da curva no gráfico dos efeitos, com comportamento linear e decrescente, pode ser justificada pela presença de água nas moléculas dos sais precursores. Neste caso, maiores proporções de nitrato de níquel

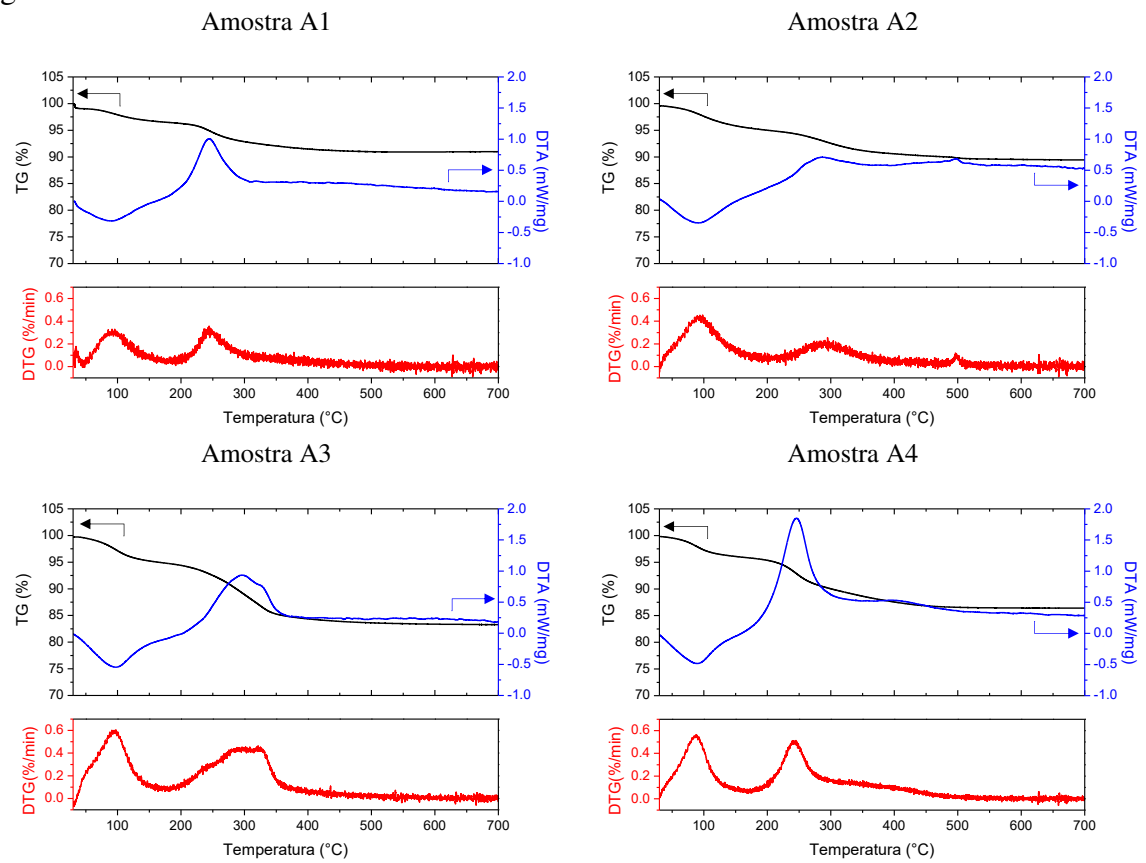
no sistema ocasionam a diminuição da temperatura da reação, devido à maior quantidade de moléculas de água de hidratação em relação ao molibdato de amônio.

De acordo com a análise de variância, os demais fatores estudados, como o tipo de alumina, a velocidade de agitação, a taxa de aquecimento do sistema e o tempo de reação, não influenciam de maneira significativa na temperatura da reação.

5.2 Comportamento térmico das amostras

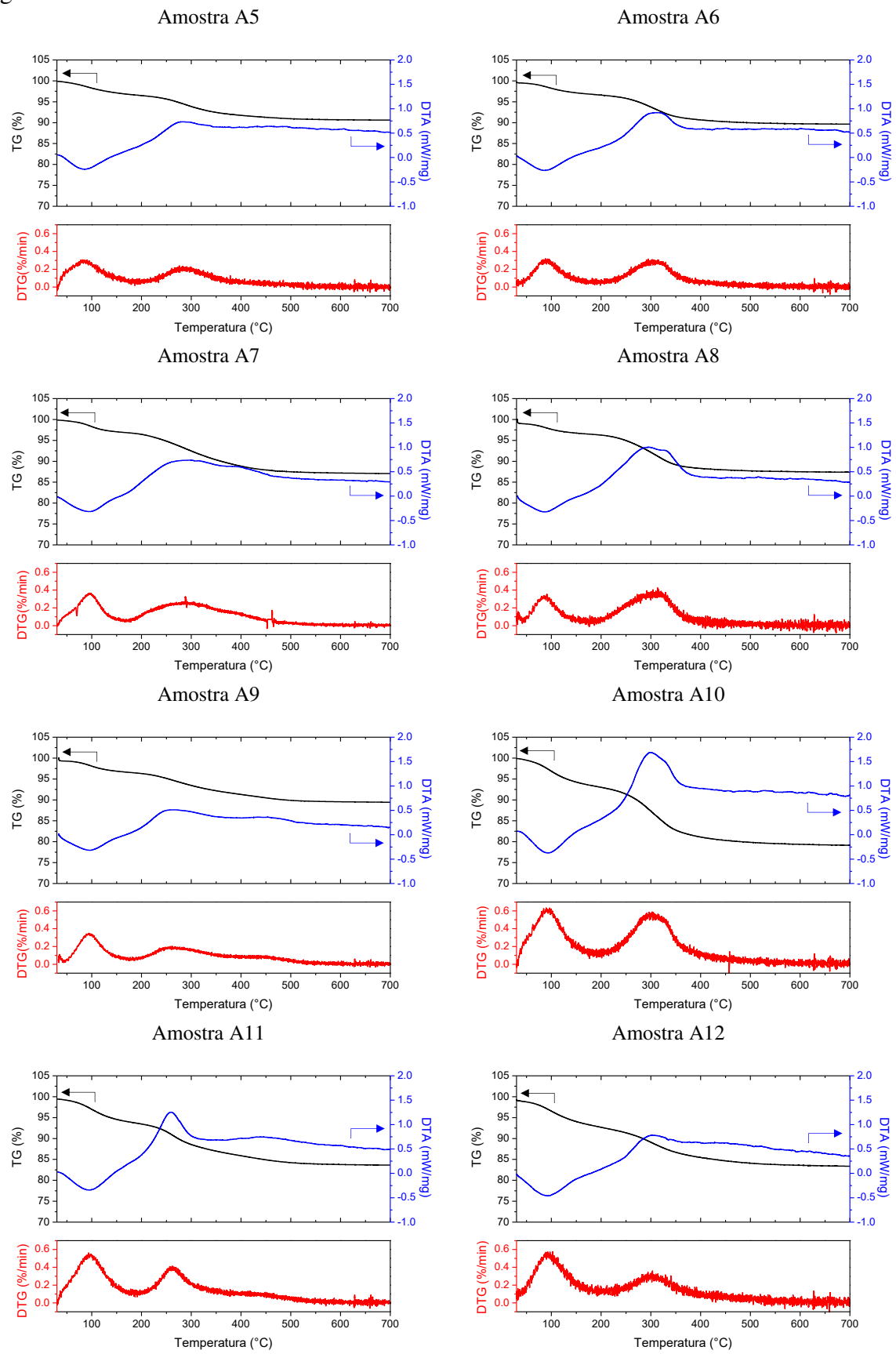
Os resultados de termogravimetria apresentados nas Figuras de 26 a 28 mostram a variação de massa de todas as amostras, antes da calcinação, frente às alterações de temperatura (curvas em preto). As curvas em vermelho apresentam o módulo da derivada da variação de massa em função do tempo (DTG) e auxiliam na compreensão dos eventos térmicos que ocorrem ao longo do aquecimento. Além da análise termogravimétrica, as curvas de DTA, em azul, também são apresentadas, mostrando as variações de temperatura que ocorrem nas amostras.

Figura 26 – Resultados de TG-DTA das amostras de A1 e A4.



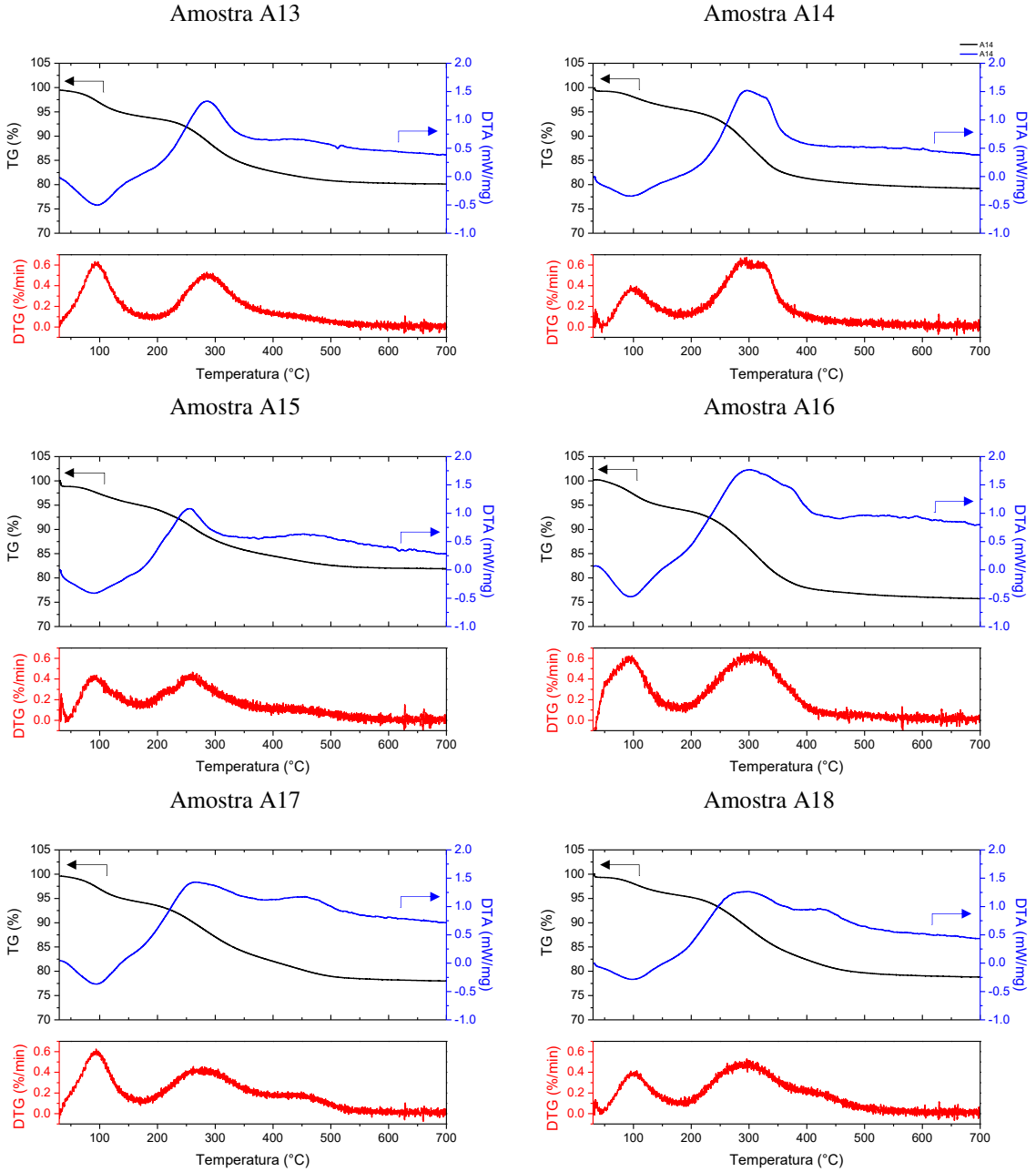
Fonte: Próprio autor.

Figura 27 – Resultados de TG-DTA das amostras de A5 a A12.



Fonte: Próprio autor.

Figura 28 – Resultados de TG-DTA das amostras de A13 a A18.



Fonte: Próprio autor.

Com o objetivo de facilitar a análise dos resultados apresentados, as curvas de termogravimetria podem ser divididas em duas partes. A Tabela 3 apresenta os resultados de variação de massa para estas duas partes, além de apresentar as temperaturas em que os quatro diferentes eventos térmicos observados ocorrem para cada uma das amostras. Estas temperaturas foram determinadas a partir da determinação dos pontos máximos das curvas de DTG.

Tabela 3 – Valores de perda de massa e ocorrência de eventos térmicos obtidos através da termogravimetria das amostras preparadas.

Amostra	Δm_1 (%)	Δm_2 (%)	DTG_1 (° C)	DTG_2 (° C)	DTG_3 (° C)	DTG_4 (° C)
A1	3,60	5,42	92	244	-	-
A2	5,97	5,58	93	288	-	498
A3	5,19	11,52	96	286	321	-
A4	4,11	9,48	89	241	-	403
A5	3,14	5,97	82	287	-	-
A6	3,41	6,94	87	293	323	-
A7	3,05	9,87	94	286	-	394
A8	3,52	9,08	87	295	317	-
A9	3,47	7,09	95	258	-	452
A10	6,81	14,03	92	294	326	-
A11	6,13	10,23	96	260	-	440
A12	7,32	9,30	91	302	-	-
A13	5,97	13,88	94	285	-	437
A14	4,36	16,38	98	289	321	-
A15	4,81	13,28	90	259	-	460
A16	6,00	18,26	93	306	367	-
A17	5,64	16,34	92	267	-	452
A18	4,44	16,73	99	295	-	421

Fonte: Próprio autor.

Observa-se que, da temperatura ambiente até aproximadamente 150° C, todas as amostras apresentam perda de massa, que corresponde a um evento endotérmico, de acordo com a curva de DTA. Tal perda de massa pode então ser associada à evaporação de umidade das amostras e esta é considerada a primeira região de perda de massa (resultados de Δm_1 na Tabela 3).

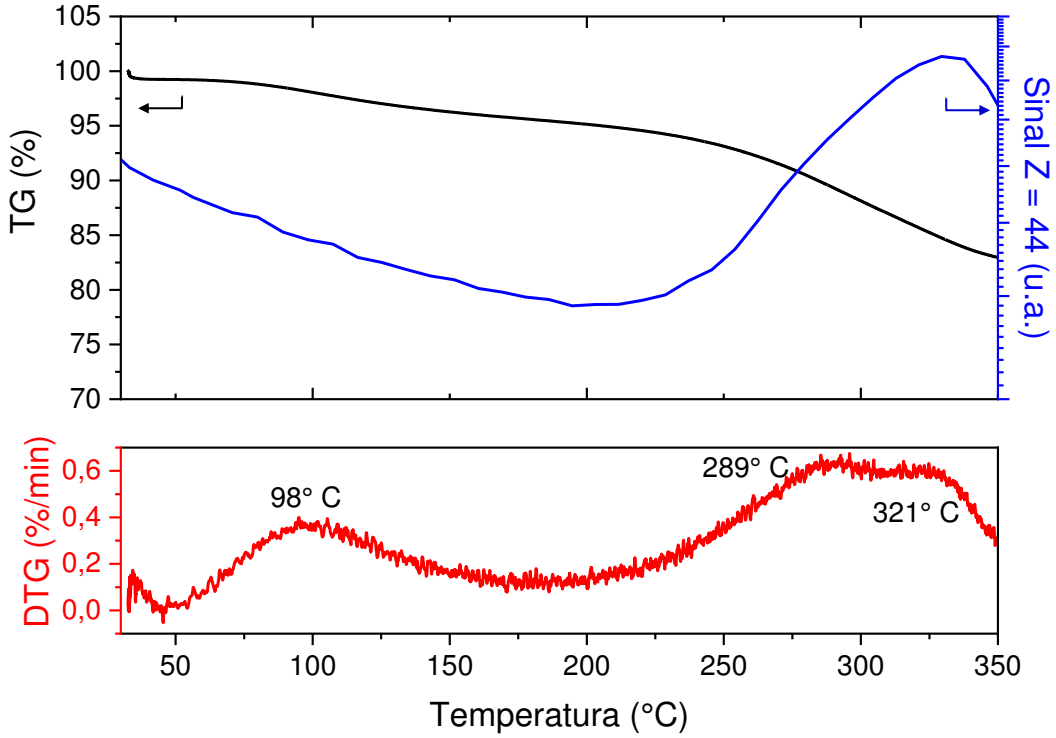
Em um segundo momento, observa-se também que todas as amostras apresentam uma perda de massa entre 240 e 310° C. Esta perda de massa pode estar associada à decomposição de poliol residual, composto adsorvido na superfície da amostra após lavagem com álcool etílico e secagem em estufa.

Após os eventos obrigatórios para todas as amostras, outros dois podem ser observados, mas não para todas as amostras. O primeiro ocorre na faixa de 315 a 370° C, enquanto que o segundo ocorre na faixa de 420 a 500° C. Ambos eventos apresentam picos exotérmicos nas curvas de DTA, e o segundo, apresenta pouca variação de massa, o que indica possíveis alterações de estrutura cristalina dos materiais. No caso dos eventos no intervalo de 315 a 370° C, observa-se que sua presença está relacionada a maiores quantidades utilizadas do precursor de níquel. Todas as amostras que apresentam tal evento

térmico (A3, A6, A8, A10, A14 e A16) são as amostras preparadas com a proporção NiO/MeO equivalente a 0,5.

A amostra A14 foi analisada também com o acompanhamento de um espectrômetro de massas, efetuando-se o escaneamento das massas de Z = 1 a Z = 100. Foram observadas alterações apenas nas massas Z = 44 e Z = 28, que equivalem às frações do espectro de CO_2. A Figura 29 apresenta os resultados obtidos, apresentando o sinal da massa Z = 44.

Figura 29 – Resultados de TG-MS da amostra A14.



Fonte: Próprio autor.

Observa-se que, entre as temperaturas que representam o segundo e o terceiro evento, na faixa de 240° C a 350° C, o sinal de CO_2 aumenta conforme ocorre a perda de massa. Desta forma, é possível confirmar que, nesta faixa de temperatura, o que ocorre é realmente a decomposição de poliol adsorvido na superfície do material, mesmo após a realização das etapas de lavagem e secagem.

No entanto, cabe aqui destacar que os resultados obtidos das análises termogravométricas deixam evidente que a temperatura de 600° C, adotada para calcinação das amostras, é mais do que o suficiente para se obter um material com estrutura cristalina estável, pois todos os eventos térmicos observados ocorrem abaixo dessa temperatura.

5.3 Formação de partículas finas no meio reacional

Conforme já mencionado anteriormente, as aluminas selecionadas neste trabalho, antes de serem adicionadas ao meio reacional, apresentavam granulometria na faixa de 150 a 300 μm.

O percentual de geração de partículas finas no meio reacional, seja pela fragilização do material ou não durante a reação, foi acompanhada a partir de um planejamento de experimentos, considerando como resposta a massa de finos, ou seja, o percentual de partículas com dimensão inferior a 106 μm. O Quadro 9 apresenta todos os valores observados de partículas consideradas como finas, enquanto que a Figura 30 apresenta o comportamento dos efeitos para cada fator.

Quadro 9 – Percentual de geração de finos (ϕ < 106 μm) para todos os experimentos realizados.

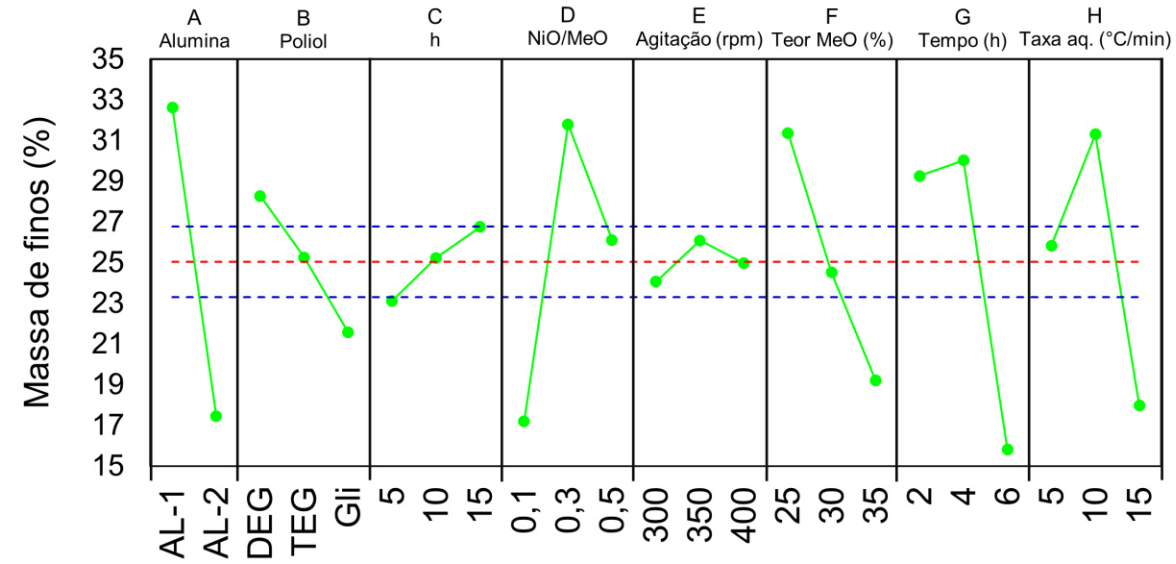
Exp.	Alumina	Poliol	h	NiO/ MeO	Agitação (rpm)	Teor MeO (%)	Tempo (h)	Taxa aq. (°C/min)	Massa de finos (%)
A1	AL-1	DEG	5	0,1	300	25	2	5	34,68
A2	AL-1	DEG	10	0,3	350	30	4	10	52,82
A3	AL-1	DEG	15	0,5	400	35	6	15	14,69
A4	AL-1	TEG	5	0,1	350	30	6	15	3,68
A5	AL-1	TEG	10	0,3	400	35	2	5	35,29
A6	AL-1	TEG	15	0,5	300	25	4	10	48,59
A7	AL-1	Gli	5	0,3	300	35	4	15	30,60
A8	AL-1	Gli	10	0,5	350	25	6	5	34,84
A9	AL-1	Gli	15	0,1	400	30	2	10	38,38
A10	AL-2	DEG	5	0,5	400	30	4	5	26,84
A11	AL-2	DEG	10	0,1	300	35	6	10	5,09
A12	AL-2	DEG	15	0,3	350	25	2	15	35,50
A13	AL-2	TEG	5	0,3	400	25	6	10	29,48
A14	AL-2	TEG	10	0,5	300	30	2	15	18,27
A15	AL-2	TEG	15	0,1	350	35	4	5	16,21
A16	AL-2	Gli	5	0,5	350	35	2	10	13,42
A17	AL-2	Gli	10	0,1	400	25	4	15	5,07
A18	AL-2	Gli	15	0,3	300	30	6	5	7,09

Fonte: Próprio autor.

Analisando os resultados de efeitos dos fatores, fica evidente que a razão de hidrólise e a velocidade de agitação do sistema reacional não exercem grande influência na

formação de partículas finas. Desta forma, estes dois fatores serão desconsiderados para os cálculos da análise de variância.

Figura 30 – Efeitos dos fatores sobre o percentual de geração de finos.



Fonte: Próprio autor.

O Quadro 10 apresenta a análise de variância para a geração de partículas finas. A Figura 31 apresenta o diagrama de Pareto desta análise.

Quadro 10 – Análise de variância da geração de finos.

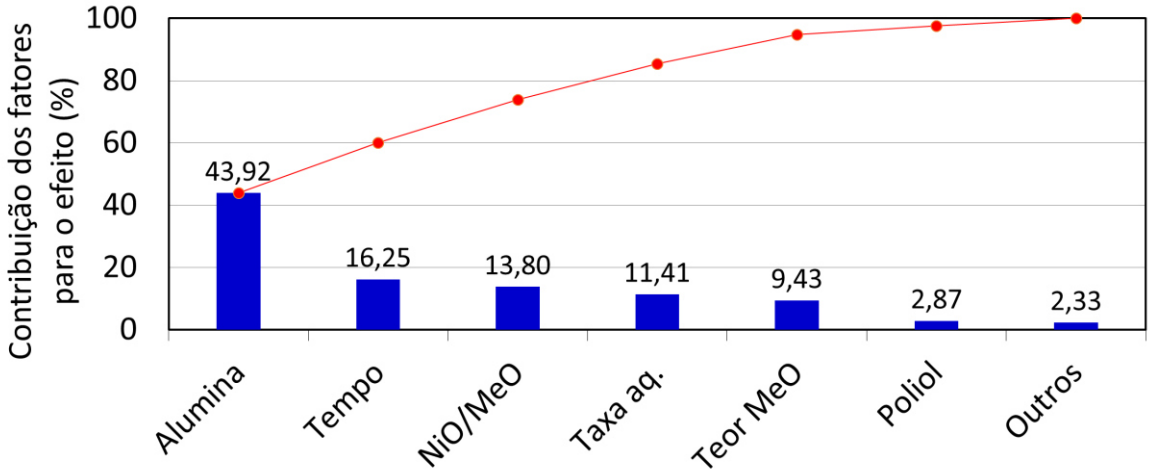
Fonte de Variação	**SQ**	**GL**	**QM**	**F**
Fator A (Alumina)	1036,30	1	1036,30	18,84
Fator B (Poliol)	135,24	2	67,62	1,23
Fator D (NiO/MeO)	651,03	2	325,51	5,92
Fator F (Teor MeO)	444,81	2	222,41	4,04
Fator G (Tempo)	766,61	2	383,31	6,97
Fator H (Taxa aq.)	538,54	2	269,27	4,89
Erro	330,07	6	55,01	
Total	**3954,76**	**17**		
		$F_{Crítico}$(GL = 1):		5,99
		$F_{Crítico}$(GL = 2):		5,14

Fonte: Próprio autor.

