

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PENEIRAS MOLECULARES
MESOPOROSAS COM AGENTE DIRECIONADOR BIODEGRADÁVEL**

GREICI ARIADNE NOGUEIRA FRAUCHES

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE
DARCY RIBEIRO – UENF
CAMPOS DOS GOYTACAZES / RJ
DEZEMBRO-2009**

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PENEIRAS MOLECULARES
MESOPOROSAS COM AGENTE DIRECIONADOR BIODEGRADÁVEL

GREICI ARIADNE NOGUEIRA FRAUCHES

Monografia apresentada ao Centro de
Ciência e Tecnologia da Universidade
Estadual do Norte Fluminense Darcy
Ribeiro, como parte das exigências
para conclusão do curso de graduação
em Licenciatura em Química.

Orientador: Alexandre Moura Stumbo

CAMPOS DOS GOYTACAZES / RJ
DEZEMBRO-2009

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PENEIRAS MOLECULARES
MESOPOROSAS COM AGENTE DIRECIONADOR BIODEGRADÁVEL

GREICI ARIADNE NOGUEIRA FRAUCHES

Monografia aprovada em 07 de dezembro de 2009.

Comissão Examinadora:

Prof. D. Sc. Alexandre Moura Stumbo (orientador)

UENF / LCQUI

Prof. D. Sc Paulo Roberto Nagipe da Silva

UENF / LCQUI

Prof. M. Sc. Ana Brígida Soares

IFES

*“O coração do homem pode
fazer planos, mas a resposta
certa vem dos lábios do Senhor.”*

(Provérbios 16:1)

AGRADECIMENTOS

Várias pessoas contribuíram, direta ou indiretamente, para que a realização desse trabalho fosse possível e é a elas que agradeço.

Primeiramente gostaria de agradecer ao meu Deus, meu Senhor, que cuida de mim nos mínimos detalhes e tem derramado infinitas bênçãos sobre minha vida.

Agradeço também aos meus pais e a minha irmã, que me apoiaram em toda minha graduação e sempre me confortaram nos momentos mais difíceis.

Ao meu marido, Carlos Eduardo, que aceitou esse tão longo ano em que ficamos afastados para que eu concluísse o curso; que nunca reclamou de me ter a semana toda longe de casa para estudar e que sempre me apóia nas minhas decisões.

Ao meu orientador, Alexandre Stumbo, que me acompanha praticamente desde o início da graduação, sempre com muita paciência para responder todos os meus questionamentos e com muita compreensão.

Aos meus amigos e companheiros de faculdade, em especial à Jéssica, minha amigona, que juntas sempre formamos uma dupla inseparável nos trabalhos e relatórios. Ao Wagner, o amigo mais inteligente que tenho (você sabe o quanto te admiro e o quanto você tem potencial); muito obrigada aos dois por sempre estarem ao meu lado em tudo.

Aos amigos do laboratório de Catálise, em especial ao Gabriel, que sempre esteve pronto a me ajudar quando precisei e que corrigiu minhas “trapalhadas” várias vezes.

Aos integrantes da minha banca avaliadora, professor Paulo Nagipe e Brígida, que também estão comigo desde o início da minha bolsa de Iniciação Científica e sempre estavam dispostos a responder qualquer dúvida.

A minha “irmã”, madrinha e afilhada Albany que muito me ajuda e me aconselha. Que Deus sempre esteja à sua frente amiga!

Por fim, a todos que de alguma forma contribuíram para a elaboração desse trabalho, o meu muito obrigada!

SUMÁRIO

ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	viii
ÍNDICE DE FIGURAS	ix
ÍNDICE DE TABELAS	xi
RESUMO.....	xi
ABSTRACT.....	xii
1. INTRODUÇÃO.....	13
2. OBJETIVOS	16
3. REVISÃO DA LITERATURA.....	17
3.1- Peneira Molecular MCM-41.....	17
3.2- Influência da presença de Al no MCM 41.....	22
3.3- Hidroprocessamento	24
3.4- Mecanismo de reação do hidro craqueamento do cumeno	27
3.5- Caracterização dos catalisadores	30
3.5.1- Difração de Raios X – DRX.....	30
3.5.2 – Adsorção de N ₂	31
3.5.3 – Dessorção a Temperatura Programada - TPD.....	32
3.5.4 – Redução a Temperatura Programada – TPR	33
3.5.5 – Espectroscopia de Refletância Difusa – DRS	33
4. METODOLOGIA.....	35
4.1- Síntese das peneiras moleculares	35
4.2- Caracterização das peneiras moleculares.....	36
4.3- Síntese dos catalisadores	37
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	39
5.1- Influência do eletrólito nos suportes	39
5.3- Influência da ordem de adição e da natureza da fonte de Alumínio.....	41
5.4- Influência do Teor de Alumínio.....	45

5.5-	Caracterização dos Catalisadores.....	46
6.	CONCLUSÃO	49
7.	PERSPECTIVAS DE CONTINUIDADE	50
8.	BIBLIOGRAFIA	51

ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

%p/p	_____	porcentagem peso / peso
Å	_____	Angstroms (10^{-10}m)
BET	_____	Brunauer, Emmett e Teller
BJH	_____	Barret-Joyner-Hallenda
DCT	_____	Detector de Condutividade Térmica
DRS	_____	Espectroscopia de Refletância Difusa
DRX	_____	Difração de Raios-X
HCC	_____	Hidrocraqueamento
HDN	_____	Hidrodesnitrogenação
HDS	_____	Hidrodessulfurização
HDT	_____	Hidrotratamento
IUPAC	_____	International Union of Pure and Applied Chemistry
LCT	_____	Liquid Crystal Template
MCM	_____	Mobil Composition of Matter
°C	_____	grau Celsius
pH	_____	Pontencial Hidrogênionico
SAR	_____	Razão sílica/alumina
TEOS	_____	Tetraetilortossilicato
TMOS	_____	Tetrametilortossilicato
TPD	_____	Dessorção a Temperatura Programada
TPR	_____	Redução a Temperatura Programada

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Micrografia eletrônica de transmissão de MCM-41, mostrando a estrutura dos mesoporos, em forma de colméia, separados por paredes finas amorfas (preto). Os poros são de aproximadamente 3 nm de diâmetro.....	8
Figura 2. Possíveis mecanismos para a formação da MCM-41: (1) Fase cristal líquido, (2) Mecanismo cooperativo.....	21
Figura 3. Mecanismo reacional de HCC do cumeno produzindo benzeno e propano..	28
Figura 4. Esquema reacional proposto para o HCC do cumeno	29
Figura 5. Difratoograma de Raios-X da MCM-41	30
Figura 6. Isotherma de adsorção-dessorção de nitrogênio da MCM-41	32
Figura 7. Difratoogramas das amostras preparadas sem alumínio.	39
Figura 8. Distribuição de diâmetros de poros das amostras preparadas sem alumínio.....	42
Figura 9. Difratoograma da amostras preparadas com Tween 20 e diferentes fontes de Al.	44
Figura 10. Difratoograma da amostras preparadas com Tween 60 e diferentes fontes de Al	45
Figura 11. Exemplo de difratograma dos catalisadores do tipo NiMo MCM-41	48

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Caracterização textural [área específica ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) / volume de poros ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$) / diâmetro médio de poro (Å)] das amostras preparadas sem alumínio.....	39
Tabela 2. Caracterização textural [área específica ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) / volume de poros ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$) / diâmetro médio de poro (Å)] das amostras preparadas com alumínio.....	42
Tabela 3. Acidez total (u.a./g) em função da fonte de Al (amostras de SAR:40), determinada por TPD de NH_3	45
Tabela 4. Caracterização textural [área específica ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)] das amostras com diferentes teores de Al.	45
Tabela 5. Acidez total (u.a./g) das amostras com diferentes teores de Al, determinada por TPD de NH_3	45
Tabela 6. Caracterização textural [área específica ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)] dos catalisadores preparados com os diferentes suportes.	46
Tabela 7. Acidez total (u.a./g) das amostras com diferentes teores de Al, determinada por TPD de NH_3	48

RESUMO

Os petróleos da bacia de Campos respondem por uma fração considerável da produção nacional (atualmente, cerca de 80%), mas apresentam alto teor de compostos nitrogenados.

Cria-se, com isto, uma série de problemas específicos: por um lado, é necessário maximizar a produção de diesel, o que deve ser feito via processos de conversão de frações pesadas e resíduos, como o craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC) e o hidrocrackeamento; por outro, o petróleo nacional é rico em nitrogenados, que são venenos para os catalisadores empregados nestes processos de conversão, que utilizam usualmente zeólitas do tipo USY como componente ácido, as quais são sensíveis à presença de compostos nitrogenados.

Uma nova linha de suportes que vem sendo estudada mais recentemente é a do MCM-41. Uma vantagem da utilização destes suportes é a considerável tolerância a compostos nitrogenados quando testados em condições semelhantes às empregadas no HCC, além de uma boa seletividade para a produção de destilados médios.

Contudo, na produção destes materiais são gerados resíduos tóxicos. Para solucionar o problema, decidiu-se então sintetizar essas peneiras usando como agente direcionador derivados etoxilados de ésteres do sorbitol com ácidos graxos. Tais compostos são mais baratos que os sais de amônio quaternários, além de serem atóxicos e biodegradáveis.

Neste trabalho sintetizou-se a peneira molecular MCM-41 utilizando Tween-20 e -60 como agentes direcionadores. Variou-se o teor de alumínio nas peneiras e preparou-se catalisadores de Ni-Mo por impregnação ao ponto úmido.

Os catalisadores foram caracterizados por Fluorescência de Raios X, Difração de Raios-X, Adsorção de N₂, Dessorção a Temperatura Programada e Redução a Temperatura Programada, provando-se que a síntese é possível, promissora e original, já que nenhum trabalho deste tipo foi encontrado na literatura.

ABSTRACT

The oil from the Campos' Basin accounts for a significant fraction of the national production (currently about 80%), but presents a high content of nitrogen-containing compounds.

It is necessary to maximize the production of diesel, which should be done through a process of converting heavy fractions and residues, such as fluid catalytic cracking (FCC) and hydrocracking (HCC), but the national oil is rich in nitrogen-containing compounds, which are poisons to the catalysts employed in these conversion processes.

MCM-41 is a new kind of support that has been studied more recently. One advantage of using these supports is the considerable tolerance to nitrogen when tested under conditions similar to those employed in HCC, and a good selectivity for the production of middle distillates.

However, toxic wastes are generated in the production of these materials. To solve the problem, these molecular sieves were synthesized using as structure-directing agents derivatives of ethoxylated esters of sorbitol with fatty acids. Such compounds are cheaper than the quaternary ammonium salts, non-toxic and biodegradable.

In this work Al-MCM-41 molecular sieves were synthesized using Tween-20 and -60 as structure-directing agents varying the aluminum content. Ni-Mo catalysts were prepared by incipient wetness impregnation.

The catalysts were characterized by X-ray Fluorescence, X-ray Diffraction, N₂ physisorption, Temperature Programmed Desorption and Temperature Programmed Reduction, proving that the synthesis is possible, promising and original, since no work of this type was found in the literature.

1. INTRODUÇÃO

A maior parte do petróleo extraído no Brasil atualmente é proveniente da Bacia de Campos. Comparado com o petróleo extraído de outros campos, no país e no exterior, o petróleo desta região apresenta características bastante específicas e diferenciadas, sendo as principais o baixo teor de enxofre e o elevado teor de nitrogênio (aproximadamente cinco vezes maior que o de um petróleo do tipo Árabe Leve).

Os compostos nitrogenados, além de causarem problemas nos produtos já refinados (alteração da cor, formação de gomas), representam um veneno para diversos catalisadores empregados durante o refino. Um dos processos afetados é o de hidrocrackeamento (HCC), no qual se transformam frações mais pesadas do petróleo, gasóleos pesados e resíduos, em frações mais leves, como nafta, querosene e diesel, produtos estes de valor agregado bastante superior ao das frações originais. Compostos nitrogenados básicos desativam os sítios ácidos do catalisador de HCC (geralmente situados no suporte, sendo este um sólido ácido como sílicas-aluminas e zeólitas), reduzindo consideravelmente sua atividade.

Há várias abordagens possíveis para tentar preparar catalisadores de melhor desempenho, como testar novas fases ativas, variar o método de preparação e mudar o suporte, além das diversas combinações imagináveis entre estes fatores. Para que um material possa ser empregado comercialmente como suporte, não basta ter as propriedades químicas adequadas; deve também apresentar propriedades físicas e mecânicas apropriadas à operação em alta pressão (alta resistência mecânica) e aos procedimentos de regeneração (resistência a altas temperaturas, mesmo em presença de vapor d'água) empregados em reatores industriais (SONG, 2003.)

