



## SINTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS MCM-41 DOPADOS COM METAIS E APLICAÇÃO NA DESSULFURIZAÇÃO DO DIESEL POR ADSORÇÃO

Tatyane Medeiros Gomes da Silva<sup>1\*</sup>, Luciene da Silva Santos<sup>1</sup>, Etemistocles Gomes da Silva<sup>1</sup>, José Alberto Batista da Silva<sup>1</sup>, Rafael Viana Sales<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Instituto de Química, Campus Universitário, Avenida Senador Salgado Filho, 3000-Lagoa Nova, Natal/RN, 59078-970.  
tatyane\_medeiros@hotmai.com

### RESUMO

Este trabalho apresenta a preparação, caracterização e impregnação de um material mesoporoso do tipo M/MCM-41, obtido a partir da sílica da areia, por método hidrotérmico, visando a sua aplicação no abatimento de compostos sulfurados no Diesel. Os materiais MCM-41 puro e dopados com vanádio e prata, foram caracterizados por difração de raios X - DRX, Espectrometria na região do infravermelho - FTIR, Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio e microscopia eletrônica de varredura - MEV. Na dessulfurização do diesel, foram utilizados ambos os materiais, que apresentaram elevado tamanho de poros, alta área superficial e grande afinidade pelos compostos sulfurados. A dopagem do material mesoporoso foi realizada com diferentes metais, e a adsorção foi realizada em coluna de fluxo descendente. Os resultados de dessulfurização foram promissores, atingindo até 70% de eficiência na remoção de enxofre do diesel.

**Palavras-chave:** Dessulfurização, Adsorção, MCM-41, Diesel.

### 1. INTRODUÇÃO

O elevado teor de enxofre presente nos combustíveis, principalmente o diesel, é o principal responsável pelas emissões de gases SO<sub>x</sub> na atmosfera que, além de ocasionar a chuva ácida, contamina os conversores catalíticos responsáveis pela redução de CO e NO<sub>x</sub> em motores de combustão interna [BAN, 2013]. Para minimizar a concentração de enxofre nas frações destiladas do petróleo utiliza-se, geralmente, um processo de hidrodessulfurização (HDS), entretanto, este é um processo de elevado custo e os catalisadores utilizados durante o procedimento não são muito eficazes na remoção de tiofeno, benzotiofeno, dibenzotiofeno e derivados alquilados [SUBHAN, 2011].

Com a resolução ANP 50/2013 que trata da redução da concentração máxima de enxofre presente no diesel para 10

ppm, foi verificada a necessidade desenvolvimento de novos métodos para a remoção de compostos sulfurados no diesel. Dentre esses métodos destaca-se a adsorção, que além da possibilidade de ser utilizada em condições ambiente, apresenta menores custos em relação ao HDS.

Uma técnica alternativa para processos de dessulfurização por adsorção, está na utilização de materiais mesoporosos, devido a sua elevada área superficial, grande tamanho de poros e estabilidade térmica [TEYMOURIA, 2013]. Neste trabalho, foram utilizadas peneiras moleculares do tipo MCM-41, dopados com metais para a adsorção de compostos sulfurados do óleo diesel, contendo elevada concentração de enxofre.

### 2. METODOLOGIA



## 2.1. Síntese da Sílica MP1

Para a síntese da sílica seguiu-se a metodologia descrita na patente BR 10 2014 025283 5 [SANTOS, 2014]. A areia foi coletada e peneirada. A seguir, o material, foi misturado com a fonte de sódio na razão de 1 para 2, colocado em forno mufla a uma temperatura elevada. Em seguida, foi filtrado a quente e lavado, obtendo-se uma solução de silicato de sódio, que foi acidificada para a formação da sílica gel. Após secagem em estufa, esta foi tratada em estufa a temperatura abaixo do ponto crítico do solvente, onde houve a formação do xerogel de sílica, que passou por controle de pH, posterior filtração e secagem final.

