



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE  
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

Ana Carolina Barbosa Rêgo

**Conversão catalítica de alquilaromáticos sobre  
catalisadores micro-mesoporosos em reator gás-sólido  
de leito fixo visando à obtenção de olefinas**

São Cristóvão-SE

2016

Ana Carolina Barbosa Rêgo

**Conversão catalítica de alquilaromáticos sobre  
catalisadores micro-mesoporosos em reator gás-sólido  
de leito fixo visando à obtenção de olefinas**

Dissertação apresentada ao Programa de  
Pós-Graduação em Engenharia Química,  
como requisito parcial à obtenção do título  
de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo José Barros de Souza

São Cristóvão-SE

2016

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

R343c      Rego, Ana Carolina Barbosa  
Conversão catalítica de alquilaromáticos sobre catalisadores micro-mesoporosos em reator gás-sólido de leito fixo visando à obtenção de olefinas / Ana Carolina Barbosa Rego; orientador Marcelo José Barros de Souza. – São Cristóvão, 2016.  
75f.: il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Sergipe, 2016.

1. Química inorgânica. 2. Catálise. 3. Difração. 4. Zeólitos. 5. Olefinas. 6. Sílica. I. Souza, Marcelo José Barros de, orient. II. Título

CDU: 546-116

ANA CAROLINA BARBOSA RÊGO

**CONVERSÃO CATALÍTICA DE ALQUILAROMÁTICOS SOBRE  
CATALISADORES MICRO-MESOPOROSOS EM REATOR GÁS-SÓLIDO DE  
LEITO FIXO VISANDO À OBTENÇÃO DE OLEFINAS**

Dissertação de Mestrado aprovada no programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Sergipe em 30 de Junho de 2016.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Marcelo José Barros de Souza  
PEQ/UFS (Orientador)



Prof. Dr. Antônio Osimar Sousa da Silva  
DEQ/UFAL



Prof. Dr. Pedro Leite de Santana  
PEQ/UFS

*Dedico este trabalho a meu esposo,  
Ylguém, por me fazer acreditar que sonhos  
são feitos para serem realizados.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus que iluminou o meu caminho durante toda esta caminhada me concedendo a força e o discernimento necessário.

A minha família, em especial minha mãe Suelene, ao meu pai Tomé e a minha irmã Andreza por todo carinho, amor e nunca me deixar perder a luta. Vocês são minha base, quem eu sempre posso confiar.

Ao amor da minha vida, Ylguém, por todo carinho diário, paciência, dedicação e por todo incentivo nessa etapa. Essa é mais uma conquista nossa.

Ao professor Dr. Marcelo José Barros de Souza, por seus ensinamentos e dedicação constante. Por compartilhar seus conhecimentos. Foi uma honra ser sua aluna.

A professora Dr.<sup>a</sup> Anne Michelle Garrido Pedrosa de Souza, por todos os ensinamentos e pela contribuição significativa para este trabalho.

As minhas tias, Tânia, Telma e Terezinha, por todo incentivo nos meus estudos. Não teria chegado aqui se lá no início não estivessem vocês a me ajudar.

Aos meus colegas do Laboratório de Catálise (LABCAT), em especial Éricles e Tyciane, por toda ajuda e companheirismo durante a realização das atividades.

Aos professores da banca examinadora desta dissertação pelas preciosas contribuições.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa concedida.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

## RESUMO

O desenvolvimento de materiais compósitos do tipo micro-mesoporosos surge com a necessidade de se obter novos catalisadores de craqueamento de cargas pesadas do petróleo, estudando as características desses novos materiais formados. Nesta ideia, o objetivo deste trabalho foi estudar a síntese e caracterização de catalisadores micro-mesoporosos e sua aplicação na reação modelo de conversão de isopropilbenzeno em microreator catalítico de leito fixo com fluxo contínuo visando à obtenção de olefinas. Catalisadores micro-mesoporosos do tipo (MCM-41 e SM), (HZSM-5/MCM-41, HZSM-5/SM) e (La/HZSM-5/SM e La/HZSM-5/MCM-41) foram sintetizados através do método hidrotérmico, mecanossíntese e impregnação por via úmida, respectivamente. Os catalisadores foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), adsorção de nitrogênio a 77K, análise termogravimétrica (TG), avaliação catalítica através de reações com molécula modelo e desativação dos catalisadores. Isopropilbenzeno (cumeno) foi usado como molécula modelo e a conversão em olefinas foi avaliada através da formação de propeno. Os difratogramas de raios-X indicaram que os catalisadores sintetizados apresentam os picos característicos da estrutura microporosa (zeólita ZSM-5) e a estrutura mesoporosa (MCM-41 e SM). Para os catalisadores contendo lantânio, picos devido à presença de óxido de lantânio também foram identificados. As análises termogravimétricas dos materiais precursores mostrou a melhor temperatura para remoção do direcionador orgânico dos canais da micro-mesoestrutura. Os materiais micro-mesoporsos apresentaram valores de área total determinada pelo método BET na faixa de 468 a 1459 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>. As análises de desativação mostrou que os compósitos com maior atividade catalítica apresentaram maior deposição de coque. Os resultados indicaram que o catalisador compósito HZSM-5/SM foi o mais promissor na conversão do cumeno e produção de propeno.

Palavras-chaves: HZSM-5; MCM-41; Sílica Mesoporosa; Craqueamento; Olefinas.

## ABSTRACT

The development of composites micro-mesoporous type appears with the need to obtain new catalytic cracking for cracking petroleum heavy loads studying the characteristics of these new materials formed. On this idea, the aim of this work was to study the synthesis and characterization of micro-mesoporous catalysts and their application in model reaction of conversion of isopropylbenzene in fixed bed continuous flow catalytic microreactor in order to produce olefins. The micro-mesoporous catalysts of (MCM-41 and SM), (HZSM-5/SM and HZSM-5/MCM-41) and (La/HZSM-5/SM and La/HZSM-5/MCM-41) were synthesized by hydrothermal, mechanosynthesis and wet impregnation, respectively. These catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), nitrogen adsorption at 77K, thermogravimetric (TG), catalytic test through reaction with model molecule and deactivation of the catalysts. Isopropylbenzene (cumeno) was used as model molecule and the conversion to olefins was measured by propylene formation. The X-ray diffratogramas indicated that the synthesized catalysts exhibit characteristic peaks of the microporous structure (ZSM-5) and mesoporous structure (MCM-41, SM). For catalysts containing lanthanum, peaks due to the presence of lanthanum oxide were also identified. Thermogravimetric analysis of precursor materials showed the best temperature to remove organic driver of the micro-channels mesostructured. The catalysts showed total area values determined by BET method in the range 468-1459 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>. The deactivation analysis showed that the composites with higher catalytic activity presented increased deposition of coke. The results indicated that the composite catalyst HZSM-5/SM was the most promising in the conversion of cumeno and propene production.

Keywords: HZSM-5, MCM-41; Mesoporous Silica; Cracking; Olefins.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Modelo representativo para a estrutura hexagonal do MCM-41.....	14
Figura 2 – Estrutura da sílica mesoporosa. ....	14
Figura 3 – a) estrutura da zeólita ZSM-5, b) diagrama esquemático do sistema de canais da estrutura da zeólita ZSM-5.....	15
Figura 4 – Esquema de produção no refino de petróleo. ....	19
Figura 5 – Capacidade de Refino, visão mundial. (milhões de barris/dia) - 2014.....	19
Figura 6 – Esquema de uma unidade de FCC.....	21
Figura 7 – Rotas para a produção comercial de propeno.....	22
Figura 8 – Fases da cadeia petroquímica, utilizando petróleo e gás-natural. ....	23
Figura 9 – Ilustração das estruturas mesoporosas da família M41S : a) MCM-41; b)MCM-48; c) MCM-50.....	28
Figura 10 – Estrutura do $\text{La}_2\text{O}_3$ .....	33
Figura 11 – Principais etapas de síntese do material mesoporoso Sílica Mesoporosa (SM). ....	36
Figura 12 – Principais etapas de síntese do material mesoporoso MCM-41.....	37
Figura 13 – Difratoograma de raios-X da zeólita HZSM-5.....	42
Figura 14 – Difratoograma de raios-X da Sílica Mesoporosa (SM). ....	43
Figura 15 – Difratoograma de raios-X do MCM-41.....	44
Figura 16 – Difratoograma de raios-X do $\text{La}_2\text{O}_3$ . ....	44
Figura 17 – Difratoograma de raios-X para: HZSM-5/SM, La/SM, La/HZSM-5/SM. Regiões de baixo e alto ângulos, A e B respectivamente. ....	45
Figura 18 – Difratoograma de raios-X para os materiais La/MCM-41, HZSM-5/MCM-41 e La/HZSM-5/MCM-41, regiões de baixo e alto ângulos, A e B respectivamente. ....	46

Figura 19 – Curvas termogravimétricas(TG) da zeólita amôniacal NH <sub>4</sub> ZSM-5 e a zeólita ácida HZSM-5. ....	<b>48</b>
Figura 20 – Curvas termogravimétricas (TG) da sílica mesoporosa, não calcinada (NCAL) e calcinada (CAL). ....	<b>49</b>
Figura 21 – Curvas termogravimétricas (TG) do MCM-41, não calcinada (NCAL) e calcinada (CAL). ....	<b>50</b>
Figura 22 – Isoterma de adsorção de nitrogênio para zeólita HZSM-5. ....	<b>51</b>
Figura 23 – Isoterma de adsorção de nitrogênio para a Sílica Mesoporosa (SM). Fonte: Produção própria. ....	<b>52</b>
Figura 24 – Isoterma de adsorção de nitrogênio para o MCM-41. ....	<b>53</b>
Figura 25 – Conversão do cumeno sobre catalisadores: a) HZSM-5, MCM-41, SM, HZSM-5/MCM-41, HZSM-5/SM; e b) LaHZSM-5, LaMCM-41, LaSM, LaHZSM-5/MCM-41 e LaHZSM-5/SM. ....	<b>55</b>
Figura 26 – Mecanismo de reação do craqueamento catalítico do cumeno produzindo propeno e benzeno. ....	<b>57</b>
Figura 27 – Produção de propeno sobre os catalisadores HZSM-5, MCM-41, SM, HZSM-5/MCM-41, HZSM-5/SM, LaHZSM-5, LaMCM-41, LaSM, LaHZSM-5/MCM-41 e LaHZSM-5/SM. ....	<b>57</b>
Figura 28 – Produção média de propeno sobre os catalisadores HZSM-5, MCM-41, SM, HZSM-5/MCM-41, HZSM5/SM, LaHZSM-5, LaMCM-41, LaSM, LaHZSM-5/MCM-41 e LaHZSM-5/SM. ....	<b>58</b>

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Procedência e pureza dos reagentes utilizados nas sínteses dos materiais microporosos e mesoporosos. ....	35
Tabela 2 – Principais parâmetros estruturais do MCM-41 nos catalisadores. ....	47
Tabela 3 – Perdas percentuais de massa e respectivas faixas de temperatura para os materiais: ZSM-5, SM e MCM-41. ....	50
Tabela 4 – Propriedades texturais dos catalisadores microporoso, mesoporosos e micro-mesoporosos. ....	54
Tabela 5 – Percentagens totais de carbono depositado na forma de coque, hidrogênio e nitrogênio sobre os catalisadores compósitos com e sem lantânio. ....	59

## LISTA DE SIMBOLOS

**$a_0$**  - Parâmetro mesoporoso

**BET** - Brunauer, Emmett, Teller

**cps** - Contagens por segundos

**CTMABr** - Brometo de cetiltrimetilamônio

**CTMA<sup>+</sup>** - Íon de cetiltrimetilamônio

**$d_{(100)}$**  - Distância interplanar dos planos (100)

**DRX** - Difração de raios-X

**FCC** - Fluid Catalytic Cracking

**GO** - Grau de Ordenamento

**HZSM-5** - Zeolite Socony Mobil-5na forma ácida

**IUPAC** - International Union of Pure and Applied Chemistry

**MCM-41** - Mobil composite of matter

**MFI** - Mobil Five

**P/P<sub>0</sub>** - Pressão relativa

**SAR** – Razão Silício Alumínio

**SM** - Sílica mesoporosa desordenada

**S<sub>BET</sub>** - Área superficial

**TG** - Termogravimetria

**ZSM-5** - Zeolite Socony Mobil-5

**$\lambda$**  - Comprimento de onda da radiação X empregada (nm)

# SUMÁRIO

<b>1–INTRODUÇÃO.....</b>	<b>13</b>
<b>2–OBJETIVOS.....</b>	<b>16</b>
2.1– OBJETIVO GERAL .....	16
2.2– OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	16
<b>3–REVISÃO DA LITERATURA.....</b>	<b>17</b>
3.1– REFINO DO PETRÓLEO .....	17
3.1.1 – Craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC) .....	20
3.1.2 – Olefinas .....	22
3.2–CATALISADORES .....	23
3.2.1 – Zeólitas.....	23
3.2.2 – Material microporoso ZSM-5 .....	25
3.2.4 – Material mesoporoso MCM-41.....	28
3.2.5 – Materiais Micro-Mesoporosos .....	30
3.3 – TERRAS RARAS .....	32
3.3.1 – Lantânio .....	32
3.4 – CATALISADORES MULTIFUNCIONAIS .....	34
<b>4– METODOLOGIA .....</b>	<b>35</b>
4.1 – REAGENTES/MATERIAIS PRECURSORES.....	35
4.2– SÍNTESE DOS CATALISADORES .....	35
4.2.1 – Síntese do HZSM-5.....	35
4.2.2 – Síntese da Sílica Mesoporosa (SM) .....	36
4.2.3 – Síntese do MCM-41 .....	37
4.2.4 – Calcinação.....	38
4.2.5 – Mecanossíntese do material compósito micro-mesoporoso.....	38
4.2.6 – Impregnação com Terra Rara (Lantânio).....	38
4.3– CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	39
4.3.1 – Difractometria de raios-X (DRX) .....	39
4.3.2 – Adsorção de nitrogênio à 77 K.....	39
4.3.3 – Análise Termogravimétrica (TG).....	39
4.4 – AVALIAÇÃO CATALÍTICA DOS CATALISADORES .....	40

4.5 – DESATIVAÇÃO DOS CATALISADORES.....	41
4.5.1– Deposição de coque .....	41
<b>5–RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>42</b>
5.1 – DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X.....	42
5.2 – ANÁLISE TERMOGRAVIMETRICA (TG) .....	48
5.3 –ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO A 77K .....	51
5.4–AVALIAÇÕES CATALÍTICAS .....	54
5.5–DESATIVAÇÕES DOS CATALISADORES.....	59
<b>6– CONCLUSÃO .....</b>	<b>60</b>
<b>7– SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>61</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>62</b>

## 1- INTRODUÇÃO

O crescimento da indústria química estimulou a otimização de novos processos de refino para aumentar a produção de olefinas que são amplamente utilizadas como intermediários químicos em indústrias poliméricas e também como combustíveis. Uma rota alternativa para a produção de olefinas é a reação de craqueamento catalítico fluido (FCC – *Fluid Catalytic Cracking*), que tipicamente é utilizado nas refinarias de petróleo para a conversão de frações pesadas de petróleo em produtos mais leves e de maior valor agregado (BOTELHO, 2005).

Duas classes de materiais que são muito utilizados como catalisadores heterogêneos e adsorventes são os sólidos inorgânicos microporosos (diâmetro de poros  $\leq 20$  Å) e mesoporosos (diâmetro de poros entre 20-500 Å). A utilidade destes materiais é evidenciada em suas microestruturas, as quais permitem que moléculas tenham acesso às grandes superfícies e cavidades internas melhorando a atividade catalítica e adsortiva (ROTH e VARTULI, 2005). Dentre as principais classes de peneiras moleculares, podemos destacar o grupo dos materiais microporosos. Estes materiais são exemplificados pela grande família de aluminosilicatos cristalinos conhecidos como zeólitas em que os microporos são arranjos regulares de canais com tamanho uniforme (BAERLOCHER *et al.*, 2007). Por outro lado, consideráveis esforços dedicaram-se ao desenvolvimento de redes com diâmetro de poros dentro da faixa de mesoporosidade, até que em 1992, cientistas da Mobil Corporation conseguiram desenvolver uma família de peneiras moleculares mesoporosas designadas de M41S. A família de materiais M41S é constituída por três membros básicos: MCM-41 que possui fase hexagonal, MCM-48 que possui fase cúbica e MCM-50 material de fase lamelar de pouca estabilidade (VARTULI *et al.*, 1994).

A peneira molecular de fase hexagonal do tipo MCM-41 é um material constituído por um arranjo de canais hexagonais unidimensionais e uniformes de silicatos polimerizados com diâmetros de poro que podem variar de 2 a 10 nm. Este material apresenta algumas características interessantes para aplicações catalíticas e adsortivas, tais como, poros de forma bem definida com estreita distribuição de diâmetro, possibilidade de ajuste do tamanho de poro, grande volume de poro, alta área

superficial ( $700\text{-}1500\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ), alta densidade de grupos silanol internos (40-60%) com superfície aberta para modificações, possibilidade de incorporação de outros elementos em sua estrutura, gerando acidez superficial, além de boa estabilidade térmica, hidrotérmica e mecânica (SELVAM *et al.*, 2001). A Figura 1 mostra um modelo representativo para a estrutura mesoporosa hexagonal do MCM-41.

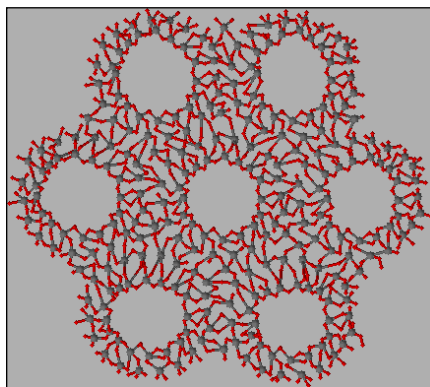


Figura 1 – Modelo representativo para a estrutura hexagonal do MCM-41. Fonte: adaptado de VARTULLI *et al.* (1994).

A síntese de materiais como sílicas mesoporosas (SM), possuindo tamanho de partícula controlada, morfologia, porosidade e estabilidade química, tornaram a sílica altamente atrativa como base estrutural para uma ampla variedade de aplicações nanotecnológicas, em adsorção e catálise. Um exemplo é a sílica gel, porosa e granular, é uma das principais formas da sílica sintética e do ponto de vista comercial e tecnológico é de grande importância, pois é possível obter materiais com área superficial, volume de poro, diâmetro de poro e diâmetro de partículas variáveis (NAWROCKI, 1997). A Figura 2 mostra a estrutura sugerida para a sílica mesoporosa.

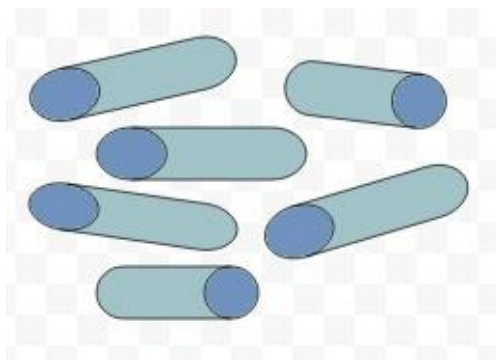


Figura 2 – Estrutura da sílica mesoporosa. Fonte: Produção própria.



A zeólita ZSM-5 foi sintetizada primeiramente pela Mobil Oil Corporation. A Figura 3 mostra a estrutura da zeólita ZSM-5 e, como pode ser visualizado, esta zeólita apresenta dois tipos de dimensões de canais ( $5,4 \times 5,6 \text{ \AA}$  e  $5,1 \times 5,7 \text{ \AA}$ ), o que lhes confere uma estrutura tridimensional. Uma das aplicações mais relevantes desse catalisador é no processo MTO (Methanol to olefins), onde o metanol é desidratado e seletivamente convertido em olefinas de alto valor agregado.

