



ALUMINA RECOBERTA COM CARBONO COMO SUPORTE DE CATALISADORES  
EM REAÇÕES DE HDS

Camila Machado Alvarenga

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadores: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva  
Maria Auxiliadora Scaramelo Baldanza

Rio de Janeiro  
Abril de 2013

ALUMINA RECOBERTA COM CARBONO COMO SUPORTE DE CATALISADORES  
EM REAÇÕES DE HDS

Camila Machado Alvarenga

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

---

Prof. Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva, D.Sc.

---

Dr<sup>a</sup>. Maria Auxiliadora Scaramelo Baldanza, D. Sc.

---

Prof<sup>a</sup>. Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti, D. Sc.

---

Prof<sup>a</sup>. Mônica Antunes Pereira da Silva, D. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL  
ABRIL DE 2013

Alvarenga, Camila Machado

Alumina Recoberta com Carbono como Suporte de Catalisadores em Reações de HDS/ Camila Machado Alvarenga – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2013.

XVI, 104 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva

Maria Auxiliadora Scaramelo Baldanza

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2013.

Referências Bibliográficas: p. 92-100.

1. Alumina Recoberta com Carbono. 2. Sulfeto de metal de transição. 3. HDS. I. Silva, Victor Luis dos Santos Teixeira da *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

“A vida não é um corredor reto e tranqüilo que nós percorremos livre e sem empecilhos, mas um labirinto de passagens, pelas quais nós devemos procurar nosso caminho, perdidos e confusos, de vez em quando presos em um beco sem saída.

Porém, se tivermos fé, uma porta sempre será aberta para nós, não talvez aquela sobre a qual nós mesmos nunca pensamos, mas aquela que definitivamente se revelará boa para nós.”

*A . J. Cronin*

*Aos meus pais, Lena e Artur, e à minha irmã, Carina, pelo apoio incondicional, dedicação, carinho e amor! Aos meus amigos e colegas que sempre me apoiaram e torceram pelo meu sucesso e àqueles que colaboraram de alguma forma para a realização deste trabalho.*

## AGRADECIMENTOS

A Deus, minha fortaleza, pela vida, proteção plena e por mais essa benção concedida. Eu tudo posso Naquele que me fortalece e creio num Deus que vive e vence por mim.

Aos familiares pelo amor, estímulo, carinho, compreensão e apoio nas decisões, nos estudos e na vida, me ensinando sempre a confiar em Deus, ser forte e persistente para correr atrás dos meus sonhos e de tudo aquilo que faz o meu coração vibrar. Não existem palavras capazes de expressar minha gratidão e o amor que sinto por eles.

Aos meus orientadores, Victor Teixeira e Maria Auxiliadora, pela paciência, confiança, atenção, incentivo nos momentos de angústia e desânimo. Obrigada pelos conhecimentos transmitidos durante nossas reuniões, pelas valiosas discussões e sugestões que foram imprescindíveis para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos funcionários, pesquisadores e alunos de mestrado e doutorado do Núcleo de Catálise pela convivência, companheirismo, troca de conhecimentos e experiências e por toda ajuda durante a realização dos experimentos e análises fundamentais para compreensão deste trabalho. Em especial à Doritos e ao Macarrão pelos conselhos, paciência, incansável esforço e vários momentos de descontração.

Aos demais professores e funcionários do Programa de Engenharia Química da COPPE pela amizade, oportunidade de concretizar aqui mais um sonho, dedicação e apoio técnico.

Aos amigos e colegas da turma de mestrado de 2011 que experimentaram comigo momentos de descontração, angústia, vitória e apoio sempre que necessário. Agradeço pela sincera amizade! Torço pela felicidade e sucesso de cada um de vocês, peço sempre a Deus que continue abençoando e iluminando seus caminhos e decisões.

Aos amigos de Ipatinga e aos Ruralinos da turma 2006/I pelo incomensurável apoio e dedicação, compartilho com vocês mais essa vitória! Apesar da distância e ausência, vocês foram pessoas de fundamental importância para realização deste sonho.

Ao CNPq pelo suporte financeiro.

Enfim, a todos que de alguma forma ou outra me incentivaram, colaboraram para a realização deste trabalho e torceram pelo meu sucesso.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

ALUMINA RECOBERTA COM CARBONO COMO SUPORTE DE CATALISADORES  
EM REAÇÕES DE HDS

Camila Machado Alvarenga

Abril/2013

Orientadores: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva  
Maria Auxiliadora Scaramelo Baldanza

Programa: Engenharia Química

O objetivo desta dissertação foi o de estudar o efeito da incorporação de diferentes teores de carbono a uma alumina sobre a atividade e seletividade de catalisadores à base de  $\text{MoS}_2$  na reação modelo de HDS do tiofeno. As aluminas recobertas com carbono (ARC) foram sintetizadas a partir da decomposição térmica de sacarose previamente incorporada à superfície de uma  $\gamma$ -alumina comercial por impregnação ao ponto úmido. A temperatura de carbonização bem como a razão sacarose/ $\gamma$ -alumina foram avaliadas de forma a identificar a influência destas condições sobre as propriedades físicas, texturais e catalíticas da ARC. Os diferentes suportes e catalisadores sintetizados foram caracterizados por difração de raios X (DRX), fisissorção de  $\text{N}_2$ , espectroscopia Raman, análise termogravimétrica (ATG), espectroscopia na região do IV, espectroscopia de reflectância difusa na região do IV com transformada de Fourier (DRIFTS), espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-visível (DRS), dessorção de  $\text{CO}_2$  à temperatura programada (TPD de  $\text{CO}_2$ ) e redução à temperatura programada (TPR). Os resultados mostraram que a modificação da temperatura de carbonização conduziu à formação de carbono amorfo altamente disperso com diferentes naturezas e não alterou a estrutura da  $\gamma$ -alumina. Já a razão sacarose/ $\gamma$ -alumina empregada na síntese interferiu nas propriedades texturais e catalíticas dos materiais obtidos. A deposição de carbono à superfície da  $\gamma$ -alumina provavelmente reduziu a interação óxido-suporte, levando a uma maior transformação quantitativa do óxido a sulfeto e, conseqüentemente, a uma maior atividade destes catalisadores em relação ao suporte convencional.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

## CARBON-COVERED ALUMINA AS CATALYST SUPPORT IN HDS REACTIONS

Camila Machado Alvarenga

April/2013

Advisors: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva

Maria Auxiliadora Scaramelo Baldanza

Department: Chemical Engineering

The main objective of this work was to study the effect of incorporation of different carbon contents to a alumina on the activity and selectivity of MoS<sub>2</sub>-based catalysts in the thiophene HDS model reaction. The carbon-covered aluminas (CCA) were synthesized via the thermal decomposition of sucrose previously incorporated into the commercial  $\gamma$ -alumina surface by incipient wetness impregnation. The carbonization temperature as well as the sucrose/ $\gamma$ -alumina ratio were evaluated in order to identify the influence of these conditions on the CCA physical, textural and catalytic properties. The different supports and catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), N<sub>2</sub> physisorption, Raman spectroscopy, thermogravimetric analysis (TGA), infrared spectroscopy, diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFTS), UV-visible diffuse reflectance spectroscopy (DRS), CO<sub>2</sub> temperature programmed desorption (CO<sub>2</sub> TPD) and temperature programmed reduction (TPR). The results showed that the changing of carbonization temperature led to the formation of highly dispersed amorphous carbon with different natures and did not modify the structure of  $\gamma$ -alumina. Since the sucrose/ $\gamma$ -alumina ratio used in the synthesis interfered in textural and catalytic properties of the materials obtained. The deposition of carbon on the  $\gamma$ -alumina surface probably reduced the oxide-support interaction, leading to more quantitative conversion of the oxide to sulfide and, consequently, a higher activity of these catalysts compared to the conventional support.



# SUMÁRIO

<b>1 Introdução</b> .....	<b>1</b>
<b>2 Revisão Bibliográfica</b> .....	<b>4</b>
2.1 O petróleo: propriedades e composição química .....	4
2.1.1 Compostos sulfurados .....	5
2.1.2 Poluição atmosférica por SO <sub>x</sub> .....	6
2.2 Hidrorrefino das frações de petróleo (HDR) .....	8
2.2.1 Hidrotratamento (HDT) .....	10
2.3 Hidrodessulfurização (HDS).....	12
2.3.1 Catalisadores de HDS .....	15
2.3.2 Mecanismos da HDS do tiofeno .....	18
2.3.3 Desafios e avanços .....	20
2.4 Suportes para HDS .....	24
2.4.1 Suporte tradicional: alumina .....	26
2.4.2 Carbono.....	26
2.4.3 Alumina recoberta com carbono (ARC) .....	29
<b>3 Materiais e Métodos</b> .....	<b>35</b>
3.1 Reagentes .....	35
3.2 Metodologia experimental .....	35
3.2.1 Preparação da alumina recoberta com carbono (ARC).....	35
3.2.2 Preparação dos precursores MoO <sub>3</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e MoO <sub>3</sub> /ARC-X-T.....	38
3.3 Caracterizações .....	38
3.3.1 Fisissorção de nitrogênio.....	38
3.3.2 Difração de raios X (DRX) .....	39
3.3.3 Espectroscopia Raman.....	39
3.3.4 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	40

3.3.5 Espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-visível (UV-vis DRS) .....	40
3.3.6 Espectroscopia de reflectância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS de CO <sub>2</sub> ).....	41
3.3.7 Análise termogravimétrica (ATG).....	41
3.3.8 Redução à temperatura programada (TPR).....	41
3.3.8.1 Por espectroscopia de massas.....	42
3.3.8.2 Por condutividade térmica .....	43
3.3.9 Dessorção de dióxido de carbono à temperatura programada (TPD de CO <sub>2</sub> ) .....	43
3.4 Avaliação Catalítica.....	44
3.4.1 Unidade experimental e procedimento.....	44
3.4.2 Cromatografia gasosa e tratamento dos dados .....	45
<b>4 Resultados e Discussão.....</b>	<b>48</b>
4.1 Caracterização dos suportes.....	48
4.1.1 Incorporação de sacarose à $\gamma$ -alumina .....	48
4.1.2 Influência da temperatura de carbonização .....	54
4.1.2.1 Difração de raios X (DRX) .....	54
4.1.2.2 Fisissorção de N <sub>2</sub> .....	55
4.1.2.3 Espectroscopia Raman.....	59
4.1.2.4 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .....	61
4.1.2.5 Análise Termogravimétrica (ATG).....	63
4.1.3 Influência do teor de sacarose .....	65
4.1.3.1 Fisissorção de N <sub>2</sub> .....	66
4.1.3.2 Espectroscopia de reflectância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS de CO <sub>2</sub> ).....	68
4.1.3.3 Dessorção de dióxido de carbono à temperatura programada (TPD de CO <sub>2</sub> ) .....	69
4.2 Caracterização das amostras contendo molibdênio .....	74

4.2.1 Difração de raios X .....	74
4.2.2 Fisissorção de N <sub>2</sub> .....	75
4.2.3 Redução à temperatura programada (TPR).....	76
4.2.4 Espectroscopia de refletância difusa na região do UV-visível (DRS) .....	78
4.2.5 Espectroscopia Raman.....	80
4.3 Avaliação catalítica .....	82
4.3.1 Influência do teor de carbono no desempenho catalítico dos catalisadores suportados em ARC .....	89
<b>5 Conclusões e Sugestões.....</b>	<b>90</b>
5.1 Conclusões gerais.....	90
5.2 Sugestões para trabalhos futuros.....	91
<b>6 Referências Bibliográficas .....</b>	<b>92</b>
<b>Apêndice A.....</b>	<b>101</b>
<b>Apêndice B.....</b>	<b>102</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Reatividade de compostos sulfurados na reação de HDS em função do tamanho da molécula e posição dos grupos substituintes (adaptado de SONG, 2003). .....	14
Figura 2.2 - Representação esquemática do modelo da fase Co-Mo-S (ou Ni-Mo-S) proposto por TOPSØE <i>et al.</i> (1981). ....	16
Figura 2.3 - Representação esquemática do MoS <sub>2</sub> (DOUGLAS <i>et al.</i> , 1994). ....	17
Figura 2.4 - Mecanismo de hidrogenação para HDS do tiofeno (adaptado de NEUROCK <i>et al.</i> , 1997). ....	18
Figura 2.5 - Mecanismo da reação de HDS dos compostos tiofênicos para os catalisadores CoMo (adaptado de WANG <i>et al.</i> , 2001). ....	19
Figura 2.6 - Mecanismo da reação de HDS dos compostos tiofênicos para o catalisadores Mo (adaptado de WANG <i>et al.</i> , 2001). ....	19
Figura 2.7 - Esquema simplificado da BDS do DBT (adaptado de ITO & van VEEN, 2006). ....	22
Figura 2.8 - Esquema simplificado da ODS do DBT (adaptado de OYAMA <i>et al.</i> , 2009). .....	23
Figura 2.9 - Grupos oxigenados e nitrogenados existentes na superfície do carbono (adaptado de FIGUEIREDO & PEREIRA, 2010). ....	28
Figura 2.10 - Difractogramas de raios X da $\gamma$ -alumina (a) e dos sistemas sacarose/ $\gamma$ -alumina (b-f) sintetizados com diferentes razões: 0,30 (b), 0,40 (c), 0,50 (d), 0,60 (e) e 0,80 (f) (A) e teor de sacarose cristalina residual em função do teor total de sacarose (B) (adaptado de LIN <i>et al.</i> , 2005). ....	30
Figura 2.11 - Conversão de hidrazina dos catalisadores à base de Mo suportados em ARC e alumina (adaptado de ZHENG <i>et al.</i> , 2008). ....	34
Figura 2.12 - Conversão de hidrazina do Mo <sub>2</sub> C suportado em alumina, carvão ativo e ARC obtida a partir de diferentes fontes de carbono (adaptado de ZHENG <i>et al.</i> , 2008). .....	34
Figura 3.1 - Esquema geral de síntese das ARC. ....	36
Figura 3.2 - Foto da unidade de carbonização (NUCAT/UFRJ). ....	37

Figura 3.3 - Representação esquemática da unidade de carbonização (adaptado de FEITOSA, 2011). .....	37
Figura 3.4 - Esquema geral de preparo dos catalisadores de Mo suportados.....	38
Figura 3.5 - Representação esquemática da unidade multipropósito (adaptado de FEITOSA, 2011). .....	42
Figura 3.6 - Foto da unidade de avaliação catalítica (NUCAT/UFRJ).....	44
Figura 3.7 - Representação esquemática da unidade de avaliação catalítica. ....	45
Figura 3.8 - Programação de temperatura empregada durante a análise cromatográfica dos produtos gasosos.....	46
Figura 4.1 - Difratoograma de raios X da sacarose.....	49
Figura 4.2 - Difratoogramas de raios X da $\gamma$ -alumina e sacarose/ $\gamma$ -alumina com diferentes teores (g sacarose/g $\gamma$ -alumina).....	49
Figura 4.3 - Difratoogramas de raios X da $\gamma$ -alumina e misturas físicas preparadas com diferentes teores de sacarose.....	50
Figura 4.4 - Espectros no infravermelho com transformada de Fourier da sacarose, alumina, sacarose/ $\gamma$ -alumina com diferentes teores (g sacarose/g $\gamma$ -alumina).....	51
Figura 4.5 - Perfis de perda de massa em meio oxidante da sacarose e do sistema sacarose/ $\gamma$ -alumina com diferentes teores (g sacarose/g $\gamma$ -alumina).....	53
Figura 4.6 - Difratoogramas de raios X da $\gamma$ -alumina e ARC-0,60-T.....	54
Figura 4.7 - Isotermas de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> das amostras $\gamma$ -alumina e ARC-0,60-400.....	55
Figura 4.8 - Isotermas de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> das amostras ARC-0,60-500, ARC-0,60-600, ARC-0,60-700 e ARC-0,60-800.....	56
Figura 4.9 - Isoterma de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> da $\gamma$ -alumina na região de baixas pressões relativas.....	57
Figura 4.10 - Espectros Raman das amostras ARC-0,60-T. ....	60
Figura 4.11 - Espectros no infravermelho das amostras ARC-0,60-T. ....	62
Figura 4.12 - Perfis de perda de massa em atmosfera oxidante das amostras ARC-0,60-T. ....	64
Figura 4.13 - Derivadas das curvas de perda de massa. ....	65

Figura 4.14 - Isotermas de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> das amostras ARC-0,15-700, ARC-0,30-700.....	66
Figura 4.15 - Espectros de DRIFTS das diferentes amostras na região entre 2000 - 1000 cm <sup>-1</sup> após a adsorção de CO <sub>2</sub> . .....	68
Figura 4.16 - Perfis de dessorção de CO <sub>2</sub> a temperatura programada da $\gamma$ -alumina e dos diferentes suportes sintetizados. ....	69
Figura 4.17 - Evolução da formação de CO <sub>2</sub> a partir da decomposição de vários tipos de grupos funcionais oxigenados (adaptado de FIGUEIREDO & PEREIRA, 2010). ...	71
Figura 4.18 - Evolução da formação de CO a partir da decomposição de vários tipos de grupos funcionais oxigenados (adaptado de FIGUEIREDO & PEREIRA, 2010). ...	71
Figura 4.19 - Perfis de formação de CO (linha preta) e CO <sub>2</sub> (linha vermelha) durante a decomposição térmica a temperatura programada da amostra ARC-0,15-700.....	72
Figura 4.20 - Perfis de formação de CO (linha preta) e CO <sub>2</sub> (linha vermelha) durante a decomposição térmica a temperatura programada da amostra ARC-0,30-700.....	73
Figura 4.21 - Perfis de formação de CO (linha preta) e CO <sub>2</sub> (linha vermelha) durante a decomposição térmica a temperatura programada da amostra ARC-0,60-700.....	73
Figura 4.22 - Difratogramas de raios X das diversas amostras contendo molibdênio..	75
Figura 4.23 - Perfis de redução das amostras MoO <sub>3</sub> / $\gamma$ -alumina calcinados em He e ar. ....	76
Figura 4.24 - Perfis de formação de H <sub>2</sub> O (A) e CH <sub>4</sub> (B) observados durante o TPR das amostras Mo/ARC-X-700.....	77
Figura 4.25 - Espectros de DRS das amostras Mo/ $\gamma$ -alumina calcinado com He e ar.	79
Figura 4.26 - Espectros de DRS dos suportes ARC-X-700 (A) e das amostras Mo/ARC-X-700 (B).....	80
Figura 4.27 - Espectros Raman dos diferentes precursores dos catalisadores avaliados nesta dissertação.....	81
Figura 4.28 - Perfil cromatográfico típico do reagente.....	82
Figura 4.29 - Perfil cromatográfico típico dos produtos de reação.....	83
Figura 4.30 - Taxa de reação em função da temperatura dos catalisadores avaliados neste trabalho. ....	83
Figura 4.31 - Determinando a energia de ativação aparente (E <sub>ap</sub> ). ....	85

Figura 4.32 - Influência da temperatura sobre a seletividade a 2- <i>trans</i> -buteno (●), 2- <i>cis</i> -buteno (▼), 1-buteno (■) e butano (▲) para o catalisadores Mo/γ-alumina não calcinado. ....	87
Figura 4.33 - Influência da temperatura sobre a seletividade a 2- <i>trans</i> -buteno (●), 2- <i>cis</i> -buteno (▼), 1-buteno (■) e butano (▲) para o catalisador Mo/γ-alumina calcinado com He. ....	87
Figura 4.34 - Influência da temperatura sobre a seletividade a 2- <i>trans</i> -buteno (●), 2- <i>cis</i> -buteno (▼), 1-buteno (■) e butano (▲) para os catalisadores: Mo/γ-alumina calcinado com ar, Mo/ARC-0,15-700, Mo/ARC-0,30-700, Mo/ARC-0,60-700. ....	88
Figura 4.35 - Taxa de reação em função da temperatura das amostras Mo/ARC-X-700 avaliadas neste trabalho. ....	89

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Composição elementar do petróleo (BRASIL <i>et al.</i> , 2011). .....	4
Tabela 2.2 - Frações típicas do petróleo (adaptado de THOMAS, 2001). .....	5
Tabela 2.3 - Alguns dos principais compostos contendo heteroátomos e aromáticos encontrados nas frações de petróleo (adaptado de TOPSØE <i>et al.</i> , 1996). .....	11
Tabela 2.4 - Compostos presentes no petróleo que reagem com H <sub>2</sub> nos processos de HDT (adaptado de BRASIL <i>et al.</i> , 2011). .....	12
Tabela 3.1- Fatores de resposta dos compostos (adaptado de DIETZ, 1967). .....	47
Tabela 4.1 - Porcentagem de perda de massa e teor de sacarose teórico dos precursores.....	53
Tabela 4.2 - Propriedades texturais dos suportes: $\gamma$ -alumina e ARC-0,60-T. ....	58
Tabela 4.3 - Porcentagem de perda de massa e temperatura de máxima decomposição das amostras ARC-0,60-T.....	64
Tabela 4.4 - Propriedades texturais da $\gamma$ -alumina e ARC-X-700. ....	67
Tabela 4.5 - Quantidade de CO <sub>2</sub> desorvido das amostras $\gamma$ -alumina e ARC-X-700..	70
Tabela 4.6 - Propriedades texturais das amostras Mo/ $\gamma$ -alumina e Mo/ARC-X-700. ....	75
Tabela 4.7 - Energias de ativação aparentes e coeficientes de determinação obtidos pela aplicação da equação de Arrhenius. ....	86



# 1 INTRODUÇÃO

---

Ao longo dos anos, devido ao desenvolvimento tecnológico e às mudanças estruturais da economia, as fontes de energia dominantes passaram por um ciclo. Durante o período pré-industrial, o carvão vegetal e a lenha foram as fontes de energia mais utilizadas pela humanidade. Com a revolução industrial, o carvão mineral passou a desempenhar um importante papel na economia, mas logo em seguida, no final do século XIX, foi substituído pelo petróleo (COSTA & PRATES, 2005).

Atualmente, apesar de todo o investimento destinado ao desenvolvimento e ampliação do uso das fontes renováveis de energia na matriz energética, o petróleo, principalmente nos países industrializados, continua exercendo um papel predominante no setor econômico. Em razão de sua composição química complexa, baseada em hidrocarbonetos de grande heterogeneidade, o petróleo é a matéria-prima empregada para produção de diversos derivados, tais como óleo diesel, gasolina, querosene, gás liquefeito de petróleo, óleos lubrificantes e produtos petroquímicos.

Em paralelo aos diferentes processos, tais como a reforma, a hidrogenação e o craqueamento, os processos de hidrotreatamento (HDT) são empregados para aproveitar ao máximo o potencial de utilização do petróleo. O HDT consiste em uma variedade de reações químicas na qual o petróleo e suas diversas frações reagem com hidrogênio empregando catalisadores adequados visando a saturação de hidrocarbonetos olefínicos (estabilização), a saturação de aromáticos (aumento do número de cetano) e a remoção de contaminantes como o enxofre, o nitrogênio, o oxigênio e metais. Em geral, cada reação é denominada conforme as condições operacionais e o objetivo da etapa do refino, como é o caso da hidrodessulfurização (HDS) para a remoção de enxofre.

Recentemente, os cenários mundial e nacional de refino de petróleo evoluíram no sentido da necessidade de processamento de cargas e frações de petróleo cada vez mais pesados e contendo elevados teores de contaminantes. Simultaneamente, tem ocorrido a necessidade de maximizar a qualidade dos produtos e um aumento da rigidez das leis de controle ambiental que limitam o teor de contaminantes, principalmente os compostos sulfurados e nitrogenados. A associação de todos esses fatores faz com que a busca por novos catalisadores e/ou novos suportes de HDT se tornasse prioritária.

Os catalisadores tradicionais de HDT são constituídos por pares de sulfetos de metais de transição (e.g., NiMo, CoMo, NiW, CoW) suportados, em geral, em alumina. A alumina é o suporte comumente utilizado pelo fato de apresentar propriedades físicas e texturais convenientes: alta área específica, habilidade de dispersar acima de 20 % da fase ativa, estabilidade térmica e boa resistência mecânica.

Vários trabalhos da literatura reportam que o uso do carbono como suporte de catalisadores de HDT conduz a materiais mais ativos do que os tradicionalmente suportados em alumina (DUCHET *et al.*, 1983; TOPSØE & CLAUSEN, 1986; HILLEROVÁ *et al.*, 1991; FARAG *et al.*, 2000).

O carbono, diferentemente da alumina, apresenta interações de força moderada com as fases ativas, boa condutividade térmica, reduzida tendência à formação de coque, resistência a envenenamento por nitrogênio e uma variedade de grupos funcionais de superfície que possibilitam e maximizam seu uso como suportes de catalisadores destinados a diversas aplicações (ZHENG *et al.*, 2008; BOORMAN *et al.*, 1991). Contudo, apesar dessas vantagens, o carbono apresenta baixa resistência mecânica e microporosidade o que inviabiliza seu uso a nível industrial (LIN *et al.*, 2005).

Para tentar superar essas deficiências, YOUTSEY *et al.* (1977) desenvolveram um método de preparação que se baseia no recobrimento da superfície da alumina com uma fina camada de carbono gerando uma alumina recoberta por carbono (ARC). Dessa forma, o melhor das propriedades de cada um dos materiais seria preservado e o seu uso como suporte de sulfetos poderia gerar um catalisador com melhor desempenho catalítico.

Diversos estudos, visando a obtenção, caracterização e avaliação do efeito do suporte ARC sobre o desempenho catalítico em uma variedade de reações químicas mostram o seu potencial como suporte de catalisadores heterogêneos, não só de HDS. A fonte, o teor de carbono empregado na preparação e o método de síntese influenciam diretamente nas propriedades químicas do material, como reportado na literatura (VISSERS *et al.*, 1988; RAO *et al.*, 1990; BOORMAN *et al.*, 1991; LIN *et al.*, 2005; BLACHNIO *et al.*, 2007; ZHENG *et al.*, 2008). Surpreendentemente, o desempenho de catalisadores à base de sulfeto de molibdênio suportados em ARC, sintetizados a partir da decomposição térmica da sacarose, não foi ainda avaliado por nenhum grupo de pesquisa.

Dentro desse contexto, o principal objetivo desta dissertação foi o de estudar o efeito dos suportes do tipo ARC sobre a atividade e seletividade de catalisadores à

base de  $\text{MoS}_2$  empregando como reação modelo a HDS do tiofeno. Mais especificamente, este trabalho teve como objetivos:

- sintetizar e caracterizar diferentes amostras de ARC, usando como fonte de carbono a sacarose, variando a temperatura de carbonização e o teor de carbono depositado sobre a  $\gamma$ -alumina;
- preparar, caracterizar e avaliar o desempenho de catalisadores  $\text{MoS}_2/\text{ARC}$  na reação de HDS do tiofeno;
- comparar a atividade e seletividade dos catalisadores  $\text{MoS}_2/\text{ARC}$  e  $\text{MoS}_2/\gamma$ -alumina.

# 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

## 2.1 O petróleo: propriedades e composição química

No estado líquido o petróleo é uma substância oleosa, inflamável, menos densa que a água, com cheiro característico e cor variando desde o castanho-escuro até o preto, passando pelo verde (THOMAS, 2001). Quando ocorrem como óleos de baixa densidade apresentam um alto potencial de produção de derivados combustíveis leves, como a gasolina; quando muito escuros, viscosos e densos, possuem grandes proporções de derivados pesados, como asfalto (BRASIL *et al.*, 2011).

Há milhões de anos, o petróleo se formou através da ação do calor e da pressão sobre a matéria orgânica depositada em ambientes sedimentares. A depender da localização geográfica do reservatório, fonte de matéria-prima e história geológica, as propriedades físico-químicas do petróleo variam e são fortemente influenciadas pela proporção de cada um dos componentes. Entretanto, a composição elementar do petróleo varia pouco, conforme é mostrado na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Composição elementar do petróleo (BRASIL *et al.*, 2011).

Elemento	% em massa
Carbono	83,0 a 87,0
Hidrogênio	10,0 a 14,0
Enxofre	0,05 a 6,0
Nitrogênio	0,1 a 2,0
Oxigênio	0,05 a 1,5
Metais (Fe, Ni, V etc.)	< 0,3

Como pode ser visto na Tabela 2.1, a alta porcentagem de carbono e hidrogênio existente no petróleo mostra que seus principais constituintes são os hidrocarbonetos, com tamanhos de cadeia que vão desde um átomo de carbono até 60 ou mais. Os outros elementos presentes, compostos por resinas, asfaltenos e contaminantes orgânicos sulfurados, oxigenados, nitrogenados e organometálicos, aparecem geralmente associados às moléculas de hidrocarbonetos e, normalmente, em maiores teores nas frações pesadas (THOMAS, 2001; BRASIL *et al.*, 2011).

O petróleo contém centenas de compostos e separá-los em componentes puros ou misturas de composição conhecida é praticamente impossível. O petróleo é normalmente separado em frações de acordo com a faixa de ebulição dos compostos. A Tabela 2.2 mostra as frações típicas que são obtidas do mesmo.

Tabela 2.2 - Frações típicas do petróleo (adaptado de THOMAS, 2001).

Fração	Temperatura de ebulição (°C)	Composição aproximada	Aplicações
Gas residual	-	C1 - C2	gás combustível
Gás liquefeito de petróleo (GLP)	< 40	C3 - C4	gás combustível engarrafado, uso doméstico e industrial
Gasolina	40 a 175	C5 - C10	solvente e combustível de automóveis
Querosene	175 a 235	C11 - C12	iluminação, combustível de aviões a jato
Gasóleo leve	235 a 305	C13 - C17	diesel, fornos
Gasóleo pesado	305 a 400	C18 - C25	combustível, matéria-prima para lubrificantes
Lubrificantes	400 a 510	C26 - C38	óleos lubrificantes
Resíduo	> 510	C38	asfalto, impermeabilizantes, piche

### 2.1.1 Compostos sulfurados

O enxofre é o terceiro elemento mais abundante encontrado no petróleo, e seu teor médio em massa é de 0,65 %. O enxofre ocorre em todas as variações do petróleo nas seguintes famílias químicas: tióis ou mercaptanos; sulfetos; polissulfetos; tiofenos, benzotiofenos e derivados; ou ainda na forma de gás sulfídrico, dissulfeto de carbono, sulfeto de carbonila e enxofre elementar (muito raro) (BRASIL *et al.*, 2011).

Os compostos sulfurados, além de indesejáveis, pois concorrem para aumentar a polaridade dos óleos, são os responsáveis pela corrosividade dos derivados, contaminação de catalisadores utilizados nos diversos processos de refino e automotivos e determinação da cor e do cheiro dos produtos finais. São tóxicos e produzem óxidos de enxofre (SO<sub>x</sub>), por combustão, gases poluentes da atmosfera. Estes óxidos, quando em contato com a água da troposfera, formam H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

que são, por sua vez, modificadores da acidez do solo e causadores da chuva ácida e de problemas pulmonares (THOMAS, 2001).

As unidades de recuperação de enxofre (URE), nas refinarias, através do processo Clauss produzem enxofre elementar a partir de gases efluentes do refino ricas em H<sub>2</sub>S. Além da produção de enxofre, importante matéria-prima para a indústria de fertilizantes e para a indústria química em geral, a URE traz como benefício ambiental a redução das emissões de SO<sub>x</sub>, que seriam produzidas pela queima do H<sub>2</sub>S, caso fosse incinerado (BRASIL *et al.* 2011).

### 2.1.2 Poluição atmosférica por SO<sub>x</sub>

De acordo com BRAGA *et al.* (2005), a poluição é uma alteração indesejável nas características físicas, químicas ou biológicas da atmosfera que cause ou possa causar danos à saúde, à sobrevivência ou às atividades dos seres humanos e outras espécies ou ainda deteriorar materiais. Os poluentes podem ser classificados da seguinte forma:

- poluentes primários: são aqueles lançados diretamente no ar como o dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>), os óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>), o monóxido de carbono (CO) e alguns particulados;
- poluentes secundários: são originados a partir de reações químicas entre os poluentes primários e componentes naturais da atmosfera. Por exemplo, o SO<sub>3</sub> (formado pelo SO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> no ar) reage com o vapor de água para produzir ácido sulfúrico, que precipita originando a chuva ácida.

Do ponto de vista espacial, as fontes de poluição podem ser classificadas em móveis e estacionárias. As fontes móveis, os meios de transporte em geral, dos quais os caminhões, ônibus e automóveis são os mais expressivos, emitem poluentes de modo disperso. As fontes estacionárias, como as indústrias que geram emissões oriundas da queima de combustíveis fósseis, produzem cargas pontuais de poluentes.

A emissão de enxofre para a atmosfera na forma de SO<sub>x</sub> sempre foi uma questão importante nas refinarias já que o enxofre é o terceiro elemento mais abundante no petróleo. A própria refinaria, como consumidora de energia, transforma o enxofre presente no combustível em uma mistura de SO<sub>2</sub> e SO<sub>3</sub>, havendo uma relação direta entre o teor de enxofre na carga de um processo de combustão e a concentração de SO<sub>x</sub> nos gases efluentes. O enxofre remanescente, por sua vez,

permanece nos produtos finais como no diesel e na gasolina e será queimado a  $\text{SO}_x$  pelos consumidores finais (BRASIL *et al.*, 2011).

As concentrações médias anuais de  $\text{SO}_2$  no ar atmosférico variam de 20 a 60  $\mu\text{g m}^{-3}$ , com média diária acima de 125  $\mu\text{g m}^{-3}$  (0,044 ppm). Em grandes cidades, onde o carvão ainda é usado para aquecimento de moradias e cocção, ou em locais com fontes de  $\text{SO}_2$  de origem industriais pouco controladas, essas concentrações podem ser 5 a 10 vezes mais elevadas. Outros gases, como o  $\text{SO}_3$ , são encontrados na atmosfera em concentrações muito menores do que as do  $\text{SO}_2$ .

Além de causar a chuva ácida, o  $\text{SO}_2$  presente na atmosfera é precursor dos sulfatos, um dos principais componentes das partículas inaláveis. Os sulfatos incorporados aos aerossóis são associados à acidificação de corpos d'água, redução da visibilidade, corrosão de edificações, monumentos, estruturas metálicas e condutores elétricos. Os efeitos adversos da exposição da população, principalmente por via inalatória, a altos níveis de  $\text{SO}_2$  incluem dificuldade respiratória, alteração na defesa dos pulmões, agravamento de doenças respiratórias e cardiovasculares. O composto irrita o nariz, a garganta e os pulmões causando tosse, falta de ar, chiado no peito, catarro e crises de asma. Os indivíduos asmáticos ou com doenças crônicas de pulmão e coração e as crianças são mais sensíveis aos efeitos do  $\text{SO}_2$ .

Os óxidos de enxofre ( $\text{SO}_x$ ) podem reagir com outros compostos presentes na atmosfera, formando pequenas partículas que penetram profundamente em partes sensíveis dos pulmões, e podem causar ou agravar doenças respiratórias, como enfisema e bronquite, intensificando a doença do coração preexistente e levando à internação e morte prematura.

Os gases de exaustão de motores veiculares e de unidades industriais contribuem, significativamente, para a poluição atmosférica através da geração de gases contaminantes como os  $\text{NO}_x$  e  $\text{SO}_x$ . Em decorrência desse fato, as emissões desses poluentes devem ser estritamente controladas.

Nos países desenvolvidos, os teores de enxofre encontrados nos combustíveis possuem níveis muito baixos. No Japão, o teor máximo de enxofre no diesel é de 10 ppm. Em países da União Européia, desde 2005, todo o diesel comercializado passou a ter concentração máxima de enxofre de 10 ppm. Nos EUA, atualmente, a concentração é da ordem de 15 ppm no diesel e 30 ppm na gasolina.

No Brasil, nos anos 1980, quando não havia regulamentação, os veículos utilizavam óleo diesel com 13.000 ppm de enxofre. Com o objetivo de reduzir e controlar a contaminação atmosférica por fontes móveis, em 1986, o Conselho

Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) criou o Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores (PROCONVE) fixando prazos, limites máximos de contaminantes nas emissões e estabelecendo exigências tecnológicas para veículos automotores, nacionais e importados com metas a serem alcançadas na década de 1990.

A partir de 1994, passaram a existir dois tipos de óleo diesel comercializados, segundo a região de consumo do combustível e a concentração de enxofre: o diesel interior, utilizado no interior do país, com concentração mais alta de enxofre; e o diesel metropolitano, fornecido com menor teor de enxofre nas regiões metropolitanas, com grande concentração de pessoas e veículos e maiores problemas de poluição atmosférica.

Em 2009, o diesel comercializado no interior passou a ter 1.800 ppm (S1800) e o metropolitano, no máximo, 500 ppm (S500). Em algumas regiões metropolitanas, existe a oferta do diesel com 50 ppm (S50), disponível à população ou, em certos casos, apenas às frotas de ônibus urbanos. Desde 1º de janeiro de 2012, em função da implementação, pelo PROCONVE, de novos limites máximos de emissão de poluentes para os motores do ciclo diesel destinados a veículos automotores pesados novos, nacionais e importados, houve aumento do número de cidades que passaram a comercializar o S50. A partir de 2013, o óleo diesel S50 será substituído integralmente pelo S10 e, em 2014, para uso rodoviário, o S500 substituirá o óleo diesel S1800. Desta forma, a partir de 2014, o Brasil usará apenas S10 e S500 para uso rodoviário.

## **2.2 Hidrorrefino das frações de petróleo (HDR)**

O petróleo, em seu estado natural, não pode ser aproveitado de forma prática que não o de fornecimento de energia via combustão. Suas propriedades e sua composição química complexa variam com a localização geográfica do campo produtor e lhe conferem uma vasta gama de aplicações industriais especializadas e sofisticadas. Sendo assim, para que o óleo bruto se transforme em produtos comercializáveis de alto valor agregado, é imprescindível a utilização de diversas etapas de beneficiamento, como o hidrorrefino.

Segundo BRASIL *et al.* (2011), o processo de hidrorrefino (HDR) ou hidrocessamento consiste no tratamento de frações de petróleo com hidrogênio, na presença de um catalisador, sob condições operacionais definidas (pressão parcial de H<sub>2</sub>, temperatura, velocidade espacial, relação H<sub>2</sub>/carga) em função do objetivo dessa etapa de refino. O HDR pode ser dividido em:



- hidrotratamento (HDT): objetiva melhorar e maximizar as propriedades de um produto sem alterar significativamente a sua faixa de destilação original;
- hidroconversão (HC): tem finalidade de produzir frações mais leves e de melhor qualidade do que a carga e pode ser subdividida ainda em hidrocraqueamento moderado (MHC) que é empregado no preparo de cargas para o FCC e hidrocraqueamento severo (HCC) usado na produção de derivados mais leves a partir de gasóleos de vácuo e frações residuais.

O HDR trata-se de uma tecnologia estabelecida na indústria do refino de petróleo que tem sido praticada desde antes da Segunda Guerra Mundial ao longo de mais de oitenta anos (DELMON, 1993, GRANGE & VANHAEREN, 1997). Mesmo sendo uma tecnologia bem desenvolvida e madura, o processo original e seus catalisadores devem sofrer alterações de acordo com as necessidades do momento e as exigências dos principais agentes dos cenários nacional e mundial de refino de petróleo: os órgãos governamentais, os fabricantes de motores para a indústria automotiva, a sociedade e os refinadores (LELIVELD & EIJSBOUTS, 2008).

A demanda global por energia e especialmente de combustíveis para os meios de transporte vem crescendo continuamente. O consumo de petróleo subiu de 70 milhões de barris por dia em 1995 para mais de 80 em 2005 e deverá superar os 90 milhões barris por dia em 2020. Concomitantemente, verifica-se uma tendência contínua de processamento de óleos cada vez mais pesados e com elevados teores de contaminantes (LELIVELD & EIJSBOUTS, 2008). Os óleos mais pesados, com menor °API, menor relação hidrogênio/carbono, apresentam elevada viscosidade o que dificulta e eleva o custo de transporte da plataforma às refinarias bem como requerem condições operacionais de refino mais severas em relação à tecnologia convencional (CASTAÑEDA *et al.*, 2012).

Por outro lado, a sociedade, preocupada com a qualidade de vida e do ar, pressiona os órgãos governamentais para elaboração de políticas e legislações ambientais que visem à preservação dos recursos naturais e exige derivados, principalmente gasolina e óleo diesel, com menores teores de contaminantes. Os órgãos regulamentadores, por sua vez, impõem à indústria de refino de petróleo legislações de controle ambiental mais restritivas, estabelecendo teores máximos de compostos sulfurados, nitrogenados e aromáticos presentes nos combustíveis e à indústria automotiva a necessidade de desenvolver motores cada vez mais eficientes, reduzindo as emissões veiculares de CO<sub>2</sub>, SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> e material particulado (LELIVELD & EIJSBOUTS, 2008).