## 2.2. Síntese da MCM-41

O material mesoporoso MCM-41 foi sintetizado através do método hidrotérmico [Braga, 2013] utilizando sílica gel, [SANTOS, 2014] hidróxido de Sódio (NaOH), direcionador de estrutura (CTMABr) e água destilada. Estes reagentes foram adicionados em proporções estequiométricas de modo a se obter um gel com composição molar: 1,00 CTMABr: 4,00 SiO<sub>2</sub>: 2,00 NaOH: 200,00 H<sub>2</sub>O. Para a obtenção do gel, adicionou-se sílica ao hidróxido de sódio e a metade da água requerida para a síntese.

O gel da sílica foi preparado por processo hidrotérmico. Após o preparo do gel, este foi transferido para um copo de teflon, inserido em uma autoclave de aço inoxidável e aquecido em estufa a 100°C por 120 horas. Após a correção diária do pH para a faixa entre 9,5 a 10,0, com solução de ácido acético 30 % (v/v), o material formado, após 5 dias, foi lavado com água destilada e, em seguida, com uma solução 2 % (v/v) de ácido clorídrico em etanol, para a remoção de parte do direcionador de estrutura. Finalmente, o

sólido resultante do processo de cristalização foi aquecido em estufa a 100°C por 12 horas.

O processo de calcinação do material para eliminação do direcionador foi efetuado sob temperatura de 550°C, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min por 2 horas, em fluxo de nitrogênio durante uma hora e fluxo de ar por mais uma hora.

A metodologia empregada está apresentada na Figura 1.

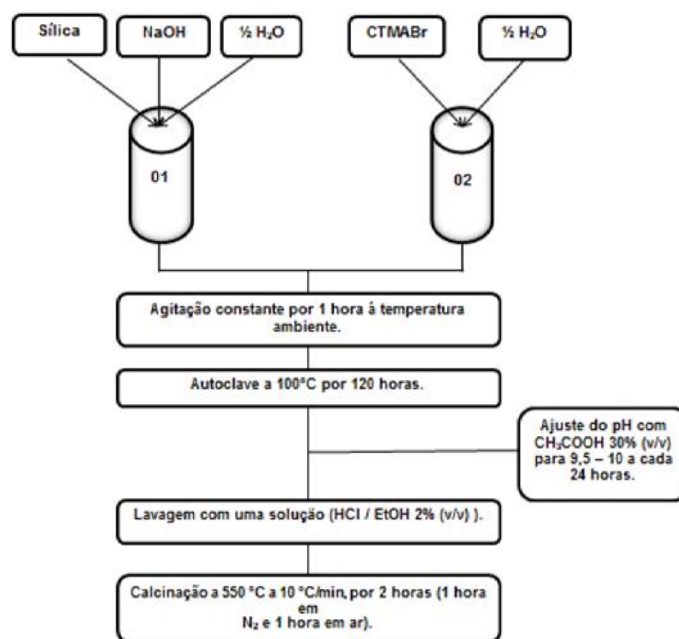


Figura 1: Fluxograma de Síntese de MCM-41

Após o processo de calcinação a amostra foi caracterizada por técnicas de difração de raios X, espectroscopia na região do Infravermelho - FTIR, propriedades texturais com adsorção de nitrogênio, através do método BET e BJH e microscopia eletrônica de varredura - MEV.

## 2.3. Impregnação dos adsorventes

Três amostras de MCM-41 foram colocadas para secagem em estufa a



100°C por 2h e, em seguida, colocadas em diferentes balões de fundo redondo, com sistema de rota evaporador, onde foram adicionados volumes iguais de soluções de metais, Ag e V, na concentração de 5% (m/m) em cada amostra, respectivamente, para a preparação das soluções dos metais foi utilizado como solvente o etanol. A mistura foi mantida a temperatura ambiente por 2h sob agitação de 100 rpm. Em seguida a solução foi filtrada e lavada e, logo após, foram secas na estufa por 2h a 80 °C.

