



# Encontro Nacional de Educação, Ciência e Tecnologia/UEPB

## PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ALUMINOSILICATO MESOPOROSO AL-MCM-41 PARA APLICAÇÃO NO REFINO DE PETRÓLEO.

Fabiana Medeiros do Nascimento SILVA<sup>1</sup>, Maria Wilma N. C. CARVALHO<sup>2</sup>, Rucilana Patrícia B. CABRAL<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, Coordenação de Pós-graduação em Engenharia Química, Bloco CM, Av. Aprígio Veloso, 882, Bodocongó, Campina Grande – PB, CEP: 58108-970 - [fabymedeirosquimica@hotmail.com](mailto:fabymedeirosquimica@hotmail.com)

<sup>2</sup>Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, Coordenação de Pós-graduação em Engenharia Química, Bloco CM, Av. Aprígio Veloso, 882, Bodocongó, Campina Grande – PB, CEP: 58108-970 – [wilma@deq.ufcg.edu.br](mailto:wilma@deq.ufcg.edu.br)

<sup>3</sup>Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, Departamento de Engenharia Mecânica, Bloco BX, Av. Aprígio Veloso, 882, Bodocongó, Campina Grande – PB, CEP: 58108-970- [rucilana@dem.ufcg.edu.br](mailto:rucilana@dem.ufcg.edu.br)

### RESUMO

Peneiras moleculares mesoporosas são foco de estudos para aplicação em processos de refino, que por sua vez exigem catalisadores cada vez mais adequados a seus processos. A peneira molecular MCM-41, com inserção de Al (Al-MCM-41) é um suporte catalítico promissor na indústria de refino por apresentar alta estabilidade térmica e hidrotérmica, alta área superficial, elevados diâmetros de poros. A síntese da Al-MCM-41 pode ser realizada utilizando uma ampla faixa de condições de síntese, a incorporação de alumínio na estrutura hexagonal da MCM-41 é uma condição que permite uma maior geração de alumínio coordenado tetraedricamente, promovendo a compensação da carga negativa do alumínio com H<sup>+</sup> na estrutura (acidez de Brønsted), proporcionando um aumento das características ácidas do material. Este trabalho foi realizado no LabCAB (Laboratório de Catálise, Adsorção e Biocombustível) na Unidade Acadêmica de Engenharia Química/CCT/UFCG e teve como objetivo a síntese hidrotérmica da peneira Al-MCM-41, com tempo de síntese reduzido e acidez adequada para ser utilizado como suporte catalítico e futura preparação de catalisadores de refino. O suporte foi sintetizado pelo método hidrotérmico a 150°C por 12 horas. Para tanto, os suportes sintetizados foram obtidos com êxito, sob as condições desejadas. As técnicas de caracterizações utilizadas para confirmação da formação do material foram a Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia de Raios-X por energia dispersiva (EDX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), as quais confirmaram a ordenação, composição química semi-quantitativa e morfologia do material.

PALAVRAS CHAVE: Síntese, suporte catalítico, Al-MCM-41.

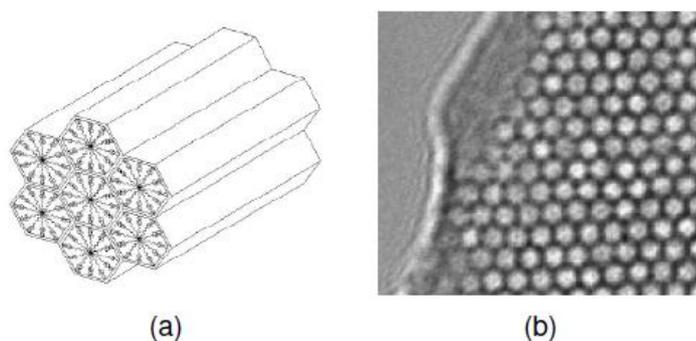
### 1 INTRODUÇÃO

A composição química do petróleo que atualmente chega às refinarias tem se modificado gradativamente, sendo processadas moléculas de maior massa molar. Esta modificação se dá pela descoberta de petróleo em camadas cada vez mais profundas, fazendo com que surjam novas tecnologias de extração e, principalmente no tratamento de refino do petróleo. Um dos materiais que tem sido muito estudado

com a possibilidade de aplicação em processos de refino são as peneiras moleculares mesoporosas (OLIVEIRA, 2005).

