



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

LEANDRO MARQUES CORREIA

**Fe_2O_3 OU Co_3O_4 SUPORTADOS EM SÍLICAS MESOPOROSAS MODIFICADAS
COM NH_4F E Ti PARA ADSORÇÃO DE BENZOTIOFENO E REAÇÃO DE
OXIDAÇÃO CATALÍTICA SELETIVA PARCIAL DE H_2S A S**

FORTALEZA

2017

LEANDRO MARQUES CORREIA

Fe₂O₃ OU Co₃O₄ SUPORTADOS EM SÍLICAS MESOPOROSAS MODIFICADAS
COM NH₄F E Ti PARA ADSORÇÃO DE BENZOTIOFENO E REAÇÃO DE
OXIDAÇÃO CATALÍTICA SELETIVA PARCIAL DE H₂S A S

Tese apresentada junto à Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Química pela Universidade Federal do Ceará. Área de concentração: Processos Químicos e bioquímicos.

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Silveira Vieira.

Coorientador: Prof. Dr. Enrique Rodríguez-Castellón.

FORTALEZA

2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- C848f Correia, Leandro Marques.
 Fe₂O₃ ou Co₃O₄ suportados em sílicas mesoporosas modificadas com NH₄F e Ti para adsorção de benzotiofeno e reação de oxidação catalítica seletiva parcial de H₂S a S / Leandro Marques Correia. – 2017. 235 f. : il. color.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, 2017.
 Orientação: Prof. Dr. Rodrigo Silveira Vieira.
 Coorientação: Prof. Dr. Enrique Rodriguez-Castellón.
1. Enxofre. 2. Reação de oxidação seletiva parcial de H₂S a S. 3. Materiais mesoporosos. 4. NH₄F. 5. Ti.
I. Título.

CDD 660

LEANDRO MARQUES CORREIA

Fe₂O₃ OU Co₃O₄ SUPORTADOS EM SÍLICAS MESOPOROSAS MODIFICADAS
COM NH₄F E Ti PARA ADSORÇÃO DE BENZOTIOFENO E REAÇÃO DE
OXIDAÇÃO CATALÍTICA SELETIVA PARCIAL DE H₂S A S

Tese apresentada junto à Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Química pela Universidade Federal do Ceará. Área de concentração: Processos Químicos e bioquímicos.

Aprovado em: 31/07/2017.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Rodrigo Silveira Vieira (Orientador)
Universidade Federal do Ceará-UFC

Prof. Dr. Francisco Murilo Tavares de Luna
Universidade Federal do Ceará-UFC

Prof. Dra. Diana Cristina Silva de Azevedo
Universidade Federal do Ceará-UFC

Prof. Dra. Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa
Universidade Federal de Pernambuco-UFPE

Prof. Dra. Mona Lisa Moura de Oliveira
Universidade Estadual do Ceará-UECE

Aos meus pais Elias Alves Correia e
Francineide Marques Correia.

AGRADECIMENTOS

À Deus, muito obrigado por tudo, pela força de seguir em frente atrás dos meus objetivos, pela força de a cada dia de acordar e ver a luz do dia para que eu possa seguir a caminhada da vida.

À Nossa Senhora da Medalha Milagrosa, a Nossa Senhora de Fátima, a Nossa Senhora Aparecida, a Nossa Senhora do Perpetuo Socorro, que nunca me desampararam nessa caminhada, dando-me força e saúde para superar as dificuldades da vida.

À Santo Expedito, ao Divino Pai Eterno, Ao São Francisco de Assis, Ao Padre Cícero, e aos Santos Francisco Marto e Jacinta Marto, pela fé e pela força a cada dia.

Aos meus pais (Elias Alves Correia e Francineide Marques Correia), por todos os sacrifícios e renúncias feitas ao longo de sua vida no intuito de ajudar em meus estudos. Tenho profundo amor, admiração e respeito por vocês serem essas pessoas batalhadoras.

Aos meus irmãos, Lindyanne Marques Correia e Leonardo Marques Correia pelo companheirismo e amizade

Ao Professor Dr. Rodrigo Silveira Vieira pela orientação, confiança e dedicação no meu trabalho de doutorado, meu muito obrigado e carinho.