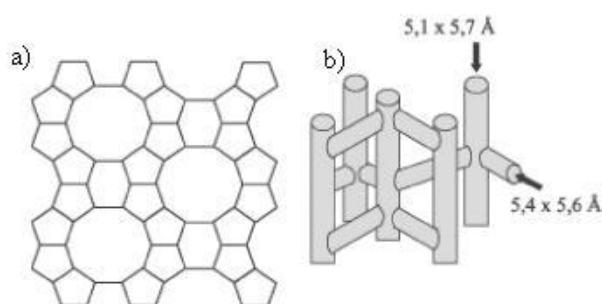


Figura 3 – a) estrutura da zeólita ZSM-5, b) diagrama esquemático do sistema de canais da estrutura da zeólita ZSM-5. Fonte: MAGNONI *et al.* 2007.

Catalisadores comerciais de FCC são tipicamente compostos de uma zeólita ácida dispersa em uma matriz amorfa de sílica-alumina, um diluente do tipo caulinita, um ligante e alguns aditivos, como por exemplo, um elemento terra rara como lantânio ou cério (PINHEIRO *et al.*, 2011).

Neste trabalho, foi realizado o estudo do desenvolvimento de catalisadores compósito micro-mesoporosos contendo lantânio. Estes foram caracterizados por técnicas físico-químicas como difratometria de raios-x e adsorção de nitrogênio, visando confirmar a sua obtenção. A combinação dos dois tipos de estrutura (microporosa zeolítica e mesoporosa) pode gerar um catalisador compósito que apresenta propriedades atrativas para usos em catálise, como é o caso da conversão catalítica de alquilaromáticos visando à produção seletiva de olefinas.

## 2- OBJETIVOS

### 2.1 – OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem como objetivo investigar a preparação, caracterização e aplicação de catalisadores heterogêneos micro-mesoporosos com e sem lantânio na conversão catalítica de alquilaromáticos visando à obtenção de olefinas.

### 2.2 – OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obter a zeólita ZSM-5 na forma ácida;
- Sintetizar materiais mesoporosos tipo MCM-41 e correlatos pelo método hidrotermico;
- Obter os materiais compósitos micro-mesoporoso do tipo HZSM-5/MCM-41 e HZSM-5/SM através da mecanosíntese;
- Impregnar os materiais HZSM-5, SM, MCM-41 e os compósitos HZSM-5/MCM-41 e HZSM-5/SM com óxido de lantânio pelo método de impregnação úmida;
- Caracterizar os catalisadores por meio das seguintes técnicas físico-químicas de análise: Difractometria de raios-X, Adsorção de nitrogênio 77K e Análise termogravimétrica;
- Avaliação catalítica dos catalisadores via reação modelo de conversão de isopropilbenzeno;
- Determinar o teor de coque via análise elementar de carbono sobre os catalisadores após a avaliação catalítica;

### 3- REVISÃO DA LITERATURA

#### 3.1- REFINO DO PETRÓLEO

O petróleo é definido como uma mistura complexa de compostos orgânicos e inorgânicos onde há em sua maior parte hidrocarbonetos. Não existe muitas aplicações para este petróleo puro, servindo tão somente como combustível. Diante desta problemática, visando aproveitar todo este petróleo, tanto seus potenciais energéticos como também produzir matérias primas para diversas indústrias é necessário que se ocorra o fracionamento do petróleo transformando essa mistura complexa em frações menores e de maior qualidade (MOREIRA, 2008).

Existem diversas plantas e diferentes técnicas de refino. A adequação da planta e das técnicas utilizadas em uma refinaria deriva da origem do petróleo que ela recebe. Não há dois petróleos idênticos e isso implica dizer que cada tipo de petróleo irá influenciar de diferentes formas tanto nos rendimentos quanto na qualidade dessas frações (GOMES *et al.*, 2009).

Uma refinaria pode classificar seus processos em quatro grupos:

- Processos de separação;
- Processos de conversão;
- Processos de tratamento;
- Processos Auxiliares.

Cada um desses processos podem produzir combustíveis, petroquímicos e energia.

O processo de separação é de natureza física e têm por objetivo desdobrar o petróleo em suas frações básicas. A unidade de destilação atmosférica é o exemplo deste processo e sempre estará presente em todas as plantas de uma refinaria (ABADIE, 2002).

O processo de conversão tem como base alterar a composição química de uma fração, tendo como objetivo aumentar a qualidade desse produto. A unidade de FCC

(craqueamento catalítico fluidizado) é um exemplo deste processo de conversão quando transformam frações de baixo valor comercial (gasóleos, resíduos de vácuo) em outras de maiores valores (GLP, nafta, querosene e diesel) (ABADIE, 2002).

O processo de tratamento visa a remoção de impurezas e compostos indesejados presentes nas frações de petróleo. Um exemplo desse processo é o Hidrotratamento onde se utiliza de hidrogênio para remoção desses contaminantes (ABADIE, 2002).

Os processos auxiliares fornecem matérias primas à produção dos processos anteriores ou trata os resíduos destes mesmos processos. Exemplos de processos auxiliares é a Geração de Hidrogênio (fornecimento deste gás às unidades de hidroprocessamento) e a Recuperação de Enxofre (produção desse elemento à partir da queima do gás ácido rico em  $H_2S$ ) (ABADIE, 2002).

O parque de refino brasileiro é formado por 17 refinarias, dentre quais, quatro são privadas – Riograndense, Manguinhos, Univen e Dax Oil – e 13 de propriedade da empresa Petróleo Brasileiro S.A. (Petrobras); juntas essas refinarias processar 2352 mil b/dde capacidade máxima de petróleo por dia de operação. Algumas destas refinarias como, por exemplo, Refinaria Landulpho Alves (RLAM), Refinaria Duque de Caxias (Reduc) e Refinaria Alberto Pasqualini (Refap), possuem esquemas de unidades de craqueamento catalítico (FCC) e de craqueamento catalítico de resíduo (RFCC). (ANP, 2016; BARROS, 2014; SZKLO *et al.*, 2012;).

A Figura 4 representa um esquema de produção de refino de petróleo de acordo com dados da ANP (Agência Nacional de Petróleo). Uma planta flexível de refino é caracterizada por incorporar mais de um tipo de processo, como, por exemplo, os processos de separação, conversão e tratamento existentes no esquema (Figura 4). O processo de separação é realizado pelas destilação atmosféricas e destilação à vácuo, onde são separadas as frações de óleo leve, médio e gasóleos. Um outro processo presente é o de hidrotratamento de frações médias geradas no coqueamento, possibilitando o aumento da oferta de óleo diesel de boa qualidade. Como também este esquema permite uma oferta maior de gasolina e de óleo diesel, pois desloca parte da carga da destilação à vácuo, que iria para o processo de coqueamento, para o FCC e a envia para o hidrotratamento (BARROS e SZKLO, 2015).

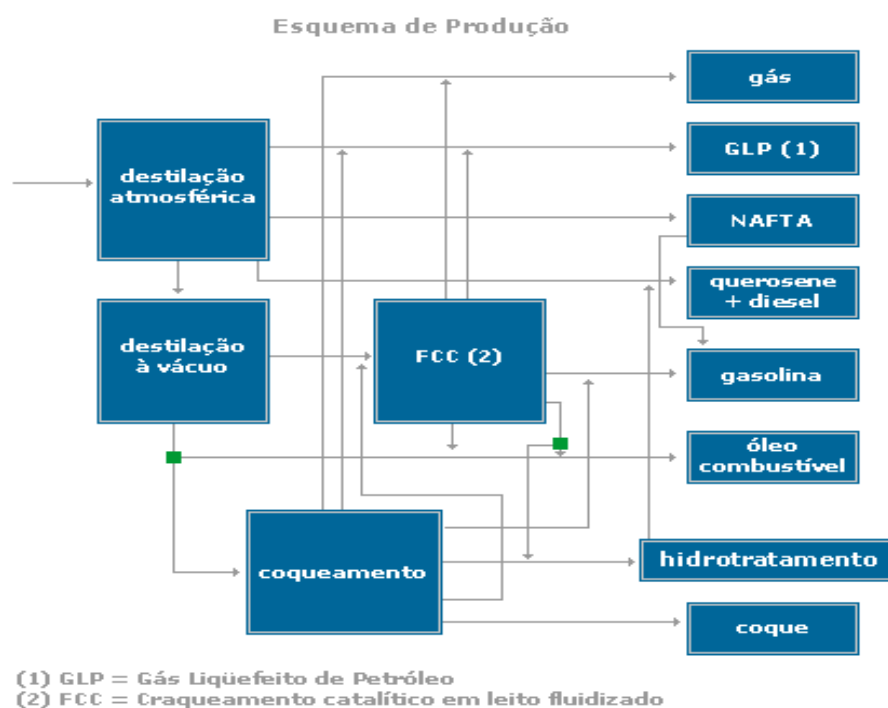


Figura 4 – Esquema de produção no refino de petróleo. Fonte: ANP, 2016.

As unidades de FCC podem atingir capacidades de refino muito elevadas, em alguns casos ultrapassando cerca de 6 milhões de toneladas por ano (LÁTKA *et al.*, 2016; MOREIRA, 2008; VON BALLMOSS *et al.*, 1997). Na Figura 5 podemos observar a capacidade de refino, por valores em porcentagem, uma panorâmica do mercado mundial.

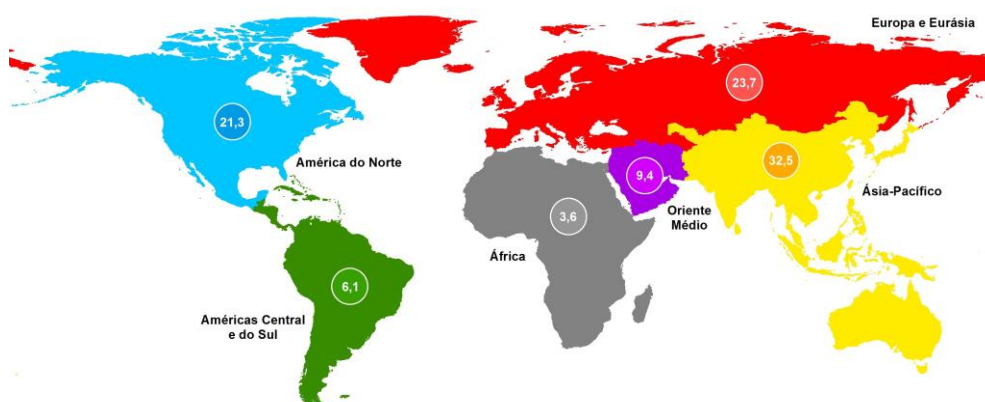


Figura 5 – Capacidade de Refino, visão mundial. (milhões de barris/dia) - 2014. Fonte: ANP, 2016.

### 3.1.1 – Craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC)

Os processos de craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC) são de grande importância no contexto de uma refinaria, onde as cargas de petróleo pesado utilizados são de baixo valor agregado, como por exemplo o gás óleo de vácuo (GOV) que é otimizado em produtos de maior valor agregado, principalmente gasolina, GLP e olefinas (TOMINAGA e TAMEKI, 1997).

O FCC tem uma grande funcionalidade quando são utilizadas matérias primas como o gás óleo hidratado (GOV HTD) e o resíduo atmosférico dessulfurizado (RAT HDS), pois, através desse processo de refino, decorre a quebra das moléculas existentes nestas cargas por ação conjugada do catalisador, altas temperaturas e baixas pressões (TOMINAGA e TAMEKI, 1997; ABADIE, 2003).

A unidade FCC é composta por um reator tubular denominado de *riser*, e um reator de leito fluidizado, regenerador. A unidade é alimentada principalmente por gás-óleo de vácuo, que já vem pré-aquecida à temperatura de aproximadamente 300°C e entra no processo pela base do *riser* onde é misturado com o catalisador proveniente do regenerador a temperaturas entre 600 a 700°C, ocorrendo as reações de craqueamento catalítico, que são reações bastante rápidas, necessitando de um tempo de contato entre a carga e o catalisador de 1 a 4 segundos. O coque, é um composto sólido que se deposita na superfície do catalisador, desativando-o, por isso é queimado no regenerador a temperaturas acima de 700°C para restabelecer a atividade do catalisador, sendo este enviado novamente a base do *riser*. O calor gerado pelas reações de combustão do coque é levado pelo catalisador ao *riser* na forma de calor sensível, sendo a fonte de energia necessária às reações de craqueamento, que são endotérmicas. Este calor liberado da queima do coque também gera vapores de alta pressão para as unidades auxiliares da refinaria. A produção de coque está relacionada a características da carga e do catalisador. A Figura 6 mostra um esquema de uma unidade FCC (PINHEIRO *et al.*, 2011; LAPA, 2010; LANSARIN, 1997).

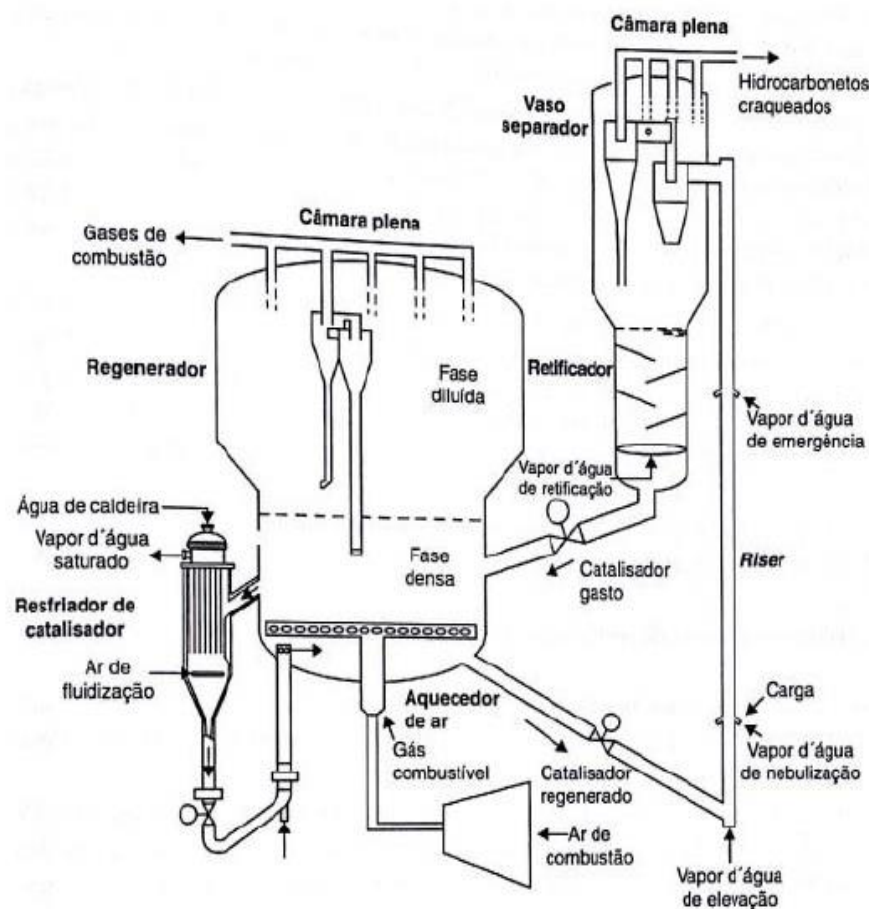


Figura 6 – Esquema de uma unidade de FCC. Fonte: (NÓBREGA, 2014).

Uma das particularidades deste processo consiste em uma avaliação significativa da produção de coque, que se deposita sobre o catalisador. Estima-se que de 5 a 6% da alimentação é convertida nestes compostos poliaromáticos pesados. O coque promove uma desativação rápida do catalisador, o que impõe a sua circulação em contínuo, do reator para o regenerador e vice-versa. A regeneração do catalisador faz-se por combustão do coque à temperatura elevada acima de 700°C (SCHERER, 2009).

A regeneração do catalisador é, em muitos casos, incompleta, visto que a água formada durante a combustão do coque provoca a degradação da estrutura zeolítica. Deve-se, pois, ser efetuado um fornecimento regular de catalisador fresco, o que faz do *cracking* catalítico o mais importante do mercado de catalisadores (VON BALLMOOS *et al.*, 1997; D. DECROOCQ, 1984).

### 3.1.2 – Olefinas

Segundo Moreira (2008), o processo de produção das olefinas não é facilmente obtido através de processos físicos como, por exemplo, processos de destilação atmosférica e destilação à vácuo. No entanto, cargas provenientes de processos de destilação térmica, tais como coqueamento retardado e viscorredução, contêm uma quantidade considerável de olefinas. O processo de FCC apresenta novas tecnologias de refino para maximizar a produção de olefinas leves, destacando-se a utilização da zeólita ZSM-5 que possui baixa densidade de sítios ácidos e forma seletiva.

Dados da literatura indicam uma grande demanda na produção de olefinas leves. Dentre essas olefinas destaca-se o propeno. Isso tem ocorrido devido ao crescimento do mercado de propileno, que consome mais de 60% de todo propeno produzido atualmente, sendo o propeno também utilizado na produção de acrilonitrilo, óxi-alcoóis, óxido de propeno, ácido acrílico, cumeno entre outros. O propeno é um sub-produto tanto das unidades de pirólise (*Steam Crackers*) quanto das unidades de FCC das refinarias (TULLO, 2007). A Figura 7 mostra as rotas de produção de propeno.

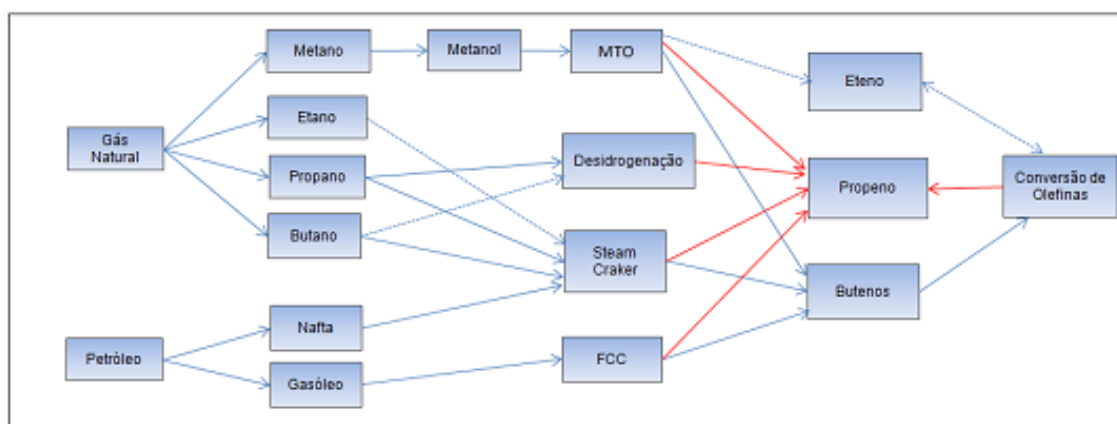


Figura 7 – Rotas para a produção comercial de propeno. Fonte: Adaptado de (MOREIRA, 2008).

A Figura 8 mostra as diferentes fases envolvidas na produção de matérias primas para indústria petroquímica partindo do petróleo e do Gás-Natural (GN). Através desse esquema podemos ver que a produção de olefinas como propeno e eteno, são bases para indústrias poliméricas, 2ª Geração. Estas olefinas são de grande interesse comercial, pois podem ser utilizados para produção de uma ampla gama de produtos, entre eles os



polietilenos e polipropileno. Esses polímeros abastecem o mercado alimentício, agroquímico, de papel e celulose, mercados de higiene, agronegócio, utilidades domésticas, entre outros. (PEREIRA, 2010)



Figura 8 – Fases da cadeia petroquímica, utilizando petróleo e gás-natural. Fonte: (PEREIRA, 2010).

Diversos processos possibilitam a produção de olefinas como o processo comercial MTO (*Methanol to Olefins*), que utiliza-se de cargas intermediárias, como dimetiléter (DME) e metanol. No Oriente Médio também são produzidas olefinas através do processo de desidrogenação do propano transformando em propeno. As unidades de FCCs são responsáveis por 32% m/m da produção mundial de propeno. Entretanto, essas unidades têm como objetivo principal produzir combustível e a quantidade de olefinas produzida é pequena. Para aumentar a produção de olefinas dentro do processo de FCC comumente é utilizada a zeólita ZSM-5 (ENG *et al.*, 2004).