De acordo com a análise dos efeitos dos fatores, o poliol utilizado e o teor total de fase ativa apresentam comportamento linear e decrescente, enquanto os fatores razão NiO/MeO, tempo de reação e taxa de aquecimento, apresentam comportamento não linear. A escolha da alumina também aparenta ser fundamental para garantir uma menor geração

de finos. O uso da alumina sintetizada pelo LabCat, AL-2, levou a uma menor geração de finos.

Figura 31 – Diagrama de Pareto da geração de finos.



Fonte: Próprio autor.

A análise de variância revela que, além dos fatores razão de hidrólise e velocidade de agitação do sistema, o poliol utilizado, o teor de fase ativa e a taxa de aquecimento do sistema também não são relevantes para a geração de finos.

Dentre os fatores mais relevantes, observa-se, de acordo com o diagrama de Pareto, que a seleção da alumina é fundamental para diminuir a formação de partículas finas. A utilização da alumina AL-1 resulta em amostras com uma fração de finos considerável, numa média de aproximadamente 33 %. No caso das amostras preparadas com a alumina AL-2, esta fração de finos cai para uma média de aproximadamente 17 %.

Em relação ao tempo de reação, observa-se que, para tempos menores, de 2 ou 4 horas, a geração dos finos é considerável. No entanto, de forma não previsível, quando a reação se estende durante 6 horas, observa-se uma drástica diminuição na formação de partículas finas.

Para a razão NiO/MeO, observa-se um comportamento que apresenta um ponto crítico na formação de partículas finas. Para a razão de 0,1, a geração de finos é bem pequena em relação às outras duas condições. Na razão de 0,5, a geração de finos se aproxima da média, de aproximadamente 25 %, enquanto que na razão de 0,3, observa-se o valor mais elevado na formação de partículas finas, de aproximadamente 32 %.

Os motivos para estes comportamentos serão melhor discutidos mais a diante neste trabalho, a partir dos resultados obtidos pelas análises de ICP-OES das frações de catalisador e de partículas finas.

5.4 Rendimento de Precipitação de Níquel e Molibdênio Impregnados

O rendimento de precipitação foi calculado a partir das concentrações de níquel e de molibdênio presentes nas soluções após a síntese, comparando-as com as quantidades adicionadas inicialmente destes dois íons metálicos, na forma de seus respectivos sais precursores. As quantidades de níquel e molibdênio em solução, assim como de alumínio, após a síntese foram determinadas com o emprego da técnica de ICP-OES das soluções. No caso do alumínio, constatou-se que a solubilização da alumina durante a reação é irrelevante.

Os Quadros 11 e 12 apresentam, respectivamente, os resultados de rendimento de precipitação do níquel e do molibdênio para todas as amostras preparadas.

Quadro 11 – Rendimento de precipitação de níquel para todos os experimentos realizados.

Exp.	Alumina	Poliol	h	NiO/ MeO	Agitação (rpm)	Teor MeO (%)	Tempo (h)	Taxa aq. (°C/min)	Rendimento (%)
A1	AL-1	DEG	5	0,1	300	25	2	5	93,73
A2	AL-1	DEG	10	0,3	350	30	4	10	99,26
A3	AL-1	DEG	15	0,5	400	35	6	15	99,03
A4	AL-1	TEG	5	0,1	350	30	6	15	99,17
A5	AL-1	TEG	10	0,3	400	35	2	5	100
A6	AL-1	TEG	15	0,5	300	25	4	10	99,98
A7	AL-1	Gli	5	0,3	300	35	4	15	84,95
A8	AL-1	Gli	10	0,5	350	25	6	5	87,44
A9	AL-1	Gli	15	0,1	400	30	2	10	89,84
A10	AL-2	DEG	5	0,5	400	30	4	5	99,68
A11	AL-2	DEG	10	0,1	300	35	6	10	89,95
A12	AL-2	DEG	15	0,3	350	25	2	15	100
A13	AL-2	TEG	5	0,3	400	25	6	10	97,84
A14	AL-2	TEG	10	0,5	300	30	2	15	99,79
A15	AL-2	TEG	15	0,1	350	35	4	5	100
A16	AL-2	Gli	5	0,5	350	35	2	10	93,43
A17	AL-2	Gli	10	0,1	400	25	4	15	90,59
A18	AL-2	Gli	15	0,3	300	30	6	5	88,86

Fonte: Próprio autor.

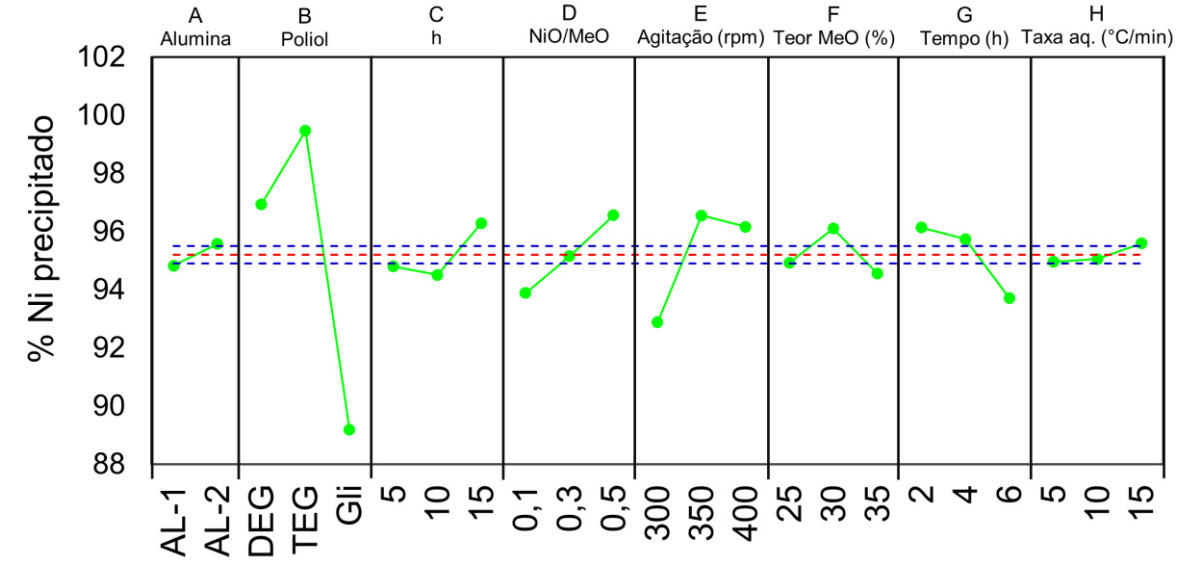
Quadro 12 – Rendimento de precipitação do molibdênio para todos os experimentos realizados.

Exp.	Alumina	Poliol	h	NiO/ MeO	Agitação (rpm)	Teor MeO (%)	Tempo (h)	Taxa aq. (°C/min)	Rendimento (%)
A1	AL-1	DEG	5	0,1	300	25	2	5	68,89
A2	AL-1	DEG	10	0,3	350	30	4	10	83,96
A3	AL-1	DEG	15	0,5	400	35	6	15	80,02
A4	AL-1	TEG	5	0,1	350	30	6	15	97,93
A5	AL-1	TEG	10	0,3	400	35	2	5	85,90
A6	AL-1	TEG	15	0,5	300	25	4	10	99,30
A7	AL-1	Gli	5	0,3	300	35	4	15	21,90
A8	AL-1	Gli	10	0,5	350	25	6	5	13,92
A9	AL-1	Gli	15	0,1	400	30	2	10	28,95
A10	AL-2	DEG	5	0,5	400	30	4	5	84,51
A11	AL-2	DEG	10	0,1	300	35	6	10	47,07
A12	AL-2	DEG	15	0,3	350	25	2	15	82,03
A13	AL-2	TEG	5	0,3	400	25	6	10	73,25
A14	AL-2	TEG	10	0,5	300	30	2	15	92,69
A15	AL-2	TEG	15	0,1	350	35	4	5	97,28
A16	AL-2	Gli	5	0,5	350	35	2	10	51,13
A17	AL-2	Gli	10	0,1	400	25	4	15	29,50
A18	AL-2	Gli	15	0,3	300	30	6	5	19,18

Fonte: Próprio autor.

A Figura 32 apresenta o efeito dos fatores utilizados para a precipitação do níquel.

Figura 32 – Efeitos dos fatores sobre o rendimento de precipitação do níquel.



Fonte: Próprio autor.

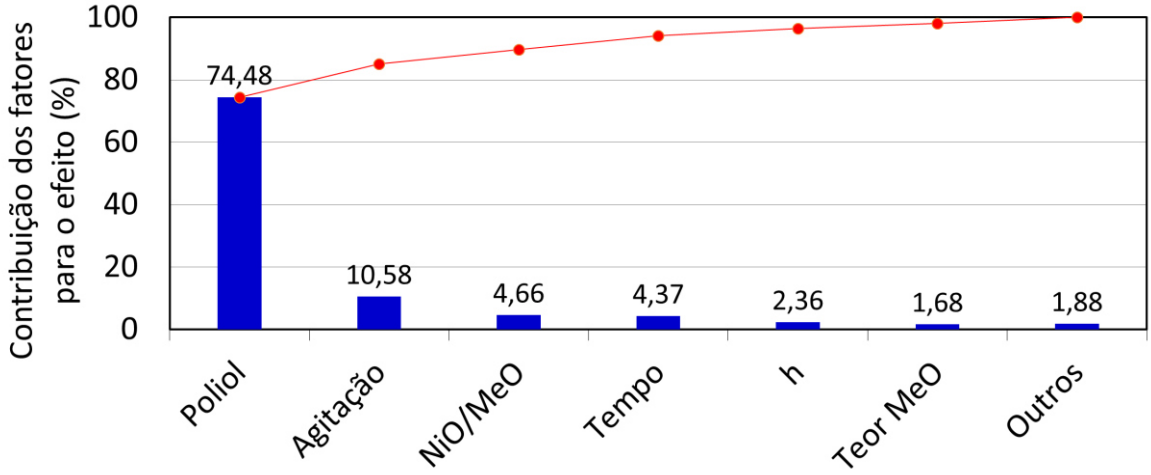
Observa-se que os fatores alumina utilizada e taxa de aquecimento praticamente não exercem influência no rendimento, apresentando valores dentro da faixa do erro experimental. Desta forma, tais fatores não serão levados em consideração para os cálculos de análise de variância e seus graus de liberdade, incluídos no erro. O Quadro 13 apresenta a ANOVA para a precipitação do níquel e a Figura 33, o respectivo diagrama de Pareto.

Quadro 13 – Análise de variância do rendimento de precipitação do níquel.

Fonte de Variação	SQ	GL	QM	F
Fator B (Poliol)	344,21	2	172,11	39,71
Fator C (h)	10,93	2	5,46	1,26
Fator D (NiO/MeO)	21,55	2	10,77	2,49
Fator E (Agitação)	48,87	2	24,44	5,64
Fator F (Teor MeO)	7,75	2	3,88	0,89
Fator G (Tempo)	20,19	2	10,10	2,33
Erro	21,67	5	4,33	
Total	**3954,76**	**17**		
		$F_{Crítico}$(GL = 1):		6,61
		$F_{Crítico}$(GL = 2):		5,79

Fonte: Próprio autor

Figura 33 – Diagrama de Pareto do rendimento de precipitação de níquel.

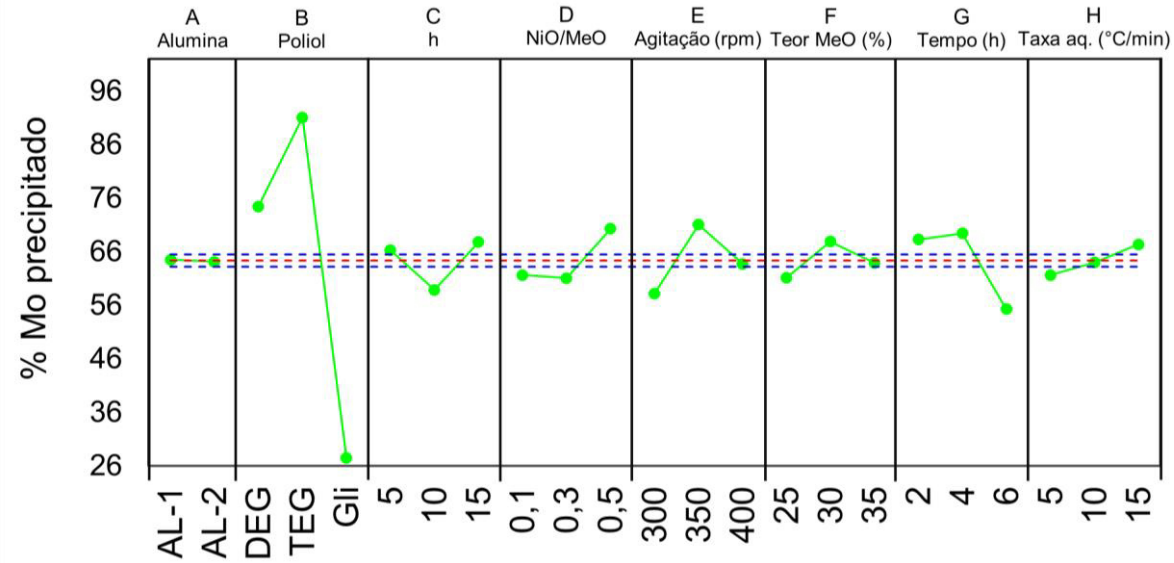


Fonte: Próprio autor.

A análise de variância revela que apenas um dos fatores, o poliol utilizado, exerce função significativa sobre a precipitação do níquel. O diagrama de Pareto revela que o poliol contribui para quase 75 % do efeito, enquanto que o gráfico de efeitos mostra que o poliol que favorece maior precipitação do níquel é o TEG, com valor médio de aproximadamente 99,5 % do níquel precipitado.

Já em relação ao molibdênio, a Figura 34 apresenta o efeito dos fatores utilizados para sua precipitação. Observa-se que o fator alumina utilizada apresenta resultados dentro da faixa definida como o erro experimental. Devido ao fato dos valores observados para a taxa de aquecimento do sistema estarem também muito próximos da faixa do erro experimental, a exemplo do que foi feito no caso da precipitação de níquel, estes dois fatores não serão levados em consideração para os cálculos de análise de variância. O Quadro 14 apresenta a ANOVA para a precipitação do molibdênio e a Figura 35, o respectivo diagrama de Pareto.

Figura 34 – Efeitos dos fatores sobre o rendimento de precipitação do molibdênio.



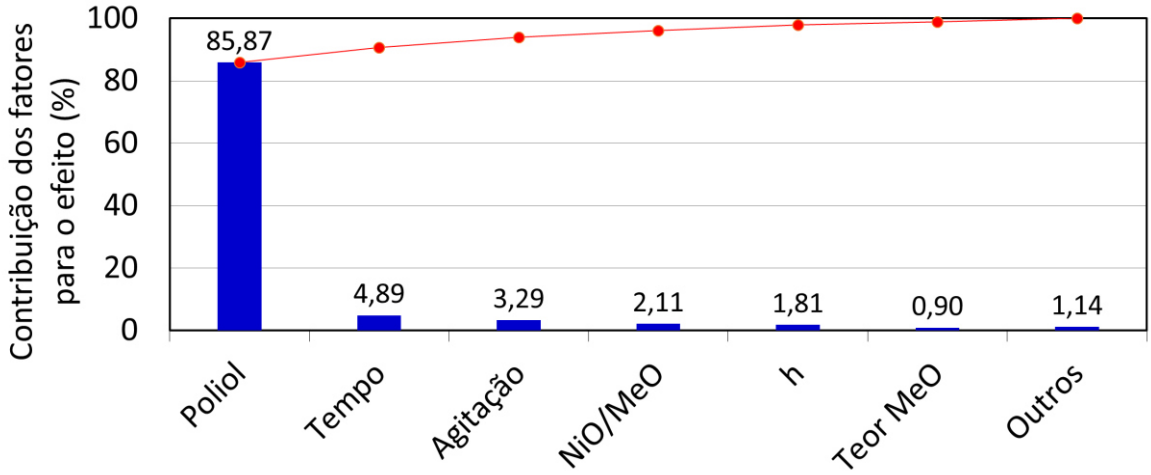
Fonte: Próprio autor.

Quadro 14 – Análise de variância do rendimento de precipitação do molibdênio.

Fonte de Variação	SQ	GL	QM	F
Fator B (Poliol)	13066,00	2	6533,00	75,55
Fator C (h)	275,23	2	137,61	1,59
Fator D (NiO/MeO)	320,79	2	160,39	1,85
Fator E (Agitação)	500,21	2	250,11	2,89
Fator F (Teor MeO)	137,15	2	68,58	0,79
Fator G (Tempo)	744,48	2	372,24	4,30
Erro	432,37	5	86,47	
Total	**3954,76**	**17**		
		$F_{Crítico}$(GL = 1):		6,61
		$F_{Crítico}$(GL = 2):		5,79

Fonte: Próprio autor.

Figura 35 – Diagrama de Pareto do rendimento de precipitação do molibdênio.



Fonte: Próprio autor.

Assim como no caso da precipitação de níquel, observa-se, a partir da análise de variância, que o único fator que interfere de maneira significativa na precipitação do molibdênio é o poliol. O diagrama de Pareto revela que a escolha do poliol interfere em mais de 85 % do resultado de precipitação do molibdênio. De acordo com o gráfico de efeitos, o poliol mais adequado para atingir um maior rendimento de precipitação do molibdênio, novamente, é o TEG.

Analisando em conjunto os resultados para a precipitação dos dois íons metálicos em solução, é possível observar que, em geral, o rendimento de precipitação do molibdênio é bem inferior ao observado para o níquel, independente do poliol utilizado. Mas quando o poliol utilizado é a glicerina, esta diferença se torna crítica. Para o níquel, apesar de apresentar uma média inferior em relação aos outros dois polióis, a glicerina ainda consegue atingir um rendimento de precipitação de quase 90 %. Já no caso do molibdênio, o rendimento de precipitação com a glicerina é pouco maior do que 26 %.

Uma justificativa para esta diferença poderia estar nos diferentes complexos formados durante as reações. Aparentemente, o molibdênio forma complexos mais estáveis com os polióis, com maior grau de solubilidade, o que é compreensível, levando em consideração que o número de oxidação do molibdênio é muito elevado, estando em sua forma Mo^{6+}, enquanto que o níquel apresenta número de oxidação 2+. Desta forma, a precipitação do molibdênio é limitada. E este comportamento é mais acentuado quando o poliol utilizado é a glicerina. Análises de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram efetuadas para todas as soluções após a síntese, com o intuito de tentar identificar os complexos formados. No entanto, não se chegou a nenhum resultado

conclusivo. Trabalhos futuros poderão ser realizados para melhor entender o comportamento dos sais precursores e dos íons metálicos em questão, frente às reações presentes no processo poliol.

Por ora, é possível afirmar com tais resultados que a utilização do poliol glicerina para a síntese de catalisadores Ni-Mo/Al_2O_3 a partir do processo poliol levaria a resultados insatisfatórios em termos de rendimento de formação dos óxidos de níquel e molibdênio.

5.5 Composição Química dos Materiais Formados

Dois mecanismos para a geração de finos podem ser propostos. Em um primeiro momento, pode-se esperar que os íons metálicos de níquel e molibdênio não precipitem na superfície da alumina, ou que se formem na superfície, mas sem interação forte o suficiente para se manter ancorado ao catalisador. Desta forma, as partículas da fração de finos seriam constituídas basicamente pelos óxidos de níquel e de molibdênio.

Outra possibilidade para a formação de partículas finas em uma condição em que os íons metálicos precipitam preferencialmente ancorados na superfície da alumina, seria a fragmentação da alumina.

Conhecer a composição química, tanto da fração de catalisador quanto da fração de partículas finas, torna-se, portanto, fundamental para compreender como essas partículas são formadas, e como impedir tal formação, garantindo que o objetivo de aumentar o teor de fase ativa dos catalisadores com a utilização do processo poliol seja atingido.

5.5.1 Composição química da fração de partículas finas

A Tabela 4 apresenta os percentuais das composições químicas presentes nas partículas finas calcinadas de todas as sínteses, levando-se em consideração as quantidades dos óxidos de níquel e de molibdênio inicialmente adicionadas. Além dos valores dos teores dos óxidos de níquel e molibdênio, a coluna % MeO representa a soma dos teores destes dois óxidos. Este resultado é importante para compreender os mecanismos de formação das partículas finas, uma vez que, amostras com teores de MeO próximos de 100 % representam uma preferência maior ao mecanismo de formação dos óxidos não ancorados no suporte, enquanto que amostras com teores mais distantes de 100 % representam uma preferência maior ao mecanismo de ataque da alumina pelo meio reacional. Os teores de Al_2O_3 foram calculados indiretamente, a fim de completar o balanço de massa dos materiais obtidos.

Tabela 4 – Composição química da fração de partículas finas de todos os materiais preparados, após calcinação.

Amostra	NiO (%)	MoO_3 (%)	MeO (%)	Al_2O_3 (%)
A1	1,43	17,20	18,63	81,37
A2	8,88	21,25	30,13	69,87
A3	47,51	49,79	97,29	2,71
A4	10,23	95,13	105,37	0
A5	20,17	45,20	65,38	34,62
A6	18,08	18,20	36,28	63,72
A7	4,56	7,08	11,64	88,36
A8	7,15	5,54	12,69	87,31
A9	1,57	8,40	9,98	90,02
A10	20,09	22,70	42,79	57,21
A11	3,04	19,75	22,79	77,21
A12	11,60	24,65	36,25	63,75
A13	8,48	18,97	27,45	72,55
A14	26,59	24,08	50,67	49,33
A15	17,82	52,56	70,37	29,63
A16	29,99	20,24	50,22	49,78
A17	1,54	10,16	11,70	88,30
A18	11,66	14,68	26,34	73,66

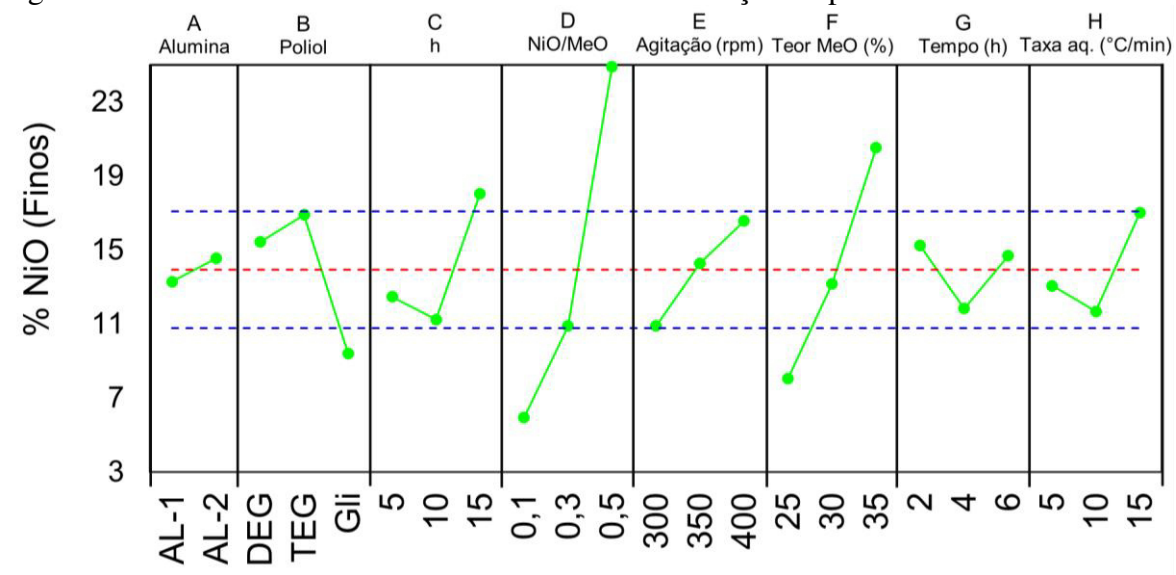
Fonte: Próprio autor.

A Figura 36 apresenta o efeito dos fatores utilizados para o teor de NiO na fração de partículas finas formadas. Observa-se que os fatores alumina utilizada, velocidade de agitação, tempo de reação e taxa de aquecimento praticamente não exercem influência sobre o resultado, apresentando valores dentro da faixa do erro experimental. Desta forma, os fatores alumina utilizada e tempo de reação não serão levados em consideração para os cálculos de análise de variância e seus graus de liberdade, incluídos no erro. O Quadro 15 apresenta a ANOVA para o teor de NiO na fração de finos e a Figura 37, o respectivo diagrama de Pareto.

