

6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Adsorção de tiofeno em MCM-41 modificado com Lantânio

AUTORES:

José Antônio Barros Leal Reis Alves^{*a}, Ingrid Rafaella dos Santos Galvão^a, Lorena Araujo de Melo Siqueira^a, Joana Maria de Farias Barros^b, Marcus Antônio de Freitas Melo^a e Dulce Maria de Araújo Melo^a.

INSTITUIÇÃO:

- Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Química, C.P 1662, 5907-970, Natal-RN, Brasil. ja.quimica@yahoo.com.br (+55) 084 32119223.
- Universidade Federal de Campina Grande, Departamento de Química, Cuité-Pb, Brasil.

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 6º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 6º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 09 a 13 de outubro de 2011, em Florianópolis-SC. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 6ºPDPETRO.

Adsorção de tiofeno em MCM-41 modificado com Lantânio

Abstract

In this work, mesoporous molecular sieves MCM-41 were modified with lanthanum for the obtaining nanostructured materials with catalytic properties. The catalysts were synthesized by the hydrothermal method at 100°C for 120 h, presenting, all the samples, in the gel of synthesis molar ratio $\text{Si/Ln} = 50$. The obtained materials after calcination at 500°C for 2 h were characterized by XRD, surface area BET and FTIR. The XRD analysis of the catalysts indicated that the materials containing rare earth presented characteristic hexagonal structure of the mesoporous materials of the type MCM-41. The samples presented variations as the specific superficial area, average diameter of pores and thickness of the silica wall, as a function of the nature of the rare earth impregnated in the mesoporous material. The thiophene adsorptions reach a maximum at 80% of conversion and incorporation of the lanthanum showed influence in the process. Adsorption capacity followed the sequence: La-MCM-41 < MCM-41.

1. Introdução

O interesse em processos adsorptivos para remover traços de compostos organossulfurados do petróleo tem aumentado devido à adequação que os combustíveis devem ter visando à proteção ambiental. Outro atrativo do processo de adsorção para a remoção desses contaminantes é que processos convencionais, como o HDS, tendem a saturar compostos arenos e alquenos, diminuindo a octanagem da gasolina, por exemplo.

A descoberta no início da década de 90 de materiais nanoestruturados denominados de família M41S pelos cientistas da Mobil Oil Research and Development Co. (Kresge *et al.*, 1992 e Beck *et al.*, 1992) abriu novas perspectivas para o desenvolvimento de novos materiais com estruturas organizadas, com elevada área superficial e grande acessibilidade de seus sistemas de poros.

2. Metodologia

2.1 Síntese dos catalisadores

O material MCM-41 foi sintetizado seguindo o procedimento descrito por Araújo e Jaroniec 1999, usando sílica gel e silicato de sódio como fonte de sílica, CTMABr como direcionador estrutural e água, seguindo a composição molar: 1,00 CTMABr: 4,00 SiO_2 : 1,00 Na_2O : 200,00 H_2O . O gel formado foi transferido

para um recipiente de teflon e então transferido para um autoclave de aço inoxidável e aquecido em estufa a 100°C por 120 horas. A cada 24 horas foi feita a correção do pH do gel para a faixa entre 9,5 a 10,0 com uma solução 30% de ácido acético em etanol. Finalmente, o sólido resultante foi submetido à estufa a 100°C por 12 horas e posteriormente calcinado a 500°C por 1 hora em atmosfera de nitrogênio e depois 1 hora de ar.

O material La-MCM-41 foi sintetizado de acordo com o procedimento descrito acima acrescido à composição do gel a fonte de cada terra rara de modo a se obter um gel com a seguinte composição molar: 1,00 CTMABr: 4,00 SiO₂: x Ln₂O₃: 1,00 Na₂O: 200,00 H₂O (o valor de "x" foi ajustado para que a razão molar Si/Ln permanecesse igual a 50).

2.2 Caracterização

A identificação da fase hexagonal foi realizada através da difração de raios-x pelo método do pó em um equipamento da Shimadzu (XRD-6000) usando radiação de CuK α em 2 θ de 1–10° em intervalos de 0.01°. Os espectros de infravermelho foram obtidos em um espectrômetro da ABB Bomem modelo MB104 usando pastilhas de KBr no intervalo de 4000 a 400 cm⁻¹. A área superficial específica e volume de poros foram avaliados pela adsorção de N₂ a 77K pelo método BET e BJH, respectivamente, em um equipamento da Quantachrome NOVA 2000.