Aos Professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química que contribuíram para o enriquecimento dos conhecimentos adquiridos.

A minha amiga Dr. Maslândia Nogueira, companheira desde a graduação e eterna.

A Professora/UECE Dr. Cléia Rocha pelo incentivo de seguir uma carreira na área de Química.

Ao Professor/IFCE Mestre Raimundo Bemvindo Gomes pelo primeiro contato que tive para trabalhar em um laboratório de Pesquisa.

Aos Professores Dr. Enrique Rodríguez-Castellón (Universidad de Málaga) e Dr. José Manuel López Nieto (Universidad Politécnica de Valencia) por me receberem de braços abertos durante minha estância em seus laboratórios de pesquisa.

Aos Pesquisadores Dr. Juan Antonio Cecilia Buenestado e Dra. Maria Dolores Soriano por me acompanharem tão bem durante minha estancia de Doutorado Pleno, respectivamente, na Universidad de Málaga e na Universidad Politécnica de Valencia.

A todos os membros do Núcleo de Pesquisas em Lubrificantes/NPL.

A todos os membros do Grupo de Pesquisa em Separações por Adsorção-GPSA.

À FUNCAP pelo apoio financeiro (bolsa concedida de doutorado pleno no Brasil).

À CAPES/PDSE pelo apoio financeiro (bolsa concedida de doutorado Sanduíche no Exterior).

Ao financiamento das medidas realizadas no SCAI e estância de Leandro Marques Correia em UMA/Espanha/Málaga através dos Projetos CTQ2015-68951-C3-3-R, FEDER Funds y Unión Europea, Grant 295156 FP7-PEOPLE-2011-IRSES.

À banca de defesa de doutorado (Professora Dra. Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa/UFPE, Professora Dra. Mona Lisa Moura de Oliveira/UECE, Professora Dra. Diana Cristina Silva de Azevedo/UFC e Dr. Francisco Murilo Luna/UFC).

A todos que contribuíram diretamente ou indiretamente para realização desta pesquisa de cunho acadêmico.

“Procure ser uma pessoa de valor, em vez de procurar ser uma pessoa de sucesso. O sucesso é consequência.”

(Albert Einstein)

RESUMO

A presença de enxofre (S) nos combustíveis automotivos deve ser combatida, uma vez que gera a poluição atmosférica e traz prejuízos ao motor (corrosão), afetando também à saúde dos seres vivos. O processo convencional de hidrodessulfurização (HDS) para remoção dos compostos de S, utilizado pelas indústrias petroquímicas, gera elevada quantidade de H_2S , o qual pode ser utilizado na reação de oxidação seletiva parcial de H_2S a S. O processo de tratamento por HDS não é eficaz para remoção de compostos refratários em baixas concentrações de S, o que torna necessário a técnicas de acabamento como a adsorção, devido a um aumento nas restrições ambientais. Essa situação tem levado a uma necessidade de maiores pesquisas na área de remoção de sulfurados nos combustíveis (gasolina e diesel). Assim, busca-se desenvolver metodologias para preparar e caracterizar novos adsorventes com elevada capacidade de remoção de enxofre. A adsorção de BT (molécula orgânica modelo contida na gasolina e diesel) foi investigada utilizando-se sílicas mesoporosas do tipo SBA-15 e modificadas com NH_4F , e impregnadas respectivamente com Fe e Co. Os experimentos foram feitos em batelada, com diferentes concentrações iniciais de BT (3-15 mmol/L) e temperaturas distintas (30 °C, 40 °C e 50 °C). Na segunda parte da pesquisa o H_2S foi parcialmente oxidado a S e SO_2 utilizando um reator catalítico de leito fixo do tipo tubular, contendo sílica mesoporosa do tipo HMS, SBA-15, e MCM-41 modificadas com NH_4F e Ti, e respectivamente Fe_2O_3 e Co_3O_4 . Os testes catalíticos foram conduzidos a uma temperatura de reação de 180 °C e 170 °C. As condições reacionais foram massa do catalisador de 100 mg (40-60 mesh), operando com uma vazão total de 125 mL min^{-1} , com razão molar $\text{H}_2\text{S}/\text{Ar}/\text{He}$ (1/5/94). Os suportes, adsorventes e as fases ativas dos catalisadores mesoporosos foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET), isotermas de adsorção e dessorção a -196 °C, espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS), infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise elementar (CHNS) e espectroscopia da região do UV-visível. Os resultados demonstram que os adsorventes são promissores para o processo de hidrodessulfurização para a remoção da molécula de BT, especialmente, a amostra (15Co/SBA-15/ NH_4F). Todos os catalisadores preparados são ativos e promissores para produção de S elementar. O catalisador mais estável foi 15Fe/MCM-41, obtendo-se valores de conversão de H_2S (89,72%), seletividade a S (96,19%), e seletividade a SO_2 (3,81%) na temperatura de 180 °C e tempo reacional de 360 min na reação parcial de oxidação seletiva de H_2S a S em fase gás.

