



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

CATALISADORES NiMoS SUPORTADOS EM SÍLICAS MESOPOROSAS
ORDENADAS PARA A HIDRODESSULFURIZAÇÃO DE
ORGANOSSULFURADOS REFRAATÓRIOS – EFEITO DO ÁCIDO OXÁLICO
COMO AGENTE QUELANTE E AVALIAÇÃO DE FASES ATIVAS

JONAS SANTANA ALBUQUERQUE

São Carlos - SP

Julho de 2024

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

CATALISADORES NiMoS SUPORTADOS EM SÍLICAS MESOPOROSAS
ORDENADAS PARA A HIDRODESSULFURIZAÇÃO DE
ORGANOSSULFURADOS REFRATÁRIOS – EFEITO DO ÁCIDO OXÁLICO
COMO AGENTE QUELANTE E AVALIAÇÃO DE FASES ATIVAS

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos como requisito para obtenção do título de doutor em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Ernesto Antonio Urquieta-González.

São Carlos - SP
Julho de 2024



Universidade Federal de São Carlos
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Folha de Aprovação

Defesa de Tese de Doutorado do candidato Jonas Santana Albuquerque, realizada em 19/07/2024.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Ernesto Antonio Urquieta-González (UFSCar)
Prof. Dr. Marcelo da Silva Batista (UFSJ)
Prof. Dr. Iago William Zapelini (UNESP)
Prof. Dr. João Batista Oliveira dos Santos (UFSCar)
Prof. Dr. Francisco Guilherme Esteves Nogueira (UFSCar)

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.
O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

“Quando menos esperamos, a vida coloca diante de nós um desafio para testar nossa coragem e nossa vontade de mudança: nesse momento, não adianta fingir que ainda não estamos prontos. O desafio não espera. A vida não olha para trás”.

Paulo Coelho.

Aos meus pais: João Albuquerque (*in memoriam*) e Francisca Santana Albuquerque,
dedico.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, a Deus, pelo dom da existência e por guiar toda a minha trajetória de vida. Nos momentos mais difíceis conversar com o Senhor me deu forças para seguir.

Ao meu grande herói e inspiração, meu pai, João Albuquerque (*in memoriam*), a quem não só dedico esta tese, mas todas as minhas conquistas. O Senhor é o meu maior exemplo e minha maior inspiração.

À minha protetora e carinhosa mãe, Francisca Santana Albuquerque, pelo seu amor incondicional, cuidado e esforço atribuído em buscar sempre o melhor para minha vida. A Senhora é meu pilar.

Aos muitos amigos que fiz durante essa trajetória do doutorado: Daniel Luchesi, Monize Picinini, Maria Eduarda Ribeiro, Gabriela Brunosi, João Emanuel Cabral, Mateus Gonçalves, Igor Rodegheri, Juliana Sandri, Eliane Soares, Carlos Valdés e Maria Estela Canevarolo. Vocês foram responsáveis por bons momentos dentro e fora da Universidade.

Aos grandes amigos: Rodrigo Domingos, Everton Souza e Josinadja de Fátima. Mesmo distantes, vocês fazem parte de minha trajetória.

Ao grupo do Laboratório 222 de Catálise da Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM). Vocês me acolheram e me ajudaram tanto.

Ao professor, Dr. Ernesto Urquieta-González, pela sua orientação, contribuições e confiança na minha capacidade de realização desta Pesquisa.

À professora, Dra. Tatiana Klimova, pela supervisão durante meu intercâmbio na UNAM. Suas contribuições e expertise foram essenciais para a finalização desta tese.

Aos membros da comissão de avaliação, Prof. Dr. Marcelo da Silva Batista (UFSJ), Prof. Dr. Iago William Zapelini (UNESP), Prof. Dr. João Batista Oliveira dos Santos (UFSCar) e Prof. Dr. Francisco Guilherme Esteves Nogueira (UFSCar) por todas as contribuições e sugestões para maior aperfeiçoamento do trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão da bolsa de doutorado (processo n. 141387/2020-3), à Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior (CAPES código financeiro 001) pelos suportes financeiros desta pesquisa e à CAPES PrInt pelo doutorado sanduíche (processo n. 88887.836094/2023-00).

RESUMO

Nas últimas décadas, as agências reguladoras vêm estabelecendo especificações mais rígidas para os combustíveis em relação à emissão de poluentes, principalmente, no seu teor de enxofre. Dessa forma, a hidrodessulfurização (HDS) é uma etapa indispensável no refino de petróleo para a produção de combustíveis com baixo teor de compostos organossulfurados e que estejam dentro das especificações. Os catalisadores convencionais são baseados em sulfetos metálicos de NiMo suportados em γ -Al₂O₃, no entanto, devido a sua baixa capacidade hydrogenante e a forte interação metal-suporte, a HDS de organossulfurados refratários torna-se limitada. Buscando minimizar essas limitações, o objetivo deste trabalho foi o estudo de catalisadores, suportados em sílicas mesoestruturadas, com posterior avaliação na reação de HDS do dibenzotiofeno e do 4,6-dimetildibenzotiofeno. Foram avaliadas diferentes metodologias de síntese de suportes mesoestruturados (SBA-15, SBA-16 e Al-SBA-15) e a influência do uso do ácido oxálico como agente quelante na impregnação do precursor de níquel. Resultados mostram que os suportes mesoestruturados com propriedades texturais otimizadas e moderada acidez de Brønsted desempenham um papel importante na obtenção de catalisadores altamente ativos para a HDS de compostos refratários. O uso do ácido oxálico gerou complexos oxalatos de níquel de baixa interação com o molibdênio, elevando a dispersão e formação da fase ativa MoS₂, principalmente nos catalisadores suportados na Al-SBA-15. Todos os precursores óxidos com ácido oxálico, (Ni-AO)Mo, apresentaram picos de redução em menores temperaturas e espécies de molibdatos hexacordenados de geometria octaédrica (Mo (O_h)) com predominância de espécies Mo₇O₂₄²⁻ (O_h). Os catalisadores NiMoS/Al-15 e (Ni-AO)MoS/Al-15 apresentaram as maiores conversões de DBT, enquanto que o catalisador NiMoS/15 foi considerado o mais promissor para a HDS do 4,6-DMDBT, por apresentar maior capacidade hydrogenante, melhor dispersão da fase ativa e total conversão do composto organossulfurado em hidrocarbonetos dessulfurizados. Por fim, o catalisador (Ni-AO)MoS/Al-15 alcançou conversões acima de 90%, ao final das 8 h de reação do terceiro ciclo de reuso, mostrando que não ocorre desativação aparente.

Palavras-chave: catalisadores NiMoS, sílicas mesoestruturadas, ácido oxálico, hidrodessulfurização.

ABSTRACT

In the last decades, regulatory agencies have been establishing stricter specifications for fuels in relation to the emission of pollutants and, especially, the sulfur content. Therefore, hydrodesulfurization (HDS) is an essential step in oil refining for the production of fuels with a low content of organosulfur compounds, respecting the specifications proposed by current legislation. Conventional catalysts are based on metal sulphides of NiMo supported on γ -Al₂O₃, however, due to its low hydrogenating capacity and strong metal-support interaction, HDS of refractory organosulfur becomes limited. Seeking to minimize these limitations, the objective of this work was the study of catalysts, supported on mesostructured silicas, with subsequent evaluation in the HDS reaction of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene. Different methodologies for the synthesis of mesostructured supports (SBA-15, SBA-16 and Al-SBA-15) and the influence of using oxalic acid as a chelating agent on the impregnation of the nickel precursor were evaluated in this study. Results show that mesostructured supports with optimized textural properties and moderate Brønsted acidity play an important role in obtaining highly active catalysts for HDS of refractory compounds. The use of oxalic acid generated nickel oxalate complexes with low interaction with molybdenum, increasing the dispersion and formation of the MoS₂ active phase, especially in catalysts supported on Al-SBA-15. All oxide precursors with oxalic acid, (Ni-AO)Mo, showed reduction peaks at lower temperatures and hexacoordinated molybdate species with octahedral geometry (Mo (O_h)) and predominance of Mo₇O₂₄²⁻ (O_h) species. The NiMoS/Al-15 and (Ni-AO)MoS/Al-15 catalysts presented the highest DBT conversions, while the NiMoS/15 catalyst was considered the most promising for the HDS of 4,6-DMDBT, as it presented the highest hydrogenating capacity, better dispersion of the active phase and total conversion of the organosulfur compound into desulfurized hydrocarbons. Finally, the (Ni-AO)MoS/Al-15 catalyst achieved conversions above 90% at the end of the 8 h reaction of the third reuse cycle, showing that no apparent deactivation occurs.

Keywords: NiMoS catalysts, mesostructured silicas, oxalic acid, hydrodesulfurization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Mecanismo reacional da HDS do DBT.	22
Figura 2.2 - Mecanismo reacional da HDS do 4,6-DMDBT.	22
Figura 2.3 - Prováveis localizações para o átomo de Co em um catalisador para HDS...	26
Figura 2.4 - Arranjos atômicos dos catalisadores de HDS com as fases MoS ₂ e CoMoS e suas respectivas representações para uma estrutura de monocamada.	266
Figura 2.5 - Arranjos atômicos dos catalisadores de HDS com estruturas do (a) tipo A e (b) tipo B para a fase NiMoS.....	27
Figura 2.6 - Mecanismo geral de hidrogenólise de moléculas contendo o átomo de enxofre sobre catalisador NiMoS suportado.....	28
Figura 2.7 - Estruturas dos principais suportes mesoporosos ordenados.	31
Figura 2.8 - Mecanismo de formação da sílica mesoporosa SBA-15.	333
Figura 2.9 - Mecanismo de formação da sílica mesoporosa SBA-16.	34
Figura 2.10 - a) Arranjo atômico de um material silícico, b) Arranjo atômico de um material silícico com alumínio incorporado e formação de carga negativa compensada por um contra íon.....	35
Figura 2.11 - Representação da estrutura do (a) ácido oxálico e (b) complexo metálico oxalato de níquel.....	38
Figura 4.1 - Esquema geral da síntese da SBA-15.....	45
Figura 4.2 - Esquema geral da síntese da SBA-16.....	46
Figura 4.3 - Esquema geral da síntese da Al-SBA-15.....	47
Figura 4.4 - Esquema geral da impregnação das fases precursoras NiMo e (Ni- AO)Mo.....	48
Figura 4.5 - (a) Reator tubular em forma de “U” empregado para ativação dos precursores óxidos e (b) reator batelada para HDS.....	56
Figura 5.1 - Difractogramas de raios X dos suportes mesoestruturados.....	61
Figura 5.2 - Difractogramas de raios X dos precursores óxidos de NiMo e (Ni-AO)Mo suportados sobre a SBA-15, SBA-16 e Al-SBA-15.....	63
Figura 5.3 - Isotermas de fisissorção de N ₂ e distribuições de tamanho de poros BJH para os suportes: (a) SBA-15, (b) SBA-16 e (c) Al-SBA-15.....	65

Figura 5.4 - Isotermas de fisissorção de N ₂ para os precursores óxidos suportados (a) NiMo/15, (b) (Ni-AO)Mo/15, (c) NiMo/16, (d) (Ni-AO)Mo/16, (e) NiMo/Al-15 e (f) (Ni-AO)Mo/Al-15.....	66
Figura 5.5 - Espectro de RMN de ²⁷ Al para o suporte Al-SBA-15.....	69
Figura 5.6 - Imagens de MEV dos suportes e precursores óxidos: (a1-a2) SBA-15 (b1-b2) SBA-16, (c1-c2) Al-SBA-15, (d1-d2) NiMo/15, (e1-e2) NiMo/16, (f1-f2) NiMo/Al-15.....	70
Figura 5.7 - Mapeamento por contraste químico de espécies atômicas (Si, Al, O, Mo, S, Ni) dos catalisadores (a) NiMoS/15, (b) (Ni-AO)MoS/16 e (c) (Ni-AO)MoS/Al-15.....	72
Figura 5.8 - Imagens de MET dos catalisadores (a) NiMoS/15, (b) NiMoS/Al-15, (c) (Ni-AO)Mo/Al-15 e (d) (Ni-AO)Mo/16.....	75
Figura 5.9 - Distribuições de comprimento de placa e empilhamentos da fase ativa de MoS ₂	75
Figura 5.10 - Perfis de redução dos precursores óxidos (a) NiMo/15 e (Ni-AO)Mo/15, (b) NiMo/16 e (Ni-AO)Mo/16, (c) NiMo/Al-15 e (Ni-AO)Mo/Al-15.....	78
Figura 5.11 - Espectros de DRS-UV-vis dos precursores óxidos (a) NiMo/15 e (Ni-AO)Mo/15, (b) NiMo/16 e (Ni-AO)Mo/16, (c) NiMo/Al-15 e (Ni-AO)Mo/Al-15.....	81
Figura 5.12 - Gráfico $(F(R)hv)^2$ em função da energia do fóton incidente de diversas espécies de molibdênio.....	82
Figura 5.13 - Espectros de FTIR no modo de transmissão com piridina adsorvida dos suportes e precursores óxidos (a) NiMo/15, (Ni-AO)Mo/15, NiMo/16 e (Ni-AO)Mo/16; (b) Al-SBA-15, NiMo/Al-15 e (Ni-AO)Mo/Al-15.....	84
Figura 5.14 - Conversão do DBT para catalisadores NiMoS e (Ni-AO)MoS suportados.....	87
Figura 5.15 - Distribuição de produtos obtidos durante a HDS do DBT para os catalisadores NiMoS e (Ni-AO)MoS suportados.....	88
Figura 5.16 - Conversão do 4,6-DMDBT para catalisadores NiMoS e (Ni-AO)MoS suportados.....	91
Figura 5.17 - Distribuição de produtos obtidos durante a HDS do 4,6-DMDBT para os catalisadores NiMoS e (Ni-AO)MoS suportados.....	92
Figura 5.18 - Conversão do DBT e distribuição de produtos para o catalisador (Ni-AO)MoS/Al-15 em três ciclos de reação.....	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Reações desejadas no HDT.....	21
Tabela 4.1 - Reagentes sólidos e líquidos utilizados nesta Pesquisa.....	43
Tabela 4.2 - Gases utilizados na reação de HDS.....	44
Tabela 4.3 - Nomenclatura dos suportes mesoestruturados e precursores óxidos.....	48
Tabela 5.1 - Distâncias interplanares e parâmetro de rede das sílicas mesoporosas.....	62
Tabela 5.2 - Propriedades texturais dos suportes mesoestruturados e precursores óxidos.....	67
Tabela 5.3 - Teores de óxido de molibdênio e níquel nos precursores óxidos suportados.....	71
Tabela 5.4 - Parâmetros médios e dispersão da fase ativa de MoS ₂ dos catalisadores...	76
Tabela 5.5 - Consumo de H ₂ na redução dos precursores óxidos.....	80
Tabela 5.6 - Energias das bordas de absorção de diversas espécies de molibdênio.....	83
Tabela 5.7 - Valores da energia de borda de absorção dos precursores óxidos.....	83
Tabela 5.8 - Propriedades ácidas dos suportes modificados com Al e dos precursores óxidos de NiMo e (Ni-AO)Mo suportados.....	85
Tabela 5.9 - Parâmetros cinéticos e eficiência de remoção de enxofre do DBT para os catalisadores NiMoS e (Ni-AO)MoS suportados.....	90
Tabela 5.10 - Parâmetros cinéticos e eficiência de remoção de enxofre do 4,6-DMDBT para os catalisadores NiMoS e (Ni-AO)MoS suportados.....	93