Estes fatores econômicos, sociais e ambientais impulsionam continuamente o desenvolvimento e a modernização das instalações de HDR e de catalisadores para produção de combustíveis de maior qualidade e adequação aos níveis de contaminantes impostos pelas legislações.


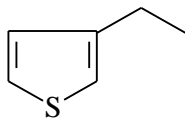
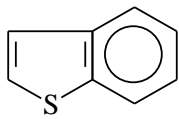
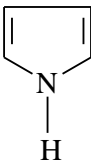
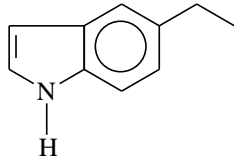
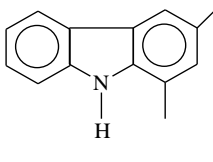
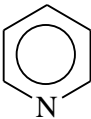
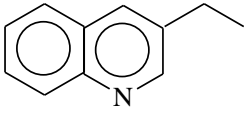
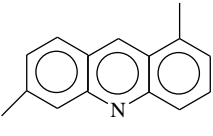
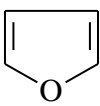
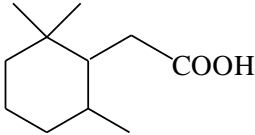
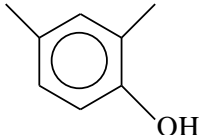
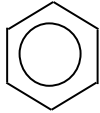
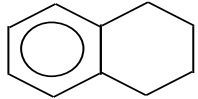
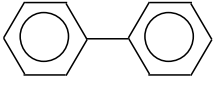
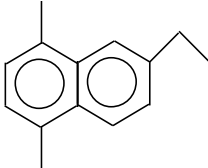
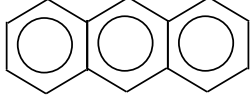
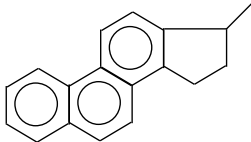
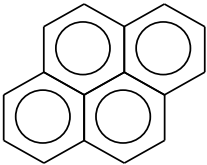
### **2.2.1 Hidrotratamento (HDT)**

O HDT, conforme discutido na seção anterior, é um processo de refino que visa melhorar as propriedades e a qualidade dos derivados através da remoção de contaminantes como o enxofre, o nitrogênio, o oxigênio e os metais, da saturação de hidrocarbonetos olefínicos (estabilização) e aromáticos (aumento do número de cetano). Além disso, promove a redução da geração de derivados pesados, cuja demanda é decrescente, e de óleo leve de reciclo, corrente de baixa qualidade para a formulação de óleo diesel (BRASIL *et al.*, 2011).

Outra aplicação do HDT é proteger catalisadores de processos de refino subseqüentes que possuam um valor elevado e sejam muito sensíveis a determinados contaminantes (por exemplo, nitrogênio, para catalisadores que possuam sítios ácidos; enxofre, para catalisadores de reforma catalítica; metais (Ni,V), para catalisadores de FCC). Em unidades de HDT, uma grande variedade de cargas pode ser processada, desde a nafta a frações residuais. Estas cargas podem ser formadas por correntes leves (como naftas), médias (como querosene de aviação, diesel, óleo leve de reciclo, gasóleos leves da destilação a vácuo ou do coqueamento retardado) ou pesadas (como gasóleos pesados de vácuo e resíduos atmosféricos). As condições operacionais não são tão severas quanto as dos processos de hidroconversão (HCC e MHC) e variam conforme o objetivo da etapa de refino e o tipo de carga processada. Nestas condições, praticamente não há conversão de moléculas pesadas em moléculas leves (TOPSØE *et al.*, 1996).

De modo geral, as reações que constituem o HDT são: hidrogenação de olefinas (HO), hidrogenação de aromáticos (HDA), hidrodessulfurização (HDS), hidrodessnitrogenação (HDN), hidrodessoxigenação (HDO), hidrodessmetalização (HDM) e hidroisodesparafinação (HIDW). Na Tabela 2.3 são mostrados alguns compostos contendo heteroátomos e aromáticos encontrados nas frações de petróleo.

Tabela 2.3 - Alguns dos principais compostos contendo heteroátomos e aromáticos encontrados nas frações de petróleo (adaptado de TOPSØE *et al.*, 1996).

Tióis (mercaptas), sulfetos e dissulfetos	R-SH	R-S-R'	R-S-S-R'
Tiofenos, benzotiofenos e dibenzotiofenos			
Pirróis, indóis e Carbazóis			
Piridina, quinolinas e Acrilinas			
Furano, ácidos carboxílicos e fenóis			
Benzeno, tetralina e Bifenil			
Naftalenos e Antracenos			
Fenantrenos e pirenos			

Na Tabela 2.4 são apresentadas as principais famílias de compostos que reagem com hidrogênio, assim como os aspectos negativos que a presença deles confere à qualidade dos produtos.

Tabela 2.4 - Compostos presentes no petróleo que reagem com H<sub>2</sub> nos processos de HDT (adaptado de BRASIL *et al.*, 2011).

Compostos	Efeitos negativos
Olefinas e diolefinas	Instabilidade de produtos
Aromáticos e poliaromáticos	Excessiva formação de coque nos processos de FCC e HCC, formação de fuligem e emissões de particulados na combustão, potencial toxicológico e redução do número de cetano do óleo diesel
Sulfurados	Corrosão, poluição e envenenamento de catalisadores de processo como a reforma catalítica e de catalisadores automotivos
Nitrogenados	Instabilidade dos produtos e envenenamento de catalisadores de processo
Oxigenados	Acidez e corrosividade
Organometálicos	Envenenamento de catalisadores

### 2.3 Hidrodessulfurização (HDS)

Os compostos orgânicos sulfurados presentes no petróleo e em suas frações devem ser removidos visando diversos objetivos, tais como:

- pré-tratamento de cargas de alimentação que serão enviadas a reformadores catalíticos, de modo a se evitar o envenenamento dos catalisadores à base de platina;
- melhorar a estabilidade e o odor de diversos produtos;
- evitar a corrosão de equipamentos industriais e domésticos que operam com destilados médios;
- diminuir o teor de compostos sulfurados das correntes de alimentação de hidrocrackeamento;
- diminuir o teor de S dos combustíveis automotivos, de modo a atender as especificações das leis de controle ambiental.

Nas condições típicas empregadas industrialmente, as reações de HDS são irreversíveis e exotérmicas. Nas frações de nafta e querosene, os compostos sulfurados presentes são predominantemente constituídos por mercaptanos, sulfetos,

dissulfetos e tiofenos. Nos gasóleos atmosféricos e a vácuo encontram-se tiofenos, benzotiofenos (BT) e dibenzotiofenos (DBT) (BRASIL *et al.*, 2011).

Nas reações de HDS, esses compostos sulfurados reagem com hidrogênio segundo as reações exemplificadas pelas Equações de 2.1 a 2.6 (BABICH & MOULIJN, 2003):

- Mercaptanos:



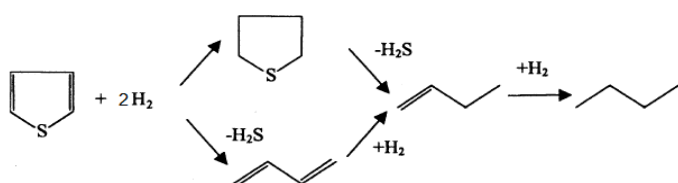
- Sulfetos:



- Dissulfetos:

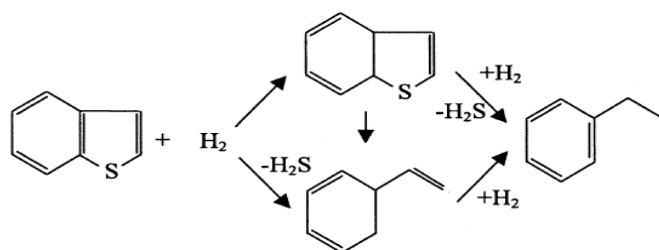


- Tiofenos:



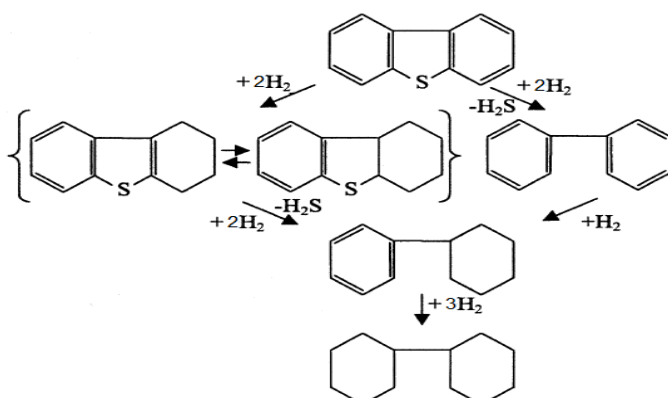
Equação 2.4

- Benzotiofeno (BT):



Equação 2.5

- Dibenzotiofeno (DBT):



Equação 2.6

As Equações 2.4 a 2.6 ilustram duas possíveis rotas de reação da HDS dos compostos tiofênicos. Observa-se que no caminho em que ocorre a remoção direta do átomo de enxofre (hidrogenólise), o consumo de hidrogênio é muito menor em relação ao caminho em que ocorre a hidrogenação do anel aromático, antes da remoção de enxofre. Ambas as rotas de reação ocorrem em paralelo utilizando diferentes sítios ativos na superfície do catalisador. A rota de reação predominante depende da natureza dos compostos sulfurados, condições de reação e do catalisador empregado (BABICH & MOULIJN, 2003).

Estudos cinéticos mostram que a reatividade depende do tamanho e da estrutura da molécula contendo enxofre (KNUDSEN *et al.*, 1999; SONG & MA, 2003). A Figura 2.1 apresenta uma relação qualitativa entre o tipo e tamanho das moléculas contendo enxofre em algumas frações de combustíveis e suas reatividades relativas.

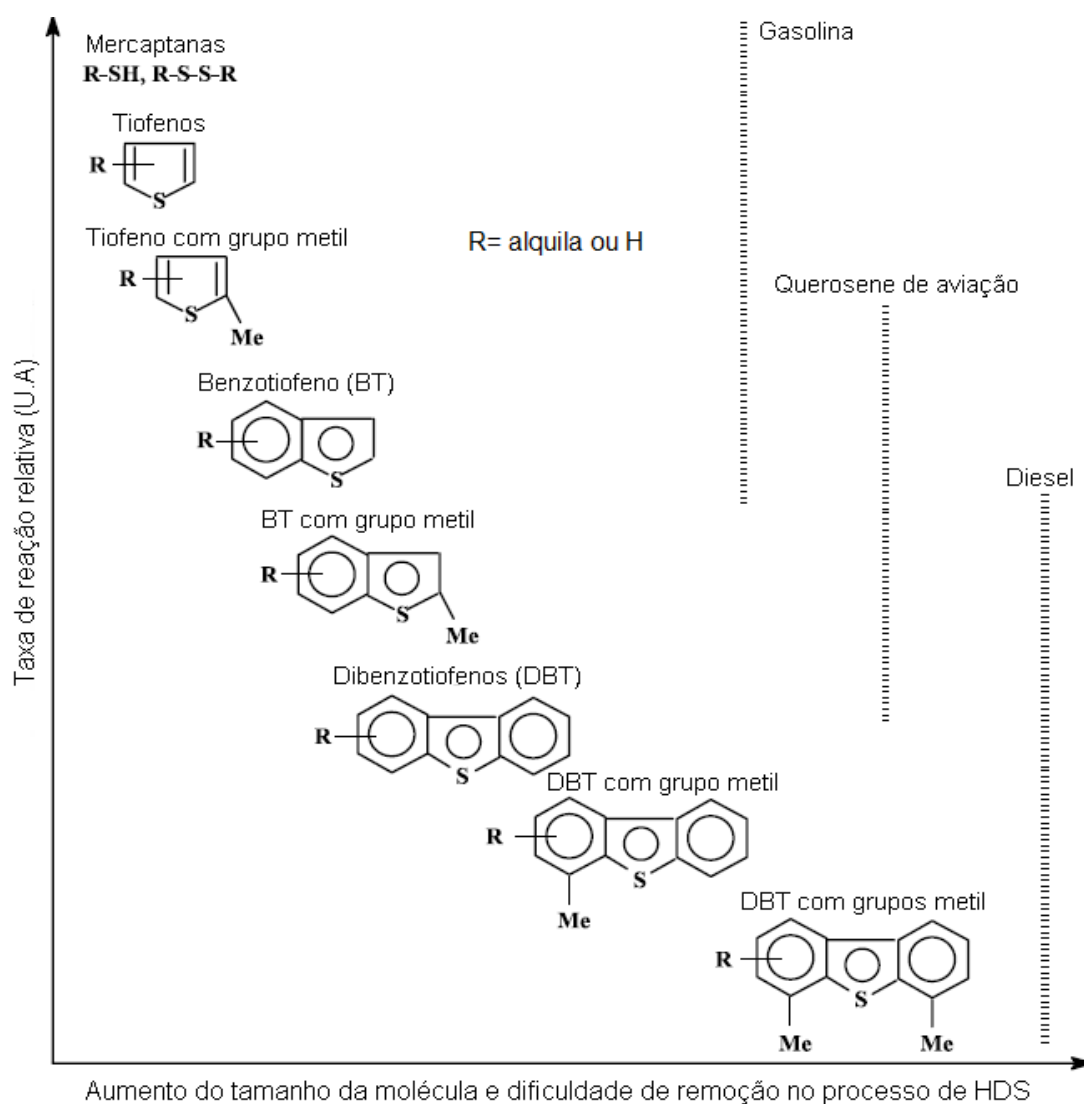


Figura 2.1 - Reatividade de compostos sulfurados na reação de HDS em função do tamanho da molécula e posição dos grupos substituintes (adaptado de SONG, 2003).

Os grupamentos ligados ao anel aromático (grupos substituintes) geralmente retardam a reação devido ao impedimento estérico à remoção do átomo de enxofre. Dentre os compostos cíclicos, o componente mais refratário às reações de HDS é o 4,6-dimetil-dibenzotiofeno, cuja constante de taxa de reação, para uma cinética de pseudo-primeira ordem, é cerca de dez vezes inferior à do dibenzotiofeno (KAGAMI *et al.*, 2005).

Embora, o tiofeno não represente a grande complexidade das cargas industriais é ainda o mais utilizado na maioria dos estudos de HDS laboratoriais visto que fornece informações satisfatórias quanto à dispersão, interação óxido-suporte e influência do suporte sobre o desempenho catalítico.

### 2.3.1 Catalisadores de HDS

Os catalisadores mais comumente utilizados nos processos de HDS são constituídos por um suporte, no qual são depositados óxidos de metais do grupo 6 (Mo e W) e promovidos por óxidos de um metal promotor do grupo 9 ou 10 (Co ou Ni). Esses óxidos metálicos são convertidos em sulfetos na etapa de ativação (sulfetação), usualmente realizada no próprio reator de HDT. Para isso, utiliza-se uma carga com teor de enxofre relativamente alto ou uma mistura de compostos sulfurados, chamada de agente sulfetante, à base de dimetildissulfeto (DMDS) ou de polissulfetos. A temperatura é elevada (300 - 400 °C) conduzindo a transformação total ou parcial dos óxidos metálicos em sulfetos (BRASIL *et al.*, 2011).

De acordo com BRUNET *et al.* (2005), esses catalisadores apresentam a seguinte ordem de atividade:

- Quando puros: Mo > W > Ni > Co
- Quando aos pares: CoMo > NiMo > CoW

Em geral, para a dessulfurização das frações do petróleo à baixa pressão e alta temperatura, os catalisadores CoMo podem ser melhores que os catalisadores de NiMo. Já para condições de alta pressão e baixa temperatura, o contrário é válido. Os catalisadores NiMo possuem, em geral, habilidade de hidrogenação superior àquela apresentada pelo CoMo, sendo que alta pressão de H<sub>2</sub> e baixa temperatura favorecem as reações de hidrogenação e, dessa forma, facilitam a reação de HDS pela rota de hidrogenação. Os catalisadores trimetálicos NiCoMo podem combinar as características de CoMo e NiMo, tornando, segundo SONG (2003), essa formulação utilizada em catalisadores comerciais.

De modo geral, o desempenho em termos de atividade, nível de dessulfurização e seletividade dos catalisadores de HDS depende, fundamentalmente, da natureza, concentração e acessibilidade dos sítios ativos; das condições reacionais (condições de sulfetação, temperatura, pressão parcial do  $H_2$  e  $H_2S$ ); da natureza e concentração dos compostos de enxofre presentes na carga e da configuração do reator e do processo (BABICH & MOULIJN, 2003).

Com o tempo de uso, os catalisadores vão sofrendo importantes modificações e perdendo atividade devido à formação de coque, deposição de impurezas, envenenamento por metais e ametais ou sinterização da fase ativa. Dessa forma, esses catalisadores devem ser capazes de suportar repetidas regenerações. Entretanto, o catalisador regenerado deverá ser novamente sulfetado após o carregamento na unidade, uma vez que, no processo de recuperação do catalisador, ocorre também a remoção de enxofre dos sítios ativos (BRASIL *et al.*, 2011).

Nos últimos anos, diversos trabalhos vêm sendo reportados na literatura na tentativa de elucidar a interação do suporte com os catalisadores de HDS e a sinergia entre os metais dos grupos 6 e 9 ou 10 (LIPSCH & SCHUIT, 1969; HAGENBACH *et al.*, 1973; TOPSØE *et al.*, 1981). Para os catalisadores promovidos com Co ou Ni, o modelo da fase Co-Mo-S proposto por TOPSØE *et al.* (1981) é o mais aceito e cuja representação esquemática é mostrada na Figura 2.2.

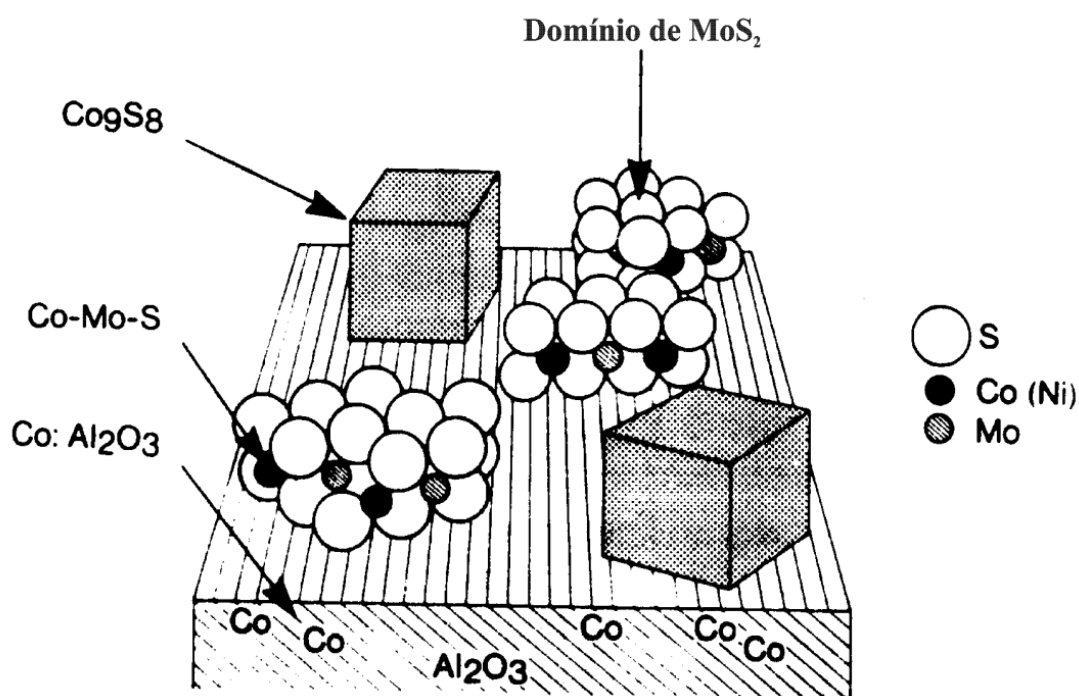


Figura 2.2 - Representação esquemática do modelo da fase Co-Mo-S (ou Ni-Mo-S) proposto por TOPSØE *et al.* (1981).



Segundo o esquema apresentado, além da fase Co-Mo-S, há a existência de outras, tais como  $\text{Co}_9\text{O}_8$ ,  $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{MoS}_2$ . Entretanto, a atividade catalítica é atribuída apenas à fase Co-Mo-S (ou Ni-Mo-S) que é constituída por monocamadas de  $\text{MoS}_2$  em cujas bordas estão localizados os íons do metal promotor. Entre a fase ativa CoMoS (ou NiMoS) e o suporte podem existir ainda dois tipos de estruturas: tipo I, caracterizada por apresentar maior interação com o suporte através de ligações Mo-O-Al e tipo II, fase totalmente sulfetada, onde esta interação é minimizada, proporcionando maior atividade para as reações de HDS. O tipo de estrutura estabelecido varia conforme o método de preparação, condições de sulfetação e o tipo de suporte empregado (EIJSBOUTS, 1997).

Para os catalisadores não promovidos, admite-se que a fase ativa  $\text{MoS}_2$  apresenta uma estrutura lamelar, onde cada lamela é constituída por duas camadas de íons  $\text{S}^{2-}$  intercaladas por uma de íons  $\text{Mo}^{4+}$ . É uma estrutura com empacotamento hexagonal denso, na qual cada átomo de enxofre está ligado a três átomos de molibdênio e cada um destes ligados a seis átomos de enxofre (DOUGLAS, 1994). A estrutura do  $\text{MoS}_2$  é mostrada na Figura 2.3.

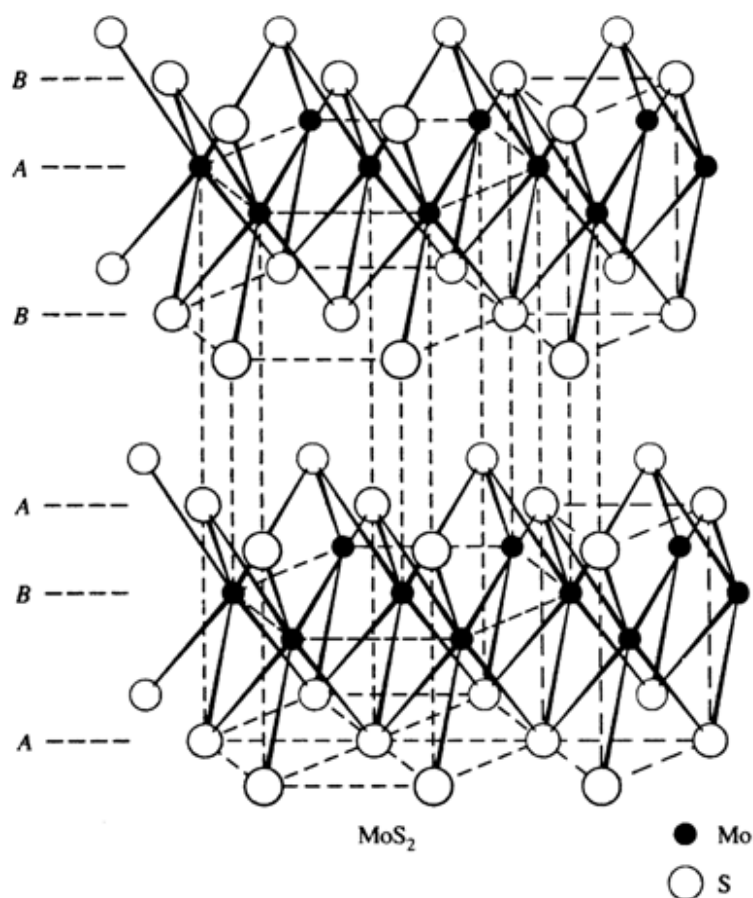


Figura 2.3 - Representação esquemática do  $\text{MoS}_2$  (DOUGLAS *et al.*, 1994).

### 2.3.2 Mecanismos da HDS do tiofeno

Embora exista um exaustivo número de estudos voltados para entender os caminhos de reação da HDS do tiofeno e derivados e as relações existentes entre a estrutura e reatividade, o mecanismo fundamental é ainda pouco compreendido. Há várias especulações na literatura quanto à ordem das reações e a possível ocorrência da eliminação direta do enxofre, via hidrogenólise, mas os resultados não são conclusivos.

Vários mecanismos para a HDS de compostos sulfurados têm sido propostos ao longo dos anos, tal como hidrogenólise (LIPSCH & SCHUIT, 1969), extrusão direta do átomo de enxofre (KOLBOE, 1969) e hidrogenação (PRINS *et al.*, 1989; TOPSØE *et al.*, 1996). O mecanismo de hidrogenação parece ser o mais aceito. NEUROCK *et al.* (1997) apresentaram um mecanismo geral para a HDS do tiofeno, o mecanismo de hidrogenação, conforme mostrado na Figura 2.4. O mecanismo geral envolve a adsorção do tiofeno e hidrogênio, a hidrogenação do tiofeno para dihidrotiofeno, a ativação da ligação C-S e as etapas de remoção de enxofre. Essa sequência é bastante geral e os mecanismos que controlam essas etapas ainda não estão bem elucidados.

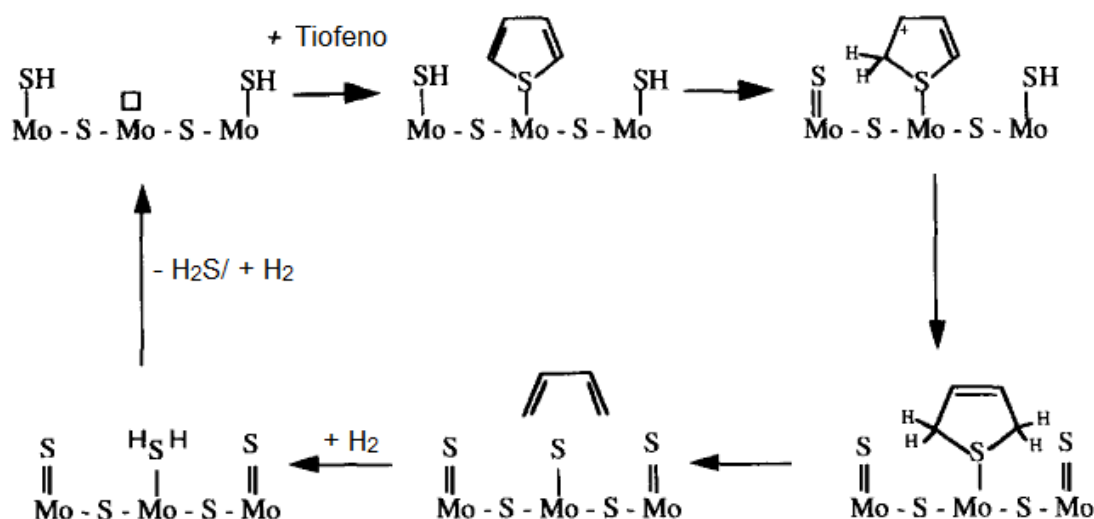


Figura 2.4 - Mecanismo de hidrogenação para HDS do tiofeno (adaptado de NEUROCK *et al.*, 1997).

WANG *et al.* (2001) propuseram outro mecanismo geral, o mecanismo de hidrogenólise, para a reação de HDS do tiofeno, do BT, do DBT e derivados sobre os catalisadores CoMo e Mo suportados, conforme mostram as Figuras 2.5 e 2.6, respectivamente.

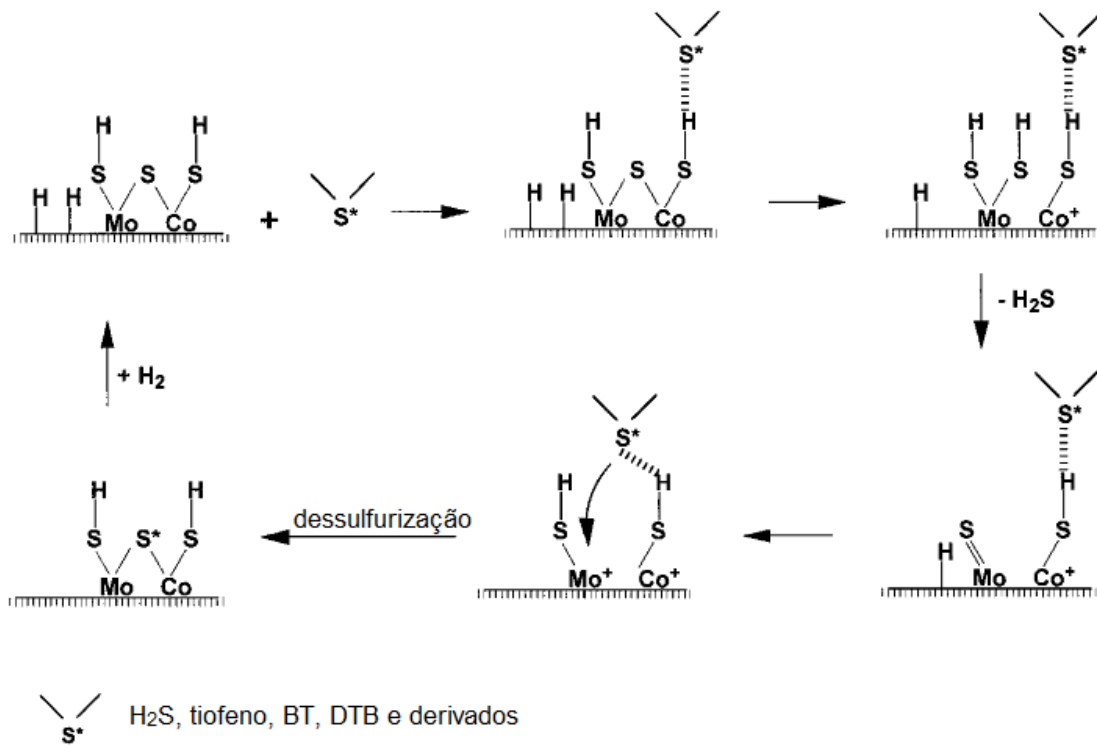


Figura 2.5 - Mecanismo da reação de HDS dos compostos tiofênicos para os catalisadores CoMo (adaptado de WANG *et al.*, 2001).

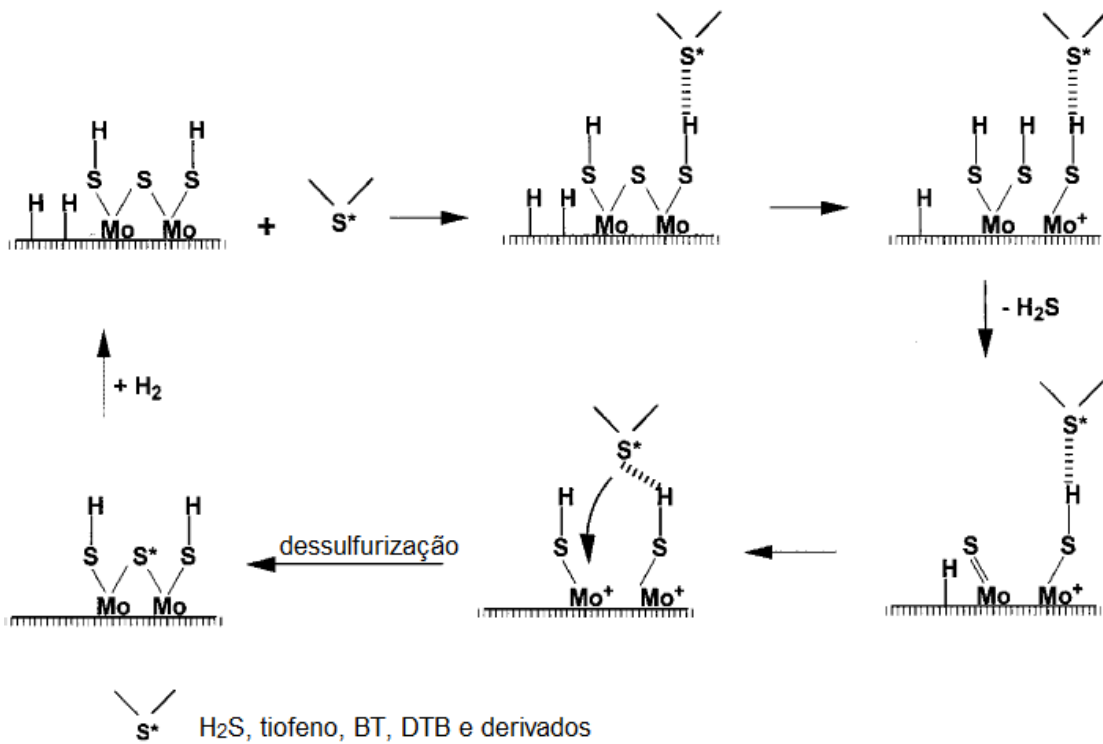


Figura 2.6 - Mecanismo da reação de HDS dos compostos tiofênicos para o catalisadores Mo (adaptado de WANG *et al.*, 2001).

De acordo com o mecanismo proposto por WANG *et al.* (2001), durante o processo de HDS nos catalisadores CoMo, o átomo de enxofre (S\*) presente nos compostos sulfurados (H<sub>2</sub>S, tiofeno, BT, DBT e derivados) se une ao átomo de Co através da ligação com o hidrogênio. A ligação Co-S, que liga os átomos de Co ao átomo de Mo, é fraca e, então, sofre cisão. Com o rompimento dessa ligação, um grupo SH é formado reagindo com espécies de hidrogênio adsorvido e é formado um Co<sup>+</sup> na superfície. Os dois grupos SH ligados ao átomo de Mo são em seguida rompidos para a liberação do átomo de enxofre do sítio ativo na forma de H<sub>2</sub>S e uma ligação dupla entre Mo e S é formada. Todavia, pela reação do átomo de S com espécies de hidrogênio adsorvidas, essa dupla ligação se rompe para formar um novo grupo SH e um Mo<sup>+</sup>. Logo, os cátions Co<sup>+</sup> e Mo<sup>+</sup> exercem forças atrativas sobre a molécula contendo átomo de enxofre, extraíndo o átomo de S\* e ligando os átomos de Co e Mo. Consequentemente, a configuração química da superfície do catalisador se renova, e a nova molécula de H<sub>2</sub> se adsorve na superfície para preencher o sítio de vacância ativa. Quando a nova molécula contendo enxofre se aproxima do sítio ativo, se dá início a um novo ciclo catalítico.

Para o catalisador à base apenas de Mo, o mecanismo é semelhante, entretanto, a ligação Mo-S é mais forte quando comparada a ligação Co-S. Consequentemente, a taxa de reação de HDS sobre o catalisador à base de Mo é inferior aquela obtida empregando CoMo. Portanto, pode-se dizer que o rompimento da ligação Co-S ou Mo-S, talvez, seja a etapa limitante no processo de HDS.

### **2.3.3 Desafios e avanços**

Os catalisadores comumente utilizados em processos de HDS não são eficientes na remoção de enxofre das frações pesadas quando um elevado teor de nitrogênio está presente. Os compostos nitrogenados são fortes inibidores da reação de HDS e são responsáveis pelo envenenamento dos mesmos (OYAMA *et al.*, 2009). Além disso, a remoção de compostos sulfurados mais refratários revela-se cada vez mais importante, à medida que as especificações das frações de petróleo, principalmente do diesel e da gasolina, tornam-se mais cada vez mais restritivas (VRINAT *et al.*, 2005) e também devido à piora da qualidade das cargas a serem processadas.

É fundamental que a octanagem da gasolina não seja comprometida após o processo de HDS e que reações paralelas e a formação de compostos sulfurados recombinantes sejam evitadas. A recombinação do H<sub>2</sub>S com olefinas pode ocorrer no

final do processo de HDS levando a um aumento dos compostos mercaptanos no produto final. Para se obter um teor mínimo de enxofre na gasolina, evitar a formação dos mercaptanos é fundamental (BRUNET *et al.*, 2005).

Nesse contexto, diversas pesquisas têm sido realizadas para superar tais limitações e encontrar novas alternativas à utilização dos catalisadores e aos processos convencionais. Os assuntos abordados compreendem melhorar as composições da fase ativa, explorar as propriedades de novos suportes e desenvolver novos processos.

Os processos alternativos para remoção de compostos sulfurados das frações de petróleo estão sendo amplamente estudados. Um amplo artigo de revisão sobre os novos processos de remoção de enxofre foi publicado por ITO & van VEEN (2006). Nesse trabalho, diversas tecnologias desde a adsorção, rotas oxidativas e outros métodos de conversão química a simples técnicas de separação física, como a adsorção e a extração, são discutidos. Entretanto a maioria desses processos não foi implementada ou ainda não progrediu à escala piloto.

No intuito de expandir a tecnologia e difundi-la em escala plena, alguns critérios devem ser observados, a saber:

- custo de capital: quanto menor o número de instalações melhor;
- custo de operação: minimização do consumo de hidrogênio ou reagentes químicos de elevado custo;
- o volume de produto deve ser elevado;
- o ciclo do processo deve ser relativamente longo;
- a complexidade técnica do sistema deve ser evitada;
- flexibilidade de alimentação;
- valor de comércio para a companhia refinadora.

Dentre os processos oxidativos, estão a biodessulfurização, a dessulfurização oxidativa e a dessulfurização oxidativa assistida por ultrassom. Esses métodos, ao invés de reduzir os compostos sulfurados a H<sub>2</sub>S, oxidam as espécies de enxofre aos seus sulfóxidos e sulfonas correspondentes. A alteração da polaridade dos compostos sulfurados permite sua separação dos outros compostos presentes nas frações do petróleo através da extração com solvente ou adsorção. O desenvolvimento das rotas oxidativas visa proporcionar maior eficiência, rentabilidade e processos ambientalmente promissores e alternativos à HDS convencional (OYAMA *et al.*, 2009).

A biodessulfurização (BDS) é um processo baseado em bactérias aeróbias que podem remover naturalmente enxofre orgânico, presente em heterociclos, com degradação mínima do valor da matriz de hidrocarbonetos do combustível. Enzimas da bactéria oxidam seletivamente o enxofre, rompendo a ligação carbono-enxofre. A Figura 2.7 mostra, simplificada, a BDS do DBT na presença de oxigênio e água para produzir 2-hidroxi-bifenil como produto final. Os processos BDS operam em condições ambientes de temperatura e pressão. Embora muitas bactérias possam utilizar enxofre por meio de rotas específicas, a estabilidade e a vida útil dos biocatalisadores são duas grandes preocupações. Além disso, o resfriamento do petróleo à temperatura ambiente e subsequente remoção do biocatalisador da fração tratada elevam o custo operacional. Portanto, a implementação da BDS como um processo industrial exigiria micro-organismos com capacidade de remoção de enxofre a temperaturas elevadas, tolerância a hidrocarbonetos e alta estabilidade (OYAMA *et al.*, 2009).

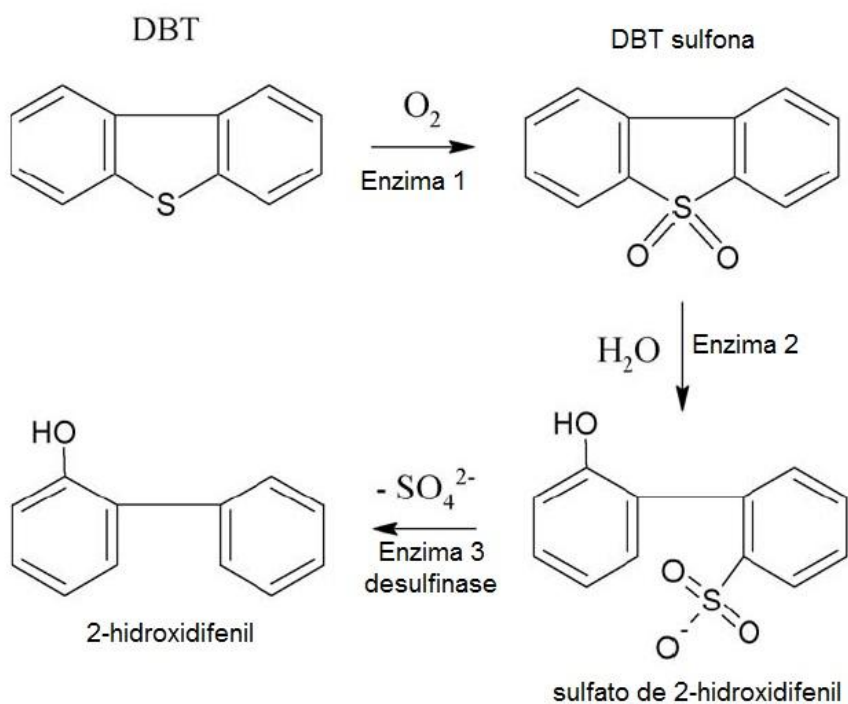


Figura 2.7 - Esquema simplificado da BDS do DBT (adaptado de ITO & van VEEN, 2006).