Palavras-chave: Enxofre. Reação de oxidação seletiva parcial de H_2S a S. Materiais mesoporosos. NH_4F . Ti.

ABSTRACT

The presence of sulfur (S) in automotive fuels must be retrain, once it generates air pollution and promotes damage to the motor (corrosion), affecting the health of living beings. The conventional process of hydrodesulfurization (HDS) for sulfuric compounds removal, used by petrochemical industries, generates large amount of H_2S , which can be used in selective partial oxidation reaction of H_2S to S. The HDS treatment process is not effective to remove refractory compounds at low concentrations of S, making polish techniques, such as adsorption, necessary due to environmental constraints increase. This situation has led to a need of deeper research in the area of sulfur compounds removal in fossil fuels (gas and diesel). Thus, the development of methodologies to prepare and characterize new adsorbents with high sulfur removal are necessary. The adsorption of BT (standard organic molecule contained in gas and diesel) was investigated using a regular mesoporous silica SBA-15 type and modified with NH_4F , and impregnated with Fe and Co respectively. The experiments were done in batch, with different initial BT concentrations ($3\text{--}15\text{ mmol.L}^{-1}$) at different temperatures ($30\text{ }^\circ\text{C}$, $40\text{ }^\circ\text{C}$ and $50\text{ }^\circ\text{C}$). In the second part of the research, the H_2S was partially oxidized to S and SO_2 using a tubular fixed bed catalytic reactor, containing mesoporous silica HMS, SBA-15, and MCM-41 modified with NH_4F and Ti, and respectively Fe_2O_3 and Co_3O_4 . The catalytic tests were conducted at $180\text{ }^\circ\text{C}$ and $170\text{ }^\circ\text{C}$. Reactional conditions were a catalyst mass of 100 mg (40-60 mesh), operating with a 125 mL.min^{-1} total flow, with molar ratio $\text{H}_2\text{S}/\text{Air}/\text{He}$ (1/5/94). The brackets, adsorbents and active phases of mesoporous catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), adsorption and desorption isotherms at -196°C , x-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Fourier transform infrared (FTIR), Elemental analysis (CHNS) and spectroscopy of UV-visible region. The results show that mycotoxin adsorbents are promising for the hydrodesulfurization process for BT removal, especially, the sample (15Co/SBA-15/ NH_4F). All the prepared catalysts are active and promising for the elementary S production. The most stable catalyst was 15Fe/MCM-41, obtaining conversion values of H_2S (89.72%), selectivity of S (96.19%), and selectivity of SO_2 (3.81%) at $180\text{ }^\circ\text{C}$ and 360 min of reaction time in the H_2S to S selective oxidation partial reaction in gas phase.