2.3 Ensaios de adsorção

Os ensaios de adsorção foram realizados a temperatura ambiente em um tubo-U de borosilicato contendo 100mg de cada catalisador. Um fluxo de N₂ foi passado por um tubo de saturação contendo tiofeno diluído em n-hexano. Os produtos obtidos após o fluxo passar pelo catalisador foram analisados em um cromatógrafo a gás da Varian modelo CP-3800 acoplado com detector de fotometria de chama pulsante. Um teste em branco foi realizado antes de cada análise e a capacidade de adsorção (CA) foi avaliada segundo a equação:

$$CA (\%) = (C_i - C_e)/C_i \times 100 \quad (\text{Equação 1})$$

3. Resultados e Discussão

3.1 Caracterização

Os padrões de DRX de todas as amostras apresentaram três picos relacionados às linhas de reflexão do plano (100), (110) e (200) característicos da estrutura hexagonal mesoporosa como descrito por Beck e colaboradores (1992), mostrando que a ordem estrutural foi mantida após a incorporação das terras raras. A Figura 1 mostra os padrões de raios-x das amostras.

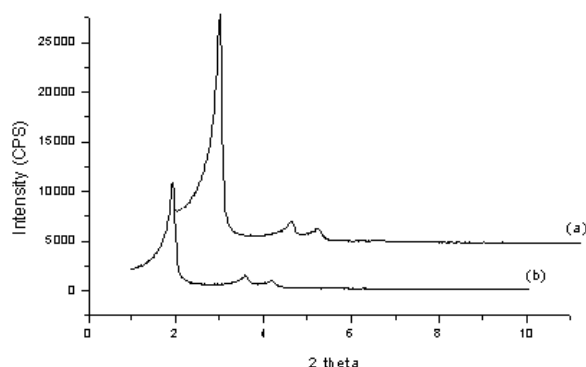


Figura 1. Difração de raios-x das amostras (a) MCM-41 puro e (b) La-MCM-41.

Os valores de d_{100} (distância interplanar do plano (100)) e a_0 (parâmetro de rede) são dados na Tabela 1. Verifica-se que os valores de d_{100} e a_0 para os materiais do tipo La-MCM-41 foram menores que o do MCM-41 puro, mostrando que houve uma contração da estrutura. Essa contração foi acompanhada pelo decréscimo da ordem estrutural.

Tabela 1. Parâmetros texturais do MCM-41 e La-MCM-41.

Amostra	Intensidade (CPS)	2 θ	$d_{(100)}$ (nm)	a_0^a (nm)	S_{BET} (m ² /g)	d_p (nm)	FWT ^b (nm)
MCM-41	23818	2,12	3,99	4,61	652	3,10	1,51
La-MCM-41	11087	2,20	3,91	4,52	553	3,22	1,30

$$a_0 = 2d_{100}/3^{1/2}$$

b FWT: espessura da parede de sílica: $a_0 - d_p$

A Figura 2 mostra as isotermas de adsorção/dessorção de N₂ a 77K. Para a amostra de MCM-41 puro a curva de adsorção praticamente coincide com a de dessorção. As amostras modificadas com lantânio apresentam uma acentuada histerese nas pressões relativas 0,3 e 0,4, isto pode ser um indicativo de diferentes interações da molécula de nitrogênio nos poros destes materiais na estrutura de poros. A diferença na histerese dos materiais modificados com terra rara e do MCM-41 é um indicativo de desordenamento da estrutura hexagonal. Os valores de área superficial específica pelo método de BET, o diâmetro médio dos poros através do método BJH e a espessura da parede da sílica são mostrados na Tabela 1.

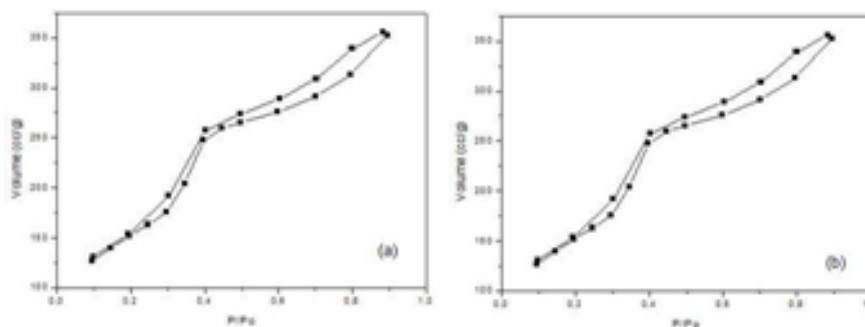


Figura 2. Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ a 77K (a) MCM-41 e (b) La-MCM-41.