A remoção de enxofre através da dessulfurização oxidativa (ODS) é um dos processos alternativos mais promissores. Como a BDS, os átomos de enxofre são oxidados por adição eletrofílica dos átomos de oxigênio para obtenção de sulfonas. As sulfonas são subsequentemente removidas em uma segunda etapa por adsorção, extração seletiva ou destilação. Entretanto, a oxidação de compostos sulfurados na

ausência de catalisadores é lenta. Diante disso, diversos estudos têm sido realizados com catalisadores para facilitar e acelerar o processo oxidativo (YU *et al.*, 2005; GARCÍA-GUTIÉRREZ *et al.*, 2008).

A Figura 2.8 mostra o esquema da ODS do DBT à DBT-sulfona por meio de um intermediário DBT-sulfóxido. Esse processo oferece várias vantagens sobre a HDS convencional. As reações de oxidação ocorrem em condições moderadas de temperatura e pressão e não exigem um consumo de H<sub>2</sub>. Contudo, a ODS requer grandes quantidades de agente oxidante, separação e recuperação dos catalisadores, e baixa seletividade e atividade em relação aos compostos sulfurados. Tanto a BDS quanto a ODS necessitam de longos tempos de reação e a segunda etapa de separação leva a custos elevados de disposição final e perda no rendimento de óleo de até 20 % (RAMÍREZ-VERDUZCO *et al.*, 2004).

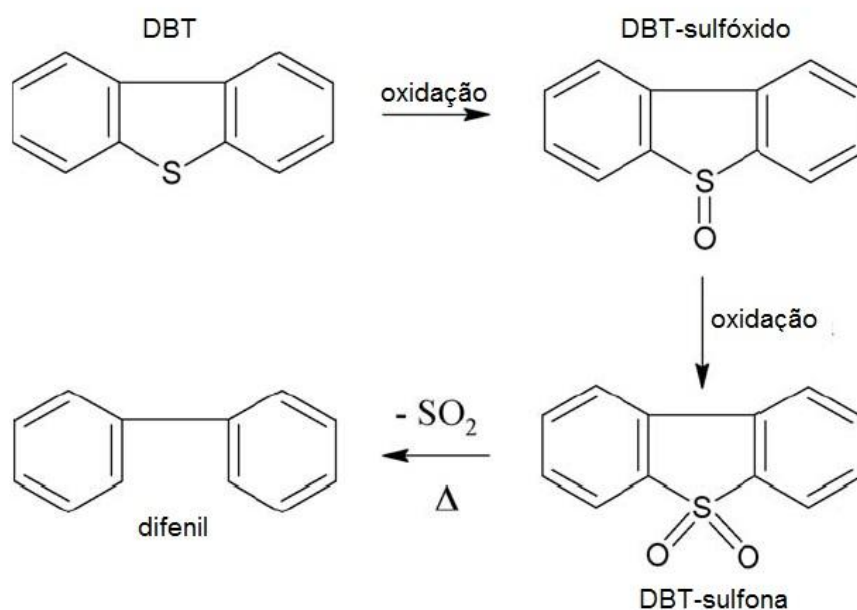


Figura 2.8 - Esquema simplificado da ODS do DBT (adaptado de OYAMA *et al.*, 2009).

Ultrassom possui um efeito mecânico sobre o sistema reacional, promovendo uma agitação rápida, acelerando a dissolução e renovando a superfície do catalisador sólido. Diversos estudos observaram a melhoria do processo de ODS por meio da radiação ultrassom. Foram reportadas eficiências de remoção superiores a 99 %, mesmo em pequenos tempos de reação e recuperação completa do catalisador utilizado. Embora os processos de dessulfurização oxidativa sejam alternativas viáveis, requerem custo de capital para a instalação de novas unidades operacionais (MEI *et al.*, 2003).

Diante desse fato, o desenvolvimento de novos catalisadores e sua implementação nos reatores de HDT já existentes consiste na opção mais vantajosa para se obter altos índices de dessulfurização. Os catalisadores de HDS ideais devem ser capazes de remover compostos sulfurados, nitrogenados e, em casos específicos, os metais a partir das correntes de refinaria; manter o número de octano/cetano ou teor de aromáticos, que são essenciais para a alta qualidade dos combustíveis e adequá-los às novas e futuras especificações ambientais (BABICH & MOULIJN, 2003).

Portanto, de modo a melhorar o desempenho do catalisador, todas as etapas de preparação, seleção do precursor, da fase ativa, do suporte, método de síntese e temperatura de calcinação devem ser levadas em consideração.

## 2.4 Suportes para HDS

Muitos estudos encontrados na literatura foram realizados com o intuito de avaliar e melhor compreender a influência e o efeito dos suportes nas propriedades e na atividade catalítica de catalisadores de hidrotreatamento (JIRÁTOVÁ & KRAUS, 1986; FLEGO *et al.*, 2001; OKAMOTO *et al.*, 2002).

Por exemplo, JIRÁTOVÁ & KRAUS (1986) prepararam uma série de catalisadores NiMo suportados em aluminas modificadas pela incorporação de diferentes íons ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Zn^{+2}$ ,  $Mg^{+2}$ ,  $Na^+$ ) e avaliaram o desempenho catalítico na HDS do tiofeno, hidrogenação e isomerização do cicloexeno. Os autores observaram que a adição de ânions e cátions acima de 5 % (m/m) não alterou a área específica do suporte inicial, mas causou variações no volume total de poros e na distribuição de tamanho de poros. A atividade na reação de HDS do tiofeno de quase todos os catalisadores foi semelhante, exceto para aquele contendo fluoreto, cuja atividade aumentou expressivamente.

Outro estudo mais recente desenvolvido por FLEGO *et al.* (2001) objetivou melhorar a atividade dos catalisadores à base de Co e Mo, levando em conta a dessulfurização acentuada dos combustíveis e, mais particularmente, da gasolina. Os autores prepararam catalisadores CoMo empregando vários suportes contendo óxidos metálicos (Zr, Ga, Si e B) responsáveis por conferir diferentes propriedades ácido-base e determinaram as propriedades catalíticas (atividade e seletividade de produtos) na reação de HDS do tiofeno e na hidrogenação do butano. O aumento da densidade de ácido local (medida por adsorção de  $NH_3$ ) levou a um acréscimo da atividade nas reações avaliadas, sendo que essa elevação foi mais pronunciada na



reação de HDS. Além disso, observaram que a variedade de suportes não influenciou, significativamente, a atividade e seletividade em ambas as reações. Já a diminuição relativa da atividade de hidrogenação das amostras contendo óxido de boro ocorreu devido, provavelmente, à forte adsorção das olefinas sobre os sítios ácidos dificultando a ocorrência da reação química.

Assim sendo, pode-se considerar que as propriedades e o desempenho dos catalisadores de HDS são influenciados pelas propriedades do suporte. Dessa forma, além da composição química e natureza, outros fatores tais como área específica, estabilidade e propriedade mecânica devem ser consideradas na escolha de um suporte e do seu método de preparação.

O suporte promove um aumento da resistência ao envenenamento e retardamento do tempo de sinterização; dispersão do componente ativo, aumentando o número de sítios metálicos superficiais; estabilização dos cristalitos metálicos formados e contribui na dissipação de calor gerado durante a reação. Além disso, os tipos de interações estabelecidas entre o metal e o suporte podem alterar o desempenho do catalisador (SOUSA, 2003).

Entre as propriedades de superfície, o volume total, a distribuição de tamanho e o diâmetro médio dos poros de um catalisador são mais importantes do que a área específica quando são considerados óleos pesados, como menor °API. Os catalisadores com elevada área superficial e volume de poros moderado são mais ativos nas reações de HDS devido à alta dispersão da fase ativa nos poros. Contudo, no caso de alimentações pesadas, estes poros tornam-se gradualmente indisponíveis às moléculas. Por outro lado, os catalisadores com baixa área específica e grande volume de poros são menos ativos devido à baixa concentração de sítios ativos, mas são mais resistentes à desativação. Dessa maneira, verifica-se que há uma combinação ótima entre área específica e porosidade responsável por um bom desempenho catalítico. Tal combinação varia de acordo com a carga a ser processada e o catalisador empregado (FURIMSKY, 2008).

De modo geral, os suportes de catalisadores heterogêneos devem possuir as seguintes características (SATTEFIELD, 1980; MOSS, 1976):

- combinação ótima entre a área específica e porosidade;
- apresentar propriedades mecânicas tais como resistência ao atrito e ao esmagamento e dureza;
- ser estável nas condições de reação e regeneração;

- ser viável economicamente;
- apresentar facilidade de moldagem, podendo alterar suas formas de acordo com a necessidade do processo.

#### **2.4.1 Suporte tradicional: alumina**

O suporte mais empregado nos catalisadores de HDT é a alumina, que possui área específica entre 150 e 250 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, diâmetro de poros de 7,5 a 25 nm, volume de poros de 0,5 a 1,0 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>, acidez fraca a moderada, estabilidade térmica e excelentes propriedades mecânicas (BRASIL *et al.*, 2011).

Todavia, diversas pesquisas têm mostrado que podem existir fortes interações entre a alumina e os óxidos de metais de transição (TOPSØE & CLAUSEN, 1986). Em virtude dessa forte interação óxido-suporte, pode ocorrer à formação de compostos indesejáveis estáveis capazes de impedir a sulfetação completa e, conseqüentemente, reduzir a atividade catalítica (FARAG *et al.*, 2000).

Outros suportes tais como, carbono, sílica, titânia, céria, zircônia, nióbia, magnésia, óxidos binários, bem como materiais de maior acidez como zeólitas e sílica-alumina têm sido estudados com intuito de verificar as interações metal-suporte de uma maneira geral e avaliar sua influência na estrutura do material e nas propriedades catalíticas (atividade e seletividade) das fases ativas (BREYSSE *et al.*, 2003; RANA *et al.*, 2007; TREJO *et al.*, 2012; PALCHEVA *et al.*, 2013).

#### **2.4.2 Carbono**

Nos últimos anos, o emprego do carbono como suporte de catalisadores de HDT tem despertado atenção da comunidade científica. Vários estudos vêm sendo realizados com o intuito de identificar as propriedades superficiais e o método de preparação mais adequado, bem como avaliar o efeito do uso do carbono sobre a atividade e seletividade de catalisadores em reações de HDS.

O carbono, como suporte de catalisadores, apresenta diversas características que o tornam atrativo e com potencial de substituição da alumina tradicionalmente utilizada. Dentre essas, pode-se citar (VISSERS *et al.*, 1988; ABOTSI & SCARONI, 1989, BOORMAN & CHONG, 1993):

- baixo custo de preparação e alta área específica;
- abundância de precursores orgânicos a partir do qual pode ser produzido;

- pode ser eliminado através da queima, permitindo assim a recuperação de metais preciosos utilizados como fases ativas;
- é resistente tanto em meios ácidos ou básicos, ao contrário da alumina e da sílica que são atacadas em pHs altos ou baixos.
- as propriedades texturais, como o volume e a distribuição de poros, podem ser modificadas de forma a se obter características adequadas a cada aplicação prática;
- apresenta reduzida tendência à formação de coque e boa resistência a envenenamento por nitrogênio;
- é estável a temperaturas elevadas. Algumas peneiras de carbono são estáveis até 1400 °C enquanto que as cavidades de uma zeólita colapsam quando aquecidas acima de 700 °C;
- apresenta uma superfície com vários tipos de grupos funcionais;
- apresenta interação de força moderada com os metais de transição levando, em reações de HDS, uma maior transformação quantitativa do óxido à sua forma ativa sulfetada.

Por outro lado, a maioria dos compostos de carbono são microporosos ou possuem baixa resistência mecânica. Dessa forma, em algumas reações envolvendo moléculas grandes em catalisadores metálicos suportados em carbono, os microporos possuem pouca utilidade uma vez que parte dos metais de transição serão depositados nos respectivos poros e, conseqüentemente, o seu efeito na atividade catalítica será desprezível. Adicionalmente, a maioria dos materiais carbonosos mesoporosos não são bons suportes catalíticos, pois apresentam baixa resistência mecânica, baixa densidade de leito e baixa área superficial (VISSERS *et al.*, 1988).

Diversos estudos têm mostrado que as atividades dos catalisadores suportados em carbono dependem da natureza e da concentração superficial dos grupos funcionais (DERBYSHIRE *et al.*, 1986). A presença de muitos grupos funcionais na superfície do carbono está intimamente relacionada com as condições de preparação do material.

Os grupos oxigenados, por sua vez, são formados espontaneamente pela exposição do carbono à atmosfera. A concentração desses grupos pode ser elevada através de tratamentos oxidativos. Por outro lado, os tratamentos térmicos com o aumento da temperatura podem ser empregados para eliminá-los. Grupos ácidos incluem ácidos carboxílicos e anidridos, lactonas ou lactóis, e fenóis, enquanto

carbonila e éter são neutros ou podem formar estruturas básicas cuja natureza ainda se desconhece, tais como os grupos quinona, cromeno e pirona (FIGUEIREDO *et al.*, 1999).

A Figura 2.9 mostra os diferentes grupos funcionais oxigenados e nitrogenados que podem ser encontrados na superfície do carbono.

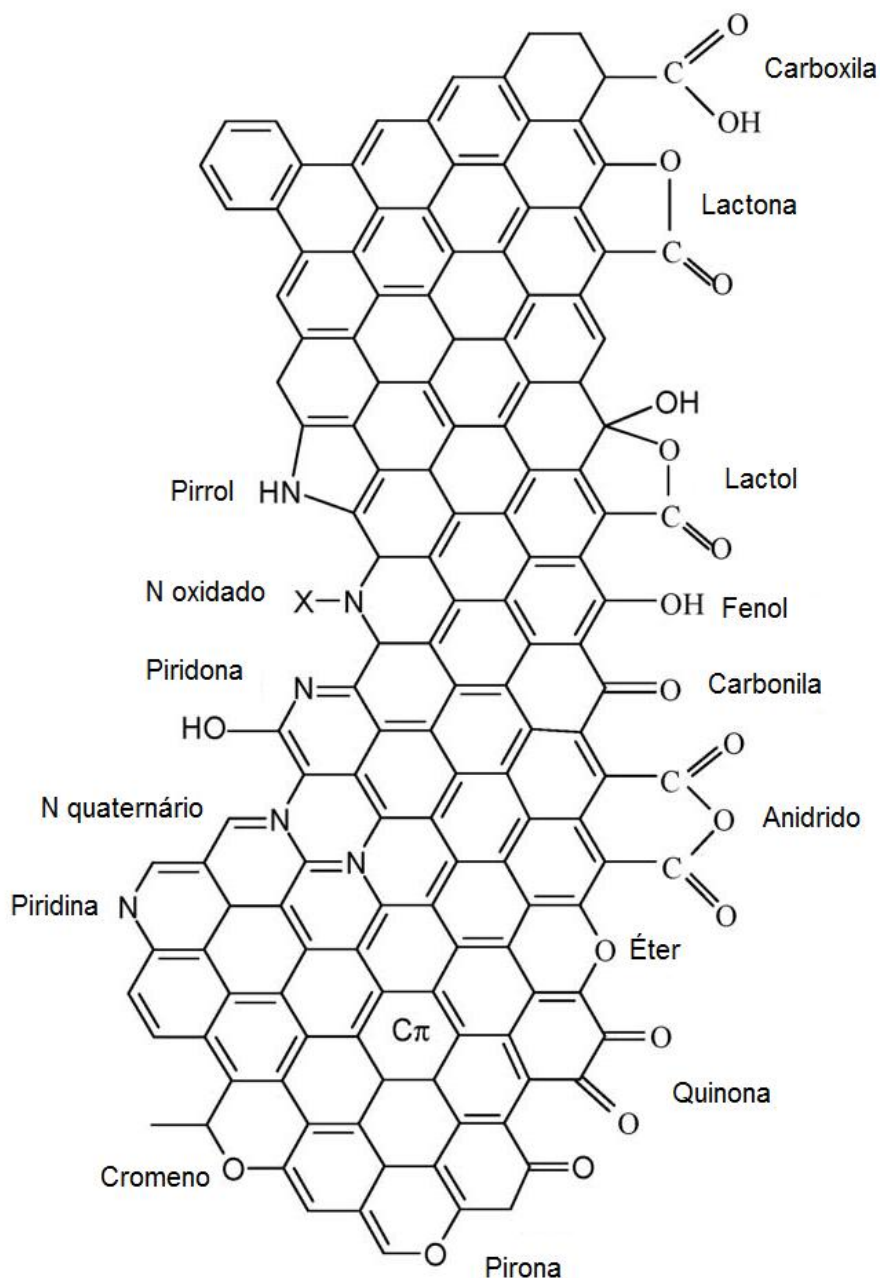


Figura 2.9 - Grupos oxigenados e nitrogenados existentes na superfície do carbono (adaptado de FIGUEIREDO & PEREIRA, 2010).

Entretanto, apesar de todos os esforços, a utilização comercial dos catalisadores de HDT suportados em carbono é bastante limitada. Sendo assim,

investigações adicionais são necessárias para maximizar as propriedades e identificar aplicações adequadas.

### 2.4.3 Alumina recoberta com carbono (ARC)

YOUTSEY *et al.* (1977) desenvolveram um método de preparação de ARC que consistia no recobrimento da superfície de uma alumina de alta área específica com carbono através da pirólise de um hidrocarboneto. As propriedades condutoras deste material foram avaliadas e dependendo do teor de carbono depositado verificou-se a possibilidade de obtenção de amostras de ARC semicondutores e condutores. Nenhum tipo de informação sobre as propriedades texturais, superficiais e catalíticas foi reportado. Ainda assim, o desenvolvimento desta técnica representava um grande avanço científico para a catálise visto que a associação das propriedades do carbono e as da alumina poderia conduzir à obtenção de um material com potencial uso como suporte de catalisadores.

Diferentes amostras de ARC foram sintetizadas por VISSERS *et al.* (1988) empregando o eteno e o cicloexeno como fontes de carbono, através da variação da pressão parcial do hidrocarboneto, da temperatura de pirólise ou do tempo de reação. As diferentes condições de reação avaliadas levaram à formação de materiais cujo teor de carbono variou de 10 a 35 % (m/m). Análises de XPS indicaram que a superfície da alumina não foi uniformemente recoberta. Os autores verificaram forte dependência entre as propriedades texturais do material final obtido, teor de carbono e o tipo de hidrocarboneto utilizado. Além disso, observaram um aumento da atividade catalítica, na reação de HDS do tiofeno, do  $\text{CoS}_2/\text{ARC}$  com o aumento da quantidade de carbono presente no suporte e um desempenho superior destes catalisadores em relação ao  $\text{CoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Os resultados, portanto, segundo os autores, permitiram concluir a ocorrência de uma possível redução ou, até mesmo, eliminação das fortes interações entre o metal e o suporte após a deposição de carbono sobre a alumina.

BOORMAN *et al.* (1991) avaliaram a atividade de catalisadores NiMoF suportados em alumina, carvão e alumina recoberta com carbono nas reações de craqueamento e hidrocrackeamento do cumeno e HDS do tiofeno. A ARC foi sintetizada, conforme o procedimento descrito por VISSERS *et al.* (1988), através da pirólise do cicloexeno a 600 °C. A atividade catalítica para a reação modelo de HDS do tiofeno seguiu a ordem  $\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{ARC} > \text{C}$ , sugerindo que a alumina, e não a ARC, conforme observado por VISSERS *et al.* (1988), é o melhor suporte para a reação nas condições experimentais empregadas. Os resultados contrastantes foram associados

à hipótese de que o fluoreto aumenta a acidez da ARC alterando a fase Co-Mo-S ou influenciando negativamente a dispersão dos sítios ativos.

Embora, aparentemente contraditórios, estes resultados não podem ser diretamente comparados, pois as fases ativas utilizadas nos dois trabalhos são diferentes, proporcionando a existência de diferentes sítios ativos e até mesmo de mecanismos de reação diversos.

Ainda assim, a ARC representava não só potencial aplicação como suporte de catalisadores como também um novo tipo de material adsorvente contendo compostos minerais e espécies carbonáceas. A combinação de diferentes propriedades físico-químicas permitiria a adsorção de substâncias orgânicas e inorgânicas (VILLIÉRAS *et al.*, 1998). Entretanto, até então, poucos estudos haviam sido realizados para maior entendimento da química de superfície e das propriedades texturais da ARC.

Buscando caracterizar as propriedades superficiais da ARC e as interações estabelecidas entre a alumina e as espécies de carbono, LIN *et al.* (2005) prepararam a ARC através da reação de carbonização da sacarose altamente dispersa na superfície da alumina e caracterizaram esse sistema por DRX, XPS, Raman, ATG. Os resultados de DRX, mostrados na Figura 2.10 A, revelaram a existência de sacarose cristalina nos precursores com teores de sacarose superiores a 0,40 g sacarose/g  $\gamma$ -alumina. Adicionalmente, o valor teórico de sacarose encontrado pelos autores para a capacidade de dispersão de sacarose sobre a  $\gamma$ -alumina foi de 0,35 g sacarose/g  $\gamma$ -alumina (Figura 2.10 B).

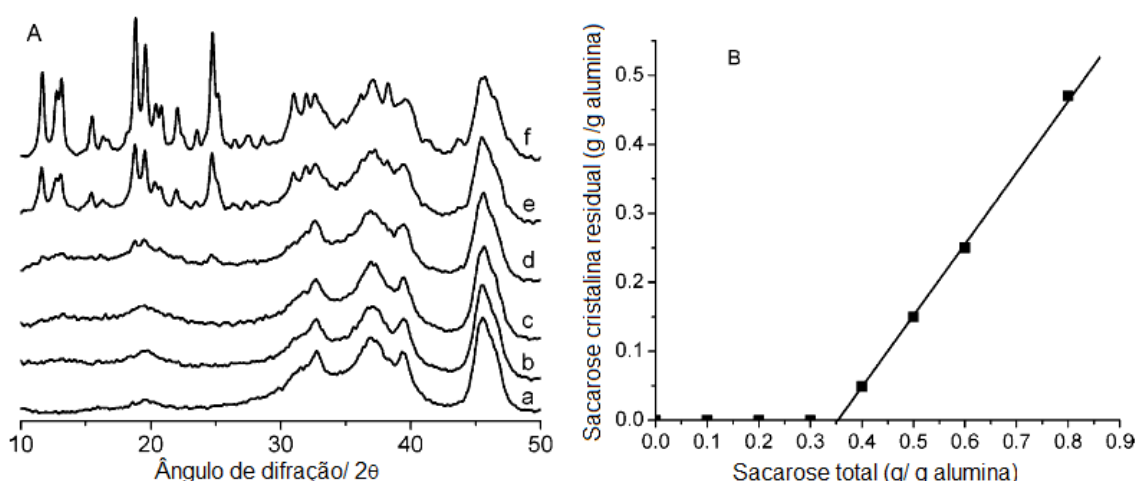


Figura 2.10 - Difratomogramas de raios X da  $\gamma$ -alumina (a) e dos sistemas sacarose/ $\gamma$ -alumina (b-f) sintetizados com diferentes razões: 0,30 (b), 0,40 (c), 0,50 (d), 0,60 (e) e 0,80 (f) (A) e teor de sacarose cristalina residual em função do teor total de sacarose (B) (adaptado de LIN *et al.*, 2005).

Os espectros Raman mostraram a presença de duas bandas na região entre 1000 e 1800  $\text{cm}^{-1}$  para energia de excitação no visível e infravermelho, centradas em torno de 1367 e 1607  $\text{cm}^{-1}$  que correspondem à banda D e banda G, respectivamente. A banda D está relacionada à desordem da rede cristalina ao passo que a banda G está associada à hibridização do tipo  $\text{sp}^2$  do carbono tanto em anéis quanto em cadeias. Estes resultados indicaram que o carbono formado após a decomposição térmica da sacarose encontrava-se na forma de olefínicos conjugados ou hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, subunidades moleculares do grafite. As isotermas de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$ , as distribuições de tamanho de poro e os resultados de XPS sugeriram que o carbono encontrava-se uniformemente disperso. De acordo com os resultados obtidos, os autores concluíram que ARC permaneceu com as propriedades texturais da alumina e pode assumir tanto propriedades superficiais do carbono ou carbono e alumina a depender do grau de cobertura, que por sua vez é controlado pelo teor de sacarose no precursor e número de impregnações.

WANG *et al.* (2008) avaliaram o comportamento de dispersão da glicose e sacarose utilizando um tipo de sílica gel e três variedades de alumina, como suportes. A capacidade de dispersão dos sacarídeos foi determinada por DRX e confirmada através dos resultados de FTIR e ATG. Os autores verificaram que a sacarose e glicose são dispersas sobre as superfícies de alumina e sílica como uma monocamada quando o seu teor é mantido em torno da capacidade de dispersão da monocamada. No entanto, empregando teores mais elevados, os açúcares se dispersam de maneira diferente. A sacarose começa a cristalizar-se enquanto a glicose se deposita nos poros do suporte formando agregados em estado amorfo e somente quando são preenchidos há formação de glicose cristalina.

Investigando a real contribuição da ARC como suporte de catalisadores de HDT, quatro dissertações de mestrado, realizadas no Instituto Militar de Engenharia, avaliaram e compararam o desempenho catalítico de catalisadores à base de sulfeto de molibdênio suportados em ARC e em alumina na reação de HDS do tiofeno entre 260 a 320  $^{\circ}\text{C}$ , à pressão atmosférica.

LOMBA (1999), diferentemente de VISSERS *et al.* (1988) e BOORMAN (1991), utilizou a acetona como fonte de carbono visando diminuir a temperatura da síntese da ARC. Este objetivo foi alcançado, uma vez que, com acetona, realizou-se o recobrimento da alumina a uma temperatura de 500  $^{\circ}\text{C}$ , menor que os 600  $^{\circ}\text{C}$  e 700  $^{\circ}\text{C}$  necessários na decomposição térmica do cicloexeno e do eteno, respectivamente. O carbono depositado possuía uma fração solúvel que foi extraída e

analisada por CG-MS, indicando a presença de diversos compostos fenólicos. Segundo a autora, essa natureza fenólica conduziu a uma baixa dispersão da fase ativa, explicando a baixa atividade apresentada pelos catalisadores suportados em ARC na reação de HDS do tiofeno.

LIMA (2000), buscando melhorar a atividade dos catalisadores estudados por LOMBA (1999), promoveu um tratamento com H<sub>2</sub> ou vapor d'água na ARC. As análises termogravimétricas mostraram que o teor de carbono depositado se manteve constante mesmo após o tratamento com H<sub>2</sub>. Já o tratamento com vapor d'água reduziu drasticamente o teor de carbono, o que pode ter conduzido à exposição de parte da alumina. Os perfis de DTGA se modificaram em ambos os tratamentos, indicando que os tratamentos realizados acarretaram numa modificação da natureza do carbono depositado sobre a alumina. Resultados de atividade catalítica mostraram que as taxas de reação foram superiores para os catalisadores suportados em ARC tratada aos obtidos para os suportados em ARC não-tratada. Entretanto, as atividades continuaram inferiores ao valor apresentado pelo catalisador suportado em alumina.

Em função dos resultados obtidos por LOMBA (1999) e LIMA (2000), OLIVEIRA (2001) tentou ainda melhorar as propriedades da ARC sintetizada com acetona por meio de um tratamento com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e comparou sua atividade com a ARC obtida a partir da pirólise do metano. Além disso, também variou o teor de molibdênio, de 1 a 4 átomos por nm<sup>2</sup>, presente nos catalisadores visando verificar a existência de um valor ótimo na qual os catalisadores suportados em ARC fossem mais ativos em relação àqueles suportados em alumina.

Os resultados de DRX, DRS, XANES e TPR mostraram que, independentemente do teor empregado, os catalisadores possuíam uma mistura de espécies relacionadas a MoO<sub>3</sub> e a poliânions do tipo (Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>)<sup>-6</sup> com tamanhos de partículas maiores do que 2 nm. Verificou-se ainda que os catalisadores suportados em ARC apresentaram atividades inferiores devido à baixa dispersão revelada por DRX. O tratamento com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> realizado a fim de reduzir o caráter hidrófobo da ARC e, conseqüentemente, melhorar a dispersão de Mo sobre o suporte não surtiu efeito. Mesmo após o tratamento, a dispersão permaneceu baixa, uma vez que os resultados de DRX continuaram indicando a presença de cristais de heptamolibdato. Para baixos teores de Mo (2 átomos por nm<sup>2</sup>), embora a atividade catalítica tenha aumentado em relação ao catalisador suportado em ARC não tratada, os resultados se mantiveram inferiores aos dos catalisadores Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Comparando e avaliando a fonte de carbono nas propriedades da ARC, verificou-se, por análise termogravimétrica, que a ARC proveniente da pirólise do metano apresentou uma cinética de oxidação



significativamente diferente à ARC obtida da decomposição da acetona. Além disso, o catalisador suportado em ARC-metano exibiu melhor performance quando comparado ao suportado em alumina.

SOUSA (2003), por sua vez, avaliou  $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  e vários catalisadores  $\text{MoS}_2/\text{ARC}$  empregando o metano na síntese da ARC e diferentes pH's da solução aquosa contendo o sal precursor. A ARC foi submetida a um tratamento com  $\text{H}_2\text{O}_2$  a fim de produzir grupos superficiais oxigenados, gerando outro suporte denominado ARC- $\text{H}_2\text{O}_2$ . As análises de fisissorção de  $\text{N}_2$  a  $-196^\circ\text{C}$  mostraram que as propriedades texturais do suporte não se alteraram mesmo após a deposição de carbono. Os resultados de DRX revelaram que as ARC's mantiveram a estrutura da alumina e que as espécies de molibdênio encontravam-se altamente dispersas. Os resultados de DRS mostraram a presença de espécies tetraédricas no  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  e octaédricas nos  $\text{Mo}/\text{ARC}$  e  $\text{Mo}/\text{ARC}-\text{H}_2\text{O}_2$ . Verificou-se ainda que a atividade catalítica seguiu a ordem  $\text{Mo}/\text{ARC} > \text{Mo}/\text{ARC}-\text{H}_2\text{O}_2 > \text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Outros trabalhos da literatura reportam o uso da ARC como suporte de catalisadores em diferentes reações, além da reação de HDT, como, por exemplo, a hidrogenação do cicloexeno e cicloexano (LECEA *et al.*, 2000), hidrodessorção do diclorodifluorometano (SHEKAR *et al.*, 2003), a decomposição da hidrazina (ZHENG *et al.*, 2008), a síntese de amônia (LIN *et al.*, 2011) e a esterificação do ácido oléico (GENG *et al.*, 2011).

No trabalho de ZHENG *et al.* (2008) diferentes ARC foram preparadas a partir de uma alumina mesoporosa empregando três fontes de carbono (sacarose, benzeno e álcool furfurílico). Em seguida, foram usadas como suportes para carbeto, fosfeto e nitreto de molibdênio. Os autores avaliaram a influência do teor e da fonte de carbono empregada na preparação da ARC e o desempenho catalítico desses catalisadores na reação de decomposição da hidrazina. Verificou-se que os catalisadores suportados em ARC eram mais ativos do que os respectivos suportados em alumina, conforme pode ser visto na Figura 2.11. A diferença nas interações dos sítios ativos com a ARC e com a alumina foi considerada a principal causa do melhor desempenho dos catalisadores suportados em ARC. O teor de carbono depositado sobre alumina correspondente a uma monocamada apresentou a melhor atividade. Em contraste com a sacarose e o álcool furfurílico, o benzeno como fonte de carbono produziu ARC com uma superfície hidrofóbica, o que resultou em dispersões de metal relativamente baixas e, por sua vez, diminuição da atividade catalítica (Figura 2.12).

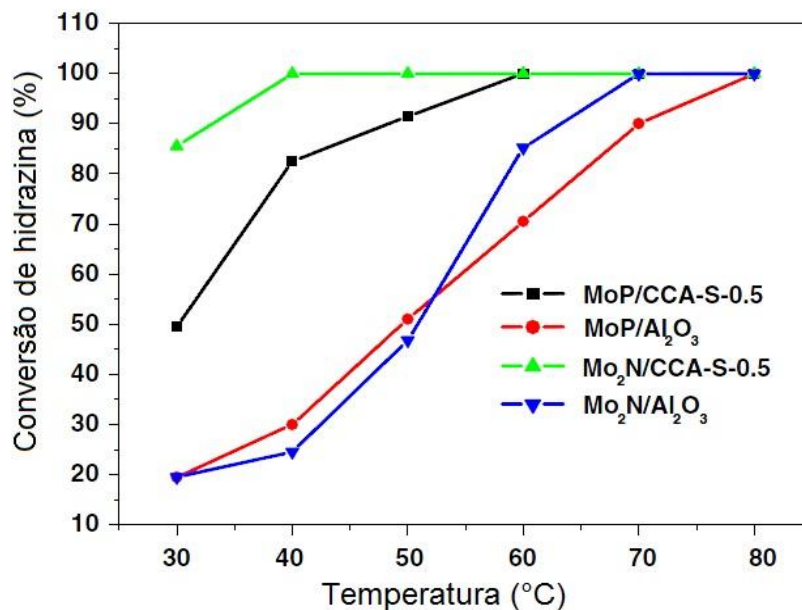


Figura 2.11 - Conversão de hidrazina dos catalisadores à base de Mo suportados em ARC e alumina (adaptado de ZHENG *et al.*, 2008).

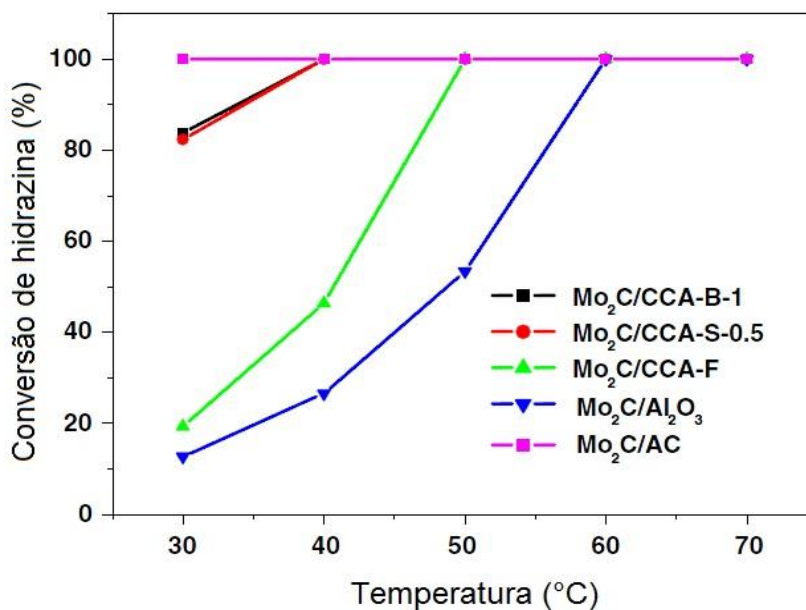


Figura 2.12 - Conversão de hidrazina do Mo<sub>2</sub>C suportado em alumina, carvão ativo e ARC obtida a partir de diferentes fontes de carbono (adaptado de ZHENG *et al.*, 2008).

Como pôde ser visto ao logo dessa seção, os trabalhos, até então realizados, colocam a ARC como potencial suporte de catalisadores heterogêneos, não só de HDS. No entanto, a fonte e o teor de carbono empregados na preparação, método de síntese como também, a influência destes parâmetros nas propriedades e no desempenho catalítico não estão bem consolidados. Por esses motivos, é importante o estudo para tentar entender todas essas questões.

# 3 MATERIAIS E MÉTODOS

---

## 3.1 Reagentes

- Hélio (Air Products);
- Hidrogênio (Air Products);
- Dióxido de carbono (Air Products);
- Ar comprimido;
- Nitrogênio (Air Products);
- Mistura 5 % (v/v) H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> (Air Products);
- Sacarose (Sigma Aldrich);
- Heptamolibdato de amônio tetra hidratado (Sigma Aldrich);
- Tiofeno (Sigma Aldrich);
- Brometo de potássio (Sigma Aldrich);
- Óxido de magnésio (Sigma Aldrich);
- Água deionizada.

## 3.2 Metodologia experimental

### 3.2.1 Preparação da alumina recoberta com carbono (ARC)

Para preparação dos suportes de alumina recoberta com carbono (ARC) foi utilizada uma  $\gamma$ -alumina comercial fornecida pela BASF na forma de pó. A alumina foi macerada e peneirada, tendo-se selecionado a faixa com granulometria de -200 mesh Tyler. Apresentou uma área específica de 166 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, medida por fisissorção de N<sub>2</sub>.

A preparação das diversas ARC foi efetuada seguindo-se uma metodologia que consistia, basicamente, de três etapas. A saber:

1<sup>a</sup>: impregnação ao ponto úmido da  $\gamma$ -alumina comercial com uma solução de sacarose (C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub>);

2<sup>a</sup>: secagem a 110 °C por 20 horas;

3ª: carbonização sob corrente de hélio ( $10 \text{ mL min}^{-1}$ ).

As amostras assim obtidas receberam uma codificação do tipo ARC-X-T, onde X representa a massa, em gramas, de sacarose utilizada na solução de impregnação por grama de alumina e T a temperatura de carbonização empregada. A Figura 3.1 mostra o esquema geral de síntese das diversas ARC preparadas nesta dissertação:

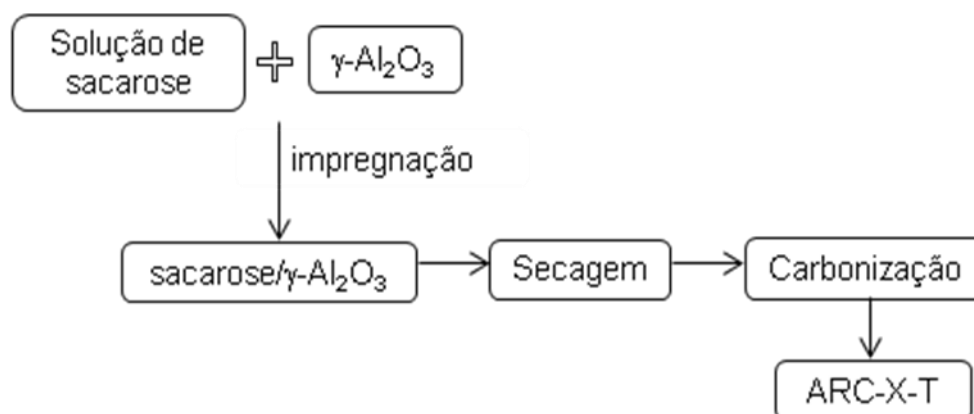


Figura 3.1 - Esquema geral de síntese das ARC.

Foram empregados três teores de sacarose na solução de impregnação: 0,15, 0,30 e 0,60 g sacarose/g  $\gamma$ -alumina. Esses valores foram escolhidos em função do cálculo teórico de açúcar necessário para formação de 0,5, 1,0 e 2,0 monocamadas de carbono sobre a superfície da alumina, considerando a área teórica ocupada por um átomo de carbono (Apêndice A). Após a impregnação, o precursor foi mantido em mufla a  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  por 20 horas.

A ARC foi, então, obtida por carbonização da amostra impregnada em diferentes temperaturas ( $T = 400, 500, 600, 700$  e  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ ) sob corrente de uma atmosfera inerte ( $10 \text{ mL min}^{-1}$ ) por 2 horas, sendo que a temperatura foi elevada desde a ambiente até à final desejada, a uma taxa de  $3 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  em uma unidade de bancada, apresentada nas Figuras 3.2 e 3.3.



Figura 3.2 - Foto da unidade de carbonização (NUCAT/UFRJ).