Keywords: Sulfur. H_2S to S selective oxidation partial reaction. Mesoporous materials. NH_4F . Ti.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	- Fluxograma das etapas utilizadas no trabalho.....	35
Figura 2	- Fórmula estrutural do n-octano.....	37
Figura 3	- Fórmula estrutural do BT.....	38
Figura 4	- Fluxograma das etapas do procedimento de síntese do suporte SBA-15.....	39
Figura 5	- Fluxograma das etapas do procedimento de síntese do suporte SBA-15/NH ₄ F.....	40
Figura 6	- Fluxograma das etapas da impregnação pelo método úmido das soluções metálicas a partir dos sais [Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O e Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O nas sílicas mesoporosas (SBA-15 e SBA-15/NH ₄ F).....	42
Figura 7	- Sistema em batelada para adsorção de BT.....	48
Figura 8	- Difrátogramas de raios-X da SBA-15 e SBA-15/NH ₄ F (a), e dos adsorventes impregnadas com Fe (b), e dos adsorventes impregnados com Co (c).....	55
Figura 9	- Curvas de adsorção e dessorção de N ₂ a -196 °C dos suportes (a) e adsorventes com Fe (b) e adsorventes com Co (c)	60
Figura 10	- Imagens de MET: (a) SBA-15 e (b) SBA-15/NH ₄ F, (c) 10Fe/SBA-15, (d) 10Fe/SBA-15/NH ₄ F, (e) 10Co/SBA-15, e (f) 10Co/SBA-15/NH ₄ F.....	63
Figura 11	- Valores de energia de ligação (em eV) dos elementos constituintes dos adsorventes impregnados com Fe (a) e Co (b).....	66
Figura 12	- Isotermas de adsorção de BT, (a) 10Fe/SBA-15, (b) 10Fe/SBA-15/NH ₄ F, (c) 10Co/SBA-15, e (d) 10Co/SBA-15/NH ₄ F nas diferentes temperaturas (30 °C, 40 °C e 50 °C).....	69
Figura 13	- Gráfico de Van't Hoff.....	72
Figura 14	- Mecanismo de interação doador-aceptor descrito por DEWAR (1951).....	79
Figura 15	- Mecanismo redox o Mars-van Krevelen nos processos de oxidação seletiva.....	103
Figura 16	- Estrutura ordenada de mesoporos em SBA-15 com alumínio.....	106
Figura 17	- Evolução das sílicas mesoporosas (MCM-41 e SBA-15).....	107
Figura 18	- Características das diferentes sílicas mesoporosas do tipo (MCM).....	107
Figura 19	- Imagem de MET dos mesoporosos 3D, nanobastões e pontes quando visto em descida na indicação das setas.....	108
Figura 20	- Mecanismo de formação de sílicas hexagonais e modificações.....	110
Figura 21	- MEV de nanopartículas de TiO ₂ (a), e HMS-NH ₂ (b) sílica mesoporosa hexagonal HMS.....	111
Figura 22	- Fluxograma das etapas do procedimento experimental utilizado no trabalho.....	119
Figura 23	- Fluxograma das etapas do procedimento de síntese da SBA-15/NH ₄ F.....	121
Figura 24	- Fluxograma das etapas do procedimento de síntese da sílica mesoporosa do tipo HMS.....	122