## 3.2- CATALISADORES

### 3.2.1 – Zeólitas

A história das zeólitas começou com a descoberta, pelo mineralogista sueco Cronstedt, há 250 anos, de uma classe de minerais naturais que visivelmente perdiam água quando aquecidos com a chama de um maçarico, um processo atualmente conhecido como intumescência. Ele nomeou esta classe de minerais, zeólitas, das

clássicas palavras gregas *zeo* e *lithos*, que significa “pedra que ferve” (TURRO, 1986). Durante cerca de 200 anos, as zeólitas foram essencialmente usadas pela beleza dos seus cristais.

Da descoberta de Cronstedt em 1756 até o início de 1930, significantes avanços na história das zeólitas incluem a descrição de novas espécies; a descoberta de suas propriedades, tais como: desidratação reversível, troca iônica, sorção de gases e líquidos orgânicos e o efeito de peneira molecular (HIGGINS *et al.*, 1994).

O aparecimento das zeólitas sintéticas e a descoberta de grandes bacias sedimentares veio alterar esta situação, permitindo sua utilização em muitas outras aplicações. Devido à grande criatividade dos estudiosos em síntese de zeólitas foi verificado que mais de 180 tipos de zeólitas foram já sintetizados enquanto que na natureza só foram encontrados cerca de quarenta. No entanto, o campo da síntese permanece largamente aberto, sendo que considerações teóricas sugerem a possibilidade de um número bem mais elevado de estruturas zeolíticas. Os primeiros zeólitos sintéticos (X, Y e A) encontraram rapidamente aplicação em três grandes domínios como a adsorção, catálise e troca iônica (BRECK *et al.*, 1956). Foi apenas com o surgimento de análogos sintéticos desses minerais, graças ao trabalho pioneiro de Richard M. Barrer e Robert M. Milton, que essa classe de materiais porosos começou a desenvolver seu papel em catálise (CÔRREA *et al.*, 1996).

Durante os anos 1950 e 1960 foram sintetizadas e comercializadas várias zeólitas contendo maiores teores de silício, como a zeólita Y. Em 1962, faujasitas (zeólitas X e Y) sintéticas foram introduzidas em escala industrial no craqueamento catalítico em leito fluidizado de destilados de petróleo bruto, um dos mais importantes processos químicos do mundo. Naquela época, os recém descobertos catalisadores zeolíticos não eram apenas ordens de magnitude mais ativos que o catalisador usado anteriormente (sílica-alumina amorfa), mas também ocasionaram um aumento significativo no rendimento da gasolina, o produto mais valioso das fábricas de FCC (CORMA, 1997; WEITKAMP, 2000).

Na década de 1960 foram sintetizadas zeólitas com estruturas não conhecidas na natureza, como as zeólitas ZK-5 (KERR, 1963), beta (WADLINGER *et al.*, 1967;

FYFE *et al.*, 1988) e a série ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-22, ZSM- 23, ZSM-39 e ZSM-48. Essas sínteses foram possíveis devido a um grande aumento no uso de compostos orgânicos, geralmente uma amina, sal ou hidróxido de amônio quaternário (CÔRREA *et al.*, 1996). Esses são normalmente chamados de agentes direcionadores de estrutura (*templates*), já que a estrutura zeolítica se forma em torno deles, e em alguns casos encapsulando-os com uma distância bastante pequena entre os grupos orgânicos e as paredes do poro. Evidentemente, esse requisito estérico irá limitar o número de moléculas orgânicas que podem ser acomodadas. Portanto, para agentes direcionadores como os sais quaternários, que também agem como contraíons, as espécies orgânicas impõem uma restrição à densidade de carga da estrutura zeolítica, resultando em produtos com maior razão Si/Al (já que apenas os sítios de Al são aniônicos). Desse modo, a maioria das zeólitas com alto teor de silício ( $\text{Si/Al} > 10$ ) é sintetizada usando-se agentes direcionadores, que têm que ser removidos da estrutura (normalmente por calcinação) para produzir os materiais de poro aberto para uso em adsorção e catálise (CORMA, 1997; WEITKAMP, 2000).

### 3.2.2 –Material microporoso ZSM-5

A zeólita comercial ZSM-5 pertence à família de zeólitas sintéticas designadas ZSM (*Zeolite Socony Mobil*), também conhecida como pentasil. Essas zeólitas se caracterizam por apresentarem um alto grau percentual de silício (relação Si/Al compreendida entre 15 e infinito) (GIANETO, 1990).

Os fabricantes de catalisadores desenvolveram uma série de aditivos que permitem aumentar os índices de octanagem da gasolina e a formação de olefinas leves. Muitos desses processos são catalisados pela utilização da zeólita ZSM-5. Como alguns exemplos temos: o craqueamento seletivo de hidrocarbonetos de cadeia longa, a apassivação de venenos metálicos (Ni e V) presentes nas cargas, a obtenção de combustão total do coque e a redução de emissões de  $\text{SO}_x$ .

No craqueamento de parafinas de cadeias longas, um tipo de zeólita de alto teor de sílica é adicionada, chamada de ZSM-5, e é utilizada para melhorar a octanagem, sendo composta em sua estrutura por um sistema de canais em *zig-zag* (LÁTKA *et al.*, 2016; SCHERZER, 1990).

A produção de etileno através da desidratação do etanol foi realizada pela modificação da zeólita HZSM-5 com um tratamento alcalino que reduziu o número de sítios ácidos presentes na zeólita; este tratamento criou novos mesoporos sobre a zeólita. A seguir a performance catalítica foi avaliada em um microrreator contínuo de leito fixo. As amostras de HZSM-5 foram tratadas com soluções de hidróxido de sódio (NaOH) nas concentrações de 0,2; 0,4; 0,8 e 1,0 mol/L por 2 horas, a uma temperatura de 75°C. A zeólita HZSM-5 tratada com 0,4mol/L de NaOH foi a que apresentou melhor resultado, como alta atividade e boa estabilidade. Os mesoporos criados favoreceram uma boa difusidade molecular e acumularam parte do coque depositado, diminuindo, por consequência, a formação de coque sobre os microporos (SHENG *et al.*, 2014)

A ZSM-5 é uma zeólita bastante utilizada para produção de olefinas, devido ao seu alto grau de performance comparada a outras zeólitas. Estudos mostraram efeitos da zeólita ZSM-5 na conversão de etanol em olefinas. As amostras de ZSM-5 foram calcinadas para se obter a forma ácida HZSM-5, duas amostras foram tratadas para formação de mesoporos nas zeólitas, as quais foram denominadas de THZSM-5 e BHZSM-5. Os resultados desse estudo indicaram que a BHZSM-5 obteve maior formação de olefinas e o aumento da proporção de propeno (MOREIRA, 2006; ALVES *et al.*, 2012)

Estudos utilizando a zeólita HZSM-5 com SAR (razão molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) igual a 30, 80 e 280 para a obtenção catalítica de olefinas verificaram que a zeólita HZSM-5 com SAR 80 foi a que proporcionou o maior rendimento em propeno, indicando que uma acidez moderada favorece a produção olefinas (SONG *et al.*, 2009).

O trabalho de Velebná *et al.* (2015), mostrou a influência do molibdênio (Mo) sobre atividade do catalisador zeolítico ZSM-5 na desidroaromatização do metano. A ZSM-5 foi impregnada de diferentes maneiras com molibdênio, como: método de impregnação via úmido padrão (WIM), por impregnação úmida combinado com tratamento em rotavapor (RV), por impregnação úmida assistida por ultrassons (US) ou por irradiações de micro-ondas (MW) e um catalisador foi preparado por mistura mecânica de ZSM-5 com molibdênio de amônio (MM). Dentre esses materiais

sintetizados o que apresentou melhor resultado de conversão no processo de desidroaromatização do metano foi à amostra impregnada por via úmida assistida por irradiações de micro-ondas.

### 3.2.3 – Material mesoporoso Sílica Mesoporosa

A sílica parte dos compostos de dióxido de silício com fórmula geral  $\text{SiO}_2$  ou  $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , nas suas várias formas, presentes também as sílicas naturais e as sintéticas. A sílica  $\text{SiO}_2$  é apresentada como um sólido inorgânico eletricamente neutro. Tem uma estrutura tridimensional infinita, formada através de ligação covalente simples onde os átomos de oxigênio formam ponte com os átomo de silício (Si). Para formação do polímero inorgânico, o Si pode coordenar com até quatro ânions  $\text{O}^{2-}$ . Assim cada monômero forma um tetraedro  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , estes tetraedros podem compartilhar um ou mais vértices, obtendo por consequência uma grande variedade de estruturas dos silicatos (LAGALY, 1980).

No interior da sílica os átomos de silício apresentam uma conformação tetraédrica com o oxigênio formando a ligação denominada siloxano ( $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ ). Já os silícios presentes na superfície do material completam seu número de coordenação através de ligações com os grupos hidroxilas formando assim os grupos silanóis ( $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ ), que conferem caráter polar e adsorativo a superfície sendo responsáveis pela grande reatividade da sílica (NAWROCKI, 1997).

Entender o comportamento e a reatividade desses materiais é relevante no que consiste modificar quimicamente suas superfícies podendo ser utilizado em diversos fins. Através de modificações nos métodos de síntese, é possível obter materiais com área superficial, volume de poro, diâmetro de poro e diâmetro de partículas variáveis. A sílica pode sofrer o processo de organofuncionalização que consiste na modificação da superfície da sílica com diversos compostos orgânicos, conferindo diversas funcionalidades a esses materiais (HOFFMANN *et al.*, 2006).

No trabalho de Brahmi *et al.* (2013) foi estudada a organofuncionalização de sílicas mesoporosas. O desafio do trabalho consistiu em sintetizar uma rota de polimerização sol-gel de novo bimetálico alcoxisililo-germyl-ácido graxo metil-éster que deriva de uma nova classe de mesoporos sílicas-germano organofuncionais. Este

trabalho promoveu a utilização de síntese reativa de carboxílicos mesoporosos silicato-organo-germyl.

### 3.2.4– Material mesoporoso MCM-41

Pesquisadores da *Mobil Oil* relataram em 1992 a obtenção de uma família de materiais mesoporosos com tamanho e formato de poros bem definidos e ajustáveis, na faixa de 2 a 10 nm, que foi denominada M41S. Estes materiais foram sintetizados originalmente empregando um arranjo molecular tipo cristal líquido de tensoativos catiônicos, tais como CTAX (X é igual a  $\text{OH}^-$  ou  $\text{Cl}^-$  e  $\text{CTA}^+$  é o cátion cetiltrimetilamônio). Esses tensoativos atuam como agentes direcionadores para a condensação de silicatos e aluminossilicatos, em meio básico (KRESGE *et al.*, 1992).

Esta família de materiais é formada por três fases distintas Figura 9. A primeira é uma fase hexagonal pertencente ao grupo espacial  $P6mm$ , denominada MCM-41. A segunda é uma fase cúbica apresentando simetria  $Ia3d$ , denominada MCM-48. A terceira é uma fase lamelar instável, denominada MCM-50 (FYFE e FU, 1995).

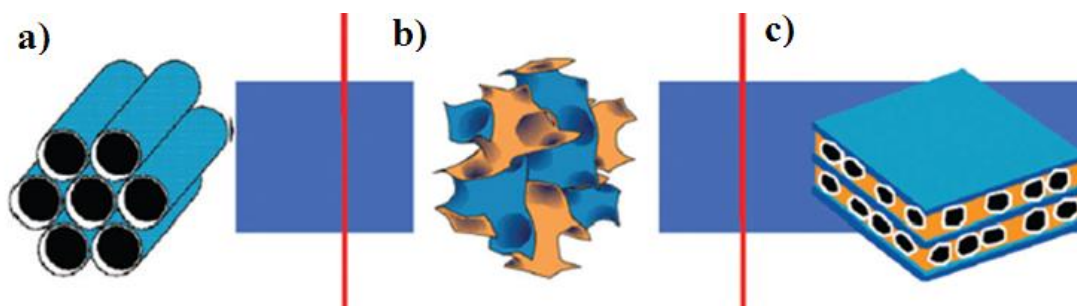


Figura 9 – Ilustração das estruturas mesoporosas da família M41S : a) MCM-41; b)MCM-48; c) MCM-50. Fonte: adaptado de (KRESGE e ROTH, 2013).

Diferentemente de outros materiais mesoporosos, que geralmente apresentam espaçamento de poros irregulares, o MCM-41 possui canais unidirecionais, que são arranjados em uma forma hexagonal regular. A parede dos poros, contudo, é formada por sílica que não apresenta uma boa ordenação a curta distância, podendo ser considerada amorfa. Entretanto, o difratograma de raios X do MCM-41 apresenta até cinco picos dependendo da regularidade do ordenamento da estrutura do material (MARLER *et al.*,1996).

O MCM-41 apresenta muitas vantagens sobre as zeólitas no seu uso como catalisador onde estão envolvidos reagentes apresentando tamanhos relativamente grandes. Entre suas principais propriedades, que lhe conferem um grande potencial de uso em catálise, está a sua alta área superficial e a presença de mesoporos de diâmetro bem definidos. Como a superfície destes materiais é constituída por sílica, que não apresenta carga elétrica, para sua utilização como catalisadores é necessária a funcionalização da sílica (CORMA *et al.*, 1995).

Os materiais mesoporosos também têm a capacidade de geração de acidez de Brönsted, por substituição de átomos de silício por alumínio. Entretanto, em experimentos realizados por Corma *et al.* (1994), quando comparado com a zeólita Y (Si/Al ~ 100), o MCM-41 (Si/Al ~ 14) apresentou menor acidez, que pode ter sido resultante de processos de desaluminação ou pela fonte de alumínio usada. Materiais mesoporosos possuem uma maior tendência a desaluminação durante a remoção do surfactante no processo de calcinação, que ocorre, principalmente, devido a hidrólise do alumínio da rede pelo vapor de água gerado durante a combustão do direcionador (SAYARI, 1996).

Alquilações de Friedel-Crafts podem ser feitas na presença da MCM-41. Sua excelente seletividade foi demonstrada durante a alquilação de 2,3-di-terc-butil-fenol com álcool cinamílico (ARMENGOL *et al.*, 1995). A forma ácida do Al-MCM-41 junto com Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi usada no craqueamento da nafta (LE e THOMSON, 1993). A utilização do Al-MCM-41 no craqueamento do gasóleo, resulta em mais fluidos líquidos com menor formação de gases e coque, se comparada com a sílica-alumina amorfa.

Nas reações de oxidação seletiva de parafinas, olefinas e álcoois é muito utilizado o titânio-silicato mesoporoso como catalisador.

O MCM-41 impregnado com heteropoliácidos (HPAs) apresentou boa atividade catalítica na esterificação em fase líquida do 1-propanol com ácido hexanóico, sendo observada uma atividade significativamente superior ao HPA puro (VERHOEF *et al.*, 1999).

A estrutura do mesoporo MCM-41 por se apresentar um bom suporte catalítico

pode ser modificada com vários materiais. Uma forma é a adição de grupos funcionais na superfície da sílica. A organo-funcionalização de sílicas mesoporosas como sítios-aromáticos oferece a possibilidade de introduzir múltiplas funcionalidades dentro da estrutura da sílica mesoporosa e apresentam menores custos de reagentes necessários a síntese obtendo compostos com características únicas de funcionalização desses materiais híbridos orgânico-inorgânico. Compostos sítio-aromáticos são materiais promissores para modificações das sínteses de sílicas mesoporosas como a MCM-41 (SCHMIDT *et al.*, 2016).

A estrutura do material mesoporoso MCM-41 também pode sofrer modificações após sua síntese hidrotérmica, adicionando grupos funcionais, através dos reagentes organo-silanos, por dois diferentes métodos de adição, com ou sem solvente. Os grupos funcionais metil e amino-propil, presentes nos organo-silanos, foram fixados na superfície da sílica mesoporosa MCM-41. Essas novas funções adicionadas ao material conferem uma nova reatividade da mesoestrutura modificada (LAGHAEI *et al.*, 2016)

### 3.2.5 –Materiais Micro-Mesoporosos

Zeólitas são materiais catalíticos de destaque em indústrias petroquímicas e de refino de petróleo, graças a sua estrutura microporosa, forte acidez e estabilidade hidrotérmica. Entretanto, a presença de microporos, que permitem uma seletividade em relação ao formato, limita suas aplicações catalíticas a moléculas pequenas devido a restrições de natureza espacial (WUTTKE, 2014). Moléculas com diâmetros maior que as presentes nas zeólitas obtém melhores resultados na transferência de massa nos processos (YOO *et al.*, 2012).

Para um melhor desempenho com relação a porosidade desses materiais foram desenvolvidos materiais mesoporosos da família M41S, que poros ajustáveis de aproximadamente 2-10 nm. Porém, uma desvantagem é que esses materiais apresentam uma acidez fraca, uma queda no potencial de troca iônica e baixa estabilidade hidrotérmica, característica essa derivada da sua natureza amorfa das paredes dos mesoporos (MENG *et al.*, 2009).



A união de materiais micro-mesoporosos vem crescendo, pois tem vantagens relativas às zeólitas, como também aos materiais mesoporosos, esses materiais podem ser denominados de compósitos e vêm se destacando como uma importante classe dos materiais catalíticos (IVANOVA, KNYAZEVA; 2013).

O trabalho de Santos (2004), apresentou a síntese pelo método hidrotérmico de materiais compósito micro-mesoporoso do tipo MCM-41/ZSM-5, atuando no processo de reforma catalítica do n-Octano, a utilização do ZSM-5 foi uma alternativa para melhorar as propriedades ácidas e o aumento da cristalinidade do MCM-41 pela recristalização das paredes contendo embriões de zeólitas microporosas. Na reforma do n-octano, os novos catalisadores se mostraram seletivos aos produtos isomerizados, que aumentaram a octanagem da gasolina, como também a produção de compostos aromáticos.

No trabalho de Tang e colaboradores (2012) foi sintetizado o compósito ZSM-5/MCM-41, avaliando-se sua capacidade catalítica no processo de desidratação do metanol para formação do Dimetil Éter (DME), combinados a catalisadores como Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. O resultado apresentou uma performance catalítica satisfatória entre as temperaturas de 270-290°C para produção de DME diretamente do gás de síntese. Em relação ao mecanismo de formação do material micro-mesoporoso, a constituição se dá com base na modelagem de cristal líquido (LTC), parte do tratamento alcalino que dissolve os aglomerados de Si-Al da estrutura de ZSM-5 para aluminossilicatos. Estes se aglomeram em torno das micelas do direcionador orgânico (CTMABr) assim formando as paredes do mesoporo. Tendo assim os aluminossilicatos com estrutura mesoporosa que são depositados sobre os cristais zeolíticos e assim obtendo como resultado o material micro-mesoporoso.

Em estudos recentes Li *et al.* (2016), sintetizaram um compósito o qual é constituído por um policristalino não ácido, *silicalite-1*, este revestido com a zeólita ZSM-5. Este compósito foi denominado HZSM-5@silicalite-1, tendo como objetivo a geração de olefinas partindo do CH<sub>3</sub>Br (Bromometano). Foram realizadas três amostras com diferentes quantidades do direcionador de estrutura TEOS (Ortosilicato de Tetraetila), que foram chamadas de ZS-0 (sem TEOS), ZS-1(1,07 de TEOS) e ZS-2 (2,14 de TEOS). Os resultados mostraram que o compósito ZS-2 apresentou boa

atividade catalítica e estabilidade, como também uma alta seletividade para olefinas leves com valores acima de 80%.

### 3.3 – TERRAS RARAS

O grupo de elementos conhecido como “terras raras” (TR) inclui os metais lantanídeos (elementos com número atômico entre  $Z=57$ , o lantânio, e  $Z=71$ , o lutécio), além de escândio ( $Z=21$ ) e ítrio ( $Z=39$ ) (CONNELLY *et al.*, 2005). O termo “terras” deve-se ao fato de que, ao longo dos séculos XVIII e XIX, tais elementos foram isolados, a partir de seus minerais, na forma de óxidos, já que a palavra “terra” era, à época, uma designação geral para óxidos metálicos (assim como em “terras alcalinas” ou “metais alcalino-terrosos”). Já o termo “raras” decorre do fato de que tais elementos foram inicialmente encontrados apenas em alguns minerais de regiões próximas a Ytterby, na Suécia, sendo que sua separação era consideravelmente complexa (ABRÃO, 1994; WERTS, 2005). A reunião dos elementos de terras raras em um único grupo é justificada pela similaridade de suas propriedades químicas, decorrentes, essencialmente, da configuração eletrônica característica desta família (SPEDDING, DAANE, 1961; MOELLER, 1975).