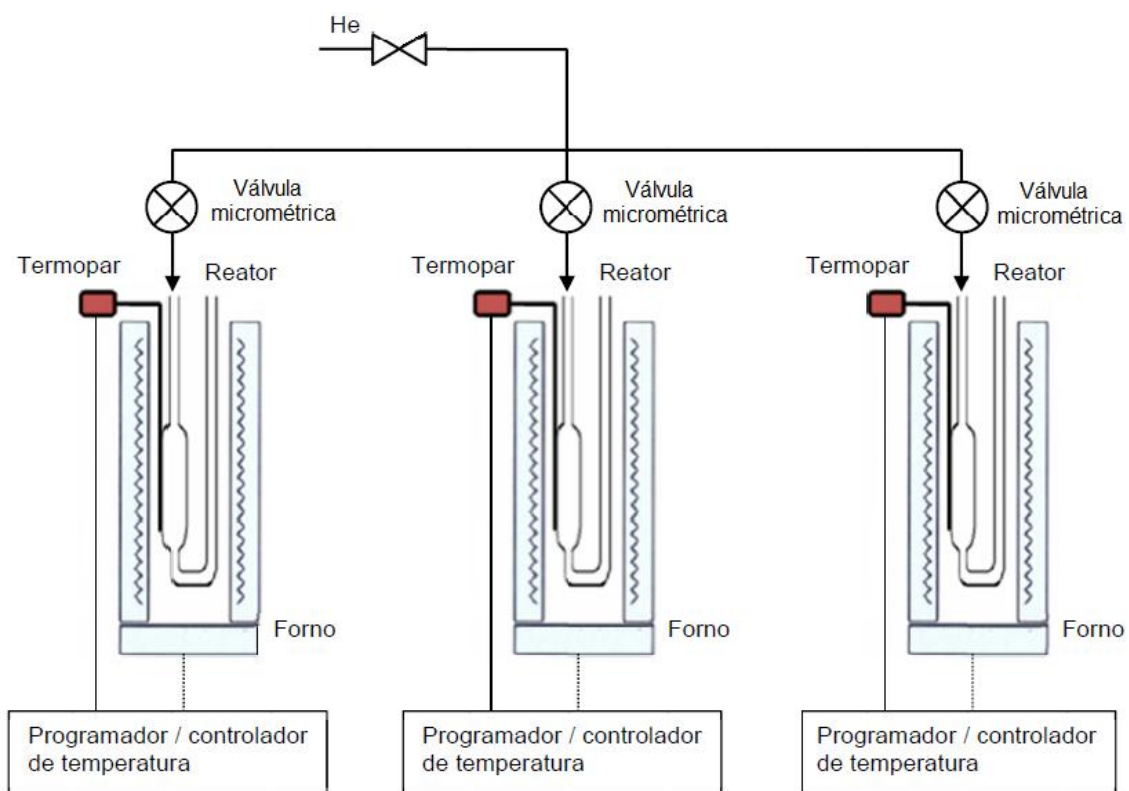


Figura 3.3 - Representação esquemática da unidade de carbonização (adaptado de FEITOSA, 2011).

### 3.2.2 Preparação dos precursores $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{MoO}_3/\text{ARC-X-T}$

Os precursores dos catalisadores de Mo suportados em  $\gamma$ -alumina e ARC-X-T foram sintetizados por impregnação ao ponto úmido dos suportes com uma solução aquosa de heptamolibdato de amônio tetrahidratado ( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) preparada de forma a se obter um teor equivalente a 3 átomos de Mo por  $\text{nm}^2$  de suporte.

A solução contendo o precursor foi adicionada ao suporte gota a gota e assim que o volume de poros era atingido, realizava-se uma etapa de secagem em mufla a  $110\text{ }^\circ\text{C}$  por 1 hora. Depois da completa adição da solução, o precursor foi mantido em mufla a  $110\text{ }^\circ\text{C}$  por 20 horas. Após a etapa de secagem, as amostras foram calcinadas a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  por 2 horas, sendo que a atmosfera de calcinação foi determinada em função da natureza do suporte. Assim, a amostra suportada em  $\gamma$ -alumina foi calcinada sob corrente de ar comprimido ( $25\text{ mL min}^{-1}$ ), enquanto que as amostras suportadas em ARC foram calcinadas sob corrente de He ( $25\text{ mL min}^{-1}$ ).

A Figura 3.4 mostra o esquema geral de preparação dos catalisadores avaliados neste trabalho.

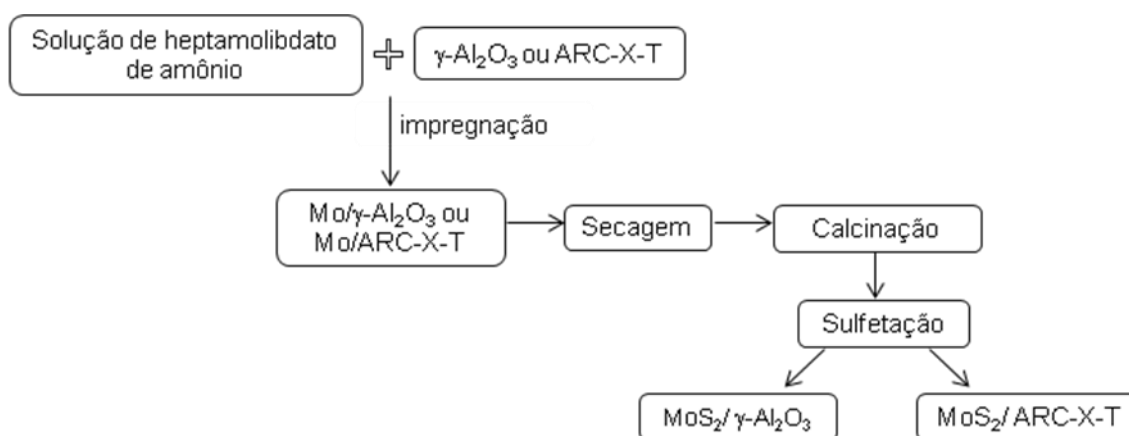


Figura 3.4 - Esquema geral de preparo dos catalisadores de Mo suportados.

## 3.3 Caracterizações

### 3.3.1 Fisissorção de nitrogênio

As propriedades texturais (área específica, volume de poros, diâmetro médio de poros e distribuição de volume de poros) das diversas amostras preparadas neste trabalho foram determinadas utilizando-se a técnica de fisissorção de nitrogênio a

-196 °C (77 K) em um equipamento ASAP (Accelerated Surface Area and Porosity), modelo 2020 da Micromeritics®.

Anteriormente à análise, as amostras foram submetidas a um pré-tratamento, sob vácuo de  $1 \times 10^{-6}$  mmHg, à temperatura de 300 °C por 20 horas para eliminação de água e gases fisissorvidos. A área específica dos materiais foi obtida pelo método B.E.T. (Brunauer, Emmett e Teller). O volume de microporos e área específica de microporos foram calculados pelo método t-plot enquanto que o diâmetro médio de poros foi obtido pelo método B.J.H. (Barret, Joyner e Halenda) a partir da isoterma de dessorção.

### **3.3.2 Difração de raios X (DRX)**

A identificação das fases cristalinas presentes nas amostras sintetizadas foi realizada por difração de raios X, empregando-se um difratômetro Rigaku, modelo Miniflex, operado a 30 kV e 15 mA com radiação de cobre ( $\text{CuK}\alpha$   $\lambda=1,5418$  Å) e um filtro de Ni. Os espectros foram registrados em ângulos de Bragg entre 20 e 90°, modo contínuo, com passos de 0.05° e tempo de contagem de 1 segundo por passo.

### **3.3.3 Espectroscopia Raman**

A espectroscopia Raman é uma técnica não destrutiva amplamente empregada para caracterização de materiais carbonosos, fornecendo informações acerca do grau de desordem da rede cristalina e permitindo identificar os tipos de ligações dos átomos de carbono. Sendo assim, esta técnica foi utilizada para caracterizar o material carbonoso formado após a etapa de carbonização a diferentes temperaturas e avaliar a influência da temperatura sobre a natureza das espécies formadas nas ARC sintetizadas.

Para a obtenção dos espectros Raman utilizou-se um microespectrômetro LabRam Confocal HR 800/Horiba Jobin-Yvon, equipado com laser Ar ( $\lambda=488$  nm), um detector CCD resfriado termoeletronicamente ( $T = -70$  °C), grade de difração de 1800 linhas/mm e microscópio ótico Olympus BX 41.

As análises foram realizadas com uma lente objetiva de 80x LWD, tempo de exposição de 5 segundos com 3 repetições por janela espectral. Os espectros foram obtidos na faixa de comprimento de onda de 100 a 1800  $\text{cm}^{-1}$  para os catalisadores à base de molibdênio e de 800 a 1800  $\text{cm}^{-1}$  para os suportes de ARC.

### 3.3.4 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A identificação dos grupos funcionais presentes na superfície dos suportes alumina e ARC-X-T foi realizada por espectroscopia na região do infravermelho. Através desta técnica, foi possível avaliar a influência da temperatura de carbonização e do teor de sacarose sobre a transformação do sistema sacarose/ $\gamma$ -alumina à ARC.

Os espectros foram obtidos em um espectrometro de absorção no infravermelho Perkin Elmer, Spectrum 100 FTIR, na região de 450 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  em modo de transmissão, empregando-se KBr como diluente para obtenção de pastilhas autosuportadas. Para a análise, as pastilhas foram preparadas misturando cerca de 1 mg da amostra com 300 mg de KBr, previamente seco em estufa a 100 °C, seguido de prensagem.

### 3.3.5 Espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-visível (UV-vis DRS)

De modo a determinar os estados de oxidação e a geometria de coordenação das espécies de molibdênio e avaliar qualitativamente a sua dispersão sobre os suportes, as amostras contendo molibdênio foram estudadas por espectroscopia de reflectância difusa na região do ultravioleta visível.

Os espectros das amostras foram obtidos à temperatura ambiente, na faixa de 200 a 800 nm, em um espectrômetro Varian, modelo Cary 5, equipado com um acessório de reflectância difusa "Harrick" de geometria "Praying Mantis". As amostras não sofreram nenhum tipo de tratamento térmico e a substância não adsorvente usada como referência em todos os espectros foi o MgO.

A amostra e a referência foram comparadas em relação à intensidade de luz espalhada em um determinado comprimento de onda e a função Shuster-Kubelka-Munk (SKM), expressa pela Equação 3.1, foi usada para processar os espectros:

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad \text{Equação 3.1}$$

onde  $R_{\infty}$  é a razão entre a intensidade da luz refletida da amostra e a intensidade da luz refletida da referência.



### **3.3.6 Espectroscopia de reflectância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS de CO<sub>2</sub>)**

A espectroscopia de reflectância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier foi empregada para avaliar o grau de recobrimento da superfície da  $\gamma$ -alumina com o carbono proveniente da decomposição térmica da sacarose.

As análises de adsorção de CO<sub>2</sub> foram realizadas em um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (marca NICOLET, modelo Nexus 470 FT-IR), equipado com acessório de reflectância difusa e câmara de aquecimento, detector MCT-A (HgCdTe) resfriado com nitrogênio líquido e janelas de ZnSe. Os espectros foram adquiridos na faixa de análise de 4000 - 500 cm<sup>-1</sup> com uma resolução de 4 cm<sup>-1</sup> e 150 scans.

Anteriormente à análise, os suportes  $\gamma$ -alumina e ARC-X-700 (X = 0,15, 0,30 e 0,60 g sacarose/g  $\gamma$ -alumina) foram pré-tratados *in situ* a 500 °C por 1 hora sob corrente de He (40 mL min<sup>-1</sup>) seguido de resfriamento até a temperatura ambiente. Em seguida, as amostras foram saturadas com CO<sub>2</sub> empregando-se uma mistura 20 % (v/v) CO<sub>2</sub>/He (40 mL min<sup>-1</sup>) por 20 minutos. Após a saturação, efetuou-se a limpeza da câmara com He para retirar o CO<sub>2</sub> não adsorvido. Os espectros das amostras foram coletados após o pré-tratamento, durante e após a adsorção de CO<sub>2</sub>.

### **3.3.7 Análise termogravimétrica (ATG)**

A análise termogravimétrica foi utilizada para avaliar o perfil de perda de massa durante a decomposição térmica, bem como a estabilidade térmica dos suportes de ARC. As análises foram realizadas no intervalo de temperatura entre 20 a 1000 °C empregando-se um equipamento Rigaku Thermo Analysis 8120. As amostras foram submetidas a uma taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> sob corrente de uma mistura 80 % (v/v) N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> partindo da temperatura ambiente até 1000 °C. Usou-se cadinho de platina como porta-amostra e cerca de 5 mg de amostra nas análises.

### **3.3.8 Redução à temperatura programada (TPR)**

A redução à temperatura programada foi realizada para verificar o perfil de redução e avaliar a natureza da interação óxido-suporte dos catalisadores estudados neste trabalho, quando na presença de uma atmosfera redutora (H<sub>2</sub>). Para isso,

utilizou-se uma unidade multipropósito que consiste, basicamente, de um reator de quartzo acoplado a um termopar e um forno controlado por um programador de temperatura. A Figura 3.5 mostra a representação esquemática da unidade utilizada.

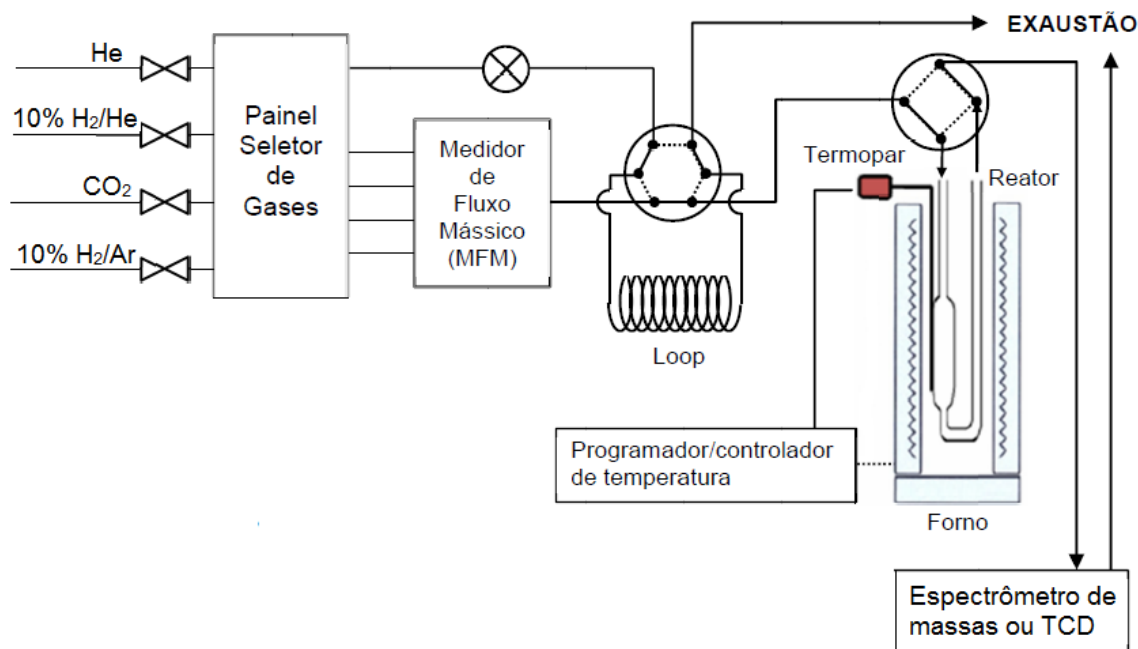


Figura 3.5 - Representação esquemática da unidade multipropósito (adaptado de FEITOSA, 2011).

### 3.3.8.1 Por espectroscopia de massas

As amostras, na forma de óxido de molibdênio suportados em ARC-X-700, foram pré-tratadas para eliminação de água e gases fisissorvidos a 500 °C por 1 hora, sob uma vazão de 50 mL min<sup>-1</sup> de hélio a uma taxa de 10 °C min<sup>-1</sup>. Após o pré-tratamento, o material foi resfriado até à temperatura ambiente ainda sob corrente de He e, então, foi submetido a uma redução com uma mistura de 10 % H<sub>2</sub>/He (30 mL min<sup>-1</sup>) partindo-se da temperatura ambiente até 1000 °C a uma taxa de 10 °C min<sup>-1</sup>.

Os gases efluentes do reator foram monitorados continuamente em um espectrômetro de massas quadrupolar que armazenava, através de um computador acoplado, as variações dos sinais referentes aos íons  $m/z = 2$  (H<sub>2</sub>), 4 (He), 12 (C), 15 e 16 (CH<sub>4</sub>), 17 e 18 (H<sub>2</sub>O), 28 (CO), 32 (O<sub>2</sub>) e 44 (CO<sub>2</sub>).

### 3.3.8.2 Por condutividade térmica

As amostras, na forma de óxido de molibdênio suportados em alumina, foram pré-tratadas para eliminação de água e gases fisissorvidos a 500 °C por 1 hora, sob uma vazão de 30 mL min<sup>-1</sup> de argônio a uma taxa de 10 °C min<sup>-1</sup>. Em seguida, o material foi resfriado até à temperatura ambiente ainda sob corrente de Ar e, então, o gás de admissão do reator foi alterado para uma mistura 10 % H<sub>2</sub>/Ar (30 mL min<sup>-1</sup>). A redução partiu-se da temperatura ambiente até 1000 °C a uma taxa de 10 °C min<sup>-1</sup>. Os gases efluentes das acompanhados em um detector de condutividade térmica (TCD).

### 3.3.9 Dessorção de dióxido de carbono à temperatura programada (TPD de CO<sub>2</sub>)

A caracterização da natureza dos suportes do tipo ARC-X-700 e da  $\gamma$ -alumina foi realizada através do método de dessorção de CO<sub>2</sub> a temperatura programada. Foi utilizada uma unidade multipropósito (Figura 3.5) acoplado a um espectrômetro de massas empregando-se 100 mg de amostra em um reator de quartzo aquecido por um forno no qual a temperatura é controlada por um programador.

Após a etapa de pré-tratamento a 500 °C por 2 horas, os suportes foram saturados com CO<sub>2</sub> puro (60 mL min<sup>-1</sup>) por 30 minutos à temperatura ambiente. Em seguida, o gás de admissão do reator foi trocado de CO<sub>2</sub> puro para He puro (60 mL min<sup>-1</sup>) de modo a se remover o CO<sub>2</sub> fisissorvido e o volume morto do reator. Após a estabilização dos sinais (1 hora), procedeu-se à dessorção aumentando-se a temperatura de forma controlada até 1000 °C a uma taxa de 10 °C min<sup>-1</sup> ainda sob corrente de hélio (60 mL min<sup>-1</sup>).

A determinação da quantidade dessorvida e, conseqüentemente, do número de sítios, foi efetuada quantificando-se os perfis de dessorção obtidos. O número total de sítios está relacionado à área total das curvas de TPD geradas pelas medidas de variação do sinal referente ao íon m/z = 44, enquanto que a força de adsorção é proporcional à temperatura onde ocorre a dessorção da molécula sonda.

### 3.4 Avaliação Catalítica

#### 3.4.1 Unidade experimental e procedimento

Os catalisadores à base de sulfeto de molibdênio suportados em  $\gamma$ -alumina e ARC-X-700 foram avaliados na reação de hidrodessulfurização (HDS) do tiofeno conduzida à pressão atmosférica e diferentes temperaturas (260, 280, 300 e 320 °C), na ausência de efeitos difusivos.

A unidade de avaliação catalítica, mostrada nas Figuras 3.6 e 3.7, é equipada com um saturador, um banho termostático, um microreator, um forno resistivo, um programador/controlador de temperatura, um termopar para determinação da temperatura interna do reator, linhas e válvulas de alimentação de gases, um analisador acoplado (cromatógrafo acoplado em linha com detector FID) e um computador para análise e tratamento dos dados.



Figura 3.6 - Foto da unidade de avaliação catalítica (NUCAT/UFRJ).

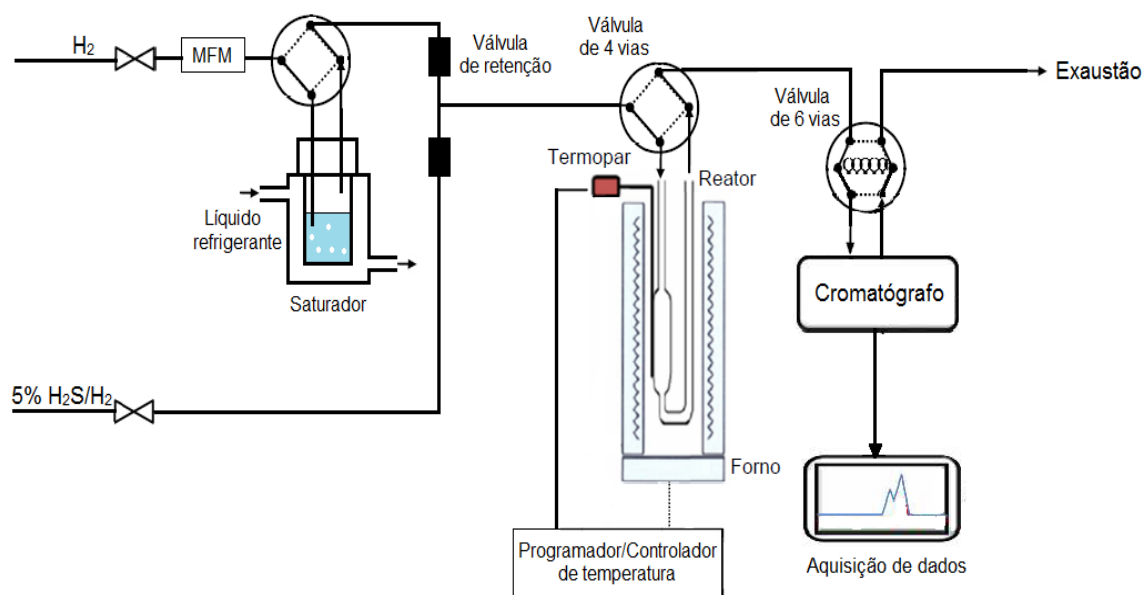


Figura 3.7 - Representação esquemática da unidade de avaliação catalítica.

Para a realização dos testes catalíticos, o microreator tubular de vidro em forma de U foi carregado com aproximadamente 200 mg de catalisador. A ativação, que consiste na transformação do óxido metálico em sulfeto, foi realizada *in situ* empregando-se uma mistura 5 % (v/v)  $H_2S/H_2$  ( $30 \text{ mL min}^{-1}$ ). O sistema foi aquecido da temperatura ambiente até  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  a uma taxa de  $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ , permanecendo nesta condição por 2 horas.

Após a etapa de sulfetação dos catalisadores, o gás que passava pelo reator foi alterado para uma mistura 8,2 % (v/v)  $C_4H_4S/H_2$ , obtida através do borbulhamento de  $H_2$  em um saturador contendo tiofeno mantido a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , ajustando-se a vazão total em  $20 \text{ mL min}^{-1}$ . A temperatura do reator foi reduzida até  $260 \text{ }^\circ\text{C}$  e então, os testes catalíticos foram executados em diferentes temperaturas, mantendo-se as demais variáveis operacionais constantes.

### 3.4.2 Cromatografia gasosa e tratamento dos dados

A análise dos gases provenientes do reator foi realizada em um cromatógrafo a gás (Shimadzu, modelo GC-2014) acoplado à unidade de avaliação catalítica e dotado de injeção automática, empregando-se um detector de ionização em chama (FID) e uma coluna capilar CP-PoraBond Q ( $50 \text{ m} \times 0,32 \text{ mm} \times 5 \text{ } \mu\text{m}$ ). O gás hélio foi utilizado para arraste com vazão de  $20 \text{ mL min}^{-1}$ , o injetor foi mantido a  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  e o detector a  $280 \text{ }^\circ\text{C}$ . A injeção de cada amostra levou 5 minutos e se deu através de uma válvula

de seis vias (Valco, modelo 6CUWE), na qual os produtos gasosos passavam através de um amostrador (“loop”).

Para garantir uma boa separação dos produtos formados foi utilizada a programação de aquecimento esquematizada na Figura 3.8.

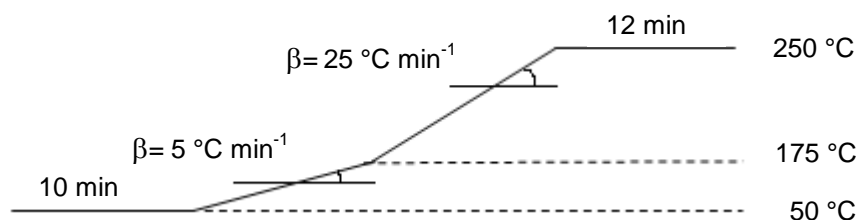


Figura 3.8 - Programação de temperatura empregada durante a análise cromatográfica dos produtos gasosos.

Os resultados dos testes catalíticos foram analisados e comparados em termos de conversão do tiofeno ( $X_A$ ) calculada por balanço de carbono, conforme é mostrada pelas Equações 3.2, 3.3 e 3.4, seletividade de produto ( $S_i$ ) e taxa de reação ( $-r_A$ ) empregando as Equações 3.5 e 3.6, respectivamente.

$$X_{\text{tiofeno}} = \frac{y_{\text{tiofeno entra}} - y_{\text{tiofeno sai}}}{y_{\text{tiofeno entra}}} \quad \text{Equação 3.2}$$

$$X_{\text{tiofeno}} = \frac{(y_{\text{tiofeno sai}} + \sum y_{\text{HC}}) - y_{\text{tiofeno sai}}}{y_{\text{tiofeno sai}} + \sum y_{\text{HC}}} \quad \text{Equação 3.3}$$

$$X_{\text{tiofeno}} = \frac{\sum y_{\text{HC}}}{y_{\text{tiofeno sai}} + \sum y_{\text{HC}}} \quad \text{Equação 3.4}$$

$$S_i = \frac{y_i}{\sum_{i=1}^n y_i} \quad \text{Equação 3.5}$$

$$(-r_{\text{tiofeno}}) = \frac{F_{\text{tiofeno}}}{W} * X_{\text{tiofeno}} \quad \text{Equação 3.6}$$

Onde:

$\sum y_{\text{HC}}$ : somatório das frações molares dos hidrocarbonetos formados;

$y_i$ : fração molar do componente  $i$ ;

$F_{tiofeno}$  : vazão molar de alimentação de tiofeno ( $\text{mol min}^{-1}$ );

$W$  : massa de catalisador (g).

Vale salientar que a Equação 3.6, equação de reator diferencial, foi utilizada no cálculo da taxa de reação visto que os valores de  $X_{tiofeno}$  obtidos, ao longo dos experimentos, foram inferiores a 10 %. Adicionalmente,  $X_{tiofeno}$  e  $S_i$  foram calculados a partir da quantificação dos produtos reacionais com base na área dos picos dos compostos no cromatograma obtido. As áreas foram corrigidas pelos respectivos fatores de resposta (DIETZ, 1967) e são apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1- Fatores de resposta dos compostos (adaptado de DIETZ, 1967).

Composto	Fator de resposta
1-Buteno	1
Butano	1
trans-2-buteno	1
cis-2-buteno	1
Tiofeno	0,57

# 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

---

## 4.1 Caracterização dos suportes

### 4.1.1 Incorporação de sacarose à $\gamma$ -alumina

O sistema sacarose/ $\gamma$ -alumina sintetizado com três teores (0,15, 0,30 e 0,60 g sacarose/g  $\gamma$ -alumina), conforme procedimento descrito na Seção 3.2.1, foi caracterizado por DRX, FTIR e ATG como mostrado nas Figuras 4.1 a 4.6.

O difratograma da sacarose, apresentado na Figura 4.1, mostra picos finos e bem definidos, típicos de um material cristalino. Pode-se observar que, independentemente do teor de sacarose empregado na síntese, todos os difratogramas dos precursores da Figura 4.2 exibem somente os picos de difração associados à  $\gamma$ -alumina e localizados em  $2\theta = 37,8$  (311),  $39,6$  (222),  $46,3$  (400),  $60,9$  (511),  $67,2$  (440) e  $85$  (444). A não observação de difrações de sacarose cristalina nos precursores revela que esta provavelmente se encontra altamente dispersa sobre a superfície da  $\gamma$ -alumina, não tendo ocorrido a formação de uma mistura física após a impregnação ao ponto úmido.

Os difratogramas das amostras com baixo teor de sacarose ( $\leq 0,30$  g sacarose/g  $\gamma$ -alumina) estão em concordância com os reportados por LIN *et al.* (2005). Ademais, o valor teórico de 0,30 g de sacarídeo calculado neste trabalho para formação de monocamada de carbono está próximo do valor encontrado pelos autores (0,35 g sacarose/g  $\gamma$ -alumina). É importante salientar que apesar de LIN e colaboradores verificarem a presença de sacarose cristalina nos precursores com teor de sacarose superior a 0,40 g sacarose/g  $\gamma$ -alumina, neste trabalho não foi possível observar tais picos na amostra com teor equivalente a duas monocamadas de carbono (0,60 g sacarose/g  $\gamma$ -alumina).



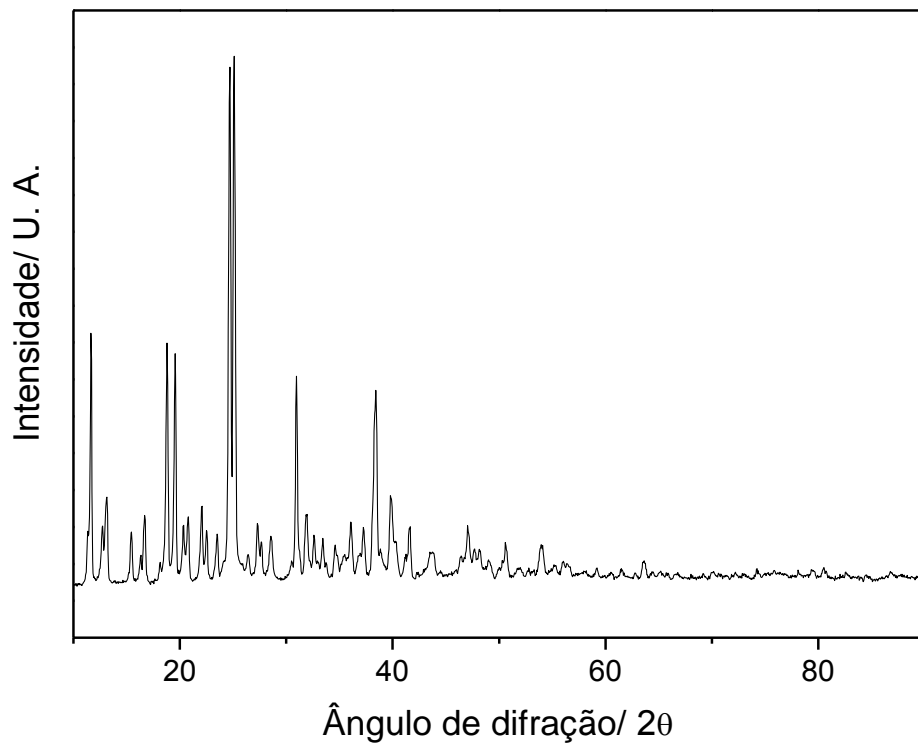


Figura 4.1 - Difratoograma de raios X da sacarose.

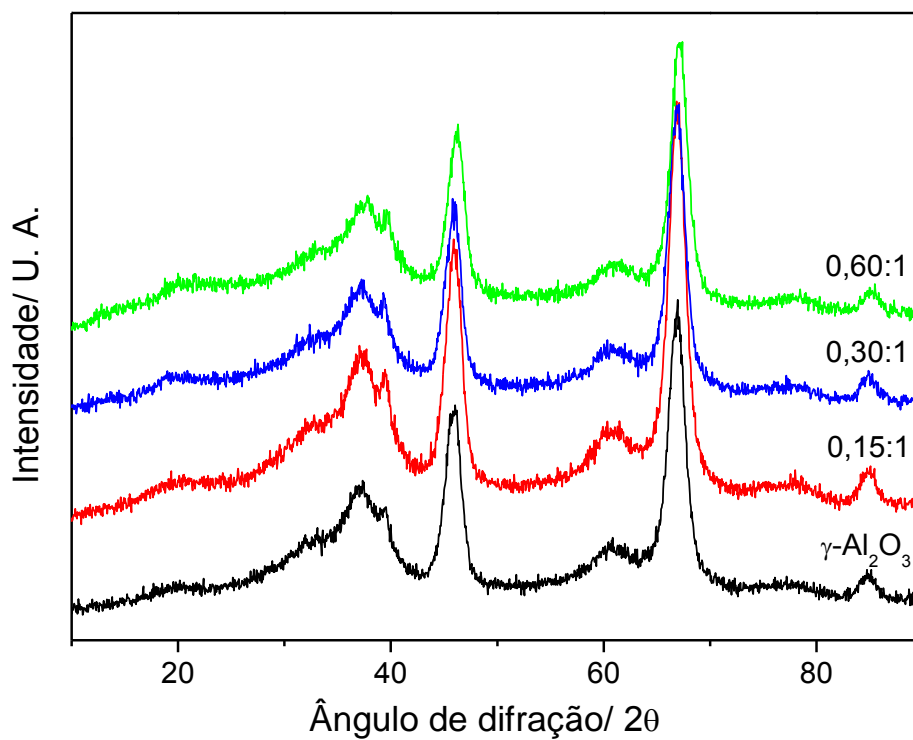


Figura 4.2 - Difratoogramas de raios X da  $\gamma$ -alumina e sacarose/ $\gamma$ -alumina com diferentes teores (g sacarose/g  $\gamma$ -alumina).

Para comprovar a hipótese de que os precursores obtidos se tratavam de um novo composto e avaliar o efeito da razão sacarose/ $\gamma$ -alumina sobre a sua natureza, os sistemas sacarose/ $\gamma$ -alumina com teores idênticos à metodologia de impregnação ao ponto úmido foram preparados por mistura física entre os reagentes de partida. Os difratogramas da  $\gamma$ -alumina, sacarose e das amostras obtidas ao final da mistura física são apresentados na Figura 4.3.

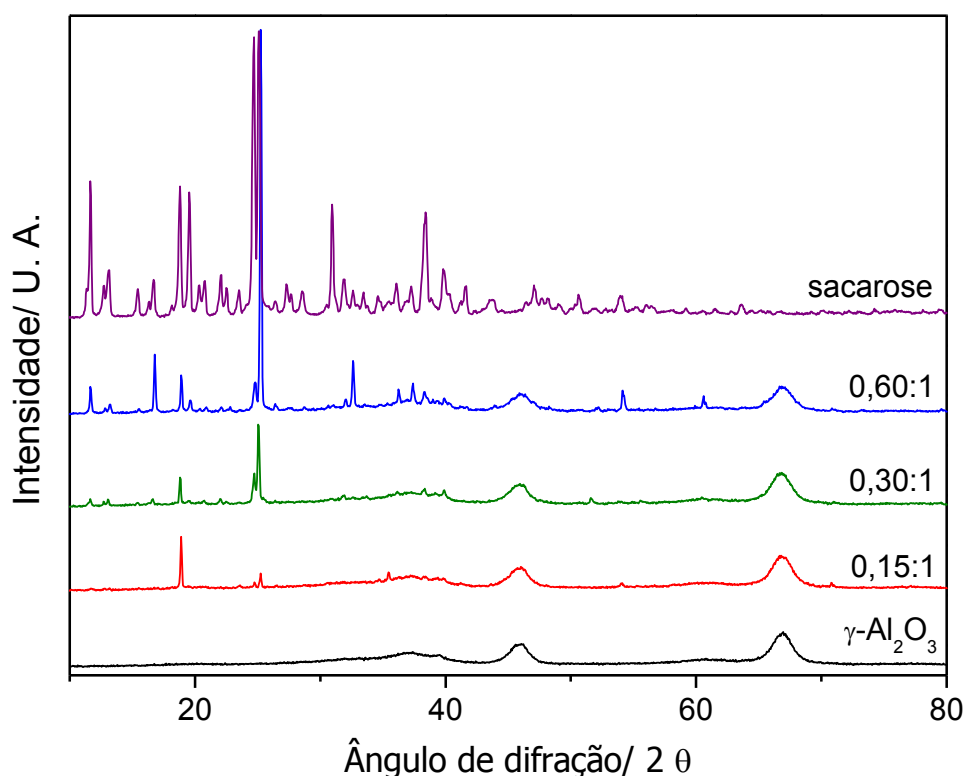


Figura 4.3 - Difratogramas de raios X da  $\gamma$ -alumina e misturas físicas preparadas com diferentes teores de sacarose.

Como pode ser observado na Figura 4.3, nos difratogramas das amostras preparadas por mistura física e com diferentes razões sacarose/ $\gamma$ -alumina há presença de picos característicos da  $\gamma$ -alumina e de alguns da sacarose pura. Nota-se também, independentemente da razão empregada, certo grau de cristalinidade nestes materiais o que não foi observado naqueles obtidos por impregnação ao ponto úmido (Figura 4.2). Estes resultados, portanto, confirmam que precursores obtidos por impregnação ao ponto úmido se tratam de um novo composto e não apenas de uma mistura física entre os reagentes.

A Figura 4.4 apresenta os espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) na região de comprimento de onda entre 4000 e 500  $\text{cm}^{-1}$  obtidos para a sacarose pura,  $\gamma$ -alumina e para os diferentes precursores sintetizados.

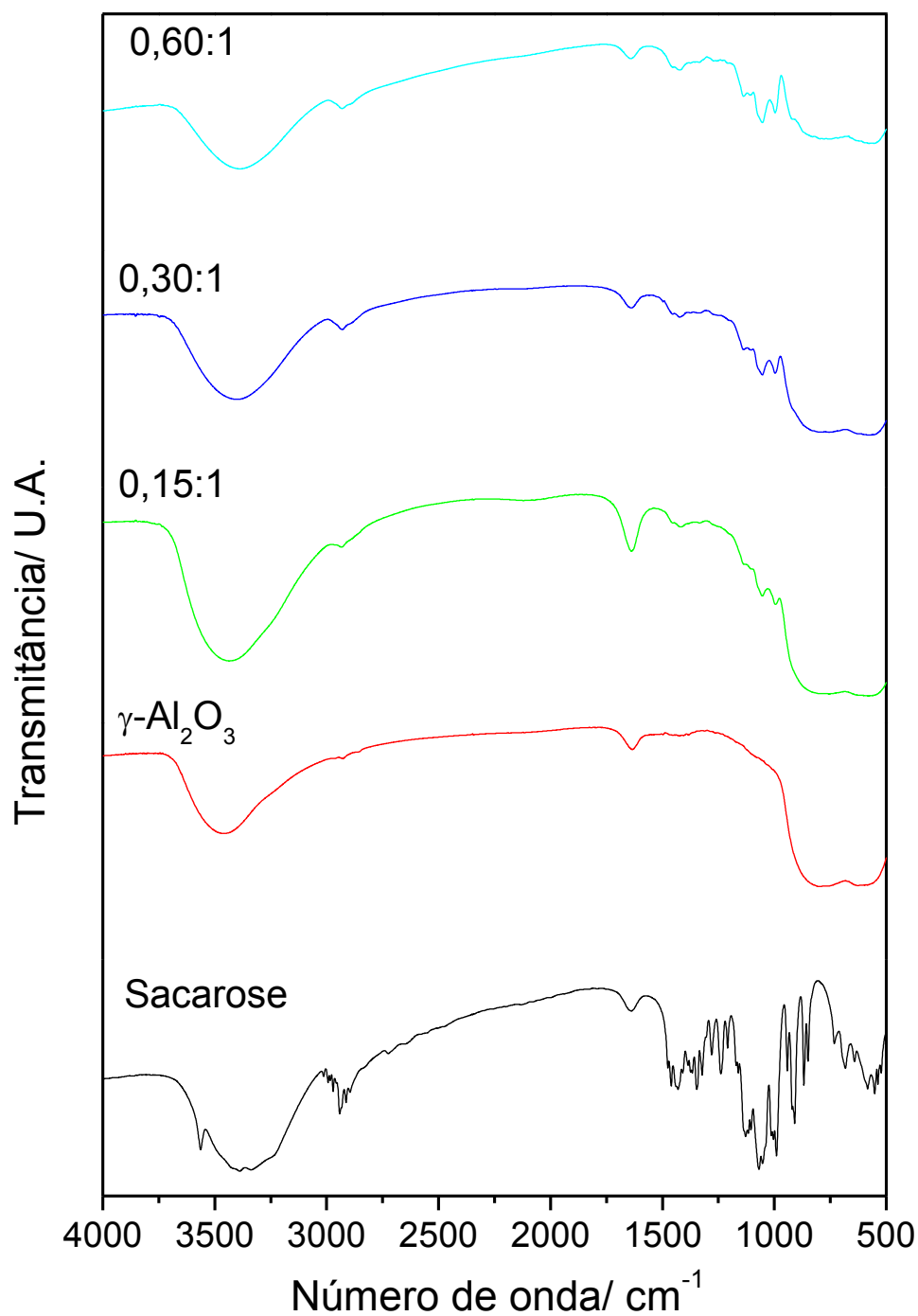


Figura 4.4 - Espectros no infravermelho com transformada de Fourier da sacarose, alumina, sacarose/ $\gamma$ -alumina com diferentes teores (g sacarose/g  $\gamma$ -alumina).