#### 2.4. Dessulfurização em Colunas de adsorção

Para a dessulfurização foram utilizadas colunas de adsorção, contendo 1g de adsorvente impregnado, seco e macerado. Em seguida, foi percolado o volume de 10 mL de diesel comercial com cerca de 1500 ppm de enxofre. Após o escoamento, foi coletado o volume de 2 mL inicial e, em seguida, 1mL por vez até um total de 5 alíquotas, por adsorvente impregnado, até a saturação do mesmo.

#### 2.5. Determinação de S em Analisador de Enxofre por Fluorescência de Ultra violeta

As determinações de S nas amostras de diesel, antes e após o processo de dessulfurização ocorreram segundo a norma ASTM D 5453, no analisador de enxofre por fluorescência de ultravioleta MULTITEK HS.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Difratometria de raios – X

Na Figura 3 e 4 estão apresentados os difratogramas padrões das amostras de MCM-41, pura e impregnada com prata e vanádio. Os difratogramas

apresentam três picos referentes aos planos: 100, 110 e 200 característicos deste material mesoporoso, tendo o difratograma da amostra impregnada apresentado um pequena diminuição na intensidade dos picos referente ao plano 110 e 200, que pode indicar a incorporação do metal na estrutura da MCM-41.

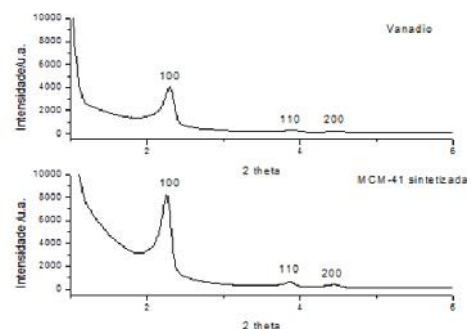


Figura 2: DRX das amostras: e MCM41pura e Impregnada com V.

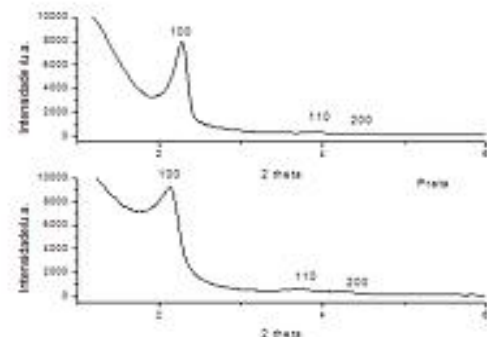


Figura 3: DRX das amostras: MCM41 pura e Impregnada com Ag.

#### 3.2. Espectroscopia na Região do Infravermelho – FTIR

Os espectros de FTIR obtidos para a amostra sintetizada, MCM41, Figura 4, apresentam uma banda larga em 3400  $\text{cm}^{-1}$  que é atribuída ao estiramento da ligação O-H, da água adsorvida e dos grupos silanóis Si-OH, duas bandas vibracionais na faixa de 2924–2856  $\text{cm}^{-1}$



que são atribuídas aos estiramentos das ligações C-H dos grupos  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$  nas espécies de  $\text{CTMA}^+$ . Tais bandas não são observadas na amostra MCM-41 calcinada, o que pode ser atribuído à retirada do direcionador. Uma banda em torno de  $1600 \text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída ao estiramento da ligação O-H da água adsorvida na superfície da amostra, uma banda observada em  $1484 \text{ cm}^{-1}$  é referente ao grupo metil na espécie  $\text{CH}_3\text{-N}^+$ . Há ainda uma banda em  $1080 \text{ cm}^{-1}$  que pode ser relacionada às vibrações dos grupos siloxanos (Si-O-Si).