Ainda que pareçam raros, tornam-se cada vez mais presentes na vida do homem, seja em inúmeros aparelhos de uso cotidiano, seja nas mais diversas áreas do conhecimento científico. Dentre os mais de 250 minerais conhecidos que contêm TR, monazita ((La,Ce,Th)PO<sub>4</sub>), bastnasita ((La,Ce,Nd)CO<sub>3</sub>F) e xenotima ((Y,Dy,Yb)PO<sub>4</sub>) são os mais importantes e de maior demanda industrial (ABRÃO, 1994; SOUSA FILHO e SERRA, 2014).

#### 3.3.1- Lantânio

O Lantânio é um elemento da série dos lantanídeos, de número atômico 57 e símbolo La. Na tabela periódica está localizado no 3° grupo e 6° período, primeiro elemento dos lantanídeos, com coloração cinza prateado ou prateado branco sendo maleável, dúctil, macio, quimicamente ativo, entra em combustão espontânea quando exposto ao ar, bom condutor de calor e eletricidade, um dos metais mais reativos dos chamados "Terras Raras", sendo o primeiro da série de elementos que leva o seu nome (série dos lantanídeos), raramente achado na natureza e quando isso acontece sempre

em pequenas quantidades. Seus principais minerais são a Monasita (28%), Alanita e a Bastnasita (38%) (QUEIROZ *et al.*, 2001).

Na metalurgia, o lantânio é utilizado como elemento de liga em ligas metálicas. Em ligas de aço, quando acrescentado em pequenas concentrações melhora as características mecânicas e a maleabilidade. Em função de sua reatividade o lantânio também é utilizado como catalisador no craqueamento do petróleo. A Monasita (minério que possui 38% de Lantânio) é um tipo de areia de praia, encontrada nos Estados Unidos, Brasil, Índia, Canadá, Austrália, Argentina e alguns países da África. A produção mundial anual do óxido do elemento é de aproximadamente 12.000 toneladas e suas reservas naturais estimadas são de 6 milhões de toneladas. No Brasil, o mineral Monasita é encontrado no litoral brasileiro desde o Rio Grande do Norte até o Rio de Janeiro (ROCHA, 2005).

Aplicados em catalisadores de FCC, os elementos terras raras são comumente utilizadas na forma de óxidos (SOUSA-AGUIAR *et al.*, 2013; BAUGISA *et al.*, 2001; VIEIRA *et al.*, 2013) como também através da troca iônica realizada por um cátion solúvel derivado de um sal solúvel. O óxido de lantânio ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) é bastante utilizado em catalisadores multicomponentes, pois tem a capacidade de evitar a desativação dos catalisadores ácidos. O óxido de lantânio forma uma espécie  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  que reage com o carbono do coque que se deposita na fase ativa, assim aumentando a seletividade, a atividade e a estabilidade térmica dos catalisadores nos processos de craqueamento (SHACKLEFORD, 2016; MARCOS, 2012). A Figura 10 apresenta a estrutura do óxido de lantânio ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ).

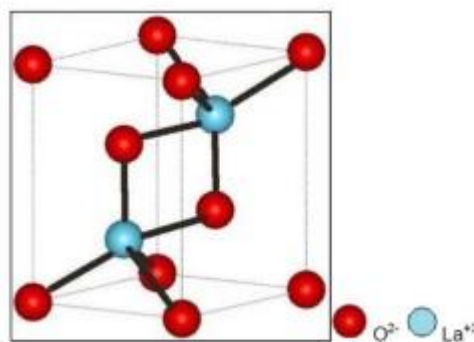


Figura 10 – Estrutura do  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Fonte: MACHADO, 2015.

### 3.4 – CATALISADORES MULTIFUNCIONAIS

Os catalisadores multicomponentes ou multifuncionais possuem zeólitas, material mesoporoso, terras raras, caulim, etc. Esses materiais são utilizados no auxílio de craqueamento catalítico, maximizando a produção de produtos desejados como as olefinas, por exemplo. Os métodos mais comuns para o preparo desses materiais são a impregnação, a troca iônica, precipitação ou deposição e a coprecipitação (GUO, 2016; SCHAMAL, 2011).

Em um trabalho recente Zhan *et al.* (2014), mostraram que uma característica típica dos elementos terras raras é o fato de possuírem orbitais 4f sem ocupação eletrônica completa e a contração dos lantanídeos. Essa característica resulta no seu desempenho catalítico único quando eles são utilizados como componentes ativos, ou como suportes de catalisadores.

Terras raras como lantânio e cério são amplamente estudadas pois apresentam alta eficiência quando utilizados na composição de catalisadores. Materiais catalíticos como terras raras são de grande destaque para áreas como indústrias petroquímicas, combustão catalítica, purificação do ar e de resíduos industriais, etc. (INNOCENZI *et al.*, 2015)

O lantânio como outros elementos vem sendo investigado devido ao seu real aumento na atividade de catalisadores multifuncionais. Em 2014, Long e colaboradores realizaram uma pesquisa onde foi impregnado lantânio (La) e fósforo (P) sobre o catalisador bifuncional, Zn/ZSM-5, com o objetivo de adicionar a este catalisador propriedades físico-químicas dos materiais, a que foram impregnados La e P, e assim promover um catalisador multifuncional com a capacidade de melhorar a performance na aromatização de olefinas. A presença de La obteve um aumento da espécie  $[\text{Zn}(\text{OH})]^+$ , e assim apresentando uma boa atividade de aromatização. Já a adição de P ao catalisador, da mesma forma que o La, também apresentou aumento na espécie  $[\text{Zn}(\text{OH})]^+$  reduzindo a perda da espécie de Zn. Por conseguinte, tanto o La quanto o P obtiveram um aumento da atividade de aromatização e a estabilidade do catalisador.

## 4– METODOLOGIA

Nesta parte do trabalho estão descritos os procedimentos utilizados para a obtenção e caracterização dos materiais microporosos, mesoporosos e compósitos micro-mesoporosos estudados. Também está descrito o procedimento para obtenção dos catalisadores impregnados com lantânio e a descrição dos testes catalíticos.

### 4.1 – REAGENTES/MATERIAIS PRECURSORES

Tabela 1 – Procedência e pureza dos reagentes utilizados nas sínteses dos materiais microporosos e mesoporosos.

Reagentes	Procedência	Pureza
NH <sub>4</sub> ZSM-5 comercial (Si/Al $\approx$ 80)	Zeolyst International – CBV8014	100%
Brometo de Cetiltrimetilamonio (CTMABr)	Neon	98%
Sílica gel (SiO <sub>2</sub> )	Vetec	95%
Silicato de Sódio (Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> )	Vetec	99%
Álcool Etílico (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O)	CRQ	99%
Óxido de Lantânio (La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Vetec	99%
Água deionizada (H <sub>2</sub> O)	-	-

Fonte: Produção própria.

### 4.2– SÍNTESE DOS CATALISADORES

#### 4.2.1- Produção da zeólita HZSM-5

Através da calcinação no forno mufla do produto comercial CBV8014 que representa a amostra ZSM-5 amoniacal (NH<sub>4</sub>ZSM-5) foi obtido o catalisador ZSM-5 na forma ácida representado por HZSM-5. As condições de calcinação utilizadas foram: faixa de temperatura de 30°C a 450°C, a uma razão de aquecimento de 10°C/min, durante um tempo de 4 horas.

#### 4.2.2- Síntese da Sílica Mesoporosa (SM)

A peneira molecular mesoporosa a base de sílica foi obtida partindo de sílica gel e silicato de sódio como fontes de silício e sódio, brometo de Cetiltrimetilamônio como direcionador estrutural e água deionizada. Para obtenção do material foi utilizado um gel de síntese com a seguinte composição molar: 4,730 CTMABr: 1,914Na<sub>2</sub>O: 2,472 SiO<sub>2</sub>: 45,248 H<sub>2</sub>O. A síntese foi realizada em duas etapas, consistindo no preparo de duas soluções. A solução 1 contém fonte de silício e sódio e metade da água destilada utilizada para a síntese. A solução 2 contém o direcionador CTMABr e a outra metade da água destilada necessária para síntese. A primeira solução foi preparada mantendo-se a mistura sob agitação constante a 60°C por duas horas. A segunda foi mantida sob agitação durante 30 min a temperatura ambiente. Após duas horas de agitação, a solução 1 foi adicionada sobre a solução 2, mantendo-se a mistura sob agitação por 30 minutos em temperatura ambiente, resultando na obtenção do gel de síntese. O gel de síntese foi colocado no recipiente de teflon e em seguida na autoclave a qual foi selada e levada a estufa a 100°C durante 24 horas. Ao final da síntese, o material foi filtrado a vácuo, lavado com água destilada, seco em estufa a 100°C por 2 horas (SOUZA *et al.*,2004).

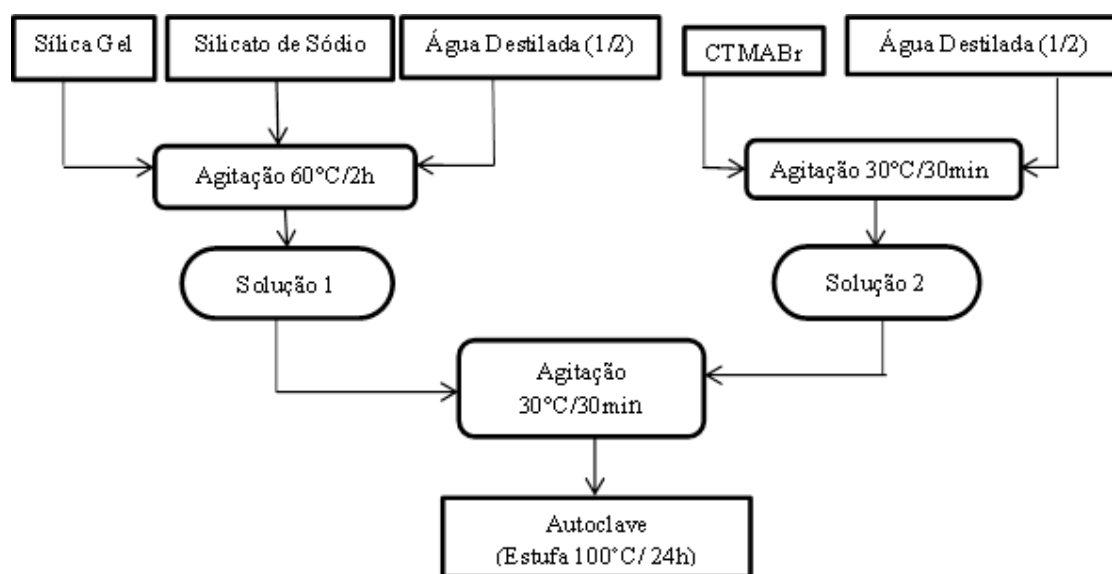


Figura 11 – Principais etapas de síntese do material mesoporoso Sílica Mesoporosa (SM).  
Fonte: Produção própria.

#### 4.2.3- Síntese do MCM-41

A peneira molecular mesoporosa MCM-41 foi obtida partindo de sílica gel e silicato de sódio como fontes de silício e sódio, brometo de Cetiltrimetilamônio como direcionador estrutural e água deionizada. Para obtenção do material foi utilizado um gel de síntese com a seguinte composição molar: 4,730 CTMABr: 1,914Na<sub>2</sub>O: 2,472 SiO<sub>2</sub>: 45,248 H<sub>2</sub>O. A síntese foi realizada em duas etapas, consistindo no preparo de duas soluções. A solução 1 contém fonte de silício e sódio e metade da água destilada utilizada para a síntese. A solução 2 contém o direcionador CTMABr e a outra metade da água destilada necessária para síntese. A primeira solução será preparada mantendo-se a mistura sob agitação constante a 60°C por duas horas. A segunda foi mantida sob agitação durante 30 min a temperatura ambiente. Após duas horas de agitação, a solução 1 foi adicionada sobre a solução 2, mantendo-se a mistura sob agitação por 30 minutos em temperatura ambiente, resultando na obtenção do gel de síntese. Após a preparação do gel o mesmo foi colocado em autoclave de teflon e aço e levado a estufa a 100°C por 72 horas. A cada 24 horas foi realizado a correção do pH do sistema para entre 9-10 com solução de ácido acético a 30% (Figura 12). Após esse tempo o produto foi retirado da autoclave e filtrado à vácuo, seguido de lavagem com água destilada e secagem em estufa a 100°C por 2 horas (SOUZA *et al.*,2004). O controle do pH foi determinante para o ordenamento hexagonal da estrutura do MCM-41.

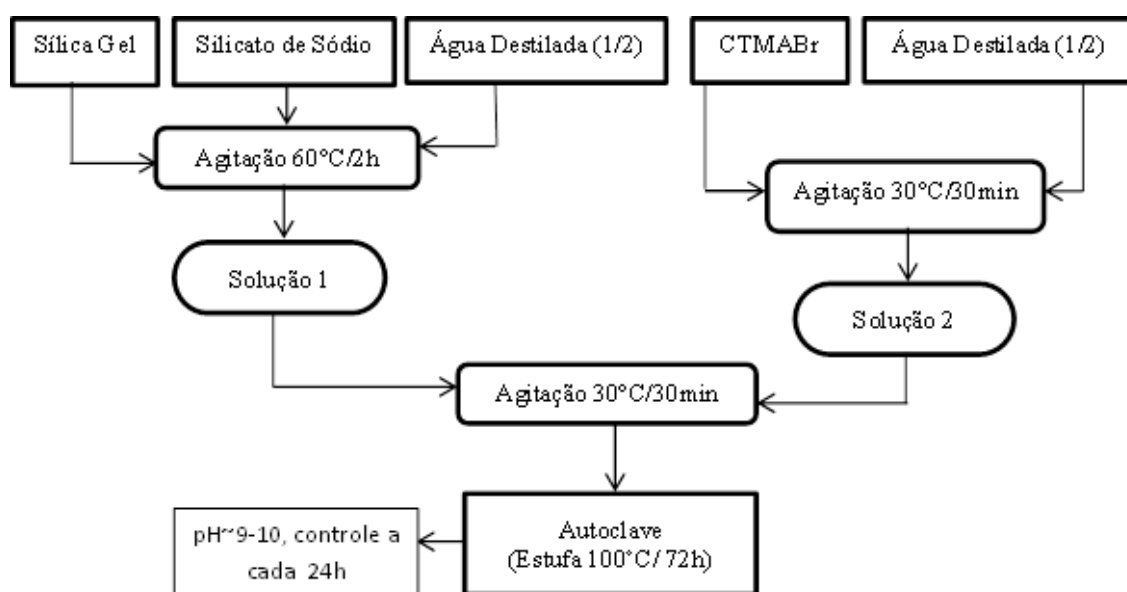


Figura 12 – Principais etapas de síntese do material mesoporoso MCM-41. Fonte: Produção própria.

#### 4.2.4- Calcinação

O processo de calcinação dos materiais SM e MCM-41 foi realizado para eliminação dos direcionadores orgânicos presentes no interior das estruturas, para liberação dos poros. A calcinação foi realizada a 450°C, com a razão de aquecimento de 10°C/min durante o tempo de 2 horas em fluxo de ar estático.

#### 4.2.5- Mecanossíntese do material composto micro-mesoporoso

Os catalisadores micro-mesoporosos foram preparado através da mecanossíntese partindo-se do HZSM-5, da SM e do MCM-41 calcinados. Estes materiais foram obtidos de acordo com os procedimentos já descritos anteriormente e em seguida foram previamente secos em estufa a 100 °C por 1 hora. A proporção mássica utilizada da zeólita HZSM-5 e do material mesoporoso (MCM-41 ou SM) foi de 1:4, sendo estes materiais misturados com auxílio de almofariz e pistilo e com homogeneização uniforme.

#### 4.2.6- Impregnação com Terra Rara (Lantânio)

Os catalisadores foram impregnados através do método de impregnação por via úmida seguindo a metodologia adaptada de Oliveira (2012). Previamente à impregnação, as amostras foram secas a 100 °C durante o tempo de duas horas, para retirada de umidade e gases pré-adsorvidos e em seguida foram deixadas em repouso em dessecador por 2 horas. Suspensões usando etanol como solvente foram preparadas para impregnação de 5% em massa de óxido de lantânio nos materiais. O procedimento de impregnação consistiu das seguintes etapas:

- a) Pesou-se a massa do material a ser impregnado, previamente seca.
- b) Preparou-se uma suspensão etanólica de óxido de lantânio para obter o carregamento desejado.



c) Adicionou-se lentamente o volume da suspensão do óxido de lantânio sobre o material, tendo o cuidado de umedecer todo o sólido.

d) Evaporou-se lentamente o solvente em estufa à temperatura de 70 °C.

## 4.3– CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

### 4.3.1-Difratometria de raios-X (DRX)

Todos os catalisadores sintetizados foram submetidos à análise de DRX. Para os materiais sintetizados, o principal objetivo foi verificar se ocorreu a formação ou manutenção da estrutura desejada. Já para os materiais impregnados com terra rara o objetivo da análise foi verificar se a integridade da estrutura foi mantida. Os difratogramas foram obtidos com radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ nm}$ ) e  $2\theta$  na faixa de 1,5 a 60°, sendo o passo de varredura de 0,020° min.

### 4.3.2- Adsorção de nitrogênio à 77 K

A análise por adsorção de nitrogênio a 77 K foi realizada tendo como objetivo confirmar o tipo de material poroso obtido comparando-se as isotermas de adsorção destes com a classificação de isotermas para materiais porosos, feita pela IUPAC (Figura 13), e também para obter informações área superficial específica das amostras. As análises foram realizadas no aparelho analisador por adsorção gasosa modelo NOVA 1200e (Quantachrome).

### 4.3.3- Análise Termogravimétrica (TG)

A análise termogravimétrica (TG) permite determinar a perda ou ganho de massa durante o aquecimento com programação de temperatura. Através da análise foi definida a melhor temperatura para calcinação das amostras e também o teor de água presente nos catalisadores calcinados. As medidas térmicas dos catalisadores foram

realizadas utilizando a termobalança da Shimadzu modelo TGA-50, mediante a taxa de aquecimento de  $30\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  até atingir  $900^{\circ}\text{C}$  num fluxo de  $40\text{ mLmin}^{-1}$  de nitrogênio.

#### 4.4 – AVALIAÇÃO CATALÍTICA DOS CATALISADORES

A fim de avaliar o potencial dos catalisadores: microporosos, mesoporosos e micro-mesoporosos, os mesmos foram submetidos à reação modelo de craqueamento de isopropilbenzeno em um microreator catalítico de leito fixo com fluxo contínuo. O microreator utilizado consistiu em um tubo de aço inox 316, com comprimento de 30 cm e 0,635 cm de diâmetro interno ( $\frac{1}{4}$ "). De modo a minimizar as limitações difusionais internas ao transporte de massa, durante a preparação do leito, 300,0 mg de cada amostra de catalisador foram utilizadas na forma de um fino pó e este foi colocado entre duas camadas de lã de quartzo alocadas de forma simétrica à distância longitudinal do reator com referência a sua entrada e saída. Foram também levados em consideração, os seguintes aspectos: reação isotérmica em leito fixo, fase vapor em estado de gás ideal, escoamento em fluxo pistonado, porosidade uniforme e queda de pressão no leito desprezível.