Observa-se que em todos os espectros há uma banda larga no intervalo 3700 - 3000  $\text{cm}^{-1}$  associada a vibrações de grupos superficiais OH isolados e/ou contidos em moléculas orgânicas (SILVERSTEIN *et al.*, 2006). A banda localizada em torno de 1640  $\text{cm}^{-1}$  é relativa à deformação angular dos grupos OH da água (LEE *et al.*, 2007) e sugere a presença de água fisissorvida nas amostras.

No espectro da  $\gamma$ -alumina, a banda larga entre 3700 e 3000  $\text{cm}^{-1}$  pode estar relacionada ao modo de vibração de deformação axial das hidroxilas terminais ligadas ao alumínio, a água fisissorvida ou a uma combinação das hipóteses anteriores. Destacam-se ainda duas bandas largas, a primeira localizada no intervalo 500 - 650  $\text{cm}^{-1}$  correspondente aos alumínios em coordenação octaédrica do óxido e outra entre 700 e 850  $\text{cm}^{-1}$  relativa aos alumínios tetracoordenados (TROMBETTA *et al.*, 1997; MUSIĆ *et al.*, 1999).

O espectro da sacarose mostra uma banda em torno de 2930  $\text{cm}^{-1}$  e que é característica da deformação axial assimétrica de grupamentos metileno ( $\nu_{\text{as}} \text{CH}_2$ ); na região 1260 - 1000  $\text{cm}^{-1}$ , correspondente às vibrações de deformação axial de C-O em alcoóis. No caso de alcoóis primários, a vibração pode ser mais bem descrita como uma deformação axial assimétrica de C-C-O. A deformação angular do O-H se acopla com as vibrações de deformação angular simétrica fora do plano do C-H produzindo duas bandas, a primeira próxima a 1420  $\text{cm}^{-1}$  e a segunda em torno de 1330  $\text{cm}^{-1}$  (SILVERSTEIN *et al.*, 2006).

De modo geral, como pode ser observado na Figura 4.4, nos espectros dos precursores sintetizados neste trabalho há presença de bandas características da  $\gamma$ -alumina e de algumas da sacarose pura. Verifica-se que as bandas na região 1260 - 1000  $\text{cm}^{-1}$ , características da sacarose, ficam mais bem definidas com o aumento do seu teor incorporado à superfície da  $\gamma$ -alumina comercial. Dessa forma, diferentemente dos resultados de difração de raios X (Figura 4.2), os espectros de infravermelho das amostras confirmam a incorporação de sacarose em diferentes razões sacarose/ $\gamma$ -alumina.

A técnica de análise termogravimétrica (ATG) foi empregada para quantificar o teor de sacarose incorporado ao suporte comercial através do método de impregnação ao ponto úmido. Os termogramas obtidos a partir da decomposição da sacarose e dos diferentes precursores em atmosfera oxidante são apresentados na Figura 4.5, enquanto que os dados de perda de massa e teor de sacarose teórico de cada amostra estão listados na Tabela 4.1.

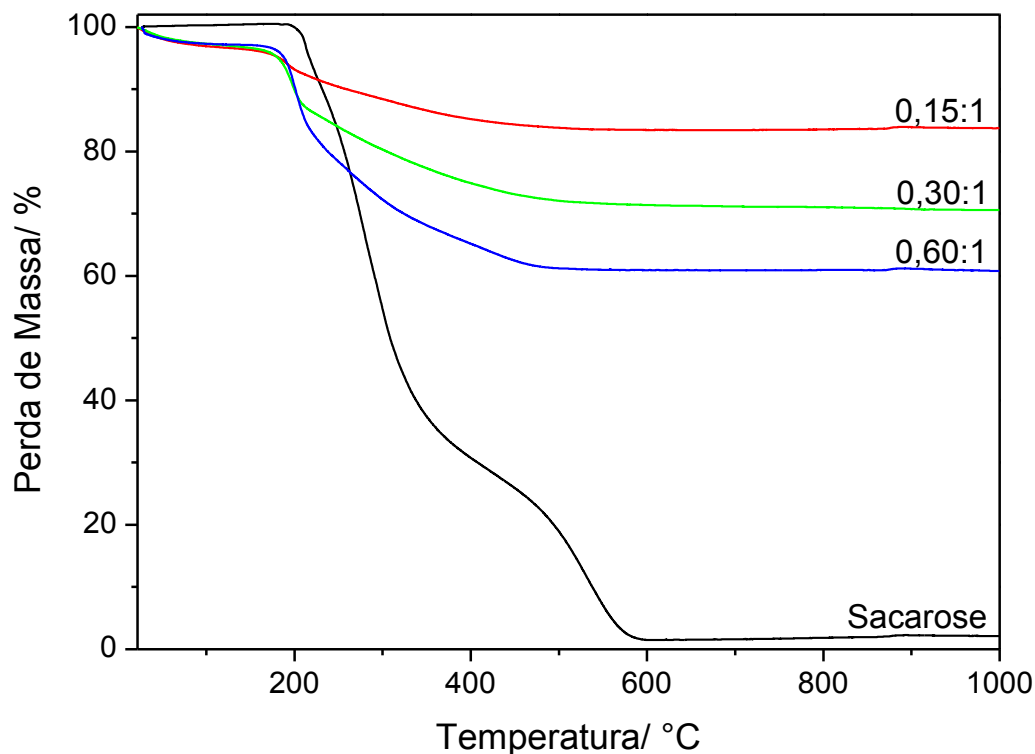


Figura 4.5 - Perfis de perda de massa em meio oxidante da sacarose e do sistema sacarose/ $\gamma$ -alumina com diferentes teores (g sacarose/g  $\gamma$ -alumina).

Tabela 4.1 - Porcentagem de perda de massa e teor de sacarose teórico dos precursores.

Amostra	Perda de massa (%)	Teor de sacarose teórico (%)
0,15:1	16	13
0,30:1	28	23
0,60:1	38	37,5

A análise dos resultados de termogravimetria mostra que o aquecimento até 1000 °C levou a uma perda de massa total para a sacarose e de 16, 28, 38 % para os precursores contendo 0,15, 0,30 e 0,60 g sacarose/g  $\gamma$ -alumina, respectivamente. Considerando que toda a sacarose foi efetivamente consumida durante a ATG, então o teor real de sacarose nos precursores deve ser próximo ao teor teórico. Entretanto, pela análise da Tabela 4.1, verifica-se que, em todos os casos, a perda de massa foi ligeiramente superior ao teor teórico, podendo ser explicada pela presença de água fisissorvida nas amostras devido à sua exposição à atmosfera. Estes resultados

confirmam a inclusão de sacarose em diferentes teores e estão de acordo com os resultados de espectroscopia na região do infravermelho (Figura 4.4).

#### 4.1.2 Influência da temperatura de carbonização

Conforme mencionado na Seção 3.2.1, a amostra impregnada com o teor teórico de sacarose necessário à formação de duas monocamadas de carbono foi carbonizada em diferentes temperaturas ( $T = 400, 500, 600, 700$  e  $800\text{ °C}$ ) sob corrente de uma atmosfera inerte (He) por 2 horas a uma taxa de aquecimento de  $3\text{ °C min}^{-1}$  em uma unidade de bancada.

Para avaliar a influência da temperatura de carbonização sobre as propriedades físicas e texturais da ARC as diferentes amostras obtidas foram caracterizadas por DRX, fisissorção de  $N_2$ , espectroscopia Raman, FTIR e ATG.

##### 4.1.2.1 Difração de raios X (DRX)

A Figura 4.6 mostra o difratograma de raios X da  $\gamma$ -alumina e das aluminas recobertas com carbono obtidas a diferentes temperaturas de carbonização (ARC-0,60-T).

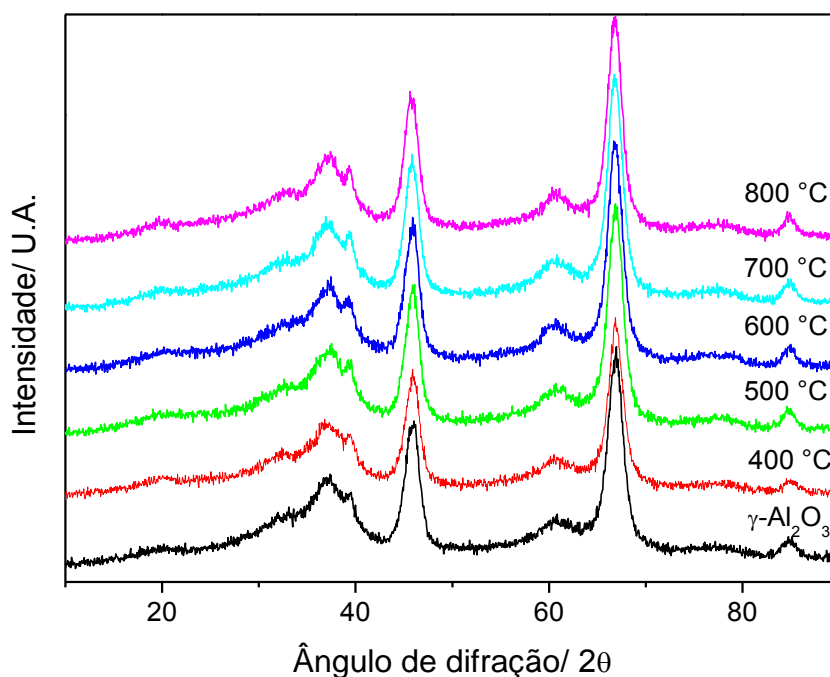


Figura 4.6 - Difratogramas de raios X da  $\gamma$ -alumina e ARC-0,60-T.

Nota-se que, independentemente da temperatura de carbonização empregada, todos os difratogramas exibem perfis de difração semelhantes ao padrão característico da  $\gamma$ -alumina comercial. Estes resultados evidenciam que a variação da temperatura de carbonização não afetou a estrutura da  $\gamma$ -alumina e nem conduziu a um ordenamento do carbono o que seria observado pelo surgimento de um pico largo e pouco intenso em  $2\theta = 20^\circ$ . O carbono formado provavelmente encontra-se altamente disperso e a sua presença é confirmada devido à coloração negra observada após a carbonização dos precursores.

#### 4.1.2.2 Fisissorção de $N_2$

As isotermas de adsorção/dessorção de  $N_2$  da  $\gamma$ -alumina e ARC-0,60-T estão apresentadas nas Figuras 4.7 e 4.8.

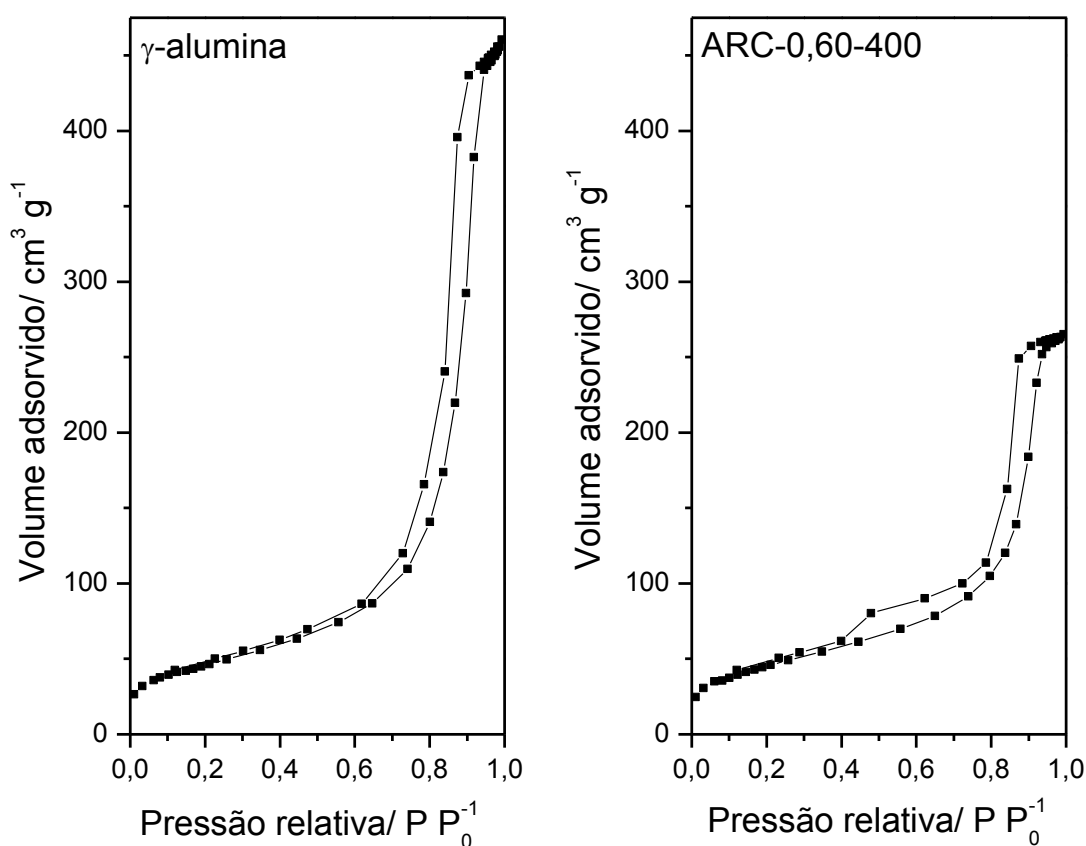


Figura 4.7 - Isotermas de adsorção/dessorção de  $N_2$  das amostras  $\gamma$ -alumina e ARC-0,60-400.

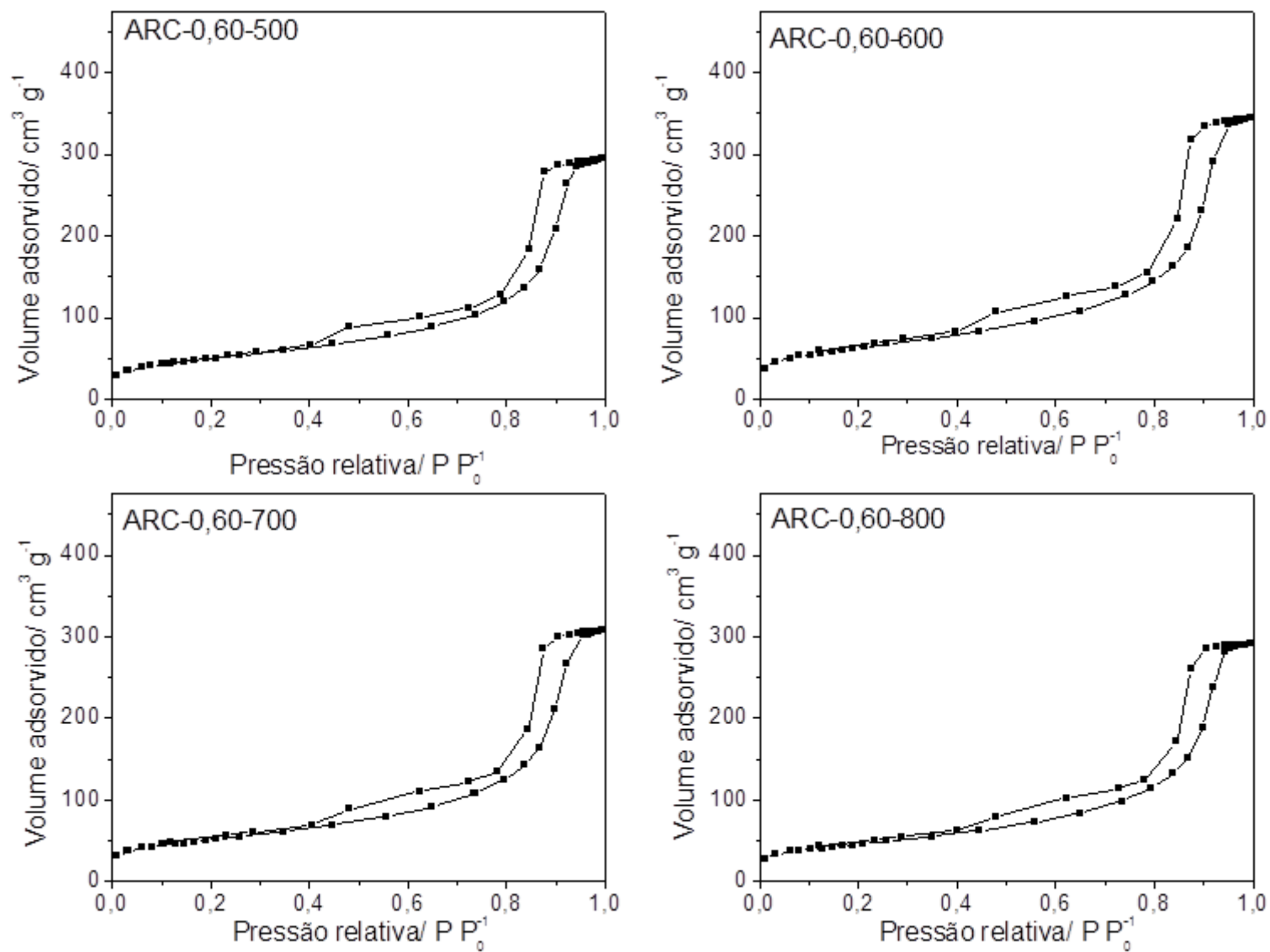


Figura 4.8 - Isothermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> das amostras ARC-0,60-500, ARC-0,60-600, ARC-0,60-700 e ARC-0,60-800.



Verifica-se que os suportes ARC-0,60-T apresentam isotermas semelhantes àquela obtida para a  $\gamma$ -alumina, indicando, portanto, que a estrutura original de poros da  $\gamma$ -alumina foi preservada mesmo após o recobrimento da superfície com carbono. Estes resultados estão de acordo com os reportados por LIN *et al.* (2005) e ZHENG *et al.* (2008).

De acordo com a classificação de Brunauer-Emmett-Teller (BET), as isotermas de adsorção/dessorção de  $N_2$  das amostras apresentam comportamento de isoterma do tipo IV, característico de materiais mesoporosos (poros intermediários entre 20 e 500 Å). Observa-se uma histerese H3, a qual corresponde a sólidos que apresentam agregados de partículas tipo placas, originando poros com forma de fenda. Na isoterma da  $\gamma$ -alumina, nota-se um efeito acentuado de condesação capilar a uma pressão parcial de  $P/P_0$  entre 0,6 - 0,9. Após a deposição de carbono através da carbonização da sacarose a diferentes temperaturas, uma nova etapa aparece a baixas pressões, 0,4 - 0,6, o que é claramente observada nas amostras ARC-0,60-T. Isto indica o surgimento de um novo tipo de poro nas ARC sintetizadas e de acordo com o trabalho reportado por VISSERS *et al.* (1988) são poros em forma de “pote de tinta”. Este tipo é uma variação do poro cilíndrico com uma extremidade fechada, no qual a extremidade aberta apresenta um raio menor que o corpo do poro.

Outro efeito estrutural interessante notado nas isotermas dos materiais estudados é a presença de descontinuidade da histerese, como pode ser observado na Figura 4.9.

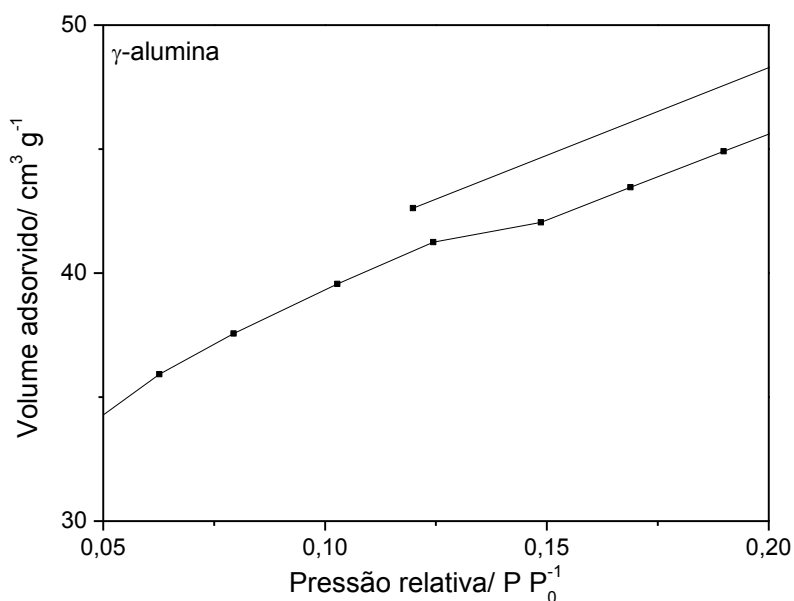


Figura 4.9 - Isoterma de adsorção/dessorção de  $N_2$  da  $\gamma$ -alumina na região de baixas pressões relativas.

Este fenômeno ocorre devido ao inchamento de uma estrutura porosa não rígida, ou à adsorção irreversível das moléculas nos poros, ou em entradas tão pequenas como as moléculas de adsorvato. Sendo assim, não é recomendável usar as isotermas de dessorção H3 para a determinação da distribuição de tamanhos de poros (SING, 1985).

Para melhor compreensão das propriedades superficiais e texturais da alumina e dos diversos suportes ARC-0,60-T preparados, a área específica, o volume de poros e o tamanho médio de poro estão listadas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Propriedades texturais dos suportes:  $\gamma$ -alumina e ARC-0,60-T.

Amostra	$S_{BET}$ ( $m^2 g^{-1}$ )	Volume total de poros ( $cm^3 g^{-1}$ )	Área específica de microporos ( $m^2 g^{-1}$ )	Volume de microporos ( $cm^3 g^{-1}$ )	Diâmetro de poro (Å)
$\gamma$ -alumina	166	0,70	10,5	0,004	171
ARC-0,60-400	164	0,40	25,5	0,011	99
ARC-0,60-500	178	0,45	9,9	0,003	101
ARC-0,60-600	223	0,53	31,9	0,010	95
ARC-0,60-700	180	0,47	26,2	0,014	105
ARC-0,60-800	161	0,45	25,1	0,011	111

Como pode ser visto na Tabela 4.2, a adição de camada de carbono na superfície da  $\gamma$ -alumina resultou um aumento significativo do volume de microporos, da área específica ( $S_{BET}$ ) de  $166 m^2 g^{-1}$  (alumina pura) para  $223 m^2 g^{-1}$  (ARC-0,6-600) e da área específica de microporos ( $10,5 - 31,9 m^2 g^{-1}$ ). Além disso, a redução do volume total de poros ( $0,70 - 0,40 cm^3 g^{-1}$ ) e do diâmetro médio de poros ( $171 - 95 \text{ \AA}$ ) também pode ser notada. Essas alterações são resultados do aparecimento da nova estrutura de poros após a modificação da superfície do suporte original (BLACHNIO *et al.*, 2007).

Embora os valores de diâmetro médio de poro encontrados, pela aplicação do método BJH a partir da isoterma de dessorção, não correspondam ao tamanho médio real devido a ocorrência do fenômeno mencionado anteriormente, os resultados sugerem que, independentemente da temperatura de carbonização empregada, a incorporação de carbono à superfície da  $\gamma$ -alumina conduziu a formação de poros de tamanhos médios semelhantes. O aumento do valor de área específica pode estar associado ao surgimento de um novo sistema poroso nas camadas de carbono.

Em temperaturas elevadas (a partir de 700 °C), foi observado que ocorreu provavelmente o fenômeno de sinterização dos poros o que levou a uma diminuição do valor de área específica e do volume total de poros dos suportes. Assim, todos esses resultados mostram que a alteração da temperatura de carbonização conduz à formação de carbonos com diferentes texturas.

#### 4.1.2.3 Espectroscopia Raman

Os processos de formação de carbono a partir da decomposição térmica de substâncias orgânicas são bastante complexos. No caso da pirólise da sacarose, por exemplo, inicialmente ocorrem reações de desidratação seguidas de condensação e polimerização produzindo substâncias complexas de massas moleculares variadas e com diversas estruturas.

Como o objetivo de identificar os tipos de carbono formados e avaliar o efeito da temperatura de carbonização, os suportes ARC-0,60-T foram estudados empregando-se a técnica de espectroscopia Raman. Os espectros Raman das amostras são apresentados na Figura 4.10 onde se pode observar a presença de duas bandas de 1ª ordem na região entre 1000 e 1800  $\text{cm}^{-1}$  para energia de excitação no visível e infravermelho.

A banda D, localizada próxima a 1340  $\text{cm}^{-1}$ , é característica da desordem da rede cristalina induzida devido ao efeito de distorção na rede ou do tamanho finito de partículas, enquanto que a banda G, situada em torno de 1600  $\text{cm}^{-1}$ , está relacionada à hibridização do tipo  $\text{sp}^2$  do carbono tanto em anéis quanto em cadeias lineares. Essas duas bandas são comuns para todas as formas alotrópicas de carbono, contudo sofrem alteração de posição, largura e intensidade em função das espécies de carbono analisadas (FERRARI & ROBERTSON, 2001; LOBO *et. al.*, 2005).

Através da espectroscopia Raman ainda é possível identificar facilmente se um material carbonoso é amorfo ou cristalino devido à forma das bandas. Quanto mais larga a linha do espectro Raman, mais amorfo o material se apresenta, já que desta forma existe menos coerência dos fótons espalhados durante o processo Raman, devido à falta de cristalinidade (LOBO *et al.*, 2005).

Materiais carbonosos cristalinos, dependendo de sua forma alotrópica (diamante ou grafíticos) apresentam espectros Raman bem característicos na região de 1000 a 2000  $\text{cm}^{-1}$  que podem diferenciá-los. Os diamantes apresentam uma banda muito bem definida em 1332  $\text{cm}^{-1}$ , a qual não varia com o comprimento de onda. Os materiais grafíticos, por sua vez, apresentam as bandas D, G, D' e um ombro, sendo

apenas a posição da G não depende do comprimento de onda de excitação e está localizada em  $1582\text{ cm}^{-1}$ . Em materiais gráfiticos altamente ordenados a banda G é bem mais evidente do que as bandas D e D' em comprimento de onda de excitação no visível (WANG *et al.*, 1998).

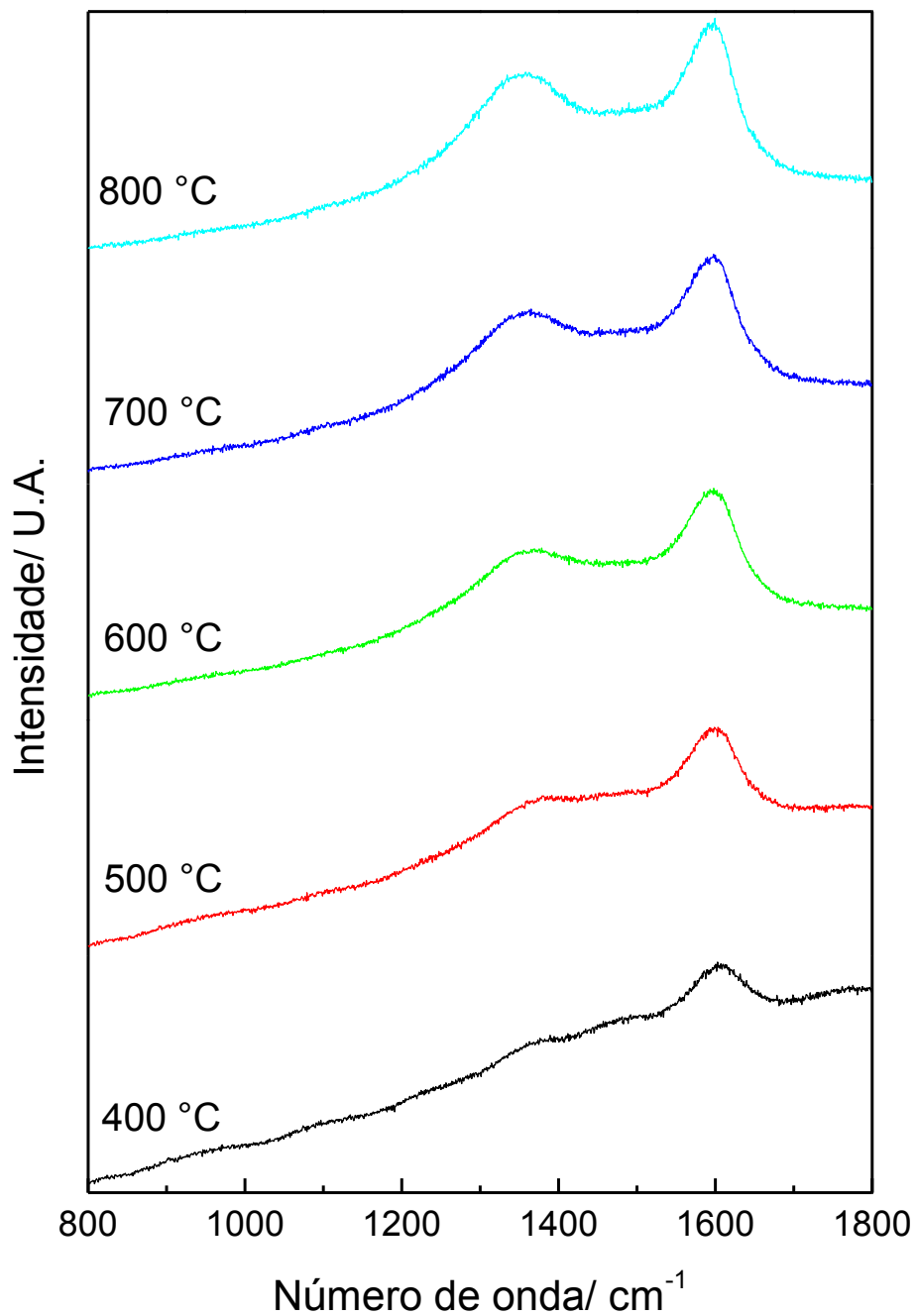


Figura 4.10 - Espectros Raman das amostras ARC-0,60-T.

Como dito anteriormente, a banda G nos suportes analisados localiza-se em mais altas frequências quando comparado aos materiais grafiticos. Isto mostra que as espécies de carbono dispersas na ARC não são cristalinas, mas provavelmente correspondem a hidrocarbonetos aromáticos policíclicos ou olefínicos conjugados (ANGELL, 1973; LI *et al.*, 2000). Assim, a partir dos resultados de espectroscopia Raman é possível explicar a ausência de picos de carbono nos difratogramas de raios X (Figura 4.6), já que este se encontra numa forma amorfa.

Verifica-se ainda que a 400 °C (ARC-0,60-400) apenas da banda G foi identificada, a banda D provavelmente foi mascarada devido ao efeito de fluorescência no espectro. As amostras carbonizadas a partir dessa temperatura possuem algum grau de desordem estrutural, pois apresentam a banda D com grande intensidade nesta região. Isto indica que o carbono amorfo formado em temperaturas elevadas contém uma fração significativa de ligações do tipo  $sp^3$  decorrente da transformação química da sacarose.

#### **4.1.2.4 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)**

A identificação dos grupos funcionais presentes na superfície dos suportes sintetizados foi realizada por espectroscopia na região do infravermelho. Os espectros obtidos para as diferentes amostras são apresentados na Figura 4.11.

Como citado na seção 4.1.1, a presença de uma banda larga entre 3700 e 3000  $cm^{-1}$  é característica das vibrações de grupos superficiais OH isolados e/ou contidos em moléculas orgânicas. A banda em torno de 1640  $cm^{-1}$  relativa à deformação angular dos grupos OH da água confirma a presença desta molécula fisissorvida em todas as amostras. Vale salientar que os suportes não sofreram nenhum tipo de tratamento anteriormente à análise.

Pela análise dos espectros observa-se, com o aumento da temperatura de carbonização, um decréscimo progressivo de intensidade relativa das bandas referentes à vibração de deformação axial das hidroxilas terminais ligadas ao alumínio (3700 - 3000  $cm^{-1}$ ), à deformação axial assimétrica de grupamentos metileno (2930  $cm^{-1}$ ) e à deformação angular do O-H acoplado com as vibrações de deformação angular simétrica fora do plano do C-H (1420  $cm^{-1}$ ) decorrente de uma série de transformações ao longo da decomposição térmica da sacarose. À medida que se aumenta a temperatura, as hidroxilas são gradualmente removidas por eliminação de água. Entretanto, a banda relativa às hidroxilas não desapareceu

completamente mesmo nas temperaturas mais altas de carbonização indicando ou um possível não recobrimento uniforme da  $\gamma$ -alumina ou que a exposição das amostras à atmosfera resultou na sua contaminação devido à fissiorção de umidade. Porém, somente os resultados de FTIR não são capazes de responder essa questão já que a presença de funções hidroxiladas na superfície do carbono ou remanescentes da decomposição da molécula de sacarose ou resultante da exposição à atmosfera também proporcionaria efeito semelhante.

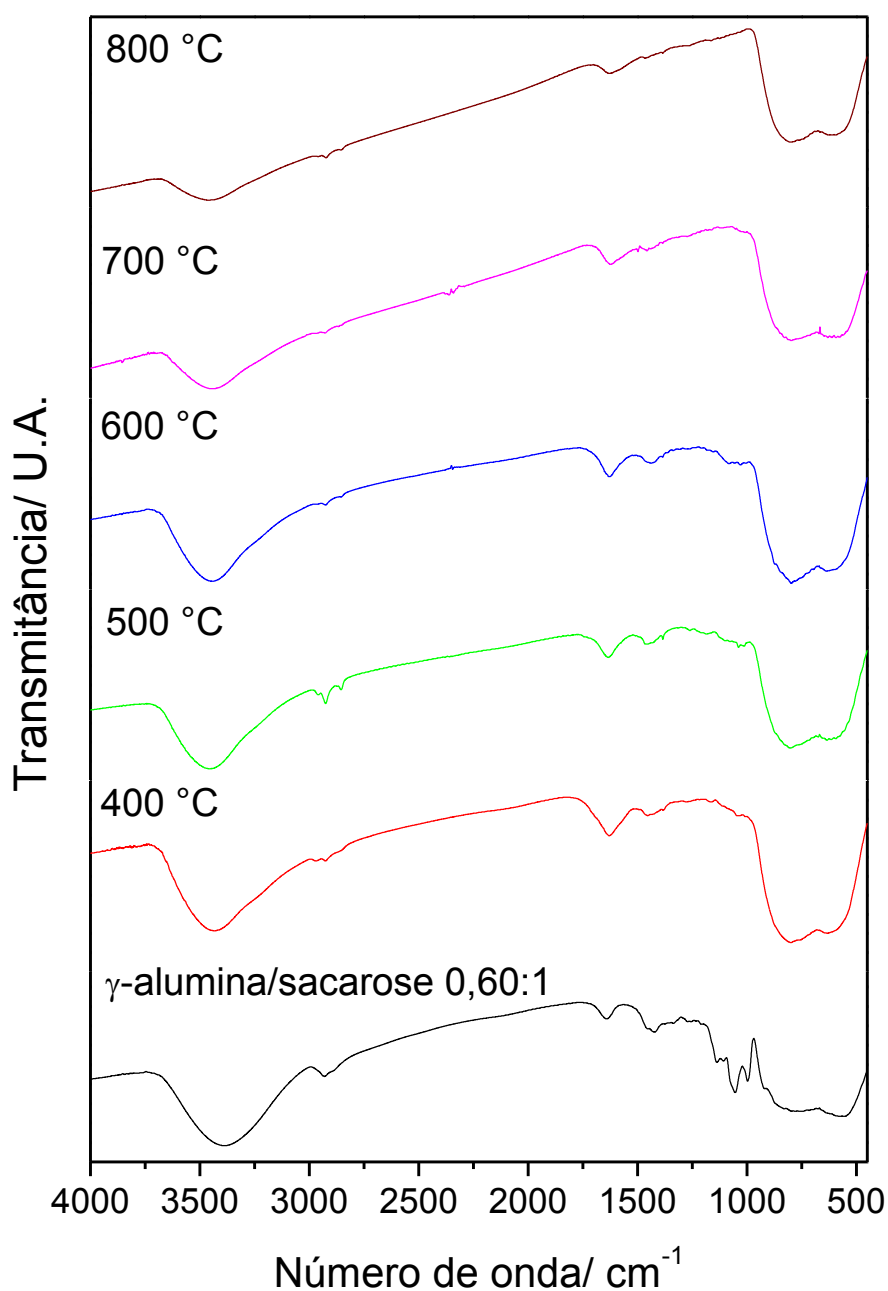


Figura 4.11 - Espectros no infravermelho das amostras ARC-0,60-T.

A 500 e 600 °C o material obtido apresentou uma banda de baixa intensidade localizada em torno de 2853 cm<sup>-1</sup> relativa à deformação axial simétrica de grupamentos metileno ( $\nu_s$  CH<sub>2</sub>) (SILVERSTEIN *et al.*, 2006). A partir de 400 °C ocorreu diminuição significativa da intensidade das bandas na região 1260 - 1000 cm<sup>-1</sup>, correspondente às vibrações de deformação axial de C-O em alcoóis. Estas observações são condizentes com a hipótese de que o aumento da temperatura de carbonização conduziu à transformação da sacarose em um composto carbonoso menos hidrogenado.

Pode-se notar também que em todos os espectros há duas bandas largas, a primeira localizada na região de 500 - 650 cm<sup>-1</sup> correspondente aos alumínio em coordenação octaédrica do óxido e outra entre 700 e 850 cm<sup>-1</sup> relativa aos alumínio tetracoordenados. Isto indica que a estrutura da  $\gamma$ -alumina provavelmente não foi alterada mesmo quando submetida a elevadas temperaturas, confirmando assim os resultados de difração de raios X (Figura 4.6).

Os resultados de FTIR estão de acordo com os obtidos por espectroscopia Raman, isto é, que a modificação da temperatura de carbonização conduziu à formação de espécies de carbono de diferentes naturezas. Dessa forma, cada ARC apresentou propriedades físico-químicas singulares com potencial aplicação em uma variedade de reações heterogêneas.

#### **4.1.2.5 Análise Termogravimétrica (ATG)**

A fim de se avaliar a estabilidade térmica do carbono formado a partir da decomposição térmica da sacarose bem como o efeito da temperatura de carbonização sobre esta propriedade, os suportes foram submetidos a um aquecimento em atmosfera oxidante. As Figuras 4.12 e 4.13 apresentam o perfil e a derivada das curvas de perda de massa dos materiais, respectivamente, enquanto que os dados de perda de massa e temperatura máxima de oxidação de cada amostra estão listados na Tabela 4.3.

Observa-se que o aquecimento até 1000 °C acarretou numa perda de massa de aproximadamente 16 % para todas as amostras avaliadas e que a decomposição máxima ocorre em temperaturas próximas a 500 °C. Considerando que a  $\gamma$ -alumina não sofre perda de massa significativa na faixa de temperatura empregada, é possível, então, concluir que a perda de massa verificada para as amostras ARC-0,60-T está associada totalmente à queima de carbono proveniente da decomposição da sacarose. Assumindo combustão total, pode-se estimar que 16 % de carbono foi

depositado sobre a superfície da  $\gamma$ -alumina durante a preparação da ARC. Além disso, considerando que a decomposição térmica da sacarose leva apenas a formação de carbono não hidrogenado e não há formação de substâncias mais complexas, o teor de carbono teórico seria aproximadamente de 20 %.

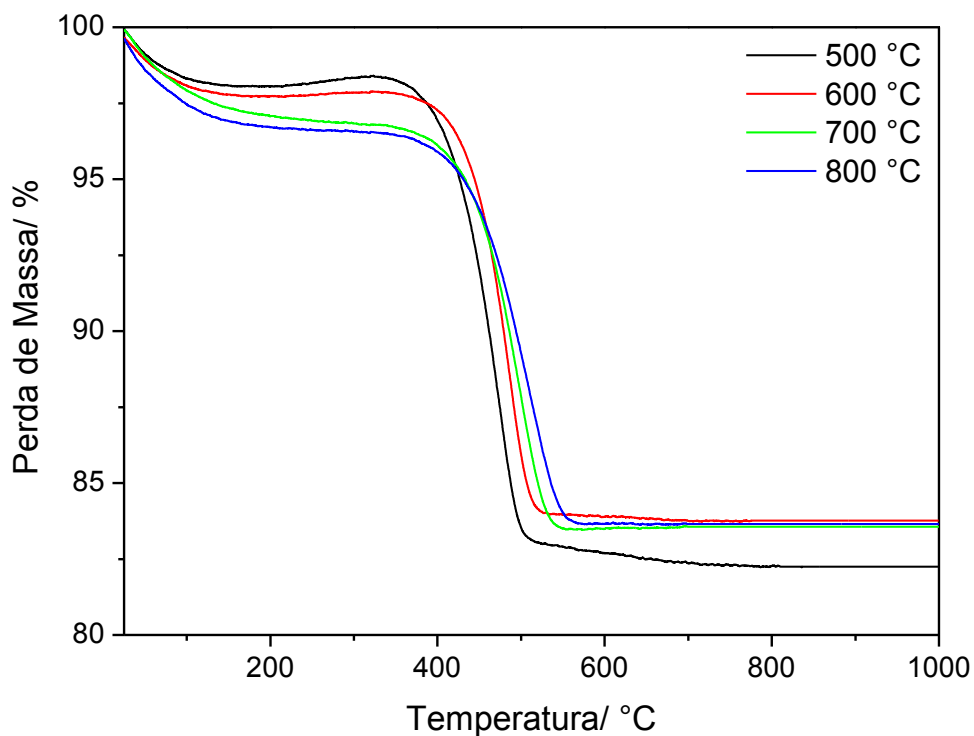


Figura 4.12 - Perfis de perda de massa em atmosfera oxidante das amostras ARC-0,60-T.