A necessidade de materiais que possam suportar moléculas maiores, como os hidrocarbonetos de alto peso molecular, é grande. Essa barreira foi quebrada em 1992 com a descoberta por um grupo de pesquisadores da Mobil Oil Corporation, de uma família de materiais que possuíam propriedades peculiares em relação às peneiras moleculares sintetizadas até ali. A esta família foi denominado o nome M41S (Mobil 41: Synthesiss) (KRESGE, 1992). A descoberta destes materiais com mesoporos altamente ordenados, ou seja, com diâmetro entre 2 e 50 nm (Figura 1) e alta área superficial, de até  $1600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , introduziu novas perspectivas no desenvolvimento de catalisadores mais eficientes (PINNAVAIA, 2004).

Figura 1- Perfil estrutural da MCM-41, (a) perfil estrutural e (b) micrografia.



Fonte: WAN e ZHAO (2009).

Por suas propriedades catalíticas a MCM-41 é empregada em uma enorme gama de processos químicos. O alumínio é largamente usado para a formação de sítios ácidos da MCM-41. Sítios ácidos são gerados pela incorporação do Al na estrutura da MCM-41 (REDDY & SONG, 1996; MOKAYA & JONES, 1997).

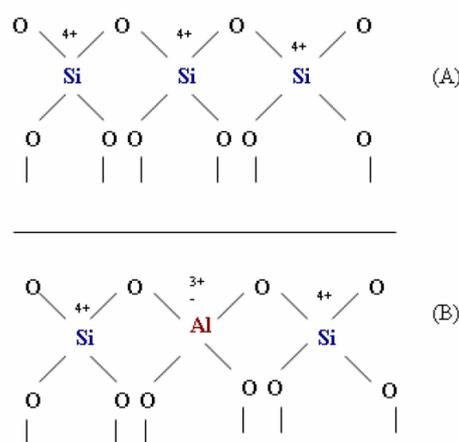
As peneiras moleculares puramente de silício possuem uso limitado devido à pequena quantidade de sítios ácidos ativos ou de oxi-redução em suas matrizes (WANG, 2008). Assim, para que esse material seja proveitoso a aplicações catalíticas é essencial que a incorporação de íons metálicos aconteça na sua rede mesoporosa (BRAGA, 2011).

Segundo (SMALL, 1998), existe duas formas de incorporar alumínio na estrutura da MCM-41, a incorporação de sítios ativos nas paredes da estrutura e a deposição do Al na superfície interna dos mesoporos. Considerando as

desvantagens da utilização do método de deposição (risco de lixiviação), o método de incorporação do metal durante a síntese tem sido o mais utilizado, pois posiciona o componente inorgânico preferencialmente na superfície do poro (RODRIGUES, 2010).

A presença dos grupos hidroxila associados a um metal tetracoordenado como, por exemplo, o alumínio dentro da estrutura da MCM-41, favorece a acidez de Brönsted, melhorando a atividade catalítica dos materiais mesoporosos que possuem estrutura neutra, apresentada na Figura 2 (BARBOSA, 2009).

Figura 2- Representação das estruturas: (A) neutra, para a MCM-41 e (B) após introdução do alumínio, Al-MCM-41.



Fonte: BARBOSA (2009).

A incorporação de alumínio na estrutura hexagonal da MCM-41 pode ser realizada utilizando diferentes reagentes como: aluminato de sódio, isopropóxido de alumínio, sulfato de alumínio e pseudo boemita. Dentre essas fontes, as que apresentam características catalíticas mais apropriadas são o isopropóxido de alumínio e o sulfato de alumínio (BRAGA, 2011), pois permitem uma maior geração de alumínio coordenado tetraedricamente, esse material modificado tem sido utilizado em diferentes aplicações.

Segundo (CORMA, 1997), os poros largos da MCM-41 combinados com a acidez das paredes contendo Al tornam o material um bom catalisador para o craqueamento catalítico de moléculas grandes.