As condições reacionais do craqueamento catalítico do isopropilbenzeno (molécula modelo) foram determinadas em estudos prévios com isopropilbenzeno e com outras moléculas modelos (PUJRO *et al.*, 2012; RIBEIRO *et al.*, 2014). Antes do início das reações, após a colocação da amostra de catalisador no reator, as mesmas foram ativadas com aquecimento *in situ* em fluxo de nitrogênio de  $50\text{ mLmin}^{-1}$  partindo da temperatura ambiente até a temperatura de reação ( $450^{\circ}\text{C}$ ) com taxa de aquecimento de  $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ . Após alcançar essa temperatura o reator foi isolado, desviando o fluxo pelo *bypass* e nesse momento foi acionada a bomba que impulsionava uma seringa, contendo isopropilbenzeno líquido pelas linhas capilares de fluxo da unidade. A seringa de injeção de líquido tem um volume interno de 20 mL e é construída em aço inox, possuindo *orings* de vedação de Chemrez. O líquido foi injetado pela seringa a  $50\mu\text{L min}^{-1}$  e foi sendo continuamente vaporizado e transportado pelas linhas de fluxo de forma contínua a  $200^{\circ}\text{C}$  e se misturando com a corrente de gás inerte (nitrogênio) durante 10 minutos até que as linhas ficassem totalmente preenchidas da mistura, sendo direcionados após esse tempo ao reator em fluxo descendente de  $50\text{ mL min}^{-1}$ . Os gases

efluentes do reator foram injetados em intervalos de tempo de aproximadamente 3,5 minutos, através de uma válvula de amostragem Valco de 6 vias, em um cromatógrafo a gás Agilent 6890N equipado com uma coluna HP-5 – 5 % de *Phenyl Methyl Siloxane* de 30 m. A análise dos produtos foi realizada através do detector FID à temperatura de 300°C com fluxo na coluna de capilar 1 mL min<sup>-1</sup>. Os cromatogramas oriundos das injeções foram integrados através do software ChemStation da Agilent.

Como resposta do teste de avaliação do catalisador tem-se diretamente a conversão da molécula modelo que é calculada de acordo com o mostrado na Equação 1 e o rendimento em olefinas que foi representado através da produção de propeno.

$$C(\%) = \frac{Q_i - Q_f}{Q_i} \cdot 100\% \text{ (Equação 1)}$$

Onde:

C(%) = Conversão

Q<sub>i</sub> = Quantidade inicial da molécula modelo

Q<sub>f</sub> = Quantidade final da molécula modelo

## 4.5–DESATIVAÇÃO DOS CATALISADORES

### 4.5.1- Deposição de coque

A análise elementar de CHN dos catalisadores pós-reação foi realizada em um equipamento LECO CHN628 e seus resultados foram tratados através do software CHN628 versão 1.30. Este equipamento opera com o Hélio (99,995%) e oxigênio (99,99%), com temperatura do forno que vai até 950 °C e temperatura da chama até 850 °C. O equipamento foi calibrado com um padrão de EDTA (41,0% de C, 5,5% de H e 9,5% de N), utilizando um intervalo de massa entre 10-200 mg. O padrão e as amostras foram analisadas usando 200 mg de cada amostra em uma folha de estanho. Através dessa análise foi possível quantificar o teor de carbono nas amostras dos catalisadores na forma de coque.

## 5- RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1- DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

A Figura 13 mostra o difratograma de raios-X da zeólita ácida HZSM-5. A identificação das fases presentes foi realizada com base na comparação dos difratogramas da zeólita em estudo com dados da literatura (TREACY e HIGGINS, 2001). O difratograma de raios-X da zeólita HZSM-5 comprova que a amostra é formada por um material com estrutura do tipo MFI com alto grau de pureza. As linhas de difração mais intensas ocorrem próximas a  $2\theta = 7,9^\circ$ ;  $8,8^\circ$  e  $23,1^\circ$ . Estes picos e os demais apresentados são característicos desse tipo de material.

O difratograma de raios-X da sílica mesoporosa (SM) é mostrado na Figura 14. A SM exibe dois picos em aproximadamente  $2\theta = 2^\circ$  e  $2\theta = 5^\circ$  e uma elevação na linha de base com perfil de banda entre  $2\theta = 15^\circ$  e  $30^\circ$ . Este alo amorfo é tipicamente observado em sílicas amorfas e os dois primeiros picos observados entre  $2\theta = 2^\circ$  e  $5^\circ$  são típicos para sílicas mesoporosas.

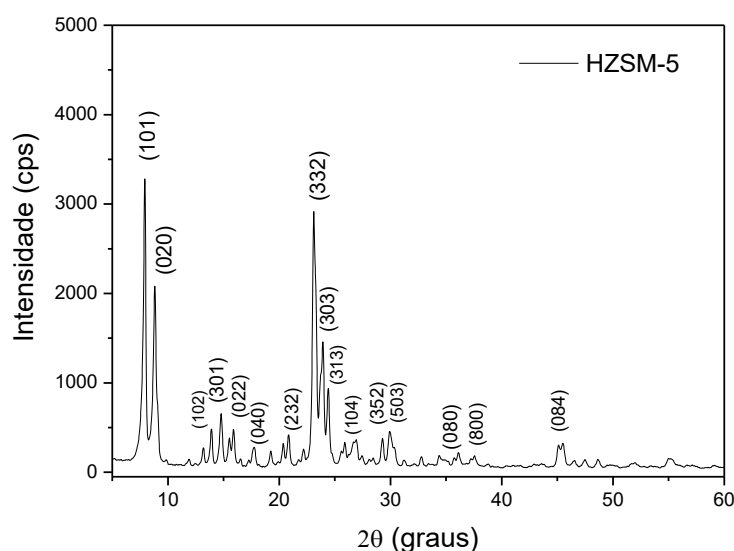


Figura 13 – Difratograma de raios-X da zeólita HZSM-5. Fonte: Produção própria.

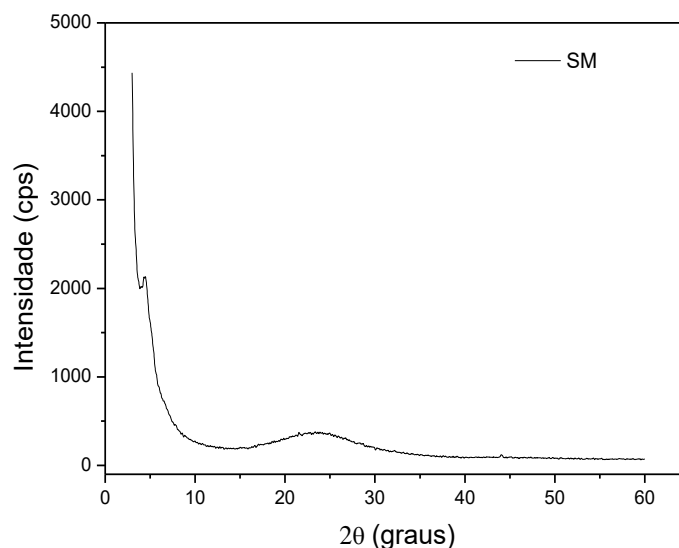


Figura 14 – Difratoograma de raios-X da Sílica Mesoporosa (SM).Fonte: Produção própria.

A Figura 15 têm-se o difratograma de raios-X do MCM-41. O padrão de DRX da amostra é típico do MCM-41 hexagonal e apresenta os picos de difração referentes aos planos (100), (110) e (200) localizados em valores de  $2\theta$  próximos a  $2,0^\circ$ ,  $3,6^\circ$  e  $4,2^\circ$ , respectivamente, como descrito pelos pesquisadores da *Mobil Oil Research Co* (Beck, *et al.*, 1992).

O valor do parâmetro mesoporoso ( $a_0$ ) para o MCM-41 foi calculado de acordo com a expressão  $a_0 = 2d_{(100)}/3^{0,5}$ , onde  $d_{(100)}$  = distância interplanar dos planos (100). O valor do parâmetro mesoporoso ( $a_0$ ) para o MCM-41 apresentado na Tabela 2 é similar aos encontrados na literatura (KRESGE e ROTH, 2013).

A Figura 16 têm-se os difratogramas de raios-X do óxido de lantânio. Os picos apresentados são devido a sua estrutura cristalinae aos planos de difração. Estes picos foram comparados com com a ficha padrão (002-0688) do banco de dados do *Joint Committee for Powder Diffraction Studies - International Centre For Diffraction Data* (JCPDS-ICDD) através dos três picos mais intensos, e também com outros dados da literatura (BAKIZ *et al.*, 2012; MACHADO, 2015) e são concordantes com o óxido de lantânio.

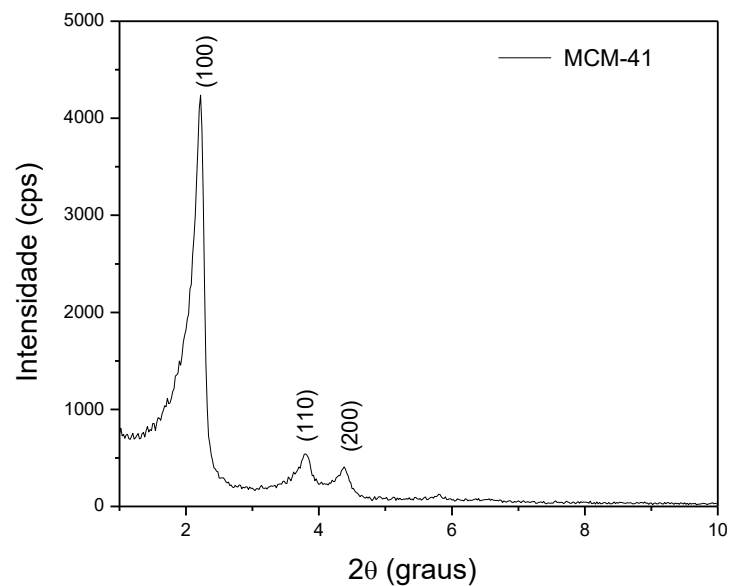


Figura 15 – Difratoograma de raios-X do MCM-41. Fonte: Produção própria.

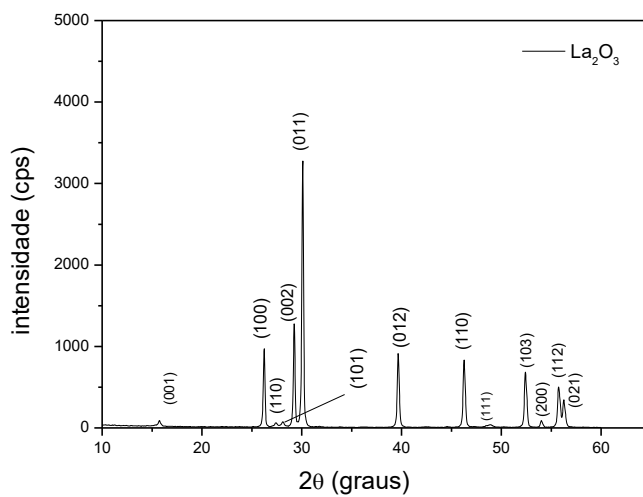


Figura 16 – Difratoograma de raios-X do La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Fonte: Produção própria.

Observando os difratogramas de raios-X dos materiais mesoporosos e micro-mesoporosos os quais foram impregnados com lantânio, mostrados nas Figuras 17 e 18, é possível identificar uma diminuição na intensidade dos picos de difração relativos ao

$\text{La}_2\text{O}_3$ , o que pode estar relacionado com a diluição do óxido de lantânio ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) nas estruturas (MACHADO, 2015; KHOSROW-POUR *et al.*, 2013).

A Figura 17A mostra o difratograma de raios-X em baixos ângulos do catalisador compósito micro-mesoporoso do tipo HZSM-5/SM e impregnados com lantânio La/HZSM-5/SM e na Figura 17B os mesmos catalisadores com difratogramas de raios-X a alto ângulo. O difratograma do compósito HZSM-5/SM apresentou picos de difração devido a zeólita e também devido a SM, nas mesmas regiões de  $2\theta$  descritas para a zeólita HZSM-5 e para a SM. O compósito HZSM-5/SM apresenta alguns picos característicos da HZSM-5 em ângulos  $2\theta = 8,9^\circ$  e também em  $2\theta = 25^\circ$ . Esses picos estão relacionados a cristalinidade presente na zeólita HZSM-5.

Para os materiais mesoporosos e micro-mesoporosos impregnados com lantânio, La/SM e La/HZSM-5/SM, é possível verificar a presença do lantânio de acordo com os picos de difração presentes em aproximadamente  $2\theta = 14; 30; 40$  e  $50^\circ$ .

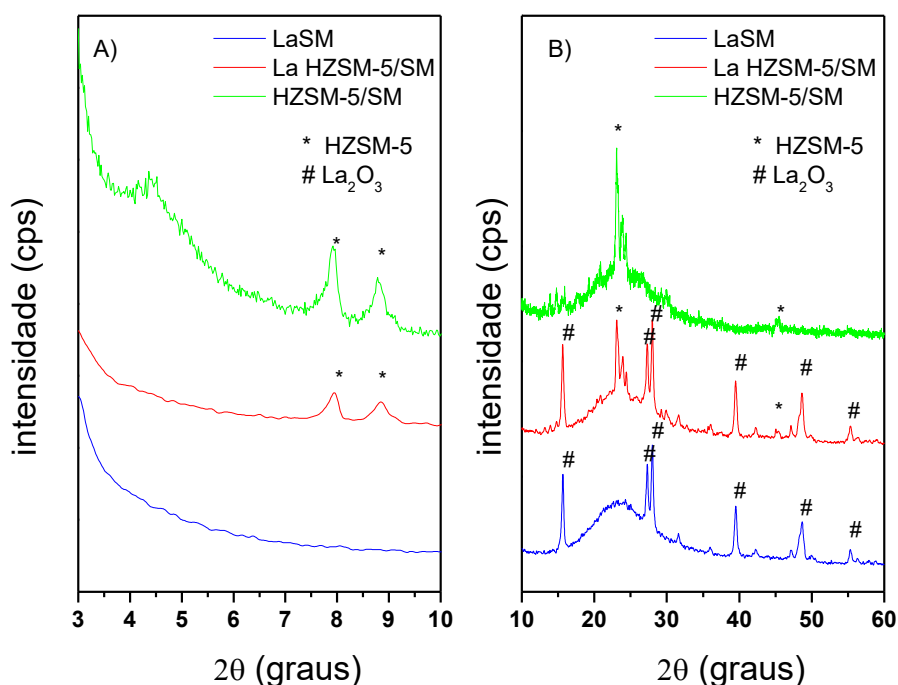


Figura 17– Difratograma de raios-X para: HZSM-5/SM, La/SM, La/HZSM-5/SM. Regiões de baixo e alto ângulos, A e B respectivamente. Fonte: Produção própria.

Na Figura 18A têm-se os difratogramas de raios-X em baixos ângulos do catalisador compósito micro-mesoporoso do tipo HZSM-5/MCM-41 e para este impregnado com lantânio (La/HZSM-5/MCM-41) e na Figura 18B os difratogramas de raios-X dos mesmos catalisadores em alto ângulo. Para comparação, o difratograma do La/MCM-41 também é apresentado. Todos os difratogramas dos compósitos apresentaram picos de difração referente ao MCM-41 em baixos ângulos ( $2\theta \approx 2,2, 3,6$  e  $4,2^\circ$ ), confirmando desta forma a manutenção da estrutura do mesmo no compósito. Ainda na Figura 18A os difratogramas dos materiais contendo lantânio, La/MCM-41 e LaHZSM-5/MCM-41, foi constatado uma redução significativa no ordenamento, que pode ser caracterizado pela diminuição da intensidade do pico de difração com o índice (100), isto mostra uma menor estabilidade deste material na presença do lantânio.

Os difratogramas dos materiais HZSM-5/MCM-41 e La/HZSM-5/MCM-41 apresentaram alguns picos característicos da HZSM-5 em ângulos  $2\theta = 7,9$  e  $8,8^\circ$ . Os difratogramas La/HZSM-5/MCM-41 e La/MCM-41 exibiram picos relacionados ao lantânio em  $2\theta = \sim 15,2^\circ$  e  $44,9^\circ$  (Figura 18B).

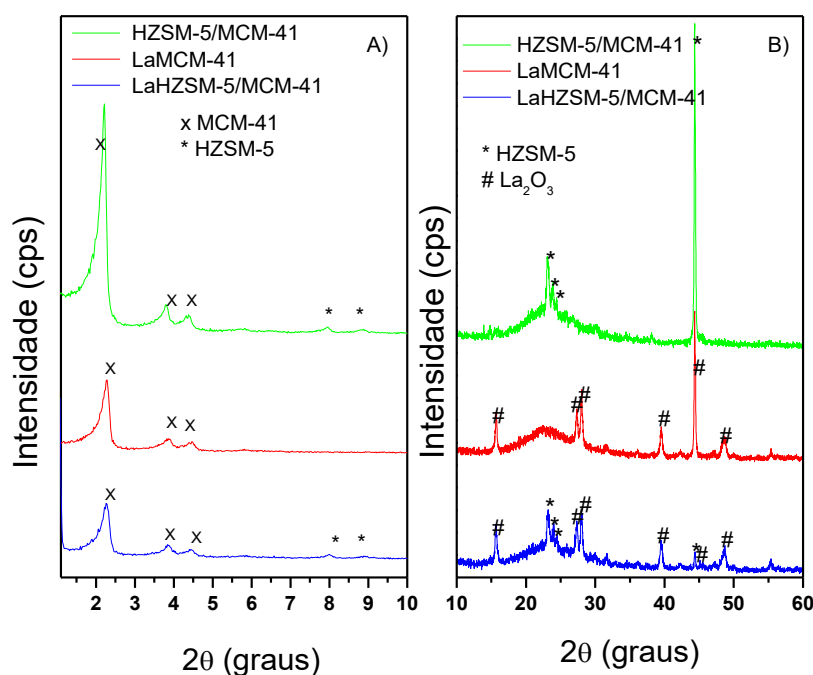


Figura 18 – Difratograma de raios-X para os materiais La/MCM-41, HZSM-5/MCM-41 e La/HZSM-5/MCM-41, regiões de baixo e alto ângulos, A e B respectivamente. Fonte: Produção própria.



A Tabela 2 apresenta o grau de ordenamento (GO) para o MCM-41 que foi calculado com relação ao pico (100) do MCM-41 e comparando-se a intensidade deste pico no MCM-41 puro com relação às respectivas intensidades nas demais amostras. Os valores do parâmetro mesoporoso ( $a_0$ ) e o grau de ordenamento para o MCM-41 nos catalisadores La/MCM-41, HZSM-5/MCM-41 e La/HZSM-5/MCM-41. De acordo com o apresentado na Figura 18 é possível observar que a intensidade dos picos relativos ao MCM-41 é ligeiramente diminuída nas amostras La/MCM-41 e La/HZSM-5/MCM-41 em relação ao MCM-41 puro. Isto é refletido na diminuição do grau de ordenamento da estrutura. Além disto, também é possível observar que ocorreu nestas amostras o deslocamentos desses picos para ângulos um pouco maiores em  $2\theta$  (Tabela 2), o que é demonstrado através da ligeira redução nos valores do parâmetro mesoporoso nas amostras La/MCM-41 e La/HZSM-5/MCM-41. Estes aspectos podem estar relacionados à estabilidade hidrotérmica do material, que pode ter sido afetada durante os procedimentos de síntese, assim como a condensação dos grupos silanóis e contração da rede do MCM-41. Apesar disto, pode-se concluir que esta redução no valor do parâmetro mesoporoso não é significativa, e que a presença dos três picos característicos do MCM-41 é um indicativo que os mesocanais são mantidos (KRESGE e ROTH, 2013).

Tabela 2 – Principais parâmetros estruturais do MCM-41 nos catalisadores.

Catalisador	Índice de Miller (hkl)	$2\theta$ (graus)	$d_{100}$ (nm)	$a_0$ (nm)	GO (%)
MCM-41	(100)	2,22	3,98	4,60	100
La/MCM-41	(100)	2,28	3,88	4,48	31
HZSM-5/MCM-41	(100)	2,22	3,99	4,60	97
La/HZSM-5/MCM-41	(100)	2,27	3,90	4,50	24

Fonte: Produção Própria.

## 5.2- ANÁLISE TERMOGRAVIMETRICA (TG)

A Figura 19 ilustra as curvas TG da zeólita não calcinada  $\text{NH}_4\text{HZSM-5}$  (NCAL) e a zeólita ácida  $\text{HZSM-5}$  (CAL). A zeólita comercial  $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$  apresenta estágios de perdas de massas entre as temperaturas de  $100^\circ\text{C}$  a  $500^\circ\text{C}$ , que estão relacionados à dessorção de água e também a liberação da amônia (SANTOS, 2014). Já a amostra  $\text{HZSM-5}$  tem perda de massa na faixa de temperatura entre  $25$  a  $200^\circ\text{C}$ , causada pela dessorção de água fisicamente adsorvida dentro dos poros da estrutura, típico de zeólitas, que pode ocorrer em uma única etapa segundo (FUNGARO e BORRELY, 2012).