Tabela 4.3 - Porcentagem de perda de massa e temperatura de máxima decomposição das amostras ARC-0,60-T.

Amostra	Perda de massa (%)	Temperatura de máxima decomposição (°C)
ARC-0,60-500	18	473
ARC-0,60-600	16	486
ARC-0,60-700	16	498
ARC-0,60-800	16	511



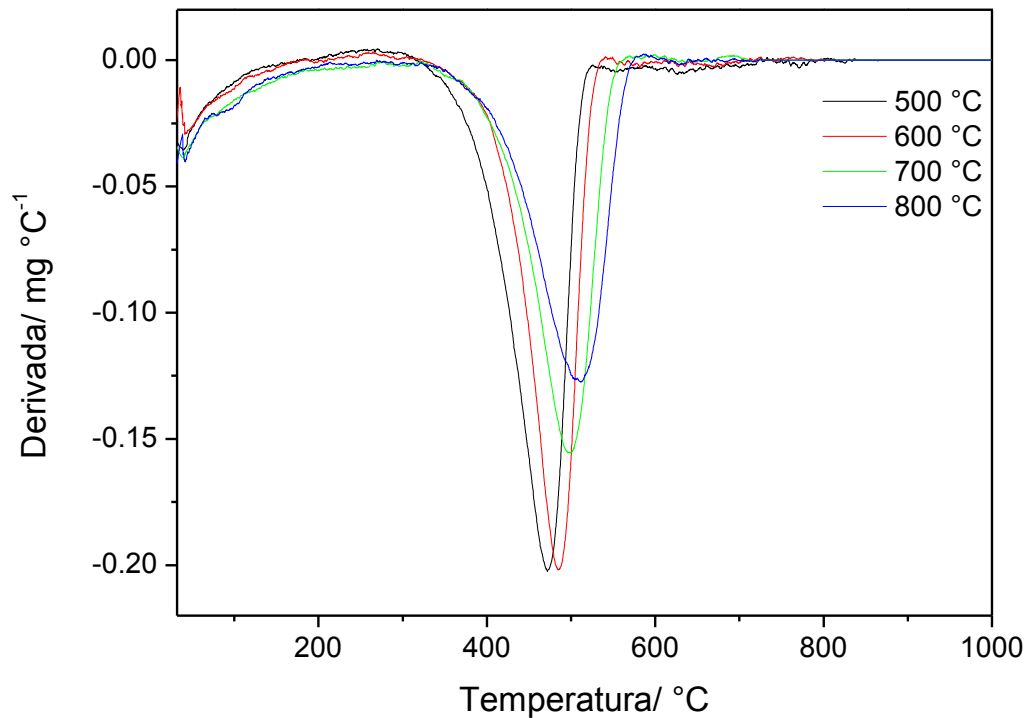


Figura 4.13 - Derivadas das curvas de perda de massa.

Segundo KITIYANAN *et al.* (2000), o carbono amorfo possui um grande número de defeitos e ligações C-C mais fracas do que o grafite assim sua oxidação inicia-se em temperaturas mais baixas (~330 °C) como as que foram observadas. Estes resultados estão de acordo com os de espectrometria Raman que sugeriram alto grau de desordem cristalográfica do material carbonoso depositado sobre a superfície da  $\gamma$ -alumina comercial a partir da pirólise da sacarose a diferentes temperaturas de carbonização.

Além disso, verifica-se que o aumento da temperatura de carbonização conduziu a um ligeiro deslocamento da posição do máximo da temperatura de oxidação para valores superiores. Isto indica que o carbono formado a temperaturas mais elevadas apresenta-se mais resistente termicamente e provavelmente mais grafitico uma vez que o aumento da temperatura conduz a um aumento do grau de grafitização da amostra.

#### 4.1.3 Influência do teor de sacarose

Considerando os resultados apresentados anteriormente, verifica-se que a temperatura de carbonização de 700 °C levou a obtenção de uma alumina recoberta

com carbono amorfo menos hidrogenado de alta área específica. Sendo assim, esta temperatura foi escolhida para a síntese dos demais suportes para avaliar a influência do teor de sacarose sobre as propriedades superficiais e texturais e o grau de recobrimento da  $\gamma$ -alumina.

Para este estudo, os suportes preparados foram analisados por fisissorção de  $N_2$ , espectroscopia de reflectância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS de  $CO_2$ ) e dessorção de  $CO_2$  a temperatura programada (TPD de  $CO_2$ ).

#### 4.1.3.1 Fisissorção de $N_2$

A Figura 4.14 apresenta as isotermas de adsorção/dessorção de  $N_2$  das amostras ARC-0,15-700 e ARC-0,30-700.

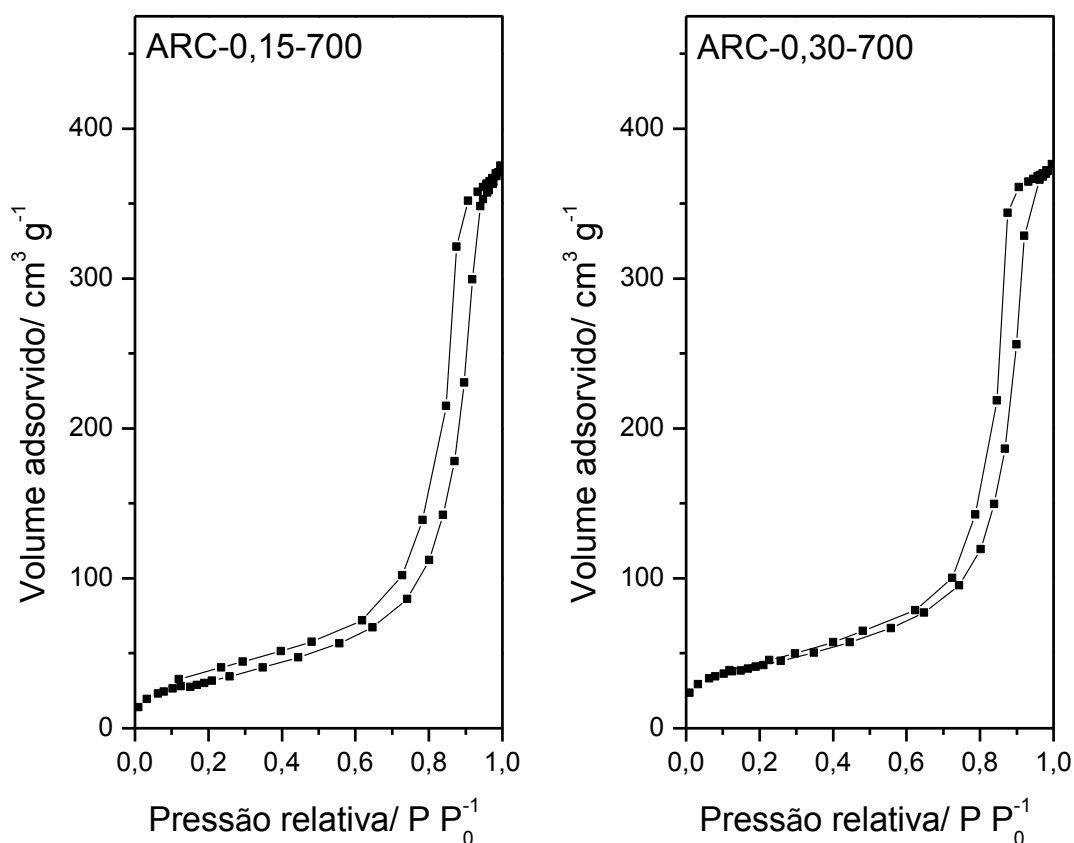


Figura 4.14 - Isotermas de adsorção/dessorção de  $N_2$  das amostras ARC-0,15-700, ARC-0,30-700.

Estes materiais, assim como as amostras ARC-0,60-T, exibem isotermas semelhantes àquela obtida para a  $\gamma$ -alumina. Entretanto, a nova etapa que surge a baixas pressões entre 0,4 e 0,6, observada nas amostras ARC-0,60-T, não é percebida mesmo após a deposição de carbono em teores inferiores correspondente a 0,30 g sacarose/g  $\gamma$ -alumina.

Os valores de área específica ( $S_{\text{BET}}$ ), volume de poros, área específica de microporos, volume de microporos e diâmetro médio de poro dos suportes ARC-X-700 encontram-se sumarizados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 - Propriedades texturais da  $\gamma$ -alumina e ARC-X-700.

Amostra	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	Volume total de poros ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	Área específica de microporos ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	Volume de microporos ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	Diâmetro de poro (Å)
$\gamma$ -alumina	166	0,70	10,5	0,004	171
ARC-0,15-700	113	0,57	11,2	0,003	201
ARC-0,30-700	148	0,57	21,5	0,009	155
ARC-0,60-700	180	0,47	26,2	0,014	105

Verifica-se que a amostra ARC-0,60-700 apresenta um valor de área específica superior ao obtido para o suporte comercial. Como discutido na seção 4.1.2.2, a adição de carbono à superfície da  $\gamma$ -alumina conduziu ao surgimento de uma nova estrutura de poros que resultou em um aumento de área específica, sugerindo a formação de microporosidade no carbono. Já as amostras ARC-0,15-700 e ARC-0,30-700 apresentam valores de área específica inferiores à da  $\gamma$ -alumina, o que provavelmente está associado ao entupimento e/ou bloqueio parcial dos poros da  $\gamma$ -alumina.

Adicionalmente, observa-se uma diminuição do volume total de poros e um aumento da área específica de microporos com a elevação do teor de carbono. Tal fato indica, portanto, que os poros menores estão na camada de carbono adicionada, conforme reportado por VISSERS *et al.* (1988) e BLACHNIO *et al.* (2007). Desta maneira, a área específica do material final é uma resultante entre a diminuição da área da  $\gamma$ -alumina devido ao bloqueio e/ou entupimento parcial dos seus poros, e ao surgimento de microporosidade no carbono formado. Sendo assim, estes resultados revelam que as propriedades texturais da ARC são dependentes do teor de carbono depositado.

#### 4.1.3.2 Espectroscopia de reflectância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS de CO<sub>2</sub>)

A técnica de DRIFTS de CO<sub>2</sub> à temperatura ambiente foi empregada para investigar se nos teores empregados na preparação da ARC a  $\gamma$ -alumina foi totalmente recoberta ou não. A adsorção de CO<sub>2</sub> na superfície dos suportes  $\gamma$ -alumina e ARC-X-700 foi realizada à temperatura ambiente e os espectros na região compreendida entre 2000 - 1000 cm<sup>-1</sup> são apresentados na Figura 4.15.

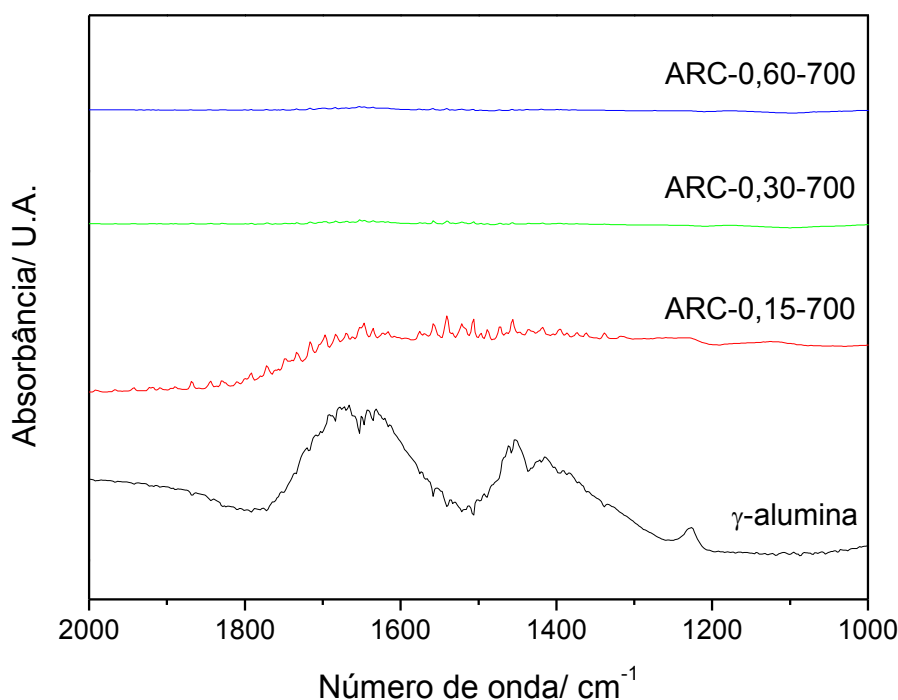


Figura 4.15 - Espectros de DRIFTS das diferentes amostras na região entre 2000 - 1000 cm<sup>-1</sup> após a adsorção de CO<sub>2</sub>.

Ao se analisar os espectros de DRIFTS da Figura 4.15 verifica-se que a adsorção de CO<sub>2</sub> sobre o suporte  $\gamma$ -alumina dá origem a bandas de infravermelho localizadas próximas a 1225, 1440 e 1652 cm<sup>-1</sup> que são atribuídas à vibração de flexão da ligação C-OH, à deformação axial simétrica do CO ( $\nu_s$  CO) e à deformação axial assimétrica do CO ( $\nu_{as}$  CO) de espécies de bicarbonato, respectivamente. Neste caso, as espécies de bicarbonato são formadas a partir da interação entre o CO<sub>2</sub> e os centros nucleofílicos na superfície da alumina (hidróxido ou ânion óxido) (VISCANTI *et al.*, 2009). A adsorção de CO<sub>2</sub> sobre o suporte convencional ( $\gamma$ -alumina) foi utilizado como referência e para fins de comparação entre as amostras recobertas com carbono em diferentes teores.

As bandas referentes a espécies de bicarbonato também são observadas para o suporte ARC-0,15-700, embora sejam de menor intensidade. Para os suportes com teor de carbono superior ou igual a 0,30 g sacarose/g  $\gamma$ -alumina tais bandas não são evidentes. Estes resultados sugerem que a formação de bicarbonato está associada com a superfície da  $\gamma$ -alumina que é recoberta em maior extensão com o aumento do teor de carbono depositado. Portanto, pode-se concluir que a partir de 0,30 g sacarose/g  $\gamma$ -alumina já é possível se obter um material onde a superfície da  $\gamma$ -alumina se encontra uniformemente recoberta por carbono. Assim, a princípio, os resultados obtidos parecem confirmar que os cálculos teóricos de formação de monocamada estão corretos.

#### 4.1.3.3 Dessorção de dióxido de carbono à temperatura programada (TPD de $\text{CO}_2$ )

Através do método de dessorção térmica a temperatura programada buscou-se complementar o estudo das propriedades superficiais do carbono depositado sobre a superfície da  $\gamma$ -alumina bem como confirmar que nos materiais sintetizados com teores superiores a 0,30 g sacarose/g  $\gamma$ -alumina a  $\gamma$ -alumina se encontra totalmente recoberta por carbono. Os perfis de dessorção de  $\text{CO}_2$  dos suportes ARC-X-700 são apresentados na Figura 4.16.

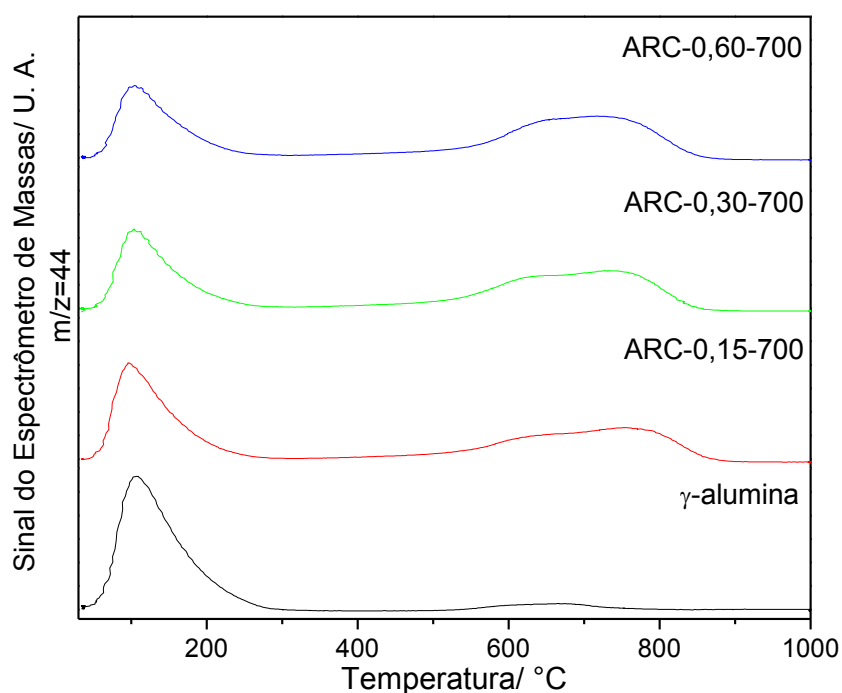


Figura 4.16 - Perfis de dessorção de  $\text{CO}_2$  a temperatura programada da  $\gamma$ -alumina e dos diferentes suportes sintetizados.

Analisando a Figura 4.16, observa-se um pico de dessorção de CO<sub>2</sub> com máximo em torno de 100 °C tanto para a  $\gamma$ -alumina quanto para os materiais recobertos com carbono (ARC-X-700). Verifica-se ainda que, independentemente do suporte, a natureza e a força dos sítios são semelhantes já que a temperatura máxima de dessorção não varia. Adicionalmente, pode-se supor que esse pico está associado ao CO<sub>2</sub> quimissorvido na superfície da alumina (bicarbonatos) e no próprio carbono formado a partir da decomposição térmica da sacarose.

A Tabela 4.5 reporta a quantidade de CO<sub>2</sub> ( $\mu\text{mols g}^{-1}$ ) dessorvido de cada amostra calculada com relação à área referente ao 1º pico de dessorção das curvas de TPD obtidas pelas medidas de variação do sinal referente ao íon  $m/z = 44$ .

Tabela 4.5 - Quantidade de CO<sub>2</sub> dessorvido das amostras  $\gamma$ -alumina e ARC-X-700.

Amostra	Quantidade de CO <sub>2</sub> dessorvido ( $\mu\text{mols g}^{-1}$ )
$\gamma$ -alumina	183
ARC-0,15-700	122
ARC-0,30-700	101
ARC-0,60-700	94

Como pode ser visto, o aumento do teor de carbono depositado sobre a superfície da  $\gamma$ -alumina promove um decréscimo da quantidade total de CO<sub>2</sub> adsorvido. A quantidade de CO<sub>2</sub> adsorvido na superfície da ARC-0,30-700 e ARC-0,60-700 correspondem aproximadamente 50 % do total adsorvido no suporte convencional. Estes resultados mostram que o suporte com maior teor de carbono possui menor capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub>. Isto indica que a molécula sonda se adsorve preferencialmente na  $\gamma$ -alumina exposta formando espécies de bicarbonatos e que o carbono depositado também apresenta a capacidade de adsorver o CO<sub>2</sub> uma vez que ocorre dessorção dos suportes supostamente recobertos uniformemente, confirmando os resultados obtidos por DRITFS de CO<sub>2</sub> (Figura 4.16).

Além dos picos próximos a 100 °C, pode-se notar que nas amostras ARC-X-700 há a dessorção de CO<sub>2</sub> em elevadas temperaturas, o que não ocorre na  $\gamma$ -alumina. A formação de CO<sub>2</sub> a altas temperaturas pode estar associada à decomposição de grupos superficiais oxigenados presentes no carbono. Com efeito, foi verificado por FIGUEIREDO & PEREIRA (2010) que a formação de CO<sub>2</sub> e CO pode

ocorrer a partir da decomposição térmica de grupos funcionais superficiais presentes no carbono a diferentes temperaturas. Apesar de existir certa confusão na literatura com respeito à atribuição dos picos de TPD para grupos específicos de superfície uma vez que a temperatura pode ser afetada pela taxa de aquecimento, geometria do sistema experimental utilizado e textura do material, algumas tendências gerais podem ser estabelecidas e são resumidas nas Figuras 4.17 e 4.18.

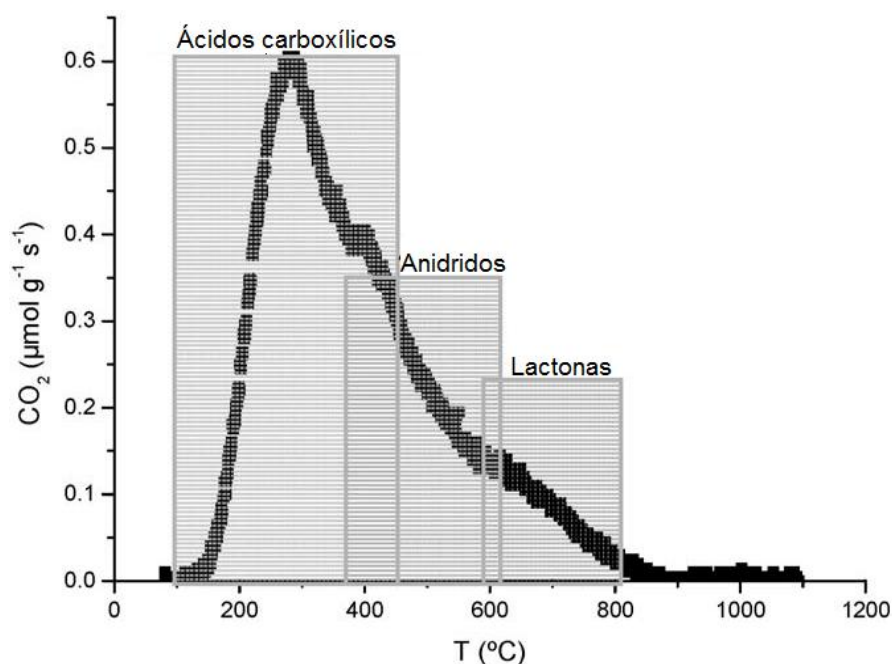


Figura 4.17 - Evolução da formação de CO<sub>2</sub> a partir da decomposição de vários tipos de grupos funcionais oxigenados (adaptado de FIGUEIREDO & PEREIRA, 2010).

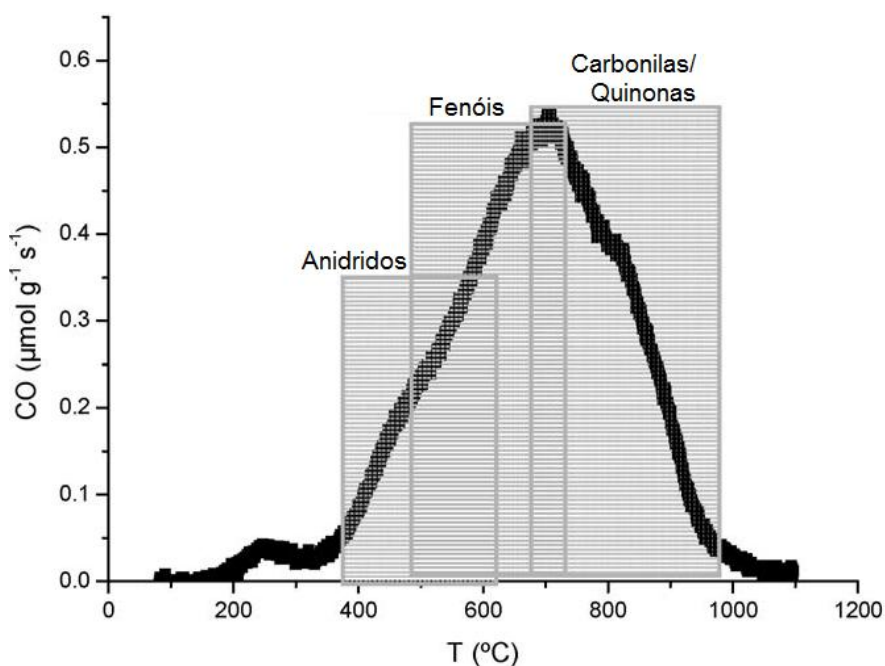


Figura 4.18 - Evolução da formação de CO a partir da decomposição de vários tipos de grupos funcionais oxigenados (adaptado de FIGUEIREDO & PEREIRA, 2010).

A transformação térmica de espécies oxigenadas superficiais do tipo fenol, éter, carbonila e quinona leva à formação de CO a altas temperaturas (500 a 1000 °C), ao passo que a emissão de CO<sub>2</sub> a baixas temperaturas resulta da decomposição de funções do tipo ácido carboxílico e/ou lactonas em temperaturas entre 600 e 800 °C. Anidridos carboxílicos originam a formação tanto de CO quanto CO<sub>2</sub> entre 400 e 600 °C.

Para comprovar a hipótese da presença de grupos superficiais oxigenados na ARC e entender melhor o que acontece durante o TPD de CO<sub>2</sub> dessas amostras, realizou-se a decomposição a temperatura programada dos suportes ARC-X-700 em atmosfera inerte analisando os gases de exaustão por espectrometria de massas. As amostras não tratadas foram submetidas a um aquecimento sob corrente de He (50 mL min<sup>-1</sup>) partindo-se da temperatura ambiente até 1000 °C a uma taxa de 10 °C min<sup>-1</sup>.

Os perfis de formação de CO e CO<sub>2</sub> observados durante a decomposição térmica das amostras ARC-X-700 são apresentados nas Figuras 4.19 a 4.21.

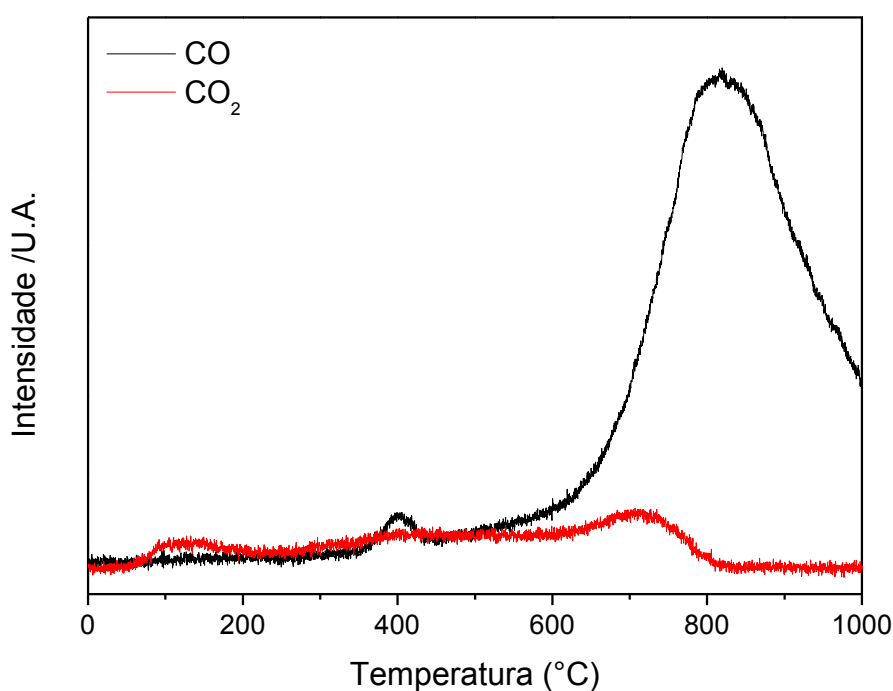


Figura 4.19 - Perfis de formação de CO (linha preta) e CO<sub>2</sub> (linha vermelha) durante a decomposição térmica a temperatura programada da amostra ARC-0,15-700.



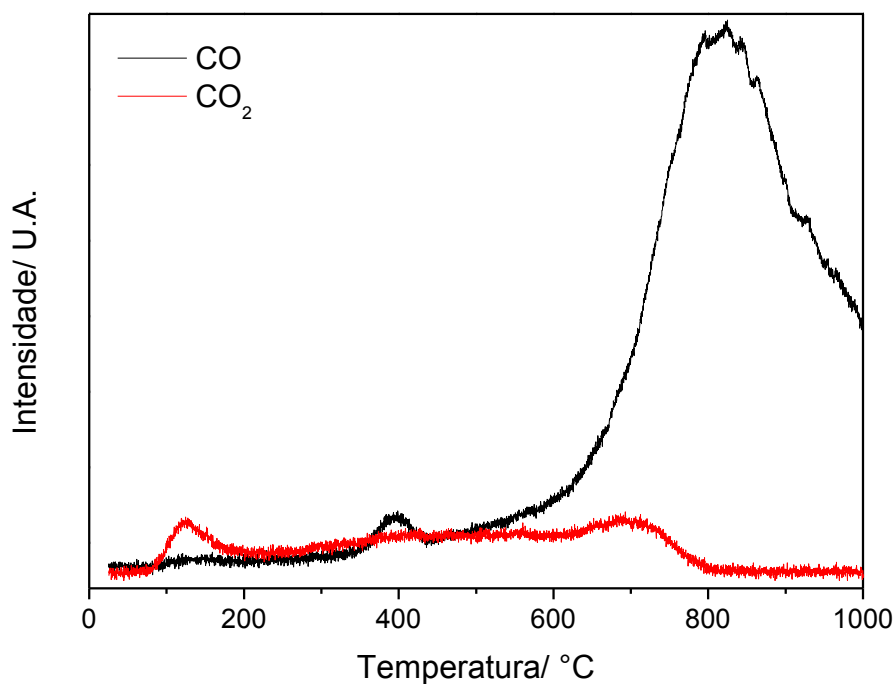


Figura 4.20 - Perfis de formação de CO (linha preta) e CO<sub>2</sub> (linha vermelha) durante a decomposição térmica a temperatura programada da amostra ARC-0,30-700.

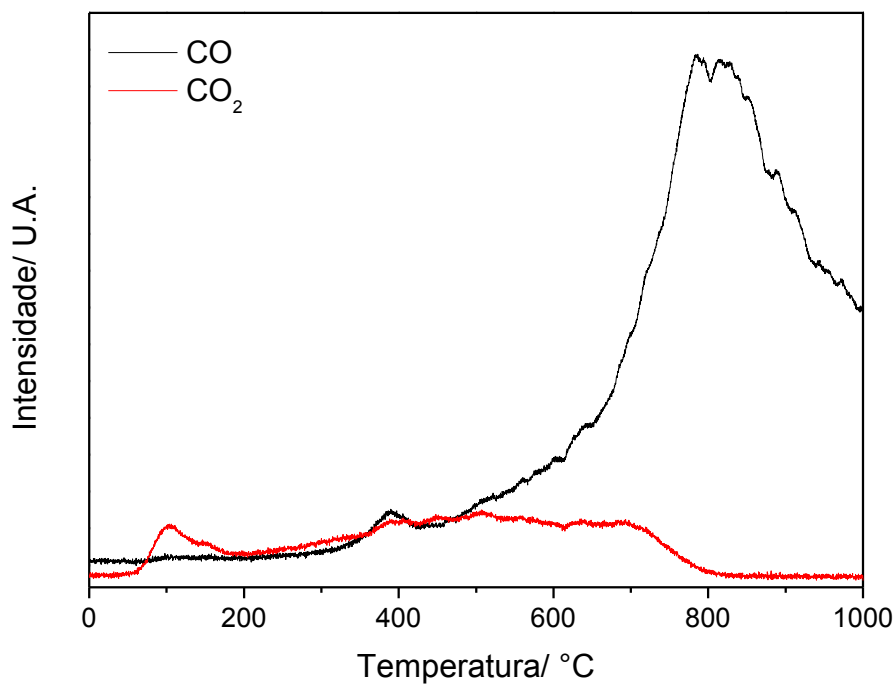


Figura 4.21 - Perfis de formação de CO (linha preta) e CO<sub>2</sub> (linha vermelha) durante a decomposição térmica a temperatura programada da amostra ARC-0,60-700.

Ao analisar-se estas figuras e compará-las aos resultados reportados por FIGUEIREDO & PEREIRA (2010), fica claro que nas amostras ARC-X-700 sintetizadas há presença de grupamentos superficiais oxigenados de vários tipos resultantes da exposição à atmosfera e/ou da decomposição incompleta da sacarose. Nota-se formação de CO<sub>2</sub> com máximo próximo a 100 °C e na região entre 600 e 800 °C que pode ser atribuída à liberação de CO<sub>2</sub> adsorvido à temperatura ambiente e decomposição de lactonas, respectivamente.

Além disso, observa-se que a formação de CO ocorre em maior extensão durante a decomposição térmica das amostras ARC-X-700 a temperaturas entre 300 e 1000 °C, apresentando dois máximos próximos a 400 e 820 °C referente à decomposição de anidridos carboxílicos e carbonilas e quinonas, respectivamente. Vale ressaltar que as características químicas de superfície do carbono e a formação dessas moléculas estão diretamente relacionadas aos grupamentos oxigenados presentes na amostra e sua concentração causa um grande impacto sobre a capacidade de adsorção (MOHAMMAD *et al.*, 2010).

Outro fato que pode ser observado é que os perfis de formação de CO<sub>2</sub> gerados a altas temperaturas (600 - 800 °C) são semelhantes àqueles observados no TPD. Logo, pode-se concluir que as variações do sinal  $m/z = 44$  observados a altas temperaturas nos perfis de TPD de todos os suportes são provenientes da decomposição de grupos superficiais do tipo lactonas e não de espécies adsorvidas.

## **4.2 Caracterização das amostras contendo molibdênio**

### **4.2.1 Difração de raios X**

A Figura 4.22 apresenta os difratogramas de raios X das amostras contendo Mo suportado em  $\gamma$ -alumina (calcinado com He e ar) e na ARC-X-700, na forma de óxidos. É possível observar que os difratogramas das amostras sintetizadas neste trabalho apresentaram os mesmos picos de difração da  $\gamma$ -alumina comercial, indicando que o tamanho das partículas de MoO<sub>3</sub> provavelmente é menor do que o limite de detecção do aparelho (< 2 nm). Assim, pode-se concluir que a associação de baixos teores de óxido de molibdênio (10 % m/m) e elevados valores de área específica proporcionaram uma boa dispersão do óxido metálico sobre o suporte.

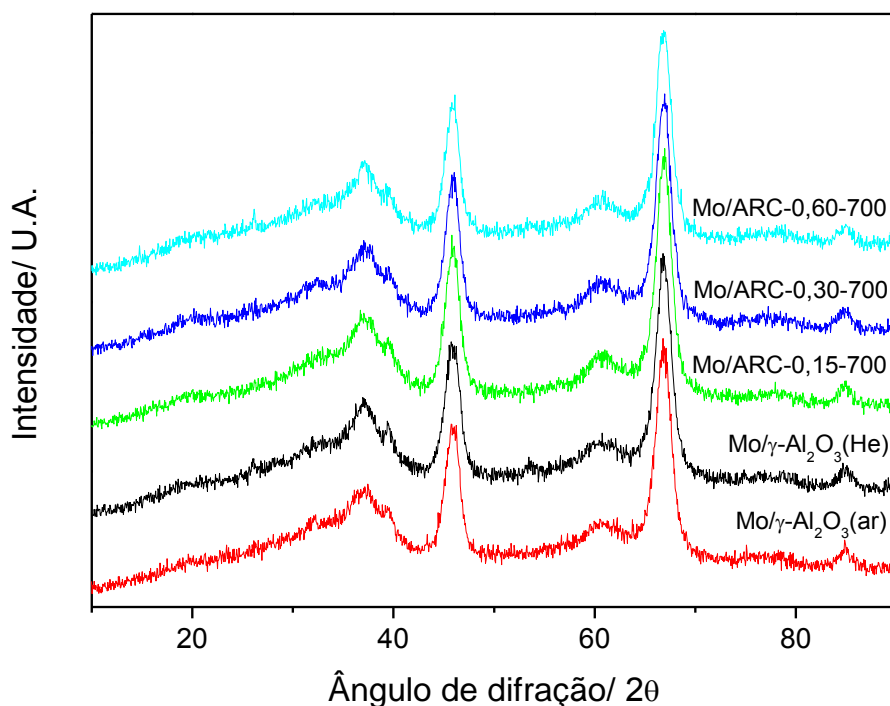


Figura 4.22 - Difratogramas de raios X das diversas amostras contendo molibdênio.

#### 4.2.2 Fisissorção de N<sub>2</sub>

As propriedades texturais das diversas amostras sintetizadas estão listadas na Tabela 4.6. Assim como os suportes, as amostras contendo Mo apresentaram isotermas do tipo IV (não apresentadas), característica de materiais mesoporosos, com histerese do tipo H3. Para facilitar a análise da tabela, os valores de área específica dos suportes antes da incorporação do molibdênio são apresentados entre parênteses.

Tabela 4.6 - Propriedades texturais das amostras Mo/ $\gamma$ -alumina e Mo/ARC-X-700.

Amostra	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Volume total de poros (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Área específica de microporos (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Diâmetro de poro (Å)
Mo/ $\gamma$ -alumina (ar)	131 (166)	0,56	14,4	172
Mo/ $\gamma$ -alumina (He)	136 (166)	0,59	15,6	176
Mo/ARC-0,15-700	127 (113)	0,54	14,1	169
Mo/ARC-0,30-700	119 (148)	0,49	11,1	164
Mo/ARC-0,60-700	157 (180)	0,41	16,9	106

Em geral, verifica-se que a adição de molibdênio aos suportes acarretou na redução do valor da área específica, do volume total de poros e da área específica de microporos. Estas alterações são, possivelmente, consequência do bloqueio e/ou entupimento parcial dos poros. Além disso, não se notam modificações significativas do diâmetro médio de poros e nos perfis da isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio quando comparado com resultados obtidos para os suportes de partida, indicando que a incorporação de molibdênio não conduziu a uma modificação da estrutura porosa dos suportes. Contudo, estas observações não são válidas para a amostra Mo/ARC-0,15-700.

#### 4.2.3 Redução à temperatura programada (TPR)

As análises de redução à temperatura programada (TPR) foram empregadas a fim de se observar as interações entre o óxido com teor, em torno, de 10 % (m/m) e os diferentes suportes sintetizados, avaliar a resistência do carbono à hidrogenação nos suportes ARC-X-700 e a influência das condições de calcinação (He ou ar no sistema MoO<sub>3</sub>/ $\gamma$ -alumina) e do teor de carbono sobre os perfis de redução.

Os perfis de redução dos óxidos de molibdênio para as amostras suportadas em  $\gamma$ -alumina e calcinadas em He ou ar são apresentados na Figura 4.23.

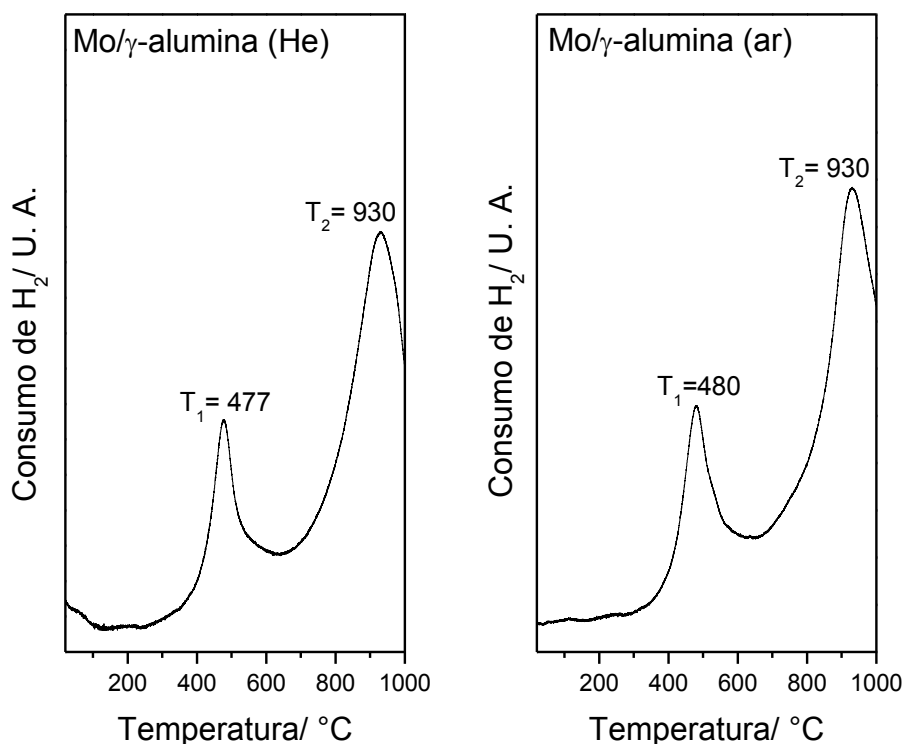
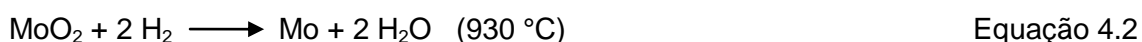
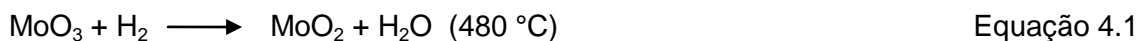


Figura 4.23 - Perfis de redução das amostras MoO<sub>3</sub>/ $\gamma$ -alumina calcinados em He e ar.