Diante do exposto este trabalho teve como objetivo a síntese hidrotérmica da peneira molecular mesoporosa, Al-MCM-41, visando sintetizar um suporte com boa ordenação, tempo de síntese reduzido e acidez adequada para ser utilizado como suporte catalítico em catalisadores de refino.

## 2 METODOLOGIA

Síntese da Al MCM-41.

A Al-MCM-41 foi preparada utilizando-se o método descrito por (SAHA, 2008), com pequenas modificações. Os reagentes foram misturados com o objetivo de se obter a seguinte composição molar:



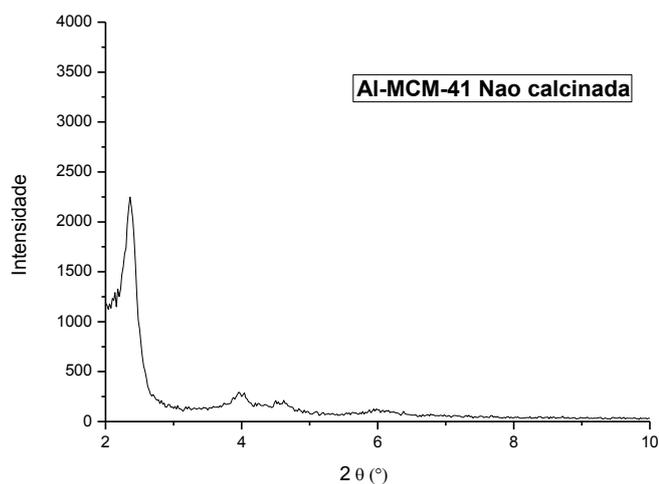
O procedimento consistiu em dissolver o hidróxido de sódio (NaOH) e o Brometo de Cetiltrimetilamônio (CTMABr) em água deionizada a temperatura ambiente, adicionou-se o Tetraetilortosilicato (TEOS), obtendo uma solução homogênea e um pouco turva. Em seguida o sulfato de alumínio ( $\text{Al}_2\text{SO}_4$ ) foi dissolvido em água deionizada e adicionado à solução inicial. Após a mistura dos reagentes, a solução obtida foi submetida à agitação contínua por 105 minutos a temperatura ambiente. Após esse período a mistura foi aquecida e agitada por 20 minutos a 80°C. Após este procedimento foi mantida uma agitação contínua por 4 horas em um agitador mecânico, a temperatura ambiente. Ao final a mistura foi transferida para autoclaves, sob pressão autógena e tratamento térmico a 150°C por 12 horas. As amostras foram filtradas, lavadas com água deionizada e secas a 80°C por 8 horas, em seguida foram calcinadas para eliminação do direcionador, sob fluxo de ar a uma taxa de aquecimento de 10°C/min a 500°C por 9 horas.

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas Figuras (3) e (4) são apresentados os difratogramas das amostras sintetizada não calcinada e calcinada, respectivamente da Al-MCM-41. A difração de raios-X é uma técnica que permite o estudo da caracterização dos sólidos a nível atômico. Esta técnica foi utilizada para verificar as alterações na ordenação dos suportes antes e após a calcinação. Ao compararmos os difratogramas com os obtidos na literatura por (Beck, 1992), é possível observar que os materiais correspondem à fase da MCM-41. Com base nestes resultados observou-se que o

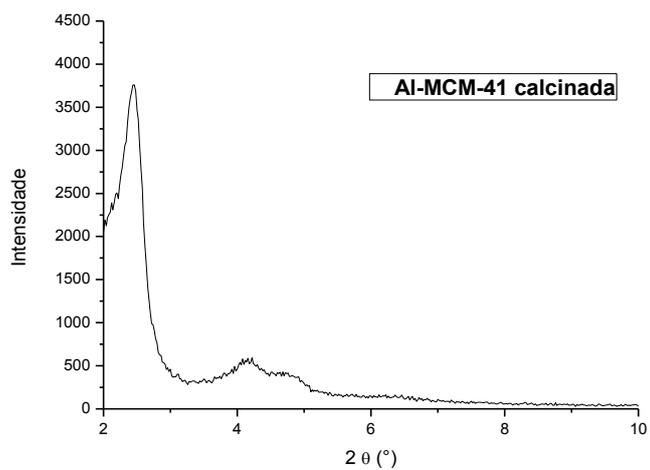
método empregado apresentou resultados satisfatórios, observando-se uma boa organização do material formado.