Figura 25	- Fluxograma das etapas do procedimento de síntese do suporte HMS modificada com NH_4F	123
Figura 26	- Fluxograma das etapas do procedimento de síntese do suporte HMS modificada com Ti.....	124
Figura 27	- Fluxograma das etapas do procedimento de síntese da HMS com Ti e NH_4F	125
Figura 28	- Fluxograma das etapas do procedimento de síntese do suporte MCM-41.....	126
Figura 29	- Fluxograma das etapas do procedimento da síntese da sílica mesoporosa do tipo MCM-41 modificada com Ti.....	127
Figura 30	- Fluxograma das etapas do método úmido para impregnação de 15% p/p Fe nos suportes catalíticos.....	129
Figura 31	- Esquema do sistema de reação de oxidação parcial seletiva de H_2S a S.....	136
Figura 32	- Difrátogramas de raios-X dos suportes catalíticos (a) e dos catalisadores (b).....	143
Figura 33	- Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 a -196°C : (a) HMS e 15Fe/HMS, (b) HMS NH_4F e 15Fe/HMS NH_4F , (c) HMS Si/Ti = 10 e 15Fe/HMS Si/Ti, e (d) HMS Si/Ti = 10 NH_4F e 15Fe/HMS Si/Ti = 10 NH_4F , respectivamente, suportes catalíticos e catalisadores.....	146
Figura 34	- Variação da conversão de H_2S (a), seletividade a S (b) e seletividade a SO_2 (c) nos catalisadores estudados (15Fe/HMS, 15Fe/HMS NH_4F , 15Fe/HMS Si/Ti = 10 e 15Fe/HMS Si/Ti = 10 NH_4F). Condições de reação: $m_{\text{cat}} = 100$ mg, T (180°C), fluxo total: $130\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ com razão molar dos gases $\text{H}_2\text{S}/\text{Ar}/\text{He}$ (1/5/94).....	149
Figura 35	- Variação da conversão de H_2S (a), seletividades a S e a SO_2 dos catalisadores na reação de oxidação parcial de H_2S a S. Condições reacionais: $m_{\text{cat}} = 100$ mg, T (170°C e 180°C), fluxo total: $130\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ com razão molar dos gases $\text{H}_2\text{S}/\text{Ar}/\text{He}$ (1/5/94).....	153
Figura 36	- Refletância difusa de Ultravioleta-visível antes (a) e depois (d) da reação de oxidação parcial de H_2S a redução a S, (a) 15Fe/HMS e 15Fe/HMS NH_4F , e (b) 15Fe/HMS Si/Ti = 10 e 15Fe/HMS Si/Ti = 10 NH_4F utilizando temperatura reacional (180°C).....	156
Figura 37	- Difrátogramas de raios-X da SBA-15 e SBA-15/ NH_4F (a) e dos catalisadores [10Fe/SBA-15/ NH_4F e 15Fe/SBA-15/ NH_4F] (b).....	161
Figura 38	- Isotermas de adsorção (A) e dessorção (D) dos materiais a -196°C N_2	164
Figura 39	- Imagens de MET: (a) SBA-15/ NH_4F , (b) 10Fe/SBA-15/ NH_4F e (c) 15Fe/SBA-15/ NH_4F	166
Figura 40	- Espectros de FTIR do suporte catalítico e dos catalisadores.....	169
Figura 41	- Valores das energias de ligações (em eV) do suporte catalítico e do melhor catalisador estudado na reação catalítica de H_2S a S.....	171
Figura 42	- Variação da conversão de H_2S (a), seletividade a S (b) e seletividade a SO_2 (c) na reação de oxidação parcial de H_2S a S. Condições reacionais: $m_{\text{cat}} = 100$ mg, T (180°C), fluxo total: $130\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ com razão molar dos gases $\text{H}_2\text{S}/\text{Ar}/\text{He}$ (1/5/94).....	173

Figura 43	- Variação da Conversão de H ₂ S (a), seletividade a S (b) e seletividade a SO ₂ (c) na reação de oxidação parcial de H ₂ S a S. Condições reacionais: m _{cat} = 100 mg, T (170 °C e 180 °C), fluxo total: 130 mL.min ⁻¹ com razão molar dos gases H ₂ S/Ar/He = (1/5/94).....	177
Figura 44	- Teor de S (% p/p) presente no catalisador ao final da reação nas temperaturas (170 °C e 180 °C).....	179
Figura 45	- Refletância difusa de Ultravioleta-visível antes (a) e depois (d) da reação de oxidação parcial de H ₂ S a S.....	180
Figura 46	- Difrátogramas de raios-X dos suportes catalíticos e dos catalisadores.....	184
Figura 47	- Isotermas de adsorção e dessorção a -196 °C de N ₂ dos suportes catalíticos e dos catalisadores.....	187
Figura 48	- Variação da conversão de H ₂ S (a), seletividade a S (b) e seletividade a SO ₂ (c) nos catalisadores estudados. Condições de reação: m _{cat} = 100 mg, T (180 °C), fluxo total: 130 mL.min ⁻¹ com razão molar dos gases H ₂ S/Ar/He (1/5/94).....	190
Figura 49	- Variação da conversão de H ₂ S (a), seletividade a S (b) e seletividade a SO ₂ (c) nos catalisadores estudados. Condições de reação: m _{cat} = 100 mg, T (170 °C e 180 °C), fluxo total: 130 mL.min ⁻¹ com razão molar dos gases H ₂ S/Ar/He (1/5/94).....	193
Figura 50	- Espectroscopia de refletância difusa no UV-visível, antes (A) e depois (D) dos catalisadores estudados.....	197
Figura 51	- Seletividades a S e SO ₂ nos melhores catalisadores estudados. Condições de reação: m _{cat} = 100 mg, T (180 °C) e tempo (180 min), fluxo total dos gases: 130 mL.min ⁻¹ com razão molar dos gases H ₂ S/Ar/He (1/5/94).....	200
Figura 52	- Desativação dos catalisadores.....	203