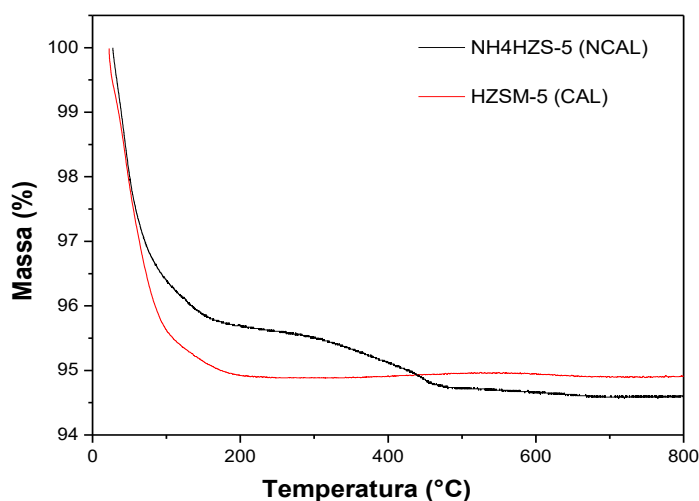


Figura 19 – Curvas termogravimétricas(TG) da zeólita amôniacal  $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$  e a zeólita ácida  $\text{HZSM-5}$ . Fonte: Produção própria.

A Figura 20 mostra as curvas de TG para SM calcinada (CAL) e não calcinada (NCAL). Para os dois materiais mesoporosos pode-se observar eventos de perda de massa localizados nas faixas de temperaturas de  $25$  a  $100^\circ\text{C}$  referente à dessorção de água fisicamente adsorvida. Para o material SM (NCAL), a perda de massa na faixa de temperatura entre  $100$  a  $350^\circ\text{C}$  é atribuída à remoção dos direcionadores (CTMABr) dos poros. Para o material SM (CAL), na temperatura entre  $100$  e  $350^\circ\text{C}$ , a perda de

massa é devido a direcionador remanescente. Comportamento térmico semelhante também é relatado na literatura para materiais correlatos (ARAUJO; JARONIEC, 2000; ARAUJO *et al.*, 2001, SOUZA *et al.*, 2004).

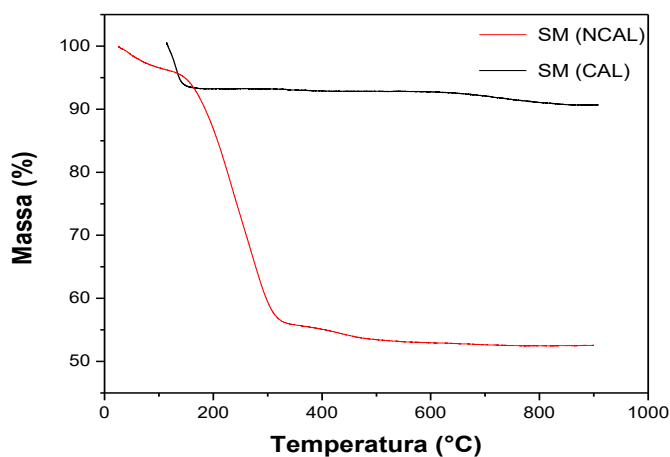


Figura 20 – Curvas termogravimétricas (TG) da sílica mesoporosa, não calcinada (NCAL) e calcinada (CAL). Fonte: Produção própria.

A Figura 21 mostra as curvas TG do MCM-41 não calcinado (NCAL) e calcinado (CAL). O MCM-41 calcinado apresenta uma única perda de massa que está entre as temperaturas de 25° a 100°C, esse evento é relacionado à remoção ou dessorção da água fisissorvida nos poros e na superfície deste material. Já o MCM-41 não calcinado apresenta dois eventos de perda de massa, onde o primeiro está entre as temperaturas de 25 a 150°C, que está relacionada à dessorção da água fisissorvida na superfície do MCM-41 e a segunda perda de massa é mais elevada e ocorre entre as temperaturas de 200 a 350°C aproximadamente, e é atribuída a remoção dos direcionadores (CTMABr) (SELVARAJ *et al.*, 2002; SANTANA, 2014).

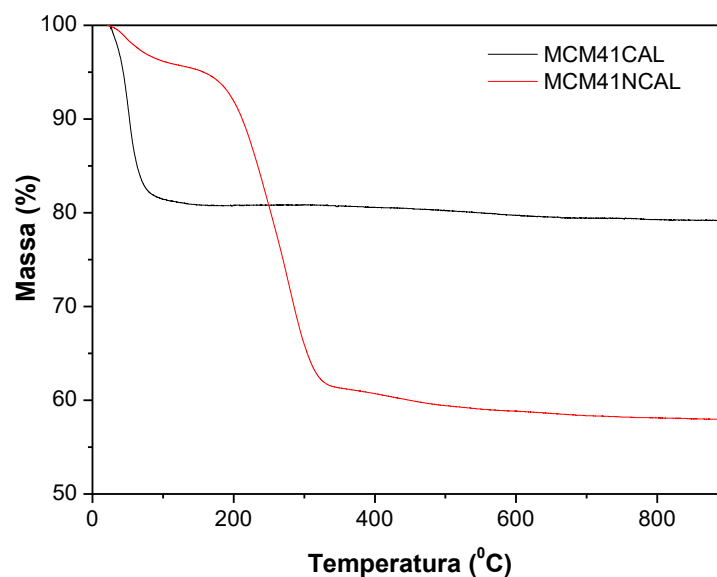


Figura 21 – Curvas termogravimétricas (TG) do MCM-41, não calcinada (NCAL) e calcinada (CAL). Fonte: Produção própria.

A Tabela 3 é possível observar as perdas de massa significativas nas faixas de temperaturas correspondentes a cada material precursor. Os maiores valores de perda de massa foram apresentados para os catalisadores mesoporosos SM e MCM-41, isso é explicado, pois estes materiais tem a presença do direcionador (CTMABr) em seus poros. A zeólita ácida HZSM-5 foi a que apresentou menor perda por eliminar apenas a água fisissorvida e também por possuir poros de tamanho menor.

Tabela 3 – Perdas percentuais de massa e respectivas faixas de temperatura para os materiais: ZSM-5, SM e MCM-41.

Amostras	Faixas de Temperatura/Perda de massa (%)			
	25-100°C	100-350°C	350-800°C	25-800°C
NH <sub>4</sub> HZSM-5	4,5	1,0	1,0	6,5
HZSM-5	5,0	-	-	5,0
SM (CAL)	6,9	-	1,4	8,3
SM (NCAL)	6,5	15,0	-	21,5
MCM-41 (CAL)	16,5	-	-	16,5
MCM-41 (NCAL)	4,0	32,5	-	36,5

Fonte: Produção própria.

### 5.3 – ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO A 77K

Adsorção física de gás é uma técnica onde se estuda características porosas de materiais sólidos e as mudanças ocorridas neles. A técnica determina com precisão a quantidade de gás adsorvido sobre um material sólido, obtendo informações valiosas sobre as propriedades porosas, texturais e estruturais (GROEN, 2007).

As isotermas de adsorção de nitrogênio a 77 K da zeólita microporosa HZSM-5 e dos mesoporosos SM, e MCM-41 são mostradas nas Figuras 22 a 24. Os catalisadores sintetizados foram classificados seguindo as recomendações da IUPAC, como isotermas do tipo I (HZSM-5) ou IV (SM e MCM-41), típicas de materiais micro e mesoporosos, respectivamente.

A Figura 22 mostra a isoterma de adsorção de N<sub>2</sub> da HZSM-5. Esta apresenta-se como uma isoterma mais próxima ao tipo I, definida em uma pressão relativa baixa, correspondendo ao mecanismo de adsorção em microporos com superfícies externas pequenas. Essa isoterma também é obtida quando na adsorção há formação apenas de monocamadas. Pode-se ver também que esta atinge um patamar em  $P/P_0 = 0,8$ , indicando o preenchimento completo dos microporos (KINGER *et al.*, 2000 e ALVES *et al.*, 2012).

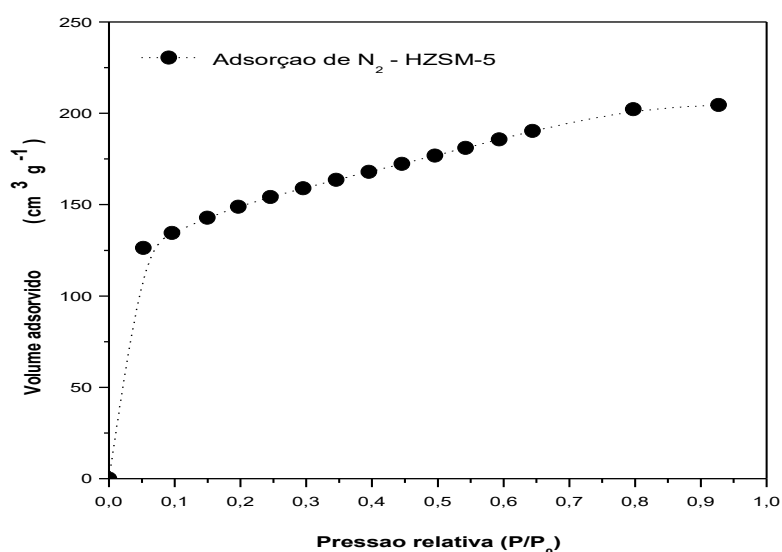


Figura 22 – Isotherma de adsorção de nitrogênio para zeólita HZSM-5. Fonte: Produção própria.

As Figuras 23 e 24 representam isotermas do tipo IV, característica de materiais mesoporosos segundo a classificação da IUPAC. Estas isotermas apresentam a adsorção de  $N_2$  a baixas pressões relativas,  $P/P_0$  menor que 0,2, que refere-se a cobertura da monocamada, já a inflexão presente em  $P/P_0$  próximo de 0,3 indica condensação capilar dentro de mesoporos uniformes. O aumento da adsorção obtida na  $P/P_0$  cerca de 0,8 indica a presença de poros maiores os quais são preenchidos a pressões relativas maiores apresentando uma ampla distribuição de poros (CESTEROS e HALLER, 2001; ORDOMSKY *et al.*, 2007).

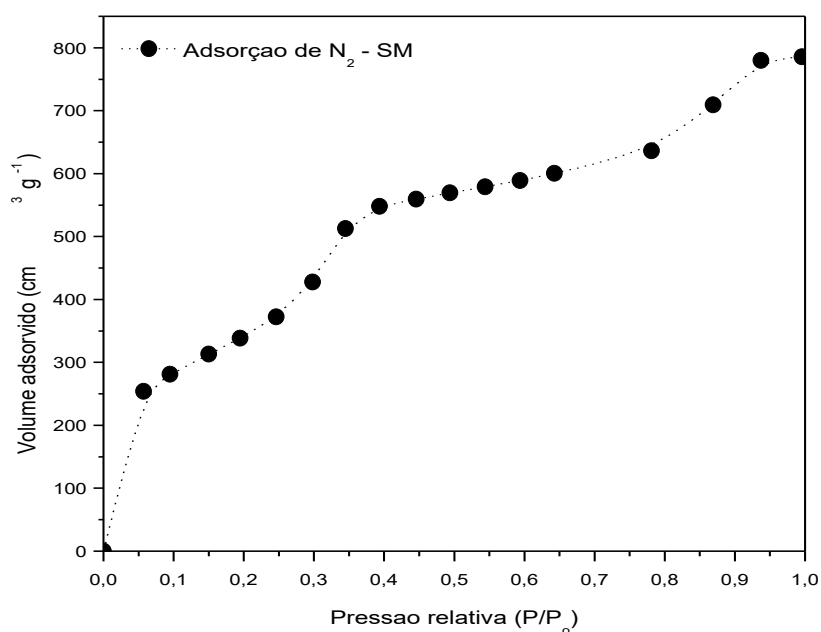


Figura 23 – Isoterma de adsorção de nitrogênio para a Sílica Mesoporosa (SM). Fonte: Produção própria.

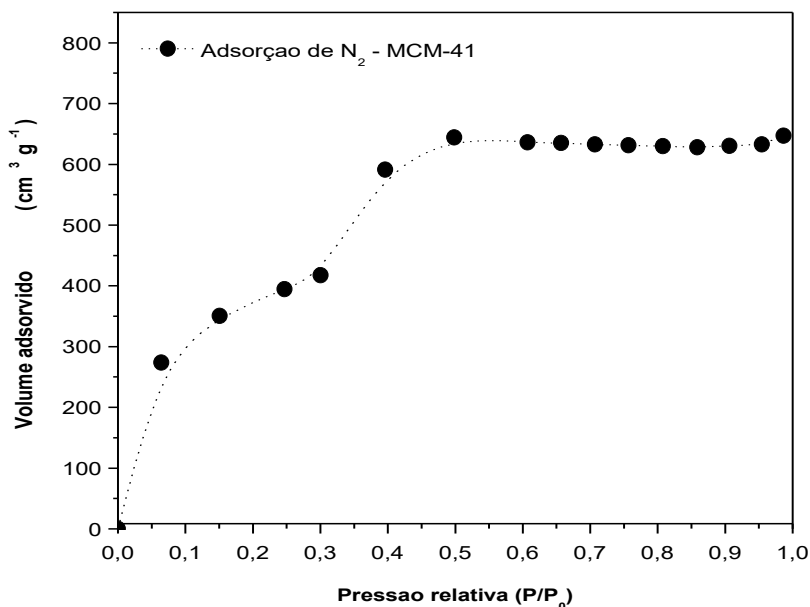


Figura 24 – Isoterma de adsorção de nitrogênio para o MCM-41. Fonte: Produção própria.

Os valores da área superficial ( $S_{\text{BET}}$ ) foram obtidos através do método BET para valores de pressão relativa  $P/P_0$  entre 0,05 e 0,30. Os valores estão apresentados na Tabela 4. De acordo com os dados apresentados, verifica-se que os valores para  $S_{\text{BET}}$  são condizentes com os valores reportados na literatura para sólidos com estrutura mesoporosa (BECK *et al.*, 1992) como também para estrutura microporosa (SILVA, 2004).

A Tabela 4 mostra que a SM foi a que resultou em um maior valor de área superficial frente aos demais catalisadores. O material mesoporoso SM apresentou uma redução no valor da área superficial quando comparado aos materiais compósitos contendo a zeólita HZSM-5 e o La, como visto para os catalisadores do tipo HZSM-5/SM, La/SM, La/HZSM-5/SM. De uma forma similar o MCM-41 também apresentou uma redução no valor da área após a impregnação com lantânio (no La/MCM-41). Isto pode estar relacionado a presença de partículas da zeólita HZSM-5 e/ou do óxido de lantânio no interior dos mesoporos da peneira molecular (MACHADO, 2015). O óxido de lantânio também é responsável por diminuir a área superficial destes materiais causando bloqueio em seus poros (VIEIRA *et al.*, 2013).

O material mesoporoso MCM-41 apresentou um comportamento inverso ao da SM. Os materiais compósitos HZSM-5/MCM-41 e La/HZSM-5/MCM-41 apresentaram um aumento no valor de área superficial quando comparado ao valor do MCM-41 puro. Este resultado sugere que provavelmente o óxido de lantânio esteja na superfície externa do catalisador MCM-41 e consequentemente aumentando sua área superficial (LUZ JR. *et al.*, 2010).

Tabela 4 – Propriedades texturais dos catalisadores microporoso, mesoporosos e micro-mesoporosos.

Catalisadores	Propriedades Texturais
	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)
HZSM-5	468
La/HZSM-5	483
SM	1459
La/SM	963
MCM-41	1070
La/MCM-41	1022
HZSM-5/SM	1407
La/HZSM-5/SM	884
HZSM-5/MCM-41	1129
La/HZSM-5/MCM-41	1216

Fonte: Produção Própria.

## 5.4- AVALIAÇÕES CATALÍTICAS

A Figura 25 mostra os resultados dos testes catalíticos de craqueamento de cumeno em função do tempo de reação usando os catalisadores micro-mesoporosos HZSM-5/MCM-41 e HZSM-5/SM (Figura 25a) e impregnados com lantânio LaHZSM-5/SM, LaHZSM-5/MCM-41 (Figura 25b). Para efeito de comparação, os resultados dos testes catalíticos dos catalisadores HZSM-5, MCM-41, SM, La/HZSM-5, La/SM e La/MCM-41 também são apresentados.

Conforme pode ser observada nesta Figura 25, a conversão do cumeno sobre os catalisadores se mantém praticamente constante em função do tempo de reação, exceto



para os catalisadores HZSM-5/SM, SM, La/HZSM-5, La/SM e La/MCM-41 cuja conversão diminui lentamente em função do tempo de reação.

De acordo com os resultados pode-se observar que o catalisador HZSM-5/SM obtido nesse estudo mostrou uma maior conversão do cumeno em relação aos demais catalisadores, e que a presença do lantânio neste mesmo compósito não apresentou um aumento na conversão como ocorreu com o compósito LaHZSM-5/MCM-41 em que a presença do lantânio promoveu um ligeiro aumento nos valores de conversão em comparação ao catalisador HZSM-5/MCM-41. Em geral a escala de atividade variou na sequência: HZSM-5/SM > SM > LaHZSM-5/MCM-41 > HZSM-5/MCM-41 > LaHZSM-5/SM > MCM-41 > LaSM > La/HZSM-5 > HZSM-5 > La/MCM-41 e os níveis de conversão variaram na faixa de 3 a 10%.

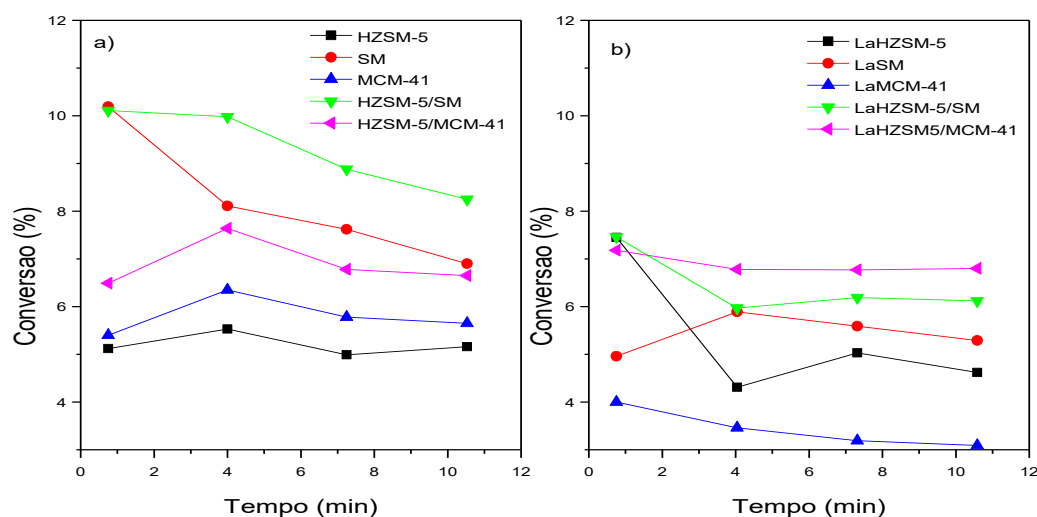


Figura 25 – Conversão do cumeno sobre catalisadores: a) HZSM-5, MCM-41, SM, HZSM-5/MCM-41, HZSM-5/SM; e b) LaHZSM-5, LaMCM-41, LaSM, LaHZSM-5/MCM-41 e LaHZSM-5/SM. Fonte: Produção própria.

Embora os catalisadores HZSM-5/MCM-41, MCM-41, La/HZSM-5/MCM-41 e La/MCM-41 tenham apresentado valores do parâmetro mesoporoso muito próximos, os valores do grau de ordenamento variou significativamente para cada catalisador mostrado na Tabela 2. Apesar das diferenças nestas características não houve diferenças muito expressivas no desempenho dos catalisadores em relação a estas características. O catalisador HZSM-5/SM que não apresenta grau de ordenamento hexagonal mostrou a maior atividade catalítica.

O efeito da presença do lantânio nos catalisadores também pode ser observado nos resultados apresentados na Figura 25b. Em geral o lantânio é inserido na composição do catalisador para melhorar sua atividade, seletividade e estabilidade (MARCOS, 2012; MACHADO, 2015). De uma forma geral, a inserção do lantânio provocou um ligeiro aumento na conversão, exceto para as amostras La/HZSM-5/SM, La/SM e La/MCM-41, em que foi observado um comportamento contrário. Nestes casos, isto pode estar correlacionado com um maior bloqueio do sistema de poros do compósito HZSM-5/SM, da SM e do MCM-41 devido a presença do lantânio.