Figura 3 - Difratoograma de raios- X da amostra Al-MCM-41 não calcinada;



Fonte: própria (2012).

Figura 4 - Difratoograma de raios- X da amostra Al-MCM-41 calcinada;



Fonte: própria (2012).

Outro ponto que se destaca é a boa estabilidade térmica desse material, uma vez que foi submetido à calcinação a 500°C e não houve alterações em sua organização. Além da manutenção da estrutura mesoporosa, houve aumento na ordenação da mesofase hexagonal  $P_6$  mm do material, localizado em aproximadamente  $2^\circ$  ( $2\theta$ ), cujo pico de difração se intensificou, conforme também foi observado por (KRUK et al; 2000), que atribuíram tal efeito a contração da estrutura, devido a retirada do direcionador, levando a uma maior ordenação da estrutura, com consequente aumento na intensidade dos picos, além do aumento de área dos mesmos.

Os resultados obtidos por fluorescência de raios-X por energia dispersiva (EDX), para o suporte não calcinado e calcinado, encontram-se na Tabela (1), esta análise foi realizada para a determinação da composição química semi-quantitativa do material sintetizado e calcinado respectivamente. Na tabela (1) é possível observar os percentuais de massa de cada composto e elementos presente nas amostras. De acordo com os percentuais elementares são observados altos valores de silício, visto que se trata de um material a base de sílica, além de apresentar um percentual referente ao alumínio, característico da amostra de Al-MCM-41. A percentagem referente a outros elementos pode estar relacionada à presença de contaminantes ou derivados dos reagentes, a percentagem característica ao enxofre identificado no EDX é proveniente da incidência de energia no porta amostra.

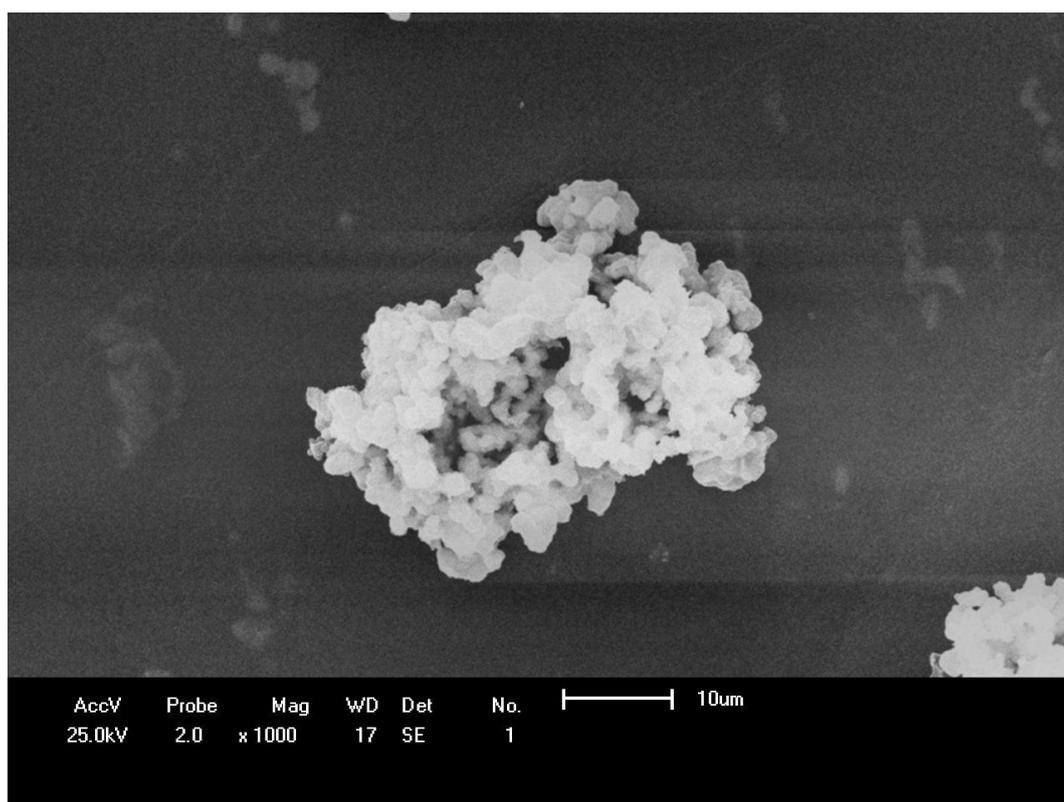
Tabela 1- Análise semi-quantitativa do suporte não calcinado e calcinado, expressos em óxidos.