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
AO	Ácido oxálico
CPqMAE	Centro de Pesquisas em Materiais Avançados e Energia
DRS-UV-vis	Espectroscopia de reflectância difusa na região do ultravioleta e visível
DBT	Dibenzotiofeno
DSD	Mecanismo de dessulfurização direta
DRX	Difratometria de raios X
EDS	Espectroscopia de raios X por energia dispersiva
FTIR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
HC	Hidrocarbonetos
HDS	Hidrodessulfurização
HDT	Hidrotratamento
HID	Mecanismo de hidrogenação
HPDEC	Desacoplamento de prótons de alta potência
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
LCE	Laboratório de caracterização estrutural
LMCT	Transferência de carga ligante-metal
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
Mo (O _h)	Espécies isoladas de molibdato com geometria octaédrica
Mo (T _d)	Espécies isoladas de molibdato com geometria tetraédrica
(Ni-AO)Mo	Precusores óxidos de níquel-ácido oxálico e molibdênio suportados
NiMo	Precusores óxidos de níquel e molibdênio suportados
OMS	Organização Mundial da Saúde
SD	Síntese direta
TEOS	Tetraetilortosilicato
TPD-NH ₃	Dessorção de amônia com temperatura programada
TPR-H ₂	Redução com hidrogênio a temperatura programada
UFSCar	Universidade Federal de São Carlos
4,6-DMDBT	4,6-Dimetildibenzotiofeno

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1 Hidrotratamento (HDT)	21
2.2 Hidrodessulfurização (HDS)	22
2.3 Catalisadores para HDS	24
2.3.1 Estrutura de sítios ativos de catalisadores para HDS	25
2.3.2 Mecanismo geral de hidrogenólise para catalisadores NiMoS	28
2.4 Suportes catalíticos	29
2.4.1 SBA-15 e SBA-16	32
2.4.2 Incorporação de alumínio nos suportes mesoporosos ordenados	34
2.5 Agente quelante	36
3. OBJETIVOS	40
3.1 Objetivo Geral	40
3.2 Objetivos específicos	40
4. MATERIAS E MÉTODOS	43
4.1 Materiais	43
4.2 Síntese da SBA-15	44
4.3 Síntese da SBA-16	45
4.4 Síntese direta da Al-SBA-15	46
4.5 Preparação de precursores óxidos de NiMo e (Ni-AO)Mo suportados em SBA-15, SBA-16 e Al-SBA-15	47
4.6 Caracterização dos precursores óxidos e dos catalisadores sulfetados	49
4.6.1 Difractometria de raios X (DRX)	49
4.6.2 Fisissorção de N ₂	50
4.6.3 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)	50
4.6.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	51
4.6.5 Espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS) e mapeamento por contraste químico de espécies atômicas	51
4.6.6 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	51
4.6.7 Redução com hidrogênio à temperatura programada (TPR-H ₂)	52
4.6.8 Espectroscopia na região do ultravioleta-visível por reflectância difusa (DRS-UV-vis)	53

4.6.9 Análises de FTIR no modo de transmissão com piridina adsorvida <i>in situ</i> ..	54
4.7 Avaliação catalítica.....	55
4.7.1. Teste catalítico.....	55
4.7.2 Teste de reuso em ciclos.....	56
4.7.3 Parâmetros de reação	57
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	61
5.1 Difratomia de raios X	61
5.2 Propriedades texturais.....	64
5.3 Análise de ²⁷ Al RMN.....	68
5.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	69
5.5 Espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS) e mapeamento químico	71
5.6 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	74
5.7 Redução com hidrogênio à temperatura programada (TPR-H ₂).....	77
5.8 Espectroscopia na região do ultravioleta-visível por reflectância difusa (DRS-UV-vis)	80
5.9 Análises de FTIR com piridina adsorvida <i>in situ</i>	84
5.10 Avaliação catalítica.....	86
6. CONCLUSÕES.....	97
REFERÊNCIAS	100

Capítulo I

Introdução

1. INTRODUÇÃO

A poluição do ar é um dos maiores problemas ambientais da atualidade, decorrente do desenvolvimento humano, acelerada industrialização e crescimento populacional cumulativo nas últimas quatro décadas, interferindo diretamente na saúde das pessoas e fortemente no ecossistema. A exposição excessiva aos poluentes afeta o desenvolvimento e funcionamento dos pulmões e causa infecções respiratórias, principalmente em crianças. A doença cardíaca isquêmica e o derrame cerebral, por sua vez, são as causas mais frequentes de mortes prematuras atribuídas à poluição atmosférica entre os adultos. A Organização Mundial da Saúde (OMS) (2023) estima que mais 5 milhões de pessoas morreram no ano de 2023 prematuramente no mundo em decorrência da poluição do ar causada principalmente pela queima de combustíveis fósseis. Além disso, estima-se que cerca de 99% da população mundial está exposta a níveis de concentração de poluentes acima dos estipulados pelas legislações vigentes, principalmente em regiões com alta concentração de indústrias, em grandes metrópoles e em regiões que utilizam predominantemente o carvão como fonte energética (OMS, 2023).

As emissões provenientes da queima de combustíveis fósseis nas indústrias e nos veículos rodoviários, tais como automóveis, ônibus, caminhões e motocicletas liberam, além do CO₂, contaminantes, como o monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrogênio (NO_x), hidrocarbonetos (HC), óxidos de enxofre (SO_x), material particulado (MP), entre outros. Concomitantemente, quando os NO_x e SO_x se combinam com a umidade presente na atmosfera, produzem os ácidos nítrico e sulfúrico, respectivamente, ocasionando o fenômeno denominado chuva ácida. Esses ácidos podem ser carregados para longe de seus locais de origem e aumentar o nível de contaminação (LIU *et al.*, 2016; LEDESMA, MARTÍNEZ e BELTRAMONE, 2020).

Coerentemente, as legislações ambientais estão cada vez mais rigorosas no que diz respeito às especificações de qualidade dos combustíveis de origem fóssil, em particular ao seu teor de enxofre (TOPSØE, CLAUSEN e MASSOTH, 1996). Uma restrição gradual do nível de enxofre nos combustíveis tem sido observada em diferentes países desde 1996 (SRIVASTAVA, 2012). Essa redução da concentração foi mais pronunciada na maioria dos países desenvolvidos, atingindo valores de 50 mg.kg⁻¹ (quantidade de enxofre por quilo de combustível) ou menos. De acordo com análises do Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (PNUMA, 2018), o limite de 50

mg.kg⁻¹ seria adotado pela maioria dos países até 2025, enquanto o limite de 10 mg.kg⁻¹ no diesel com baixo teor de enxofre seria adotado na maioria dos países até 2030. Além disso, a Organização Marítima Internacional (IMO), restringiu significativamente o limite global de enxofre em combustíveis navais, de 3,5%, para 0,5% a partir de 2020. A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) aprovou uma resolução que altera algumas especificações nacionais do óleo diesel e de controle de qualidade, entre elas, será dada a descontinuidade do óleo diesel S500 de uso rodoviário e do S1800 de uso não rodoviário, com sua progressiva substituição pelo óleo diesel S10, de baixo teor de enxofre (ANP, 2024).

Nesse cenário, a hidrodessulfurização (HDS) é um dos processos convencionais mais utilizados pelas refinarias para a redução do enxofre de compostos organossulfurados contido em derivados do petróleo, convertendo-os em hidrocarbonetos dessulfurizados e sulfeto de hidrogênio (H₂S) (GRANGE e VANHAEREN, 1997; BOUCHY *et al.*, 2005; ABRO *et al.*, 2014).

Para atender às regulamentações ambientais de combustíveis, cada vez mais rigorosas, é imprescindível a remoção de compostos de enxofre, inclusive aqueles mais complexos de serem removidos (denominados organossulfurados refratários), devido à presença de anéis benzênicos e tiofênicos que apresentam baixa polaridade, como o benzotiofeno, dibenzotiofeno e seus derivados contendo grupos alquílicos. Conforme os óleos crus são mais pesados, o teor de compostos de enxofre refratários aumenta (SONG, 2003), tornando difícil satisfazer as regulamentações ambientais ao usar os catalisadores convencionais da indústria (LIU *et al.*, 2017). Assim sendo, para garantir um alto nível de desempenho catalítico na reação de HDS, acompanhado de um menor consumo de energia, a síntese de catalisadores mais eficientes tem continuado a ser foco de pesquisas mais profundas na última década (MENDOZA-NIETO *et al.*, 2012; GAO *et al.*, 2015; CAO *et al.*, 2016; ZHOU *et al.*, 2017; GANIYU, AHMED e ALHOOSHANI, 2017; MELLO *et al.*, 2018, MÉNDEZ *et al.*, 2020, CASTILLO, 2021, VILLEGAS, 2022).

Os catalisadores para HDS são preparados, inicialmente, por impregnação de precursores metálicos sobre o suporte e calcinados para a formação dos óxidos de molibdênio (Mo) ou tungstênio (W), promovidos por óxidos de cobalto (Co) ou níquel (Ni), formando os pares de óxidos mistos (NiMo, NiW, CoW e CoMo). Posteriormente, esses precursores óxidos são ativados *in situ*, transformando-se da fase óxido para a fase sulfetada (ativa), em um processo denominado sulfetação. Nesse processo de ativação

ocorrem reações de redução/sulfetação, em atmosfera redutora, na presença de H_2 e H_2S (SONG, 2003).

Um dos principais inconvenientes que influenciam o desempenho catalítico na reação de HDS diz respeito às propriedades químicas e texturais do suporte utilizado. A $\gamma-Al_2O_3$ é o suporte comumente utilizado industrialmente devido às suas boas propriedades mecânicas e texturais, bem como abundância e baixo custo. No entanto, os grupos OH superficiais da $\gamma-Al_2O_3$ resultam em fortes interações com os óxidos de Ni(Co)Mo(W), tornando a ativação dos catalisadores por sulfetação limitada e influenciando na atividade catalítica (TOPSØE, 2007). Além disso, a formação de coque em catalisadores convencionais é algo corriqueiro (CUI *et al.*, 2015). Tem sido reportados na literatura alguns possíveis substitutos da $\gamma-Al_2O_3$ utilizados na preparação de catalisadores para HDS, entre os quais estão: sílica (PHILLIPS *et al.*, 2002; MURALI DHAR *et al.*, 2003), nanotubos de carbono (YU *et al.*, 2008; HUSSAIN e IHM, 2009), zeólitas (BATAILLE *et al.*, 2001; YIN *et al.*, 2011; ZHAO *et al.*, 2014), titânia (MAITY *et al.*, 2001; INOUE *et al.*, 2004; RAMÍREZ *et al.*, 2004), zircônia (MAITY *et al.*, 2000; CHARY, 2004) e suportes silícicos mesoestruturados, como a SBA-15 (FUENTES *et al.*, 2006; CALDERÓN-MAGDALENO *et al.*, 2014), a SBA-16 (WANG *et al.*, 2018) e a Al-SBA-15 (JIANG *et al.*, 2022).

Nessa gama de suportes, a sílica SBA-15 apresenta área superficial específica elevada, mesoestrutura ordenada com arranjo hexagonal, distribuição ideal e uniforme de tamanho de poros entre 6,5 - 10,0 nm, possuindo ainda alta estabilidade hidrotérmica (FUERTES, 2004). Em comparação com a SBA-15, a sílica SBA-16 apresenta, também, elevada área superficial, menor tamanho de mesoporos com maior uniformidade, o que gera paredes mais grossas devido a sua estrutura porosa, resultando em um material com maior estabilidade hidrotérmica dentre as sílicas mesoestruturadas (ZHAO *et al.*, 1998a; SHEN *et al.*, 2007; RIVERA-MUÑOZ *et al.*, 2015; DOMINGUEZ GARCÍA *et al.*, 2020). Além disso, a inserção de um íon metálico, como o alumínio, na estrutura dessas sílicas, permite modificar as propriedades superficiais (WU *et al.*, 2004), gerando acidez de Brønsted a partir de compensação de carga por prótons H^+ .

Ademais, com o intuito de obter catalisadores de HDS com maior atividade, estudos foram realizados visando o desenvolvimento de metodologias que promovam a formação das fases ativas do tipo II - estrutura de multicamadas completamente sulfetada, possuindo maior dispersão das nanopartículas de MoS_2 e interação mais fraca

com o suporte. Para isso, uma das formas mais utilizadas atualmente é o uso de agentes quelantes no preparo dos catalisadores, que são capazes de coordenar metais e, assim, aumentar a solubilidade e a estabilidade dos precursores metálicos usados na preparação de catalisadores suportados (VAN DILLEN *et al.*, 2003; ESCOBAR *et al.*, 2008; BADOGA *et al.*, 2012).

Como principal motivador e inovação, esse estudo propõe o uso do ácido oxálico como agente quelante de baixo custo, fácil obtenção e manuseio. Importante também pontuar que não há estudos na literatura focando a impregnação do ácido oxálico com metais, como o níquel, para a obtenção de catalisadores do tipo (Ni-AO)MoS para a HDS. Associado às propriedades de melhorias no processo de ativação do catalisador por sulfetação, dispersão da fase ativa e diminuição da interação metal-suporte, o uso do ácido oxálico também está ligado ao tipo de suporte utilizado para a obtenção de catalisadores para a HDS. O uso de suportes mesoestruturados puramente de óxido de silício (SBA-15 e SBA-16) e os modificados por alumínio (Al-SBA-15) também exercem um papel importante na obtenção de catalisadores com maior dispersão devido às suas elevadas áreas superficiais específicas e ordenamento de mesoporos.

No contexto discutido, o principal objetivo na execução deste trabalho, foi o desenvolvimento de catalisadores à base de sulfetos de NiMo suportados sobre diferentes materiais mesoestruturados. Assim, com o intuito de se verificar o efeito dos catalisadores NiMoS na atividade para a HDS, do tamanho de mesoporos e da incorporação de alumínio na SBA-15, foram introduzidas modificações na síntese desses suportes e no procedimento de impregnação dos precursores das espécies metálicas com o uso do ácido oxálico como agente quelante, comparando-os com o desempenho do catalisador comercial NiMoS suportado sobre γ -Al₂O₃. A avaliação dos catalisadores preparados foi realizada na reação de HDS das moléculas modelos refratárias dibenzotiofeno (DBT) e 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT).

Capítulo II

Revisão bibliográfica

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Hidrotratamento (HDT)

Nos processos de hidrotratamento (HDT) ocorre a remoção de heteroátomos indesejáveis presentes nas frações de petróleo, os quais incluem enxofre, nitrogênio, olefinas, aromáticos e organometálicos, por meio de reações seletivas com hidrogênio e na presença de catalisadores. O HDT também é aplicado em correntes de petróleo, onde a presença de impurezas possa representar um veneno para os catalisadores, como no caso da reforma catalítica, onde o enxofre promove a desativação do catalisador (JONES e PUJADÓ, 2006).

Durante o HDT, ocorrem reações simultâneas, como a hidrodessulfurização (HDS), a hidrodesnitrogenação (HDN), a hidrodesoxigenação (HDO), a hidrodesaromatização (HDA), a hidrodesmetalização (HDM) e o hidrocrackeamento (DEUTSCHMANN *et al.*, 2009).