O efeito do suporte sobre as propriedades de um catalisador sempre constituiu um tópico de grande interesse. A influência do suporte sobre a atividade catalítica pode ser resultado de fatores importantes, como variações na dispersão e morfologia da fase ativa e, possivelmente, interações metal-suporte. Idealmente, deseja-se que todos os átomos da fase ativa estejam disponíveis na superfície. A dispersão da fase ativa é também função da interação metal-suporte, havendo sempre um nível ótimo de interação para um dado par fase ativa/suporte. O suporte também pode influenciar a

reatividade pelo favorecimento da exposição de certos planos cristalográficos, o que pode levar a alterações sutis da capacidade de doação/recepção de elétrons da fase ativa (OKAMOTO *et al.*, 2003).

Uma nova linha de suportes que vem sendo estudada mais recentemente é a do MCM-41. Este é membro de uma família de silicatos (alumínio pode ser introduzido na estrutura para gerar sítios ácidos comparáveis ao das sílicas-aluminas) denominada M41S. São peneiras moleculares mesoporosas com estrutura de poros hexagonais e de tamanho uniforme. O diâmetro destes poros pode ser ajustado na faixa de 1,5 a 10 nm, pela simples variação das condições de síntese (natureza e concentração dos reagentes, pH, temperatura) (BECK *et al.*, 1991 e 1992).

Uma das vantagens da utilização deste material como suporte de catalisadores é o fácil acesso das moléculas mais volumosas, presentes em quantidades significativas nas frações mais pesadas do petróleo, aos sítios ativos, dada a grande largura dos poros (ZHAO *et al.*, 1996). Outra vantagem de extrema importância é a considerável tolerância a compostos nitrogenados quando testados em condições semelhantes às empregadas no HCC, além de uma boa seletividade para a produção de destilados médios (cuja produção é de grande interesse econômico para atender à demanda do mercado nacional) (APELIAN *et al.*, 1993; CORMA *et al.*, 1995). Estes materiais são, portanto, de grande interesse para a indústria nacional, sendo potencialmente úteis para o preparo de catalisadores de HCC melhor adaptados ao petróleo extraído em território brasileiro. Catalisadores de HCC à base de Al-MCM-41 foram preparados e testados no quadro de um projeto CTPETRO, com resultados promissores: a atividade dos catalisadores de MCM-41, na presença de compostos nitrogenados básicos, foi bem superior à de um catalisador comercial de HCC à base de sílica-alumina (BARBOSA *et al.*, 2001).

Contudo, quando se considera a possibilidade de, num futuro próximo, partir para a produção destes materiais em maior escala, um dos problemas que se coloca é o dos resíduos poluentes gerados na síntese da peneira molecular. No preparo do Al-MCM-41, emprega-se uma fonte de Si, uma de Al, um componente para ajuste de pH, um solvente (geralmente água) e um agente direcionador, fundamental para a formação da estrutura mesoporosa, comumente constituído por um composto do tipo

haletos ou hidróxido de alquiltrimetilamônio (cadeias na faixa de C₁₂ a C₁₆) (SAYARI A., 1996). As paredes da peneira molecular se formam em torno de estruturas geradas pela associação destas moléculas, que devem ser eliminadas após a síntese para liberar os poros, o que se faz geralmente por meio de lavagem e/ou calcinação (CORMA *et al.*, 1994). Os subprodutos gerados na eliminação do agente direcionador constituem uma mistura complexa de compostos nitrogenados que, além de serem poluentes e apresentarem odor desagradável, são muitas vezes tóxicos (BAGSHAW *et al.*, 1995; PROUZET *et al.*, 1999).

Uma maneira de resolver este problema seria testar como agente direcionador os derivados etoxilados de ésteres do sorbitol com ácidos graxos. Tais compostos são mais baratos que os sais de amônio quaternários, além de serem atóxicos e biodegradáveis, já tendo sido empregados na síntese de silicatos mesoporosos com textura semelhante ao desejado para suportes de catalisadores de HCC (áreas específicas de 600 a 770 m².g⁻¹ e poros de 30 a 40 Å) (PROUZET *et al.*, 1999). Porém, resta ainda verificar se a inserção do alumínio na estrutura do silicato mesoporoso, indispensável para a criação dos sítios ácidos necessários para o craqueamento, pode ser realizada a contento com este tipo de agente direcionador, já que nenhuma síntese deste tipo foi encontrada na literatura.

2. OBJETIVOS

Objetivo geral

O objetivo principal deste projeto é preparar catalisadores para hidrocrackeamento resistentes ao envenenamento por compostos nitrogenados básicos com um suporte que tenha sido obtido a partir de um procedimento de síntese que empregue um agente direcionador biodegradável, que não gere resíduos tóxicos quando de sua retirada da estrutura da peneira molecular.

Objetivos específicos

- i. Utilizar Tween-20 e Tween-60 como agente direcionador para sintetizar peneiras moleculares mesoporosas do tipo MCM-41;
- ii. Variar o teor de alumínio incorporado à estrutura da peneira molecular;
- iii. Caracterizar as peneiras moleculares sintetizadas;
- iv. Preparar catalisadores de Ni-Mo por impregnação das peneiras moleculares;
- v. Caracterizar os catalisadores.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1- *Peneira Molecular MCM-41*

O conceito de peneira molecular foi criado em 1932 por McBain e se aplica a sólidos capazes de adsorver seletivamente moléculas cujo tamanho permite sua entrada nos canais. De acordo com a IUPAC (SING *et al.*, 1985), os materiais porosos, incluindo as peneiras moleculares, são divididos em três classes: microporosos (<2 nm), mesoporosos (2-50 nm) e macroporosos (>50 nm). As zeólitas são membros bem conhecidos da primeira classe. Zeólitas apresentam excelentes propriedades catalíticas para o refino de óleo, petroquímica e síntese orgânica. Entretanto, as aplicações das zeólitas são limitadas pelos poros relativamente pequenos.

Nos últimos anos, ambientalistas e economistas têm suscitado grande interesse para redesenhar processos comercialmente importantes, para que o uso de substâncias nocivas e a geração de resíduos tóxicos possam ser evitados. A este respeito, não há dúvidas de que a catálise heterogênea pode desempenhar um papel fundamental no desenvolvimento de processos ambientalmente benignos em refino de petróleo, petroquímica e química fina, na obtenção de determinados produtos, por exemplo, através da substituição de catalisadores ácidos líquidos por materiais sólidos. As zeólitas, especialmente, têm atraído grande atenção. No entanto, as zeólitas apresentam sérias limitações quando grandes moléculas de reagente estão envolvidas, em especial nos sistemas de fase líquida, como é frequentemente o caso na química fina, devido ao fato de que as limitações de transferência de massa são muito graves em sólidos microporosos. As tentativas para melhorar a difusão dos reagentes no catalisador têm sido até agora centradas no aumento do tamanho dos poros das zeólitas (DAVIS *et al.*, 1988). Uma importante linha de investigação tem incidido sobre o alargamento da dimensão dos poros na gama de mesoporos, permitindo a entrada de moléculas maiores nos sistema porosos.

Na década de 1990, como uma solução à limitação imposta pelos microporos das zeólitas, uma nova família de materiais porosos, que possui um sistema de poros ordenados de tamanho ajustável entre 15 e 100 Å e área específica muito alta (1000

$\text{m}^2.\text{g}^{-1}$), foi descoberta por cientistas da Mobil (BECK et al., 1992). Esta família de materiais foi denominada M41S, sendo composta por três tipos de fases: uma com simetria hexagonal $P6mn$ (MCM-41), apresentando um sistema de poros unidirecional, outra com simetria cúbica $Ia3d$ (MCM-48) e uma terceira fase lamelar (MCM-50), que sofre colapso quando é calcinada para remoção do agente direcionador (CORMA et al., 1997; BIZ, 1998). Dentre as fases estáveis, a MCM-41 é a mais estudada, devido à facilidade de síntese quando comparada com a MCM-48.

A MCM-41, denominação que corresponde a *Mobil Composition of Matter n°41*, mostra uma grande variedade de poros ordenados em formato hexagonal unidimensional, com uma estreita distribuição do tamanho dos poros. Um bom exemplo desta estrutura pode ser observado na figura 1. Nesta figura, pode-se notar o aspecto dos mesoporos uniformes, que são separados uns dos outros por paredes finas de sílica amorfa, de aproximadamente 1 - 1,5 nm de espessura. Estes materiais, por apresentarem altas áreas específicas e diâmetro de poros entre 20 e 100 Å; têm grande potencial na síntese orgânica, especialmente quando empregados em reações envolvendo moléculas de alto peso molecular (LENSVELD, 1974)

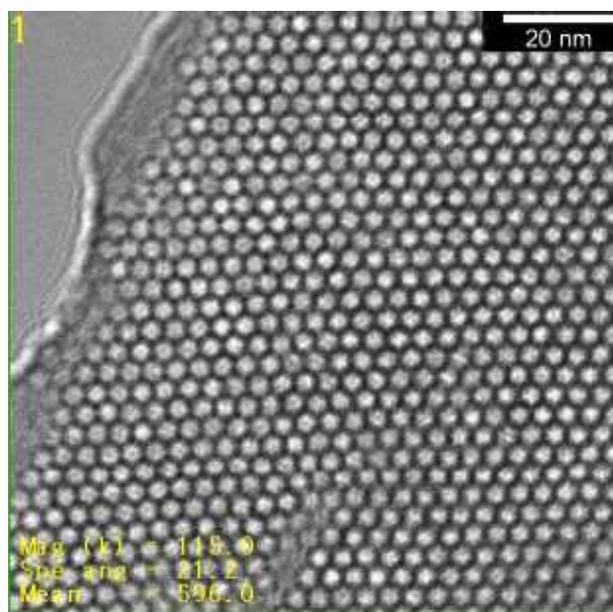


Figura 1. Micrografia eletrônica de transmissão de MCM-41, mostrando a estrutura dos mesoporos, em forma de colméia, separados por paredes finas amorfas (preto). Os poros são de aproximadamente 3 nm de diâmetro. (LENSVELD, 1974)

A MCM-41 vem sendo empregada em diversas reações: acilação, alquilação, rearranjo de Beckmann, ligação C-C (Diels-Alder, Heck, Paulson-Khand, etc), epoxidação, esterificação, hidrodessulfurização, remoção de NO_x, craqueamento, hidrocraqueamento, entre outras. Estudos indicam a viabilidade da utilização de misturas de MCM-41 e Zeólita Y no craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC). Foi demonstrado que a adição de MCM-41 à Zeólita Y aumenta o tamanho de poro e a área específica do catalisador, que ajuda no aumento do rendimento de gasolina e diesel e na diminuição de produtos gasosos e da deposição de carbono no catalisador. Acredita-se que a boa *performance* dessa mistura de catalisadores se deva ao ajuste da acidez e ao aumento do tamanho de poro. (LENSVELD, 1974)

A MCM-41 pode ser sintetizada por meio de uma ampla variedade métodos de preparação. Mas, um aspecto comum em todas as sínteses é a presença de um agente direcionador e de uma fonte de silício. Utiliza-se um agente mineralizante (solução de hidróxido de sódio ou amônio) para dissolver a fonte de silício, formando os íons silicato. Na presença das microemulsões micelares do direcionador, os ânions se difundem pelas superfícies micelares, devido a atrações eletrostáticas, formando a superfície do MCM-41 (CHEN *et al.*, 1993).

Várias fontes de silício aparecem na literatura: TEOS (tetraetilortossilicato), TMOS (tetrametilortossilicato) e sílicas pirolisadas, coloidais ou precipitadas (SAYARI, 1996; TANEV, 1995; INAGAKI, 1993).

Agente direcionador de estrutura, surfactante orgânico, também conhecido como “template”, é o agente que orienta a formação da estrutura durante a síntese, pois a mesma é construída ao redor dele. Existem vários direcionadores, sendo mais comum a utilização dos íons quaternários de amônio com cadeias alquilas longas, que durante a síntese se transformam em longos tubos com forma de bastão.

Estes surfactantes são fundamentais para o ajuste do tamanho e uniformidade dos poros dentro da faixa mesoporosa (15 a 100 Å) (WARD, 1990). Eles apresentam estrutura anfifílica, ou seja, possuem uma “cabeça” polar hidrofílica e uma “cauda” composta por uma cadeia carbônica hidrofóbica. Dependendo das condições do meio reacional (temperatura e concentração do surfactante) estas espécies se auto-organizam formando micelas com diferentes formas. A superfície exterior das micelas é

compreendida pelas partes hidrofílicas das moléculas dos surfactantes, enquanto que as partes hidrofóbicas são direcionadas para o centro das mesmas (SAYARI, 1996).

Devido à notável semelhança entre as estruturas finais dos M41S e as estruturas de mesofases de cristal líquido, apresentadas por sistemas constituídos de agente direcionador puro em água, os pesquisadores da Mobil propuseram um mecanismo, conhecido como mecanismo de direcionamento por cristal líquido, LCT (Liquid Crystal Templating), para a formação das peneiras moleculares mesoporosas M41S (KRESGE *et al.*, 1992). De acordo com este mecanismo, ânions silicato sofrem polimerização na superfície de micelas do agente direcionador existentes em uma fase de cristal líquido pré-formada. Após a remoção do direcionador, por calcinação ou qualquer outro procedimento de extração, o material mesoporoso é obtido.