<b>Amostra</b>	<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>SO<sub>3</sub></b>	<b>Outros</b>
Al- MCM-41 (Não calcinado)	90,83	8,01	1,12	0,034
Al-MCM-41 (Calcinado)	90,22	8,45	1,28	0,032

Fonte: própria (2012).

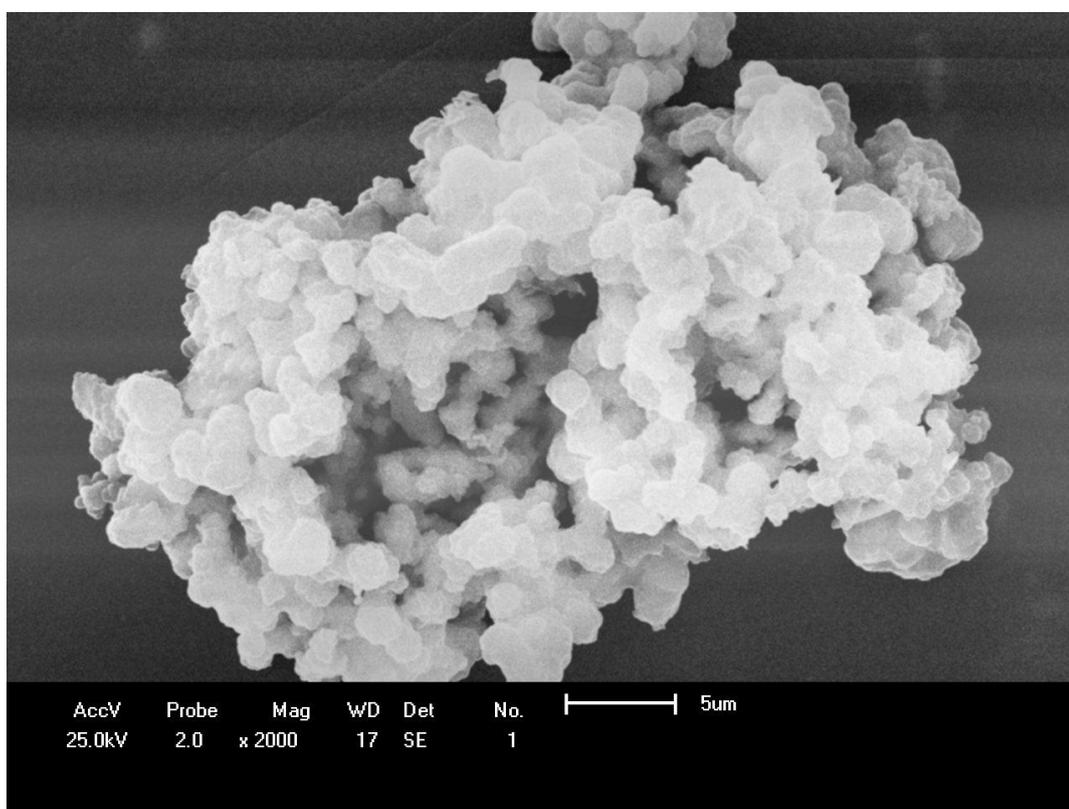
Nas Figuras (5) e (6) observa-se a micrografia eletrônica de varredura (MEV), aumentada 1000 e 2000 vezes, obtidas para uma amostra de Al-MCM-41 não calcinada com 12 horas de tratamento térmico a 150°C. Esta técnica foi utilizada para análise da morfologia do material, visto que esta não fornece uma resolução favorável que nos mostre os canais mesoporosos hexagonais, a técnica que se observa exatamente a estrutura para esse tipo de material, é a microscopia eletrônica de transmissão (MET), que ainda será realizada, portanto o MEV, é apenas uma complementação dos resultados das caracterizações. Logo foi possível observar que a morfologia dos grãos é homogênea com alguns aglomerados, apresentando forma arredondada.