As reações de HDS, HDN e HDO formam como subprodutos H_2S , NH_3 e H_2O , respectivamente, que saem da unidade na forma gasosa. Nas reações de HDM, os compostos organometálicos são transformados nos respectivos sulfetos e ficam retidos no catalisador, em geral bloqueando poros ou envenenando sítios ativos, o que reduz sua atividade progressivamente (NASCIMENTO *et al.*, 2021). Na tabela 2.1 estão apresentadas algumas reações de HDT.

Tabela 2.1 - Reações desejadas no HDT.

Sigla	Reação desejada
HDS	Compostos de S + $H_2 \rightarrow HC + H_2S$
HDN	Compostos de N + $H_2 \rightarrow HC + NH_3$
HDO	Compostos de O + $H_2 \rightarrow HC + H_2O$
HDA	Compostos sulfurados aromáticos + $H_2 \rightarrow HC$ naftênicos + H_2S
HDM	Compostos organometálicos + $H_2 \rightarrow HC$ + sulfetos metálicos

*HC – hidrocarbonetos.

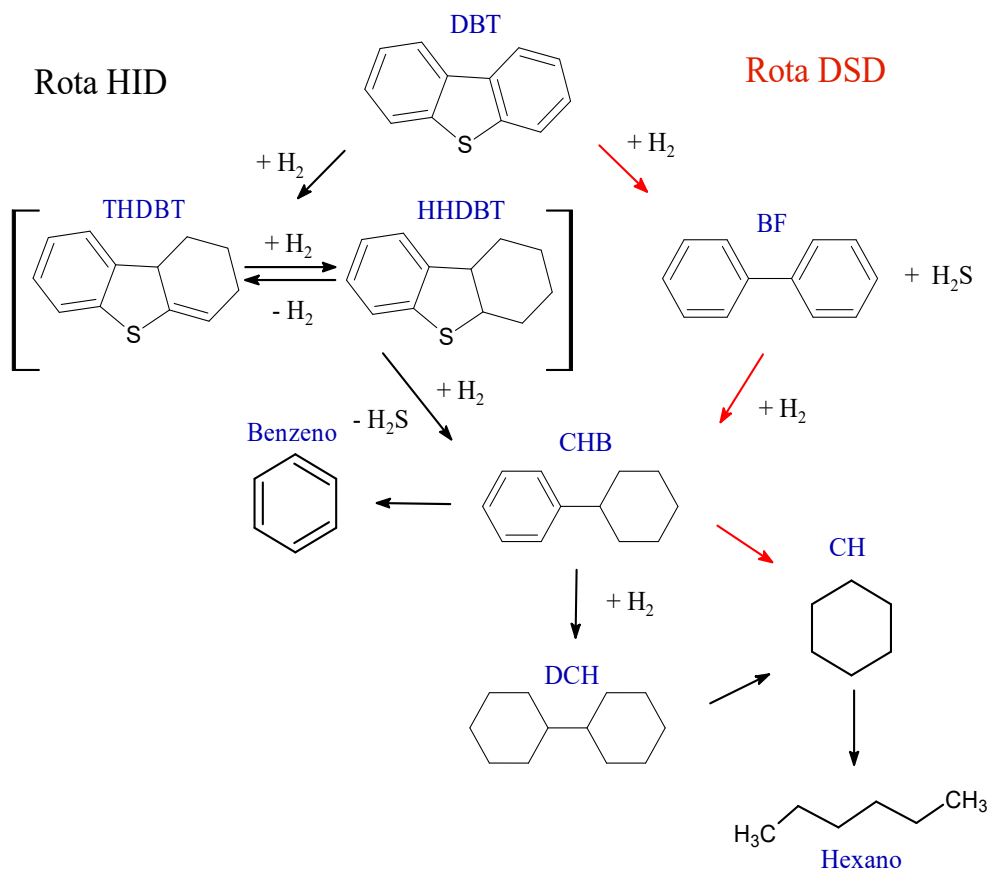
Fonte: adaptado de Brasil, Araújo e Souza (2011).

2.2 Hidrodessulfurização (HDS)

As reações envolvidas no processo de HDS, convertem compostos organossulfurados (tiofenos, benzotiofenos, DBT e DMDBT e derivados) em hidrocarbonetos dessulfurizados e H_2S . Em geral, são reações exotérmicas e irreversíveis, realizadas em condições industriais com temperaturas na faixa de 300 - 425 °C e pressão de H_2 (55 - 170 atm) (GIRGIS e GATES, 1991).

As reações de HDS ocorrem através de dois mecanismos reacionais: dessulfurização direta (DSD), com a clivagem da ligação C-S, e hidrogenação (HID), que envolve a formação de intermediários parcialmente hidrogenados (LANDAU, 1997; RABARIHOELA-RAKOTOVAO *et al.*, 2006). O mecanismo de HDS do DBT é mostrado na figura 2.1.

Figura 2.1 - Mecanismo reacional da HDS do DBT.

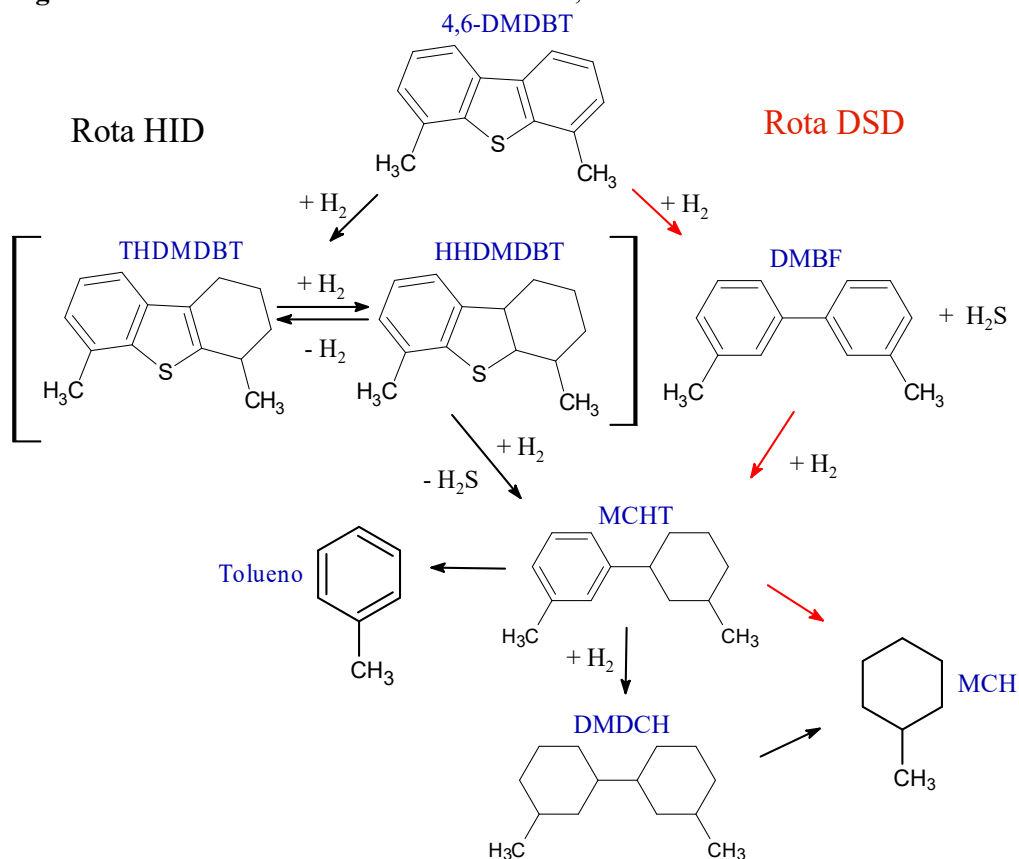


Fonte: adaptado de Lai *et al.* (2013).

Na rota de DSD, após a clivagem da ligação do enxofre, ocorre a formação do bifenilo (BF) que posteriormente hidrogena-se formando o ciclohexilbenzeno (CHB). Na segunda rota (HID), inicialmente, ocorre uma hidrogenação prévia de um dos anéis benzênicos do DBT, que produz uma mistura em equilíbrio de compostos intermediários, o tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT) e o hexahidrodibenzotiofeno (HHDBT) que são convertidos rapidamente formando o CHB. Por fim, o último ciclo aromático pode ser lentamente hidrogenado levando a formação do dicitclohexil (DCH). O benzeno, o ciclohexano (CH) e o hexano podem ser formados por hidrocrackeamento (GIRGIS e GATES, 1991; MA *et al.*, 1996; FROMENT *et al.*, 2008; STANISLAUS *et al.*, 2010).

A reação de HDS do 4,6-DMDBT também ocorre por duas rotas reacionais, sendo bastante similar ao DBT, como mostrado na figura 2.2.

Figura 2.2 - Mecanismo reacional da HDS do 4,6-DMDBT.



Fonte: adaptado de Gates e Topsøe (1997).

Na rota de DSD ocorre a formação do dimetilbifenilo (DMBF) que posteriormente hidrogena-se formando o metilciclohexiltolueno (MCHT). Na segunda

rota (HID), inicialmente, ocorre a hidrogenação prévia de um dos anéis benzênicos com grupo alquílico do 4,6-DMDBT, que produz uma mistura em equilíbrio de compostos intermediários, o 4,6-tetrahidrodimetildibenzotiofeno (THDMDBT) e o 4,6-hexahidrodimetildibenzotiofeno (HHDMDDBT) que são convertidos rapidamente formando o MCHT. Por fim, o último ciclo aromático pode ser lentamente hidrogenado levando a formação do dimetildiciclohexil (DMDCH). O metilciclohexano (MCH) e o tolueno são formados por hidrocrackeamento (GATES e TOPSØE, 1997).

Para catalisadores convencionais, é conhecido que o DBT reage preferencialmente pela via DSD, enquanto o 4,6-DMDBT ocorre predominantemente pela via HID (SÁNCHEZ-MINERO *et al.*, 2008).

2.3 Catalisadores para HDS

Os catalisadores para HDS são preparados pela impregnação de sais dos metais ativos e promotores sobre o suporte e calcinados para a formação dos óxidos mistos (NiMo, NiW, CoW e CoMo). Posteriormente, os catalisadores são ativados, transformando-se de óxidos (fase precursora) para sulfetos (fase ativa), em um processo denominado sulfetação. O processo é constituído por reações de redução/sulfetação, em atmosfera redutora, na presença de hidrogênio (H₂) e sulfeto de hidrogênio (H₂S) a uma alta temperatura, como podem ser representadas pelas equações de 1 a 4 (JONES e PUJADÓ, 2006; PACHECO, 2008).



A atividade dos catalisadores de HDS é fundamentada na existência de vacâncias aniônicas de enxofre situadas predominantemente nas bordas dos cristalitos das fases ativas dissulfeto de molibdênio (MoS₂) ou dissulfeto de tungstênio (WS₂). Em decorrência da existência destas vacâncias, os íons metálicos coordenativamente

insaturados se expõem à superfície possibilitando que moléculas com alta densidade eletrônica se adsorvam (CHORKENDORFF e NIEMANTSVERDIET, 2003).

Na HDS de hidrocarbonetos, principalmente de frações de destilação direta, os catalisadores CoMo são os mais adequados. Por outro lado, para cargas craqueadas, com teores mais altos de olefinas e aromáticos e para cargas com teores apreciáveis de nitrogênio, os catalisadores NiMo apresentam melhor desempenho (BRUNET *et al.*, 2005, SONG, 2003, BABICH E MOULIJN, 2003 e MAGYAR *et al.*, 2005).

2.3.1 Estrutura de sítios ativos de catalisadores para HDS

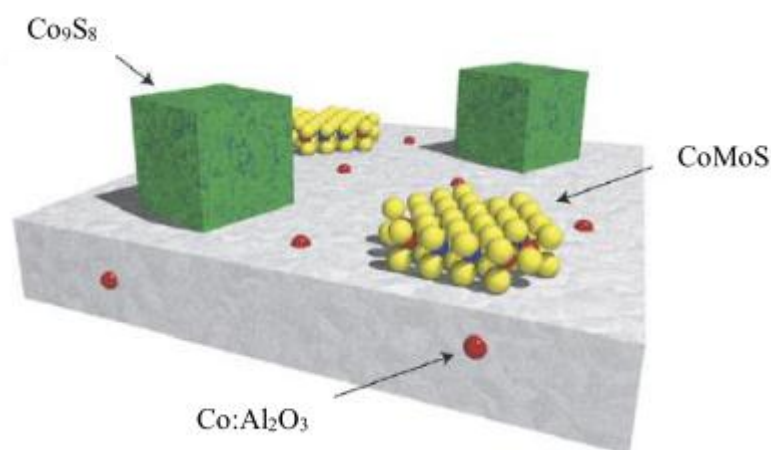
Diversos estudos vêm sendo realizados a fim de elucidar a estrutura dos sítios ativos de catalisadores para a reação de HDS (TOPSØE, 1980; MANGNUS *et al.*, 1990; RAYBAUD *et al.* 2000; VAN HAANDEL *et al.*, 2016). Dentre os vários tipos de modelos, os principais que descrevem a estrutura dos sítios ativos são:

1. modelo de monocamada, proposto por Lipsch e Schuit (1969);
2. modelo sinergia de contato, proposto por Gajardo *et al.* (1977);
3. modelo de fase NiMoS e CoMoS, proposto por Topsøe *et al.* (1981).

O modelo proposto por Topsøe *et al.* (1981) é o mais aceito atualmente, em que se sugere a presença de fases ativas do tipo NiMoS (ou CoMoS) formada por estruturas laminares de MoS₂ com átomos de Ni (ou Co) nas bordas, de tal maneira que esses átomos estejam próximos em um mesmo plano que o molibdênio. Segundo Helveg *et al.* (2000), o MoS₂ é formado pelo empilhamento de placas com ligações do tipo S-Mo-S, mantidas unidas por forças de Van der Waals. Nesse caso, cada placa é formada por dois planos hexagonais de átomos de enxofre, intermediado por um plano hexagonal de átomos de molibdênio coordenado com os átomos de enxofre na geometria de um prisma trigonal.

Em relação ao uso de promotores para catalisadores HDS (Co e Ni), Topsøe *et al.* (1989) relataram que o cobalto pode estar presente em três situações distintas no suporte (conforme mostrado na figura 2.3): na forma de sulfeto, representado pelos cubos verdes; deslocados para o interior da rede do suporte, representado pelas esferas vermelhas e presente nas bordas das estruturas de MoS₂. A última possibilidade é considerada a fase cataliticamente ativa e a mais desejável, as outras duas seriam inertes e inviáveis para a HDS.