Verifica-se que, independentemente da atmosfera de calcinação empregada, He ou ar, os perfis de redução são semelhantes. Notam-se duas regiões de consumo de H<sub>2</sub> com máximos em 480 e 930 °C que correspondem à redução das espécies Mo<sup>+6</sup> a Mo<sup>+4</sup> e de Mo<sup>+4</sup> a Mo<sup>0</sup>, respectivamente. As reações envolvidas nestes processos de redução são:



Os perfis de formação de H<sub>2</sub>O e CH<sub>4</sub> observados durante o TPR das amostras Mo/ARC-X-700 são apresentados na Figura 4.24. É possível observar que a redução do óxido metálico ocorre, praticamente, em uma única etapa. A amostra contendo menor teor de carbono, Mo/ARC-0,15-700, possui um pico com máximo a 852 °C e um ombro localizado em torno de 676 °C, enquanto para a Mo/ARC-0,30-700 o pico encontra-se em uma temperatura inferior, 767 °C. Já a amostra Mo/ARC-0,60-700 apresenta um pico máximo de redução localizado em 710 °C. Estes resultados mostram que a adição de carbono à superfície da  $\gamma$ -alumina modifica significativamente a interação óxido-suporte, não sendo possível observar dois picos definidos de redução como observado na Figura 4.23.

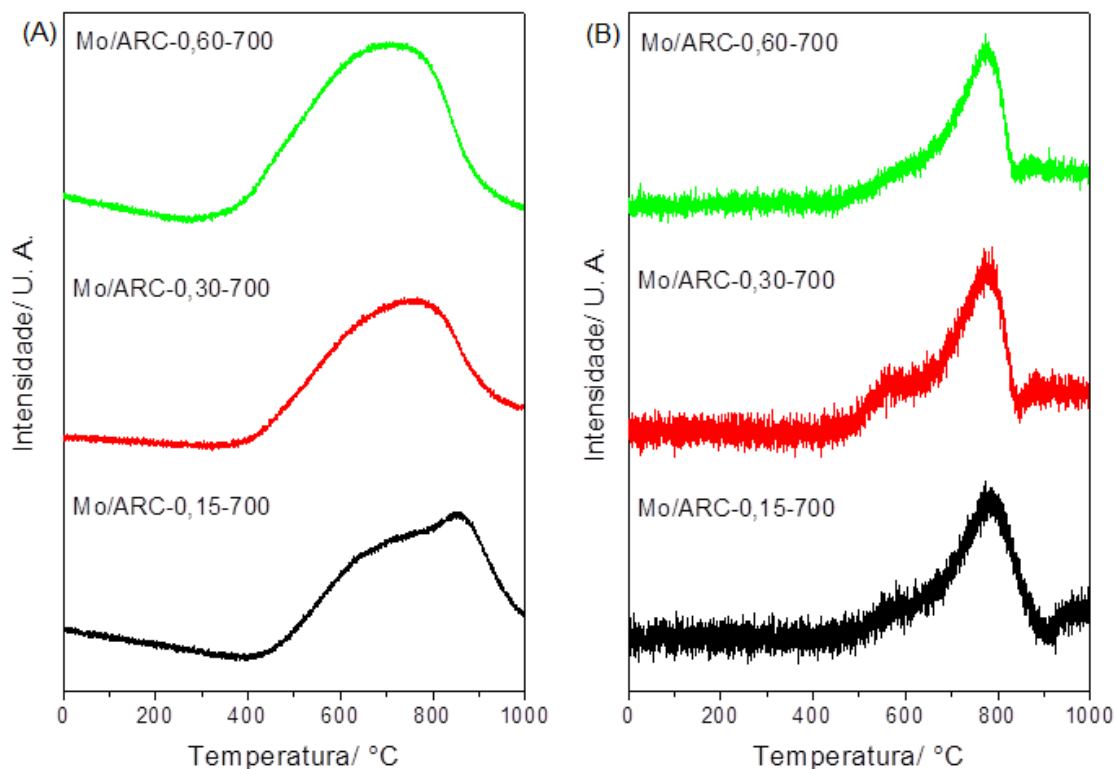


Figura 4.24 - Perfis de formação de H<sub>2</sub>O (A) e CH<sub>4</sub> (B) observados durante o TPR das amostras Mo/ARC-X-700.

Uma análise cuidadosa dos perfis de formação de H<sub>2</sub>O da Figura 4.24 A revela que o início do processo de redução ocorre em temperaturas próximas a 400 °C que é a mesma temperatura observada para o MoO<sub>3</sub>/γ-alumina. Dessa forma, pode-se supor que a temperatura de início da primeira etapa de redução do MoO<sub>3</sub> é governada por efeitos termodinâmicos. Por outro lado, fica claro nos perfis de redução das amostras Mo/ARC-X-700 que o aumento do teor de carbono incorporado à γ-alumina é acompanhado por uma diminuição da temperatura do segundo máximo de redução, sugerindo assim que a interação óxido-suporte é mais fraca nestes suportes.

Simultaneamente à reação de redução dos óxidos metálicos ocorre a metanação dos suportes, como pode ser visto na Figura 4.24 B que mostra a evolução e formação de CH<sub>4</sub> ao longo da temperatura. Pode-se notar que os suportes avaliados apresentaram uma boa resistência à hidrogenação já que o máximo de formação de metano ocorre em temperaturas em torno de 800 °C.

#### **4.2.4 Espectroscopia de refletância difusa na região do UV-visível (DRS)**

Os espectros de DRS dos precursores dos catalisadores suportados em γ-alumina (calcinado com He e ar) são apresentados na Figura 4.25. Medidas clássicas de DRS realizadas para compostos padrões de molibdênio tais como Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O e MoO<sub>3</sub> sugerem que a banda de absorção na região de 290 - 330 nm é característica de Mo<sup>+6</sup> em coordenação octaédrica, enquanto a banda entre 250 - 290 nm é uma banda típica de Mo<sup>+6</sup> tetraédrico (SIMÕES, 2008).

Como pode ser observado na Figura 4.25, verifica-se que os precursores dos catalisadores suportados em γ-alumina apresentam uma única banda larga, com intensidade máxima em torno de 274 nm, indicando a presença de espécies de Mo em coordenação tetraédrica. A ausência da banda de absorção na região entre 290 - 330 nm referente a espécies poliméricas de Mo<sup>+6</sup> em coordenação octaédrica confirma os resultados de DRX apresentados anteriormente (Figura 4.22) e indica que provavelmente não ocorreu a formação de cristais de MoO<sub>3</sub>. Deste modo, os resultados obtidos demonstram que a atmosfera de calcinação não influencia, consideravelmente, a simetria ou a valência do molibdênio suportado.

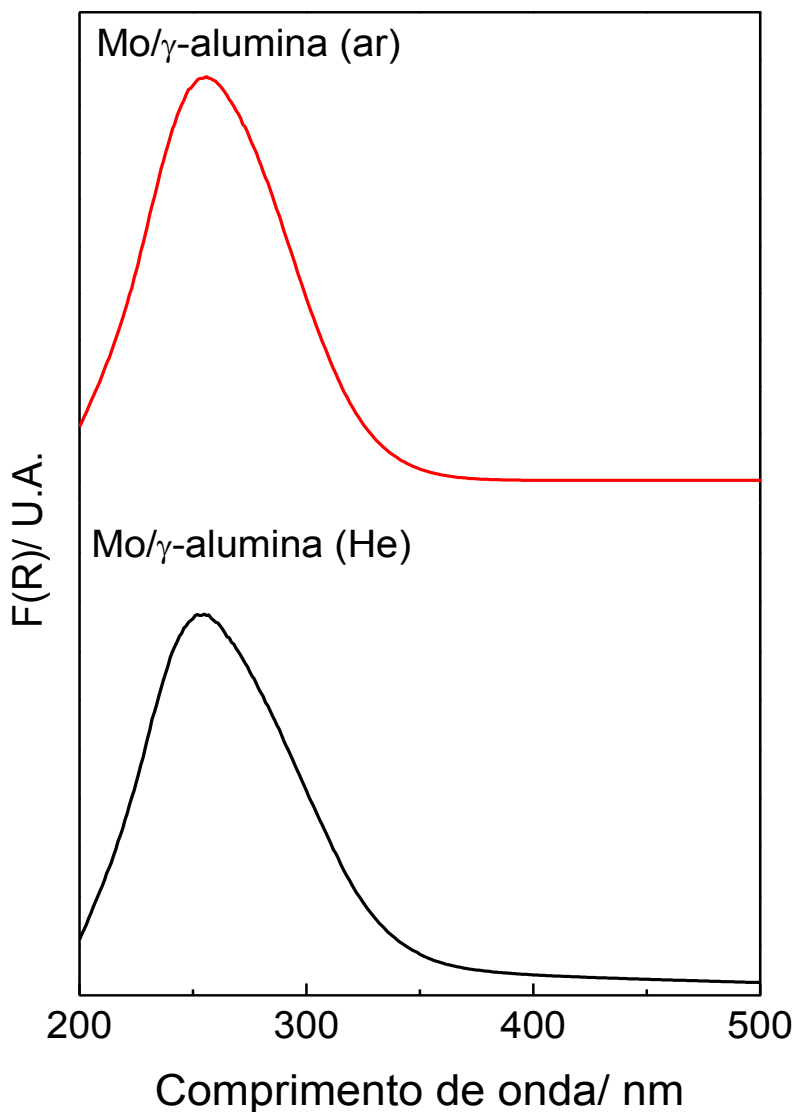


Figura 4.25 - Espectros de DRS das amostras Mo/ $\gamma$ -alumina calcinado com He e ar.

A Figura 4.26 apresenta os espectros de DRS dos suportes ARC-X-700 e dos precursores dos catalisadores Mo/ARC-X-700. Percebe-se que os espectros dos materiais obtidos foram semelhantes e que as espécies de molibdênio evidenciadas pela presença de bandas de absorção na região compreendida entre 250 - 330 nm não foram identificadas. A adição de carbono à superfície da  $\gamma$ -alumina a partir do método de síntese descrito nesta dissertação não permitiu a identificação do molibdênio já que as ARC absorvem na faixa da radiação do UV-visível.

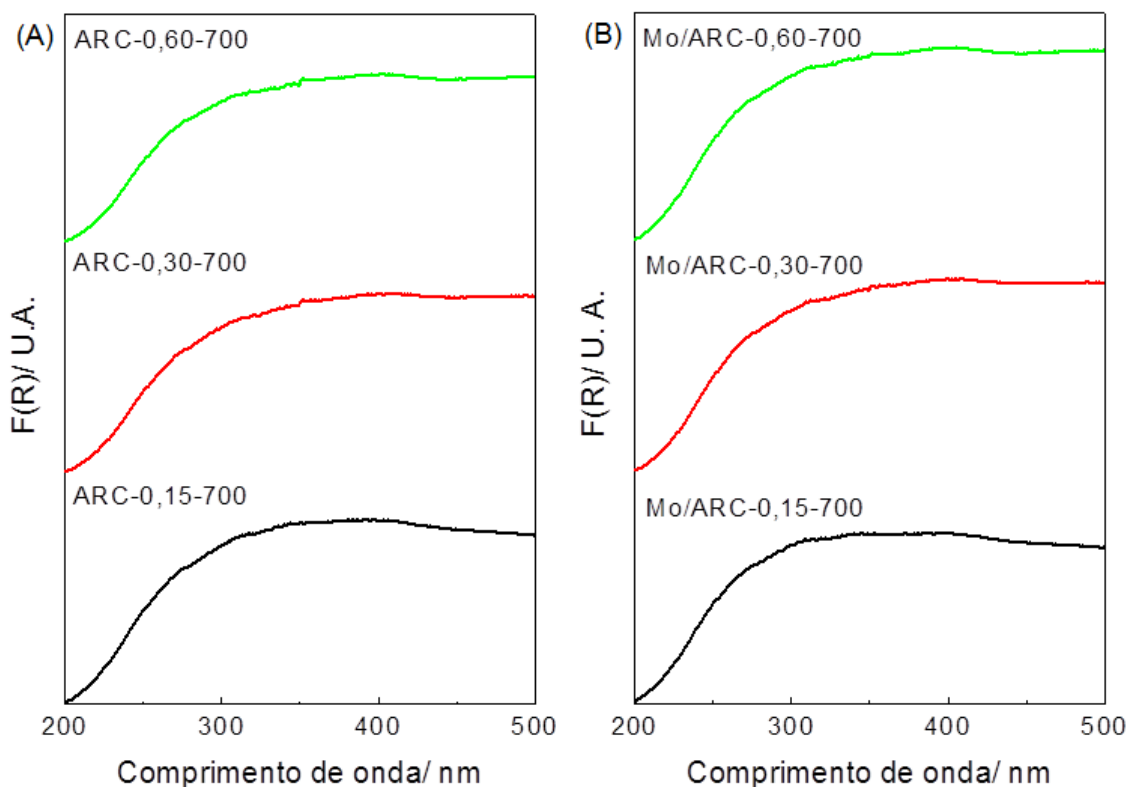


Figura 4.26 - Espectros de DRS dos suportes ARC-X-700 (A) e das amostras Mo/ARC-X-700 (B).

#### 4.2.5 Espectroscopia Raman

A Figura 4.27 apresenta os resultados de espectroscopia Raman dos catalisadores sintetizados nesta dissertação. Para as amostras Mo/ARC-X-700, verifica-se a presença de três bandas na região entre 600 e 1800  $\text{cm}^{-1}$  estando a primeira localizada próxima a 1000  $\text{cm}^{-1}$ , a segunda em aproximadamente 1340  $\text{cm}^{-1}$  e outra em torno de 1600  $\text{cm}^{-1}$ . Como citado na seção 4.1.2.3, as bandas localizadas em 1340 e 1600  $\text{cm}^{-1}$  correspondem às bandas D e G, respectivamente, e são características de materiais constituídos por carbono. A banda D está relacionada à desordem da rede cristalina ao passo que a banda G está associada à hibridização do tipo  $\text{sp}^2$  do carbono tanto em anéis quanto em cadeias lineares. A banda de baixa intensidade em torno de 1000  $\text{cm}^{-1}$ , também presente no precursor do catalisador suportado em  $\gamma$ -alumina calcinado com He, pode ser atribuída à vibração de alongamento simétrica Mo=O de espécies cis-[MoO<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> onde o átomo de molibdênio se encontra em coordenação tetraédrica (CHRISTODOULAKIS *et al.*, 2006).

Os espectros dos precursores dos catalisadores à base de molibdênio suportado em  $\gamma$ -alumina calcinado com He e ar apresentam ainda bandas deslocadas



para regiões de menor número de onda relativas à  $\text{MoO}_3$  mássico ("bulk") e à vibração simétrica da ligação  $\text{Mo}=\text{O}$  com máximos em  $820$  e  $951\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente (WANG *et al.*, 2012, FRAUWALLNER *et al.*, 2011). As espécies de  $\text{MoO}_3$  cristalinos evidenciado pela presença da banda a  $820\text{ cm}^{-1}$ , possivelmente, encontra-se em um tamanho menor que  $2\text{ nm}$  já que não foram identificados por DRX e nem por DRS. Estes resultados permitem assumir que o  $\text{MoO}_3$  está mais bem disperso no catalisador  $\text{Mo}/\gamma\text{-alumina}$  (ar) que no catalisador  $\text{Mo}/\gamma\text{-alumina}$  (He), ou seja, a calcinação sob corrente de ar favoreceu a dispersão do óxido sobre a superfície do suporte.

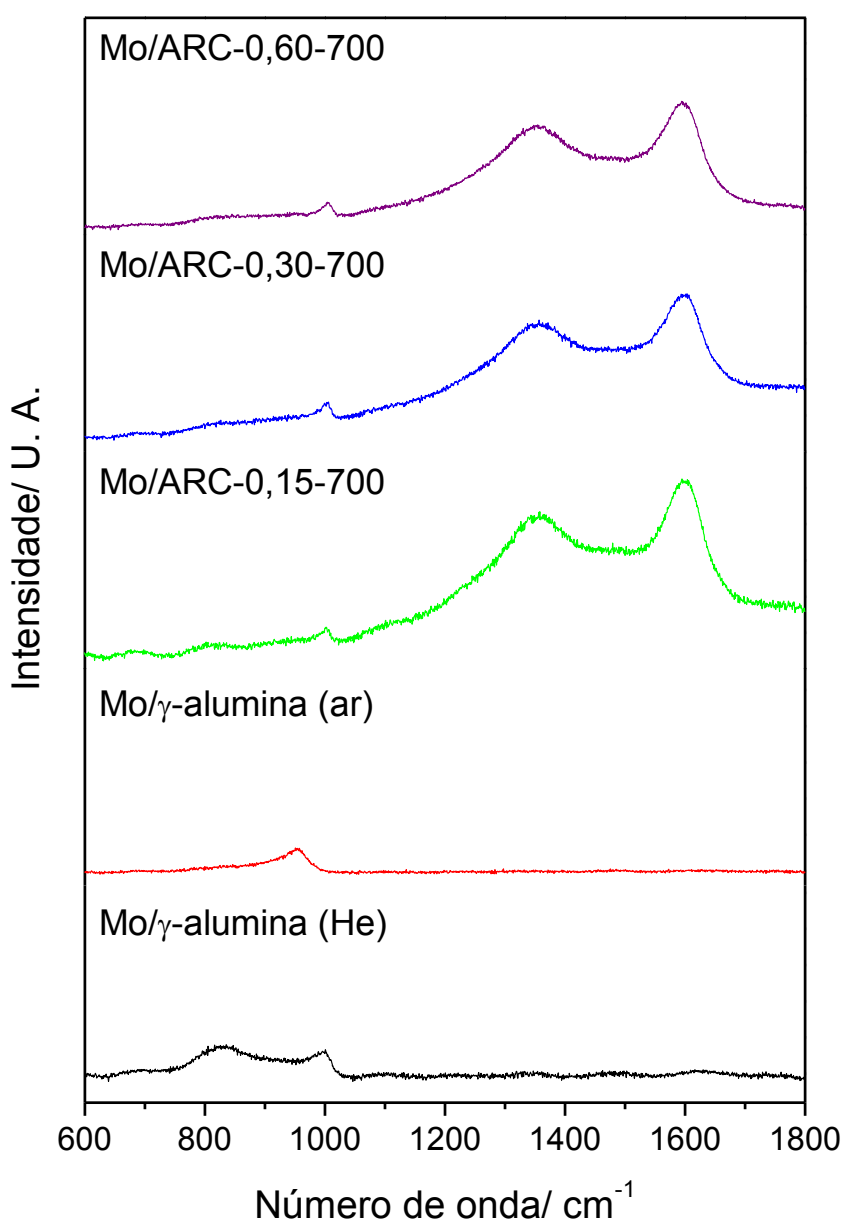


Figura 4.27 - Espectros Raman dos diferentes precursores dos catalisadores avaliados nesta dissertação.

### 4.3 Avaliação catalítica

O desempenho dos catalisadores à base de sulfeto de molibdênio suportados em  $\gamma$ -alumina (não calcinado, calcinado com He e ar) e ARC-X-700 foi avaliado na reação de hidrodessulfurização do tiofeno conduzida em condições diferenciais (seção 3.4.1), levando em conta os estudos realizados por OLIVEIRA (2001), distante do equilíbrio termodinâmico e na ausência de efeitos difusivos externos e internos. Dessa forma, as variações dos resultados de atividade catalítica podem ser imputadas somente à atividade intrínseca dos diferentes catalisadores, ou seja, a comparação da performance dos catalisadores pode ser realizada com segurança.

Nas condições empregadas na reação de HDS do tiofeno foram detectados como produtos o butano, o buteno, o 2-*trans*-buteno e o 2-*cis*-buteno. A presença do butadieno ou isobuteno não foi verificada. Nas reações de HDS do tiofeno, o butadieno pode aparecer como produto primário ou intermediário, anteriormente a formação de butenos. Como intermediário, o butadieno é muito reativo possuindo um tempo de vida curto no ciclo catalítico e por isso muitas vezes não é detectado. No caso do isobuteno, a formação deste produto não é favorecida termodinamicamente (SOUZA *et al.*, 2007).

Os perfis cromatográficos típicos do reagente e dos produtos de reação são apresentados nas Figuras 4.28 e 4.29. Observa-se que enquanto tiofeno apresenta picos em tempos de retenção superiores a 43 minutos, os produtos de reação apresentam uma estreita distribuição de tempos de retenção.

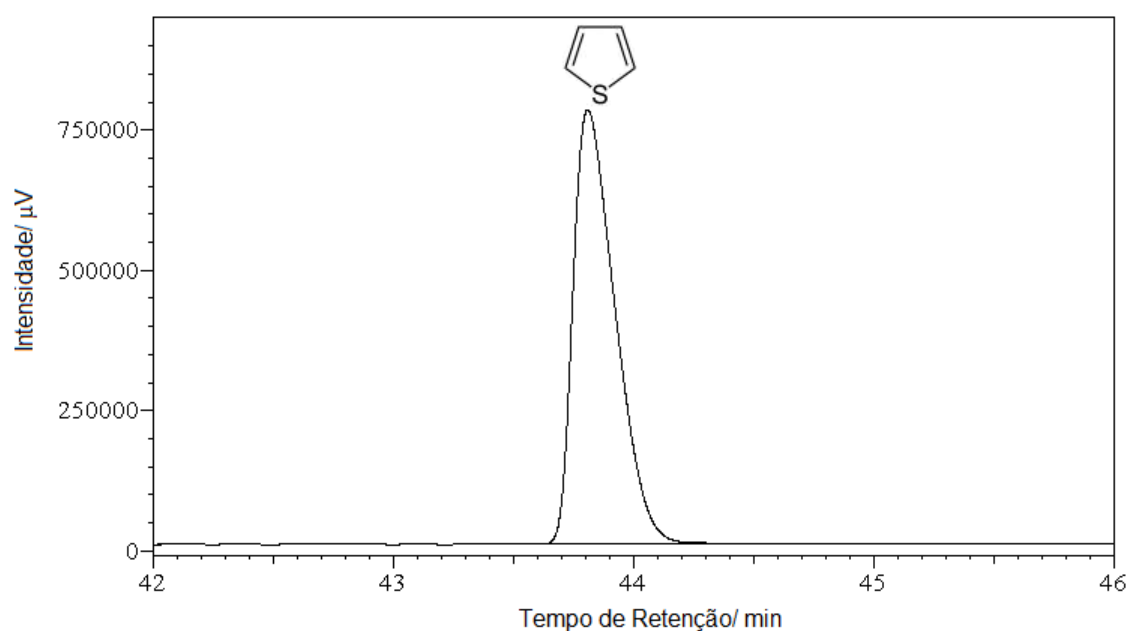


Figura 4.28 - Perfil cromatográfico típico do reagente.

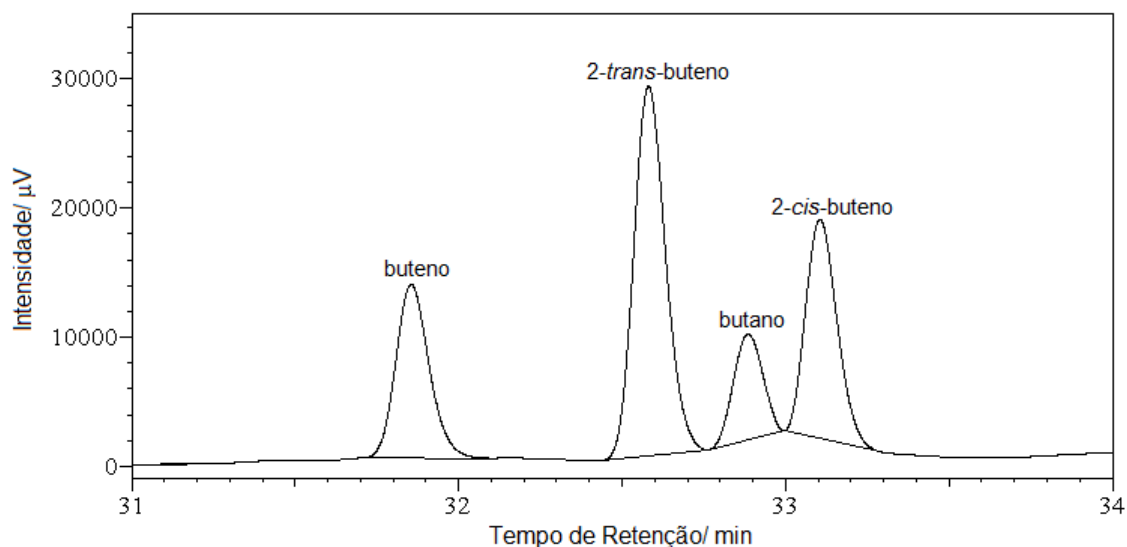


Figura 4.29 - Perfil cromatográfico típico dos produtos de reação.

A Figura 4.30 mostra os resultados de taxa de reação para os catalisadores estudados neste trabalho ( $-r_A$ ) calculada como média aritmética das taxas de reação obtidas a cada 1 hora durante um tempo de campanha de 3 horas em cada temperatura de avaliação empregada. Durante os experimentos, verificou-se que a conversão, para uma determinada temperatura, se mantinha constante ao longo do tempo, indicando que os catalisadores não se desativavam com o tempo de campanha utilizado.

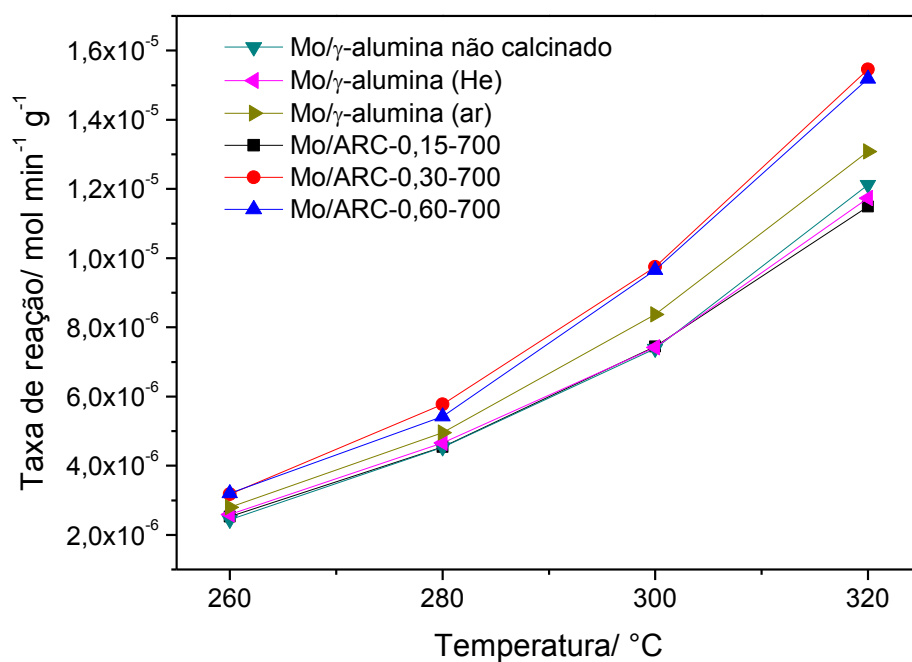


Figura 4.30 - Taxa de reação em função da temperatura dos catalisadores avaliados neste trabalho.

Como pode ser visto na Figura 4.30, na temperatura mais baixa de reação (260 °C), os diferentes catalisadores apresentam valores de taxa de reação muito próximos, sendo os suportados em ARC-0,30-700 e ARC-0,60-700 ligeiramente mais ativos. Para temperaturas mais elevadas, a atividade dos catalisadores suportados em ARC-0,30-700 e ARC-0,60-700 cresce mais rapidamente em relação àqueles suportados em alumina e ARC-0,15-700. A 320 °C, os catalisadores Mo/ARC-0,30-700 e Mo/ARC-0,60-700 são aproximadamente 18 % mais ativos do que o Mo/ $\gamma$ -alumina calcinado com ar e 32 % em relação ao Mo/ $\gamma$ -alumina calcinado com He.

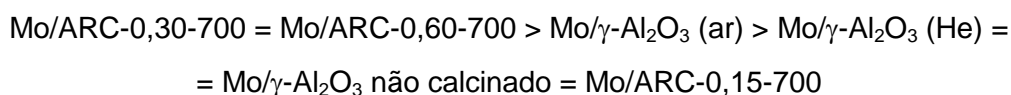
Esses resultados mostram que a adição de carbono à superfície da  $\gamma$ -alumina através da decomposição térmica da sacarose em teores teóricos correspondentes à formação de uma monocamada e multicamadas provavelmente reduziu a interação entre o óxido de metal de transição e a  $\gamma$ -alumina, levando a uma maior transformação quantitativa do óxido à sua forma ativa sulfetada. Tal suposição não é válida para o teor referente à submonocamada de carbono (0,15 g sacarose/g  $\gamma$ -alumina) uma vez que as taxas de reação obtidas nas temperaturas avaliadas para o catalisador Mo/ARC-0,15-700 foram semelhantes às observadas para os catalisadores suportados em  $\gamma$ -alumina previamente não calcinado e calcinado com He. Neste caso, a redução da interação óxido-suporte verificada por TPR (Figura 4.24 A) provavelmente não foi significativa ao ponto de proporcionar um maior desempenho catalítico. Portanto, pode-se concluir que os suportes ARC-0,30-700 e ARC-0,60-700 apresentam características superficiais e texturais significativamente relevantes que proporcionam um desempenho catalítico superior à alumina convencional na reação de HDS do tiofeno.

Analisando os resultados de atividade catalítica na reação de HDS do tiofeno para o catalisador Mo/ $\gamma$ -alumina não calcinado anteriormente à sulfetação verifica-se que a etapa de calcinação possivelmente pode ser suprimida visto que foram semelhantes àquele catalisador calcinado com He. Contudo, tal hipótese não pode ser comprovada apenas a partir desses resultados, outros testes adicionais deveriam ter sido realizados empregando catalisadores com diferentes teores de molibdênio.

O desempenho catalítico superior de aproximadamente 12 % apresentado pelo catalisador Mo/ $\gamma$ -alumina calcinado com ar em relação ao calcinado com He pode ser explicado se for suposto que o tratamento térmico realizado com ar favoreceu a dispersão do óxido e conseqüentemente levou à formação de uma maior quantidade de fase ativa durante a sulfetação. Estes resultados estão de acordo com o que foi observado por espectroscopia Raman, embora os resultados de DRX, TPR,

fisissorção de N<sub>2</sub> e DRS indiquem a não influência do gás de calcinação nas propriedades texturais dos catalisadores.

De modo geral, pode-se concluir que, para o teor de molibdênio utilizado na preparação dos catalisadores (3 átomos de Mo por nm<sup>2</sup> de suporte), a sulfetação é a etapa determinante na formação de espécies ativas, independentemente do suporte empregado. Em função dos resultados apresentados e discutidos pode-se então dizer que o padrão de atividade catalítica observado na reação de HDS do tiofeno seguiu a seguinte ordem:



A energia de ativação aparente para a reação de HDS do tiofeno foi calculada considerando sua dependência com a temperatura determinada pela equação de Arrhenius linearizada, segundo a Equação 4.3.

$$\ln(-r_A) = \ln k_0 - \frac{E_{ap}}{R} * \left(\frac{1}{T}\right) \quad \text{Equação 4.3}$$

onde k<sub>0</sub> é o fator pré-exponencial aparente, E<sub>ap</sub> é a energia de ativação aparente (kJ mol<sup>-1</sup>) e R a constante universal dos gases ideais (8,3144 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>). A Figura 4.31 mostra a taxa de reação em função do inverso da temperatura para os catalisadores utilizados nesta dissertação.

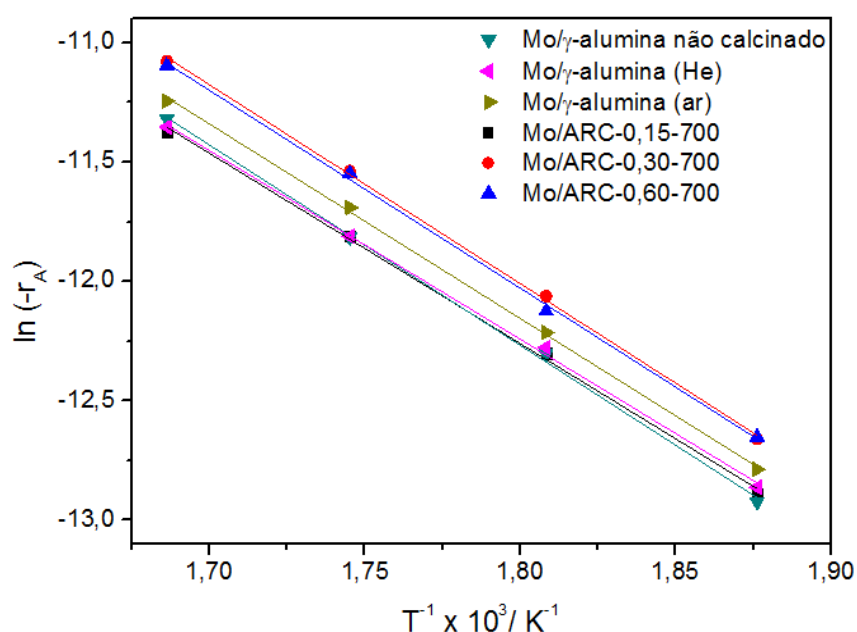


Figura 4.31 - Determinando a energia de ativação aparente (E<sub>ap</sub>).

As energias de ativação aparentes bem como os coeficientes de determinação calculados a partir da equação linearizada da Lei de Arrhenius (Equação 4.3) estão sumarizados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 - Energias de ativação aparentes e coeficientes de determinação obtidos pela aplicação da equação de Arrhenius.

Catalisador	$E_{ap}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$R^2$
Mo/ $\gamma$ -alumina não calcinado	62	0,9979
Mo/ $\gamma$ -alumina (He)	55	0,9989
Mo/ $\gamma$ -alumina (ar)	60	0,9983
Mo/ARC-0,15-700	66	0,9983
Mo/ARC-0,30-700	69	0,9983
Mo/ARC-0,60-700	63	0,9991

Em todos os experimentos, verifica-se que o coeficiente de determinação é maior que 0,99. Os altos valores de determinação ratificam que os valores preditos pelo modelo variam de forma aproximadamente linear e proporcional com as medidas experimentais. Os catalisadores suportados em alumina apresentam valores de energia de ativação aparente ligeiramente inferiores àqueles suportados em ARC.

As Figuras 4.32 a 4.34 mostram a influência da temperatura sobre seletividade dos produtos obtidos (butano, 1-buteno, 2-*trans*-buteno e 2-*cis*-buteno) na reação de HDS do tiofeno. Observa-se que os produtos majoritários foram o 2-*trans*-buteno e o 2-*cis*-buteno. De modo geral, a seletividade para butano aumenta com a temperatura para os catalisadores suportados em alumina e ARC-X-700 enquanto que a seletividade para butenos tende a valores de equilíbrio para os catalisadores suportados em ARC.

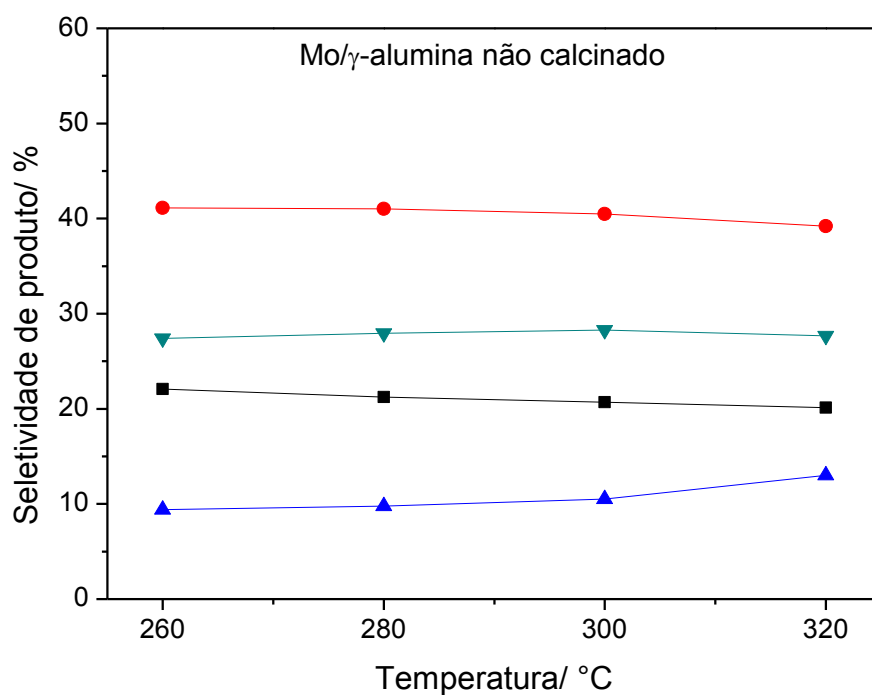


Figura 4.32 - Influência da temperatura sobre a seletividade a 2-*trans*-buteno (●), 2-*cis*-buteno (▼), 1-buteno (■) e butano (▲) para o catalisadores Mo/γ-alumina não calcinado.

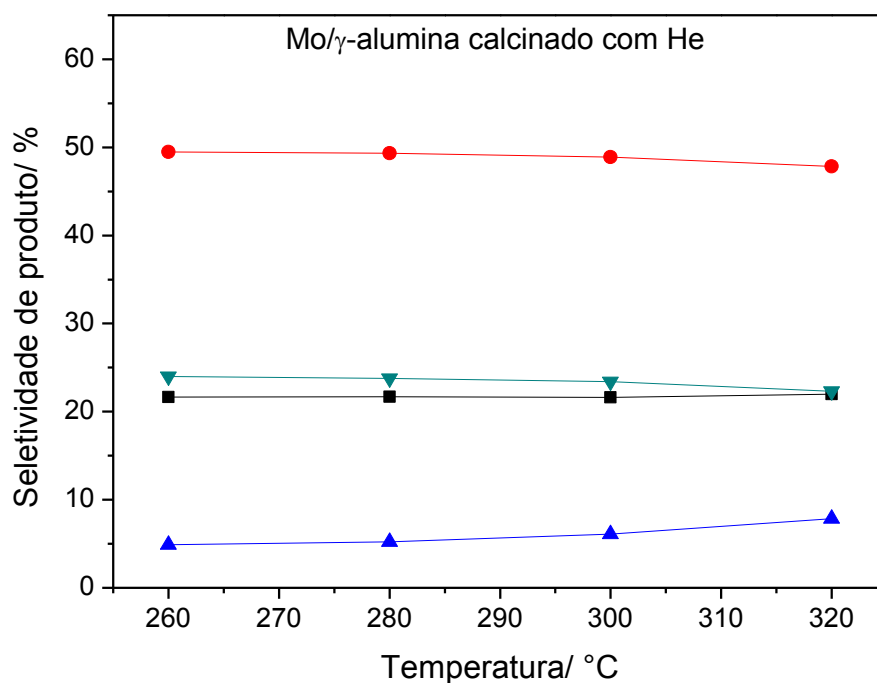


Figura 4.33 - Influência da temperatura sobre a seletividade a 2-*trans*-buteno (●), 2-*cis*-buteno (▼), 1-buteno (■) e butano (▲) para o catalisador Mo/γ-alumina calcinado com He.