**Figura 5** - Micrografia (MEV) Al-MCM-41 não calcinada. (Barras de escala: 10µm).



Fonte: própria (2012).

**Figura 6** - Micrografia (MEV) Al-MCM-41 não calcinada. (Barras de escala: 5µm).



Fonte: própria (2012).

#### **4 CONCLUSÃO**

Foi possível observar a partir dos resultados obtidos, que a síntese hidrotérmica proposta para o material mesoporoso ordenado foi confirmada com sucesso, porém está sendo feita outras caracterizações (Análise termogravimétrica – TG, Espectroscopia na região do infravermelho - FTIR, Análise textural por adsorção de nitrogênio – BET, Microscopia eletrônica de transmissão - MET) para melhor análise da peneira molecular formada.

Após calcinação da amostra a 500°C, de acordo com a análise por DRX é possível afirmar que a mesma apresenta uma boa estabilidade térmica e hidrotérmica. Pode-se considerar a possibilidade da otimização deste método de síntese, analisando as variáveis tempo e temperatura, visando uma preparação de suportes catalíticos mais econômicos, além da impregnação de metais para a formação de catalisadores industriais.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BARBOSA, M.N., **Dissertação de Mestrado** – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2009.

BECK, J. S.; VARTULLI, J.C.; ROTH, W.J. ;Chem.Soc; 1992,114,10834.

BRAGA, P.R.S., **Tese de Doutorado** – Instituto de Química/Universidade de Brasília, 2011.

CORMA, A.; Chem. Rev.1997, 95, 559.

KRESGE, C. T.; LEONOWICZ, M. E.; E. Michael; ROTH, W. J.; VARTULI, J. C., U.S. Patent. 5098684, 1992.

KRUK, M.; JARONIEC, M.; SAYARI, A. New insights into pore-size expansion of mesoporous silicate using long-chain amines. *Micro porous and mesoporous materials*, v. 35-36, p. 545-553, 2000.

MOKAYA, R.; JONES, W. **Journals Catalysis**, v.172, p.211, 1997.

OLIVEIRA, A. C; RANGEL, M. C.; FIERRO, J. L. G.; REYES, P. E.; M.Oportus. **Química Nova**, 2005, 28 (1), 37-41.

PINNAVAIA ,T. J.; KIM, S.; ZHANG ,Z .; LIU, Y.; Stud. Surf. Sci. Catal, 2004, 154, 14.

REDDY, K. M.; SONG, C. Synthesis of Mesoporous Molecular Sieves: Influence of Aluminum Source on Al Incorporation in MCM-41. **Catalysis letter**, v.36, p.103-109, 1996.

RODRIGUES, L. R.; **Tese de Doutorado** – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2010.

SAHA, B.; CHOWDHURDY, P.; GHOSHAL, A.K.. **Applied Catalysis**. 2008, 83, 265-276.

SMALL, B.L.; BROOKHART, A. M ; BENNET, A.. **Journal of America. CHEMICAL SOCIETY**, 1998, 120, 4049.

WAN, Y.; ZHAO, D. Ordered mesoporous material. In: JONG, K.P. **Synthesis of solid catalyst**, 1<sup>a</sup> ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2009, p. 423.

WANG, J.A.; CHEN, L.F.; NORENA; NAVARRETE, L.E. J.; LLANOS, M.E.; CONTRERAS, J.L.; NOVARO O.; **Microporous Mesoporous Mater**, 2008,112,61.