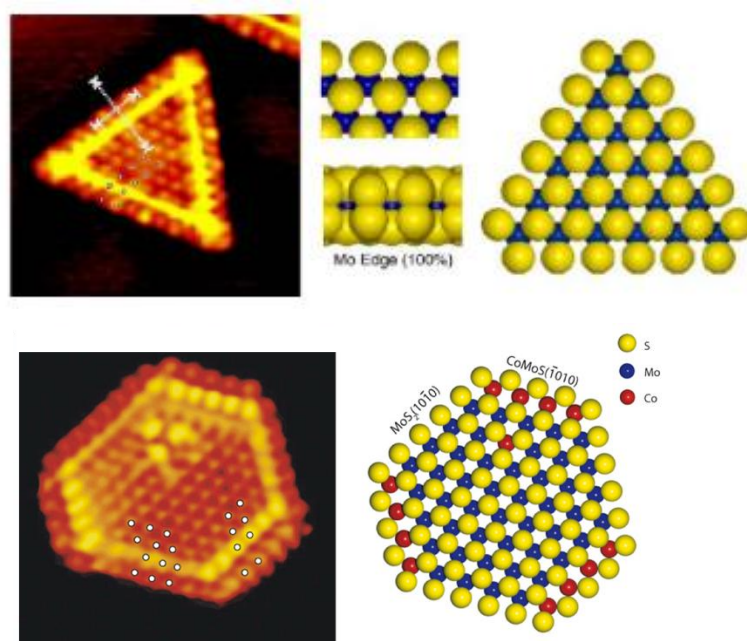
Figura 2.3 - Prováveis localizações para o átomo de Co em um catalisador para HDS.



Fonte: Lauritsen *et al.* (2007).

A presença do Co na estrutura da fase ativa MoS_2 resulta em uma alteração da forma geométrica dos arranjos atômicos das placas, passando de triangular para hexagonal com o cobalto presente nas bordas (LAURITSEN *et al.*, 2001), como representado na figura 2.4.

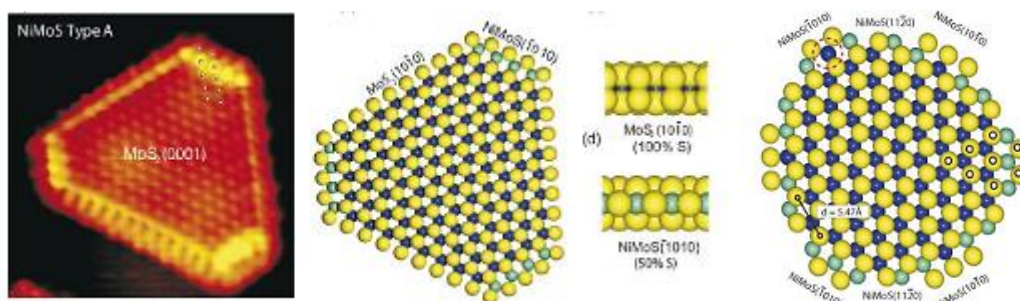
Figura 2.4 - Arranjos atômicos dos catalisadores de HDS com as fases MoS_2 e CoMoS e suas respectivas representações para uma estrutura de monocamada.



Fonte: adaptado de Lauritsen *et al.* (2007).

Em relação aos catalisadores com o promotor de níquel, é relatado que as estruturas formadas se assemelham as do modelo proposto para o CoMoS. Os sítios NiMoS podem apresentar uma estrutura com formato triangular semelhante à observada para os catalisadores com a fase CoMoS (denominada do tipo A) e uma estrutura mais irregular, no formato dodecaédrico (denominada do tipo B) (LAURITSEN *et al.*, 2007). Na figura 2.5 estão representadas as estruturas de sítios dos tipos A e B para a fase NiMoS.

Figura 2.5 - Arranjos atômicos dos catalisadores de HDS com estruturas do (a) tipo A e (b) tipo B para a fase NiMoS.



Fonte: adaptado de Lauritsen *et al.* (2007).

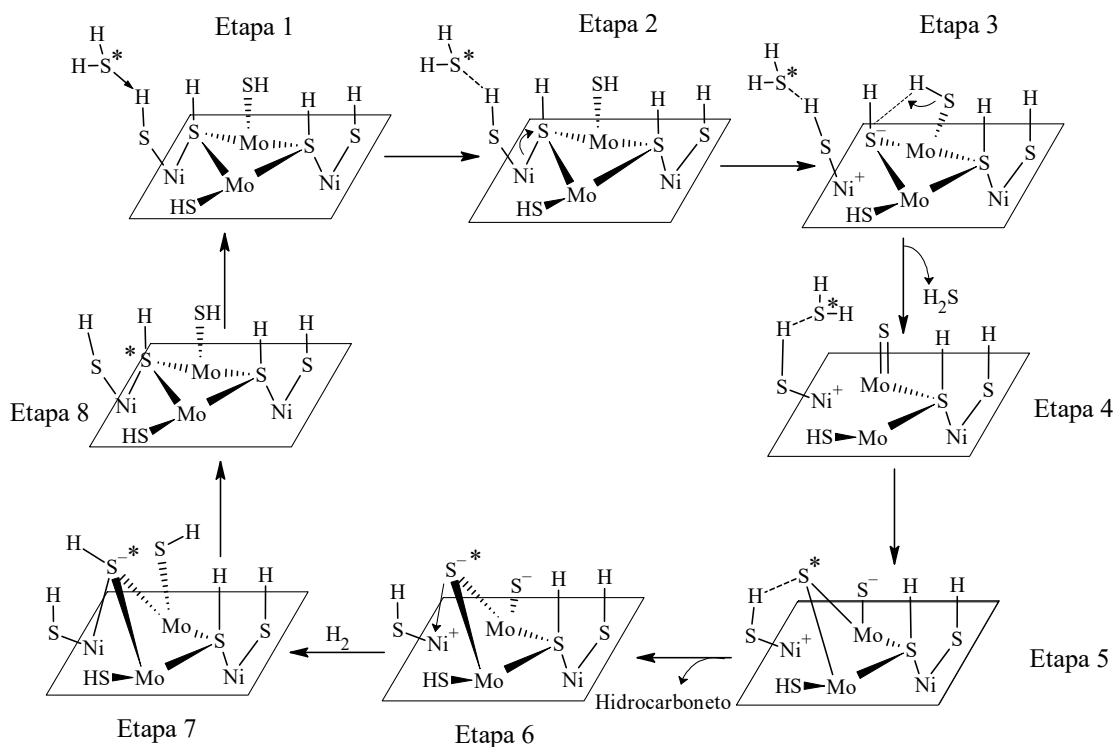
Em relação à estrutura dos sítios, Topsøe *et al.* (1989), Eijsbouts (1997) e Van Haandel *et al.* (2016), relataram que os sulfetos mistos podem se apresentar, dependendo do método de preparação e do processo de ativação dos catalisadores, duas formas distintas de fases ativas nos catalisadores, chamadas fases ativas do tipo I e tipo II. As fases ativas do tipo I possuem baixa coordenação de S com Mo e Ni (ou Co) e a alta dispersão da fase ativa MoS_2 , formando espécies com alta interação entre o Mo e o suporte, e conferindo aos catalisadores, uma menor atividade intrínseca, não permitindo a ativação por sulfetação completa. As fases ativas do tipo II possuem uma maior atividade intrínseca, com uma alta coordenação do S com o Mo e Ni (ou Co), com fraca interação com o suporte, permitindo uma sulfetação completa e maior atividade catalítica. Ainda de acordo com estes autores, além da temperatura de sulfetação, o tipo de sítio preferencialmente formado pode ser alterado com o auxílio de aditivos como agentes quelantes orgânicos, por exemplo. É interessante ressaltar que sítios ativos de diferentes naturezas atuam nestes catalisadores. Alguns deles são responsáveis pela

ruptura das ligações C-S (hidrogenólise) e outros pela hidrogenação de ligações duplas e de estruturas aromáticas presentes nas moléculas.

2.3.2 Mecanismo geral de hidrogenólise para catalisadores NiMoS

Mecanismos de hidrogenólise ou dessulfurização direta do enxofre em catalisadores suportados são apresentados na literatura (SULLIVAN e EKERDT, 1998; WANG *et al.*, 2001; NEUROCK *et al.*, 1997). Atualmente, um dos mecanismos mais aceitos é o de Wang *et al.* (2001), que propõem o mecanismo geral (mecanismo de hidrogenólise) para HDS do tiofeno, DBT, DMDBT e seus derivados sobre catalisadores NiMoS e CoMoS suportados. A figura 2.6 mostra o mecanismo geral de hidrogenólise na reação de HDS sobre o catalisador NiMoS suportado.

Figura 2.6 - Mecanismo geral de hidrogenólise de moléculas contendo o átomo de enxofre sobre catalisador NiMoS suportado.



Fonte: adaptado de Wang *et al.* (2001).

Segundo esse mecanismo, durante a reação de HDS o átomo de enxofre (-S*-) (na forma de H₂S, tiofeno, DBT ou outras moléculas refratárias) tende a unir-se na borda do

átomo de Ni pela ligação com hidrogênio (etapa 1). Quando ocorre essa união, a ligação Ni-S em ponte, que liga os átomos de Ni e Mo (Ni-S-Mo) é enfraquecida e, então, é quebrada pelo ataque da molécula que contém o átomo de enxofre (etapa 2). Com o rompimento da ligação Ni-S, um grupo SH é formado e reage com uma molécula de hidrogênio adsorvido, levando a formação de um cátion de Ni na superfície (etapa 3). Os dois grupos SH ligados ao átomo de Mo são subsequentemente clivados para a liberação do átomo de enxofre do sítio ativo na forma de H₂S, levando a formação de uma dupla ligação do Mo com o S (Mo=S) (etapa 4). Com a reação das espécies de hidrogênio adsorvido, a dupla ligação é quebrada levando a formação de grupos SH e do cátion de Mo. Logo, os dois cátions Mo⁺ e Ni⁺ exercem forças atrativas sobre o átomo de enxofre na molécula organossulfurada, extraindo o átomo de S* que liga os átomos de Ni e Mo em ponte (Ni-S-Mo) e liberando o hidrocarboneto dessulfurizado (etapa 5). Consequentemente, a configuração química da superfície do catalisador recomeça, e uma molécula de gás de hidrogênio se adsorve na superfície da vacância gerada (etapas 6-8), quando uma nova molécula contendo enxofre se aproxima do sítio ativo, recomeçando um novo ciclo catalítico na etapa 1 (WANG *et al.*, 2001).

2.4 Suportes catalíticos

A porosidade de um material exerce influência sobre suas propriedades físicas e o controle da estrutura porosa é de grande importância industrial para o desenvolvimento de catalisadores, adsorventes industriais, membranas e cerâmicas. Inclui-se nessa classe de materiais porosos, os suportes catalíticos, que são materiais capazes de dispersar fases ativas, como os metais, a fim de aumentar a eficácia do processo ou a resistência mecânica de um catalisador suportado. Além disso, possuem neutralidade química em relação aos reagentes e aos produtos da reação, boas propriedades mecânicas como resistência à abrasão e dureza, estabilidade nas condições de reação, elevada área superficial específica, porosidade adequada e baixo custo (TABARELLI, 2008).

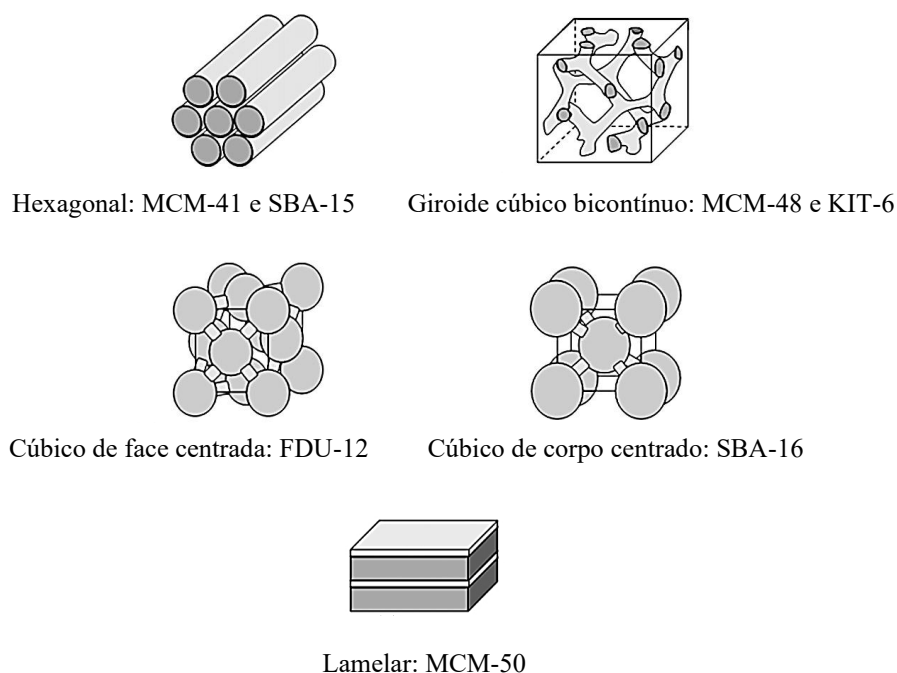
A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) classifica os materiais porosos em três classes de acordo com o tamanho dos poros: microporosos (<2 nm), mesoporosos (2-50 nm) e macroporosos (>50 nm). O termo nanoporo abrange as três categorias de poros citadas, mas com um limite superior de aproximadamente 100 nm. Também se distingue dentro dos microporos, os estreitos (também chamados

de ultramicroporos) de largura aproximada $< 0,7$ nm e os largos (também chamados de supermicroporos, de largura entre 0,7-2 nm) (THOMMES *et al.*, 2015).

As zeólitas, são os materiais mais estudados e utilizados na classe dos microporosos, apresentando excelentes propriedades catalíticas em virtude da presença de aluminossilicatos cristalinos microporosos (naturais ou sintéticos), compostos por tetraedros de TO_4 ($T = Si$ ou Al) com átomos de oxigênio ligados a tetraedros vizinhos (PAYRA e DUTTA, 2003). As aplicações das zeólitas são variadas em diversos campos: adsorção, catálise, craqueamento de petróleo, dentre outras (GUPTA, 2014). Entretanto, as suas aplicações são limitadas em processos que envolvem separação de compostos com moléculas maiores, em virtude da distribuição e tamanho de seus poros. A restrição destes materiais microporosos em algumas reações desencadeou estudos no desenvolvimento dos materiais mesoporosos, que são geralmente preferidos devido sua mesoestrutura altamente ordenada, além de suas altas áreas superficiais que permitem a difusão e adsorção de moléculas grandes, permitindo amplas aplicações na catálise (RAHMAT, ABDULLAH e MOHAMED, 2010).

Um grande avanço na preparação de materiais mesoporosos ocorreu em 1992, ao tentarem preparar sólidos com tamanho de poros maiores. Pesquisadores de estruturas inorgânicas da Mobil Corporation descobriram a MCM-41, constituinte da família de peneiras moleculares nomeada de M41S. Caracterizada por uma matriz regular de poros com diâmetro uniforme, na faixa de 2,0 - 10,0 nm com arranjos bem ordenados, alta área superficial específica e volume de poros, o que permitiria a adsorção e reação de importantes moléculas relativamente grandes presentes em óleos brutos (CORMA, 1997; VINU *et al.*, 2004, KUMARAN *et al.*, 2008). Anos depois, Zhao *et al.* (1998a) desenvolveram uma nova família de sílicas mesoporosas altamente ordenadas com tamanhos de poros uniformes entre 2,0 - 30,0 nm, denominadas *Santa Barbara Amorphous* (SBA), empregando copolímeros tribloco não iônicos em meio ácido. Esses novos materiais foram identificados como estruturas cúbicas (SBA-11), hexagonal 3D (SBA-12), hexagonal 2D (SBA-15) e cúbica em forma de gaiola (SBA-16). A figura 2.7 apresenta a estrutura dos principais suportes mesoporosos ordenados.