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	- Reagentes químicos utilizados na preparação dos suportes e dos adsorventes.....	36
Tabela 2	- Resumo da massa dos suportes, massa dos sais $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ ou $[\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$	41
Tabela 3	- Parâmetros texturais dos materiais utilizados no estudo da adsorção de BT em soluções de n-octano.....	57
Tabela 4	- Concentração atômica (%) dos elementos químicos na superfície dos suportes e dos adsorventes.....	65
Tabela 5	- Parâmetros da Equação de Langmuir ($q_{\text{máx}}$ e b) e valores dos calores de adsorção ($-\Delta H_{\text{adso}}$) do BT.....	71
Tabela 6	- Valores dos calores de adsorção ($-\Delta H_{\text{adso}}$) para os materiais adsorventes em soluções de BT.....	74
Tabela 7	- Comparação das $q_{\text{máx}}$ do BT reportadas pela literatura.....	75
Tabela 8	- Processos de produção de enxofre.....	95
Tabela 9	- Reagentes químicos utilizados na preparação dos suportes e dos catalisadores.....	120
Tabela 10	- Resumo da massa dos suportes catalíticos e a massa de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	129
Tabela 11	- Gases utilizados na quantificação dos reagentes e produtos na reação de oxidação parcial seletiva de H_2S a S.....	135
Tabela 12	- Parâmetros instrumentais empregados na CG/DCT para separação dos produtos da reação.....	139
Tabela 13	- Parâmetros texturais dos suportes catalíticos e catalisadores utilizados na reação de oxidação parcial de H_2S a S.....	144
Tabela 14	- % p/p de S presente nos catalisadores na reação de oxidação parcial seletiva de H_2S a S em diferentes temperaturas (170°C e 180°C)....	157
Tabela 15	- Propriedades texturais do suporte catalítico e catalisadores.	163
Tabela 16	- Concentração atômica (%) da superfície dos materiais estudados obtidas pela análise de XPS.....	170
Tabela 17	- Parâmetros texturais dos suportes catalíticos e dos catalisadores.....	186
Tabela 18	- Teor de enxofre presente nos catalisadores ao final da reação catalítica nas temperaturas reacionais (170°C e 180°C).....	195

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Å	Angstrons
Ag	Prata
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
atm	Unidade de pressão (atmosfera)
<i>b</i>	Constante de Langmuir (L/mmol)
<i>BET</i>	Modelo de Brunauer, Emmet e Teller
BT	Benzotiofeno
°C	Temperatura em unidades de graus Celsius
C	Carbono
CG	Cromatografia gasosa
Co	<i>Cobalto</i>
Cu	<i>Cobre</i>
DRS	Refletância difusa do Ultravioleta-visível
DRX	Difração de raios-X
D _p	Diâmetro médio dos poros (Å)
Fe	Ferro
Fe ³⁺	Íon férrico
Fe ₂ O ₃	Hematita
FTIR	Infravermelho com transformada de Fourier
HC	Hidrocarboneto
He	Hélio
H	Hidrogênio
HDS	Hidrodessulfurização
H ₂ O	Água
H ₂ S	Gás sulfídrico
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
HMS	Do inglês: <i>Spherical hexagonal mesoporous silicas</i>
ICSD	Do inglês: <i>Inorganic Crystal Structure Database</i>
<i>IUPAC</i>	Do inglês: <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
K	Temperatura em Kelvin (K)
MCM-41	Do inglês: <i>Mobil Composition of Matter N° 41</i>
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
min	minutos
mg	miligramas
N ₂	Nitrogênio
nm	nanômetros
O ₂	Oxigênio
OMC	Carbonos mesoporosos ordenados
Pd	Paládio
pH	Potencial hidrogeniônico
ppm	Unidade de concentração (partes por milhão)
P123	Copolímero tribloco EO20PO70EO20
% p/p	Porcentagem peso por peso
rpm	Rotação por minutos
S	Enxofre