A Figura 3 mostra uma banda na região 1083 cm⁻¹ referente às ligações Si-O-Si tetraédricas nos materiais não calcinados. Após calcinação, a banda sofre um deslocamento para 1115 cm⁻¹. Este deslocamento mostra que o processo de calcinação não afetou na estrutura hexagonal dos materiais mesoporosos (Chen *et al.*, 1997). A banda em 967 cm⁻¹ é referente às vibrações das ligações Si – OH ou Si – O⁻. A menor intensidade dessa banda para as amostras contendo lantânio pode ser explicada pelas diferenças (comprimento de ligação, força de ligação, dentre outras) provocadas na estrutura contendo heteroátomos (Cambler *et al.* 1983). Após a etapa de calcinação as amostras apresentaram basicamente as mesmas bandas, com exceção das bandas referentes aos grupos funcionais dos íons CTMA⁺.

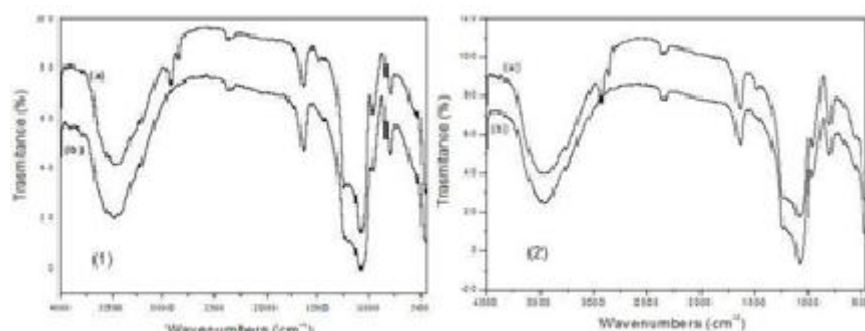


Figura 3. Espectros de absorção de infravermelho (a) não calcinado e (b) calcinado para (1) MCM-41 e (2) La-MCM-41.

3.2 Ensaios de adsorção

A adsorção de tiofeno à temperatura ambiente utilizando alumina (Jeenvanandam *et al.*, 2005), zeólitas como ZSM-5 ácida ou modificada com diversos metais (Garcia e Lercher, 1992; Yu *et al.*, 2002; Iglesia *et al.*, 2004) e HY (Zecchina *et al.*, 1999) tem sido relatada ao longo dos anos. Segundo Jeenvanandam e colaboradores (2005) o processo de dessulfurização do tiofeno pode ser realizado sob condições brandas de temperatura e pressão. A Figura 5 mostra as capacidades de adsorção do tiofeno à temperatura ambiente para cada amostra.

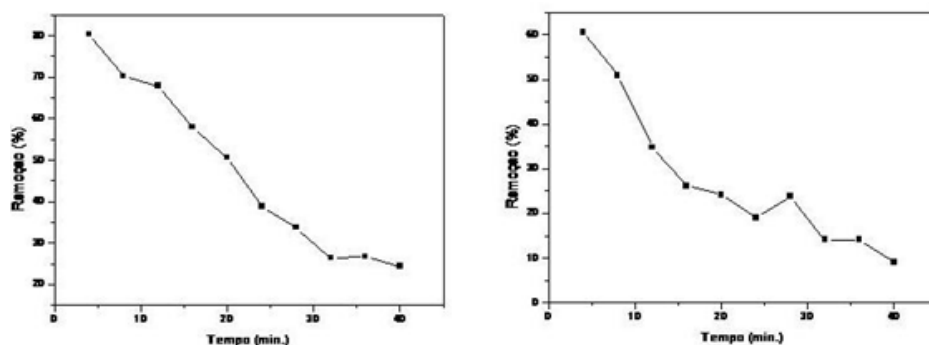


Figura 5. Capacidades de adsorção de tiofeno para (a) MCM-41 e (b) La-MCM-41.

A Figura 6 mostra os espectros de infravermelho obtidos antes e após a adsorção de tiofeno à temperatura ambiente.