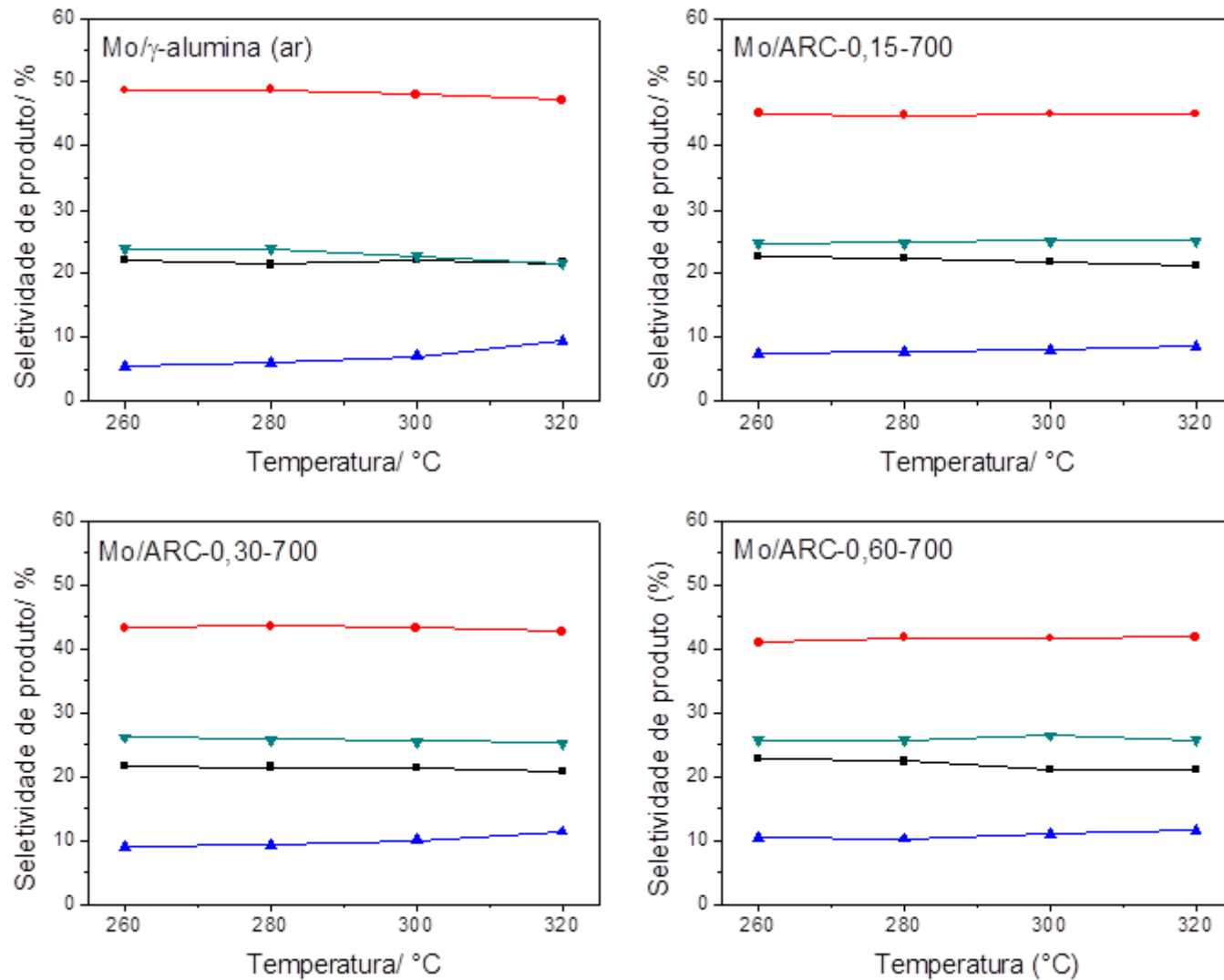


Figura 4.34 - Influência da temperatura sobre a seletividade a 2-trans-buteno (●), 2-cis-buteno (▼), 1-buteno (■) e butano (▲) para os catalisadores: Mo/γ-alumina calcinado com ar, Mo/ARC-0,15-700, Mo/ARC-0,30-700, Mo/ARC-0,60-700.



### 4.3.1 Influência do teor de carbono no desempenho catalítico dos catalisadores suportados em ARC

Os suportes ARC-X-700 com teores teóricos equivalentes a submonocamada (ARC-0,15-700), monocamada (ARC-0,30-700) e multicamadas (ARC-0,60-700) de carbono foram empregados como suportes de catalisadores à base de sulfeto de molibdênio e comparados na reação de HDS do tiofeno. Como mostrado na Figura 4.34, os catalisadores Mo/ARC-0,30-700 e Mo/ARC-0,60-700 apresentaram valores de seletividade praticamente os mesmos, semelhante variação da velocidade de reação com o aumento da temperatura e desempenho catalítico superior ao Mo/ARC-0,15-700 devido provavelmente à alta dispersão do metal sobre o suporte e/ou a baixa interação óxido-suporte.

A análise destes resultados permite concluir que multicamadas de carbono na superfície da ARC não proporciona aumento significativo da atividade dos catalisadores suportados quando comparado a monocamada de carbono. Esta conclusão está de acordo com a obtida por ZHENG *et al.* (2008) que avaliaram a performance de diferentes catalisadores suportados em ARC na reação de decomposição da hidrazina.

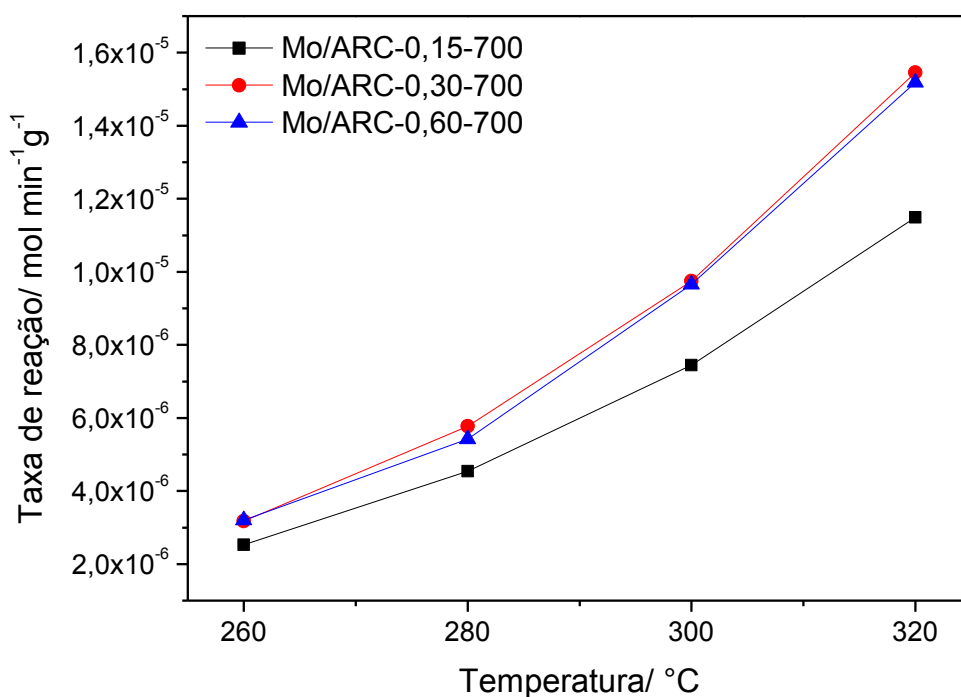


Figura 4.35 - Taxa de reação em função da temperatura das amostras Mo/ARC-X-700 avaliadas neste trabalho.

# 5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

---

## 5.1 Conclusões gerais

O desempenho catalítico superior dos catalisadores à base de sulfeto de molibdênio suportado em ARC em relação àqueles suportados em  $\gamma$ -alumina mostra que o método de síntese de ARC descrito nesta dissertação, a partir da decomposição térmica da sacarose, é promissor na preparação de suportes com potencial de uso em reações de HDT.

As técnicas de caracterização empregadas ao longo do trabalho foram de fundamental importância no estudo e na avaliação do efeito do teor de sacarose e da temperatura de carbonização sobre as propriedades químicas e texturais da ARC e permitiram concluir que:

- a modificação da temperatura de carbonização não afetou a estrutura da  $\gamma$ -alumina e nem conduziu a um ordenamento do carbono, mas acarretou na formação de espécies carbonosas com natureza diferentes. Dessa forma, a ARC sintetizada a partir da decomposição térmica da sacarose a diferentes temperaturas assumiu propriedades físico-químicas singulares e com potencial aplicação em uma variedade de reações heterogêneas. Dentre as temperaturas avaliadas, verificou-se que a temperatura de 700 °C levou à obtenção de uma  $\gamma$ -alumina recoberta com carbono amorfo menos hidrogenado de alta área específica;

- a mudança da razão sacarose/ $\gamma$ -alumina interferiu significativamente nas propriedades texturais, que variaram em função do grau de recobrimento da  $\gamma$ -alumina. De modo geral, observou-se uma diminuição do volume total de poros e um acréscimo da área específica de microporos com o aumento do teor de carbono, indicando que os poros menores estão presentes na camada de carbono adicionada, conforme reportado por VISSERS *et al.* (1988);

- a adição de carbono à superfície da  $\gamma$ -alumina através da decomposição térmica da sacarose em teores correspondentes a formação de uma monocamada e multicamadas modificou significativamente a interação óxido-suporte e provavelmente reduziu a interação entre o óxido de metal de transição e a  $\gamma$ -alumina, levando uma maior transformação quantitativa do óxido à sua forma ativa sulfetada.

## 5.2 Sugestões para trabalhos futuros

De acordo com as conclusões e resultados alcançados nesta dissertação e a contínua necessidade de desenvolver novos catalisadores e/ou suportes de HDT para se obter altos índices de dessulfurização do petróleo e frações, sugere-se alguns trabalhos subseqüentes:

- Caracterizar por espectroscopia de RMN de carbono 13 os suportes sintetizados para identificar as espécies de carbono formadas a partir da decomposição térmica da sacarose e assim reforçar os resultados de espectroscopia Raman e infravermelho.
- Estudar outras condições reacionais como pressão parcial de hidrogênio, composição da carga, velocidade espacial e temperatura para a reação de HDS do tiofeno e de outros compostos sulfurados mais refratários (benzotiofeno, DBT e 4,6-DBMT).
- Estudar outras condições de síntese da ARC como fonte de carbono (glicose, frutose), temperatura de carbonização, taxa de aquecimento e velocidade espacial de modo a verificar a influência destas sobre as propriedades texturais, superficiais e catalíticas na reação de HDS do tiofeno e identificar a melhor condição para obtenção de um material com propriedades relevantes.
- Verificar a resistência ao envenenamento por nitrogênio de catalisadores suportados em ARC adicionando compostos nitrogenados, como a quinolina, na corrente de alimentação.
- Investigar a incorporação de outras fases ativas como carbetos, nitretos e fosfetos de molibdênio e outros metais de transição sobre a ARC e verificar o desempenho catalítico não só em reações de HDS, mas também em outras reações de HDT.
- Sintetizar, avaliar as propriedades químicas e catalíticas de catalisadores à base de Mo promovidos por Ni e/ou Co, estudar o efeito da variação do teor destes metais de transição e da adição de aditivos, tais como P, Pt, Pd e outros e compará-los aos catalisadores comerciais.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- ABOTSI, G. M. K. & SCARONI, A. W., 1989, "A Review of Carbon-Supported Hydrodesulfurization Catalysts", *Fuel Processing Technology*, v. 22, pp. 107-133.
- ANGELL, C. L., 1973, "Raman Spectroscopic Investigation of Zeolites and Adsorbed Molecules", *Journal of Physical Chemistry*, v. 77, pp. 222- 227.
- BABICH, I. V. & MOULIJN, J. A., 2003, "Science and Technology of Novel Processes for Deep Desulfurization of Oil Refinery Streams: a Review", *Fuel*, v. 82, pp. 607-631.
- BLACHNIO, M., STASZCZUK, P., GRODZICKA, G., LIN, L., ZHU, X. Y., 2007, "Adsorption and Porosity Properties of Carbon-Covered Alumina Surfaces", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v.88, pp. 601-606.
- BOORMAN, P. M & CHONG, K., 1993, "Preparation of Carbon-Covered Alumina Using Fluorohydrocarbons: A new acidic support material", *Applied Catalysis A: General*, v. 95, pp. 197-210.
- BOORMAN, P. M., CHONG, K., KYDD, R. A., LEWIS, J. M., 1991, "A Comparison of Alumina, Carbon, and Carbon-Covered Alumina as Supports for Ni-Mo-F Additives: Carbon Deposition and Model Compound Reaction Studies", *Journal of Catalysis*, v. 128, pp. 537-550.
- BRAGA, B., HESPANHOL, I., CONEJO, J. G. L, MIERZWA, J. C., de BARROS, M. T. L, SPENCER, M., PORTO, M., NUCCI, N., JULIANO, N., EIGER, S., *Introdução à Engenharia Ambiental: O desafio do Desenvolvimento Sustentável*, São Paulo, SP, Pearson Prentice Hall, 2005.
- BRASIL, N. I. ARAÚJO, M. A. S., SOUSA, E. C. M., *Processamento de Petróleo e Gás*, Rio de Janeiro, RJ, Editora LTC, 2011.
- BREYSSE, M., AFANASIEV, P., GEANTET, C., VRINAT, M., 2003, "Overview of Support Effects in Hydrotreating Catalysts", *Catalysis Today*, v. 86, p. 5-16.

- BRUNET, S., MEY, D., PÉROT, G., BOUCHY, C., DIEHL, F., 2005, "On the Hydrodesulfurization of FCC gasoline: A review", *Applied Catalysis A: General*, v. 278, pp.143-172.
- CASTAÑEDA, L. C., MUÑOZ, J. A. D., ANCHEYTA, J., 2012, "Combined Process Schemes for Upgrading of Heavy Petroleum", *Fuel*, v. 100, pp. 110-127.
- CHRISTODOULAKIS, A., HERACLEOUS, E., LEMONIDOU, A. A., BOGHOSIAN, S., 2006, "An Operando Raman Study of Structure and Reactivity of Alumina-Supported Molybdenum Oxide Catalysts for the Oxidative Dehydrogenation of Ethane", *Journal of Catalysis*, v. 242, pp. 16–25.
- COSTA, R. C., PRATES, C. P., *O Papel das Fontes Renováveis de Energia no Desenvolvimento do Setor Energético e Barreiras à sua penetração o mercado*, Rio de Janeiro, RJ, BNDES Setorial, 2005.
- DELMON, B., 1993, "New Technical Challenges and Recent Advances in Hydrotreatment Catalysis. A critical updating review", *Catalysis Letters*, v. 22, pp. 1-32.
- DERBYSHIRE, F. J., de BEER, V. H. J., ABOTSI, G. M. K., SCARONI, A. W., SOLAR, J. M., SKROVANEK, D. J., 1986, "The Influence of Surface Functionality on the Activity of Carbon-Supported Catalysts", *Applied Catalysis*, v. 27, pp. 117-131.
- DIETZ, W. A., 1967, "Response factors for gas chromatography analyses", *Journal of Gas Chromatography*, v. 5, pp. 68-71.
- DOUGLAS, B. E., McDANIEL, D. H., ALEXANDER, J. J., *Concepts and Models of Inorganic Chemistry*, 3 ed., New York, USA, John Wiley & Sons, 1994.
- DUCHET, J. C., VAN OERS, E. M., de BEER, V. H. J., PRINS, R., 1983, "Carbon-Supported Sulfide Catalysts", *Journal of Catalysis*, v. 80, pp. 386-402.
- EIJSBOUTS, S., 1997, "On the Flexibility of the Active Phase in Hydrotreating Catalysts", *Applied Catalysis A: General*, v. 158, pp. 53-92.
- FARAG, H., MOCHIDA, I., SAKANISHI, K., 2000, "Fundamental Comparison Studies on Hydrodesulfurization of Dibenzothiophenes over CoMo-based Carbon and Alumina Catalysts", *Applied Catalysis A: General*, v. 194-195, pp. 147-157.

- FEITOSA, L. F., 2011, *Síntese e Avaliação Catalítica de Carbetos de Tungstênio ( $W_2C$ ) para a Reação de HDS*. Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- FERRARI, A. C. & ROBERTSON, J., 2001, "Resonant Raman Spectroscopy of Disordered, Amorphous, and Diamondlike Carbon", *Physica Review B*, v. 64, pp. 1-13.
- FIGUEIREDO, J. L. & PEREIRA, M. F. R., 2010, "The Role of Surface Chemistry in Catalysis with Carbons", *Catalysis Today*, v. 150, pp. 2-7.
- FIGUEIREDO, J. L., PEREIRA, M. F. R., FREITAS, M. M. A., ÓRFÃO, J. J. M., 1999, "Modification of the Surface Chemistry of Activated Carbons", *Carbon*, v. 37, pp. 1379-1389.
- FLEGO, C., ARRIGONI, V., FERRARI, M., RIVA, R., ZANIBELLI, L., 2001, "Mixed oxides as a support for new CoMo catalysts", *Catalysis Today*, v. 65, pp. 265-270.
- FRAUWALLNER, M. L., LINARES, F. L., ROMERO, J. L., SCOTT, C. E., ALI, V., HERNÁNDEZ, E., ALMAO, P. P., 2011, "Toluene Hydrogenation at Low Temperature Using a Molybdenum Carbide Catalyst", *Applied Catalysis A: General*, v. 394, pp.62-70.
- FURIMSKY, E., *Carbons and Carbon Supported Catalysts in Hydroprocessing*, Cambridge, UK, Royal Society of Chemistry, 2008.
- GARCÍA-GUTIÉRREZ, J. L., FUENTES, G. A., HERNÁNDEZ-TERÁN, M. E., GARCÍA, P., MURRIETA-GUEVARA, F., JIMÉNEZ-CRUZ, F., 2008, "Ultra-Deep Oxidative Desulfurization of Diesel Fuel by the Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> System: The Effect of System Parameters on Catalytic Activity", *Applied Catalysis A: General*, v. 334, pp. 366-373.
- GENG, L., WANG, Y., GANG, Y., ZHU, Y., 2011, "Efficient Carbon-Based Solid Acid Catalysts for the Esterification of Oleic Acid", *Catalysis Communications*, v. 13, pp. 26-30.
- GRANGE, P. & VANHAEREN, X., 1997, "Hydrotreating Catalysts, an Old Story with New Challenges", *Catalysis Today*, v. 36, pp. 375-391.

- HAGENBACH, G., COIURTY, P. H., DELMON, B., 1973, "Physicochemical Investigations and Catalytic Activity Measurements on Crystallized Sulfide-Cobalt Sulfide Mixed Catalysts", *Journal of Catalysis*, v. 31, p. 262-273.
- HILLEROVÁ, E., VÍT, Z., ZDRAZIL, M., SHKUROPAT, S. A., BOGDANETS, E. N., STARTSEV, A. N., 1991, "Comparison of Carbon and Alumina Supported Nickelmolybdenum Sulphide Catalysts in Parallel Hydrodenitrogenation and Hydrodesulphurisation", *Applied Catalysis*, v. 67, pp. 231-236.
- ITO, E. & van VEEN, J. A. R., 2006, "On Novel Processes for Removing Sulphur from Refinery Streams", *Catalysis Today*, v. 116, pp. 446-460.
- JIRÁTOVÁ, K. & KRAUS, M., 1986, "Effect of Support Properties on the Catalytic Activity of HDS Catalysts", *Applied Catalysis*, v. 27, pp. 21-29.
- KAGAMI, N., VOGELAAR, B. M., VAN LANGEVELD, A. D., MOULIJN, J. A., 2005, "Reaction Pathways on NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts for Hydrodesulfurization of Diesel Fuel", *Applied Catalysis A: General*, v. 293, pp. 11-23.
- KITIYANAN, B., ALVAREZ, W.E., HARWELL, J.H., RESASCO, D.E., 2000, "Controlled Production of Single-Wall carbon nanotubes by catalytic decomposition of CO on bimetallic Co-Mo catalysts", *Chemical Physics Letters*, v. 317, pp. 497-503.
- KNUDSEN, K. G., COOPER, B. H., TOPSØE, B. H. H., 1999, "Catalyst and Process Technologies for Ultra-low Sulfur Diesel", *Applied Catalysis A: General*, v. 189, pp. 205-215.
- KOLBOE, S., 1969, "The Catalytic Decomposition of Simple Heterocyclic Compounds: II Reaction Kinetics and Mechanism", *Canadian Journal of Chemistry*, v. 47, pp. 352-355.
- LECEA, C. S., LINARES-SOLANO, A., DÍAZ-AUÑÓN, J. A., L'ARGENTIÈRE, P. C., 2000, "Improvement of Activity and Sulphur Resistance of Pd Complex Catalysts Using Carbon-Coated  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Activated Carbon Supports", *Carbon*, v. 38, pp. 157-160.
- LEE, C., LIU, S., JUANG, L., WANG, C., LYU, M., HUNG, S., 2007, "Application of titanate nanotubes for dyes adsorptive removal from aqueous solution", *Journal of Hazardous Materials*, v. 148, pp. 756-760.

- LELIVELD, R. G. & EIJSBOUTS, S. E., 2008, "How a 70-year-old Catalytic Refinery Process is Still Ever Dependent on Innovation", *Catalysis Today*, v. 130, pp. 183-189.
- LI, J., XIONG, G., FENG, LIU, Z., XIN, Q., LI, C., 2000, "Coke Formation During the Methanol Conversion to Olefins in Zeolites Studied by UV Raman Spectroscopy", *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 39, pp. 275-280.
- LIMA, A. L. S., 2000, *Molibdênio Suportado em Alumina Recoberta com Coque como Catalisador de Hidrodessulfurização*. Dissertação de Mestrado, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- LIN, B., WANG, R., LIN, J., NI, J., WEI, K., 2011, "Effect of Carbon and Chlorine on the Performance of Carbon-Covered Alumina Supported Ru Catalyst for Ammonia Synthesis", *Catalysis Communications*, v. 12, pp. 1452-1457.
- LIN, L., LIN, W., ZHU, X. Y., ZHAO, B. Y., XIE, Y. C., 2005, "Uniformly Carbon-Covered Alumina and Its Surface Characteristics", *Langmuir*, v. 21, pp. 5040-5046.
- LIPSCH, J. M. J. G. & SCHUIT, G. C. A., 1969, "The CoO-MoO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst. III. Catalytic Properties", *Journal of Catalysis*, v. 15, p. 179-189.
- LOBO, A. O., MARTIN, A. A., ANTUNES, E. F., TRAVA-AIROLDI, V. J., CORAT, E. J., 2005, "Caracterização de Materiais Carbonosos por Espectroscopia Raman", *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, v. 24, pp. 98-103.
- LOMBA, A. C. S., 1999, *Alumina Recoberta por Coque como Suporte de Catalisadores de Hidrotratamento*. Dissertação de Mestrado, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- MEI, H., MEI, B. W., YEN, T. F., 2003, "A New Method for Obtaining Ultra-Low Sulfur Diesel Fuel Via Ultrasound Assisted Oxidative Desulfurization", *Fuel*, v. 82, pp.405-414.
- MOHAMMAD, S. S., DAUD, W. M. A. W, HOUSHMAND, A., SHAMIRI, A., 2010, "A Review on Surface Modification of Activated Carbon for Carbon Dioxide Adsorption", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 89, pp. 143–151.



- MOSS, R. L., *Experimental Methods in Catalytic Research*, New York, USA, Academic Press, 1976.
- MUSIĆ, S., DRAGČEVIĆ, Đ., POPOVIĆ, S., 1999, "Hydrothermal Crystallization of Boehmite from Freshly Precipitated Aluminium Hydroxide", *Materials Letters*, v. 40, pp. 269-274.
- NEUROCK, M., 1997, "Reaction Coordinate Analyses of Transition Metal Catalyzed C-H and C-S Activation Steps", *Applied Catalysis A: General*, v. 160, pp. 169-184.
- OKAMOTO, Y., OCHIAI, K., KAWANO, M., KOBAYASHI, K., KUBOTA, T., 2002, "Effects of support on the activity of CoMo sulfide model catalysts", *Applied Catalysis A: General*, v. 226, pp. 115-127.
- OLIVEIRA, V. G. M., 2001, *Aplicação de Alumina Recoberta por coque como Suporte de Catalisadores de Hidrodessulfurização*. Dissertação de Mestrado, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- OYAMA, S. T., GOTT, T., ZHAO, H., LEE, Y., 2009, "Transition Metal Phosphide Hydroprocessing Catalysts: A review", *Catalysis Today*, v. 143, pp. 94-107.
- PALCHEVA, R., DIMITROV, L., TYULIEV, G., SPOJAKINA, A., JIRATOVA, K., 2013, "TiO<sub>2</sub> Nanotubes Supported NiW Hydrodesulphurization Catalysts: Characterization and Activity", *Applied Surface Science*, v. 265, pp. 309-316.
- PRINS, R., de BEER, V. H. J., SOMORJAI, G. A., 1989, "Structure and Function of the Catalyst and the Promoter in Co-Mo Hydrodesulphurization Catalysts", *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, v. 31, pp. 1-41.
- RAMÍREZ-VERDUZCO, L. F., TORRES-GARCÍA, E., GÓMEZ-QUINTANA, R., GONZÁLEZ-PEÑA, V., MURRIETA-GUEVARA, F., 2004, "Desulfurization of Diesel by Oxidation/Extraction Scheme: Influence of the Extraction Solvent", *Catalysis Today*, v. 98, pp. 289-294.
- RANA, M. S., RAMÍREZ, J., GUTIÉRREZ-ALEJANDRE, A., ANCHEYTA, J., CEDEÑO, L., MAITY, S. K., 2007, "Support Effects in CoMo Hydrodesulfurization Catalysts Prepared with EDTA as a Chelating Agent", *Journal of Catalysis*, v. 246, pp. 100-108

- RAO, K. S. R., RAO, P. K., MASTHAN, S. K., KALUSCHNAYA, L., SHUR, V. B., 1990, "New Type of Carbon Coated Alumina Supports for the Preparation of Highly Active Ruthenium Catalysts for Ammonia Synthesis", *Applied Catalysis*, v. 62, pp. L19-L22.
- SATTERFIELD, C. N., *Heterogeneous Catalysis in Practice*, McGraw-Hill, New York, USA, 1980.
- SHEKAR, S. C., MURTHY, J. K., RAO, P. K., RAO, K. S. R., 2003, "Pd Supported on Fluorinated Carbon Covered Alumina (FCCA) a High Performance Catalyst in the Hydrodechlorination of Dichlorodifluoromethane", *Catalysis Communications*, v. 4, pp. 39-44.
- SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F. X., KIEMLE, D. J., *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 7 ed, New York, USA, John Wiley & Sons, 2006.
- SIMÕES, R. C C., 2008, *Estudo das fases ativas de catalisadores bimetálicos suportados em zeólitas para a hidrodessnitrogenação*. Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- SONG, C. & MA, X., 2003, "New Design Approaches to Ultra-clean Diesel Fuels by Deep Desulfurization and Deep Dearomatization", *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 41, 207-238.
- SONG, C., 2003, "An Overview of New Approaches to Deep Desulfurization for Ultra-clean Gasoline, Diesel Fuel and Jet Fuel", *Catalysis Today*, v. 86, pp. 211-263.
- SOUSA, R. B., 2003, *Alumina Recoberta por Carbono: Síntese a partir da Pirólise do Metano e Uso como Suporte de Catalisadores de Hidrotratamento*. Dissertação de Mestrado, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- SOUZA, M. J. B., MARINKOVIC, B. A., JARDIM, P. M., ARAUJO, A. S., PEDROSA, A. M. G., SOUZA, R. R., 2007, "HDS of Thiophene over CoMo/AlMCM-41 with Different Si/Al ratios", *Applied Catalysis A: General*, v. 316, pp. 212-218.
- THOMAS, J. E., *Fundamentos de Engenharia de Petróleo*. Interciência: PETROBRAS, Rio de Janeiro, RJ, Editora LTC, 2001.
- TOPSØE, H. & CLAUSEN, B. S., 1986, "Active Sites and Support Effects in Hydrodesulfurization Catalysts", *Applied Catalysis*, v. 25, pp. 273-293.

- TOPSØE, H., CLAUSEN, B. S., CANDIA, R., WIVEL, C., MØRUP, S., 1981, "In situ Mössbauer Emission Spectroscopy Studies of Unsupported and Supported Sulfided Co-Mo Hydrodesulphurization Catalysts: Evidence for Nature of Co-Mo-S Phase", *Journal of Catalysis*, v. 68, p. 433-452.
- TOPSØE, H., CLAUSEN, B. S., MASSOTH, F. E., "Hydrotreating Catalysis", Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York, USA, 1996.
- TREJO, F., RANA, M. S., ANCHEYTA, J., RUEDA, A., 2012, "Hydrotreating Catalysts on Different Supports and its Acid-Base Properties", *Fuel*, v. 100, pp. 163-172.
- TROMBETTA, M., BUSCA, G., WILLEY, R. J., 1997, "Characterization of Silica-Containing Aluminum Hydroxide and Oxide Aerogels", *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 190, pp. 416-426.
- VILLIÉRAS, F., LEBODA, R., CHARMAS, B., BARDOT, F., GÉRARD, G., RUDZINSKI, W., 1998, "High Resolution Argon and Nitrogen Adsorption Assessment of the Surface Heterogeneity of Carbons", *Carbon*, v. 36, pp. 1501-1510.
- VISCONTI, C. G., LIETTI, L., TRONCONI, E., FORZATTI, P., ZENNARO, R., FINOCCHIO, E., 2009, "Fischer-Tropsch Synthesis on a Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst with CO<sub>2</sub> Containing Syngas", *Applied Catalysis A: General*, v. 355, pp. 61-68.
- VISSERS, J. P. R., MERCX, F. P. M., BOUWENS, S. M. A. M., DE BEER, V. H. J., PRINS, R., 1988, "Carbon-Covered Alumina as a Support for Sulfide Catalysts", *Journal of Catalysis*, v. 114, pp. 291-302.
- VRINAT, M., BACAUD, R., LAURENTI, D., CATTENOT, M., ESCALONA, N., GAMEZ, S., "New trends in the Concept of Catalytic Sites over Sulfide Catalysts", *Catalysis Today*, v. 107-108, pp. 570-577, 2005.
- WANG, A., WANG, Y., KABE, T., CHEN, Y., ISHIHARA, A., QIAN, W., 2001, "Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene over Siliceous MCM-41-Supported Catalysts", *Journal of Catalysis*, v. 199, pp. 19-29.
- WANG, B., DING, G., SHANG, Y., LV, J., WANG, H., WANG, E., LI, Z., MA, X., QIN, S., SUN, Q., 2012, "Effects of MoO<sub>3</sub> Loading and Calcination Temperature on the Activity of the Sulphur-Resistant Methanation Catalyst MoO<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", *Applied Catalysis A: General*, v. 431, pp.144-150.

- WANG, Y., LIN, L., ZHU, B. S., ZHU, Y. X., XIE, Y. C., 2008, "Different Dispersion Behavior of Glucose and Sucrose on Alumina and Silica Surfaces", *Applied Surface Science*, v. 254, pp. 6560-6567.
- WANG, Z., HUANG, X., XUE, R., CHEN, L., 1998, "Dispersion Effects of Raman Lines in Carbons", *Journal of Applied Physics*, v. 84, pp. 227-231.
- YOUTSEY, K. J., HOLT, W. C., CARNAHAN, R. D., SPIELBERG, D. H., 1977, *Method of Forming a Conducting Material for a Conducting Device*, US Patent 4018943.
- YU, G., LU, S., CHEN, H., ZHU, Z., 2005, "Diesel Fuel Desulfurization with Hydrogen Peroxide Promoted by Formic Acid and Catalyzed by Activated Carbon", *Carbon*, v. 43, pp. 2285-2294.
- ZHENG, M., SHU, Y., SUN, J., 2008, "Carbon-Covered Alumina: A superior Support of Noble Metal-like Catalysts for Hydrazine decomposition", *Catalysis Letters*, v. 121, pp. 90-96.

# APÊNDICE A

## Cálculo Teórico da Massa de Sacarose Necessária para Formação de Monocamada de Carbono

As concentrações de sacarose empregadas na preparação dos diferentes sistemas sacarose/ $\gamma$ -alumina foram determinadas considerando a área ocupada por um átomo de carbono. Sabe-se que o raio atômico do carbono ( $r_c$ ) é igual a  $9,1 \times 10^{-11}$  m. Então, a área ocupada por um átomo de carbono ( $A_c$ ) é dada por:

$$A_c = \pi \cdot r_c^2 \quad \text{Equação A.1}$$

O número de átomos de carbono para formação de uma monocamada de carbono (X) é calculado através da Equação A.2, considerando a área específica ( $S_g$ ) da alumina comercial cedida pela BASF para realização de todos os experimentos igual a  $166 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .

$$X = \frac{A_c}{S_g} \quad \text{Equação A.2}$$

Calcula-se, portanto, através da Equação A.3, a massa de sacarose utilizada para a preparação da alumina recoberta com 0,5, 1,0 e 2,0 monocamadas de carbono:

$$\frac{\text{g sacarose}}{\text{g alumina}} = \frac{\text{MM}_{\text{sacarose}}}{6,02 \cdot 10^{23} \cdot 12} \cdot X \quad \text{Equação A.3}$$

onde MM= massa molar (g/mol).

A Tabela A.1 mostra a quantidade de sacarose utilizada.

Tabela A.1 - Composição do precursor.

Fonte de Carbono	Fórmula Molecular	Massa Molar (g/mol)	0,5 MC <sup>a</sup>	1,0 MC <sup>a</sup>	2,0 MC <sup>a</sup>
Sacarose	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub>	342,30	0,1514	0,3027	0,6054

<sup>a</sup> g sacarose/g  $\gamma$ -alumina

# APÊNDICE B

## Resultados dos Testes Catalíticos

Os valores de conversão ( $X_A$ ) e taxa de reação ( $-r_A$ ) obtidos em cada temperatura avaliada para os catalisadores estudados neste trabalho são apresentados nas Tabelas B.1 a B.6.

Tabela B.1 - Catalisador Mo/ $\gamma$ -alumina não calcinado.

$T_{\text{reação}} (^{\circ}\text{C})$	$X_A$ (%)	$(-r_A) \times 10^6$ (mol.min <sup>-1</sup> .g <sup>-1</sup> )	Seletividade (%)			
			1-buteno	t-2-buteno	butano	c-2-buteno
260	0,71	2,44	21,52	41,07	10,58	26,83
	0,74	2,53	22,30	41,21	9,03	27,46
	0,69	2,36	22,38	41,12	8,60	27,91
280	1,35	4,60	21,34	41,08	9,24	28,34
	1,33	4,53	21,47	40,94	9,84	27,75
	1,27	4,33	20,91	41,09	10,22	27,78
300	2,33	7,95	20,40	40,21	11,54	27,85
	2,16	7,39	20,80	40,49	10,24	28,47
	2,02	6,90	20,91	40,74	9,79	28,56
320	3,58	12,21	20,04	39,16	12,87	27,93
	3,55	12,12	20,18	39,17	12,97	27,67
	3,47	11,84	20,15	39,24	13,19	27,42

Tabela B.2 - Catalisador Mo/ $\gamma$ -alumina calcinado com He.

$T_{\text{reação}} (^{\circ}\text{C})$	$X_A$ (%)	$(-r_A) \times 10^6$ (mol.min <sup>-1</sup> .g <sup>-1</sup> )	Seletividade (%)			
			1-buteno	t-2-buteno	butano	c-2-buteno
260	0,76	2,59	22,31	48,81	5,38	23,50
	0,79	2,69	21,59	49,61	4,67	24,12
	0,75	2,55	21,09	49,97	4,63	24,31
280	1,44	4,89	22,46	48,87	5,10	23,56
	1,37	4,66	21,23	49,69	5,27	23,81
	1,34	4,56	21,33	49,43	5,31	23,93
300	2,34	7,97	21,88	48,75	6,24	23,13
	2,18	7,42	21,46	48,93	6,10	23,51
	2,07	7,06	21,47	48,97	5,98	23,58
320	3,45	11,73	22,31	47,73	7,62	22,33
	3,53	12,03	21,90	47,80	8,12	22,19
	3,20	10,89	21,71	48,04	7,84	22,41

Tabela B.3 - Catalisador Mo/ $\gamma$ -alumina calcinado com ar.

T <sub>reação</sub> (°C)	X <sub>A</sub> (%)	(-r <sub>A</sub> ) x 10 <sup>6</sup> (mol.min <sup>-1</sup> .g <sup>-1</sup> )	Seletividade (%)			
			1-buteno	t-2-buteno	butano	c-2-buteno
260	0,91	3,11	23,47	47,64	5,69	23,20
	0,82	2,79	21,87	49,07	5,04	24,03
	0,82	2,79	21,00	49,33	5,50	24,17
280	1,48	5,02	21,60	48,48	6,22	23,69
	1,44	4,89	21,24	49,16	5,73	23,87
	1,45	9,11	21,49	48,14	7,54	22,84
300	2,61	8,87	21,83	48,34	7,33	22,50
	2,47	8,37	21,68	48,17	7,14	23,01
	2,42	8,21	22,57	47,72	6,79	22,91
320	3,83	13,02	21,78	47,37	9,43	21,42
	3,90	13,23	21,98	46,85	9,56	21,61
	3,85	13,08	21,28	47,37	9,46	21,89

Tabela B.4 - Catalisador Mo/ARC-0,15-700.

T <sub>reação</sub> (°C)	X <sub>A</sub> (%)	(-r <sub>A</sub> ) x 10 <sup>6</sup> (mol.min <sup>-1</sup> .g <sup>-1</sup> )	Seletividade (%)			
			1-buteno	t-2-buteno	butano	c-2-buteno
260	0,73	2,48	22,20	46,03	7,22	24,54
	0,78	2,66	23,43	43,95	8,09	24,53
	0,74	2,52	22,27	45,31	7,33	25,09
280	1,40	4,78	22,26	45,10	7,59	25,05
	1,33	4,54	22,97	44,34	8,12	24,57
	1,30	4,42	22,08	45,03	7,78	25,12
300	2,44	8,33	21,44	45,05	8,49	25,02
	2,18	7,44	22,27	44,85	7,89	24,99
	2,11	7,20	21,82	45,23	7,59	25,36
320	3,47	11,84	21,45	44,97	8,52	25,06
	3,37	11,49	21,22	44,99	8,62	25,17
	3,33	11,37	21,17	45,00	8,67	25,16

Tabela B.5 - Catalisador Mo/ARC-0,30-700.

T <sub>reação</sub> (°C)	X <sub>A</sub> (%)	(-r <sub>A</sub> ) x 10 <sup>6</sup> (mol.min <sup>-1</sup> .g <sup>-1</sup> )	Seletividade (%)			
			1-buteno	t-2-buteno	butano	c-2-buteno
260	0,91	3,09	21,06	43,18	9,59	26,17
	1,02	3,48	22,18	42,88	9,07	25,87
	0,93	3,18	21,54	43,70	8,40	26,36
280	1,76	5,98	21,67	43,20	9,52	25,61
	1,70	5,78	21,34	43,43	9,19	26,04
	1,67	5,68	21,23	43,96	9,05	25,77
300	3,19	10,85	20,98	43,04	10,76	25,21
	2,86	9,74	21,42	43,31	9,81	25,47
	2,65	9,03	21,52	43,42	9,28	25,79
320	4,60	15,66	21,13	42,79	11,05	25,03
	4,54	15,45	20,47	42,96	11,36	25,22
	4,53	15,43	20,52	42,49	11,61	25,38

Tabela B.6 - Catalisador Mo/ARC-0,60-700.

T <sub>reação</sub> (°C)	X <sub>A</sub> (%)	(-r <sub>A</sub> ) x 10 <sup>6</sup> (mol.min <sup>-1</sup> .g <sup>-1</sup> )	Seletividade (%)			
			1-buteno	t-2-buteno	butano	c-2-buteno
260	0,97	3,29	22,13	41,01	10,20	26,66
	0,94	3,20	22,99	40,89	10,75	25,37
	0,86	2,94	23,43	41,26	10,19	25,12
280	1,71	5,81	22,47	41,43	10,49	25,62
	1,57	5,32	22,32	41,97	9,89	25,83
	1,60	5,42	22,24	41,83	10,28	25,65
300	3,11	10,55	21,30	42,02	10,94	25,74
	2,59	8,80	21,73	42,46	9,73	26,08
	2,84	9,66	20,10	40,45	11,96	27,49
320	4,47	15,19	20,98	41,81	11,48	25,73
	4,71	15,99	21,01	41,64	11,71	25,64
	4,32	14,68	20,96	41,85	11,49	25,70