SBA	Do inglês: <i>Santa Barbara Amorphous</i>
S_{BET}	Área superficial específica obtida pelo método de BET ($m^2.g^{-1}$)
SO_2	Dióxido de enxofre
S-M	Interação enxofre com o metal
Si	Silício
$q_{máx}$	Capacidade máxima de adsorção do adsorvente (mmol/g)
TEOS	Tetraetilortosilicato
Ti	Titânio
TCD	Detector de condutividade térmica
UV	Ultravioleta
USEPA	Do inglês: <i>United States Environmental Protection Agency</i>
Vis	Visível
V_p	Volume médio dos poros
XPS	Espectroscopia fotoeletrônica por raios-X
ΔH_{ads}	Calores de adsorção ($kJ.mol^{-1}$)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	19
1.1	Relevância do tema.....	19
1.1.1	Adsorção de benzotiofeno (BT).....	19
1.2	Objetivos.....	23
1.2.1	Objetivo geral.....	23
1.2.2	Objetivos gerais.....	23
1.3	A estruturação da tese.....	24
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	26
2.1	Problemática da adsorção para os compostos sulfurados.....	26
3	PARTE EXPERIMENTAL.....	35
3.1	Materiais.....	36
3.1.1	Reagentes químicos.....	36
3.1.2	Solvente e adsorbato.....	37
3.2	Preparação dos suportes.....	38
3.2.1	Síntese da SBA-15.....	38
3.2.2	Síntese da SBA-15 modificada com NH_4F	39
3.3	Preparação dos adsorventes.....	40
3.4	Métodos de caracterização dos suportes e adsorventes.....	42
3.4.1	Difração de raios-X (DRX).....	43
3.4.2	Parâmetros texturais.....	44
3.4.3	Microscopia de transmissão eletrônica (MET).....	45
3.4.4	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS).....	45
3.4.5	Análise elementar (CHNS).....	47
3.5	Ensaio de adsorção de benzotiofeno em batelada.....	47
3.5.1	Experimentos de adsorção em batelada.....	47
3.5.2	Cálculo da capacidade aparente de adsorção.....	48
3.5.3	Modelo de Langmuir.....	49
3.5.4	Cálculo dos calores de adsorção.....	49
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	52
4.1	Caracterização dos suportes e dos adsorventes.....	53
4.1.1	Difração de raios-X (DRX).....	53
4.1.2	Parâmetros texturais.....	57
4.1.3	Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	62
4.1.4	Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS).....	64
4.2	Pseudo-isotermas de equilíbrio de adsorção.....	67
4.3	Calores de adsorção ($-\Delta H_{\text{ads}}$) do BT para os adsorventes estudados.....	71
4.4	Comparação dos calores de adsorção ($-\Delta H_{\text{ads}}$) para os materiais adsorventes em soluções de BT reportados na literatura.....	73
4.5	Comparação dos valores das capacidades máximas de adsorção ($q_{\text{máx}}$) do BT reportadas na literatura.....	75
4.6	Mecanismo de interação doador-aceptor entre o benzotiofeno e o metal.....	78