De acordo com a análise de variância, o único fator que exerce influência significativa no teor de óxido de níquel na fração de finos é a razão NiO/MeO. O gráfico dos efeitos mostra que quanto maior for esta relação, maior a quantidade de NiO presente na fração de finos.

Além da influência da razão NiO/MeO, a ANOVA revela que o valor de F para o fator % MeO, apesar de estar abaixo do F crítico, se aproxima deste valor. O diagrama de Pareto revela ainda que este fator contribui em aproximadamente 20 % do resultado de teor de NiO na fração de finos. Analisando o gráfico dos efeitos, observa-se também que este fator apresenta comportamento linear, crescente, mostrando que maiores quantidades dos sais precursores no início da síntese, podem levar a maiores teores de NiO na fração de finos.

Figura 36 – Efeitos dos fatores sobre o teor de NiO na fração de partículas finas



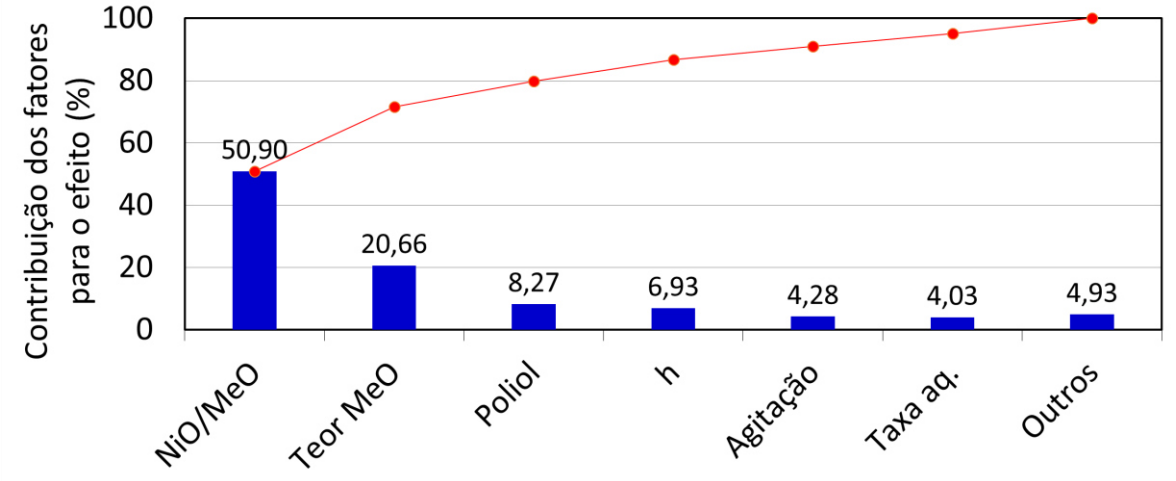
Fonte: Próprio autor.

Quadro 15 – Análise de variância do teor de NiO na fração de finos.

Fonte de Variação	SQ	GL	QM	F
Fator B (Poliol)	188,63	2	94,31	1,68
Fator C (h)	158,02	2	79,01	1,41
Fator D (NiO/MeO)	1160,83	2	580,42	10,33
Fator E (Agitação)	97,64	2	48,82	0,87
Fator F (Teor MeO)	471,17	2	235,58	4,91
Fator H (Taxa aq.)	91,82	2	45,91	0,82
Erro	281,03	5	56,21	
Total	**2496,08**	**17**		
		$F_{Crítico}$(GL = 1):		6,61
		$F_{Crítico}$(GL = 2):		5,79

Fonte: Próprio autor.

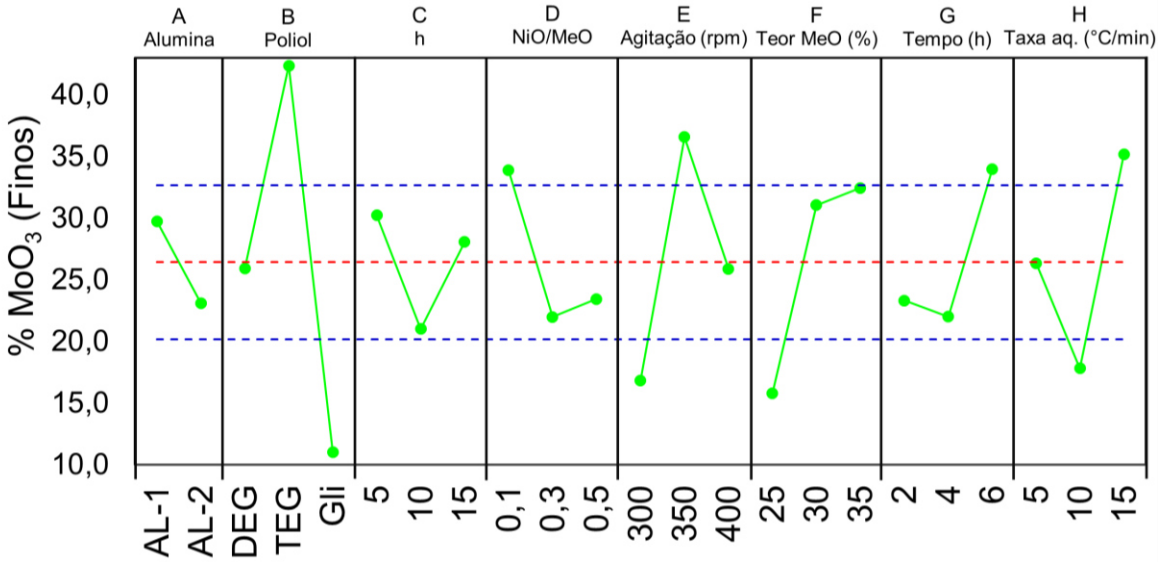
Figura 37 – Diagrama de Pareto para o teor de NiO na fração de finos.



Fonte: Próprio autor.

Já a Figura 38 apresenta o efeito dos fatores utilizados para o teor de MoO_3 na fração de partículas finas. Observa-se que os fatores alumina utilizada e razão de hidrólise (h) não exercem influência sobre o resultado, apresentando valores dentro da faixa do erro experimental. Desta forma, tais fatores não serão levados em consideração para os cálculos de análise de variância e seus graus de liberdade, incluídos no erro. O Quadro 16 apresenta a ANOVA para o teor de MoO_3 na fração de partículas finas e a Figura 39, o respectivo diagrama de Pareto.

Figura 38 – Efeitos dos fatores sobre o teor de MoO_3 na fração de finos.



Fonte: Próprio autor.

Quadro 16 – Análise de variância do teor de MoO_3 na fração de finos.

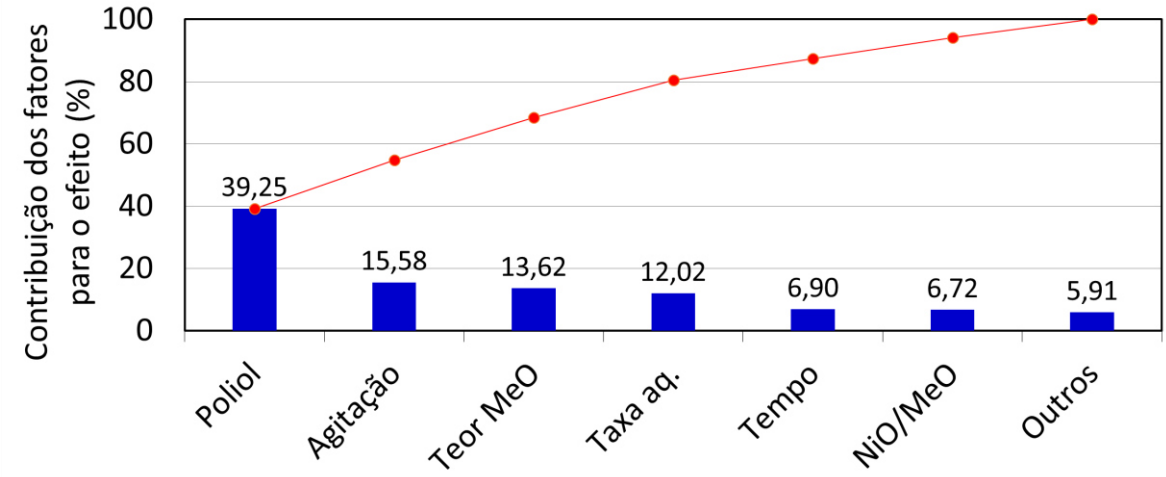
Fonte de Variação	SQ	GL	QM	F
Fator B (Poliol)	2949,51	2	1474,76	6,64
Fator D (NiO/MeO)	505,32	2	252,66	1,14
Fator E (Agitação)	1170,53	2	585,27	2,64
Fator F (Teor MeO)	1023,69	2	511,85	2,31
Fator G (Tempo)	518,71	2	259,36	1,17
Fator H (Taxa aq.)	903,06	2	451,53	2,03
Erro	1110,07	5	222,01	
Total	**8660,07**	**17**		
		$F_{Crítico}$(GL = 1):		6,61
		$F_{Crítico}$(GL = 2):		5,79

Fonte: Próprio autor.

No caso do teor de MoO_3 na fração de partículas finas, analisando os resultados da ANOVA, é possível afirmar, novamente, que a escolha do poliol é fundamental para a precipitação do molibdênio na forma de óxido utilizando o processo poliol. É possível

constatar, mais uma vez, que a utilização da glicerina diminui consideravelmente a precipitação do molibdênio, enquanto que o trietilenoglicol apresenta os maiores valores deste teor.

Figura 39 – Diagrama de Pareto para o teor de MoO_3 na fração de finos.



Fonte: Próprio autor.

5.5.2 Composição química da fração de catalisador

A Tabela 5 apresenta as composições químicas dos catalisadores após calcinação, em termos de quantidade dos óxidos de níquel e molibdênio adicionados. Os resultados são apresentados em comparação com os valores teóricos, calculados de acordo com as condições experimentais inicialmente adotadas.

A Figura 40 apresenta o efeito dos fatores utilizados para a razão NiO $^{Real}/_{Teórico}$ no catalisador. Observa-se que os fatores razão de hidrólise (h), razão NiO/MeO, velocidade de agitação, teor de MeO, tempo de reação e taxa de aquecimento não exercem grande influência sobre o resultado, apresentando valores dentro da faixa do erro experimental. Desta forma, os fatores agitação e tempo de reação não serão levados em consideração para os cálculos de análise de variância e seus graus de liberdade, incluídos no erro. O Quadro 17 apresenta a ANOVA para a razão NiO $^{Real}/_{Teórico}$ no catalisador e a Figura 41, o respectivo diagrama de Pareto.

Para o teor de NiO no catalisador, em comparação com o teor teórico, observa-se que apenas um fator exerce uma grande influência neste resultado, sendo este a alumina utilizada. De acordo com o gráfico de efeitos, observa-se que o uso da alumina AL-2, sintetizada no LabCat da UNIVAP, favorece uma maior quantidade de NiO ancorado na

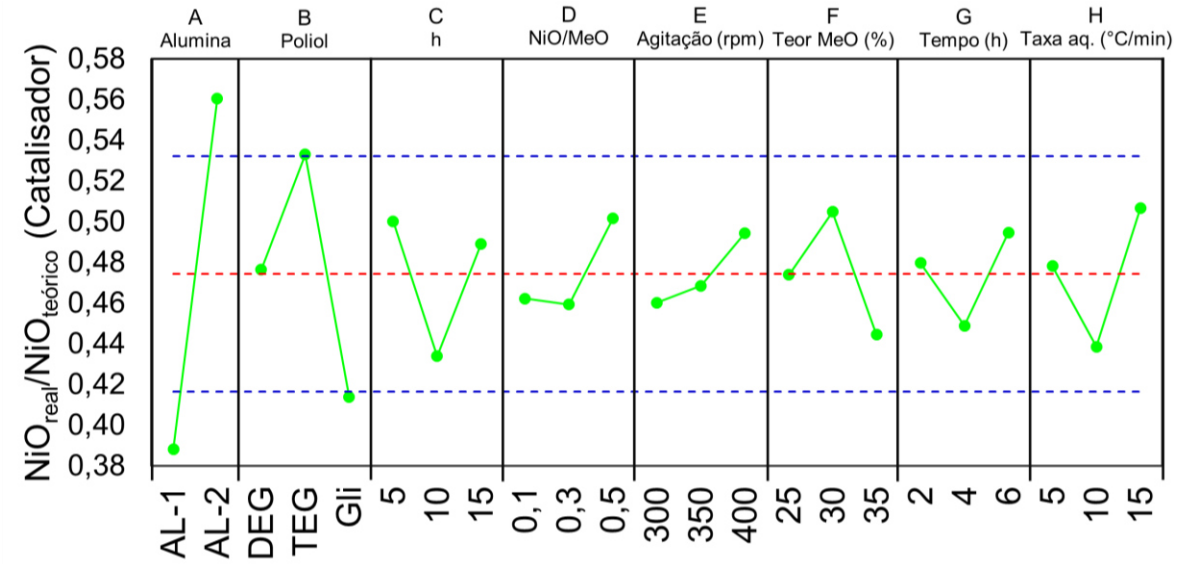
superfície do catalisador. De qualquer forma, observa-se que, em média, menos da metade do níquel adicionado ao sistema permanece ligado à fração de catalisador.

Tabela 5 – Composição química das frações de catalisador, em termos de concentração dos óxidos NiO e MoO_3.

Amostra	$NiO_{(Teórico)}$ (%)	$NiO_{(Real)}$ (%)	NiO $^{Real}/_{Teórico}$	$MoO_{3(Teórico)}$ (%)	$MoO_{3(Real)}$ (%)	MoO_3 $^{Real}/_{Teórico}$
A1	2,50	1,11	0,4451	22,50	16,64	0,7397
A2	9,00	5,55	0,6169	21,00	14,98	0,7133
A3	17,50	9,13	0,5218	17,50	9,82	0,5613
A4	3,00	1,44	0,4751	27,00	21,05	0,7796
A5	10,50	3,51	0,3347	24,50	11,15	0,4550
A6	12,50	4,46	0,3570	12,50	6,62	0,5294
A7	10,50	3,26	0,3105	24,50	5,54	0,2263
A8	12,50	4,25	0,3397	12,50	4,00	0,3203
A9	3,00	1,08	0,3588	27,00	6,94	0,2569
A10	15,00	11,52	0,7681	15,00	12,55	0,8365
A11	3,50	1,41	0,4022	31,50	18,85	0,5985
A12	7,50	4,10	0,5465	17,50	10,08	0,5758
A13	7,50	5,17	0,6888	17,50	14,13	0,8074
A14	15,00	10,71	0,5887	15,00	10,69	0,7128
A15	3,50	2,15	0,6157	31,50	20,29	0,6441
A16	17,50	8,30	0,4745	17,50	5,93	0,3389
A17	2,50	1,16	0,4650	22,50	7,76	0,3448
A18	9,00	4,79	0,5320	21,00	7,19	0,3423

Fonte: Próprio autor.

Figura 40 – Efeitos dos fatores na razão NiO $^{Real}/_{Teórico}$ no catalisador.



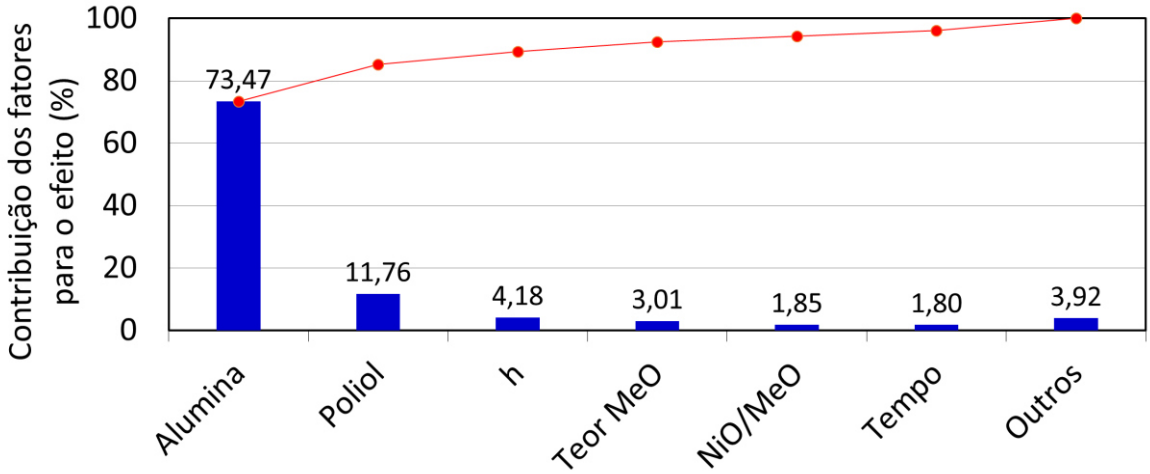
Fonte: Próprio autor.

Quadro 17 – Análise de variância da razão NiO $^{Real}/_{Teórico}$ no catalisador.

Fonte de Variação	SQ	GL	QM	F
Fator A (Alumina)	0,1332	1	0,1332	18,73
Fator B (Poliol)	0,0427	2	0,0213	3,00
Fator C (h)	0,0152	2	0,0076	1,07
Fator D (NiO/MeO)	0,0067	2	0,0034	0,47
Fator F (Teor MeO)	0,0109	2	0,0055	0,77
Fator H (Taxa aq.)	0,0140	2	0,0077	0,99
Erro	0,0427	6	0,0071	
Total	**0,2757**	**17**		
		$F_{Crítico}$(GL = 1):		5,99
		$F_{Crítico}$(GL = 2):		5,14

Fonte: Próprio autor.

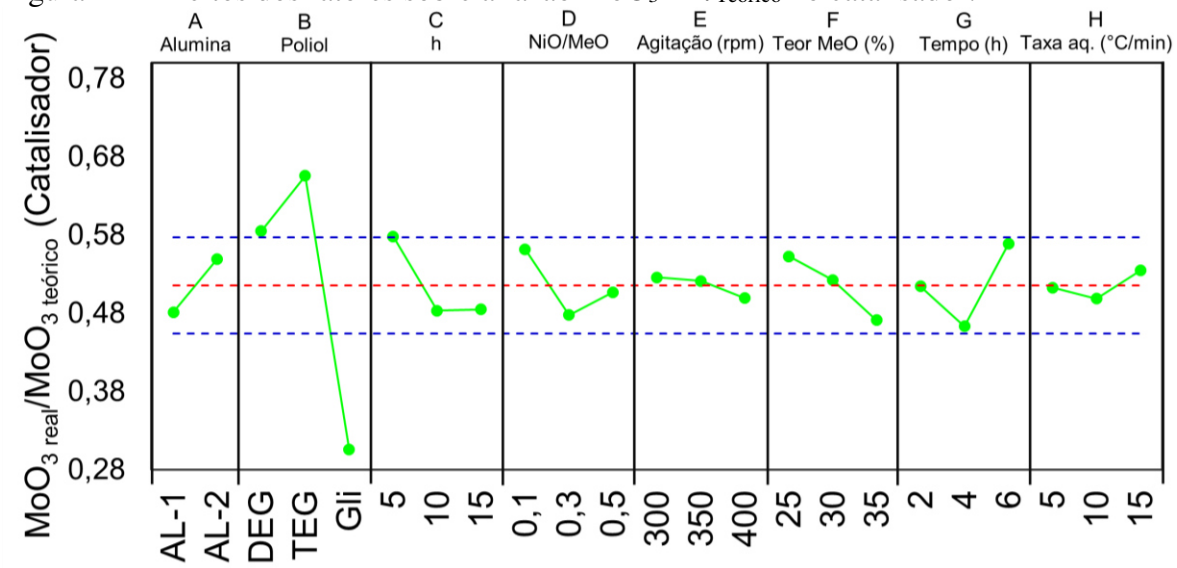
Figura 41 – Diagrama de Pareto para a razão NiO $^{Real}/_{Teórico}$ no catalisador.



Fonte: Próprio autor.

Já a Figura 42 apresenta o efeito dos fatores utilizados para a razão MoO_3 $^{Real}/_{Teórico}$ no catalisador. Observa-se que os fatores razão de hidrólise (h), razão NiO/MeO, velocidade de agitação, teor de MeO, tempo de reação e taxa de aquecimento praticamente não exercem influência sobre a razão estudada, apresentando valores dentro da faixa do erro experimental. Desta forma, os fatores agitação e tempo de reação não serão levados em consideração para os cálculos de análise de variância e seus graus de liberdade, incluídos no erro. O Quadro 19 apresenta a ANOVA para a razão MoO_3 $^{Real}/_{Teórico}$ no catalisador e a Figura 43, o respectivo diagrama de Pareto. A exemplo do que foi observado para os teores de MoO_3 presentes na fração de partículas finas formadas, conclui-se que, no caso da fração de catalisador, os resultados do teor de MoO_3 dependem fortemente do tipo de poliol utilizado. O melhor poliol para a precipitação do MoO_3 é o TEG, enquanto que o pior, dentre os avaliados é a Gli.

Figura 42 – Efeitos dos fatores sobre a razão MoO_3 $^{Real}/_{Teórico}$ no catalisador.



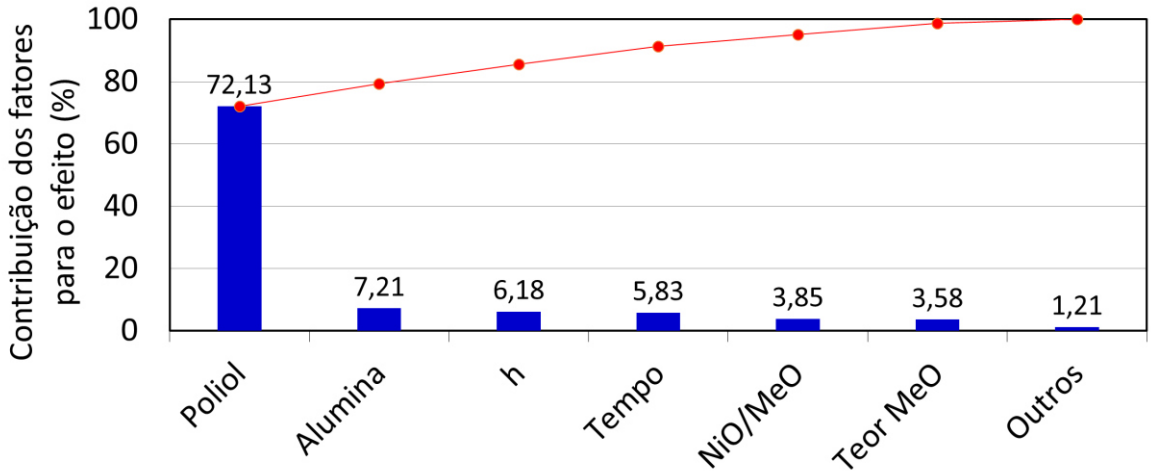
Fonte: Próprio autor.

Quadro 18 – Análise de variância da razão MoO_3 $^{Real}/_{Teórico}$ no catalisador.

Fonte de Variação	SQ	GL	QM	F
Fator A (Alumina)	0,0205	1	0,0205	5,96
Fator B (Poliol)	0,4110	2	0,2055	59,63
Fator C (h)	0,0352	2	0,0176	5,11
Fator D (NiO/MeO)	0,0219	2	0,0110	3,18
Fator F (Teor MeO)	0,0204	2	0,0102	2,96
Fator H (Taxa aq.)	0,0332	2	0,0166	4,82
Erro	0,0207	6	0,0034	
Total	**0,5694**	**17**		
		$F_{Crítico}$(GL = 1):		5,99
		$F_{Crítico}$(GL = 2):		5,14

Fonte: Próprio autor.

Figura 43 – Diagrama de Pareto para a razão MoO_3 $^{Real}/_{Teórico}$ no catalisador.



Fonte: Próprio autor.

Assim como no caso do níquel, observa-se que, em média, aproximadamente metade do molibdênio precipita na superfície do suporte para constituir a fração de catalisadores. Estes resultados demonstram a dificuldade de se cumprir o objetivo de aumentar os teores de fase ativa dos catalisadores Ni-Mo/Al_2O_3 utilizando o processo poliol.

5.5.3 Mecanismos propostos para a formação de partículas finas

Tendo em mãos os resultados de composição química, tanto dos catalisadores preparados, quanto das frações de partículas finas formadas para cada material, é possível definir quais fatores influenciam em cada um dos mecanismos propostos anteriormente.

Para compreender o primeiro mecanismo proposto, a partir do qual os íons metálicos de níquel e molibdênio não precipitem na forma de seus respectivos óxidos na superfície da alumina, é preciso levar em consideração a porcentagem de óxidos que precipitaram na fração de partículas finas, em relação a todo óxido precipitado (soma das frações de catalisador e de finos). O Quadro 19 apresenta estes valores para o NiO.