Segundo este mecanismo, o agente direcionador de estrutura se auto-organiza dentro de uma fase de cristal líquido hexagonal, isto é, as micelas do tensoativo se agrupam em um ordenamento hexagonal antes de serem encapsulados por espécies inorgânicas. Assim, os ânions de silicato presentes no meio interagem com os grupamentos catiônicos do tensoativo e se condensam nas paredes das micelas. Com o processo de calcinação, o agente direcionador é removido do interior dos poros, formando cilindros de sílica de forma hexagonal (CHEN *et al.*, 1993).

Este mecanismo foi deduzido a partir de dados obtidos na presença de altas concentrações do tensoativo.

Uma segunda rota proposta sugere que as espécies inorgânicas presentes na solução participam do processo de ordenação da estrutura da mesofase direcionador-estrutura e têm influência em sua morfologia. Este mecanismo, proposto por Stucky e colaboradores (FIROUZI *et al.*, 1997), sugere que tais materiais resultam de um processo de organização cooperativo, envolvendo fortes interações eletrostáticas entre a superfície catiônica das micelas e os precursores inorgânicos, constituídos de ânions silicato ou aluminossilicato multivalentes. Segundo os autores, antes da adição dos precursores inorgânicos, monômeros do agente direcionador estão em equilíbrio dinâmico com seus agregados micelares esféricos e/ou cilíndricos. Quando da adição da sílica, ânions de silicato multivalentes deslocam os contra-íons originais do agente direcionador, promovendo o crescimento das micelas, o qual seria conseqüência direta

da diminuição da área ocupada pelas partes polares catiônicas do agente direcionador, devido à diminuição da repulsão entre as mesmas. Em última instância, estruturas orgânico-inorgânicas, organizadas em uma “mesofase silicatrópica”, seriam formadas, antecedendo ao processo de polimerização da sílica.

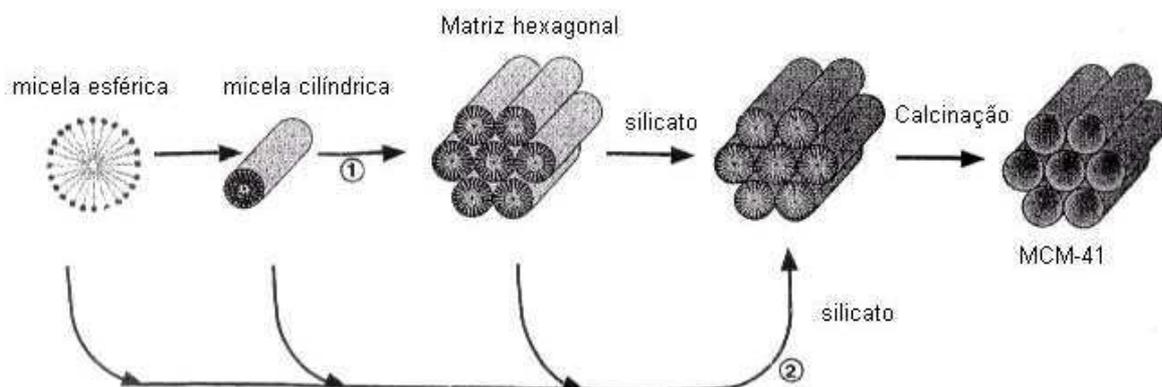


Figura 2. Possíveis mecanismos para a formação da MCM-41: (1) Fase cristal líquido, (2) Mecanismo cooperativo (BECK *et al.*, 1992)

Alguns fatores podem influenciar a síntese dos materiais nanoporosos, já que os mesmos têm sido preparados por uma grande variedade de condições. Os principais desses fatores são: a temperatura de cristalização, a fonte de silício, o pH, a utilização de cossolventes, os tipos de surfactante, a razão surfactante/ SiO_2 .

Após a síntese dos materiais nanoporosos necessita-se da calcinação para remover o template do sistema de poros. Altas temperaturas favorecem um rápido craqueamento e eliminação do template, porém, a estrutura ordenada da sílica pode ser destruída. O estudo do tempo e temperatura ideal para remoção do template é uma variável importante ao final da síntese do MCM-41.

3.2- *Influência da presença de Al no MCM 41*

A presença de alumínio na estrutura da peneira molecular, substituindo isomorficamente o silício, gera uma carga residual negativa, pois o alumínio é trivalente, enquanto que o silício é tetravalente. Esta carga residual deve ser compensada por um cátion. Quando o cátion de compensação é um íon H^+ , temos a formação de sítios ácidos de Brønsted, de força moderada, comparáveis com os de uma sílica-alumina (KOSSLICK *et al.* 1997, PU *et al.*, 1997).

O grau de extensão da incorporação do alumínio na estrutura tetraédrica do silicato depende da natureza do precursor utilizado para a preparação dos materiais.

Por exemplo, Janicke *et al.* (1994), e Reddy e Song (1996a e 1996b) informaram que o isopropóxido de alumínio é a melhor fonte para incorporação de Al (III) em MCM-41, enquanto que Luan *et al.* (1995) concluíram que sulfato de alumínio é a melhor escolha. Contraditoriamente, Borade e Clearfield (1995) afirmaram que aluminato de sódio seria a fonte que proporcionaria a máxima incorporação.

Muitas outras fontes de alumínio podem ser utilizadas, como: alumina, aluminato de sódio, ortofosfato de alumínio, acetilcetonato de alumínio, isopropilato de alumínio, hidróxido de alumínio e nitrato de alumínio. Portanto, a escolha da fonte de alumínio exerce uma grande influência na sua localização e coordenação nos aluminossilicatos mesoestruturados. (SELVAN *et al.*, 2000)

Assim como diferentes fontes podem ser empregadas, também podem ser realizados diferentes procedimentos de síntese para a incorporação do alumínio na estrutura da peneira molecular. A introdução do alumínio, durante ou após a síntese, geralmente resulta em perdas nos valores das propriedades texturais (área específica e volume de poros) e em diminuição do grau de organização da estrutura porosa, quando comparada com os materiais que são silicatos puros. Isto se deve ao fato de o comprimento das ligações Al–O serem diferentes dos comprimentos das ligações Si–O, fazendo com que a introdução do Al provoque distorções na estrutura (LUAN *et al.*, 1995; HITZ, 1997).

Um procedimento alternativo permite a preparação de materiais Al-MCM-41 a temperatura ambiente. A maior vantagem deste método, que utiliza TEOS, isopropóxido de alumínio e amônia como catalisador, é que os únicos cátions de compensação presentes no meio reacional são o amônio e o H^+ , o que, após calcinação irá gerar diretamente sítios ativos de ácidos de Brønsted (CARROTT *et al.*, 2006). Estes autores testaram então qual dos métodos seria o mais apropriado para a introdução do Al na estrutura do MCM-41. Os resultados mostraram que o método a temperatura ambiente utilizando isopropóxido de alumínio e brometo de tetradeciltrimetilamônio obtinha tanto sucesso quanto outros métodos usando brometo de hexadeciltrimetilamônio como agente direcionador e outras fontes de Al, tais como sulfato de alumínio ou aluminato de sódio. As amostras obtidas apresentaram estruturas regulares, com volumes de poros e áreas específicas elevados, e também poros muito uniformes. O aumento do teor de Al leva a uma diminuição gradual, mas não significativa, do grau de organização da estrutura e do volume dos poros, sendo este efeito mais notado com isopropóxido do que com o sulfato de alumínio. Com esta fonte de alumínio foi possível obter um material de razão atômica Si/Al = 13 com estrutura hexagonal bem organizada, alta porosidade e uniformidade de diâmetro de poros e sem aglomeração de partículas. As amostras preparadas a temperatura ambiente apresentam menor volume de poros, mas melhor uniformidade da dimensão dos poros do que aquelas preparadas por processo hidrotérmico a 377 K usando aluminato de sódio e suspensão de sílica Ludox. Portanto, com base nesses resultados, concluiu-se que o método de síntese a temperatura ambiente conduz à formação, em um curto período de tempo, de materiais MCM-41 bem estruturados e que apresentam atividade catalítica em reações que necessitam de sítios ácidos semelhantes ou melhores do que aqueles preparados por uma rota hidrotérmica. O uso de sulfato de alumínio como precursor no método a temperatura ambiente parece ser uma boa alternativa para o isopropóxido de alumínio, para teores de Al até a razão Si/Al de 13 (RIBEIRO CARROT *et al.*, 2006).

Uma das limitações encontradas na síntese do Al-MCM-41 ocorre durante a etapa de calcinação. Devido às altas temperaturas, ocorre a hidrólise do alumínio estrutural

pelo vapor de água gerado da combustão do surfactante; desta forma, após o processo de eliminação do surfactante, observa-se uma diminuição do alumínio tetraédrico.

Para a remoção do agente direcionador, o procedimento mais usado é a queima do mesmo a temperaturas de aproximadamente 540°C, após lavagem com água e secagem prévia do produto. Em geral, utiliza-se inicialmente um fluxo de nitrogênio na queima do direcionador, de forma a minimizar a formação de vapor d'água, oriundo da combustão da cadeia carbônica do surfactante com oxigênio, a qual poderá provocar a desaluminização da estrutura (remoção do Al em coordenação tetraédrica).

Outra limitação na incorporação do Alumínio ao MCM-41 se dá porque o aumento da quantidade de alumínio provoca uma diminuição no ordenamento estrutural em relação ao encontrado na estrutura do MCM-41, o que é indicado pela redução na resolução do difratograma de raios-X (uma das caracterizações utilizadas para os materiais mesoporosos (CASTRO, 2009).

3.3- *Hidroprocessamento*

Os hidroprocessamentos englobam uma série de processos que empregam hidrogênio como reagente. Nele se incluem os hidrotreatamentos (HDT), que visam à remoção de compostos indesejáveis de frações e produtos de petróleo, tais como compostos sulfurados (HDS) e nitrogenados (HDN). Os hidrotreatamentos são de fundamental importância no esquema de refino e são empregados tanto no pré-tratamento de cargas para diversos processos, como no ajuste final de qualidade de produtos do petróleo. Nestes processos, são comumente empregados na indústria catalisadores à base de sulfetos mistos de um metal do grupo VIB (Mo, W) e um metal do grupo VIII (Co, Ni), geralmente suportados sobre γ -alumina, podendo ainda conter promotores como o fósforo e a sílica.

O hidroprocessamento inclui, também, os processos de hidrocraqueamento (HCC), que visam à valorização de frações pesadas de petróleo (gasóleos pesados e resíduos), via conversão a frações mais leves, de maior valor agregado, como o diesel, o querosene e a nafta.

O hidrocraqueamento (HCC) pode ser definido como o conjunto de reações de craqueamento que se passam na presença de hidrogênio, que podem ou não ocorrer na presença de um catalisador (SULLIVAN e SCOTT, 1983). Pode-se também definir o HCC como qualquer processo de conversão de hidrocarbonetos empregando hidrogênio no qual pelo menos 50% das moléculas de reagente sofrem redução de peso molecular.

O HCC é um dos mais antigos processos de conversão de hidrocarbonetos, tendo sido desenvolvido na Alemanha, em torno de 1915. O catalisador consistia de sulfetos metálicos de níquel ou tungstênio suportados em montmorilonita tratada com HF ou sílica-alumina. As condições de reação eram da ordem de 200-700 bar e 375-648 K, o que implicava em elevados custos de instalação e operação das unidades e acabou provocando o quase abandono deste processo após a 2ª Guerra.

Durante as décadas de 1950 e 1960, diversos progressos tecnológicos, notadamente uma sensível melhora no desempenho dos catalisadores e no projeto dos reatores, permitiram o uso de pressões mais baixas, da ordem de 70-150 bar. Estes fatores, em conjunto com a disponibilidade de hidrogênio a um custo relativamente baixo, proveniente das unidades de reforma com vapor que começaram a operar nesta época, renovaram o interesse dos refinadores pelo HCC (WARD, 1993).

O hidrocraqueamento é, hoje em dia, um processo já bem estabelecido. Nos últimos anos, tem atraído cada vez mais atenção, devido à sua flexibilidade e aos altos rendimentos de produtos de boa qualidade que podem ser obtidos. Diversos tipos de cargas podem ser tratados, tais como: gasóleos provenientes de destilação atmosférica ou a vácuo, de craqueamento catalítico em leito fluidizado ou térmico, ou até mesmo frações mais pesadas. A gama de produtos que podem ser obtidos é muito ampla: GLP, nafta, destilados médios (diesel ou querosene de aviação) e óleos básicos para lubrificantes, sendo possível variar facilmente a distribuição destes produtos. A maior desvantagem continua sendo o investimento mais elevado na instalação e operação das unidades, devido ao uso de alta pressão (80 a 150 bar) e ao grande consumo de hidrogênio (WARD, 1990).