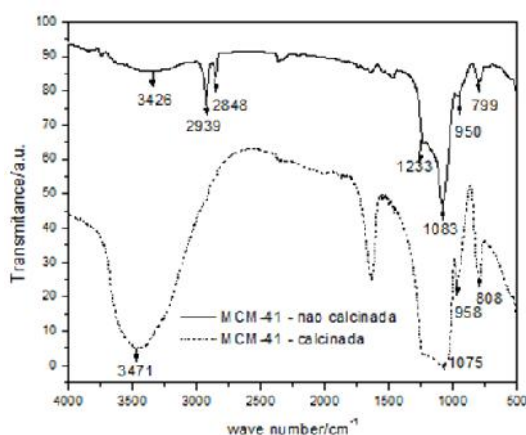


Figura 4: FTIR das amostras de MCM-41 calcinadas e não calcinadas.

A banda em  $1240 \text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento assimétrico de (Si-O), e por fim as bandas em  $800$  e  $450 \text{ cm}^{-1}$  relacionadas aos respectivos estiramentos assimétricos e simétricos da ligações (Si-O). Estas bandas são típicas de sílica condensada, material que forma a superfície deste material mesoporoso.

### 3.3. Adsorção/Dessorção de Nitrogênio

A Figura 5 apresenta a isoterma de adsorção / dessorção de nitrogênio a  $77 \text{ K}$  da amostra MCM-41 sintetizada. Esta apresenta, de acordo com a classificação da IUPAC, isoterma do tipo IV com baixa adsorção a pressões relativas  $P/P_0 < 0,1$  características de materiais mesoporosos MCM-41 [GREGG, 1995]. Assim, ocorre inicialmente um preenchimento de uma

monocamada e o segundo plano com pressões relativa a partir de  $0,4$ , indica a adsorção na faixa dos mesoporos. A isoterma também aponta para a presença de histerese do tipo H1 que são típicos de sistemas de poros cilíndricos uniformes. [CHEN, 1993; NEIMARK, 1993].

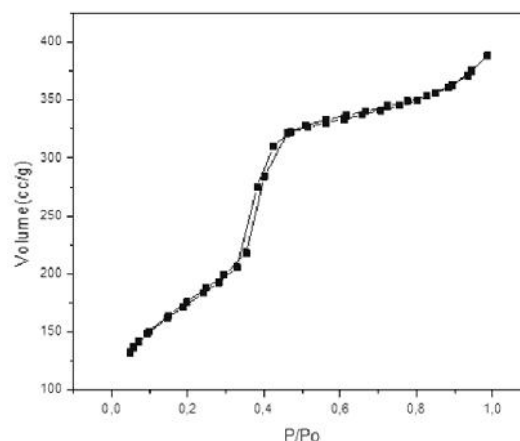


Figura 5: Isotherma de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$  da amostra MCM-41 sintetizada.

O degrau que ocorre na faixa de pressão relativa ( $P/P_0=0,3-0,4$ ) é resultante da condensação capilar de nitrogênio no interior do mesoporos, isto pode indicar uma distribuição de tamanho de poros uniforme. A isoterma é reversível com a presença de histerese na zona de condensação capilar. Este fenômeno é característico de materiais mesoporosos, como a amostra MCM-41 sintetizada DA sílica MP1, que apresentou diâmetros médio de poros ( $D_p$ ) de cerca de  $3,2 \text{ nm}$ . Na Tabela 01 estão apresentadas as propriedades texturais da amostra MCM-41 sintetizada.

Tabela 01: Propriedades texturais da amostra MCM-41 sintetizada.

| Amostra            | Área superficial ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) | $V_p$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) | $D_p$ (nm) | $A_o$ (nm) | $W_t$ (nm) |
|--------------------|---|---|------------|------------|------------|
| MCM-41 sintetizada | 705,84  | 0,75  | 3,2        | 4,9        | 1,7        |