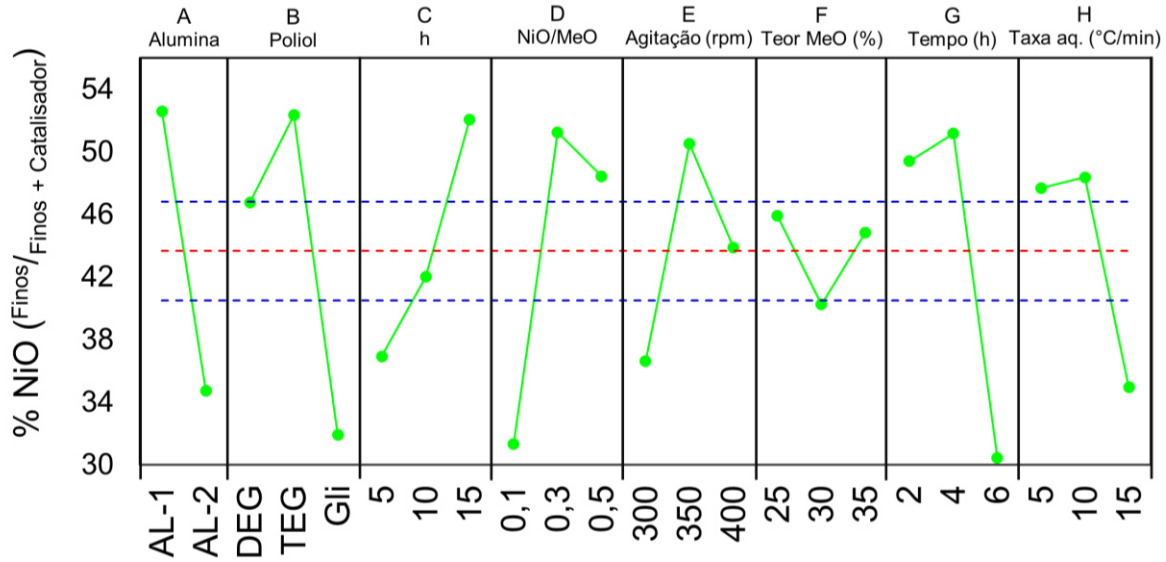
Quadro 19 – Quantidade de NiO formado na fração de partículas finas para todos os experimentos realizados.

Exp.	Alumina	Poliol	h	Ni/Mo	Agitação (rpm)	Teor MeO (%)	Tempo (h)	Taxa aq. (°C/min)	NiO nos finos (%)
A1	AL-1	DEG	5	0,1	300	25	2	5	40,50
A2	AL-1	DEG	10	0,3	350	30	4	10	76,20
A3	AL-1	DEG	15	0,5	400	35	6	15	47,25
A4	AL-1	TEG	5	0,1	350	30	6	15	21,11
A5	AL-1	TEG	10	0,3	400	35	2	5	75,79
A6	AL-1	TEG	15	0,5	300	25	4	10	79,29
A7	AL-1	Gli	5	0,3	300	35	4	15	38,13
A8	AL-1	Gli	10	0,5	350	25	6	5	47,39
A9	AL-1	Gli	15	0,1	400	30	2	10	47,66
A10	AL-2	DEG	5	0,5	400	30	4	5	45,18
A11	AL-2	DEG	10	0,1	300	35	6	10	10,39
A12	AL-2	DEG	15	0,3	350	25	2	15	60,91
A13	AL-2	TEG	5	0,3	400	25	6	10	40,71
A14	AL-2	TEG	10	0,5	300	30	2	15	35,62
A15	AL-2	TEG	15	0,1	350	35	4	5	61,54
A16	AL-2	Gli	5	0,5	350	35	2	10	35,88
A17	AL-2	Gli	10	0,1	400	25	4	15	6,61
A18	AL-2	Gli	15	0,3	300	30	6	5	15,68

Fonte: Próprio autor.

A Figura 44 apresenta o efeito dos fatores utilizados para a quantidade de NiO formado na fração de partículas finas, em relação à quantidade total de NiO precipitado. Observa-se que o fator teor de MeO é o único que não exerce grande influência sobre o resultado, apresentando valores dentro da faixa do erro experimental. Desta forma, tal fator não será levado em consideração para os cálculos de análise de variância e seus graus de liberdade, incluídos no erro. O Quadro 20 apresenta a ANOVA para a quantidade de NiO formado na fração de finos e a Figura 45, o respectivo diagrama de Pareto.

Figura 44 – Efeitos dos fatores sobre a quantidade de NiO formado na fração de finos.



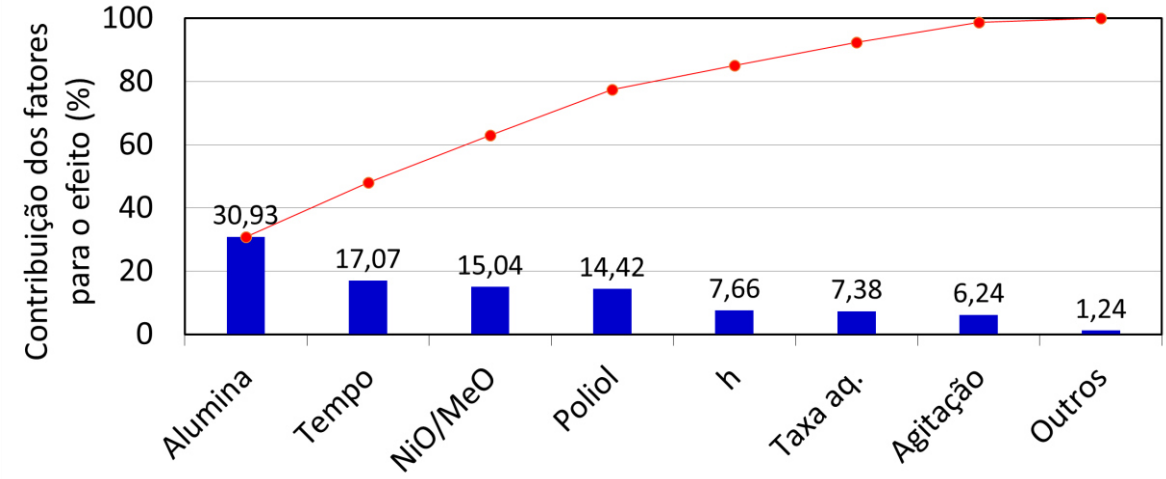
Fonte: Próprio autor.

Quadro 20 – Análise de variância da quantidade de NiO formado na fração de partículas finas.

Fonte de Variação	SQ	GL	QM	F
Fator A (Alumina)	1436,83	1	1436,83	25,00
Fator B (Poliol)	1340,08	2	670,04	11,66
Fator C (h)	712,06	2	356,03	6,20
Fator D (NiO/MeO)	1397,61	2	698,81	12,16
Fator E (Agitação)	580,17	2	290,09	5,05
Fator G (Tempo)	1586,20	2	793,10	13,80
Fator H (Taxa aq.)	685,55	2	342,77	5,96
Erro	229,87	4	57,47	
Total	**8076,84**	**17**		
		$F_{Crítico}$(GL = 1):		7,71
		$F_{Crítico}$(GL = 2):		6,94

Fonte: Próprio autor.

Figura 45 – Diagrama de Pareto para a quantidade de NiO formado na fração de finos.



Fonte: Próprio autor.

O Quadro 21 apresenta os valores de quantidade de MoO_3 formado na fração de finos, em relação à quantidade total de MoO_3 precipitado.

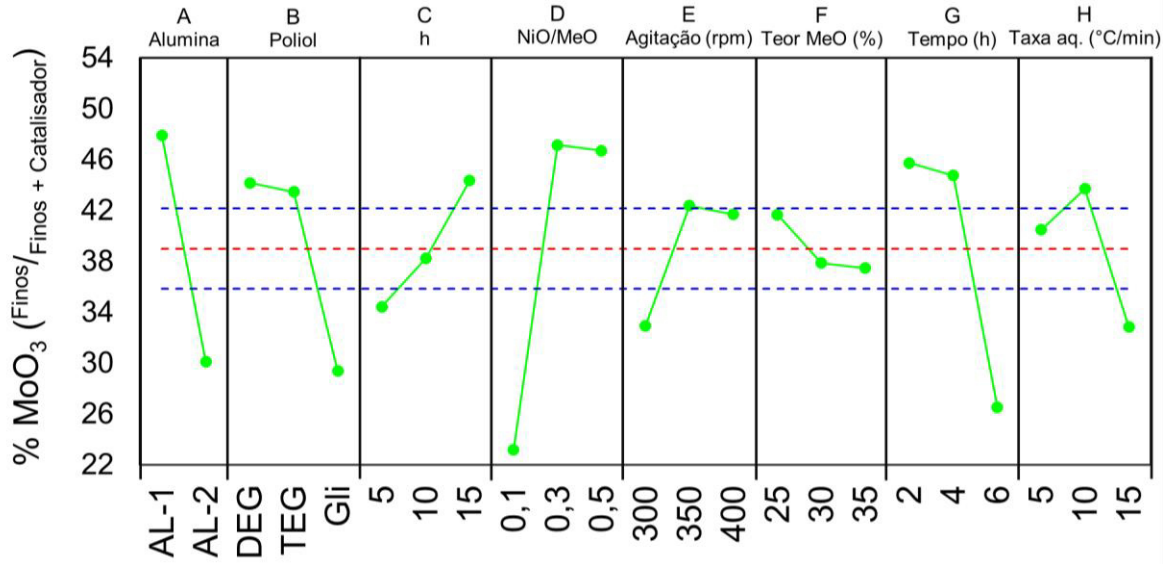
Quadro 21 – Quantidade de MoO_3 formado na fração de partículas finas para todos os experimentos realizados.

Exp.	Alumina	Poliol	h	Ni/Mo	Agitação (rpm)	Teor MeO (%)	Tempo (h)	Taxa aq. (°C/min)	MoO_3 nos finos (%)
A1	AL-1	DEG	5	0,1	300	25	2	5	35,43
A2	AL-1	DEG	10	0,3	350	30	4	10	71,08
A3	AL-1	DEG	15	0,5	400	35	6	15	46,60
A4	AL-1	TEG	5	0,1	350	30	6	15	15,31
A5	AL-1	TEG	10	0,3	400	35	2	5	68,86
A6	AL-1	TEG	15	0,5	300	25	4	10	72,22
A7	AL-1	Gli	5	0,3	300	35	4	15	36,03
A8	AL-1	Gli	10	0,5	350	25	6	5	42,51
A9	AL-1	Gli	15	0,1	400	30	2	10	43,00
A10	AL-2	DEG	5	0,5	400	30	4	5	49,16
A11	AL-2	DEG	10	0,1	300	35	6	10	5,32
A12	AL-2	DEG	15	0,3	350	25	2	15	57,39
A13	AL-2	TEG	5	0,3	400	25	6	10	35,94
A14	AL-2	TEG	10	0,5	300	30	2	15	35,06
A15	AL-2	TEG	15	0,1	350	35	4	5	33,39
A16	AL-2	Gli	5	0,5	350	35	2	10	34,59
A17	AL-2	Gli	10	0,1	400	25	4	15	6,54
A18	AL-2	Gli	15	0,3	300	30	6	5	13,49

Fonte: Próprio autor.

A Figura 46 apresenta o efeito dos fatores utilizados para estes valores. Observa-se que, novamente, o fator teor de MeO não exerce influência sobre o resultado, apresentando valores dentro da faixa do erro experimental. Desta forma, tal fator não será levado em consideração para os cálculos de análise de variância e seus graus de liberdade, incluídos no erro. O Quadro 17 apresenta a ANOVA para a quantidade de MoO_3 formado na fração de finos e a Figura 41, o respectivo diagrama de Pareto.

Figura 46 – Efeitos dos fatores sobre a quantidade de MoO_3 formado na fração de partículas finas.



Fonte: Próprio autor.

Quadro 22 – Análise de variância da quantidade de MoO_3 formado na fração de finos.

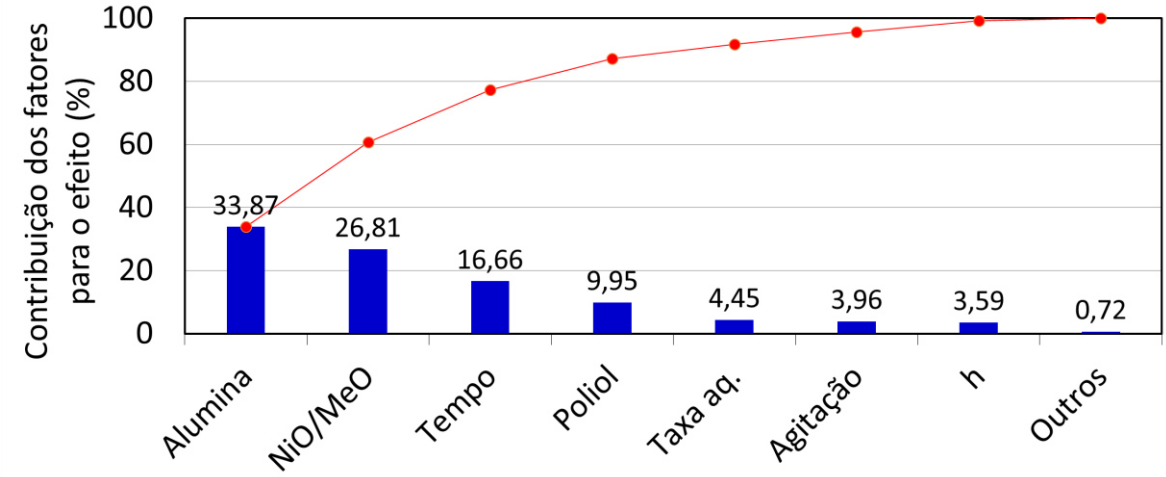
Fonte de Variação	SQ	GL	QM	F
Fator A (Alumina)	1425,06	1	1425,06	47,37
Fator B (Poliol)	837,10	2	418,55	13,91
Fator C (h)	301,66	2	150,83	5,01
Fator D (NiO/MeO)	2256,15	2	1128,07	37,50
Fator E (Agitação)	333,11	2	166,56	5,54
Fator G (Tempo)	1401,46	2	700,73	23,29
Fator H (Taxa aq.)	374,13	2	187,06	6,22
Erro	120,34	4	30,08	
Total	**7113,90**	**17**		
		$F_{Crítico}$(GL = 1):		7,71
		$F_{Crítico}$(GL = 2):		6,94

Fonte: Próprio autor.

Tanto no caso do níquel quanto no caso do molibdênio, observa-se que o principal fator para que ocorra o primeiro mecanismo de formação de partículas finas é a escolha da

alumina utilizada. Em ambos os casos, a geração de finos a partir do mecanismo 1 é menor quando a alumina utilizada é a AL-2.

Figura 47 – Diagrama de Pareto da quantidade de MoO_3 formado na fração de finos.



Fonte: Próprio autor.

Os demais fatores que influenciam o primeiro mecanismo de formação de partículas finas são o tempo de reação, a razão NiO/MeO e o poliol utilizado. Para ambos os óxidos, os comportamentos observados nos gráficos dos efeitos são similares.

No caso do tempo de reação, observa-se que a reação de 6 horas leva a uma queda drástica na formação dos óxidos na fração de finos. Tal comportamento é similar ao que foi observado para o percentual, em massa, de finos gerados.

Para a razão NiO/MeO, observa-se, para os dois óxidos metálicos, que teores menores de NiO teórico diminuem drasticamente a ocorrência do mecanismo 1 de formação de partículas finas. Já no caso do poliol utilizado, observa-se uma menor formação de finos a partir da utilização da glicerina. Tal resultado está relacionado com o fato da glicerina não favorecer a precipitação, nem do óxido de níquel, nem do óxido de molibdênio, de acordo com o que já foi demonstrado anteriormente.

Para compreender o segundo mecanismo de geração de finos, no qual o suporte alumina sofre uma fragmentação, é preciso levar em consideração a quantidade desse suporte encontrada na fração de partículas finas. Este valor pode ser inferido considerando que, quando somados os teores de óxido da fração presente na fração de partículas finas, o balanço de massas representa a quantidade de alumina que sofreu o ataque. O Quadro 23 apresenta tais resultados.

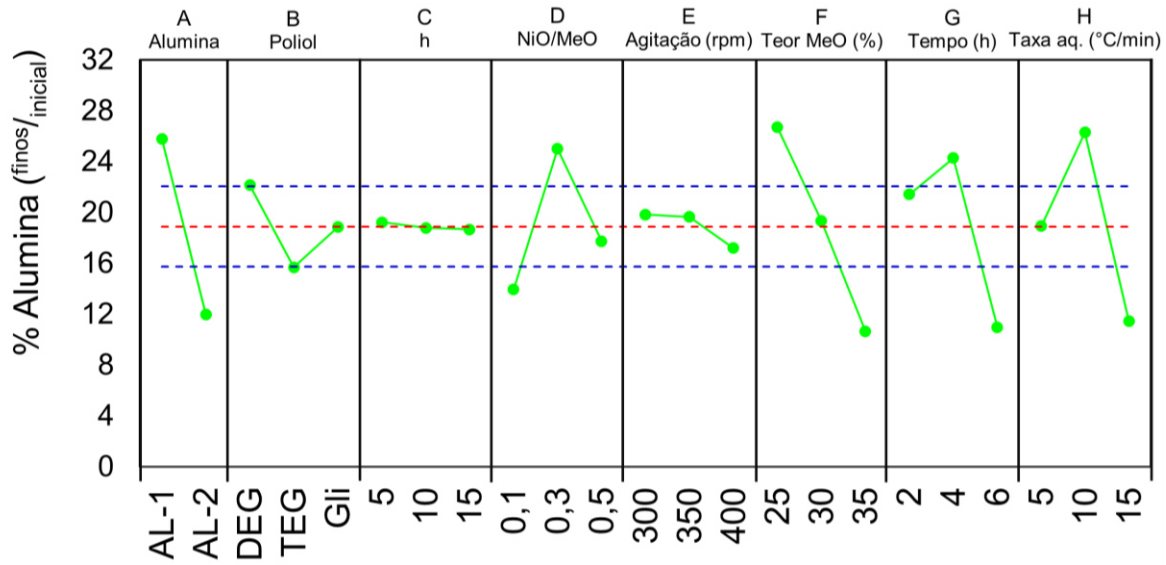
Quadro 23 – Quantidade de alumina atacada presente na fração de partículas finas para todos os experimentos realizados.

Exp.	Alumina	Poliol	h	Ni/Mo	Agitação (rpm)	Teor MeO (%)	Tempo (h)	Taxa aq. (°C/min)	Al_2O_3 nos finos (%)
A1	AL-1	DEG	5	0,1	300	25	2	5	33,95
A2	AL-1	DEG	10	0,3	350	30	4	10	47,23
A3	AL-1	DEG	15	0,5	400	35	6	15	0,58
A4	AL-1	TEG	5	0,1	350	30	6	15	0,00
A5	AL-1	TEG	10	0,3	400	35	2	5	17,43
A6	AL-1	TEG	15	0,5	300	25	4	10	38,96
A7	AL-1	Gli	5	0,3	300	35	4	15	28,44
A8	AL-1	Gli	10	0,5	350	25	6	5	30,78
A9	AL-1	Gli	15	0,1	400	30	2	10	34,87
A10	AL-2	DEG	5	0,5	400	30	4	5	20,36
A11	AL-2	DEG	10	0,1	300	35	6	10	4,16
A12	AL-2	DEG	15	0,3	350	25	2	15	26,58
A13	AL-2	TEG	5	0,3	400	25	6	10	24,59
A14	AL-2	TEG	10	0,5	300	30	2	15	7,74
A15	AL-2	TEG	15	0,1	350	35	4	5	5,31
A16	AL-2	Gli	5	0,5	350	35	2	10	7,96
A17	AL-2	Gli	10	0,1	400	25	4	15	5,31
A18	AL-2	Gli	15	0,3	300	30	6	5	5,70

Fonte: Próprio autor.

A Figura 48 apresenta o efeito dos fatores utilizados para a quantidade de alumina atacada presente na fração de partículas finas.

Figura 48 – Efeitos dos fatores sobre a quantidade de alumina atacada presente na fração de partículas finas formada.



Fonte: Próprio autor.

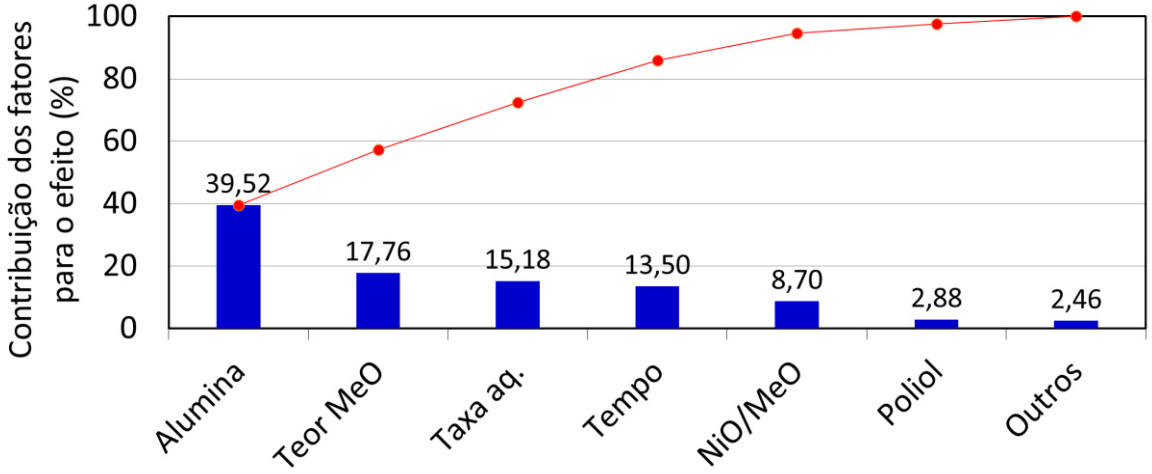
Observa-se que os fatores poliol utilizado, razão de hidrólise (h) e velocidade de agitação praticamente não exercem influência no teor de alumina, apresentando valores dentro da faixa do erro experimental. Desta forma, os fatores razão de hidrólise (h) e velocidade de agitação não serão levados em consideração para os cálculos de análise de variância e seus graus de liberdade, incluídos no erro. O Quadro 24 apresenta a ANOVA para a quantidade de alumina atacada presente na fração de finos e a Figura 49, o respectivo diagrama de Pareto.

Quadro 24 – Análise de variância da quantidade de alumina atacada presente na fração partículas finas formadas.

Fonte de Variação	SQ	GL	QM	F
Fator A (Alumina)	861,38	1	861,38	16,09
Fator B (Poliol)	125,68	2	62,84	1,17
Fator D (NiO/MeO)	379,16	2	189,58	3,54
Fator F (Teor MeO)	774,32	2	387,16	7,23
Fator G (Tempo)	588,51	2	294,25	5,50
Fator H (Taxa aq.)	661,61	2	330,81	6,18
Erro	321,16	6	53,53	
Total	**3738,81**	**17**		
		$F_{Crítico}$(GL = 1):		5,99
		$F_{Crítico}$(GL = 2):		5,14

Fonte: Próprio autor.

Figura 49 – Diagrama de Pareto da quantidade de alumina atacada presente na fração partículas finas.



Fonte: Próprio autor.

No caso do segundo mecanismo, no qual as partículas finas são formadas a partir da fragmentação da alumina, observa-se, novamente, que a escolha da própria alumina que

será utilizada como suporte é fundamental. A alumina Al-2 favorece uma diminuição considerável na formação dessa fração de partículas finas.

Outros três fatores influenciam de forma significativa no resultado, de acordo com a análise de variância. São eles o teor de MeO, que apresenta um comportamento linear e decrescente, a taxa de aquecimento, que apresenta um ponto crítico máximo a 10° C/min, e o tempo de reação, que, assim como no caso do primeiro mecanismo de formação de finos, tempos maiores diminuem a formação dos finos.

O comportamento do teor de MeO e do tempo de reação podem ser explicados por um mesmo possível fenômeno. De acordo com o que foi apresentado para o primeiro mecanismo, tempos maiores de reação favorecem a diminuição da formação de óxidos de Ni e Mo na fração de partículas finas. O que pode acontecer é que, com o passar do tempo da reação, as partículas formadas na fração de fino acabam, de alguma forma, interagindo com a superfície do catalisador, ficando assim ancoradas a ele. Da mesma forma, no caso do segundo mecanismo de formação de partículas finas, os óxidos de Ni e Mo podem aglomerar-se com a alumina fragmentada, formando grãos maiores, e que acabem dentro da faixa de granulometria da fração de catalisador. Desta forma, maiores teores de MeO também favoreceriam a diminuição da formação de partículas finas. No entanto, estudos posteriores devem ser realizados para corroborar este mecanismo.

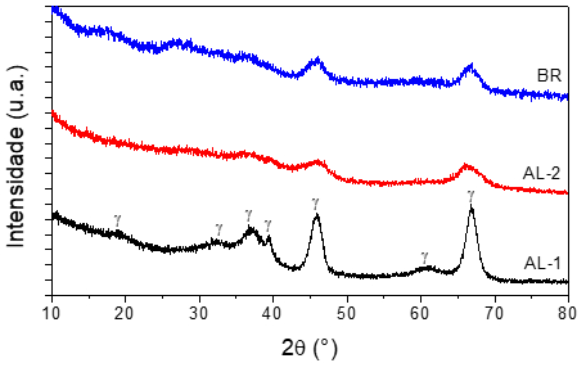
5.6 Estrutura Cristalina dos Materiais

Os resultados de difratometria de raios X apresentados nas Figuras de 50 a 53 mostram a comparação das estruturas cristalinas da fração de catalisador e da fração de finos, comparando tais resultados com aqueles obtidos com o suporte utilizado em cada um dos casos. Além disto, o primeiro difratograma apresenta as curvas dos dois suportes, comparando-as com aquela obtida com um catalisador comercial.