Os catalisadores de hidrocraqueamento contêm basicamente duas funções: a hidrogenante-desidrogenante e a ácida, responsável pelo craqueamento. No

mecanismo de reação bifuncional conhecido como “hidrocraqueamento ideal” (WEITKAMP *et al.*, 1983) a etapa inicial consiste na desidrogenação de uma parafina a olefina, seguida de adsorção num sítio ácido, onde a olefina é protonada, formando um íon carbênio. Este, após um possível rearranjo para uma forma mais estável, sofre craqueamento via cisão da ligação C-C na posição β , formando uma olefina mais leve e um íon que podem ser hidrogenados, formando as parafinas correspondentes.

Variações nas quantidades relativas e nas propriedades das duas funções levam a mudanças consideráveis nas características dos produtos obtidos. Catalisadores com menor poder de craqueamento e uma função hidrogenante mais forte favorecem a formação de produtos com ponto de ebulição mais elevado, como os destilados médios, e minimizam a produção de hidrocarbonetos leves. Catalisadores com funções ácidas fortes, mas de menor poder hidrogenante, tendem a produzir compostos de baixo ponto de ebulição, como gasolina e outras frações mais leves, levando a uma razão parafinas lineares/ramificadas mais elevada e a um nível menor de saturação dos aromáticos. A nafta assim produzida apresenta octanagem mais elevada ((SULLIVAN e MEYER, 1975)

Em geral, os componentes da função hidrogenante-desidrogenante são elementos dos Grupos VIII e VIb, em particular metais nobres, como platina e paládio, ou pares de sulfetos de metais não-nobres, como Co-Mo, Ni-Mo ou Ni-W. Este último grupo também possui atividade de hidrodesnitrogenação e de hidrodessulfurização, sendo consideravelmente menos dispendiosos que os metais nobres. (WARD, 1990).

A função ácida é responsável pela etapa de craqueamento, sendo também em geral um suporte de alta área específica para a função hidrogenante. Há três tipos principais: (i) suportes constituídos por óxidos completamente amorfos, como a sílica-alumina (nesta categoria, o tipo de material mais utilizado), sílica-magnésia, sílica-titânia e sílica titânia-zircônia; (ii) suportes cristalinos, como as zeólitas; (iii) misturas de suportes cristalinos e óxidos amorfos em diversas proporções (SULLIVAN E SCOTT, 1983).

Originalmente, empregavam-se exclusivamente óxidos amorfos, mas, hoje em dia, estes suportes são usados apenas em aplicações especiais, como quando se deseja maximizar a produção de destilados médios ou de óleos básicos para lubrificantes. O

rendimento destes produtos com este tipo de catalisador pode chegar a 97% vol., permanecendo neste nível por tempos prolongados. Os catalisadores amorfos são muito sensíveis à presença de compostos orgânicos nitrogenados e à amônia resultante da degradação destes. São usados principalmente em processos de dois estágios, nos quais os compostos contendo enxofre e nitrogênio são eliminados na primeira etapa ((WARD, 1993).

Atualmente, a maior parte dos processos usa catalisadores contendo zeólitas, devido à maior acidez, área específica mais elevada e maior resistência ao coqueamento e à presença de compostos nitrogenados deste tipo de material, quando comparado aos catalisadores à base de sílicas-aluminas. A atividade dos catalisadores zeolíticos não só é maior, como também o tempo de campanha (tempo de uso do catalisador antes que este tenha que passar por um processo de regeneração) é mais longo. Vários tipos de zeólitas carregadas com metais nobres ou não nobres têm sido usados comercialmente. Catalisadores à base de mordenita produzem satisfatoriamente hidrocarbonetos na faixa de C3 a C4 a partir da nafta. As zeólitas Y decationizadas com baixo teor de sódio ou associadas com terras raras são altamente ativas, mas elas devem ser trocadas com um cátion divalente para produzir a estabilidade desejada. Catalisadores de paládio suportados em zeólita Y são muito eficientes.

3.4- *Mecanismo de reação do hidrocraqueamento do cumeno*

Sabe-se que as reações de HCC ocorrem mediante mecanismo bifuncional, através de sítios ácidos e hidrogenantes, associados ao suporte e à fase ativa, respectivamente. A reação de HCC do cumeno vem sendo bastante utilizada para avaliar as propriedades ácidas de catalisadores, principalmente por ocorrer essencialmente na presença de sítios ácidos de Brønsted.

De uma maneira geral, no hidrocraqueamento do cumeno sob suportes ácidos e catalisadores sulfetados, apenas benzeno e propano são obtidos como produtos principais de reação, como ilustrado na Figura 3.

Inicialmente, o cumeno é adsorvido sobre um sítio ácido de Brønsted, gerando um íon carbênio correspondente. Este íon carbênio pode regenerar o próton inicial e a molécula de cumeno, ou ainda, craquear o cumeno, originando benzeno na fase gasosa mais um cátion propil adsorvido na superfície. Este cátion, por sua vez, pode sofrer desidrogenação, gerando propileno na forma gasosa e regenerando o sítio ácido de Brønsted. Em seguida, o propileno é hidrogenado, produzindo propano (CORMA e WOJCIECHOWSKI, 1982).

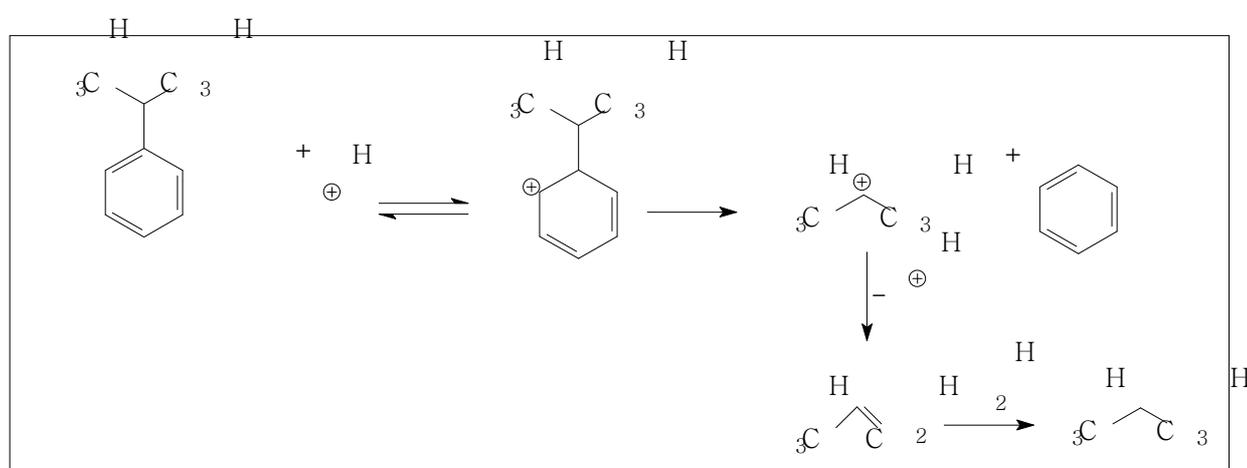


Figura 3. Mecanismo reacional de HCC do cumeno produzindo benzeno e propano

No geral, a conversão do cumeno tem sido utilizada por diversos autores para avaliação de catalisadores bifuncionais. Esta molécula tem a vantagem de que a função ácida pode ser avaliada através da formação de produtos de desalquilação (benzeno e C3) e a função hidrogenante através da formação de produtos saturados.

Reações secundárias como isomerização, craqueamento da cadeia lateral e desidrogenação podem estar presentes, complicando a análise dos resultados. Em presença de pressões moderadas de hidrogênio, a reação de desidrogenação para a formação de α -metilestireno é inibida. Normalmente, a formação de produtos de desproporcionamento é também pequena para as condições e catalisadores utilizados em processos de hidrocraqueamento (CARDOSO, JORDÃO e MACHADO, 2001).

Desta forma, o balanço entre as funções ácidas e hidrogenantes do catalisador pode determinar o caminho pelo qual o hidrocraqueamento irá preferencialmente

ocorrer e, conseqüentemente, a natureza dos produtos da reação. Na Figura 4, é apresentado o esquema das principais etapas do HCC do cumeno, considerando as possíveis reações paralelas (SANTOS, 2008).

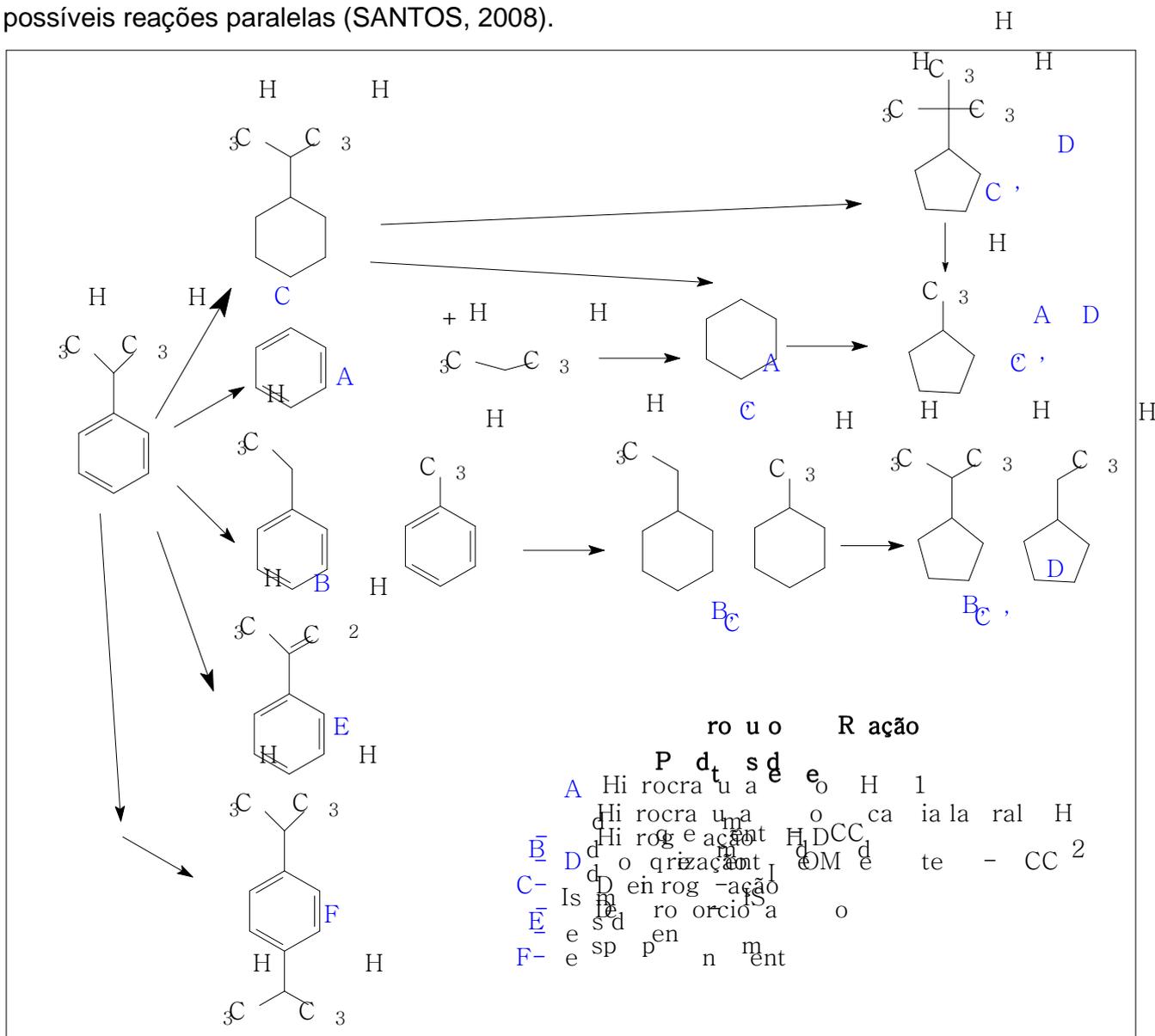


Figura 4. Esquema reacional proposto para o HCC do cumeno (CABRAL, 1999)

3.5- Caracterização dos catalisadores

Seguem-se as principais formas de caracterização de catalisadores que foram utilizadas neste trabalho.

3.5.1- Difração de Raios X – DRX

Por meio da difração de raios X obtêm-se informações sobre a arquitetura dos poros do material mesoporoso, sendo possível determinar o arranjo cristalino, sua simetria e pureza de fase. (ČEJKA *et al.*, 2001).

Os difratogramas de raios X das estruturas da MCM-41 apresentam de modo geral um padrão típico de 4 picos, sendo um pico mais intenso, apresentando índice de Miller igual a 100, a ângulos baixos e três picos mais fracos a ângulos maiores (índices 110, 200 e 210). Um difratograma típico de MCM-41 é apresentado na figura 5.