Figura 2.7 - Estruturas dos principais suportes mesoporosos ordenados.



Fonte: adaptado de Chew, Ahmad e Batia (2010).

Atualmente, o suporte comumente utilizado industrialmente para os catalisadores de HDS é a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ devido às suas boas propriedades mecânicas e texturais, bem como abundância e baixo custo. Outros tipos de suportes, como ZrO_2 e TiO_2 , foram explorados, porém a baixa área superficial e porosidade irregular ou na faixa de microporos são consideradas parâmetros desvantajosos, embora sua atividade intrínseca seja alta, mas a atividade específica é menor do que a relatada para os catalisadores suportados em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (JIA e AFANASIEV, 2005; GUTIÉRREZ *et al.*, 2007).

Em relação aos catalisadores preparados para a reação de HDS, suportados em sílicas mesoestruturadas, Dhar *et al.* (2005), estudaram as propriedades físico-químicas de catalisadores NiMo e CoMo suportados em SBA-15. Os catalisadores foram preparados por impregnação incipiente, variando a quantidade de Mo, Co e Ni. A maior atividade dos catalisadores com 8% de Mo se deve à formação de uma monocamada sobre o suporte, o que resulta da alta dispersão da fase ativa. Os autores concluíram que em concentrações acima de 8% de Mo nos catalisadores ocorre à formação de partículas maiores com menor dispersão na SBA-15, devido a formação de multicamadas de Mo sobre o suporte. A diferença de atividade comparada aos outros suportes se deve à interação das fases ativas com a estrutura de poros da SBA-15, que favorece sua dispersão, em relação a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e a sílica convencional.

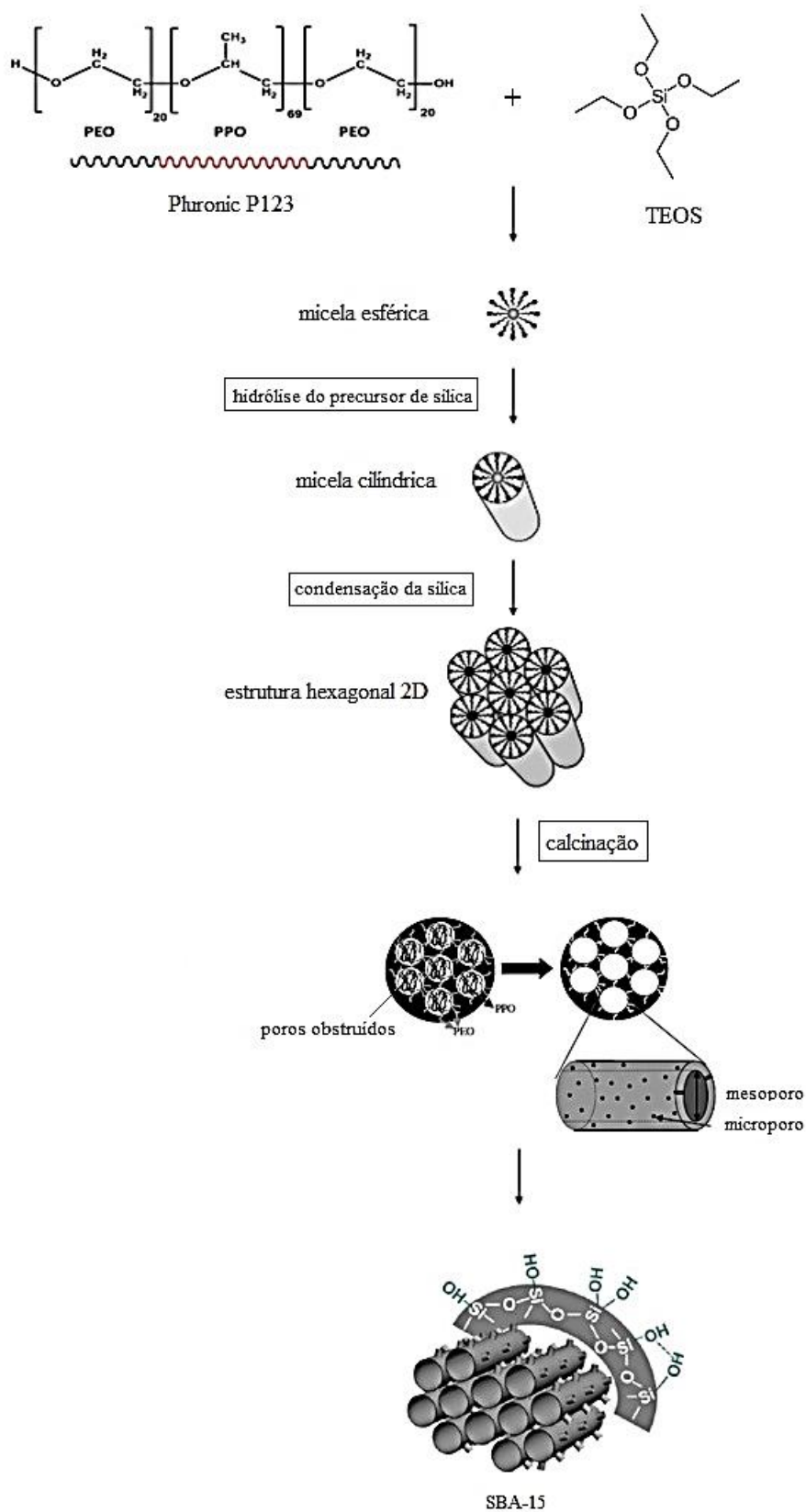
Ademais, estudos propostos por Gutiérrez *et al.* (2006), Rayo *et al.* (2009), Wei *et al.* (2015) e Zhang *et al.* (2016) mostraram que a SBA-15 modificada com íons metálicos, como Al, Ti e Zr, apresentaram aumento na estabilidade e acidez da sílica mesoporosa e modificações na interação entre as espécies ativas e a superfície, aumentando a dispersão e redutibilidade do catalisador para HDS.

2.4.1 SBA-15 e SBA-16

Os trabalhos de Zhao *et al.* (1998a) e Zhao *et al.* (1998b) reportaram a formação da SBA-15 hexagonalmente ordenada com poros uniformes, que foi sintetizada em meio ácido (abaixo do ponto isoelétrico da sílica, $\text{pH} < 2$) utilizando como agente direcionador da estrutura um copolímero tribloco não iônico, que apresenta um caráter anfifílico do tipo poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno) (PEO-PPO-PEO), chamado de Pluronic P123, com fórmula estrutural $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$. Como fonte de sílica foi utilizado o ortossilicato de tetraetila (TEOS).

Existem dois principais mecanismos propostos na literatura para a formação de materiais mesoporosos. Todos estes mecanismos são propostos com base no fato de que os surfactantes ou moldes são agentes direcionadores da estrutura. Os surfactantes possuem cabeça hidrofílica e a cauda hidrofóbica, e quando são adicionados a um meio aquoso se organizam formando micelas para minimizar o contato da parte hidrofóbica com as moléculas de água (WAN e ZHAO, 2007). Após a formação das micelas esféricas, ocorrem reações de hidrólise e condensação dos precursores inorgânicos de sílica sobre esses moldes (a taxa de policondensação aumenta com a temperatura e a acidez), ocasionando a solidificação das partículas líquidas e a transformação na estrutura final mesoestruturada. As características finais estruturais e morfológicas do sólido são fortemente dependentes dos parâmetros que definem a mistura de reação durante esse período. Em geral há uma melhoria do arranjo estrutural com o tempo (MESA e GUTH, 2008). A forma e a curvatura dos poros se dão após a decomposição térmica do copolímero de blocos realizada na etapa de calcinação do material. A presença da microporos melhora a estabilidade hidrotérmica, pois dificulta a destruição direta da estrutura da parede pela recombinação de ligações do tipo Si-O-Si (TAGUCHI e SCHÜTH, 2005). Na figura 2.8 é apresentado o mecanismo geral de formação da SBA-15.

Figura 2.8 - Mecanismo de formação da sílica mesoporosa SBA-15.

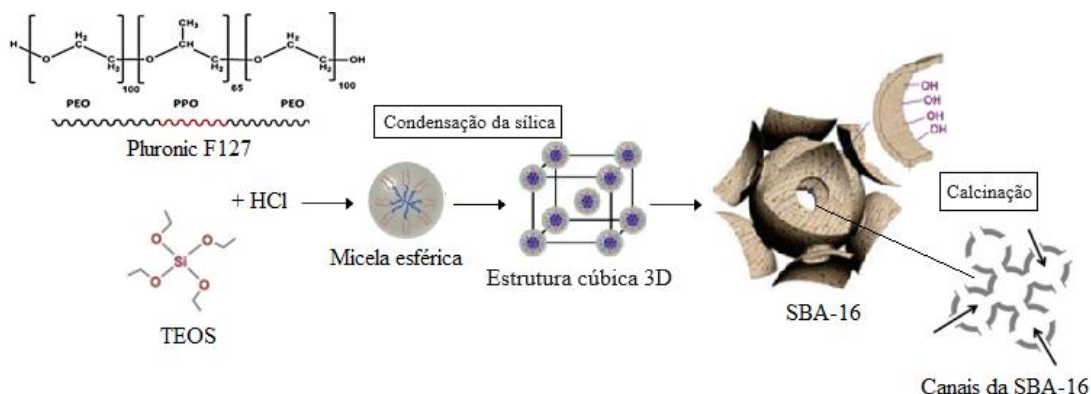


Fonte: Adaptado de Zienkiewicz-Strzałka *et al.* (2015).

Por outro lado, a sílica mesoestruturada cúbica (Im3m) tipo gaiola, SBA-16, com tamanho de poros de até 5 nm foi sintetizada a partir do copolímero tribloco Pluronic F127 com estrutura EO₁₀₀PO₆₅EO₁₀₀, em que se tem poli (óxido de etileno) - poli (óxido de propileno) - poli (óxido de etileno) (PEO-PPO-PEO). A matriz hexagonal de poros é formada por canais de micro e mesoporos que estão interligados em forma tridimensional. Essa conformação apresenta propriedades de difusão e transporte de massa mais vantajosos do que sistemas com canais unidirecionais, como nas estruturas hexagonais bidimensionais, tipo a SBA-15 (MEOTO *et al.*, 2017).

Flodström *et al.* (2004), concluíram que o mecanismo de formação da SBA-16 apresenta similaridades ao da SBA-15, com etapas de hidrólise e condensação da sílica. Os sistemas cúbicos ou esféricos são formados a partir de uma estrutura micelar esférica com ligeiras deformações estruturais que posteriormente irão policondensar para formar agregados dispostos em uma matriz tridimensional, conforme mecanismo de formação apresentado na figura 2.9.

Figura 2.9 - Mecanismo de formação da sílica mesoporosa SBA-16.



Fonte: adaptado de Ghodsinia e Akhlaghinia (2019).

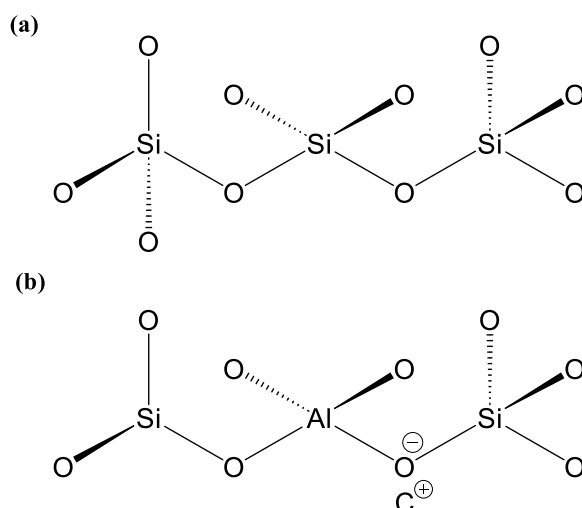
2.4.2 Incorporação de alumínio nos suportes mesoporosos ordenados

Suportes mesoporosos puramente silícicos tem uma rede eletricamente neutra, pois a carga (4+) nos átomos estruturais de silício e a carga (2-) sobre os quatro átomos de oxigênio de coordenação levam à neutralidade dos tetraedros estruturais e, consequentemente, acidez de Brønsted praticamente inexistente. No entanto, quando alumínio (carga 3+) é incorporado na rede silícica, espera-se a formação de coordenação tetraédrica do alumínio, e com isso, o desequilíbrio de carga negativa (substituição

heterovalente), que é neutralizado por um próton (H^+) ligado a um oxigênio vizinho, criando sítios ácidos de Brønsted (LUAN *et al.*, 1999).

No trabalho publicado por Szczodrowski *et al.* (2009), amostras de SBA-15 incorporadas com alumínio são as que apresentaram resultados mais significativos para a formação de sítios cataliticamente ativos em suportes mesoporosos ordenados, o que está associado a substituições isomórfica de átomos de silício por alumínio eletropositivo nas estruturas tetraédricas localizadas próximas à superfície do material, sendo acompanhada por efeitos permanentes de carga negativa gerando acidez de Brønsted, como pode ser observado na figura 2.10.

Figura 2.10 - a) Arranjo atômico de um material silícico, b) Arranjo atômico de um material silícico com alumínio incorporado e formação de carga negativa compensada por um contra íon.



Fonte: adaptado de Mascarenhas *et al.* (2001).

Geralmente, a síntese direta da Al-SBA-15 é realizada a partir de um precursor de alumínio que é adicionado ao gel junto com a fonte de sílica antes do tratamento hidrotérmico. Este método muitas vezes requer condições especiais de síntese, pois a incorporação de alumínio na matriz de sílica geralmente provoca uma diminuição na ordenação estrutural devido a dissociação da ligação Metal-O-Si em meio ácido, necessário para a preparação do material mesoporoso (LUAN *et al.*, 1999; SHUIE *et al.*, 2006; ESQUIVEL *et al.*, 2009).

A incorporação de alumínio em sílicas mesoporosas do tipo SBA-15 apresenta certas peculiaridades. A síntese convencional da SBA-15 é realizada em pH fortemente ácido, e nesse caso, o alumínio se encontra somente na sua forma catiônica (Al^{3+}), e

assim, não pode ser inserido na estrutura da SBA-15. De uma maneira geral, a fácil dissociação das ligações Al-O-Si sob condição hidrotérmica ácida e a diferença entre as taxas de hidrólise do silício e alumínio, torna a inserção deste ainda mais difícil. Como solução para contornar esse problema, um dos métodos de adição de Al à estrutura do suporte é com o ajuste de pH após a etapa de agitação em que ocorre a hidrólise do precursor de sílica e formação inicial da mesoestrutura do suporte. O valor de pH é ajustado para neutro, pH = 7,5, seguido de um tratamento hidrotérmico por algum período de tempo (WU *et al.*, 2004). Como confirmado por Ungureanu *et al.* (2012) esse método se mostrou mais eficiente para inserir alumínio na estrutura da SBA-15 com formação predominante de alumínio tetraédrico (Al^{IV}), determinado por RMN de ²⁷Al.