Para a análise qualitativa das fases cristalinas presentes em cada material, os picos observados foram comparados com três diferentes fichas cristalográficas. Para a identificação dos picos pertencentes à γ-Al_2O_3, utilizou-se a comparação com a ficha ICDD 00-029-0063. No caso dos óxidos suportados, contendo os metais Ni e Mo, duas fases cristalinas foram observadas. Ambas equivalem ao molibdato de níquel, $NiMoO_4$, sendo uma fase conhecida como α-$NiMoO_4$, ficha ICDD 00-033-0948, e outra conhecida como β-$NiMoO_4$, ficha cristalográfica ICDD 00-045-0142. Ainda, para a amostra A4, preparada

com a alumina AL-1, utilizando o poliol TEG, razão de hidrólise de 5, razão NiO/MeO de 0,1, agitação de 350 rpm, teor total de MeO de 30 %, tempo de reação de 6 h e taxa de aquecimento de 15° C/min, observa-se o surgimento de dois picos mais largos no início do difratograma da fração de catalisador. Tais picos foram associados a um composto formado a partir da interação do suporte alumina como o óxido de molibdênio, de fórmula química $H_3[AlMo_6(OH)_6O_{18}]\cdot 10H_2O$ e representado pela ficha cristalográfica COD 96-221-0990. Nos difratogramas, os picos correspondentes à γ-Al_2O_3 estão indicados com o símbolo "γ", enquanto que os picos da fase α-$NiMoO_4$ com o símbolo "α", os picos da fase β-$NiMoO_4$ com o símbolo "β", os picos de MoO_3 com o símbolo "●" e, por último, os picos da estrutura $H_3[AlMo_6(OH)_6O_{18}]\cdot 10H_2O$ estão indicados com o símbolo "♦".

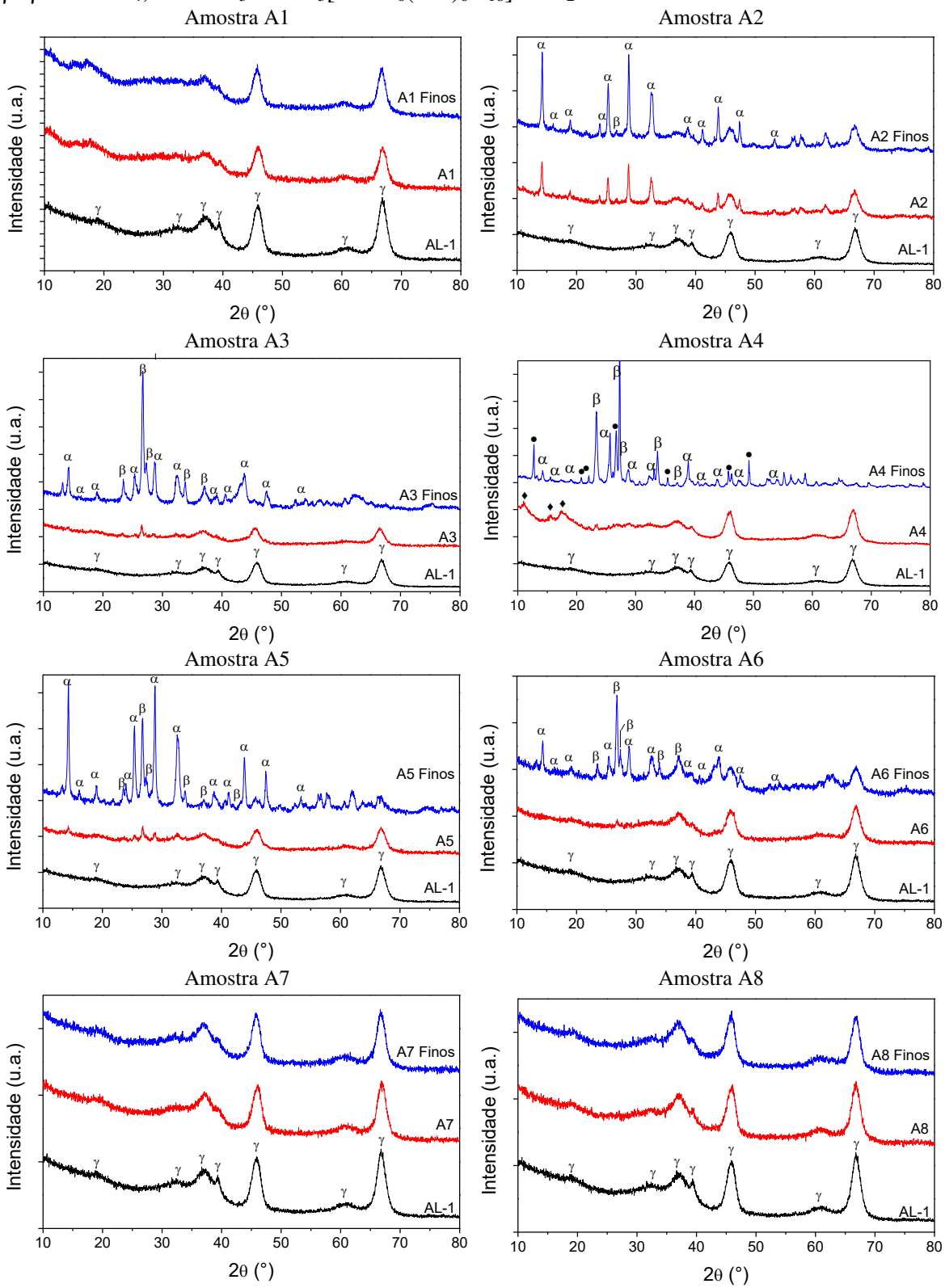
Figura 50 – Difratogramas de raios X do catalisador comercial e das aluminas utilizadas como suporte neste trabalho (AL-1 e AL-2). γ: γ-Al_2O_3.



Fonte: Próprio autor.

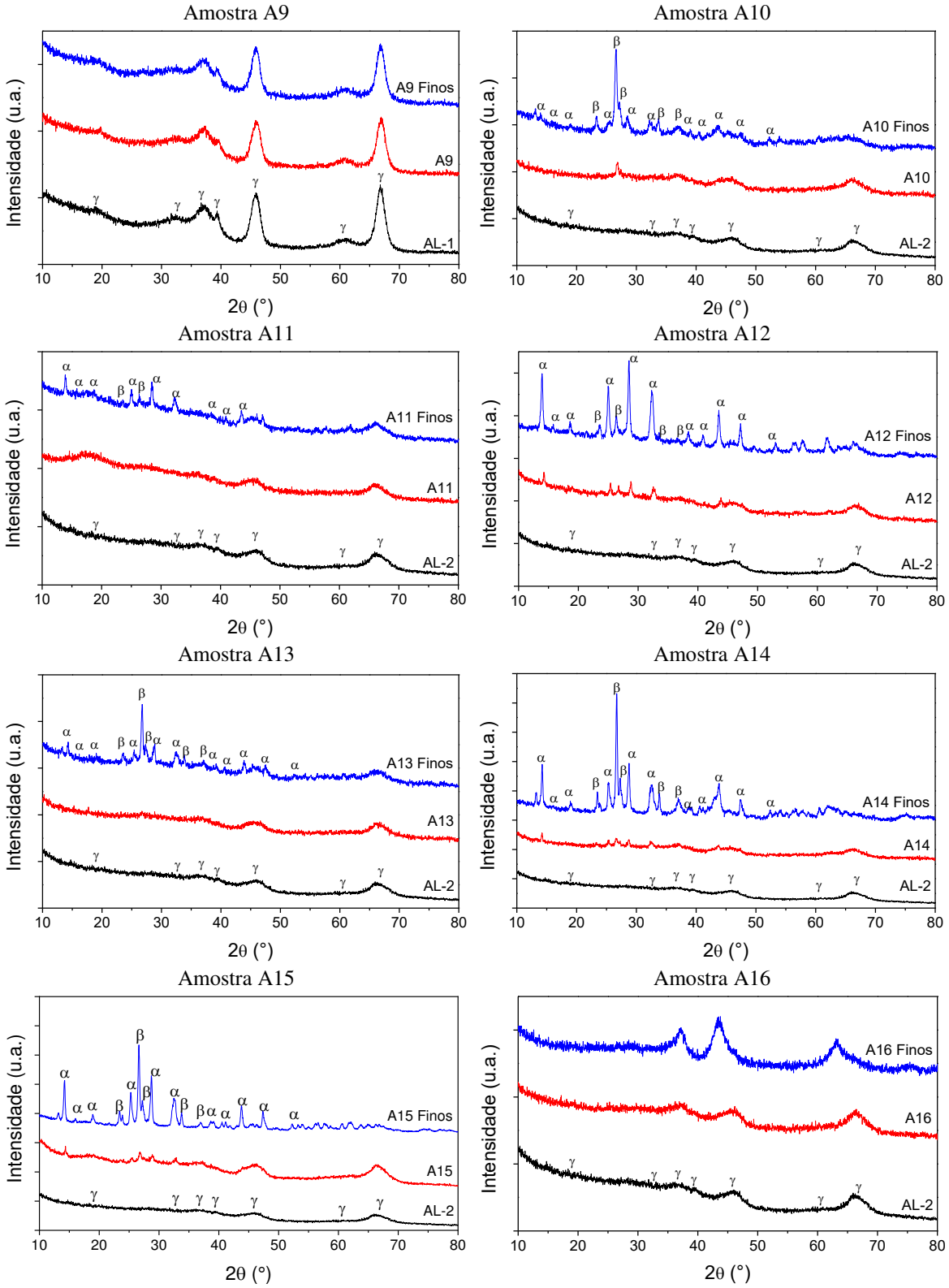
A comparação dos difratogramas do catalisador comercial e dos suportes adotados para o presente trabalho mostra algumas informações importantes. Em primeiro lugar, é possível observar que o difratograma do catalisador comercial apresenta basicamente os mesmos picos observados para os suportes, que correspondem à estrutura cristalina γ-Al_2O_3. Tal resultado demonstra que a fase ativa do catalisador comercial deve estar extremamente bem dispersa na superfície do suporte, dificultando assim sua detecção a partir da técnica de difratometria de raios X. Outra observação importante a se fazer é em relação às diferenças observadas entre os difratogramas dos dois suportes utilizados, ou seja, apesar de ambos materiais serem caracterizados como uma γ-Al_2O_3, a alumina AL-1 apresenta picos muito mais definidos em comparação com a alumina AL-2. Tal resultado mostra que a estrutura da alumina AL-2 deve ser composta por cristais bem menores em comparação aos do suporte AL-1. Estas diferenças entre a estrutura cristalina das aluminas ajudam a justificar as diferenças nas características de cada um destes materiais, conforme já apresentado.

Figura 51 – Difratogramas de raios X das amostras de A1 a A8. γ: γ-Al_2O_3; α: α-$NiMoO_4$; β: β-$NiMoO_4$; ●: MoO_3 e ♦: $H_3[AlMo_6(OH)_6O_{18}]\cdot 10H_2O$.



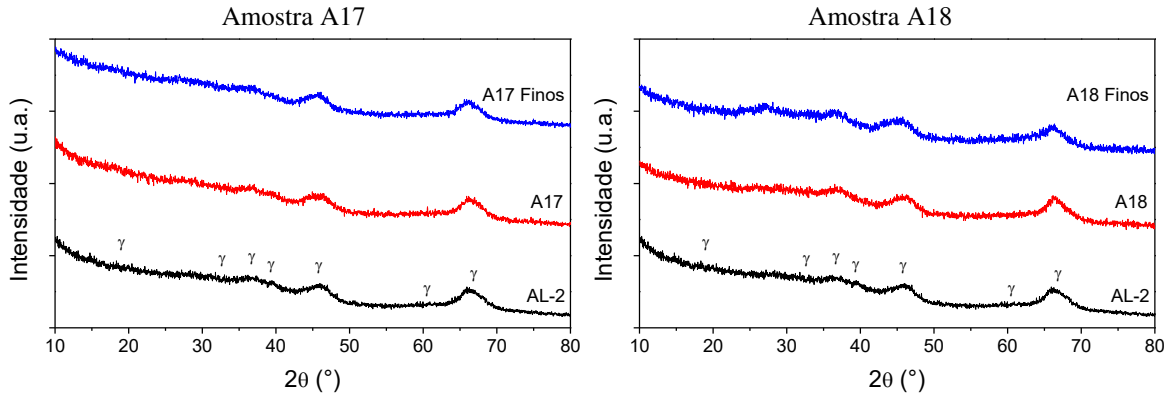
Fonte: Próprio autor.

Figura 52 – Difratogramas de raios X das amostras de A9 a A16. γ: γ-Al_2O_3; α: α-$NiMoO_4$ e β: β-$NiMoO_4$.



Fonte: Próprio autor.

Figura 53 – Difratogramas de raios X das amostras A17 e A18. γ: γ-Al_2O_3.



Fonte: Próprio autor.

Analisando os difratogramas das amostras preparadas, é possível observar que, na maioria dos casos, as frações de finos apresentam picos muito mais intensos para as fases do molibdato de níquel em relação à respectiva fração de catalisador. No caso da amostra A3, por exemplo, não foram encontrados picos referentes à alumina na fração de finos.

O fato da fração de finos da maioria dos materiais apresentar picos de aluminas, reafirma que o suporte sofre fragmentação durante a reação, seguindo o segundo mecanismo proposto para a formação de partículas finas. Outra observação importante é em relação aos picos mais intensos do molibdato de níquel nas frações de finos, evidenciando que grande parte destes óxidos mistos se precipita livremente na solução, seguindo o primeiro mecanismo de formação de partículas finas. Esta constatação está de acordo com os gráficos de efeitos apresentados para o primeiro mecanismo de formação de partículas finas (Figuras 44 e 46), nos quais observa-se que maiores valores para a razão NiO/MeO, condições em que as proporções entre o níquel e o molibdênio estão próximas à razão estequiométrica do óxido $NiMoO_4$.

Uma terceira observação interessante é em relação aos materiais preparados com a glicerina como poliol. Não são observados picos dos molibdatos de níquel na fração de catalisador, nem mesmo na fração de partículas finas. Tal resultado corrobora com tudo o que já foi apresentado em relação a tal poliol, mostrando que a utilização da glicerina resulta em baixíssimas taxas de precipitação de níquel, mas sobretudo, de molibdênio.

No caso das amostras que apresentaram as fases do molibdato de níquel, decidiu-se estimar o teor de cada uma das fases cristalinas, a fim de compreender melhor como os fatores estudados podem influenciar na estrutura cristalina do material. Para a execução de tal análise, por meio do método de Rietveld, as fichas ICDD previamente adotadas não seriam suficientes, pois não apresentam as posições atômicas necessárias. Desta forma, esses

dados foram obtidos por meio do banco de dados de estruturas cristalinas inorgânicas (sigla em inglês, ICSD) da FIZ Karlsruhe (2017).

Não foi possível encontrar dados para a análise da fase cristalina β-$NiMoO_4$. Para realizar os cálculos com tal estrutura, foi necessário tomar como base uma estrutura similar e fazer as alterações necessárias. Para tanto, a pesquisa no banco de dados ICSD foi feita a partir do grupo espacial (C2/m) e dos parâmetros de rede (a = 10,184 Å; b = 9,241 Å; c = 7,019 Å; α = 90°; β = 107,095°; γ = 90°) definidos pela ficha cristalográfica ICDD 00-045-0142. O resultado de tal pesquisa levou aos dados da estrutura do molibdato de manganês, $MnMoO_4$, que apresenta os parâmetros de rede a = 10,491 Å; b = 9,530 Å; c = 7,157 Å; α = 90°; β = 106,33°; γ = 90°. Os átomos de manganês foram substituídos pelos átomos de níquel e a análise pelo método de Rietveld foi efetuada, inicialmente, para a fração de partículas finas da amostra A3, que aparenta ter um teor mais elevado da fase β-$NiMoO_4$. Os parâmetros encontrados após esta análise, que estão representados no Quadro 25, foram adotados nas análises seguintes.

Quadro 25 – Parâmetros da β-$NiMoO_4$ para a análise com o método de Rietveld.

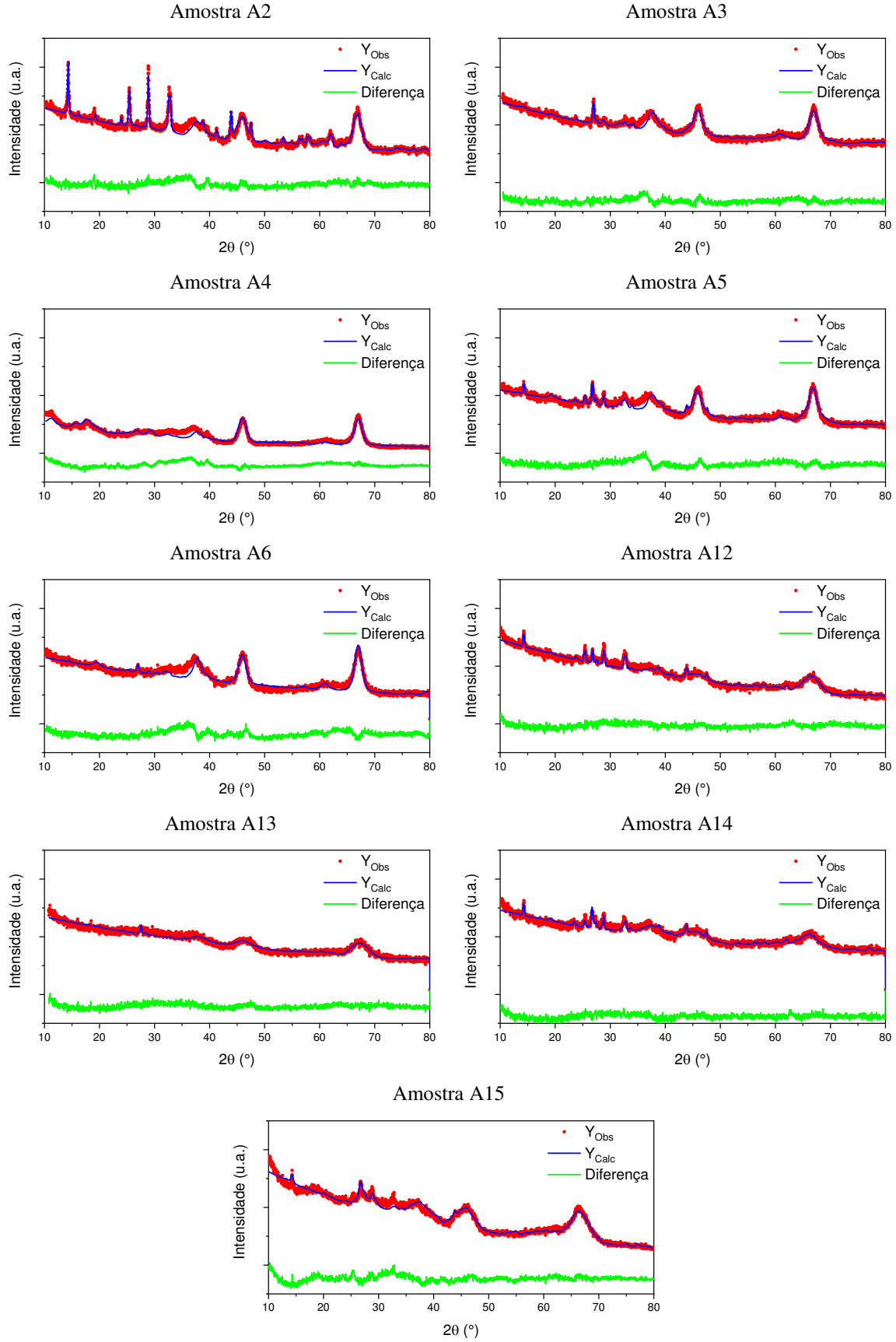
Grupo espacial: C2/m (12)			**Sistema Cristalino:** monoclínico		
Parâmetros de rede					
a	b	c	α	β	γ
10,142 Å	9,062 Å	6,923 Å	90°	107,61°	90°
Posições atômicas					
Átomo	**Posição Wickoff**	**x**	**y**	**z**	**Ocupação**
Ni_1	4h	0	0,1942	0	1
Ni_2	4i	0,2003	0	0,4551	1
Mo_1	4g	0	0,2650	0,5	1
Mo_2	4i	0,7448	0	0,1067	1
O_1	4i	0,1413	0	0,0365	1
O_2	4i	0,2029	0	0,6534	1
O_3	8j	0,3631	0,1452	0,3917	1
O_4	8j	0,0416	0,1545	0,3096	1
O_5	8j	0,1355	0,3496	0,0302	1

Fonte: Próprio autor.

Os resultados das análises dos difratogramas pelo método de Rietveld estão apresentados nas Figuras de 54 a 56.

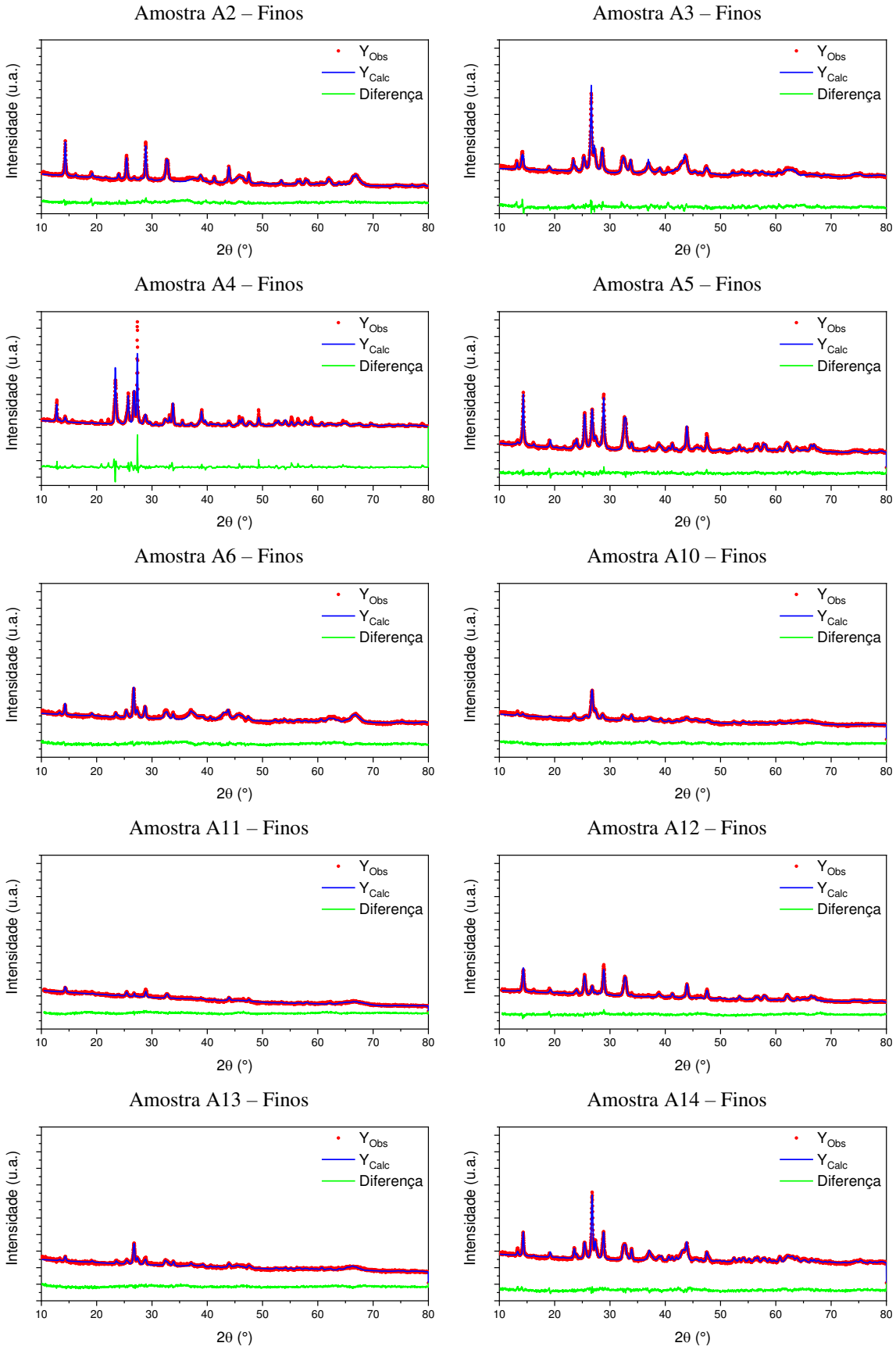
A Tabela 6 apresenta um resumo das estimativas de teores das fases cristalinas para a fração de catalisador e a Tabela 7 apresenta um resumo das estimativas de teores das fases cristalinas para a fração de partículas finas de todas as amostras.

Figura 54 – Resultados obtidos a partir do método de Rietveld para as amostras de A4 a A15.