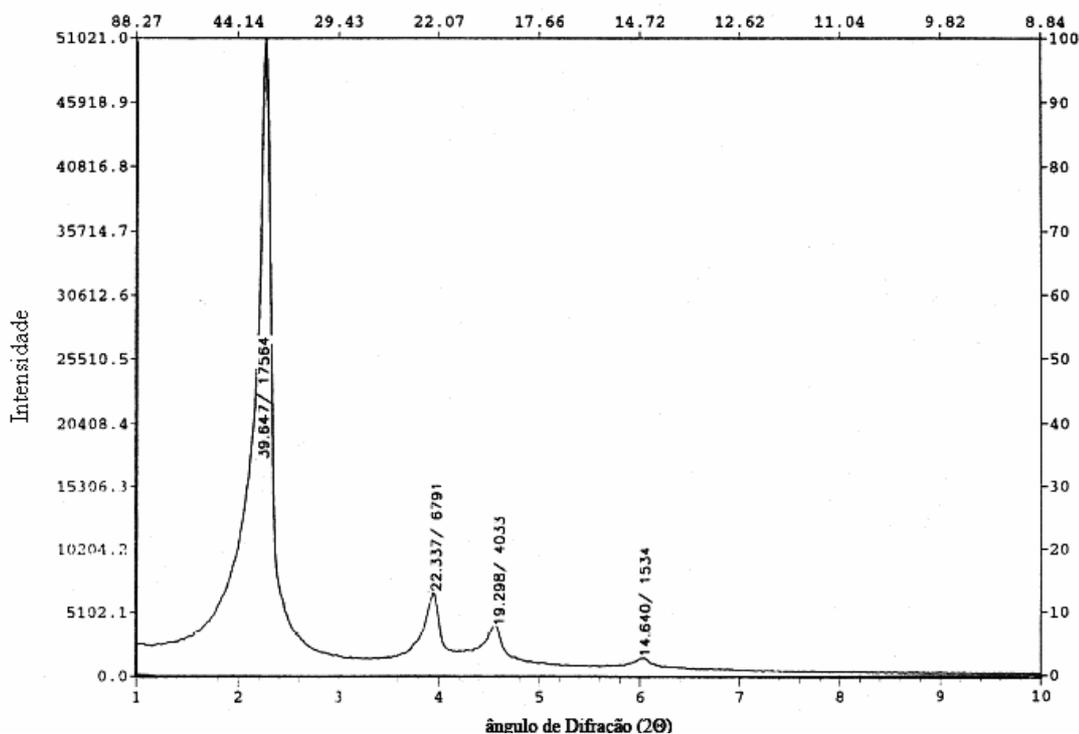


Figura 5. Difratograma de Raios-X da MCM-41 (OCCELLI e BIZ, 2000)

3.5.2 – Adsorção de N_2

Técnicas de adsorção são usadas para determinar a porosidade e área específica dos materiais. Diferentes modelos podem ser usados para calcular a distribuição do tamanho dos poros, sendo que o adsorbato mais comumente usado é o nitrogênio a 77 K.

Medidas de adsorção indicam que sílicas mesoporosas têm alta porosidade ($0,7 - 1,2 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) e grande área específica, podendo ultrapassar $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 da MCM-41, segundo a IUPAC, são isotermas do tipo IV, que são típicas de materiais mesoporosos em que ocorre processo de adsorção em monocamada a baixas pressões, seguida de adsorção em multicamadas, com o aparecimento do ponto de inflexão a partir de pressões relativas intermediárias (P/P_0 na faixa de $0,25-0,50$), associado à condensação capilar nos mesoporos. Neste ponto, a quantidade de gás adsorvido aumenta abruptamente com pequena variação de pressão, devido à condensação das moléculas do adsorbato abaixo de sua pressão de vapor. O adsorbato no estado líquido preenche mesoporos primários até o ponto em que a inclinação da curva diminui, formando um patamar quase horizontal. O volume adsorvido a baixas pressões corresponde à adsorção em múltiplas camadas sobre a parede dos poros e não indicam fases microporosas (BRANTON *et al.*, 1996).

Uma isoterma típica de adsorção-dessorção do tipo IV com histerese de uma amostra de MCM-41 pode ser vista na Figura 6.

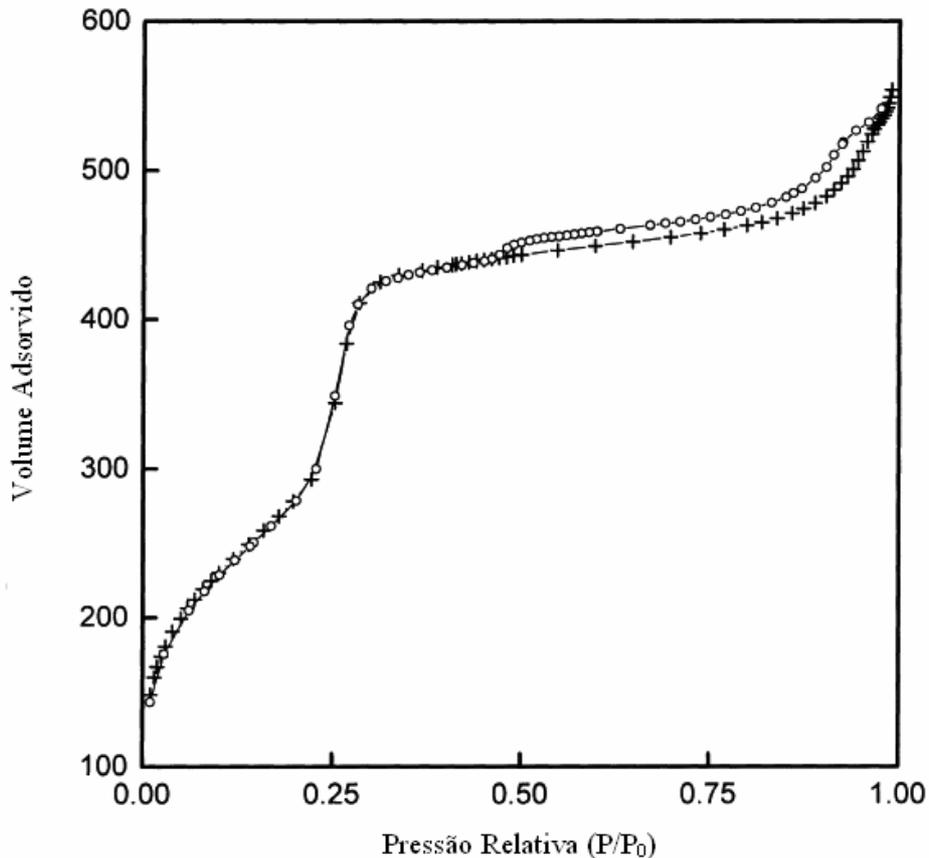


Figura 6. Isoterma de adsorção-desorção de nitrogênio da MCM-41 (PARK *et al.*, 1998).

3.5.3 – Dessorção a Temperatura Programada - TPD

Dessorção a temperatura programada permite experimentos em que a taxa de dessorção de uma molécula-sonda da superfície de uma amostra é acompanhada, enquanto a temperatura do substrato é elevada continuamente, numa rampa linear. As moléculas comumente usadas são NH_3 , H_2 , CO e CO_2 . TPD é usado para caracterizar estados de adsorção e para determinar a cinética de dessorção. Qualitativamente, TPD pode ser interpretado pelo fato de que, quanto mais alta a temperatura de dessorção, mais fortemente o adsorbato está ligado à superfície. TPD é usado para determinar (ARAÚJO, 2008):

- A camada de adsorbato;
- A quantidade de moléculas dessorvidas como uma função de temperatura;

- O comportamento do catalisador durante a calcinação com um gás de arraste inerte;
- A interação de moléculas, tais como amônia com zeólitas, para medidas de acidez.

3.5.4 – Redução a Temperatura Programada – TPR

A redução a temperatura programada (TPR), é amplamente aplicada nos estudos de catalisadores, pois os perfis de TPR podem fornecer informações a respeito da influência do método de preparação dos catalisadores, suportes e de tratamentos térmicos na formação das fases ativas. Além disso, interações entre os metais, interações metal-suporte, formações de ligas, natureza das fases, influência dos precursores e do suporte nas propriedades do catalisador, dispersões dos metais na superfície dos catalisadores e medida indireta do tamanho médio dos cristais metálicos. A técnica consiste em monitorar reações mássicas ou de superfície de sólidos com sua atmosfera gasosa, pela análise contínua da fase gasosa. A amostra é submetida a um aumento programado de temperatura, enquanto uma mistura gasosa redutora flui através dela. As variáveis que controlam e influenciam o processo da redução são: concentração e velocidade do fluxo do agente redutor, velocidade de incremento da temperatura, quantidade e tamanho das partículas das amostras e a geometria do equipamento utilizado (CABRAL, 2008).

3.5.5 – Espectroscopia de Refletância Difusa – DRS

As análises de DRS permitem identificar o estado de oxidação do precursor da fase ativa através das transições d-d características dos metais de transição.

A absorção da radiação ultravioleta ou visível excita os elétrons da molécula, dando origem às chamadas transições eletrônicas. Nestas transições, os elétrons de valência são promovidos de seu estado normal para estados de mais alta energia (estado excitado). De maneira geral, o tempo no estado excitado é da ordem de 8-10s, findo o qual, o excesso de energia é emitido na forma radiativa (luminescência,

fluorescência) ou na forma não-radiativa (decaimento térmico). Este último tipo de relaxação, isto é, sem emissão de luz, é importante para a espectroscopia de absorção UV-Vis (DELANNAY, 1984).

4. METODOLOGIA

4.1- Síntese das peneiras moleculares

A síntese do Al-MCM-41 foi feita a partir de uma solução aquosa contendo o agente direcionador, tetraetilortossilicato (TEOS, Fluka) como fonte de silício, um eletrólito (NaCl ou NaBr, ambos Vetec) e uma fonte de alumínio. Foram testados: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, AlCl_3 (ambos Vetec), NaAlO_2 (Indústrias Químicas Cataguases) e isopropóxido de alumínio (Aldrich). Os agentes direcionadores testados foram o TWEEN-20 e o TWEEN-60, da Oxiteno, que são derivados etoxilados de ésteres do sorbitol com, respectivamente, ácido láurico (cadeia de 12 carbonos) e ácido esteárico (cadeia de 18 carbonos). A composição molar do meio reacional foi TWEEN-(20 ou 60), 0,02; TEOS, 0,16; NaX, 0,004; e H_2O , 55,6. Nas primeiras sínteses, não houve a incorporação de Al, pois o objetivo principal era testar o efeito dos eletrólitos: NaCl ou NaBr (substituindo o NaF, que é comumente empregado para ajustar a força iônica do meio, mas cuja comercialização é controlada no Brasil). Posteriormente, procurou-se determinar a melhor fonte de alumínio (experimentos realizados com ambos os agentes direcionadores testados) e o efeito de sua ordem de adição (testes feitos apenas com o TWEEN-20). Nestas sínteses, empregou-se uma razão sílica/alumina (SAR) de 40, sendo o NaCl o eletrólito empregado.

No preparo, o agente direcionador foi inicialmente dissolvido em água destilada. Após a diluição, o TEOS foi adicionado, colocando-se a solução sob agitação magnética até que a dissolução fosse completa. Em algumas sínteses, a fonte de alumínio foi adicionada neste momento. A mistura foi tratada com ultra-som por 10 minutos e deixada em repouso por 24 h. Obteve-se uma solução transparente com uma espuma por cima que foi retirada antes da adição do eletrólito.

Adicionado o eletrólito (em algumas sínteses, o Al foi incorporado nesta fase, logo após a adição do eletrólito), a solução permaneceu num banho termostatizado a 308 K - por 48 h, no caso dos preparos sem adição de alumínio, ou por 144 h (6 dias), nas sínteses com Al. O sólido obtido foi filtrado, lavado com água destilada, secado e calcinado (473 K, por 6 h, e 893 K, por 6 h; velocidade de aquecimento de $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$).

Novas amostras, utilizando TWEEN-60 como agente direcionador e sulfato de alumínio, foram preparadas conforme descrito anteriormente. Nestas sínteses, a quantidade de alumínio foi ajustada para que a razão sílica/alumina (SAR) desejada fosse obtida. As razões empregadas foram SAR: 30, 40 e 60.

4.2- *Caracterização das peneiras moleculares*

A composição elementar das amostras sintetizadas foi determinada por Fluorescência de Raios-X (FRX), empregando-se um aparelho Shimadzu EDX-700.

As análises de difração de Raios-X das peneiras moleculares após a calcinação foram realizadas em um difratômetro Miniflex - Rigaku, usando radiação $\text{Cu K}\alpha$ (1,54184 Å) a 30 kV (15 mA), utilizando o método de medida a tempo fixo em uma faixa de varredura de $1,2^\circ$ a 10° , com passos de $0,02^\circ$ e tempos de retenção a cada passo de 2 segundos.

A área específica, que foi calculada pelo método BET (Brunauer-Emmet-Teller), e o volume de poros e a distribuição de diâmetros dos poros, ambos calculados pelo método BJH (Barret-Joyner-Hallenda) na dessorção, foram determinados por fisissorção de N_2 , empregando-se um equipamento Autosorb 1C da Quantachrome. As amostras foram previamente aquecidas sob vácuo, a 573 K, durante uma hora.