Em aplicações catalíticas, é desejável ter uma estrutura rica em silício com prótons em sítios de troca bem separados. A elevada dispersão de sítios ácidos de Brønsted assegura que cada próton tenha a força ácida máxima. Além disso, um elevado teor de silício torna a estrutura resistente às altas temperaturas (CORMA, 2003; MAESEN, 2007; WEITKAMP e HUNGER, 2007; DEROUANE *et al.*, 2013). A acidez desses materiais varia sistematicamente com a razão Si/Al, ou seja, quanto menor essa razão maior a acidez gerada. No entanto, altas quantidades de alumínio incorporados na rede podem causar danos a propriedades do material, tais como suas propriedades texturais e estabilidade (KUMARAN *et al.*, 2008).

No trabalho de Li *et al.* (2004), incorporou-se o alumínio por síntese direta na SBA-15, usando como fonte o isopropóxido de alumínio (Al(OC₃H₇)₃) e observou-se um aumento de acidez com uma diminuição da razão Si/Al do gel de síntese, e pela análise de TPD-NH₃ também concluíram que de acordo com a temperatura de dessorção na faixa de 277 °C o suporte Al-SBA-15 possui acidez moderada, sendo a razão Si/Al = 10 ideal.

2.5 Agente quelante

Um agente quelante é uma molécula com dois ou mais átomos doadores de um par de elétrons, que pode atuar como um ligante de um íon metálico. A formação de um quelante de metal é uma reação ácido-base de Lewis. A quelação é regida por uma contribuição relativamente elevada da entropia, devido à substituição de muitas moléculas de água em torno de um íon metálico por um ligante quelante. Devido a isso,

a maioria dos quelantes de metais apresentam uma estabilidade relativamente elevada. (VAN DILLEN *et al.*, 2003).

Uma abordagem que recebe considerável atenção é a introdução de agentes quelantes, como ácido cítrico (CA) (RINALDI *et al.*, 2010; LI *et al.*, 2011; ZHANG *et al.*, 2017), ácido nitriloacético (LÉLIAS *et al.*, 2009), ácido ciclohexanodiaminotetracético (Cy-DTA) (HIROSHIMA *et al.*, 1997; KOIZUMI *et al.*, 2010), ácido etilenodiaminotetracético (RANA *et al.*, 2007; BADOGA *et al.*, 2012; ORTEGA-DOMÍNGUEZ *et al.*, 2015) e ácido oxálico (WANG *et al.*, 2016). Esses agentes quelantes podem formar complexos estáveis com promotores de Ni ou Co para retardar a sulfetação e produzir fases mais ativas Ni(Co)–W(Mo)-S do tipo II (BADOGA *et al.*, 2012; KLIMOVA *et al.*, 2013; WU *et al.*, 2014).

Os catalisadores preparados com o uso de agentes quelantes têm demonstrado excelente atividade e estabilidade, e os efeitos dos agentes complexantes formados sobre os catalisadores de hidrogenação incluem os três seguintes aspectos: 1) Retardar a sulfetação individual do metal promotor; 2) Enfraquecer a forte interação entre o componente ativo e o suporte, contribuindo para a formação de fases ativas NiMoS do tipo II; 3) Ajustar as dispersões das fases ativas na superfície do suporte. A fase MoS₂ com um comprimento de placa adequado e número de empilhamento pode efetivamente melhorar a atividade HDS dos catalisadores (CATTANEO *et al.*, 2001; NIKULSHIN *et al.*, 2014; ASADI *et al.*, 2014).

O ácido etanodióico, comumente chamado de ácido oxálico, é o ácido dicarboxílico mais simples com uma fórmula química C₂H₂O₄. Este composto orgânico é um sólido cristalino incolor e inodoro (TORGESEN e STRASSBURGER, 1964). O ácido oxálico também tem uma ampla gama de aplicações na ciência, indústria e medicina, sendo importante estudar suas propriedades físico-químicas detalhadamente. Além disso, os oxalatos metálicos chamam a atenção por formar complexos estáveis com os íons metálicos, contribuindo como um promissor agente quelante. Os oxalatos têm várias aplicações nos campos médico e técnico, como revestimentos metálicos para níquel, cromo, aço inoxidável, titânio, fotografia, indústrias de tingimento, limpeza de fibras naturais e agentes anticoagulantes no campo da medicina (LALIA-KANTOURI e MANOUSSAKIS, 1984; CAMMI *et al.*, 2003; GOFORTH, *et al.*, 2004; BALAZS *et al.*, 2006; COLMENERO, 2019). A representação da estrutura do ácido oxálico e do complexo metálico oxalato de níquel estão representados na figura 2.11.

Figura 2.11 - Representação da estrutura do (a) ácido oxálico e (b) complexo metálico oxalato de níquel.



Fonte: adaptado de Chemsrsc. (2023).

No estudo de Wang *et al.*, 2016, foram preparados precursores óxidos W/Al₂O₃ altamente dispersos, no qual WO₃ foi depositado sobre alumina via precipitação entre tungstato e ácido nítrico em ambiente hidrotérmico de micro-ondas e o ácido oxálico foi usado como agente quelante. O papel do ácido oxálico foi investigado variando sua quantidade e o método de adição. Quando o ácido oxálico foi usado no pré-tratamento do suporte para retirada de alumínio extra rede e evitar a agregação do H₂WO₄, atuou efetivamente como dispersante, levando a um aumento na dispersão do WO₃ e o enfraquecimento da interação W-Al. Os catalisadores apresentaram atividade superior na hidrodessulfuração de DBT.

Ademais, o ácido oxálico é utilizado em alguns estudos para remover as espécies de alumínio extraestrutura formadas durante a etapa de calcinação e, assim, reabrir os canais de poros bloqueados da Al-SBA-15, principalmente em métodos de pós-síntese de incorporação de alumínio (LIN *et al.*, 2007; LI *et al.*, 2012; JIANG *et al.*, 2016; JIANG *et al.*, 2022).

Capítulo III

Objetivos

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo geral o desenvolvimento de catalisadores para a reação de HDS de organossulfurados refratários, incorporados com a fase ativa NiMoS, avaliando-se o uso de diferentes suportes mesoestruturados e o efeito do ácido oxálico como agente quelante.

3.2 Objetivos específicos

Dentre os objetivos específicos, estão:

- Síntese dos suportes SBA-15 e SBA-16 com redução no tempo de tratamento hidrotérmico, verificando-se a influência dos suportes na preparação dos catalisadores NiMoS para a HDS;
- Incorporação de alumínio na SBA-15 pelo método de síntese direta (SD) com ajuste de pH, avaliando o efeito na acidez gerada por compensação de carga;
- Comparar os métodos de incorporação por impregnação dos precursores dos metais de fase ativa (Mo) e promotora (Ni) nos suportes estudados, utilizando a técnica de impregnação por volume de poro (até o ponto de umidade incipiente), incluindo o uso do ácido oxálico como agente quelante na impregnação do Ni, avaliando-se a dispersão metálica e os efeitos gerados na atividade dos catalisadores;
- Realizar caracterizações espectroscópicas e microscópicas dos precursores óxidos e dos catalisadores sulfetados, verificando principalmente a formação da fase ativa MoS₂;
- Avaliar o desempenho dos catalisadores sintetizados na reação de HDS do DBT em um reator batelada, comparando-os com um catalisador comercial NiMoS/ γ -Al₂O₃. Determinar parâmetros cinéticos e eficiência na remoção de enxofre;
- A partir dos catalisadores que apresentaram maior capacidade hidrogenante e maior atividade na reação de HDS do DBT, aplicá-los na HDS do 4,6-

DMDBT. Determinar parâmetros cinéticos e eficiência na remoção de enxofre;

- Analisar a estabilidade catalítica após vários ciclos de reuso do catalisador na reação de HDS do DBT.

Capítulo IV

Materiais e Métodos

4. MATERIAS E MÉTODOS

A síntese e caracterização dos suportes e catalisadores foram executados nos laboratórios de Adsorção e Catálise Aplicada do Centro de Pesquisas em Materiais Avançados e Energia (CPqMAE) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Os testes catalíticos de HDS foram conduzidos no laboratório de Nanocatálise da Faculdade de Química da Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM).

4.1 Materiais

Os reagentes sólidos e líquidos utilizados para a síntese dos suportes e catalisadores são listados na tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Reagentes sólidos e líquidos utilizados nesta pesquisa.

Reagente	Fórmula	Pureza	Marca
Pluronic® P123	EO ₂₀ PO ₇₀ EO ₂₀	-	Sigma-Aldrich
Pluronic® F127	EO ₁₀₆ PO ₇₀ EO ₁₀₆	-	Sigma-Aldrich
Isopropóxido de alumínio	C ₉ H ₂₁ O ₃ Al	≥98%	Sigma-Aldrich
Heptamolibdato de amônio tetrahidratado	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ . 4H ₂ O	99%	Sigma-Aldrich
Nitrato de níquel hexahidratado	Ni(N+O ₃) ₂ . 6 H ₂ O	≥97%	Sigma-Aldrich
Dibenzotiofeno	C ₁₂ H ₈ S	98%	Sigma-Aldrich
4,6-Dimetildibenzotiofeno	C ₁₄ H ₁₂ S	98%	Sigma-Aldrich
Ortossilicato de tetraetila	Si(OC ₂ H ₅) ₄	98%	Sigma-Aldrich
Água desionizada	H ₂ O	-	-
Ácido oxálico	C ₂ H ₂ O ₄	98%	Sigma-Aldrich
Ácido clorídrico	HCl	37%	Hexis Científica
Hidróxido de amônia	NH ₃ OH	27%	Sigma-Aldrich
<i>n</i> -Heptano	C ₇ H ₁₆	≥99%	Sigma-Aldrich
<i>n</i> -Hexadecano	C ₁₆ H ₃₄	99%	Sigma-Aldrich

Fonte: Acervo pessoal.

Os gases usados na reação de HDS e no cromatógrafo a gás são mostrados na tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Gases utilizados na reação de HDS.

Gases	Fórmula	Pureza
Ar sintético	O ₂ + N ₂	21% O ₂ + 79% N ₂
Sulfeto de hidrogênio + hidrogênio	H ₂ S	15% H ₂ S em H ₂
Hidrogênio	H ₂	
Nitrogênio	N ₂	
Hélio	He	

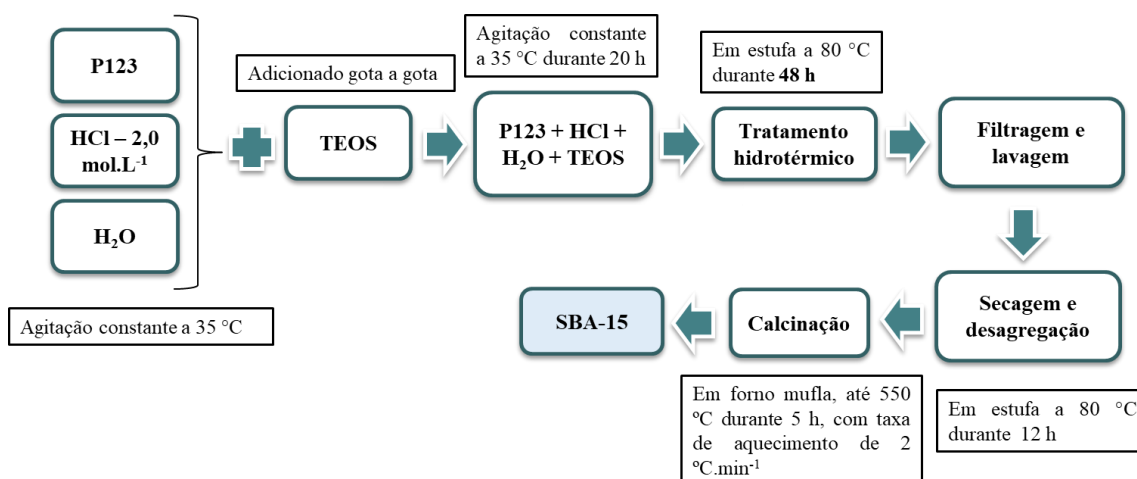
Fonte: Acervo pessoal.

4.2 Síntese da SBA-15

A SBA-15 foi sintetizada a partir da metodologia de síntese descrita por Zhao *et al.* (1998b) e adaptada por Prieto *et al.* (2009b) a fim de otimizar o tempo de tratamento hidrotérmico para 48 h.

Inicialmente, dissolveu-se 8,0 g do direcionador de estrutura, o copolímero tribloco Pluronic P123 em uma solução de 6,0 mL de água desionizada e 238 mL de HCl (2,0 mol.L⁻¹), a uma temperatura de 35 °C sob agitação mecânica (200 rpm). Posteriormente, 18 mL de TEOS foi gotejado no meio reacional, o qual permaneceu sob agitação durante 20 h a 35 °C. Ao final desse tempo, a mistura foi transferida para autoclave de aço inox com cápsula interna de teflon e submetida a tratamento hidrotérmico estático a 80 °C durante 48 h. Após o tratamento, a mistura foi filtrada, o sólido obtido foi lavado com água desionizada para auxiliar na remoção do excesso de direcionador orgânico e seco em estufa a 80 °C durante 12 h. Para total remoção do direcionador, o sólido obtido foi submetido à calcinação em um forno mufla com temperatura programada. O material foi aquecido até 550 °C, com uma taxa de aquecimento de 2 °C.min⁻¹, permanecendo nessa temperatura por 5 h. O esquema geral da síntese da SBA-15 é mostrado na figura 4.1.

Figura 4.1 - Esquema geral da síntese da SBA-15.



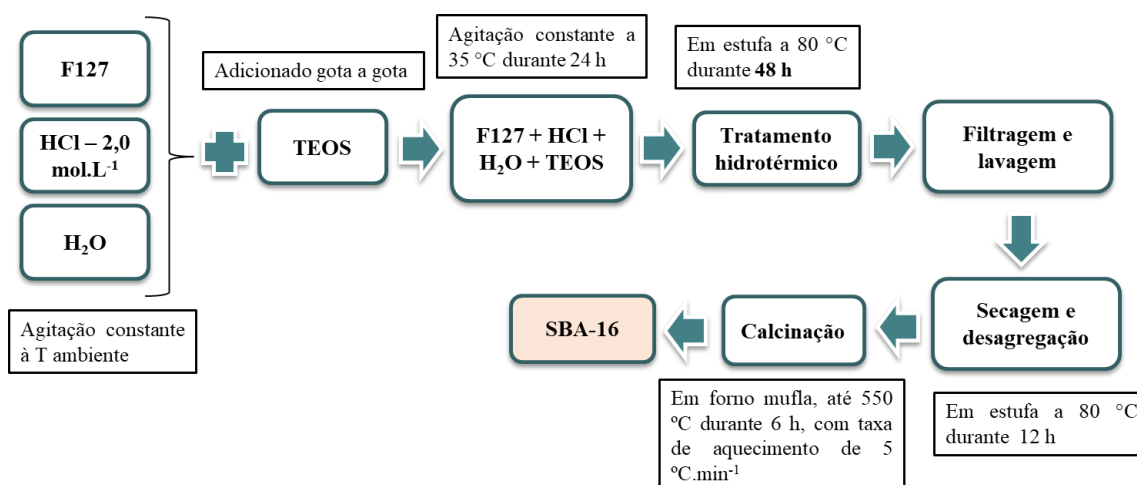
Fonte: Acervo pessoal.

4.3 Síntese da SBA-16

A SBA-16 foi sintetizada seguindo o procedimento reportado por Zhao *et al.* (1998a), utilizando o copolímero tribloco Pluronic F127 como direcionador de estrutura.