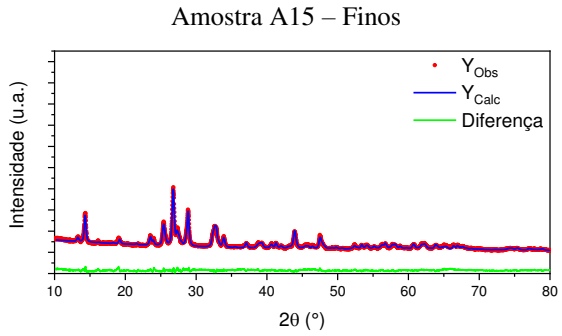
Fonte: Próprio autor.

Figura 55 – Resultados obtidos a partir do método de Rietveld para as amostras da fração de partículas finas. de A2 e A14.



Fonte: Próprio autor.

Figura 56 – Resultados obtidos a partir do método de Rietveld para a amostra da fração de partículas finas de A15.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 6 – Estimativa dos teores das fases cristalinas da fração de catalisador dos materiais preparados.

Amostras	**γ-Al_2O_3 (%)**	**α-$NiMoO_4$ (%)**	**β-$NiMoO_4$ (%)**	**$H_3[AlMo_6(OH)_6O_{18}]\cdot 10H_2O$ (%)**
A1	100	0	0	0
A2	86	12	2	0
A3	97	1	2	0
A4	82	0	2	16
A5	95	2	3	0
A6	97	1	2	0
A7	100	0	0	0
A8	100	0	0	0
A9	100	0	0	0
A10	91	2	7	0
A11	100	0	0	0
A12	92	6	2	0
A13	97	0	3	0
A14	95	2	3	0
A15	89	1	10	0
A16	100	0	0	0
A17	100	0	0	0
A18	100	0	0	0

Fonte: Próprio autor.

Observa-se que a formação da fase $H_3[AlMo_6(OH)_6O_{18}]\cdot 10H_2O$ na fração de catalisador da amostra A4 está associada à formação do MoO_3 na fração de finos. Ambas as fases só foram detectadas na referida amostra. A formação destas fases pode ser justificada pelo elevado teor de MeO e pela baixa razão NiO/MeO adotados neste caso. O teor de MeO para a amostra A4 é de 30 %, enquanto que a razão NiO/MeO é de 0,1. Desta forma, a massa do sal precursor de molibdênio adicionado ao sistema reacional foi elevada, favorecendo

assim a formação de uma fase constituída apenas de óxido de molibdênio para a fração de partículas finas e da interação entre o óxido de molibdênio e a alumina utilizada como suporte.

Tabela 7 – Estimativa dos teores das fases cristalinas da fração de partículas finas dos materiais preparados.

Amostras	**γ-Al_2O_3 (%)**	**α-$NiMoO_4$ (%)**	**β-$NiMoO_4$ (%)**	**NiO (%)**	**MoO_3 (%)**
A1	100	0	0	0	0
A2	67	31	2	0	0
A3	0	32	53	15	0
A4	0	23	31	0	46
A5	18	50	32	0	0
A6	65	7	14	14	0
A7	100	0	0	0	0
A8	100	0	0	0	0
A9	100	0	0	0	0
A10	83	2	15	0	0
A11	73	22	5	0	0
A12	5	83	12	0	0
A13	72	8	20	0	0
A14	0	27	46	27	0
A15	0	49	51	0	0
A16	100	0	0	0	0
A17	100	0	0	0	0
A18	100	0	0	0	0

Fonte: Próprio autor.

Seguindo este raciocínio, as amostras A9, que apresentam os mesmos valores de teor de MeO e razão NiO/MeO daqueles definidos para a amostra A4, e as amostras A11 e A15, que possuem teor de MeO de 35 % e razão NiO/MeO de 0,1, também deveriam apresentar as referidas fases cristalinas, o que não acontece. No caso da amostra A9, a justificativa para tanto é o fato do poliol utilizado ser a glicerina, que apresentou resultados muitos ruins em termos de precipitação do óxido de molibdênio. Nos casos das amostras A11 e A15, uma justificativa para tal comportamento poderia ser a adoção da alumina AL-2, que apresenta propriedades morfológicas muito distintas das observadas para a alumina AL-1, o que poderia dificultar a formação da fase $H_3[AlMo_6(OH)_6O_{18}]\cdot 10H_2O$.

Em relação à presença do molibdato de níquel presente em diversas amostras, ambas estruturas cristalinas, α-$NiMoO_4$ e β-$NiMoO_4$, são monoclínicas, pertencentes ao grupo espacial C2/m. No entanto, a diferença entre as duas estruturas reside no fato de que,

na estrutura α-$NiMoO_4$, os átomos de Mo estão em sítios tetraédricos em relação aos átomos de oxigênio, enquanto que, na estrutura β-$NiMoO_4$, os átomos de Mo se encontram em sítios octaédricos.

A estrutura α-$NiMoO_4$ é estável à temperatura ambiente, enquanto que a estrutura β-$NiMoO_4$, que pode ser formada a partir do tratamento térmico da fase α-$NiMoO_4$ a temperaturas superiores a 690° C, só é estável naturalmente a temperaturas superiores a 180° C. No entanto, é possível estabilizar esta fase à temperatura ambiente em condições onde há um excesso de NiO durante sua preparação, o que deve formar uma solução sólida entre os dois óxidos, ou ainda, quando o óxido misto está suportado em alumina ou carvão ativado (BRITO et al., 1994; ZAVOIANU et al., 2003).

Para compreender um pouco melhor como se comportam as estruturas do molibdato de níquel, preparado a partir do processo poliol, decidiu-se preparar uma amostra sem o suporte alumina. Esta amostra foi tratada termicamente a diferentes temperaturas, para compreender as alterações em sua estrutura cristalina até 600° C, valor previamente definido durante a calcinação dos catalisadores. A Figura 57 apresenta o difratograma de raios X desta amostra após os diferentes tratamentos térmicos.

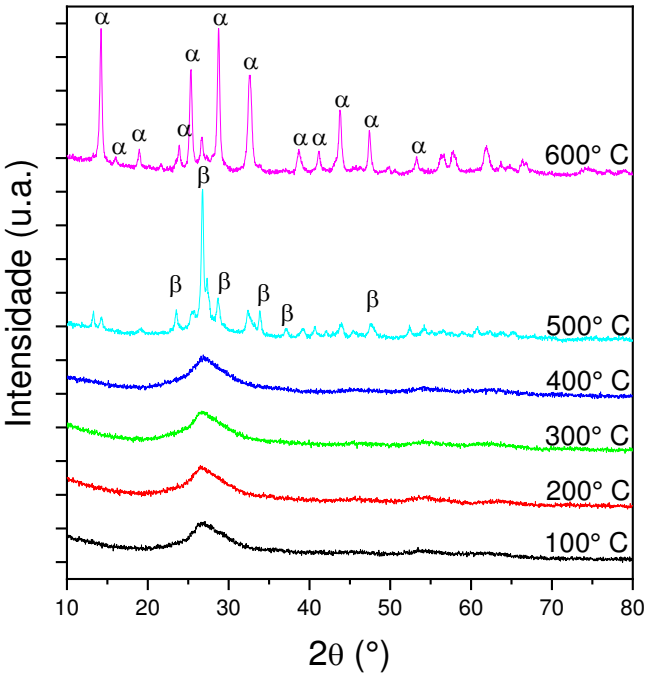
Observa-se que até a temperatura de 400° C os difratogramas apresentam características de um material amorfo ou nanocristalino.

Quando tratada a 500° C, o difratograma da amostra revela picos muito bem definidos e intensos da estrutura β-$NiMoO_4$, e de menor intensidade da fase α-$NiMoO_4$. É interessante observar que os picos da fase β-$NiMoO_4$ coincidem com aqueles mais largos apresentados no material tratado até a temperatura de 400° C. Esta constatação pode sugerir a β-$NiMoO_4$, já formada durante síntese. A 600° C, observa-se rearranjando na estrutura cristalina do material, alterando da fase β-$NiMoO_4$ para quase a totalidade da fase α-$NiMoO_4$.

Estes resultados não são descritos na literatura. Nela, menciona-se que a estrutura β-$NiMoO_4$ é proveniente de um tratamento térmico da estrutura α-$NiMoO_4$ a temperaturas superiores a 690° C, conforme já descrito anteriormente. Pode-se, portanto, inferir que o processo poliol favorece a formação direta do molibdato de níquel em sua fase beta, estabilizada à temperatura ambiente por algum mecanismo. Com o aquecimento da amostra a temperaturas superiores a 500° C, alguma alteração na estrutura cristalina do material poderia desestabilizar a fase β-$NiMoO_4$, que, quando resfriada, retorna à fase α-$NiMoO_4$, estrutura geralmente encontrada à temperatura ambiente. Análises de difratometria de raios

X *in situ* serão efetuados futuramente para auxiliar no entendimento deste comportamento aparentemente atípico do material.

Figura 57 – Difratogramas de raios X do óxido NiMoO4 preparado pelo processo poliol e submetido a diferentes temperaturas de tratamento térmico.



Fonte: Próprio autor.

5.7 Perfil de redução dos catalisadores

Outra caracterização fundamental para compreender catalisadores de HDS é o método de redução a temperatura programada. Brito e Laine (1993) apresentaram um estudo bem completo sobre o perfil de redução de catalisadores convencionais Ni-Mo/Al_2O_3. O estudo auxilia na compreensão das temperaturas de redução dos óxidos de níquel e de molibdênio.

São definidos três diferentes intervalos nos quais ocorre a redução das diferentes espécies de molibdênio e níquel. O primeiro intervalo, entre 400 e 500° C, representa uma redução parcial do molibdênio, na forma de MoO_3, que passa do estado de oxidação Mo^{6+} para Mo^{4+}. Em temperaturas próximas a 600° C, o trabalho define o intervalo de redução do níquel, na forma de NiO, de Ni^{2+} para Ni^0. Por fim, a última região, a temperaturas superiores a 740° C, representa a redução dos íons Mo^{4+}, formado no primeiro intervalo, a Mo^0, além da redução de outras espécies do molibdênio e até mesmo do níquel, que podem interagir fortemente com a alumina, formando assim óxidos mistos que exigem condições mais

drásticas de redução em relação ao observado para os óxidos simples (BRITO; LAINE, 1993).

O trabalho acima citado não explora, no entanto, a redução das duas fases do molibdato de níquel. Em um trabalho posterior do mesmo grupo (BRITO et al., 1994), focado apenas no estudo de catalisadores para HDS preparados a partir do molibdato de níquel não suportado, os pesquisadores definiram que, além das diferenças na estrutura cristalina entre o α-$NiMoO_4$ e o β-$NiMoO_4$, os dois óxidos mistos apresentam também diferenças em suas temperaturas de redução.

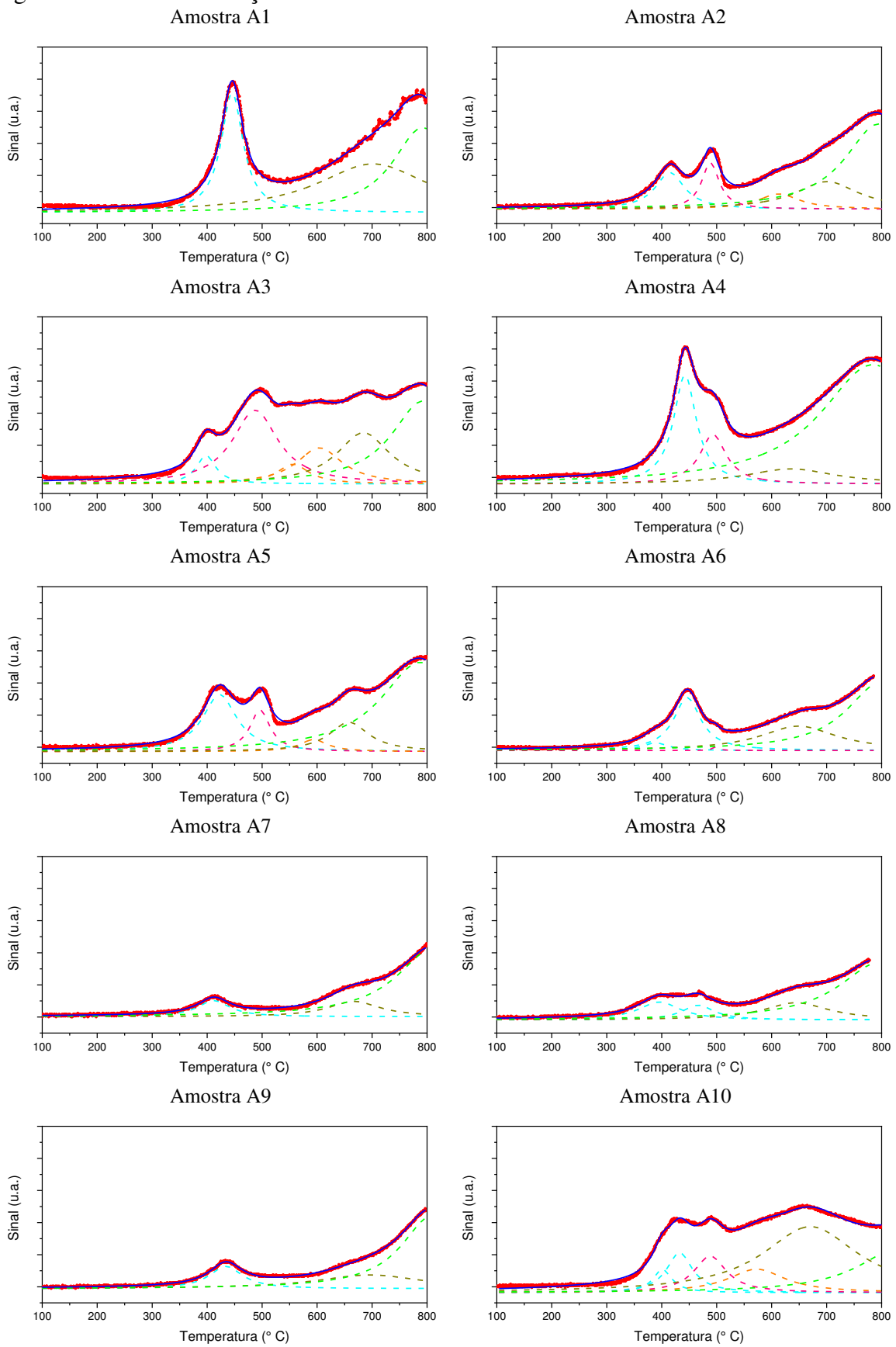
Para a estrutura α-$NiMoO_4$, o estudo mostra duas diferentes temperaturas de redução. A primeira, a 575° C, representa a redução parcial do molibdênio, de Mo^{6+} para Mo^{4+}, e a redução total do níquel, de Ni^{2+} para Ni^0. Os autores afirmam que neste intervalo, diferentes compostos podem ser formados, como ligas intermetálicas, por exemplo Ni_4Mo, e o óxido MoO_2. A segunda redução, à temperatura de 730° C, representa a redução da espécie Mo^{4+} a Mo^0, restando assim apenas os metais totalmente reduzidos.

Para a estrutura β-$NiMoO_4$, os eventos observados são exatamente os mesmos. No entanto, há um deslocamento da primeira redução para a temperatura de 635° C. Os autores justificam esta diferença de temperaturas devido à própria estrutura cristalina dos materiais. Os autores afirmam que estudos anteriores já demonstraram que, no caso de outros materiais que apresentam a espécie Mo^{6+}, os íons que se apresentam em sítios octaédricos são muito mais suscetíveis à redução do que aqueles em sítios tetraédricos. No caso do molibdato de níquel, o α-$NiMoO_4$ se reduz parcialmente a temperaturas menores, por conta de seus íons Mo^{6+} ocuparem exatamente sítios octaédricos em relação aos átomos de oxigênio, diferente da estrutura β-$NiMoO_4$, na qual os íons Mo^{6+} ocupam posições tetraédricas.

É importante ressaltar que os estudos realizados para a redução do molibdato de níquel foram efetuados para materiais não suportados. O presente trabalho apresenta o estudo de catalisadores suportados, que, conforme já discutido a partir dos resultados de DRX, podem apresentar quantidades consideráveis das duas estruturas do molibdato de níquel. Esta diferença estrutural entre os materiais citados e os materiais aqui estudados, podem justificar as diferenças de temperatura encontradas para a redução das estruturas α-$NiMoO_4$ e β-$NiMoO_4$, conforme será apresentado a seguir.

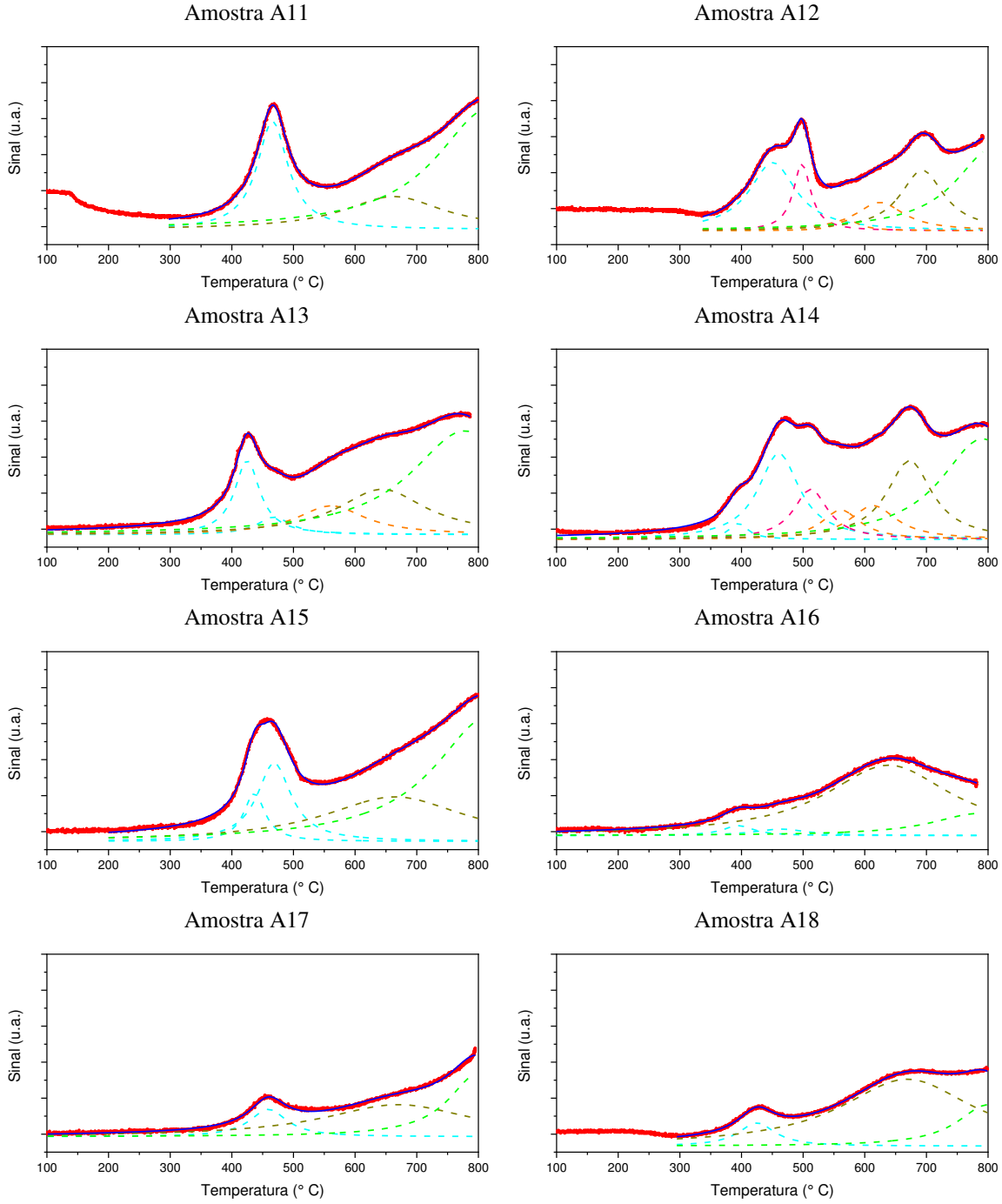
As Figuras 58 e 59 apresentam as curvas de redução de todos os materiais. A curva em vermelho, representa a curva real da análise.

Figura 58 – Perfil de redução das amostras de A1 a A10.



Fonte: Próprio autor.

Figura 59 – Perfil de redução das amostras de A11 a A18.



Fonte: Próprio autor.

As linhas pontilhadas, representam a análise de ajuste de múltiplos picos. As linhas pontilhadas (- - -) representam a redução parcial do Mo^{6+} a Mo^{4+} no óxido MoO_3. As linhas pontilhadas (- - -) representam a redução parcial do Mo^{6+} a Mo^{4+} e a redução total do Ni^{2+} a Ni^0 no óxido α-$NiMoO_4$. As linhas pontilhadas (- - -) representam a redução parcial do Mo^{6+} a Mo^{4+} e a redução total do Ni^{2+} a Ni^0 no óxido β-$NiMoO_4$. As linhas pontilhadas (- - -) representam a redução parcial do Mo^{4+} a Mo^0 no óxido MoO_2 formado a partir das reduções

anteriores. As linhas pontilhadas (- - -) representam a redução do níquel e do molibdênio que interagem fortemente com o suporte alumina. A linha cheia azul representa a soma de todos os picos adicionados na análise.

As curvas de diferentes cores da análise de múltiplos picos foram definidas de acordo com uma faixa de temperatura na qual se encontrava o valor máximo do pico. As curvas da redução parcial do Mo^{6+} a Mo^{4+} no óxido MoO_3 se encontram na faixa de temperatura de 390° C a 470° C. Para a primeira redução da fase α-$NiMoO_4$, a faixa de temperatura foi definida entre 480° C e 515° C, enquanto que, para a primeira redução da fase β-$NiMoO_4$, a faixa de temperatura foi definida entre 550° C e 615° C. A faixa de redução do óxido MoO_2, formado a partir das etapas anteriores de redução, foi definida entre 650°C e 710° C. Por fim, a redução de fases que apresentam alto grau de interação com a alumina, ocorre a temperaturas superiores a 790° C. É interessante observar que, para algumas amostras, podem ser encontrados mais de um pico dentro de uma mesma faixa de temperatura. Esta divisão de picos para uma mesma redução pode ser justificada por diferenças no tamanho dos cristais de cada fase. Sabe-se que o tamanho de cristais pode influenciar muito nos resultados de TPR, de modo que cristais maiores podem ocasionar temperaturas maiores de redução.

A Tabela 8 apresenta os valores de área dos picos de cada uma das etapas de redução. A análise dos resultados obtidos por TPR e a comparação com os resultados de DRX mostra que estas duas técnicas são complementares para elucidar totalmente a estrutura dos catalisadores de HDS.

Uma primeira observação interessante a se fazer é em relação à primeira faixa de temperatura analisada, que representa a redução do cátion Mo^{6+} a Mo^{4+} do óxido MoO_3. Todas as amostras analisadas apresentaram redução nesta região. No entanto, nenhuma das amostras apresentou picos correspondentes à estrutura cristalina de tal óxido quando analisados por difratometria de raios X. Isto ocorre, pois, a estrutura cristalina do óxido de molibdênio se dá na forma de camadas, como pode ser constatado a partir da Figura 60, que apresenta a estrutura cristalina do MoO_3. Por conta dessa estrutura, o óxido de molibdênio tem a tendência de formar monocamadas na superfície do suporte, o que impossibilita a detecção de tal óxido por meio da técnica de DRX.

Analisando os resultados nas regiões da primeira redução das fases α-$NiMoO_4$ e β-$NiMoO_4$, observam-se certas diferenças entre os resultados de DRX e TPR. No caso da amostra A4, as análises de DRX revelam que a amostra apresenta a fase β-$NiMoO_4$,

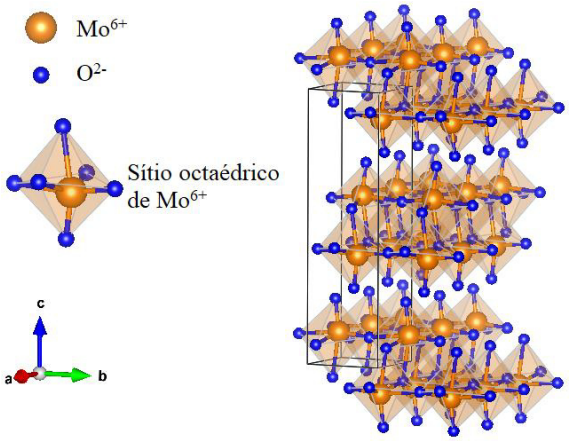
enquanto que a análise de TPR apresenta um pico de redução na faixa de temperatura da estrutura α-$NiMoO_4$. As amostras A6 e A15 apresentam picos referentes à fase β-$NiMoO_4$ pela técnica de DRX. No entanto, não há redução no intervalo definido como a faixa de redução desta estrutura na análise de TPR. Algo semelhante acontece com a amostra A16, a qual não apresenta picos de redução da fase β-$NiMoO_4$ em seus difratogramas, mas há redução na região definida para tal estrutura nas análises de TPR.

Tabela 8 – Áreas dos picos das diferentes etapas de redução para todas as amostras.