A acidez total foi determinada através de TPD. A amostra, aquecida a 373 K, é colocada sob fluxo contínuo de amônia pura ($30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) durante 20 minutos. Após este período, a amostra fica sob fluxo de He ($30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) até que toda a amônia fracamente absorvida seja eliminada. A temperatura é então elevada a 773 K (velocidade de aquecimento de $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$), sendo a dessorção de amônia acompanhada por meio de um detector de condutividade térmica (TCD). O aquecimento a 773 K é mantido até que o sinal do TCD retorne à linha base. A acidez total é estimada pela área sob os perfis de dessorção.

4.3- Síntese dos catalisadores

Catalisadores de Ni-Mo (10% (p/p) de óxido de molibdênio, MoO_3 , e 3,4% (p/p) de óxido de níquel, NiO) foram preparados a partir da impregnação seca (empregando um volume de solução igual ao volume de poros do sólido) dos suportes.

O volume de poros de cada suporte foi determinado adicionando-se água destilada ao suporte, previamente secado por uma noite a 373 K, com o auxílio de uma bureta, até que este ficasse saturado.

- Impregnação Seca do HeptaMolibdato de Amônio - $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

O heptamolibdato de amônio (Vetec) foi dissolvido numa solução 6% de H_2O_2 (Vetec) em água destilada. O volume desejado desta solução foi gotejado lentamente sobre o suporte (Al-MCM-41) com o auxílio de uma bureta, sob agitação manual contínua. Após secagem (373 K, por uma noite), o material foi calcinado a 773 K durante 3 horas.

- Impregnação Seca do Nitrato de Níquel – $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Processo semelhante ao anterior, exceto pelo fato do nitrato de níquel (Vetec) ter sido diluído em água destilada.

4.4- Caracterização dos Catalisadores

A composição elementar das amostras sintetizadas também foi determinada por Fluorescência de Raios-X (FRX), empregando-se um aparelho Shimadzu EDX-700.

A área específica (calculada pelo método BET), o volume de poros e a distribuição de diâmetros dos poros (ambos calculados pelo método BJH na dessorção) foram determinados por fisissorção de N_2 , empregando-se um equipamento Autosorb 1C da

Quantachrome. As amostras foram previamente aquecidas sob vácuo, a 573 K, durante uma hora.

As análises de difração de Raios-X foram realizadas em um difratômetro Shimadzu, modelo XRD-7000, com fonte de Cu K α , na tensão de 30 kV e corrente de 15 mA. O ângulo percorrido foi de $1,2^\circ < 2\theta < 10^\circ$, com tamanho de passo de $0,02^\circ$ e tempo de 2 segundos por passo.

A acidez total foi determinada através de TPD (metodologia já descrita anteriormente em 4.2) e a reducibilidade das amostras por TPR (sigla em inglês que significa Redução com Temperatura Programada). O método utilizado para o TPR é semelhante ao TPD, dado que o aparelho é o mesmo. No ramo de referência do DCT passa apenas N₂ puro e, no de análise, uma mistura de gases (3% de H₂ em N₂), ambos com suas vazões mantidas constantes e iguais (30 mL.min⁻¹). O sistema possui *trap* imerso em isopropanol parcialmente congelado para reter o vapor d'água formado durante o teste pela redução dos óxidos. A amostra é mantida a 100°C durante aproximadamente uma hora e, posteriormente, eleva-se a temperatura até 500°C, a uma taxa de 5°C.min⁻¹, permanecendo nesta temperatura por uma hora. Para cada teste foi utilizada a massa de 0,200 g de amostra.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1- Influência do eletrólito nos suportes

Sínteses sem incorporação de alumínio foram realizadas para testar o efeito do uso de NaCl ou NaBr para ajustar a força iônica do meio reacional, em substituição ao NaF, mais comumente empregado nas sínteses encontradas na literatura. No Brasil, a comercialização de diversos fluoretos é controlada pelo Exército, pois estes compostos podem ser usados na fabricação de armas químicas, gerando consideráveis entraves burocráticos para sua aquisição.

Tabela 1. Caracterização textural [área específica ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) / volume de poros ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$) / diâmetro médio de poro (Å)] das amostras preparadas sem alumínio.

Eletrólito	TWEEN-20	TWEEN-60
NaCl	600 / 0,24 / 18	683 / 0,31 / 23
NaBr	591 / 0,27 / 18	687 / 0,34 / 23

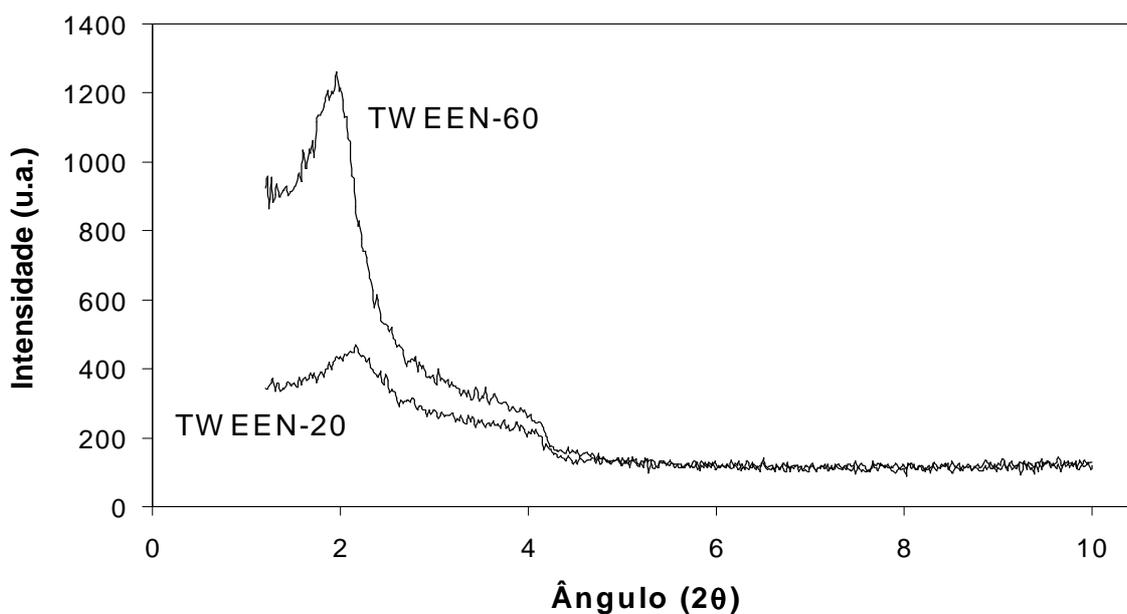


Figura 7. Difratogramas das amostras preparadas sem alumínio.

Os resultados obtidos não mostraram diferenças significativas entre as amostras preparadas com NaCl ou NaBr empregando o mesmo agente direcionador. As áreas específicas, volumes de poros e diâmetros médios de poros, mostrados na Tabela 1, são muito próximos entre si. O mesmo foi observado em relação aos difratogramas de Raios-X, mostrados na Figura 7, que são consistentes com o esperado de uma estrutura mesoporosa semelhante à da MCM-41, embora as bandas correspondentes às reflexões 110 e 200 não estejam resolvidas, aparecendo como um ombro (entre 3° e 4°) na banda principal (aproximadamente 2°), correspondente à reflexão 100. Estes resultados mostraram-se próximos aos descritos na literatura (PROUZET *et al.*, 1999) para sínteses empregando o NaF, que apresentaram áreas específicas na faixa de 600 a 770 m².g⁻¹. Dada a similaridade dos resultados, optou-se por realizar o restante das sínteses, para testar a incorporação do Al, com apenas um dos eletrólitos, o NaCl.

Ao compararem-se os resultados obtidos com o mesmo eletrólito e agentes direcionadores diferentes, observou-se que as amostras obtidas com o TWEEN-60 apresentaram áreas específicas e volumes de poros maiores que as preparadas com o TWEEN-20. Os difratogramas obtidos com as amostras preparadas com o TWEEN-60 apresentaram bandas de intensidade bem maior que as sintetizadas com o TWEEN-20. Estes resultados sugerem que o uso do TWEEN-60 resultou na formação de estruturas mais organizadas, com poros mais uniformes, o que foi confirmado pela fisissorção, como se pode ver na Figura 8. A amostra feita a partir do TWEEN-60 mostra uma distribuição de diâmetro de poros mais estreita, em torno de um único máximo, enquanto que a do TWEEN-20 é mais larga e praticamente bimodal, com parte dos poros em torno de 20 Å e parte entre 30 e 150 Å. O diâmetro médio de poro mais elevado das amostras preparadas com TWEEN-60 estaria relacionado ao comprimento maior da cadeia do ácido graxo (C₁₈) em relação ao do TWEEN-20 (C₁₂).

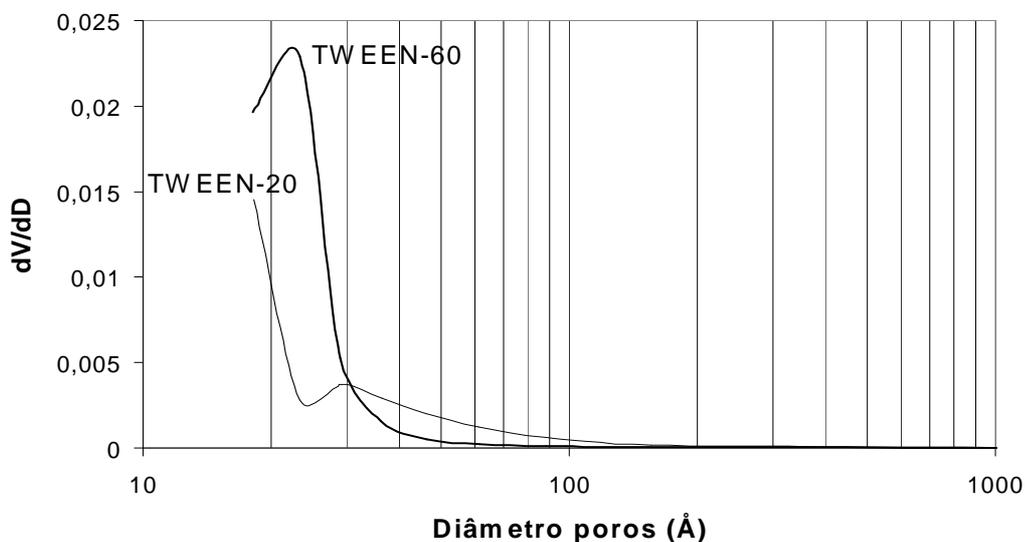


Figura 8. Distribuição de diâmetros de poros das amostras preparadas sem alumínio.

5.3- *Influência da ordem de adição e da natureza da fonte de Alumínio*

A presença da fonte de Al no meio reacional de alguma forma diminuiu a velocidade de reação. Enquanto que, nos preparos dos silicatos puros, todo o sólido já havia se formado após 48 h, nas sínteses com alumínio quase nada havia sido formado neste intervalo, tendo sido necessário prolongar o tempo de reação para até seis dias para que a reação se completasse.

Nos testes para determinar a influência da ordem de adição, observou-se que, quando a fonte de Al foi adicionada após o período de repouso de 24 h, logo após a dissolução do eletrólito, nenhum sólido foi obtido, independentemente da natureza da fonte utilizada (AlCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ou NaAlO_2).

Quando a adição foi feita antes do período de repouso, logo após a dissolução da fonte de silício, sólidos com estrutura com algum grau de organização foram obtidos com o uso de AlCl_3 ou $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Quando se empregou o NaAlO_2 , nenhum sólido foi obtido, enquanto que o uso de isopropóxido de alumínio gerou pequena quantidade de sólidos completamente amorfos, de área específica bem menor que a dos demais, conforme indicado na Tabela 2.

Tabela 2. Caracterização textural [área específica ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) / volume de poros ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$) / diâmetro médio de poro (Å)] das amostras preparadas com alumínio.

Fonte de Al	TWEEN-20	TWEEN-60
Sulfato	559 / 0,14 / 18	882 / 0,42 / 18
Cloreto	633 / 0,18 / 18	799 / 0,33 / 18
Isopropóxido	175 / - / -	292 / - / -

As análises de Fluorescência de Raios-X das amostras preparadas com sulfato e cloreto de alumínio, com ambos os agentes direcionadores, indicaram teores de alumínio próximos entre si, mas bem menores que o esperado. O SAR de todas as amostras foi próximo de 80, ou seja, apenas metade do alumínio presente no meio reacional permaneceu na estrutura dos sólidos formados.

Os difratogramas das amostras obtidas com o TWEEN-20, mostrados na Figura 9, indicam estruturas com grau de organização similar. O difratograma da amostra obtida usando o sulfato é um pouco mais intenso que a obtida com o cloreto como fonte de Al, mas, em ambos os casos, as bandas são menos intensas e mais largas do que na amostra sem Al, indicando que a introdução deste heteroátomo provocou distorções na estrutura. Isto geralmente ocorre porque o comprimento da ligação Al-O ($1,75 \text{ Å}$) é maior que o da Si-O ($1,60 \text{ Å}$) (11). A largura das bandas sugere uma distribuição ampla de diâmetros de poros, o que foi confirmado pelos resultados de fisissorção de N_2 , que em ambas as amostras mostraram poros indo de menos de 20 Å até quase 60 Å .