5	CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	80
5.1	Conclusões.....	80
5.1.1	Sugestões para trabalhos futuros.....	82
6	REFERÊNCIAS.....	83
7	INTRODUÇÃO.....	94
7.1	Catalisadores de Fe_2O_3 incorporados em sílicas mesoporosas do tipo: HMS, SBA-15 e MCM-41, e modificadas com NH_4F e Ti para serem aplicados na reação de oxidação seletiva parcial de H_2S a S.....	94
7.2	OBJETIVOS.....	100
7.2.1	Objetivo geral.....	100
7.2.2	Objetivos específicos.....	100
8	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	101
8.1	Problemática do H_2S	101
8.1.1	Oxidação catalítica seletiva.....	102
8.1.2	Sílicas mesoporosas.....	104
8.1.3	Alguns trabalhos relatados pela literatura acerca da reação catalítica de H_2S a S.....	112
9	PARTE EXPERIMENTAL.....	119
9.1	Materiais.....	120
9.1.1	Reagentes químicos.....	120
9.2	Preparação dos suportes.....	121
9.2.1	Síntese da SBA-15 modificada com NH_4F	121
9.2.2	Síntese da HMS.....	122
9.2.3	Síntese da HMS modificada com NH_4F	123
9.2.4	Síntese de HMS modificada com Ti.....	124
9.2.5	Síntese de HMS modificada com Ti e NH_4F	125
9.2.6	Síntese da MCM-41.....	126
9.2.7	Síntese da MCM-41 modificada com Ti.....	127
9.3	Preparação dos catalisadores.....	128
9.4	Métodos de caracterização dos suportes e catalisadores.....	130
9.4.1	Difração de raios-X (DRX).....	130
9.4.2	Propriedades texturais.....	131
9.4.3	Microscopia de transmissão eletrônica (MET).....	132
9.4.4	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS).....	133
9.4.5	Análise elementar (CHNS).....	134
9.5	Reação de oxidação parcial seletiva de H_2S a S.....	134
9.5.1	Gases utilizados.....	134
9.5.2	Sistema de reação de oxidação parcial seletiva.....	135
9.5.3	Ensaio catalítico.....	137
9.5.4	Análises e identificação dos produtos da reação catalítica.....	138
9.6	Cálculos e parâmetros descritos das propriedades catalíticas.....	140
9.6.1	Conversão de H_2S	140
9.6.2	Seletividade a S.....	140
9.6.3	Seletividade a SO_2	141
10	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	142
10.1	Caracterização dos suportes e dos catalisadores.....	142
10.1.1	Difração de raios-X (DRX).....	142

10.1.2	<i>Parâmetros texturais</i>	148
10.2	Desempenho catalítico.....	155
10.3	Caracterização do catalisador usado.....	155
10.3.1	<i>Refletância difusa de Ultravioleta-visível (DRS)</i>	157
10.3.2	<i>Análise elementar</i>	158
10.4	CONCLUSÕES.....	159
11	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	160
11.1	Caracterização dos suportes e dos catalisadores.....	160
11.1.1	<i>Difração de raios-X (DRX)</i>	160
11.1.2	<i>Parâmetros texturais</i>	162
11.1.3	<i>Microscopia eletrônica de transmissão (MET)</i>	165
11.1.4	<i>Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</i>	167
11.1.5	<i>Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS)</i>	169
11.2	Desempenho catalítico na reação de H ₂ S a S.....	172
11.3	Caracterização do catalisador usado.....	178
11.3.1	<i>Análise elementar</i>	178
11.3.2	<i>Refletância difusa de Ultravioleta-visível (DRS)</i>	179
11.4	CONCLUSÕES.....	181
12	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	183
12.1	Caracterização dos catalisadores.....	184
12.1.1	<i>Difração de Raios-X (DRX)</i>	184
12.1.2	<i>Parâmetros texturais</i>	185
12.2	Desempenho catalítico.....	188
12.3	Caracterização do catalisador usado.....	194
12.3.1	<i>Análise elementar</i>	194
12.3.2	<i>Espectroscopia de refletância difusa no UV-visível</i>	195
12.4	CONCLUSÕES.....	198
13	Considerações gerais para reação catalítica de H ₂ S a S.....	199
13.1	<i>Comparação entre os melhores catalisadores</i>	199
13.1.1	<i>Efeito da temperatura</i>	200
13.1.2	<i>Mecanismo do catalisador</i>	201
13.1.3	<i>Hipótese para desativação dos catalisadores</i>	202
14	Sugestões para trabalhos futuros na reação catalítica de H ₂ S a S.....	204
15	REFERÊNCIAS.....	205
	APÊNDICE A - Procedimento de síntese da SBA-15.....	221
	APÊNDICE B - Procedimento de síntese da SBA-15 modificada com NH ₄ F.....	221
	APÊNDICE C - Classificação das isotermas físicas de adsorção.....	222
	APÊNDICE D - Procedimento de síntese da HMS.....	226
	APÊNDICE E - Procedimento de síntese da HMS.....	227
	APÊNDICE F - Procedimento de síntese de HMS modificada Ti e NH ₄ F.....	227
	APÊNDICE G - Procedimento de síntese de MCM-41.....	228
	APÊNDICE H - Procedimento de síntese da MCM-41 modificada com Ti.....	229
	APÊNDICE I - Análises e identificação dos produtos da reação catalítica.....	230
	APÊNDICE J - Publicações referentes à tese de doutorado.....	231