O efeito do componente zeolítico microporoso (HZSM-5) também pode ser observado. Embora a zeólita HZSM-5 deva apresentar uma acidez significativamente maior do que o MCM-41, em geral foi observado uma atividade menor para os dois catalisadores que não contém o componente mesoporoso e contém apenas o componente zeolítico (HZSM-5 e La/HZSM-5) do que o MCM-41 e a SM. Isto sugere que possa estar ocorrendo alguma restrição difusional para evolução do cumeno nos poros da zeólita. Ou seja, como o diâmetro cinético do cumeno é de 6,8 Å, pode-se inferir que esta molécula possa estar sofrendo alguma restrição difusional nas aberturas da zeólita ZSM-5, a qual tem de 5 a 5,7 Å (AL-KHATTAF e LASA, 2002).

A restrição difusional ocorre, pois a atividade catalítica quando se trata de materiais com estrutura porosa é bastante influenciada pelo transporte de espécies químicas, pois a difusividade de moléculas reagentes, assim como dos produtos formados no interior do meio poroso destes materiais depende do diâmetro dos poros. Moléculas maiores com o diâmetro próximo ao diâmetro de poro têm sua difusão prejudicada e, conseqüentemente, um acesso difícil aos sítios ativos do catalisador, como também produtos volumosos podem ficar retidos ou ter sua formação desfavorecida (PUJRO *et al.*, 2012).

Estes resultados sugerem que o cumeno não sofre limitações difusionais no componente mesoporoso (MCM-41 e SM) do catalisador e que a conversão é influenciada pelo efeito sinérgico entre o componente mesoporoso, o componente microporoso zeolítico, e a presença de lantânio.

A formação de propeno e benzeno na proporção de 1:1, está de acordo com a proposta de mecanismo para o craqueamento do cumeno em meio ácido, Figura 26. Porém há formação de outros produtos em quantidades bem reduzidas, podendo ser

formados por reações secundárias quando se tem a presença de catalisadores com força ácida elevada (ANNUAR *et al.*, 2014).

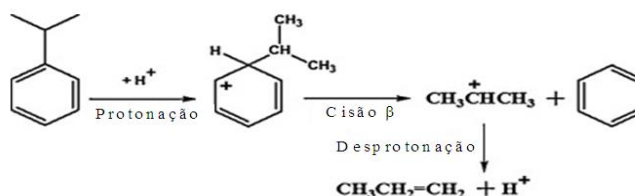


Figura 26 – Mecanismo de reação do craqueamento catalítico do cumeno produzindo propeno e benzeno. Fonte: (ANNUAR *et al.*, 2014).

Na Figura 27 são apresentados os resultados de produção de propeno após o craqueamento catalítico do cumeno. A Figura 27 mostra que os catalisadores micro-mesoporosos La/HZSM-5/MCM-41, HZSM-5/SM e HZSM-5/MCM-41 são os únicos que têm uma produção de propeno relativamente constante, enquanto que para os demais esta oscila significativamente. Os valores de produção de propeno para os catalisadores La/HZSM-5/MCM-41 e HZSM-5/MCM-41 são intermediários, sendo que para o catalisador HZSM-5/SM esta foi maior do que para o catalisador HZSM-5/MCM-41 e o LaHZSM-5/MCM-41. O melhor resultado apresentado pelo HZSM-5/SM é explicado por sua elevada área superficial apresentado nos resultados da Tabela 4, esse aumento da área superficial indica uma maior difusividade da molécula de cumeno sobre o compósito, obtendo assim uma elevada produção de propeno.

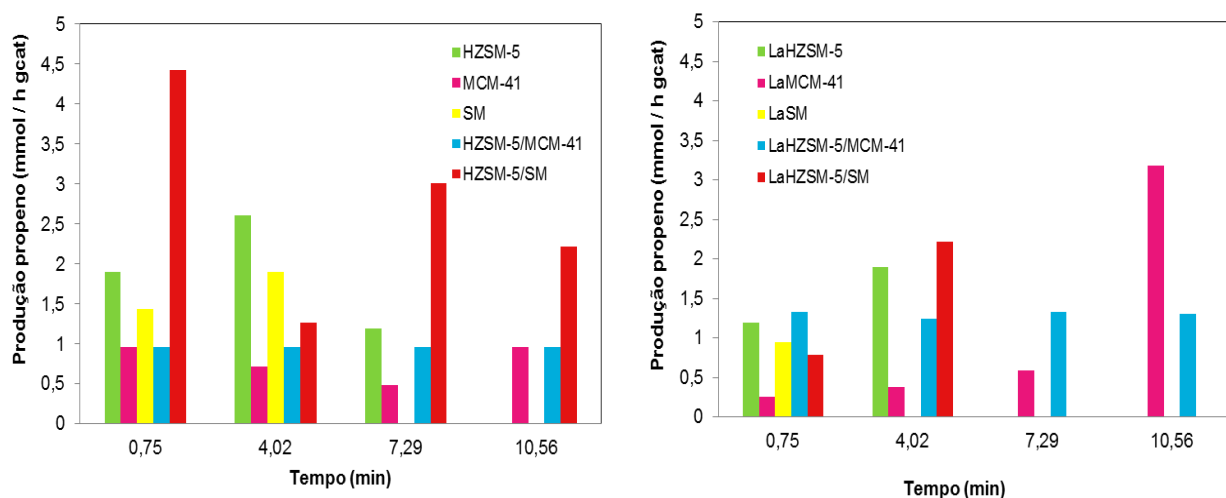


Figura 27 – Produção de propeno sobre os catalisadores HZSM-5, MCM-41, SM, HZSM-5/MCM-41, HZSM-5/SM, LaHZSM-5, LaMCM-41, LaSM, LaHZSM-5/MCM-41 e LaHZSM-5/SM. Fonte: Produção própria.

Para menores tempos de reação, a zeólita (HZSM-5 e La/HZSM-5) mostrou resultados mais expressivos de produção de propeno quando comparado a maior parte dos catalisadores, porém com o aumento do tempo de reação e queda na atividade do catalisador esta reduziu drasticamente. Por outro lado, o compósito HZSM-5/SM apresentou o crescimento muito mais expressivo na produção de propeno tendo o menor resultado durante o segundo tempo de reação, mas ainda assim obtendo respostas melhores que o compósito HZSM-5/MCM-41 e LaHZSM-5/MCM-41. Porém o mesmo compósito impregnado com lantânio, LaHZSM-5/SM, mostrou produção de propeno menor e apenas nos dois primeiros tempos de reação. Uma elevada produção de propeno pode não ser um resultado interessante quando este atua na geração de coque e desativa severamente o catalisador.

Na Figura 28 são apresentados os resultados de produção média de propeno após o craqueamento catalítico do cumeno comparando todos os catalisadores sintetizados.

Embora os catalisadores La/HZSM-5/MCM-41 e HZSM-5/MCM-41 tenham gerado valores intermediários de produção de propeno, o fato destes terem sido constantes e destes catalisadores terem apresentado valores de conversão intermediários, pode-se concluir que ainda assim o compósito HZSM-5/SM foi o melhor catalisador para a produção de propeno tendo uma produção média entre as 4 reações de 2,73 (mmol/h.gcat). Estes resultados são comparáveis com os resultados da literatura que mostraram que catalisadores micro-mesoporosos têm atividade catalítica para a produção de olefinas leves (Li *et al.*, 2016).

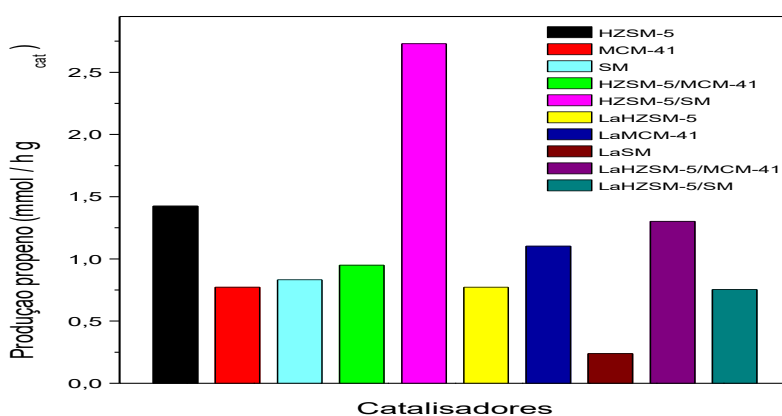


Figura 28 – Produção média de propeno sobre os catalisadores HZSM-5, MCM-41, SM, HZSM-5/MCM-41, HZSM5/SM, LaHZSM-5, LaMCM-41, LaSM, LaHZSM-5/MCM-41 e LaHZSM-5/SM. Fonte: Produção própria.

## 5.5- DESATIVAÇÕES DOS CATALISADORES

O estudo de desativação das diferentes amostras de catalisadores após a reação foi realizado através do método de combustão total, em que a deposição de coque sobre os catalisadores é representada como porcentagem de carbono total impregnado nas amostras, como demonstrado na Tabela 5. Os catalisadores analisados foram os compósitos HZSM-5/MCM-41 e HZSM-5/SM e os mesmos impregnados com lantânio LaHZSM-5/MCM-41 e LaHZSM-5/SM.

A Tabela 5 mostra a presença, em porcentagem elementar, de Carbono (C%), Hidrogênio (H%) e Nitrogênio (N%) sobre os catalisadores analisados. De acordo com alguns trabalhos na literatura, foi possível observar que os catalisadores apresentaram baixos teores de coque, mais ainda na faixa dos valores típicos que são obtidos em catalisadores de craqueamento catalítico. Os catalisadores que apresentaram maior porcentagem de deposição de coque em sua estrutura foram os que resultaram em maior atividade catalítica, como também é previsto pela literatura (ABREU, 2012; LIMA, 2007). Como já ressaltado esses resultados estão diretamente de acordo com os resultados observados nos testes catalíticos, em que os compósitos HZSM-5/SM e LaHZSM-5/MCM-41 foram os que tiveram melhores resultados de conversão.

Tabela 5 – Percentagens totais de carbono depositado na forma de coque, hidrogênio e nitrogênio sobre os catalisadores compósitos com e sem lantânio.

Amostras	C %	H %	N%
HZSM-5/MCM-41	0,8850	2,498	0,0457
HZSM-5/SM	1,714	2,546	0,0955
LaHZSM-5/MCM-41	1,104	2,252	0,0630
LaHZSM-5/SM	0,5681	1,931	0,0141

Fonte: Produção própria.

## 6- CONCLUSÃO

Os materiais compósitos micro-mesoporosos do tipo HZSM-5/MCM-41 e HZSM-5/SM e estes materiais contendo lantânio foram sintetizados com sucesso através dos métodos de síntese proposto nesse trabalho.

Os difratogramas de raios-X dos catalisadores HZSM-5/MCM-41, HZSM-5/SM, LaHZSM-5/SM e LaHZSM-5/MCM-41 mostraram a presença da zeólita HZSM-5 e MCM-41 e SM em conjunto. O catalisador La/HZSM-5/MCM-41 apresentou uma sutil redução no parâmetro do mesoporo e uma significativa redução no grau de ordenamento hexagonal em relação ao MCM-41 puro, enquanto que o catalisador HZSM-5/MCM-41 não apresentou estas reduções.

As isotermas de adsorção de N<sub>2</sub> à 77 K para a HZSM-5 é do tipo I, para o MCM-41 e a SM são do tipo IV de acordo com a classificação da IUPAC. As propriedades texturais dos catalisadores micro-mesoporosos possuem valores intermediários aos das parcelas microporosa e mesoporosa formadoras, indicando que o compósito possui ambas as parcelas atuando de maneira sinérgica em sua estrutura.

Os resultados mostraram que o catalisador HZSM-5/SM foi o que obteve resposta mais favorável frente às reações de craqueamento catalítico, com maior nível de conversão do cumeno e melhores resultados de produção de propeno quando comparado aos demais catalisadores.

Os resultados sugerem que a conversão e a produção de propeno são influenciadas pelo efeito sinérgico entre o componente mesoporoso, o componente microporoso zeolítico, ou presença de lantânio.

Os resultados da desativação dos catalisadores mostraram que os catalisadores que obtiveram maior atividade catalítica foram os que apresentaram maior deposição coque, que são os catalisadores HZSM-5/SM e LaHZSM-5/MCM-41.

## **7- SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Realizar análise da composição química para todos os catalisadores antes e após o processo de impregnação, via espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX);

Realizar análises microestruturais como microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET);

Realizar estudos de desativação hidrotermica para os compósitos micro-mesoporosos;

Realizar caracterização por outra técnica como espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV);

Realizar o estudo de dessorção de  $N_2$ , como também determinar diferentes propriedades texturais como volume dos poros, diâmetro de poros e distribuição de poros dos catalisadores microposo (HZSM-5) e mesoporosos (SM e MCM-41).

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABADIE, E. Processos de Refino I – Craqueamento Catalítico, PETROBRAS/RH/UC/DTA, 2003.

ABADIE, E. Apostila do Curso Refino de Petróleo – Processo de Refinação. 05 a 09 de agosto. Instituto Brasileiro de Petróleo, 2002.

ABRÃO, A. **Química e Tecnologia das Terras-Raras**. Série: Tecnologia Mineral n.66. CETEM/CNPq: Rio de Janeiro, 1994. 219p.

ABREU, A. J. **Desenvolvimento e caracterização de catalisadores de níquel suportados em matrizes CeO<sub>2</sub>\_ZrO<sub>2</sub>\_Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>\_La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e ZrO<sub>2</sub>\_La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avaliados para reações de reforma do metano**. 2012. 130f. Tese (Doutorado em Ciências) Instituto de Química Universidade de São Carlos. São Paulo- São Carlos- SP- Brasil. 2012.

AL-KHATTAF, S.; LASA, H. The role of diffusion in alkyl-benzenes catalytic cracking. **Applied Catalysis A: General**, v.226, p. 139-153, 2002.

ALVES, I. C.; NASCIMENTO, T. L. P. D. M.; VELOSO, C. D. O.; ZOTIN, F. M. Z.; HENRIQUES, C. A. Geração de mesoporos em zeólitas ZSM-5 e seus efeitos na conversão do etanol em olefinas. **Química Nova**, v. 35, n. 8, p. 1554-1559, 2012.

ANNUAR, N. H. R.; JALIL, A. A.; TRIWAHYONO, S.; FATAH, N. A. A.; THE, L. P.; MAMAT, C. R. Cumene Cracking over chromium oxido zirconia: Effect of chromium (VI) oxide precursors. **Applied Catalysis A: General**, v.475, p.487-496, 2014.

ANP, disponível em: <<http://www.anp.gov.br/>> , consultado: 23/05/2016.

ARAÚJO, S. A.; IONASHIRO, M.; FERNANDES, V. J. AND ARAÚJO, A. S. Thermogravimetric investigations during the synthesis of silica-based MCM-



41. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 64, p. 801-805, 2001.

ARAUJO, A. S.; JARONIEC, M. Thermogravimetric monitoring of the MCM-41 synthesis. **Thermochimica Acta**, v. 363, p. 175-180, 2000.

ARMENGOL, E.; CANO, M. L.; CORMA, A.; GARCIA, H.; NAVARRO, M. T. Mesoporous aluminosilicate MCM-41 as convenient acid catalyst for Friedel-Crafts alkylation of a bulky aromatic compound with cinnamyl alcohol. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, v.5, p.519-520, 1995.

BAERLOCHER, C.H., MCCUSKER, L. B., OLSON, D. H. **Atlas of Zeolite Structure Types**. 6th ed. Amsterdam: Elsevier, 2007. 398p.

BAKIZ, B.; BOURJA, L.; BENLHACHEMI, A.; GUINETON, F.; ARAB, M.; GAVARRI, J.-R. Infrared spectroscopy analyses of air-CH<sub>4</sub> or air-CO gas flows interacting with polycrystalline CeO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxides. **Journal of Rare Earths**. v.30, n.8, p. 835–841, 2012.

BARBOSA, A. C. **Simulação de Reações de Craqueamento Catalítico e Térmico em Riser Industrial** (2012). 58f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Dissertação de Mestrado – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas-SP, Brasil, 2012.

BARROS, M. M. **Análise da flexibilidade do refino de petróleo para lidar com choques de demanda de gasolina no brasil**. 2014. 142f. Tese (Doutorado em ciências em planejamento energético)– UFRJ/COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro-RJ, Brasil, 2014.

BARROS, M. M.; SZKLO, A. Petroleum refining flexibility and cost to address the risk of ethanol supply disruptions: The case of Brazil. **Renewable Energy**, v. 77, p. 20-31, 2015.

BAUGISA, G. L.; BRITOA, H. F.; OLIVEIRA, W.; CASTROC, F. R.; SOUSA-AGUIAR, E. F. The luminescent behavior of the steamed EuY zeolite incorporated with vanadium and rare earth passivators. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 49, p. 179–187, 2001.

BECK, J. S.; VARTULI, J. C.; ROTH, W. J.; LEONOWICZ, M. E.; KRESGE, C. T.; SCHMITT, K. D.; CHU, C. T. W.; OLSEN, D. H.; SHEPPARD, E. W.; MCCULLEN, S. B.; HIGGINS, J. B.; SCHLENKER, J. L. A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates. **Journal of the American Chemical Society**, v.114, p. 10835-10843, 1992.

BOTELHO, J.M.C. **Critérios na distribuição de Petróleos para o Parque de Refino Nacional**. Projeto Final de Curso, ANP, Escola de Química/UFRJ, Rio de Janeiro, 2005. 125p.

BRAHMI, Y.; KATIR, N. ; CASTEL, A.; EL KADIB, A. Transformable mesoporous organo-germano-silicas.**Microporous and Mesoporous Materials**, v.177, p. 75-81, 2013.

BRECK, D. W.; EVERSOLE, W. G.; MILTON, R. M.; REED, T. B.; THOMAS, T. L. New synthetic crystalline zeolites. **Journal American Chemical Society**. v.78, p.5963-5972, 1956.

CONNELLY, N.G.; DAMHUS, T.; HARTSHORN, R.M.; HUTTON, A.T. Nomenclature of Inorganic Chemistry – IUPAC Recommendations 2005. Cambridge: RSC Publishing, 2005. 366p.

CORMA, A. From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis. **Chemical Reviews**. v.97, p.2373-2419, 1997.

CORMA, A.; MARTINEZ, A.; MARTINEZ-SORIA, V.; MONTON, J. B. Hydrocracking of vacuum gasoil on the novel mesoporous MCM-41 aluminosilicate catalyst. **Journal of Catalysis**, v.153, p.25-31, 1995a.

CORRÊA, M. L. S.; WALLAU, M.; SCHUCHARDT, U. Zeólitas do tipo AlPO: Síntese, caracterização e propriedades catalíticas. **Química Nova**. v.19, n.1, p.43-50, 1996.

CUNDY, C. S.; COX, P. A. The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism. **Microporous Mesoporous Materials**. v.82, p.1-

78, 2005.

D. DECROOCQ **Catalytic Cracking of Heavy Petroleum Fractions**. Paris-France: Editions Technip, 1984, 157p.

ENG, C.; TALLMAN, M.J.; ORRISS, R.; MILLER, R. Economic routes to propylene, **Hidrocarbon Asia**, v. 14, n. 4, p. 36-46, Ago. 2004.

FUNGARO, D. A.; BORRELY, S. I. Síntese e caracterização de zeólitas de cinzas de carvão modificada por surfactante catiônico, **Cerâmica**, v.58, p. 77-83, 2012.

FYFE, C. A.; STROBL, H.; KOKOTAILO, G. T.; PASZTOR, C. T.; BARLOW, G. E.; BRAGLEY, S. Correlations between lattice structures of zeolites and their Si MAS M.N.R. spectra: Zeolites KZ-2, ZSM-12 and beta. **Zeolites**, v.8, p.132, 1988.

FYFE, C. A.; FU, G.; Structure of silicate polyanions with surfactants: A new approach to de syntheses, structure transformations, and formation mechanisms of mesostructural materials. **Journal American Chemical Society**, v.117, p.9709-9714, 1995.