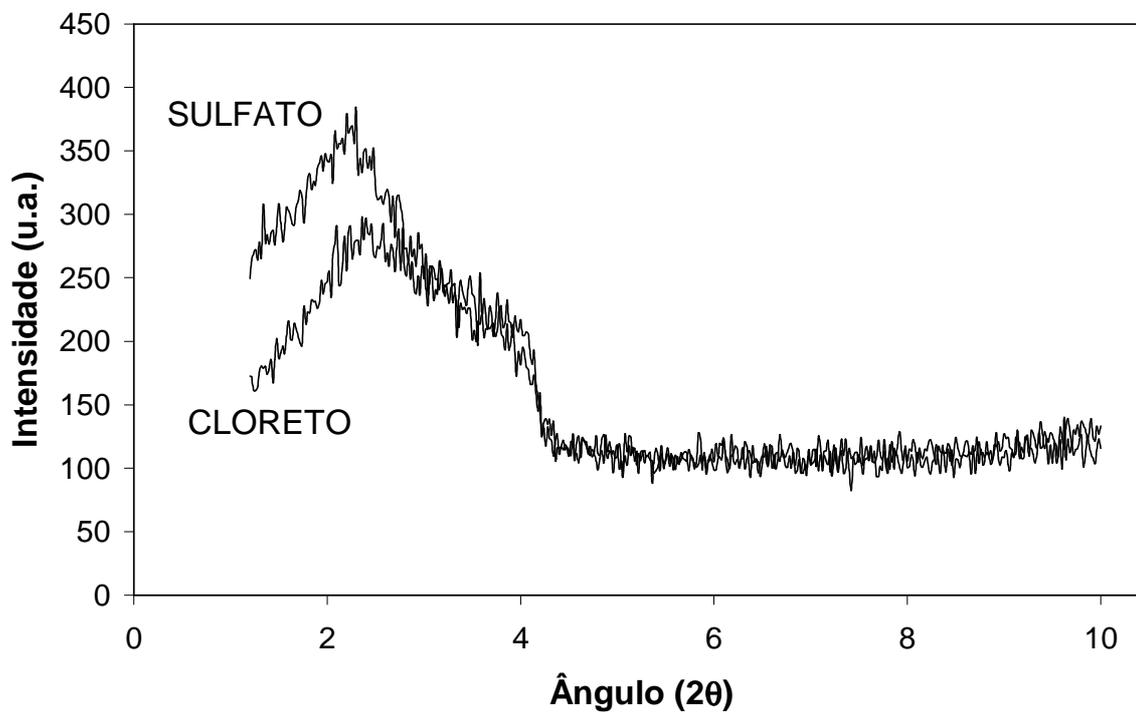


Figura 9. Difratoograma da amostras preparadas com Tween 20 e diferentes fontes de Al.

No caso dos preparos com TWEEN-60, o resultado variou muito com a natureza da fonte de Al, como se pode ver na Figura 10. A amostra preparada com o sulfato apresentou difratograma de intensidade semelhante ao do silicato puro, embora com bandas mais largas, e área específica superior. O difratograma da amostra obtida com o cloreto apresentou bandas bem menos intensas, sugerindo uma estrutura bem menos organizada, embora sua área específica também tenha sido elevada.

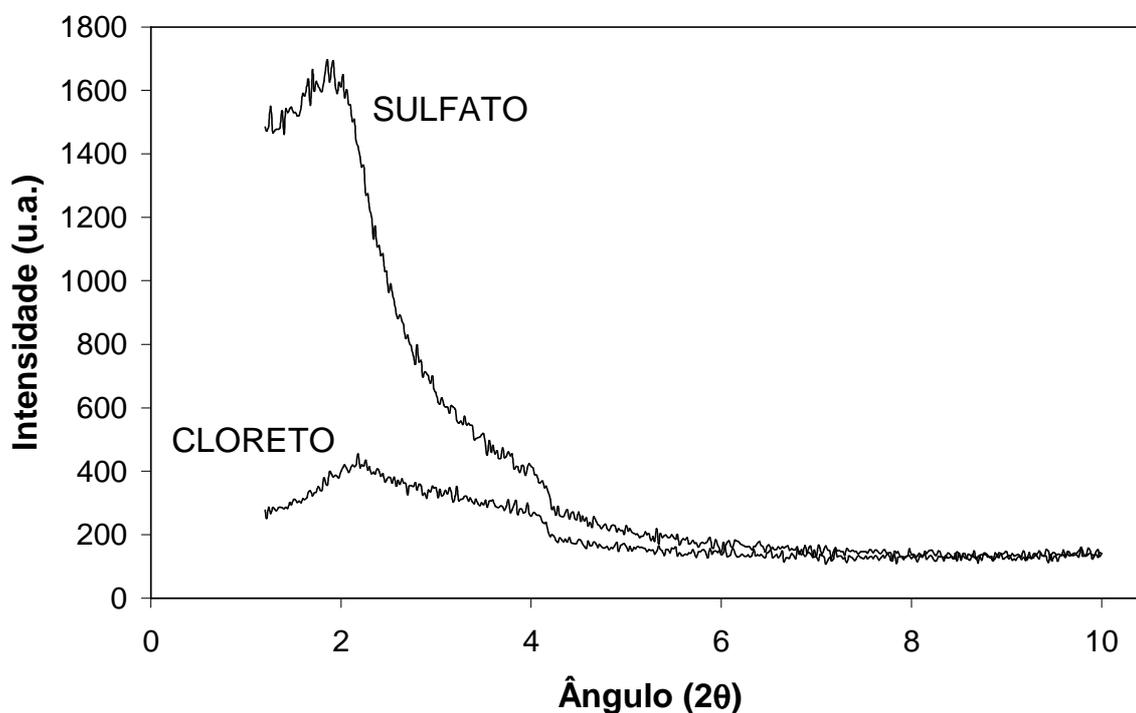


Figura 10. Difratograma das amostras preparadas com Tween 60 e diferentes fontes de Al

Já foi sugerido que, quando se usa surfactantes não-iônicos etoxilados, estes atuam na formação da peneira molecular não apenas auxiliando na organização da estrutura, mas também como catalisadores da hidrólise do TEOS. Nestes casos, em que o pH é quase neutro, trabalha-se próximo ao limite mínimo de reatividade na hidrólise do TEOS. A introdução da fonte de Al alteraria o meio reacional, diminuindo ainda mais esta reatividade e, em alguns casos, impedindo o prosseguimento da reação de polimerização do silicato.

A Tabela 3 mostra os resultados de acidez total determinada por TPD de amônia. As amostras contendo alumínio apresentaram acidez mais elevada que as preparadas sem este heteroátomo, o que indica que o alumínio foi incorporado com sucesso na estrutura da peneira molecular. O suporte preparado com TWEEN-20 e cloreto de alumínio apresentou maior acidez total que o preparado com TWEEN-60 e sulfato de alumínio.

Tabela 3. Acidez total (u.a./g) em função da fonte de Al (amostras de SAR:40), determinada por TPD de NH₃.

Fonte de Al	Sem Al	AlCl ₃	Al ₂ (SO ₄) ₃
TWEEN-20	6331	18781	-
TWEEN-60	4216	-	10047

5.4- Influência do Teor de Alumínio

As áreas específicas dos suportes com teores diferentes de alumínio estão relativamente semelhantes, como mostra a Tabela 4, o que sugere que o teor de alumínio não interfere nesse parâmetro.

Tabela 4. Caracterização textural [área específica (m².g⁻¹)] das amostras com diferentes teores de Al.

TWEEN-60 + Sulfato de Alumínio			
SAR 30	SAR 40	SAR 60	Sem Al
789	882	782	683

Por outro lado, os resultados relativos à acidez desses suportes, mostrados na Tabela 5, não foram os esperados.

Tabela 5. Acidez total (u.a./g) das amostras com diferentes teores de Al, determinada por TPD de NH₃.

TWEEN-60 + Sulfato de Alumínio			
SAR 30	SAR 40	SAR 60	Sem Al
9541	10047	25024	4216

Observou-se que, quanto maior o teor de alumínio no preparo da amostra (SAR decrescente), menor foi a acidez total. A princípio, quanto maior o teor de alumínio presente na síntese, maior deveria ser a quantidade deste heteroátomo incorporada à estrutura da peneira molecular, aumentando assim a acidez. Porém, pôde-se observar

na literatura (KOSSLICK *et al.*, 1999) um relato de que, quando se aumenta muito a quantidade de alumínio na peneira MCM-41, esta pode sofrer perdas estruturais, resultando em materiais com menor grau de ordenação. Apenas em baixos níveis de incorporação do alumínio é que a acidez das amostras aumenta com o aumento do teor do heteroátomo.

5.5- Caracterização dos Catalisadores

Foi realizada a determinação da área específica, pelo método BET, cujos resultados encontram-se na Tabela 6.

Tabela 6. Caracterização textural [área específica ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)] dos catalisadores preparados com os diferentes suportes.

TWEEN-20 + AlCl_3	TWEEN-60 + $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$			
SAR 40	Sem Al	SAR 30	SAR 40	SAR 60
348	168	428	507	436

Observou-se que a área diminuiu consideravelmente em relação à dos suportes puros. É provável que na impregnação parte do sistema de poros tenha sido bloqueado quando da deposição dos metais.

Foi realizada então a Difração de Raios X de baixo ângulo das amostras, onde confirmou-se que parte da estrutura da peneira molecular entrou em colapso durante a impregnação já que não foi observado o pico referente à MCM-41. Esta hipótese já havia sido levada em consideração, dados os resultados da área específica. Os difratogramas de todas as amostras foram semelhantes ao da figura 11.

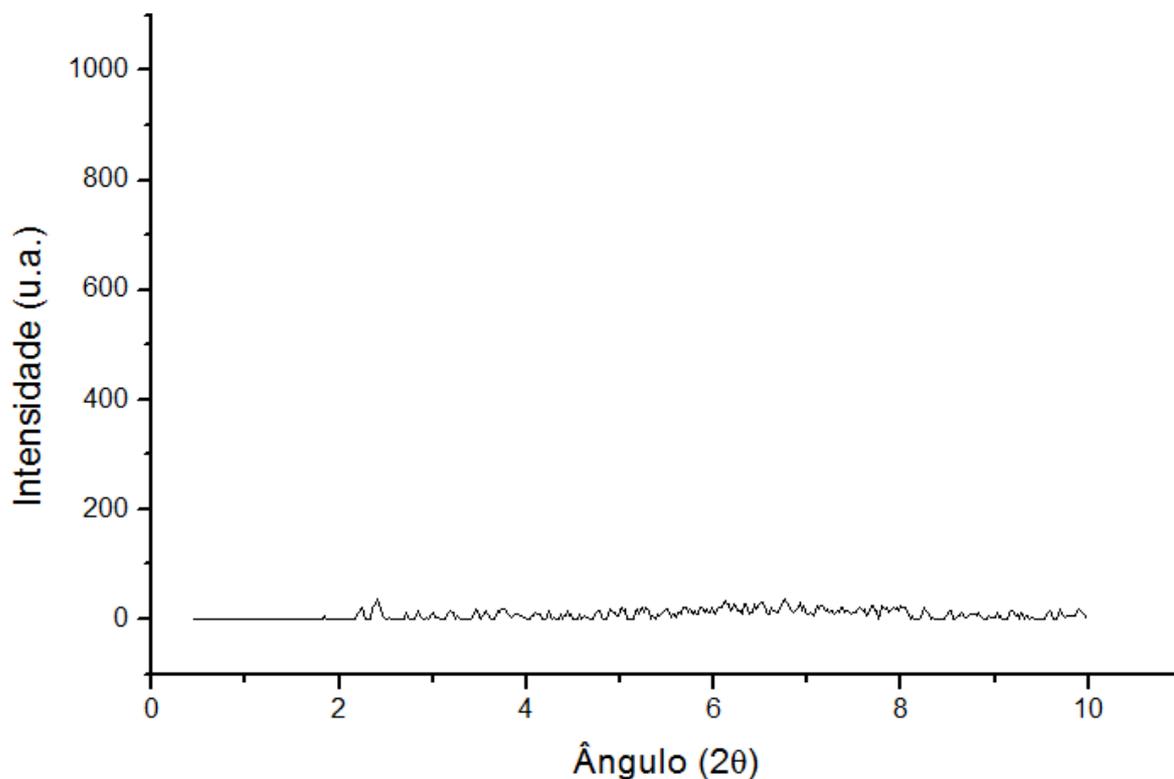


Figura 11. Exemplo de difratograma dos catalisadores do tipo NiMo/MCM-41

A Tabela 7 mostra os resultados de acidez total determinada por TPD de amônia dos catalisadores. Observou-se que, na maioria das amostras, quanto maior o teor de alumínio no preparo da amostra (menor SAR), menor foi a acidez total, como já havia acontecido na caracterização das peneiras, confirmando assim o resultado mostrado em 5.4.