Amostras	**A(390-470° C) (u.a.)**	**A(480-515° C) (u.a.)**	**A(550-615° C) (u.a.)**	**A(650-710° C) (u.a.)**	**A(> 790° C) (u.a.)**
A1	14,2	0	0	29,5	27,4
A2	5,8	4,4	3, 4	9,4	31,1
A3	9,4	7,5	14,6	14,5	29,9
A4	13,4	7,1	0	7, 4	67,4
A5	10,5	4,5	1,8	6,2	37,9
A6	8, 8	1,2	0	10,1	25,3
A7	2,8	0	0	4,3	27,6
A8	6,6	0	0	6,1	25,5
A9	4,0	0	0	7,9	24,1
A10	7,9	6,4	7,2	33,9	20,0
A11	14,4	0	0	14,1	55,5
A12	13,6	5,0	6,9	11,4	27,1
A13	10,5	0	8,4	17,1	48,2
A14	16,5	7,3	11,6	15,4	36,1
A15	15,8	0	0	27,1	59,8
A16	4,3	0	7,3	19,1	14,3
A17	4,4	0	0	20,5	16,1
A18	3,6	0	0	38,0	10,9

Fonte: Próprio autor.

Figura 60 – Estrutura cristalina na forma de camadas do óxido MoO_3.



Fonte: Próprio autor.

Uma primeira possibilidade para esta diferença nos resultados de DRX e TPR está no fato da técnica de determinação das quantidades das fases cristalinas, a partir do método de Rietveld, não ser considerada muito precisa. No caso do presente trabalho, três diferentes fatores podem contribuir para tal imprecisão. Primeiramente, devido ao fato de determinadas estruturas cristalinas não serem detectadas, como é o caso do óxido MoO_3. Em segundo lugar, os materiais analisados, por apresentarem características de estruturas nanocristalinas, ou até mesmo com baixo grau de cristalinidade, como é o caso dos suportes de γ-Al_2O_2, dificultam a execução do método. Isto porque o método apresenta boas aproximações dos resultados reais quanto mais intensos e estreitos os picos analisados forem. Por fim, as estruturas cristalinas podem apresentar anisotropia, o que interfere fortemente nas intensidades dos picos analisados.

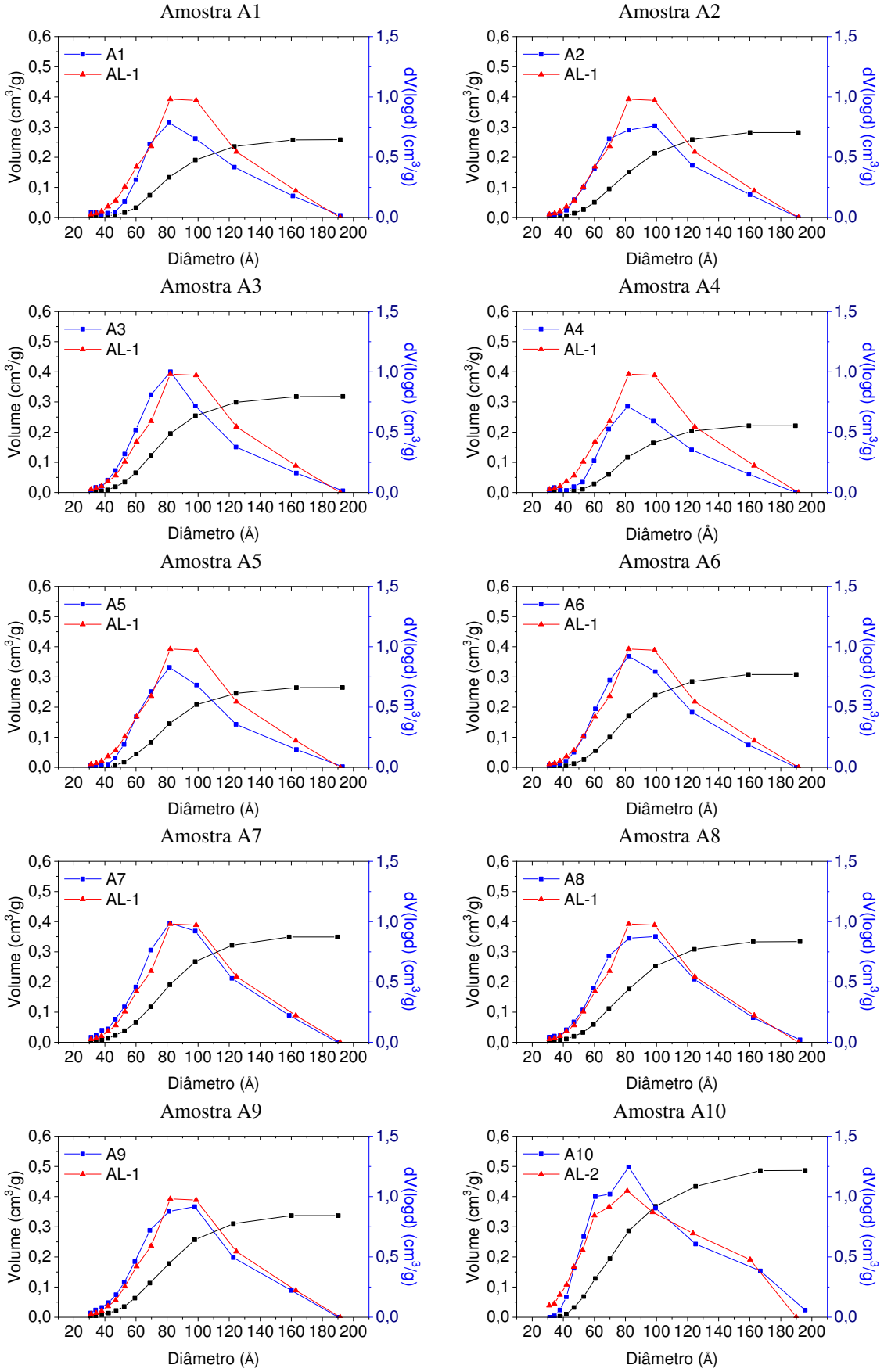
Além desta imprecisão intrínseca ao refinamento de estruturas pelo método de Rietveld, como pôde ser observado nos resultados de TPR, e como é comum neste tipo de catalisadores, a interação das fases precursoras da fase ativa do catalisador (MoO_3. α-$NiMoO_4$ e β-$NiMoO_4$) com o suporte interfere fortemente nas temperaturas de redução do material. O quinto intervalo de redução dos testes de TPR, que representa justamente a redução de íons que interagem fortemente com o suporte, foram observados para todas as amostras analisadas.

O presente trabalho demonstra que a técnica de ajuste de múltiplos picos aqui proposta e empregada pode ser uma ferramenta poderosa para a caracterização de catalisadores de HDS. Tal análise permitiu definir melhor as diferentes regiões de redução do material, comparando os resultados com aqueles obtidos por DRX. Os resultados aqui apresentados não foram totalmente conclusivos devido a certas divergências entre os resultados de DRX e TPR. Isto demonstra ainda que trabalhos futuros podem ser realizados a fim de melhor compreender a redução dos óxidos aqui analisados.

5.8 Propriedades Texturais dos Materiais Preparados

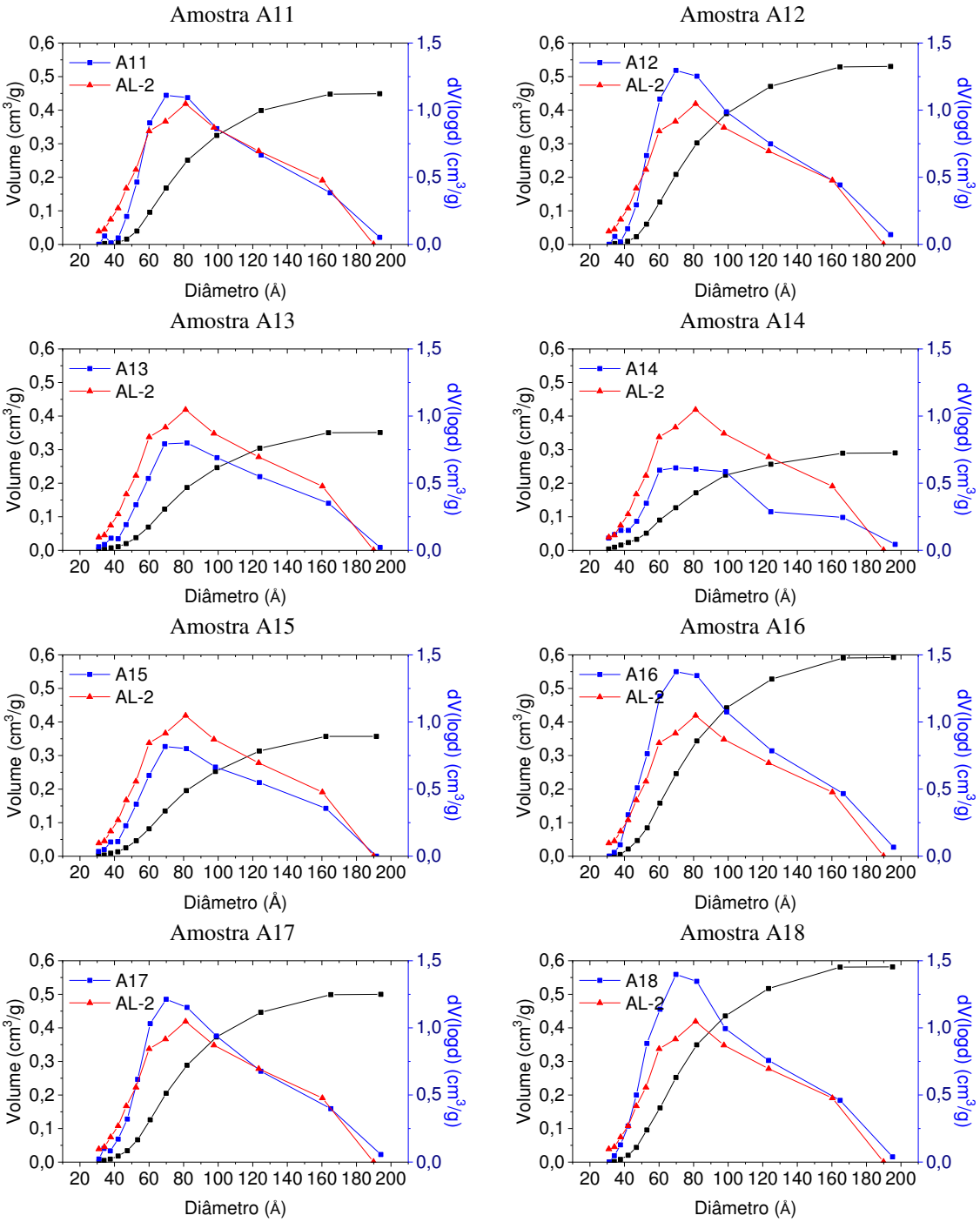
As Figuras 61 e 62 apresentam as curvas de volume acumulativo de poros e da derivada do volume em função do logaritmo do diâmetro (dV(logd)) para estudo da distribuição porosa dos materiais preparados. As curvas em vermelho representam a dV(logd) dos respectivos suportes utilizados em cada uma das sínteses. A Tabela 9 apresenta um resumo dos valores de área específica, volume e diâmetro de poros para os dois suportes utilizados e para a fração de catalisador de cada um dos materiais.

Figura 61 – Curvas de distribuição de poros das amostras de A1 a A10.



Fonte: Próprio autor.

Figura 62 – Curvas de distribuição de poros das amostras de A11 a A18.



Fonte: Próprio autor.

A comparação dos perfis de porosidade dos suportes e das amostras, juntamente com a análise dos valores de área específica, volume e diâmetro de poros mostra que, no caso dos materiais preparados a partir do suporte AL-1, as amostras mantiveram valores muito próximos aos observados para o suporte. Já no caso dos materiais preparados a partir do suporte AL-2, apesar dos valores de área específica terem se mantido próximos aos do

suporte, observa-se um aumento do volume poroso em quase todas as amostras e certa variação também em termos de diâmetro médio de poros.

Tabela 9 – Resumo dos resultados de área específica e de volume de poros para os suportes e amostras preparadas.

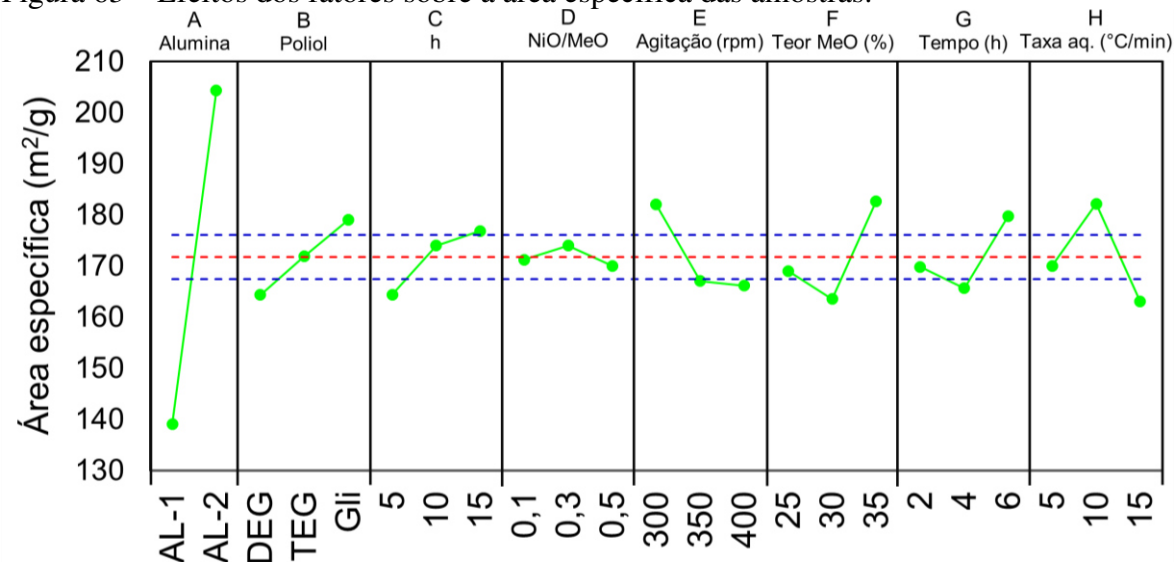
Amostra	A (m^2/g)	V (cm^3/g)	D (Å)
AL-1	**148**	**0,338**	**82**
A1	132	0,258	81
A2	132	0,282	70
A3	144	0,318	82
A4	106	0,238	74
A5	134	0,265	82
A6	143	0,308	82
A7	155	0,349	82
A8	153	0,334	82
A9	153	0,337	81
AL-2	**221**	**0,441**	**60**
A10	162	0,487	60
A11	234	0,449	70
A12	182	0,530	70
A13	221	0,351	70
A14	208	0,360	60
A15	219	0,352	69
A16	210	0,592	61
A17	183	0,500	70
A18	220	0,582	70

Fonte: Próprio autor.

A Figura 63 apresenta o efeito dos fatores utilizados para a área específica das amostras. Observa-se que o fator razão NiO/MeO praticamente não exerce influência sobre o resultado, apresentando valores dentro da faixa do erro experimental. Desta forma, tal fator não será levado em consideração para os cálculos de análise de variância e seus graus de liberdade, incluídos no erro. O Quadro 26 apresenta a ANOVA para a área específica das amostras e a Figura 64, o respectivo diagrama de Pareto.

A análise do planejamento de experimentos mostra que apenas a alumina influencia fortemente na área específica final das amostras. Tal resultado era de se esperar, considerando que a área específica inicial da alumina preparada no LabCat da UNIVAP (AL-2) é muito superior em comparação à área específica da alumina comercial (AL-1). Desta forma, é possível afirmar que, em termos de área específica, a alumina sintetizada também é muito superior à alumina comercial.

Figura 63 – Efeitos dos fatores sobre a área específica das amostras.



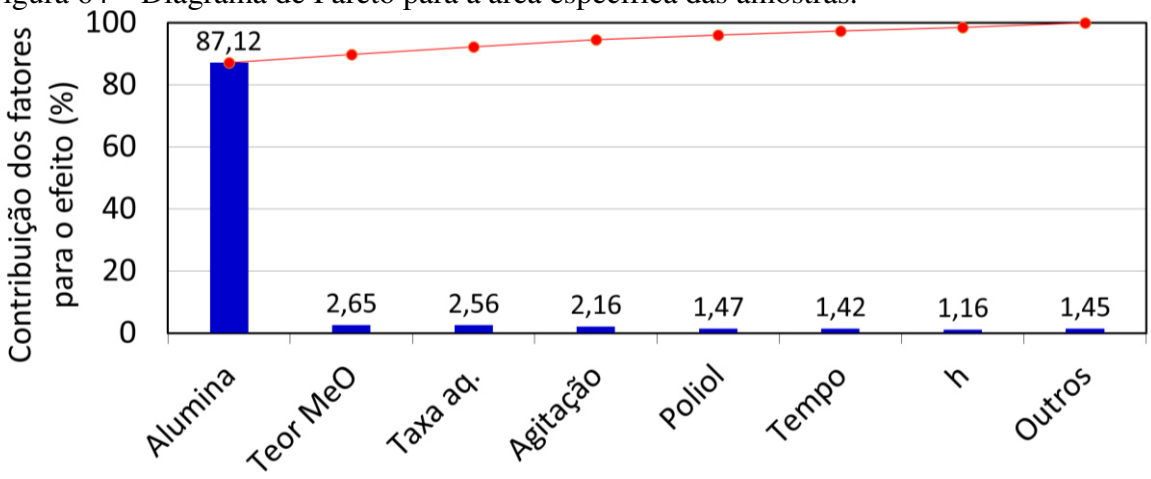
Fonte: Próprio autor.

Quadro 26 – Análise de variância da área específica das amostras.

Fonte de Variação	SQ	GL	QM	F
Fator A (Alumina)	19120,99	1	19120,99	60,15
Fator B (Poliol)	645,53	2	322,77	1,02
Fator C (h)	50,42	2	255,27	0,80
Fator E (Agitação)	949,64	2	474,82	1,49
Fator F (Teor MeO)	1163,31	2	581,65	1,83
Fator G (Tempo)	625,42	2	312,71	0,98
Fator H (Taxa aq.)	1122,98	2	561,49	1,77
Erro	1271,51	4	317,88	
Total	**25460,32**	**17**		
		$F_{Crítico}$(GL = 1):		7,71
		$F_{Crítico}$(GL = 2):		6,94

Fonte: Próprio autor.

Figura 64 – Diagrama de Pareto para a área específica das amostras.



Fonte: Próprio autor.

Uma comparação dos resultados de área específica apresentados neste trabalho e resultados de impregnação incipiente obtidos no LabCat-UNIVAP pode ser levada em consideração para compreender as vantagens do processo poliol frente aos métodos convencionais de preparo de catalisadores Ni-Mo/Al_2O_3 de HDS. A Tabela 10 apresenta a comparação da amostra preparada na UNIVAP e a amostra A15, por apresentarem teores em termos de Ni e Mo muito semelhantes.

Em termos de área específica, observa-se que a impregnação incipiente levou a uma drástica queda na área do catalisador, de 309 m^2/g para 190 m^2/g, o que representa uma queda de quase 39 %. No caso da amostra A15, preparada pelo processo poliol, a queda foi praticamente nula, indo de 221 m^2/g para 219 m^2/g, o que representa uma queda inferior a 0,1 %.

Tabela 10 – Comparação dos resultados de volumetria de N_2 de uma amostra preparada por impregnação incipiente e a amostra A15.

Amostra	**% Ni**	**% Mo**	**Área específica (m^2/g)**		**Volume de poros (cm^3/g)**		**Diâmetro de poros (Å)**	
			Suporte	**Amostra**	**Suporte**	**Amostra**	**Suporte**	**Amostra**
LabCat	3,5	14	309	190	0,560	0,395	100	100
A15	1,7	13,5	221	219	0,441	0,352	60	69

Fonte: Próprio autor.

Em relação ao volume de poros, novamente há diferenças. Para a amostra preparada por impregnação incipiente, observa-se uma queda de volume de aproximadamente 29 %. Já para a amostra preparada pelo processo poliol, tal queda foi de aproximadamente 20 %.

Para o diâmetro de poros, observa-se que a impregnação incipiente não desloca o valor médio dos diâmetros, enquanto que a impregnação pelo processo poliol favorece um aumento dos poros, provavelmente causado pelo ataque do meio reacional sobre a alumina, fenômeno já constatado no presente trabalho.

Tal comparação é fundamental para compreender quais são as reais vantagens da aplicação do processo poliol para o preparo de catalisadores Ni-Mo/Al_2O_3 em comparação com o processo convencional de impregnação incipiente.

Conforme apresentado no início deste trabalho, um dos grandes desafios no desenvolvimento de novos catalisadores de HDS, reside exatamente no fato da impregnação incipiente ser limitada à alta queda nos valores de área específica e de volume de poros das amostras, impossibilitando, desta forma, que o teor da fase ativa seja aumentado.

Com os resultados aqui apresentados, para as amostras preparadas a partir do processo poliol, observa-se que o os resultados são promissores no que se refere aos problemas das quedas de área específica e volume de poros. Isto porque a utilização de tal processo favorece naturalmente um controle maior das estruturas cristalinas e da morfologia dos óxidos precursores da fase ativa, formado durante o processo de síntese.

5.9 Definição das Melhores Condições de Síntese

A definição das melhores condições de síntese, considerando todos os fatores aqui estudados, foi feita a partir do método *desirability*, que permite analisar diferentes respostas de um planejamento de experimentos, a fim de definir os melhores ajustes para todas elas.

As respostas escolhidas para o estudo de *desisability* foram a área específica do catalisador, os teores de Mo e Ni na fração do catalisador, o rendimento de precipitação de Mo e Ni, e a massa de finos gerada. Para as cinco primeiras respostas citadas, o estudo foi feito buscando maximizar seus resultados. No caso da massa de finos gerada, o estudo foi feito buscando minimizar seu resultado.

O Quadro 27 apresenta os resultados de *desirability* composta e *desirability* individual, além dos melhores ajustes de acordo com o resultado de *desirability* composta e os resultados esperadas para cada resposta analisada.

Quadro 27 – Resultados de *desirability*.

Melhores ajustes:							
Alumina	**Poliol**	**h**	**NiO/MeO**	**Agitação**	**Teor MeO**	**Tempo**	**Taxa aq.**
AL-2	TEG	5	0,5	350 rpm	35 %	6 h	15° C/min
Resultados de *Desirability*:							
			***Desarability* individual**				
***Desirability* composta**	**A_E**	**MoO_3 $^{Real}/_{Teórico}$**	**NiO $^{Real}/_{Teórico}$**		**Rend. Mo**	**Rend. Ni**	**Massa de finos**
0,9611	0,8312	1,0000	1,0000		0,9610	0,9868	1,0000
Resultados esperados:	212 m^2/g	0,8096	0,7444		95,97 %	99,80 %	0 %

Fonte: Próprio autor.

Observa-se que o resultado de *desirability* composta é muito satisfatório, se aproximando de 1. Para os resultados de *desirability* individual, para as razões de MoO_3 $^{Real}/_{Teórico}$ e NiO $^{Real}/_{Teórico}$, o resultado atingiu um valor ideal, o que demonstra que tais condições são as melhores que podem ser esperadas. O mesmo é valido para a fração de

finos gerada. No caso de tal resposta, observa-se que o modelo matemático criado para a análise de *desirability* prevê que é possível eliminar totalmente a formação de finos. Para o rendimento de precipitação de Ni e Mo, observa-se que os valores, tanto de *desirability* quanto do próprio rendimento, também se aproximam do valor absoluto. Apenas no caso da área específica, observa- se um valor de *desirability* inferior a 0,9. No entanto, o resultado ainda é muito bom, uma vez que o valor de área específica esperada para tais condições ainda se aproxima dos valores de área específica do próprio suporte.

Para o fator de razão NiO/MeO, observa-se que o melhor ajuste é o de 0,5. No entanto, este valor está muito distante dos observados na literatura, e sabe-se que a variação de tal fator pode influenciar drasticamente na estrutura cristalina da fase ativa, e consequentemente, alterar a atividade catalítica do material final. Desta forma, decidiu-se estudar também a variação dos valores de *desirability*, mantendo todos os demais fatores nos níveis definidos como melhores, mas variando os níveis da razão NiO/MeO. O Quadro 28 apresenta tais resultados.

Quadro 28 – Variação de *desirability* de acordo com a razão NiO/MeO.

Desirability	**NiO/MeO = 0,1**	**NiO/MeO = 0,3**	**NiO/MeO = 0,5**
***Desirability* composta**	0,9105	0,9163	0,9611
***Desirability* individual**			
A_E	0,8407	0,8625	0,8312
MoO_3 $^{Real}/_{Teórico}$	1,0000	0,9592	1,0000
NiO $^{Real}/_{Teórico}$	0,9749	0,9675	1,0000
Rend. Mo	0,8596	0,8530	0,9610
Rend. Ni	0,8088	0,8934	0,9867
Massa de finos	1,0000	0,9705	1,0000

Fonte: Próprio autor.

A *desirability* composta diminui levemente com a diminuição da razão NiO/MeO. Os valores de *desirability* individual que mais contribuem para tal diminuição são os de rendimento de precipitação, tanto do Ni quanto do Mo. Observam-se quedas consideráveis nos valores de rendimento de precipitação. No entanto, tais valores ainda se mantêm dentro de uma faixa aceitável, demonstrando que, caso necessária, a variação da razão NiO/MeO ainda poderá ser realizada.