Inicialmente, 8,0 g do Pluronic F127 foi dissolvido em uma solução de 60 mL de água desionizada e 240 mL de HCl (2,0 mol.L⁻¹). A mistura foi homogeneizada por agitação mecânica (200 rpm) durante 1 h. Em seguida, 26 mL de TEOS foi gotejado à solução, permanecendo sob agitação durante 24 h a 35 °C. A mistura foi transferida para autoclave de aço inox com cápsula interna de teflon e submetida a tratamento hidrotérmico estático a 80 °C por 48 h. Finalmente, a mistura foi filtrada, o sólido obtido foi lavado com água desionizada para auxiliar na remoção do excesso de direcionador orgânico e seco em estufa a 80 °C durante 12 h. A calcinação foi realizada em forno mufla até 550 °C com taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹, permanecendo nessa temperatura por 6 h. O esquema geral da síntese da SBA-16 é mostrado na figura 4.2.

Figura 4.2 - Esquema geral da síntese da SBA-16.



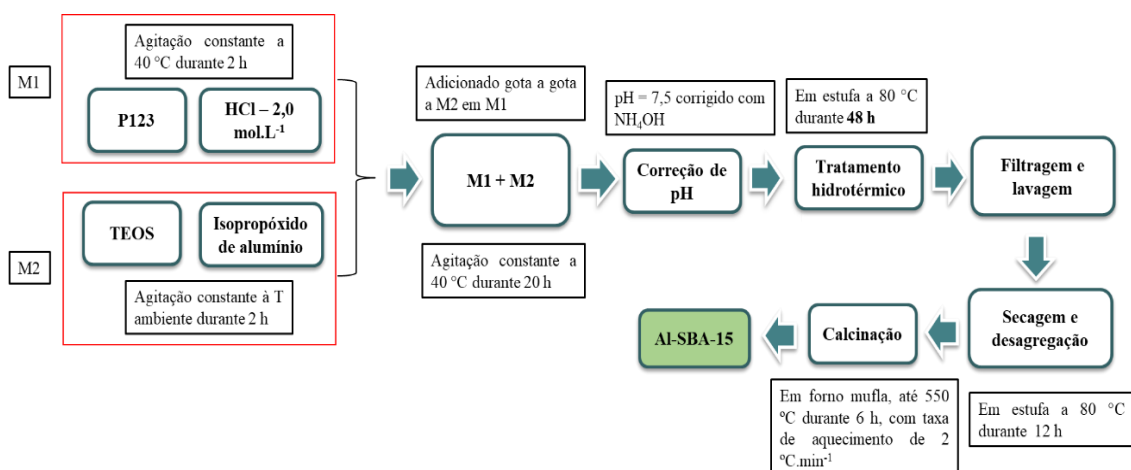
Fonte: Acervo pessoal.

4.4 Síntese direta da Al-SBA-15

Realizou-se a síntese direta da SBA-15 modificada com alumínio utilizando como precursor o isopropóxido de alumínio de acordo com a metodologia proposta por Wu *et al.* (2004) e adaptada por Zanatta (2016) para redução do tempo total de síntese.

Inicialmente, dissolveu-se 8,0 g do Pluronic P123 em 200 mL de solução de HCl (2,0 mol.L⁻¹), sob agitação por 2 h a 40 °C. Simultaneamente, em outro béquer, 18 mL de TEOS, 1,70 g de isopropóxido de alumínio (para uma razão molar nominal de Si/Al = 10) e 20 mL de solução de HCl (2,0 mol.L⁻¹) foram misturados e agitados por 2 h a 30 °C. Após esse tempo, a segunda mistura foi gotejada à primeira mistura. A mistura final foi mantida sob agitação (200 rpm) por 20 h a 40 °C. Posteriormente, o pH da mistura foi corrigido para 7,5 com hidróxido de amônio concentrado. A mistura foi transferida para uma autoclave com cápsula interna de teflon para tratamento hidrotérmico estático a 80 °C por 48 h. Após o tratamento, a mistura foi filtrada, o sólido obtido foi lavado com água desionizada para auxiliar na remoção do excesso de direcionador orgânico e seco em estufa a 80 °C durante 12 h. A calcinação foi realizada em um forno mufla com temperatura programada até 550 °C, com taxa de aquecimento de 2 °C.min⁻¹, permanecendo nessa temperatura por 6 h. O suporte foi nomeado de Al-SBA-15. O esquema geral da síntese da Al-SBA-15 é mostrado na figura 4.3.

Figura 4.3 - Esquema geral da síntese da Al-SBA-15.



Fonte: Acervo pessoal.

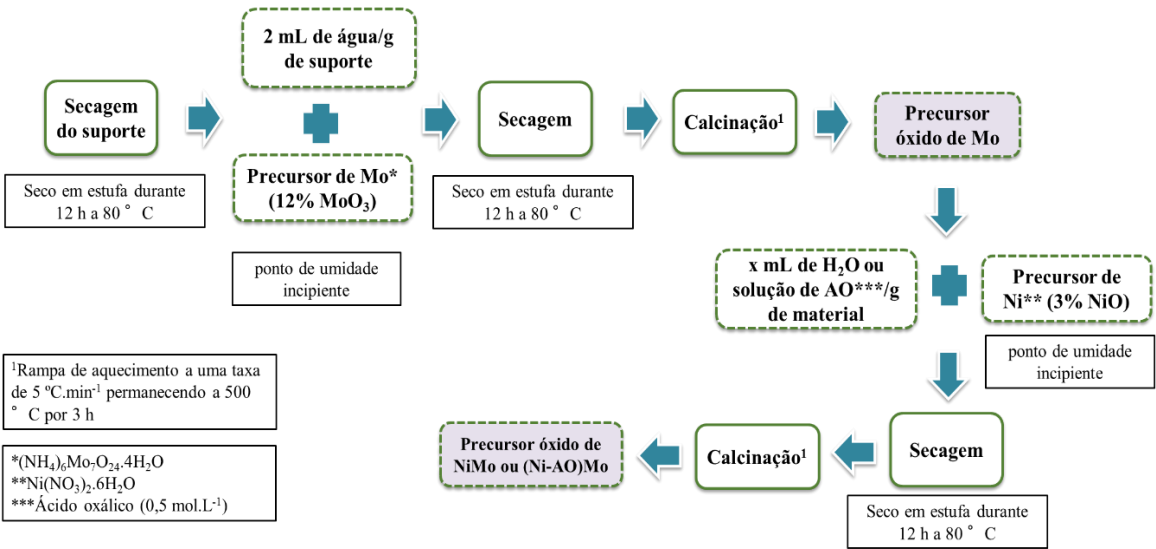
4.5 Preparação de precursores óxidos de NiMo e (Ni-AO)Mo suportados em SBA-15, SBA-16 e Al-SBA-15.

As fases óxidas ativa e promotora foram incorporadas por adaptações do método de impregnação a volume de poros (até o ponto de umidade incipiente) baseado na metodologia descrita por Liotta *et al.* (2010).

Inicialmente, o suporte foi seco a 80 °C durante 12 h, para remover umidade. Realizou-se impregnações sequenciais, em que, primeiramente, incorporou-se um conteúdo nominal de 12% em massa de MoO₃, a partir do precursor heptamolibdato de amônio tetrahidratado (2 mL.g⁻¹) dissolvido em água desionizada. A solução resultante foi gotejada e misturada manualmente ao suporte até atingir-se o ponto de umidade incipiente. O material foi seco a 80 °C durante 12 h e, logo após, calcinado utilizando-se uma rampa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹ permanecendo a 500 °C por 3 h. Posteriormente, incorporou-se o precursor de níquel, similarmente à metodologia anterior, para um conteúdo nominal de 3% de NiO, a partir do precursor nitrato de níquel hexahidratado (2 mL.g⁻¹) dissolvido em ácido oxálico (AO) (0,5 mol.L⁻¹) para obtenção dos precursores (Ni-AO)Mo ou água desionizada para obtenção dos precursores NiMo. Após a segunda impregnação, o material foi seco em estufa a 80 °C durante 12 h e calcinado utilizando-se uma rampa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹ permanecendo a 500 °C por 3 h. O volume de água ou solução de ácido oxálico a ser

utilizado em cada impregnação foi previamente determinado a partir do volume de poro do material determinado por análise de fisissorção de N₂. O esquema geral da incorporação dos metais e a obtenção das formas precursoras óxidas NiMo e (Ni-AO)Mo são mostradas na figura 4.4.

Figura 4.4 - Esquema geral da impregnação das fases precursoras NiMo e (Ni-AO)Mo.



Fonte: Acervo pessoal.

A nomenclatura de todos os suportes, precursores óxidos e catalisadores sintetizados estão designados na tabela 4.3. Para efeito de comparação utilizou-se um precursor comercial NiMo/ γ -Al₂O₃ da empresa Eurocat[®].

Tabela 4.3 - Nomenclatura dos suportes mesoestruturados, precursores óxidos e catalisadores.

Suporte	% (m/m)	Precursor óxido	Catalisador
SBA-15	(3, 12) NiO, MoO ₃	NiMo/15	NiMoS/15
	(3, 12) (NiO-AO), MoO ₃	(Ni-AO)Mo/15	(Ni-AO)MoS/15
SBA-16	(3, 12) NiO, MoO ₃	NiMo/16	NiMoS/16
	(3, 12) (NiO-AO), MoO ₃	(Ni-AO)Mo/16	(Ni-AO)MoS/16
Al-SBA-15	(3, 12) NiO, MoO ₃	NiMo/Al-15	NiMoS/Al-15
	(3, 12) (NiO-AO), MoO ₃	(Ni-AO)Mo/Al-15	(Ni-AO)MoS/Al-15
γ -Al ₂ O ₃	(3, 12) NiO, MoO ₃	NiMo/ γ -Al ₂ O ₃	NiMoS/ γ -Al ₂ O ₃

Fonte: Acervo pessoal.

4.6 Caracterização dos precursores óxidos e dos catalisadores sulfetados

Os precursores óxidos foram caracterizados pelas técnicas de difratometria de raios X (DRX), fisissorção de nitrogênio, espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN de ^{27}Al), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS) e mapeamento por contraste químico de espécies atômicas, microscopia eletrônica de transmissão (MET), redução com hidrogênio à temperatura programada (TPR- H_2), espectroscopia na região do ultravioleta-visível por reflectância difusa (DRS-UV-vis) e espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) no modo de transmissão com piridina adsorvida.

4.6.1 Difratometria de raios X (DRX)

As análises de difratometria de raios X (DRX) são amplamente utilizadas para identificar e caracterizar fases cristalinas de catalisadores, em que átomos são organizados de uma forma periódica e tridimensional. Logo, para cada conjunto de planos atômicos no sólido cristalino é gerado um pico de difração (SAAVEDRA, 2001). O método de difração de raios X é descrito pela relação entre a radiação utilizada com comprimento de onda (λ) e pelo material composto de átomos com distribuição própria, cuja distância entre os planos cristalinos (d_{hkl}) entre eles funcionam como rede de difração produzindo máximos de interferência de ordem de reflexão ($n = \{1, 2, 3, \dots\}$) para os ângulos (θ) que satisfaçam a Lei de Bragg, apresentado na equação 5.

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin(\theta) \quad (5)$$

Essa relação considera apenas a distância interplanar entre os planos da família (hkl) que perfazem o ângulo (θ) com o feixe incidente e que é igual ao do feixe refratado.

O parâmetro de rede do arranjo hexagonal da SBA-15 para o plano (100) (a_h) pode ser calculado utilizando a equação 6, descrita por Zhao *et al.* (1998a).

$$a_h = \frac{2d_{(100)}}{\sqrt{3}} \quad (6)$$

Ademais, o parâmetro de rede do arranjo unitário cúbico da SBA-16 para o plano (110) (a_c) pode ser calculado por meio da equação 7, descrita por Zhao *et al.* (1998b).

$$a_c = d_{(110)}\sqrt{2} \quad (7)$$

Os padrões de difração de raios X foram coletados em um difratômetro Rigaku (MiniFlex 600) com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) operando a uma voltagem de 40 kV e uma corrente de 30 mA. Os difratogramas foram coletados no intervalo de 10 e 70° (2 θ) com uma velocidade de 10° (2 θ).min⁻¹.

4.6.2 Fisissorção de N₂

Esta técnica é baseada no fenômeno de adsorção e dessorção gás-sólido visando a obtenção de dados sobre as propriedades texturais do material. As isotermas de adsorção/dessorção de N₂ foram determinadas por análises de fisissorção de N₂ a -196 °C utilizando um equipamento da Micromeritics (ASAP-2420). Inicialmente, as amostras foram tratadas sob vácuo a 300 °C por 240 min para eliminar água e gases fisicamente adsorvidos. A área de superfície específica (S_{BET}) foi calculada utilizando o modelo de Brunauer-Emmet-Teller (BET) (BRUNAUER *et al.*, 1938) e a distribuição de tamanho de poros, assim como o diâmetro médio de poro (DP), foi calculada utilizando o modelo de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) com a equação de espessura de Harkins and Jura aplicado na curva de dessorção (BARRETT *et al.*, 1951). O volume de microporos (V_{micro}) foi estimado pelo método *t*-plot assumindo a equação de espessura de Harkins and Jura. O volume total de poros (V_T) foi determinado para a pressão relativa (P/P₀) igual a 0,88, típica para materiais mesoporosos. Por fim, o volume de mesoporos (V_{meso}) foi calculado a partir da diferença entre o volume total (V_T) e o de microporos (V_{micro}).

4.6.3 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)

Com o intuito de avaliar a inserção de alumínio, análises de MAS-RMN do núcleo de ²⁷Al foram realizadas no espectrômetro Bruker Avance III 400, com as amostras empacotadas em um rotor de zircônia (80 μL) que foi submetido ao campo magnético e

rotacionado no ângulo mágico de $54,74^\circ$. O sólido de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ foi utilizado como referência de ^{27}Al . O método utilizado foi de HPDEC e as amostras foram rotacionadas à 10 kHz. Visando uma análise mais quantitativa, utilizou-se o intervalo D1 de 1 s, $N_s = 2048$ e o pulso de $\pi/20$ ($P1 = 0,5 \mu\text{s}$).

4.6.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As características morfológicas dos suportes e precursores óxidos foram investigadas por análises de MEV utilizando um microscópio eletrônico FEI Magellan 400 L de alta resolução que permite resolução sub-nanométrica. Para as análises, as amostras foram metalizadas com ouro e suportadas em fita de carbono.

4.6.5 Espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS) e mapeamento por contraste químico de espécies atômicas

A composição química elementar dos suportes e precursores óxidos foi determinada por análises de EDS utilizando um microscópio eletrônico FEI Inspect S50 com filamento de tungstênio. As amostras foram suportadas em fita de carbono.

O mapeamento químico foi realizado em um microscópio eletrônico Philip XL-30 FEG (*Field Emission Gun*) que permite a realização de microanálise química com rápido mapeamento de composição química. As amostras foram dispersas em álcool isopropílico, sonicadas e posteriormente suportadas em fita de carbono.