O catalisador preparado com o suporte obtido com TWEEN-20 apresentou maior acidez total que o preparado com TWEEN-60, assim como quando os suportes puros foram caracterizados, o que pode nos dizer que neste catalisador o alumínio foi incorporado com sucesso, correspondendo assim ao resultado esperado.

Tabela 7. Acidez total (u.a./g) das amostras com diferentes teores de Al, determinada por TPD de NH₃

TWEEN-20 + AlCl ₃	TWEEN-60 + Al ₂ (SO ₄) ₃			
SAR:40	Sem Al	SAR:30	SAR:40	SAR:60
2387,7	1546,8	1545,4	622,5	1841,0

Os catalisadores preparados foram analisados por TPR, segundo o procedimento descrito anteriormente.

Em todos os casos, constatou-se que até a temperatura de 500°C nenhum catalisador apresentou espécies reduzidas. Isto sugere que os óxidos dos metais se encontram bem dispersos em toda a estrutura do suporte, na forma de pequenos aglomerados em forte interação com a superfície do mesmo.

Esta dispersão dos óxidos na superfície do suporte dificulta sua redução, deslocando a temperatura em que este formaria espécies reduzidas para valores mais elevados. Como para esta análise não foi possível utilizar um reator de quartzo, o qual suporta temperaturas superiores a 500°C, não se tem conhecimento da temperatura de redução das espécies presentes, porém sabe-se que é superior à mencionada.

6. CONCLUSÃO

Mostrou-se ser possível sintetizar peneiras moleculares do tipo MCM-41 utilizando agentes direcionadores biodegradáveis. Os resultados de caracterização das peneiras sintetizadas com o Tween-20 e -60 mostraram-se bem semelhantes aos resultados de uma peneira sintetizada tradicionalmente, o que demonstra o sucesso do método.

Na síntese dos catalisadores pôde-se observar que a estrutura da peneira entrou em colapso ao ser impregnada com os metais.

Observou-se também que o aumento do teor de alumínio das amostras resultou em materiais com menores graus de organização.

7. PERSPECTIVAS DE CONTINUIDADE

Infelizmente não foi possível realizar os testes catalíticos dos porque a unidade vem apresentando diversos problemas. Logo, para a conclusão do trabalho, falta testar a capacidade dos catalisadores no HCC do cumeno.

Sabe-se, porém, que eles apresentam alguma conversão, porque um teste chegou a ser realizado. Entretanto, como o aparelho começou a apresentar vazamentos na bomba que leva a carga para o reator, os resultados não foram confiáveis.

8. BIBLIOGRAFIA

APELIAN M.R., DEGNAN T.F., LEONOWICZ M.E., KRESGE C.T., MARLER D.O., MAZZONE D. N., ROTH E W.J., VARTULI J.C., Hydroprocessing Catalyst, **World Patent WO** v. 93, p. 1884, 1993

ARAÚJO, Jailson Arruda, **Preparação de catalisadores NiMo/Y para o hidrocraqueamento do composto modelo cumeno**.2008. 101 f. Dissertação (Mestrado) – Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba.

BAGSHAW S.A., PROUZET E., PINNAVAIA T.J., Templating of Mesoporous Molecular Sieves by Nonionic Polyethylene Oxide Surfactants , **Science**, 269, 1242, 1995;

BARBOSA F.A., SANTOS A.C.B., SILVA M.I.P., STUMBO A.M., Desenvolvimento de catalisadores de hidrocraqueamento com resistência ao envenenamento por compostos nitrogenados. **Anais do 11º Congresso Brasileiro de Catálise e 1º Congresso de Catálise no Mercosul, Bento Gonçalves**,v. 3, p. 821-826, 2001

BECK J. S., CHU C., Z. JONHSON D., C. KRESGE T., LEONOWICZ M. E., ROTH W. J., VARTULI J. C., **World Patent WO**, v. 91, p. 11390, 1991

BECK, J.S., VARTULI, J.C., ROTH, W.J., LEONOWICZ, M.E., KRESGE, C.T., SCHMIDT, K.D., CHU, C.T.W., OLSON, D.H., SHEPPARD, E.W., MCCULLEN, S.B., HIGGINS, J.B., SCHLENKER, J.C., A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates, **Journal of the American Chemistry Society**, v. 114, p. 10834, 1992.

BIZ, S., OCCELI, M.L., Synthesis and characterization of mesostructures

materials, **Catalysis Review: Science and Engineer**, v. 27, p. 329, 1998

BORADE R.B., CLEARFIELD A., Synthesis of aluminum rich MCM-41, **Catalysis Letters** V. 31, p. 267, 1995.

BRANTON, P. J.; SING, K. S. W.; KANEMO, K.; INAGAKI, S.; FUKUSHIMA, Y. Physisorption of nitrogen by mesoporous modified kanemite. **Langmuir**, v.12, p.599-600, 1996.

CABRAL, Rucilana Patrícia Bezerra, **Síntese e Avaliação de Nimo/Beta e Nimo/Sapo-5 no Hidrocraqueamento do Cumeno com Piridina**.2008. 248 f. Tese (Doutorado) – Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba.

CARDOSO, D.; JORDÃO, M. H.; MACHADO, F. Caracterização de Catalisadores por Reação Modelo. In: Curso Ibero-Americano sobre Catalisadores e Adsorventes,2, 2001. **Catalisadores e Adsorventes.**, São Carlos. Universidade Federal de São Carlos, p. 370-397, 2001..

CASTRO, K. K. V. **Síntese, caracterização e aplicação do MCM-41 e Al-MCM-41 na pirólise do resíduo atmosférico de petróleo**.2009. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

ČEJKA, J.; KREJČÍ A.; ŽILKOVÁ, N.; DĚDEČEK, J.; HANIKA, J., Alkylation and disproportion of aromatic hydrocarbons over mesoporous molecular sieves, **Microporous and Mesoporous Materials**, v.44-45, p.499-507, 2001.

CHEN, C. F.; BURKETT, S.; LI, H. X.; DAVIS, M. E. Studies on mesoporous materials I. Synthesis and characterization of MCM-41. **Microporous Materials**, v.2, p.17-26, 1993.

CORMA A., FORNÉS V., NAVARRO M.T., PÉREZ-PARIENTE J., Acidity and Stability of MCM-41 Crystalline Aluminosilicates. **Journal of Catalysis**, v. 148, p. 569-574, 1994

CORMA A., MARTÍNEZ A., MARTÍNEZ-SORIA V. , MONTÓN J.B., Hydrocracking of Vacuum Gasoil on the Novel Mesoporous MCM-41 Aluminosilicate Catalyst, **Journal of Catalysis**, v.. 153, p. 25-31, 1995

CORMA, A., FORNES, V., MARTIN-ARANDA, R.M., GARCIA, A., PRIMO, J., "Zeolitas as base catalysts, condensation of aldehydes with derivatives of malonic esthers", **Applied Catalysis**, v. 59, p. 237, 1990.

CORMA, A.; WOJCIECHOWSKI, B. M. The catalytic cracking of cumene, **Catalysis Review: Science and Engineer**, v. 24, n. 1, p. 1-65, 1982.

DAVIS M.E., SALDARRIAGA C., MONTES C., GARCES J., CROWDER C., A molecular sieve with eighteen-membered rings, **Nature** 331 698, 1988.

DELANNAY, F. Characterization of Heterogeneous Catalysts. 15. New York: published by Marcel Dekker Incorporated, **Chemical Industries Series**. p. 424, 1984.

FIROUZI, A.; ATEF, F.; OERTLI, A. G.; STUCKY, G. D.; CHMELKA, B. F. Alkaline lyotropic silicate-surfactant liquid crystals. **Journal of the American Chemistry Society** v.119, p.3596-3610, 1997.

HITZ, S., R. PRINS, Influence of Template Extraction on Structure, Activity, and Stability of MCM-41 Catalysts, **Journal of Catalysis**, vol. 168, p. 194, 1997;

INAGAKI S.; Synthesis of highly ordered mesoporous materials from a layered polysilicate, **Journal Chemistry Society, Chemistry Commun.**, p. 680-682, 1993

JANICKE M., KUMAR D., STUCKY G.D., CHEMLKA B.F., Aluminum Incorporation in Mesoporous Molecular Sieves, **Studies in Surface Science and Catalysis**. 84, 243. 1994

KOSSLICK H., LANDMESSER H., FRICKE R., Acidity of substituted MCM-41-type mesoporous silicates probed by ammonia, **Journal Chemistry Society, Faraday Transactions**, v. 93 p. 1849, 1997.

KOSSLICK H., LISCHKE G., PARLITZ B., STOREK W., FRICKE R., Acidity and active sites of Al-MCM-41, **Applied Catalysis**, v.184, p. 49-60, 1999.

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

LENSVELD D., **On the preparation and characterisation of MCM-41 supported heterogeneous nickel and molybdenum catalysts**, Tese para obtenção do título de Doutor da Universidade *Utrecht*, p. 14, 1974

LUAN Z., CHENG C.F., ZHOU W., KILNOWSKI J., Mesopore molecular sieve MCM-41 containing framework aluminum, **The Journal of the Physical Chemistry**., v. 99, p. 1018, 1995.

LUAN, Z., HE, H., ZHOU, W.W., CHENG, C.F., KILNOWSKI, J., Effect of structural aluminium on the mesoporous structure of MCM-41, **Journal of Chemical Society, Faraday Transactions**, v. 91 p. 2955, 1995

OCCELLI, M.L.; BIZ, S. Surfactant effects on the physical properties of mesoporous silica and silicates. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.151, p.225–231, 2000.

OKAMOTO, Y., BREYSSE, M., DHAR, G.M. E SONG, C., Effect of support in hydrotreating catalysis for ultra clean fuels, **Catalysis Today**, v. 86 p. 1-3, 2003

PARK, S.; KIN, D. S.; CHANG, J. S.; KIN, W. Y. Syntesis of mcm-41 using microwave heating with ethylene glycol. **Catalysis Today**, v.44, p.304-308, 1998.

PROUZET E., COT F., NABIAS G., LARBOT A., KOOYMAN P. E PINNAVAIA T.J., Assembly of Mesoporous Silica Molecular Sieves Based on Nonionic Ethoxylated Sorbitan Esters as Structure Directors, **Chemistry of Materials**., v. 11, p. 1498-1503, 1999

PU S.B., KIM J.B., SENO M., INUI T., Isopropylation of polynuclear aromatic hydrocarbons on Al-containing M41S mesoporous catalysts, **Microporous Materials**, v. 10, p. 25, 1997;

REDDY K.M., SONG C., Synthesis of mesoporous molecular sieves: influence of aluminum source on Al incorporation in MCM-4, **Catalysis Letters**, v. 36, p. 103., 1996a

REDDY K.M., SONG C., Synthesis of mesoporous zeolites and their application for catalytic conversion of polycyclic aromatic hydrocarbons, **Catalysis Today**, v. 31, p. 137, 1996 b.

RIBEIRO CARROT M.M.L.R., CONCEIÇÃO F.L., LOPES J.M., CARROTT P.J.M., BERNARDES C., ROCHA J., RAMÔA RIBEIROF., Comparative study of Al-MCM materials prepared at room temperature with differnt aluminium sources and by hydrothermal methods, **Microporous and Mesoporous Materials**, v.92, p. 270-285, 2006

SAYARI A.; Studies in surfase science and catalysis, **Periodic Mesoporous Materials**, v. 102, p. 01, 1996.

SING, K.S.W., EVERETT D.H., HAUL, L., MOSCOU, R.A., PIEROTTI, ROUQUEROL J., SIEMIENIEWSKA, T., Reporting physisorption data for gas/solid systems — with special reference to the determination of surface area and porosity, **Pure Applied Chemistry**, v. 57, p. 603-619, 1985

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

SULLIVAN, R.F. e MEYER , J.A.; Catalyst Effects on Yields and Product Properties in Hydrocracking, **ACS Symposium Series**, v. 20, p. 28., 1975

SULLIVAN, R.F. e SCOTT, J.W.; Heterogeneous Catalysis, **ACS Symposium Series**, v. 222, p. 293, 1983.

TANEV P.T.; A Neutral Templating Route to Mesoporous Molecular Sieves, **Science**, v. 267, p. 865, 1995

WARD J.W., Catalysis in Petroleum Refining 1989, D.L. TRIMM *et al.* (Eds.), **Studies in Surface Science and Catalysis**, p. 417, v. 53, 1990.

WARD, J.W., Hydrocracking processes and catalysts, **Fuel Processing. Technology**, v. 35, p. 55, 1993

WEITKAMP J., JACOBS P.A. e MARTENS J.A., Isomerization and hydrocracking of C 9 through C 16 n-alkanes on Pt/HZSM-5 zeolite, **Applied Catalysis**, 8, 123. 1983

ZHAO X.S., LU G.Q., MILLAR G.J., Advances in mesoporous molecular sieve MCM-41, **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 35, p. 2075, 1996.