O presente trabalho não apresenta os resultados de síntese dos materiais adotando as melhores condições de acordo com os resultados do teste de *desirability*. Trabalhos futuros poderão ser realizados com o intuito de determinar se os resultados esperados, aqui apresentados, são condizentes com os valores reais obtidos a partir da síntese.

5.10 Avaliação catalítica dos materiais

A comparação dos resultados de avaliação catalítica entre um catalisador comercial e os catalisadores preparados pelo processo poliol é fundamental para compreender a viabilidade do processo poliol para o preparo de catalisadores de HDS

A Tabela 11 apresenta os resultados de conversão de DBT, rendimento de hidrodessulfurização e seletividade para a rota de dessulfurização direta (DDS) e hidrogenação (HYD) para o catalisador comercial e para os materiais aqui preparados e caracterizados A4 e A15. As amostras foram selecionadas considerando os teores de fase ativa, próximos aos encontrados nos catalisadores comerciais. Os valores representam uma média dos resultados entre os tempos de reação de 4 horas a 6 horas.

Tabela 11 – Resultados de avaliação catalítica do catalisador comercial e das amostras A4 e A15.

Catalisador	Conversão DBT (%)	Rendimento HDS (%)	Seletividade DDS (%)	Seletividade HYD (%)
Comercial	99,34	98,82	61,69	38,31
A4	63,54	62,68	71,45	28,55
A15	75,76	75,47	76,73	23,27

Fonte: Próprio autor.

Observa-se que a atividade dos catalisadores preparados a partir do processo poliol foi inferior à atividade do catalisador comercial. As seletividades às rotas de dessulfurização direta e hidrogenação se mantiveram próximas ao observado para o catalisador comercial. É muito difícil analisar corretamente os motivos para tais resultados, uma vez que as amostras A4 e A15 apresentam muitas diferenças provenientes do planejamento experimental. Portanto, para uma completa compreensão dos resultados de atividade catalítica, seria necessário analisar todas as amostras preparadas neste trabalho, o que seria inviável em termos financeiros e pelo tempo necessário para tal análise. No entanto, algumas considerações podem ser feitas, de acordo com os resultados de caracterização apresentados no presente trabalho.

No caso da amostra A15, tal resultado pode ser justificado pela formação das fases cristalinas α-$NiMoO_4$ e β-$NiMoO_4$. Aparentemente, todo o níquel precipitado na fração de catalisador foi incorporado a uma destas duas estruturas cristalinas. Desta forma, quando da sulfetação do material, como o níquel não está disperso na superfície do catalisador, próximo ao óxido de molibdênio, não ocorre a promoção da atividade do sulfeto de molibdênio pela

substituição de alguns átomos de molibdênio na estrutura pelos átomos de níquel. A ausência do efeito promotor do níquel, pode justificar tal diminuição na reatividade.

Em relação à amostra A4, a baixa reatividade pode ser justificada pela formação da fase $H_3[AlMo_6(OH)_6O_{18}]\cdot 10H_2O$. A formação de tal estrutura pode dificultar a sulfetação do molibdênio, o que ocasionaria uma menor quantidade de sítios ativos no catalisador.

Tais resultados evidenciam a necessidade de maiores estudos sobre como o processo poliol favorece a formação das diferentes estruturas do molibdato de níquel e como tal material poderia ser trabalhado para que suas propriedades morfológicas e físico-químicas possam ser ajustadas a fim de se aproximarem das propriedades já definidas para catalisadores de HDS.

5.11 Resumo das Discussões

Os resultados de caracterização aqui apresentados fornecem uma visão geral sobre a utilização do processo poliol para a síntese de catalisadores Ni-Mo/Al_2O_3.

De acordo com os resultados de rendimento reacional, apresentados nos Quadros 11 e 12, a conversão total dos precursores de níquel e molibdênio em seus respectivos óxidos não aconteceu para nenhuma das condições. A conversão pode variar muito, principalmente, em função do poliol utilizado, sendo que a utilização da glicerina resulta nas menores conversões observadas. Comparando ainda os resultados obtidos para a precipitação do molibdênio e do níquel, apresentados nas Figuras 32 e 34, é possível constatar claramente que a precipitação do níquel é muito mais fácil do que a precipitação do molibdênio para qualquer um dos polióis adotados. Acredita-se que este efeito possa estar associado à formação de complexos intermediários estáveis de molibdênio, que favorecem a diminuição do rendimento. Esta suposição se apoia no fato do íon de molibdênio, Mo^{6+}, apresentar um número de oxidação muito maior em relação ao íon de níquel, Ni^{2+}, pode favorecer a formação de complexos mais estáveis e que dificultam a precipitação de espécies do molibdênio. Tais suposições ainda carecem de mais estudos para serem confirmadas. No entanto, os resultados de rendimento de precipitação demonstram que a utilização da glicerina pode ser completamente descartada.

No caso da análise da geração de finos, observa-se que a alumina utilizada é o fator de maior importância, tanto para o mecanismo de precipitação das espécies de Ni e Mo fora do suporte, de acordo com o que foi apresentado nas Figuras 44 e 46, quanto para o mecanismo de fragmentação da alumina, segundo os resultados apresentados na Figura 48.

A utilização da alumina comercial, levou à formação de maior quantidade de finos de acordo com os valores médios apresentados na Figura 30, enquanto que a utilização da alumina preparada no LabCat da UNIVAP favoreceu resultados melhores em termos de geração de finos.

No caso do primeiro mecanismo de precipitação, no qual parte dos óxidos que compõem a fase ativa do catalisador é precipitada fora do suporte, uma possível justificativa está nas diferenças de propriedades texturais das aluminas de partida. A maior área específica da alumina AL-2, por exemplo, pode favorecer a precipitação dos óxidos de níquel e molibdênio na superfície do suporte.

Já para o segundo mecanismo de precipitação, no qual ocorre a fragilização da alumina, este comportamento pode ser justificado pelas propriedades de resistência mecânica das duas aluminas. Considerando que a alumina AL-2 foi sintetizada especificamente para aplicação em catalisadores de HDS, enquanto que a alumina AL-1 é de uso mais genérico, acredita-se que a resistência mecânica da alumina sintetizada seja superior em relação à comercial.

O tempo de reação também apresentou forte influência na geração de finos, mas de uma forma inesperada. Observa-se que tempos maiores de reação levam à diminuição da quantidade de partículas finas. Uma possível explicação para tal comportamento é a aglomeração de partículas ao longo do período reacional, fazendo com que as partículas finas se unam formando partículas com tamanhos próximos aos das partículas da fração de catalisador.

Em termos de estrutura cristalina dos materiais, observa-se que as fases cristalinas detectadas por DRX são de molibdato de níquel, tanto α-$NiMoO_4$ quanto β-$NiMoO_4$, seja na fração de catalisador, seja na fração de partículas finas. Há apenas um caso isolado, da amostra A4, que apresentou a interação do óxido de molibdênio com a alumina, havendo a formação da estrutura cristalina de fórmula química definida como $H_3[AlMo_6(OH)_6O_{18}].10H_2O$.

A formação dos óxidos mistos de molibdênio e níquel é muito pouco explorada na literatura de catalisadores de HDT. Isto mostra que o método convencional de preparo destes materiais, por impregnação insipiente, favorece a formação dos óxidos de níquel e molibdênio de forma isolada, uma vez que o catalisador comercial apresenta um difratograma muito próximo aos observados para os suportes. Já no caso da utilização do processo poliol como rota de síntese, observa-se então certa preferência à formação dos óxidos mistos. Poucos trabalhos na literatura abordam as propriedades catalíticas destes

óxidos quando sulfetados e aplicados a reações de HDT. Portanto, é possível concluir que o processo poliol é uma excelente alternativa para continuar estudando a utilização de tais óxidos nestes processos catalíticos.

A análise dos perfis de redução apresentada no presente trabalho, abordada de uma maneira mais detalhada do que se costuma encontrar na literatura, se mostrou uma ferramenta muito eficiente para compreender também a estrutura dos catalisadores aqui estudados. A partir da análise das curvas de redução, foi possível ver claramente que, apesar da formação dos óxidos mistos, uma quantidade considerável de MoO_3 também é formada em todos os catalisadores, mesmo aqueles preparados com o poliol glicerina, que apresentaram baixo rendimento de precipitação. A detecção de tal óxido por DRX não ocorre, pois sua estrutura cristalina favorece a formação de monocamadas na superfície do suporte, impossibilitando assim sua determinação através de tal método de caracterização.

Além da constatação da formação de MoO_3 em todas as amostras, a análise das curvas de redução possibilitou ainda determinar claramente os eventos térmicos correspondentes à redução dos dois óxidos mistos de molibdênio e níquel, α-$NiMoO_4$ e β-$NiMoO_4$. Estudos mais aprofundados ainda devem ser realizados para compreender o real potencial desta técnica de decomposição das curvas de redução em múltiplos picos na caracterização de catalisadores.

Em termos de propriedades texturais, observa-se que os materiais preparados com a alumina comercial mantiveram as propriedades do suporte, tanto em termos de área específica como em termos de volume e diâmetro médio de poros. No caso dos materiais preparados com a alumina sintetizada pelo LabCat da UNIVAP, observa-se um aumento do volume poroso para algumas amostras, enquanto que a área específica após a síntese não se alterou muito em relação à área observada para o suporte. Tais resultados mostram que apesar dos teores esperados não terem sido atingidos com o processo poliol, este método de síntese é extremamente eficiente no sentido de manter as propriedades texturais do suporte adotado inicialmente. Este comportamento é desejável para a síntese de qualquer catalisador.

Levando em consideração todos os resultados de caracterização obtidos neste trabalho, decidiu-se então realizar uma análise de *desirability*, que permite definir quais as melhores condições a serem adotadas para que as variáveis de resposta tenham seus resultados otimizados. Tal análise revelou que a melhor forma de se preparar um catalisador para HDS a partir do processo poliol está descrito no Quadro 29.

Quadro 29 – Condições ideais para a síntese de catalisadores Ni-Mo/Al_2O_3 de acordo com os resultados de caracterização dos materiais estudados.

Razão de hidrólise	**h = 0,1**	**h = 0,3**	**h = 0,5**
Massa de $Ni(NO_3)_2.6H_2O$	1,0477 g	3,1431 g	5,2386 g
Massa de $(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$	2,9711 g	2,3108 g	1,6506 g
Volume de H_2O	1,3 mL	0,8 mL	0,4 mL
Volume de poliol	158,7 mL	159,2 mL	159,6 mL
Poliol utilizado		TEG	
Velocidade de agitação		350 rpm	
Taxa de aquecimento		15° C/min	
Tempo de reação		6 h	

Fonte: Próprio autor.

Em termos de atividade catalítica, apesar dos resultados de caracterização terem sido satisfatórios em muitos aspectos, como em termos das propriedades texturais dos materiais, quando avaliados frente às reações de hidrodessulfurização do DBT, observa-se para as duas amostras analisadas, A4 e A15, uma conversão inferior à observada para o catalisador comercial. Este comportamento pode ser explicado pela formação dos óxidos mistos α- e β-$NiMoO_4$. A partir do processo poliol, praticamente todo o níquel precipitado é consumido para gerar os óxidos mistos. Desta forma, há pouco níquel disponível para que haja o efeito de promoção da estrutura do MoO_3, o que pode levar aos menores rendimentos de conversão observados.

6 CONCLUSÕES

Materiais à base de óxidos de níquel e molibdênio, suportados em alumina, foram preparados com sucesso a partir do método de síntese conhecido como processo poliol.

Três diferentes polióis foram escolhidos para os testes, sendo eles o dietilenoglicol, o trietilenoglicol e a glicerina. No entanto, resultados de rendimento de precipitação, tanto do níquel quanto do molibdênio, mostraram que a possibilidade de aplicação da glicerina neste caso pode ser completamente descartada, pois os resultados de rendimento foram muito baixos, principalmente em relação ao molibdênio.

Observa-se que, para todos os testes realizados, uma fração de partículas finas, com granulometria abaixo da esperada para o catalisador, foi formada. Dois mecanismos para a geração de finos foram definidos, sendo o primeiro aquele no qual os óxidos de níquel e molibdênio precipitam fora da alumina, e o segundo aquele que a alumina é fragmentada pela ação do meio reacional. Ambos mecanismos foram comprovados, e demonstrou-se que ambos são fortemente dependentes da escolha da alumina como suporte. Maiores tempos de reação também levam à aglomeração de partículas, o que reduz a fração de finos das amostras analisadas.

Devido ao rendimento de precipitação de níquel e, principalmente, molibdênio, associado à formação de partículas finas, principalmente através do primeiro mecanismo proposto, não foi possível aumentar o teor de fase ativa nos catalisadores preparados em relação aos catalisadores comerciais.

As análises de difratometria de raios X demostrou que, para a maioria das amostras, ocorre a formação de óxidos mistos de molibdênio e níquel, α-$NiMoO_4$ e β-$NiMoO_4$. A análise dos perfis de redução das amostras revela ainda a presença de altas concentrações do óxido de molibdênio. Óxido de níquel não foi detectado de forma isolada, a não ser nas frações de partículas finas de algumas das amostras.

A análise das propriedades texturais das amostras demonstra que há poucas alterações em termos de área específica e volume de poros entre as amostras preparadas e as aluminas adotadas como suporte. Este resultado é promissor e mostra que a vantagem de se utilizar o processo poliol para a síntese de catalisadores reside exatamente nesta baixa alteração das propriedades texturais do suporte.

Os resultados da análise de *desirability* mostram as melhores condições de síntese, a fim de reduzir a geração de finos e maximizar a área específica dos materiais e o rendimento de precipitação de níquel e molibdênio. Demonstrou ainda que é possível

trabalhar com diferentes relações entre os teores de níquel e molibdênio sem que as demais propriedades dos materiais sejam prejudicadas.

Testes catalíticos demonstraram que os rendimentos de reação das amostras preparadas foram inferiores aos observados para o catalisador comercial. Associa-se tal queda de rendimento à formação dos óxidos mistos de níquel e molibdênio, uma vez que esta formação inibe o efeito promotor do níquel na estrutura da fase ativa de maior interesse, de sulfeto de molibdênio.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O presente trabalho demonstra a necessidade de se continuar estudando o preparo de catalisadores para HDS através do processo poliol.

Um estudo pode ser realizado no sentido de estudar as propriedades dos materiais preparados a partir das condições definidas como ideais a partir da análise de *desirability*. As condições de síntese foram aqui definidas, porém, os materiais ainda não foram estudados.

Um dos principais objetivos deste trabalho, o de aumentar o teor de fase ativa dos catalisadores Ni-Mo/Al_2O_3 pelo método poliol, não foi atingido. No entanto, os resultados de caracterização, principalmente os resultados de propriedades texturais dos materiais, mostram que o método de síntese adotado apresenta sim vantagens em relação ao método convencional, de impregnação insipiente. Desta forma, um estudo que busque modificar o processo poliol a fim de atingir melhores resultados em termos de aumento da fase ativa pode ser realizado. Uma sugestão seria adaptar o método poliol para que se assemelhasse mais a uma impregnação insipiente, e não a uma impregnação via fase úmida, como é o caso do processo descrito no presente trabalho.

Os resultados de avaliação catalítica dos materiais preparados pelo processo poliol demonstram que as conversões de DBT ainda estão muito baixas em comparação com o catalisador comercial. A maior suspeita para tal comportamento se dá pela formação dos óxidos mistos de molibdato de níquel. Portanto, estudos futuros podem se focar no estudo da atividade catalítica de tais óxidos mistos, uma vez que tais estruturas cristalinas são muito pouco exploradas na literatura de HDT.

Além disto, um estudo mais aprofundado sobre o método de análise das curvas de redução aqui apresentados seria fundamental, uma vez que tal método se mostrou extremamente eficiente na caracterização de materiais catalíticos.

REFERÊNCIAS

AKARI, Y.; HONNA, K.; SHIMADA, H. Formation and Catalytic Properties of Edge-Bonded Molybdenum Sulfide Catalysts on TiO_2. **Journal of Catalysis**, v. 207, p. 361-370, 2002.

ANP. ANP aprova especificação do diesel menos poluente obrigatório a partir de 1° de janeiro. Agência Nacional de Petróleo, Gas Natural e Biocombustíveis, 2013. Disponivel em: **http://www.anp.gov.br/wwwanp/noticias/1376-anp-aprova-especificacoes-do-diesel-menos-poluente-obrigatorio-a-partir-de-1-de-janeiro**. Acesso em: 21 nov. 2017.

ANP. Óleo Diesel. Agência Nacional de Petróleo, Gas Natural e Biocombustíveis, 2017. Disponivel em: **http://www.anp.gov.br/wwwanp/petroleo-derivados/155-combustiveis/1857-oleo-diesel**. Acesso em: 05 set. 2017.

BRITISH PETROLEUM. **BP Statistical Review of World Energy June 2017**. British Petroleum, p. 52. 2017.

BRITO, J. L. et al. Nickel Molybdate as Precursor of HDS Catalysts: Effect of Phase Composition. **Catalysis Letter**, v. 26, p. 329-337, 1994.

BRITO, J. L.; LAINE, J. Reductibility of Ni-Mo/Al_2O_3 Catalysts: A TPR Study. **Journal of Catalysis**, v. 139, p. 540-550, 1993.

CANDIA, R. et al. Effect of Sulfiding Temperature on Activity and Structures of Co-Mo/Al2O3 Catalísts. II. **Bulletin des Sociétés Cimiques Belges**, v. 93, p. 763-774, 1984.

CHEVRON. **Diesel Fuel Technical Reviews**. Chevron Corporation. 2007.

CIOLA, R. **Fundamentos da Catálise**. 1. ed. Editora Moderna, 1981.

DICKINSON, R. G.; PAULING, L. The Crystal Structure of Molybdenite. **Journal of the American Chemical Society**, v. 45, p. 1466-1471, 1923.

ELSEVIER. Scopus, 2018. Disponivel em: **http://www.scopus.com/**. Acesso em: 4 jan 2018.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Balanço Energético Nacional 2017: Ano Base 2016**. Ministério de Minas e Energia, 2017. p. 292.

FIÉVET, F. et al. Homogeneous and Heterogeneous Nucleations in the Polyol Process for the Preparation of Micron and Submicron Size Metal Particles. **Solid State Ionics**, v. 32, p. 198-205, 1989.

FIÉVET, F.; BRAYNER, R. The Polyol Process. In: BRAYNER, R.; FIÉVET, F.; CORADIN, T. **Nanomaterial:** A Danger or a Promise? 1st ed. Springer-Verlag, 2013. Cap. 1, p. 1-25.

FIZ KARLSRUHE. Basic Search and Retrieve. **Inorganic Crystal Structure Database - ICSD**, 2017. Disponivel em: **https://icsd-fiz-karlsruhe-de.proxy01.dotlib.com.br/search/basic.xhtml**. Acesso em: 13 set. 2017.

GIRLIS, M. J.; GATES, B. C. Reactivities, Reaction Networks, and Kinetics in High-Pressure Catalytic Hydroprocessing. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 30, p. 2021-2058, 1991.

GONZALEZ, F. N. T. et al. Mechanism and Microstructural Evolutin of Polyol Mediated Synthesis of Nanostructured M-Týpe $SrFe_{12}O_{19}$. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 407, p. 188-194, 2016.

HO, T. C. Hydrodenitrogenation Catalysis. **Catalysis Reviews: Science and Engineering**, v. 30, p. 117-160, 1988.

JÉZÉQUEL, D. et al. Submicrometer Zinc Oxide Particles: Elaboration in Polyol Medium and Morfological Characteristics. **Journal of Materials Research**, v. 10, p. 77-83, 1995.

JONES, D. S. J.; PUJADÓ, P. R. **Handbook of Petroleum Processing**. 2nd ed. Springer Science, 2008.

KUANG, P. et al. In Situ Fabrication of Ni-Mo Bimetal Sulfide Hybrid as an Efficiente Electrocatalyst for Hydrogen Evolution over a Wide pH Range. **ACS Catalysis**, v. 7, p. 6179-6187, 2017.

LAI, W. et al. The Effect of Starch Addition on Combustion Synthesis of NiMo-Al_2O_3 Catalysts for Hydrodessulfurization. **Journal of Catalysis**, v. 303, p. 80-91, 2013.

LAMER, V. K.; DINEGAR, R. H. Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. **Journal of the American Chemical Society**, v. 72, p. 4847-4854, 1950.

LAURITSEN, J. V. et al. Location and Coordination of Promoter Atoms in Co- and Ni-promoted MoS2-based hydrotreating Catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 249, p. 220-233, 2007.

MATSUMOTO, T. et al. Dissolution and Reduction of Cobalt Ions in the Polyol Process Using Ethylene Glycol: Identification of the Active Species and its Role. **New Jourtal of Chemistry**, v. 39, p. 5008-5018, 2015.

MINITAB INC. Supoerte ao Minitab 2018, 2017. Disponivel em: **https://support.minitab.com/pt-br/minitab/18/help-and-how-to/modeling-statistics/anova/how-to/one-way-anova/methods-and-formulas/analysis-of-variance/**. Acesso em 27 nov. 2018.

MONTGOMERY, D. C. **Design and Analysis of Experiments**. Nova York: John Wiley & Sons, 2001.

NEUROCK, M. Reaction Coordinate Analysis of Transition Metal Catalyzed C-H and C-S Activation Steps. **Applied Catalysis**, v. 160, p. 169-184, 1997.

PIMENTA, C. D. et al. Aplicação das metodologias Desirability e Simplex para otimização das propriedades mecânicas em arames de aço temperado. **Production**, v. 25, p. 598-610, 2015.

PLANTENGA, F. L. et al. "NEBULA": A Hydroprocessing Catalyst with Breakthrough Activity. **Science and Technology in Catalysis**, v. 145, p. 407-410, 2002.

POUL, L. et al. Synthesis of Inorganic Compounds (Metal, Oxide and Hydroxide) in Poliol Medium: A Vressatile Route Related to the Sol-Gel Process. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 26, p. 261-265, 2003.

PRINS, R. Hydrotreating. In: **Handbook of Heterogeneous Catalysis**. Wiley, 2008. Cap. 13, p. 2695-2718.

SCHMAL, M. **Catálise Heterogênea**. Synergia, 2011.

SHELL. Hydrotreating. Site da Shell Global, 2017. Disponivel em: **http://www.shell.com/business-customers/global-solutions/refinery-technology-licensing/hydrotreating.html**. Acesso em: 16 nov. 2017.

SHIMADA, H. Morphology and Orientation of MoS_2 Clusters on Al_2O_3 and TiO_2 Supports and Their Effect on Catalytic Performance. **Catalysis Today**, v. 86, p. 17-29, 2003.

SIMPSON, T. W. et al. Metamodels for Computer-based Engineering Design: Survey and Recomendations. **Engineering with Computers**, v. 17, p. 129-150, 2001.

SONG, C. An Overview of New Approaches to Deep Dessulfurization for Ultra-Clean Gasoline, Diesel Fuel and Jet Fuel. **Catalysis Today**, v. 86, p. 211-263, 2003.

SPEIGHT, J. G. **The Chemistry and Technology of Petroleum**. 4th ed. CRC Press, 2007.

SRIVASTAVA, V. C. An Evaluation of Desulfurization Technologies for Sulfur Removal from Liquid Fuels. **RSC Advances**, v. 2, p. 759-783, 2012.

TAGUCHI, G.; CHOWDHURY, S.; WU, Y. **Taguchi's Quality Engineering Handbook**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2005.

TAKAHASHI et al. Towards a Designed Synthesis of Metalic Nanoparticles in Polyols - Elucidatio of the Redox Scheme in Cobalt-Ethylene Glycol System. **New Journal of Chemistry**, v. 40, p. 8632-8642, 2016.

TOPSøE, H. et al. In Situ Mösbauer Emission Spectroscopy Studies of Unsupported and Supported Co-Mo Hydrodessulfurization Catalysts: Evidence for and Nature of a Co-Mo-S Phase. **Journal of Catalysis**, v. 68, p. 433-452, 1981.

UOP, H. Refining Flow Scheme. Honeywell UOP, 2017. Disponivel em: **https://www.uop.com/refining-flowscheme-2/**. Acesso em: 21 nov. 2017.

VISWANATHA, R.; SARMA, D. D. Growth of Nanocrystals in Solution. In: RAO, C. N. R.; MÜLLER, A.; CHEETHAM, A. K. **Nanomaterials Chemistry:** Recent Developments an New Directions. Wiley-VCH, 2007. p. 139-170.

WANG, A. et al. Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene over Siliceous MCM-41-Supported Catalysts. II. Sulfided Ni-Mo Catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 210, p. 319-327, 2002.

ZAVOIANU, C. et al. Characterization of Silica Supporte $NiMoO_4$ Dopped With Ce, Cr and Zr Using Thermodesorption Techniques. **Progress in Catalysis**, v. 12, p. 83-92, 2003.

ZHU, Y. et al. Location of Co and Ni promoter atoms in multi-layer MoS2 nanocrystals for hydrotreating catalysts. **Catalysis Today**, v. 261, p. 75-81, 2016.