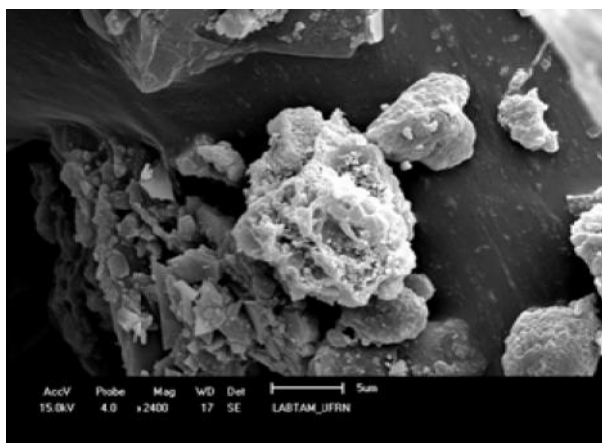




Utilizando-se a diferença entre o parâmetro de rede hexagonal ( $a_0$ ) e o diâmetro de poros ( $D_p$ ) estimou-se os valores médios de espessura de parede de sílica (Wt) do material mesoporoso.

### 3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura

A utilização da microscopia eletrônica de varredura teve como objetivo a caracterização morfológica da amostra MCM-41 sintetizada, as micrografias obtidas podem ser visualizadas na Figura 6.



As micrografias do material mesoporoso MCM-41 sintetizado apontam para uma morfologia característica de materiais mesoporosos do tipo MCM-41, onde pode-se observar que este material é formado por uma aglomeração de partículas com formas arredondadas, apresentando um arranjo contendo partículas de tamanho variáveis.

### 3.5. Resultados da adsorção de enxofre do diesel

Os resultados experimentais da adsorção de enxofre do diesel estão apresentados na Tabela 2. Verifica-se que

com a amostra de MCM-41 sintetizada neste trabalho, obteve-se uma redução no teor de enxofre de 43,80% (m/m). A MCM-41 dopada com Prata apresentou o melhor resultado de dessulfurização com uma eficiência de 70,42% na redução do teor e para o Vanádio apresentou uma eficiência de 48,04%.

**Tabela 2.** Resultados relativos adsorção de enxofre para as amostras sintetizada e dopadas com metais.

| Amostra            | Eficiência (%) |
|--------------------|----------------|
| MCM-41 comercial   | 39,12          |
| MCM-41 sintetizada | 43,80          |
| AgMCM-41           | 70,42          |
| VMCM-41            | 48,04          |

## 4. CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos o AgMCM-41 se mostrou um eficiente adsorvente para o abatimento de compostos sulfurados do diesel. Embora as amostras VMCM-41 tenham apresentado uma menor taxa de adsorção quando comparados com o AgMCM-41, as primeiras podem ser mais vantajosas em relação às amostras com Ag, devido aos custos de processos, porém em alguns casos, a depender da aplicação, ambos podem ser utilizados.

## 5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao LABPETROL-UFRN, LABPEMOL-UFRN a UFAL e PRHPB-222, pelo o apoio na pesquisa.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Ban, L.; Liu, P.; C. Ma; Dai, B. **Catalysis Today** 2013, 211, 78-83.



Braga R.M.; Barros J. M. F.; Melo D. M. A.; M. A. F. Melo; Aquino, F. M.; Freitas, J. C. O.; Santiago, R.C. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry** 2013, 111, 1013–1018.

Santos, L. S. **BR. Patente** 10 2014 025283 5, 2014.

Chen, C. Y.; Li, H. X.; Davis, M. E. **Microporous Mater** 1993, 2, 17.

Gregg, S. J.; Sing, K.S.W. **Adsorption, Surface Area and Porosity**, London. 1995.

Neimark, A. V.; Ravikovitch, P. I.; Grün, M.; Schüth, F.; Unger, K. K., J. **Colloid Interface Sci.** 1998, 207, p. 159–169.

Subhan, F.; Liu, B.S. **Chem. Eng. J.** 2011, 178, 69-77.

Teymouria, M.; Samadi-Maybodi, A.; Vahid, A.; Miranbeigi, A. **Fuel Proc. Techn.** 2013, 116, 257-264.