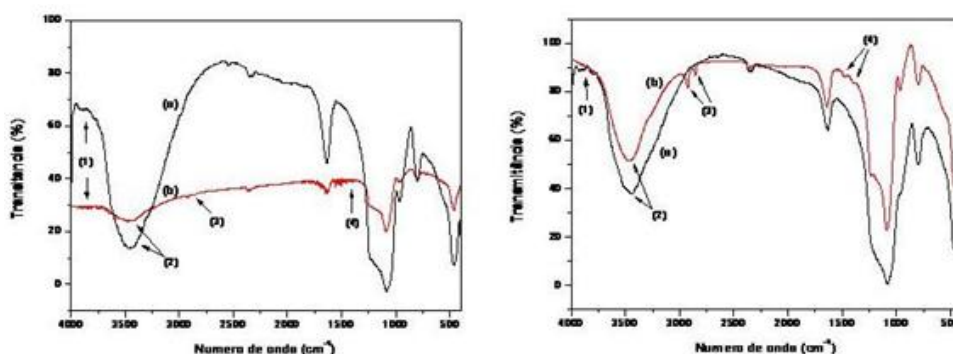


Figura 6. Espectros de absorção de infravermelho (a) antes e (b) depois da adsorção de tiofeno para (1) MCM-41 e (2) La-MCM-41.

Verifica-se através dos espectros obtidos que o desaparecimento da banda em 3797 cm^{-1} (seta 1) pode ser assinalado como a interação do tiofeno com os grupos silanóis do catalisador. O deslocamento para menores números de onda da banda referente aos grupos OH em 3470 cm^{-1} (seta 2) pode ser apontado pela interação de moléculas doadoras de elétrons n com grupos silanóis (SiOH) através de pontes de hidrogênio (Garcia e Lercher, 1992). A diferença entre as bandas apontados na região indicada pela seta 2 foi em torno de 60 cm^{-1} , indicando uma interação fraca por ponte de hidrogênio, o que está de acordo com a literatura supracitada. O aparecimento das bandas em 2920 e 2850 cm^{-1} (seta 3) são referentes às deformações axiais de grupos CH_2 localizado próximo a um carbono ligado por uma ligação dupla (por exemplo, $^*\text{CH}_2\text{-CH=CH}_2$) ou ligados a átomos de enxofre (por exemplo, $^*\text{CH}_2\text{-S-}$) (Yu *et al.*, 2002). Em 1460 cm^{-1} (seta 4) e 1396 cm^{-1} são referentes às bandas de absorção relacionadas com a vibração do anel e C-H fora do plano, respectivamente, das moléculas de tiofeno.

4. Conclusões

A presença do lantânio na rede do MCM-41 diminuiu a organização estrutural, mas sem destruir a estrutura hexagonal. A adsorção de tiofeno em MCM-41 puro e modificado com lantânio atingiu valores máximos de 80% de remoção e seguiu a ordem crescente La-MCM-41 < MCM-41.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e CAPES pelo suporte financeiro.

Referências Bibliográficas

ARAUJO, A.S.; JARONIEC, M., J. Colloid Interf. Sci., 218 (1999) 462.

BECK, J.S.; VARTULI, J.C.; ROTH, W.J.; LEONOWICZ, M.E.; KRESGE, C.T.; SCHMITT, K.D.; CHU, C.T.; OLSON, D.H.; SHEPPARD, E.W.; McCULLEN, S.B.; HIGGINS, J.B.; SCHLENKER, J.L, J. Am. Chem. Soc., 114 (1992) 10834.

CAMBLER, M.A.; CORMA, A.; PEREG-PARIENTE, J., J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1993).

CHEN, L. Y.; JAENICKE, S.; CHUAH, G. H., Thermal and hydrothermal stability of framework –substituted MCM-41 mesoporous materials, *Microp. Mesop. Mat.* v. 12, p. 323, 1997.

Garcia, C. L.; Lecher, J. A. *J. Phys. Chem.* 1992, 96, 2669.

Iglesia, E., Chica, A., Strohmaier. *Langmuir*, 20 (2004) 10982-10991.

JEEVANANDAM, P., KLABUNDE, K. J., TETZLER, S. H. *Materials* 79, 101-110, 2005.

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

KRUK, M.; SAYARI, A.; JARONIEC, M., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 129 (2000) 567.

Yu, S. Y., Iglesia, E., Garcia-Martinez, J., Li, W., Meitzner, G. D. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, 4, 1241–1251.

Zecchina, A., Geobaldo, F., Palomino, G. T., Bordiga, S., Areán, C. O. Phys. Chem. Chem. Phys., 1999, 1, 561 a 569.