GIANNETO, G. P. **Zeolitas Características, propiedades y aplicaciones industriales**, Caracas: Ediciones Innovación Tecnológica, 1990. 170p.

GOMES, G. L.; SZKLO, A. S.; SCHAEFFER, R. The impact of CO<sub>2</sub> taxation on the configuration of new refineries: An application to Brazil, **Energy Policy**, v. 37, n.12, pp. 5519-5529, 2009

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, Surface Area, and Porosity**. Orlando (Florida): Academic Press, Inc., v.86, 1982. 303p.

GROEN, J. C.; RAMÍREZ, J. P. Critical appraisal of mesopore characterization by adsorption analysis. **Applied Catalysis A: General**, v.268, p. 121, 2004.

GROEN, J. C. **Mesoporous zeolites Obtained by Desilication**. Delf: Proefschrift, Technische Universiteit Delft, 2007, p.240.

GUO, X., WU, L., ZHANG, Y., JUNG, Y. G., LI, L., KNAPP, J. E ZHANG, J. First principles study of nanoscale mechanism of oxygen adsorption on lanthanum zirconate surfaces. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, v. 83, p. 36-40, 2016.

HABIB, S.; LAUNAY, F.; EL ZAKHEM, H.; MAZAJ, M.; GUENNEAU, F.; BEAUNIER, P.; BROURI, D.; TUSAR, N. N.; KAUCIC, V.; GEDEON, A. ZSM-5/SBA-15 microporous/mesoporous composites prepared by a microwave-assisted zeolitisation of Al-SBA-15 mesoporous solids. **Materials Research Bulletin**, v. 48, p. 1288 – 1295, 2013.

HIGGINS, J. B.; HEANEY, P. J.; PREWITT, C. T.; GIBBS, G. V. **Physical Behavior, Geochemistry and Materials Applications**. Reviews in Mineralogy. Washington D.C.:Book Crafters, vol.29,1994. 606p.

HOFFMANN, F.; CORNELIUS, M.; MORELL, J.; FRÖBA, M. Silica-Based Mesoporous Organic-Inorganic Hybrid Materials. **Angewandte Chemie International Edition**, v.45, p. 3216-3251, 2006.

INNOCENZI, V., FERELLA, F., DE MICHELIS, I. E VEGLIO, F Treatment of fluid catalytic cracking spent catalysts to recover lanthanum and cerium: Comparison between selective precipitation and solvent extraction. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 24, p. 92-97, 2015.

IUPAC. Manual of Symbols and Terminology, appendix II, part II, "Heterogeneous Catalysis". **Pure and Applied Chemistry**, v.46, p.71-90, 1976.

IVANOVA, I. I.; KNYAZEVA, E. E. Micro-mesoporous materials obtained by zeolite recrystallization: synthesis, characterization and catalytic applications. **Chemical Society Reviews**, v.42, p.3671-3688, 2013.

KERR, G. T. Zeolite ZK-5: A New Molecular Sieve. **Science**, v.140, p.1412, 1963

KHOSROW-POUR, F.; AGHAZADEH, M.; DALVAND, S.; SABOUR, B. Large

scale and uniform  $\text{La}(\text{OH})_3$  nanorods prepared by template-free pulsed electrodeposition method. **Materials Letters**, v.104, p.61–63, 2013.

KINGER, G.; LUGSTEIN, A.; SWAGERA, R.; EBEL, M.; JENTYS, A.; VINEK, H. Comparison of impregnation, liquid- and solid-state ion exchange procedures for the incorporation of nickel in HMFI, HMOR and HBEA - activity and selectivity in nonane hydroconversion. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 39, p. 307-317, 2000.

KRESGE, C.T., ROTH W.J. The discovery of mesoporous molecular sieves from the twenty year perspective. **Chemical Society Reviews**; v.42, p. 3663 – 3670, 2013.

KRESGE, C. T.; LEONOWICZ, M. E., MICHAEL, E.; ROTH, W. J.; VARTULI, J. C. Synthetic mesoporous crystalline material. Int. B01J29/83, B01J29/82. US Pat. n. 5098684. 10 dez.1990, 24 mar.1992. United States Patent, n.19, 38p.

LAGALY, G. K. K. Unger: Porous Silica—its properties and use as support in column liquid chromatography. Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam, Oxford, New York 1979. 226 Seiten. **Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie**, v. 84, n. 1, p. 111-111, 1980.

LAGHAEI, M.;SADEGHI, M.; GHALEI, B.; DINARI, M.The effect of various types of post-synthetic modifications on the structure and properties of MCM-41 mesoporous silica. **Progress in Organic Coatings**, v.90, p.163–170, 2016.

LANSARIN, M. A. **Modelagem e simulação de seção de conversão de uma unidade FCC**. 1997. 149f. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, Brasil, 1997.

LAPA, A. S. **Proposta para o escoamento do coque verde de petróleo da refinaria de Pernambuco: uma abordagem logística**. 2010. 110f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção, Universidade Federal de Pernambuco, Recife-PE, Brasil, 2010.

LÁTKA, R.; OLERÍNY, V.; KOVÁČ, N. E VENTHAM, T. Increasing FCC propylene yield [online]. Disponível na internet via <http://www.digitalrefining.com/article/1001242>. **Digital Refining**. Arquivo capturado em 22 de abril de 2016.

LE, Q. N.; THOMSON, R. T. Catalytic process for hydrocarbon cracking using synthetic mesoporous crystalline material. Int. C10G35/06, B01J29/03. Den. U.S. Patent n. 5,232,580. 21 Jun. 1991, 3 ago. 1993. Mobil Oil Corporation, Fairfax, VA., 30p.

LI, N.; ZHANG, Y. Y.; CHEN, L.; AU, C. T.; YIN, S. F. Synthesis and application of HZSM-5@ silicalite-1 core-shell composites for the generation of light olefins from CH<sub>3</sub> Br. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 227, p. 76-80, 2016.

LIMA, S. P. **Efeito do alumínio nas propriedades de catalisadores de níquel suportados em óxido de lantânio**. 2007. 95f. Dissertação (Mestrado em Química) Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Bahia. Bahia-Salvador- BA-Brasil. 2007.

LONG, H.; JIN, F.; XIONG, G.; WANG, X. Effect of lanthanum and phosphorus on the aromatization activity of Zn/ZSM-5 in FCC gasoline upgrading. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 198, p. 29-34, 2014.

LUZ JR, G. E.; MELO, A. C.; LIMA, S. H.; ARAUJO, A. S.; FERNANDES JR, V. J. Desidratação de etanol sobre material nanoestruturado do tipo LaSBA-15. **Química Nova**, v. 33, n. 8, p. 1646-1648, 2010.

MACHADO, S. W. M. **Desenvolvimento de materiais híbridos micro-mesoporosos contendo terras-raras para utilização no craqueamento de frações de petróleo**. 2015. 150f. Dissertação (Mestrado em Química). Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão-SE, 2015.

MAGNONI, M. L.; DETONI, C.; PERGHER, S. B.C. Estudo da síntese da zeólita ZSM-5 a partir de argilas naturais. **Química Nova**, v. 30, n.1, p.2, 2007.

MARCOS, F. C. F. **Estudo de catalisadores de cobalto suportados em matrizes de  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-SiO}_2$  para a produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor do etanol.** 2012. 91 f. Dissertação (Mestrado em Ciências – Universidade de São Paulo) São Paulo, 2012.

MARLER, B.; OBERHAGEMANN, U.; VOLTSMANN, S.; GIES, H. Influence of the sorbate type on the XRD peak intensities of load mcm-41. **Microporous materials**, v.6, p.375-383, 1996.

MENG, X.; NAWAZ, F.; XIAO, F. S. Templating route for synthesizing mesoporous zeolites with improved catalytic properties. **Nano Today**, v.4, p.292-301, 2009.

MOELLER, T. **The chemistry of the lanthanides.** vol.26. New York, N.Y.: Pergamon Press, 1975.101p.

MOREIRA, F.S. **Alternativas tecnológicas para amaximização da produção de olefinas leves a partir de petróleos pesados.** 2006. 126f. Projeto de final de curso (Graduação em Engenharia Química) Programa Escola de Química, EQ-ANP. Universidade Federal do Rio de Janeiro , Rio de Janeiro, Brasil, 2006.

MOREIRA, F. S. **A Integração Refino Petroquímica como alternativa para o atendimento do crescente Mercado de Petroquímicos.** 2008. 135f. Dissertação (Mestrado em Ciências) Programa Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química EQ-ANP. Universidade Federal do Rio de Janeiro , Rio de Janeiro, Brasil, 2008.

MOURA, J. S.; SOUZA, M. O.G.; RANGEL, M. C. Efeito da Adição de Magnésio nas Propriedades Texturais de Catalisadores à Base de Níquel e Óxido de Lantânio. **Revista Matéria**. v.12, p. 29-38, 2007.

MU, Q.; WANG, Y. Synthesis, characterization, shape-preserved transformation, and optical properties of  $\text{La}(\text{OH})_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ , and  $\text{La}_2\text{O}_3$  nanorods. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 2, p. 396-401, 2011.

NAWROCKI, J. The Silanol group and its role in liquid chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 779, p. 29–71, 1997.

NÓBREGA, R. C. **Catalisadores para o processo de craqueamento catalítico fluido de petróleo**. 2014. 30f. Monografia (Graduação em Engenharia Química). Instituto De Ciência e Tecnologia da Universidade Federal De Alfenas. Poços de Caldas-MG- Brasil. 2014.

OLIVEIRA, T. G. **Desenvolvimento de peneiras moleculares mesoporosas do tipo MCM-41 e MCM-48 impregnadas com aminas para utilização na adsorção de CO<sub>2</sub>**. 2012. 123 f. Dissertação (Mestrado em Química) Programa de Pós-Graduação em Química – Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão-SE, 2012.

PEREIRA, R. A. **Análise dos Principais Processos Críticos para Produção de Insumos Petroquímicos e sua Evolução Tecnológica**. 2010. 146f. Dissertação ( Mestrado em Ciências) Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro- RJ, Brasil, 2010.

PINHEIRO, C. I. C; FERNANDES, J. L.; DOMINGUES, L.; CHAMBEL, A. J. S.; GRAÇA, I.; OLIVEIRA, N. M. C.; CERQUEIRA, H. S.; RIBEIRO, F. R. Fluid Catalytic Cracking (FCC) Process Modeling, Simulation, and Control. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, p. 1 – 29, 2011.

PUJRO, R. A.; FALCO, M. G.; PEDROSA, A. M. G.; SOUZA, M. J.; MORGADO JR, E.; SEDRAN, U. Yield of aromatics from naphthenics upon catalytic cracking. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, n. 7, p. 1378-1387, 2012.

QUEIROZ, C.A.S.; ÁVILA, D. M.; ABRÃO, A.; MUCCILLO, E.N.S. Síntese e caracterização de precursores de cério de alta pureza, **Cerâmica**, v.47, n.301, p. 45-50, 2001.

RIBEIRO, F. M.; SOUZA, A. M. G. P.; SOUZA, M. J. B. Conversion of Isopropylbenzene over AISBA-15 Nanostructured Materials. **Modern Research in**



**Catalysis**, v.3, n.3, 2014.

ROCHA, S.M.R. **Síntese e caracterização de precursores para catalisadores termicamente estáveis à base de lantanídeos pelo método sol – gel.** 2005. Tese de Doutorado na Área de Tecnologia Nuclear- Materiais, IPEN-Autarquia associada à Universidade de São Paulo, USP, São Paulo, SP, p. 8-10, 2005.

ROTH, W. J., VARTULI, J. C. Synthesis of mesoporous molecular sieves. **Studies in Surface Science and Catalysis**. v.57, p. 91-110, 2005.

SANTANA, J. C. **Desenvolvimento de materiais híbridos micro-mesoporosos do tipo ZSM-12/MCM-41 para utilização no craqueamento de frações de petróleo.** 2014. 98f. Dissertação (Mestrado em Química). Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão-SE, 2014.

SANTOS, T. S. M. **Síntese de materiais híbridos micro e mesoporosos MCM-41/ZSM-5 para reforma catalítica do n-Octano.** 2004. 115f. Tese (Doutorado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Estadual de Campinas- Instituto de Química, Campinas, SP, 2004.

SANTOS, L. V. A. **Síntese e caracterização das zeólitas Ferrerita e ZSM-5 para pirólise de óleos vegetais.** 2014. 78f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão-SE, Brasil, 2014.

SAYARI, A. Catalysis by crystalline mesoporous molecular sieves. **Chemistry of Materials**., v. 8, p. 1840-1852, 1996.

SCHAMAL, M. **Catálise Heterogênea.** 1ed. Rio de Janeiro: Synergia, 2011, 358 p.

SCHERZER, J. **Octane – enhancing zeolite FCC catalysts.** v.42, Nova York: Marcel & Dekker, 1990. 253p.

SCHMIDT, A.; KOSTLER, P.; TAMBORNINO, F.; BEIN, T. SCHMIDT Efficient functionalization of mesoporous MCM-41 with aromatic. **Microporous and**

**Mesoporous Materials**, v. 223, p.219e224, 2016.

SELVAM, P., BHATIA, S. K.; SONWANE, C. G. Recent advances in processing and characterization of periodic mesoporous MCM-41 silicate molecular sieves. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.40, p.3237-3261, 2001.

SELVARAJ, M.; PANDURANGAN, A.; SESHADRI, K. S.; SINHÁ, P.K.; LAL, K.B. Synthesis, characterization and catalytic application of MCM-41 mesoporous molecular sieves containing Zn and Al. **Applied Catalysis A: General**, v.186, p.347-364, 2002.

SHACKLEFORD, A., MASAK, T., FU, Q., SMITH, G. M., & YILMAZ, B. An alternative to rare earth elements in FCC catalysts - the use of Phinex at Shell Sarnia. BASF Corporation, and Robert D. Culp and Piotr Gawecki, Shell Global Solutions. 2016.

SHENG, Q.; GUO, S.; LING, K.; ZHAO, L. Catalytic Dehydration of Ethanol to Ethylene over Alkali-Treated HZSM-5 Zeolites. **Journal Brazil Chemical Society**, v. 25, p. 1365-1371, 2014.

SILVA, A. O. S. **Síntese e Caracterização de Catalisadores de Ferro e Cobalto Suportados nas Zeólitas HZSM-12 e HZSM-5 para a Conversão de Gás de Síntese em Hidrocarbonetos**. 2004. 203f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal- RN, Brasil, 2004.

SONG, Z.; TAKAHASHI, A.; MIMURA, N.; FUJITANI, T. Production of propylene from ethanol over ZSM-5 zeolites. **Catalysis Letter**.v.131, n.3-4,p.364-369, 2009.

SOUSA-AGUIAR, E. F.; TRIGUEIRO, F. E.; ZOTIN, F. M. Z. The role of rare earth elements in zeolites and cracking catalysts. **Catalysis Today**, v.218-219, p.115-122, 2013.

SOUSA FILHO, P. C. D.; SERRA, O. A. Rare earths in Brazil: historical aspects, production, and perspectives. **Química Nova**, v. 37, n. 4, p. 753-760, 2014.

SOUZA, M. J. B.; SILVA, A. O. S.; AQUINO, J. M. F. B.; FERNANDES JR, V. J.;

ARAUJO, A. S. Kinetic study of template removal of MCM-41 nanostructured material. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 75, p. 693-698, 2004.

SPEDDING, F.H.; DAANE, A.H. **The rare earths**. 1ed. New York, N.Y.: John Wiley & Sons, 1961.102p.

SZKLO, A. S.; ULLER, V. C.; BONFÁ, M. H. P. **Fundamentos do refino de petróleo: tecnologia e economia**. 3<sup>a</sup> ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2012. 344p.

TANG, Q.; XUA, H.; ZHENG, Y.; WANG, J.; LI, H.; ZHANG, J. Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether over micro–mesoporous ZSM-5/MCM-41 composite molecular sieves, **Applied Catalysis A: General**, v.413–414, p.36–42, 2012.

TOMINAGA, H.; TAMEKI, M. **Chemical reaction and reactor design**.; Londres: John Wiley & Sons, 1997. 403p.

TREACY M. M. J.; HIGGINS J. B. **Collection of Simulated XRD powder patterns for zeolites**, 4<sup>a</sup> Edição. Amsterdam: Elsevier, 2001.379p.

TULLO, A. H. Business – Refining Chemicals. Petrochemical makers are looking beyond the ethylene steam cracker as a source of olefins. **Chemical & Engineering News**, v. 85, n. 17, p. 27-29, 2007.

TURRO, N. J. Photochemistry of organic molecules in microscopic reactors. **Pure and Applied Chemistry**, v. 58, n. 9, p. 1219-1228, 1986.

VARTULI, J. C.; SCHMITT, K. D.; KRESGE, C. T.; ROTH, W. J.; LEONOWICZ, M. E.; MCCULLEN, S. B.; HELLRING, S.D.; BECK, J. S.; SCHLENKER, J. L.; OLSON, D. H.; SHEPPARD, E. W. Effect of surfactant/silica molar ratios on the formation of mesoporous molecular sieves: inorganic mimicry of surfactant liquid-crystal phases and mechanistic implications. **Journal Chemistry of Materials**. v.6, n.12, p.2317-2326, 1994.

VELEBNÁ, K.; HORŇÁČEK, M.; JORÍK, V.; HUDEC, P.; ČAPLOVIČOVÁ, M.; ČAPLOVIČ, L. The influence of molybdenum loading on activity of ZSM-5 zeolite in

dehydroaromatization of methane. **Microporous and Mesoporous Materials**. v.212, p.146-155, 2015.

VERHOEF, M. J.; KOOYMAN, P. J.; PETERS, J. A.; BEKKUM, H. A study on the stability of mcm-41 supported heteropolyacids under liquid and gas phase esterification conditions. **Microporous and mesoporous materials**. v.27, p.365-371, 1999.

VIEIRA, S. S.; MAGRIOTISA, Z. M.; SANTOS, N. A. V.; SACZKA, A. A.; HORI, C. E.; ARROYO, P. A. Biodiesel production by free fatty acid esterification using lanthanum (La<sup>3+</sup>) and HZSM-5 based catalysts. **Bioresource Technology**, v.133, p.248–255, 2013.

VON BALLMOSS, R.; HARRIS, D. H.; MAGEE, J. S. **Handbook of Heterogeneous Catalysis** (Eds.: G. Ertl, H. Knözinger e J. Weitkamp), Weinheim: VCH Wiley, v.4, 1997, 1955p.

WADLINGER, R. L.; KERR, G. T.; ROSINSKI, E. J. Catalytic composition of a crystalline zeolite. Int. C01B39/48. Den. US. 3,308,069 A. 1 maio 1964. 7 mar. 1967. United States Patent Office, New York, p.12.

WANG, N.; SHI, G.; GAO, J.; LI, J.; WANG, L.; GUO, H.; ZHANG, G.; JI, S. MCM-41@ZIF-8/PDMS hybrid membranes with micro- and nanoscaled hierarchical structure for alcohol permselective pervaporation. **Separation and Purification Technology**. v.153, p.146–155, 2015.

WEITKAMP, J. Zeolites and catalysis. **Solid State Ionics**, v. 131, n. 1, p. 175-188, 2000.

WERTS, M. H. Making sense of lanthanide luminescence. **Science Progress**, v. 88, p. 101-131, 2005.

WUTTKE, C. Desenvolvimento de Materiais Microporosos, Mesoporosos e Hierárquicos para Uso como Catalisadores Heterogêneo. SALÃO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, n.26, UFRGS, Porto Alegre, RS, 20-24 outubro 2014.

YOO, W. C.; ZHANG, X.; TSAPATSIS, M.; STEIN, A. Synthesis of mesoporous ZSM-5 zeolites through desilication and re-assembly processes. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.149, p.147-157, 2012.

ZAAROUR, M.; DONG, B.; NAYDENOVA, I.; RETOUX, R.; MINTOVA, S. Progress in zeolite synthesis promotes advanced applications. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 189, p. 11–21, 2014.

ZHAN, W.; GUO, Y; GONG, X.; GUO, Y.; WANG, Y.; LU, G. Current status and perspectives of rare earth catalytic materials and catalysis. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 35, p.1238–1250, 2014.