4.6.6 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram realizadas em um equipamento da marca FEI TECNAI G²F20 HRTEM operando a 200 kV com cátodo de LaB_6 e resolução pontual de 0,19 nm. Os catalisadores previamente sulfetados e mantidos em atmosfera inerte de argônio foram dispersos por dispersão ultrassônica em álcool isopropílico, depositados em fita de carbono e submetida a vácuo para evaporação do solvente. As imagens obtidas foram analisadas com o auxílio do programa ImageJ (SCHNEIDER; RASBAND; K.W ELICEIRI, 2012) que permite a contagem de partículas. Para medir as características morfológicas, cerca de 200 placas

individuais foram analisadas em diferentes áreas das micrografias de cada amostra. A dispersão, o comprimento médio da placa e o empilhamento de camadas da fase ativa foram calculados usando as equações 8 e 9.

$$\bar{L} = \frac{\sum l_i}{n} \quad (8)$$

$$\bar{N} = \frac{\sum n_i N_i}{n} \quad (9)$$

$$n_i = \frac{10 \cdot \frac{\bar{L}}{3,2} + 1}{2} \quad (10)$$

Em que: $\bar{L}$ é o comprimento médio de placas da fase ativa, l_i é o comprimento da placa i , n é o número total de placas, $\bar{N}$ é o número médio de empilhamentos e n_i é o número de pilhas com N_i camadas (equação 10).

A fração estimada de átomos de Mo cataliticamente ativos (f_{Mo}) nas placas de MoS₂ foi calculada a partir da equação 11.

$$f_{Mo} = \frac{(Mo_e + Mo_c)}{Mo_T} = \frac{(6n_i - 12)\bar{N} + 6\bar{N}}{(3n_i^2 - 3n_i + 1)\bar{N}} = \frac{6n_i - 6}{3n_i^2 - 3n_i + 1} \quad (11)$$

Em que f_{Mo} é a dispersão da fase ativa, Mo_e é o número total de átomos de Mo na superfície da placa de MoS₂, Mo_c é o número total de átomos de Mo nas extremidades da borda da placa de MoS₂ e Mo_T é o número total de átomos de Mo.

4.6.7 Redução com hidrogênio à temperatura programada (TPR-H₂)

A técnica de redução com hidrogênio à temperatura programada (TPR-H₂) fornece informações sobre as espécies redutíveis presentes no precursor óxido e o seu grau de redutibilidade. As análises foram realizadas em um equipamento Micromeritics AutoChem II 2920. Para as análises, em torno de 50 mg de amostra foi colocada em um reator de quartzo tipo “U” e aqueceu-se até 200 °C por 1 hora sob fluxo de N₂ para remover a umidade da amostra e arrastar eventuais impurezas presentes. Posteriormente,

aquecido de 25 °C até 900 °C, com uma rampa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ e sob fluxo de 20 mL.min⁻¹ de uma mistura contendo 10% H₂/N₂ (V/V). Calculou-se a redutibilidade total dos precursores óxidos (R_d), conforme a equação 12, sendo efetuado um cálculo entre a razão do consumo de H₂ experimental e H₂ teórico (MARTINS *et al.*, 2006; BLANCH-RAGA *et al.*, 2016; LIMA, 2016).

$$R_d(\%) = \frac{H_{2(\text{experimental})}}{H_{2(\text{teórico})}} \cdot 100 \quad (12)$$

Em que: $H_{2(\text{experimental})}$ é o consumo de hidrogênio ($\text{mol.g}_{\text{Mo}}^{-1}$) experimental total obtido como resposta da análise e $H_{2(\text{teórico})}$ é o consumo teórico de hidrogênio ($\text{mol.g}_{\text{Mo}}^{-1}$) calculado a partir da quantidade molar de metal quantificada por análise química de EDS.

4.6.8 Espectroscopia na região do ultravioleta-visível por reflectância difusa (DRS-UV-vis)

Por meio da técnica de DRS-UV-vis pode-se obter informações sobre as espécies metálicas suportadas em relação as suas vibrações das ligações, transições eletrônicas das moléculas, transições eletrônicas provenientes dos íons de metais de transição e transições eletrônicas entre os ligantes e os íons de metais de transição (CIENFUEGOS e VAITSMAN, 2000)

Os espectros foram obtidos em espectrofotômetro da Thermo Scientific (modelo Evolution 300). O sulfato de bário (BaSO₄) foi usado como espectro de referência ($R_{\text{referência}}$) e os espectros foram plotados em reflectância relativa $R(\%)$, na faixa espectral de 190 a 1100 nm com uma resolução nominal de 2 nm, de acordo com a equação 13 (NEGRI *et al.*, 2019).

$$R(\%) = \frac{R_{\text{amostra}}}{R_{\text{referência}}} \cdot 100 \quad (13)$$

Para converter os dados de refletância em absorbância utilizou-se a equação de Kubelka-Munk $[F(R)]$, representada pela equação 14, conduzidas na região espectral compreendida entre 200 e 600 nm.

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (14)$$

Em que R é a refletância em cada comprimento de onda.

4.6.9 Análises de FTIR no modo de transmissão com piridina adsorvida *in situ*

A quantidade dos sítios ácidos de Brønsted e Lewis dos catalisadores foi determinada por análises de FTIR *in situ* com piridina adsorvida utilizando uma célula de transmissão com janelas de fluoreto de cálcio (CaF_2) e um espectrômetro Bruker (Vertex 70) equipado com um detector MCT. Para as análises, uma pastilha autossuportada com massa entre 10 - 15 mg (prensada com 3,0 toneladas) foi pré-tratada a 350 °C sob atmosfera de argônio ($100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) por 1 h. Em seguida, o sistema foi resfriado até 200 °C e a amostra foi saturada com injeções de vapor de piridina a cada 120 s até o surgimento de bandas referentes a piridina fisicamente adsorvida. Os espectros foram coletados a 200 °C com uma resolução de 4 cm^{-1} na região entre 4000 e 1000 cm^{-1} . Espectros das amostras sem e com piridina adsorvida foram subtraídos. Foram utilizados os coeficientes de extinção integrados ($\epsilon_L=1,73 \text{ cm} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$ e $\epsilon_B=1,23 \text{ cm} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$) determinados por Tamura, Shimizu e Satsuma (2012). A concentração de sítios ácidos (C_B e C_L) em $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ foi calculada com bases nas equações 15-17.

$$\alpha = \frac{m_{cat}}{\pi R^2} \quad (15)$$

$$C_B = \frac{A_B}{\epsilon_B} \frac{1}{\alpha} \quad (16)$$

$$C_L = \frac{A_L}{\epsilon_L} \frac{1}{\alpha} \quad (17)$$

Em que $m_{cat.}$ (mg) e R (cm) são a massa e o raio da pastilha, respectivamente; A_B e A_L são as áreas integradas das curvas referentes a bandas de Brønsted e Lewis, respectivamente.

4.7 Avaliação catalítica

A avaliação catalítica foi dividida em 3 blocos. O primeiro referente aos testes para a HDS do DBT utilizando todos os catalisadores sintetizados mais o de referência (comercial). O segundo bloco para a HDS do 4,6-DMDBT utilizando os catalisadores que apresentaram maior capacidade hidrogenante no bloco anterior mais o de referência. O terceiro bloco referente ao reuso em ciclos de um catalisador para a HDS do DBT.

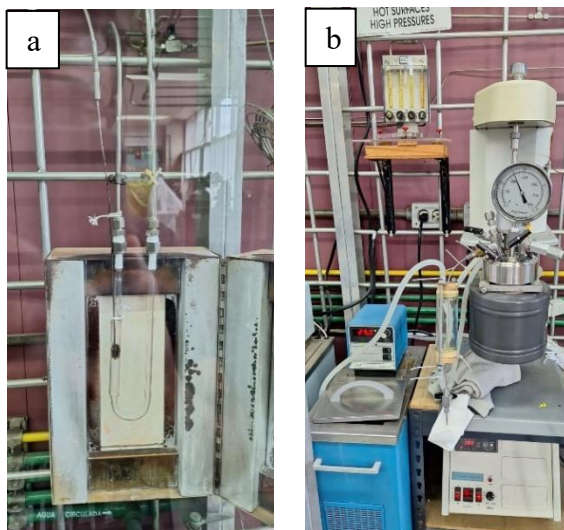
4.7.1. Teste catalítico

Primeiramente, foi pesado entre 0,15-0,20 g do precursor óxido de NiMo ou (Ni-AO)Mo (previamente seco a 80 °C) e transferidos para um reator de quartzo em formato de “U” (Figura 4.5-a). Antes de iniciar o processo de ativação por sulfetação, criou-se uma atmosfera inerte, usando uma corrente de N_2 durante 15 minutos a uma temperatura de 150 °C. Uma vez finalizado o procedimento anterior, o gás foi alterado para uma mistura contendo 15% H_2S/H_2 (V/V) com fluxo de 20 mL.min⁻¹, que foi mantido a uma temperatura de 400 °C por 4 h à pressão atmosférica. Ao final do processo de ativação dos precursores óxidos foi possível observar sólidos escuros, devido à formação dos compostos MoS_2 e Ni_3S_2 . As amostras ativadas foram deixadas em atmosfera de N_2 dentro do reator de quartzo até o dia seguinte para evitar oxidação e poder avaliá-las cataliticamente na reação de HDS.

Após a ativação, utilizou-se 0,15 g de cada catalisador para cada teste realizado em um reator batelada (Parr) (Figura 4.5-b) a 300 °C e pressão total de 77 atm por 8 h. Em um primeiro bloco de testes reacionais avaliou-se a HDS do organossulfurado DBT, utilizando como mistura reacional 50 mL de uma solução de *n*-hexadecano em DBT (1300 ppm de S). No segundo bloco de testes avaliou-se a HDS do organossulfurado 4,6-DMDBT, utilizando como mistura reacional 50 mL de *n*-hexadecano em 4,6-DMDBT (500 ppm de S). A reação foi seguida tomando alíquotas a cada hora e analisando-as em um cromatógrafo gasoso Agilent 6890 equipados com detector de

ionização de chama (FID) e uma coluna capilar HP-1 não polar de metilsiloxano (50 m x 0,32 mm de comprimento por diâmetro interno e espessura de filme de 0,52 μm). A atividade catalítica foi determinada medindo as concentrações de DBT (ou 4,6-DMDBT) em diferentes tempos de reação.

Figura 4.5 - (a) Reator tubular em forma de “U” empregado para ativação dos precursores óxidos e (b) reator batelada para HDS.



Fonte: Acervo pessoal.

4.7.2 Teste de reuso em ciclos

Os testes de reuso foram realizados usando 0,15 g de catalisador em 50 mL de uma solução de *n*-hexadecano em DBT (1300 ppm de S) durante 8 h de reação por cada ciclo. Após a finalização da reação em cada dia, o catalisador foi separado do restante da mistura reacional por centrifugação, lavado 4 vezes com *n*-heptano e posteriormente mantido fechado em um recipiente com 5 mL de *n*-heptano para ser utilizado no dia posterior em um novo ciclo de reação. Antes do segundo e do terceiro ciclo, realizou-se uma centrifugação para remover o excedente de *n*-heptano e imediatamente o catalisador foi carregado no reator junto com a nova mistura reacional. O catalisador foi sulfetado uma única vez, antes do primeiro ciclo de reação e em nenhum momento houve contanto do material seco com o ar.

4.7.3 Parâmetros de reação

A conversão fracionada (X) de DBT (ou 4,6-DMDBT) foi calculada a partir das equações 18 e 19.

$$X_{DBT}(\%) = \frac{[C_{DBT}]_0 - [C_{DBT}]_t}{[C_{DBT}]_0} \cdot 100 \quad (18)$$

$$X_{4,6-DMDBT}(\%) = \frac{[C_{4,6-DMDBT}]_0 - [C_{4,6-DMDBT}]_t}{[C_{4,6-DMDBT}]_0} \cdot 100 \quad (19)$$

Em que: C_0 é a concentração inicial de DBT (ou 4,6-DMDBT) em mol. L⁻¹ na mistura reacional e C_t , é a concentração (mol. L⁻¹) em diferentes tempos de reação (h).

As constantes de velocidade (K_{DBT} e $K_{4,6-DMDBT}$) foram calculadas utilizando o método integral. Para isso, foi proposta uma equação de velocidade de reação de pseudo-primeira ordem em relação ao composto organossulfurado (DBT e 4,6-DMDBT) que foi definido como A para melhor entendimento dos equacionamentos. Logo, pode-se definir que taxa de reação corresponde a soma dos mecanismos de hidrogenação (HID) e dessulfurização direta (DSD) (equações 20 e 21).

$$-r_A = r_{HID} + r_{DSD} \quad (20)$$

$$-r_A = K_{HID} C_A C_{H_2} + K_{DSD} C_A C_{H_2} \quad (21)$$

Dado que no sistema reacional a concentração do hidrogênio encontra-se em excesso. Esta condição permitiu aplicar a consideração de uma concentração de H₂ praticamente constante ($C_{H_2 \text{ inicial}} \approx C_{H_2}$), obtendo-se as equações 22 e 23.

$$K_1 = K_{HID} C_{H_2} \quad (22)$$

$$K_2 = K_{DSD} C_{H_2} \quad (23)$$

Substituindo as equações 22 e 23 na equação 21 e definindo a soma das constantes como K_T :

$$-r_A = C_A (K_1 + K_2) \quad (24)$$

$$-r_A = C_A K_T \quad (25)$$

Projetando o balanço material para um reator batelada (equação 26):

$$\frac{dC_A}{dt} = r_A \quad (26)$$

Integrando a equação 26 desde a concentração inicial (C_0) até a concentração em um tempo t .

$$-\ln \left(\frac{C_A}{C_{A_0}} \right) = K_T t \quad (27)$$

Correlacionando a concentração do organossulfurado estequiometricamente com a sua conversão definida na equação 18 ou 19 e substituindo na equação 27.

$$C_A = C_{A_0} (1 - X) \quad (28)$$

$$-\ln \left(\frac{C_{A_0} (1 - X)}{C_{A_0}} \right) = K_T t \quad (29)$$

$$-\ln(1 - X) = K_T t \quad (30)$$

Em que: K_T é a constante de reação de pseudo-primeira ordem expressa em h^{-1} , X é a conversão de DBT ou 4,6-DMDBT e t é o tempo de reação em h. Uma vez determinadas as constantes de velocidade, elas foram normalizadas em termos de massa

do catalisador e volume de solução usado em cada teste. Portanto, as constantes foram expressas, em $\text{Ls}^{-1}\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$.

Ao traçar o gráfico $-\ln(1-X)$ em função de t , deve-se obter uma linha reta para confirmar que a ordem de reação assumida realmente corresponde a 1. Os valores das inclinações são as constantes de velocidade (K_T) de cada catalisador avaliado.

Por fim, utilizou-se uma relação para determinar a capacidade hidrogenante dos catalisadores (C_h), relacionando o principal produto dessulfurizado da rota de HID com principal produto dessulfurizado da rota de DSD (equação 31).

$$C_h = \frac{\%HID}{\%DDS} \quad (31)$$

Sendo para o DBT:

$$C_{h(DBT)} = \frac{CHB}{BF} \quad (32)$$

E para o 4,6-DMDBT:

$$C_{h(4,6-DMDBT)} = \frac{MCHT}{DMBF} \quad (33)$$

A capacidade hidrogenante é um parâmetro de suma importância para a escolha de catalisadores altamente ativos destinados à HDS de compostos organossulfurados refratários, os quais seguem preferencialmente a rota de hidrogenação.

Capítulo V

Resultados e

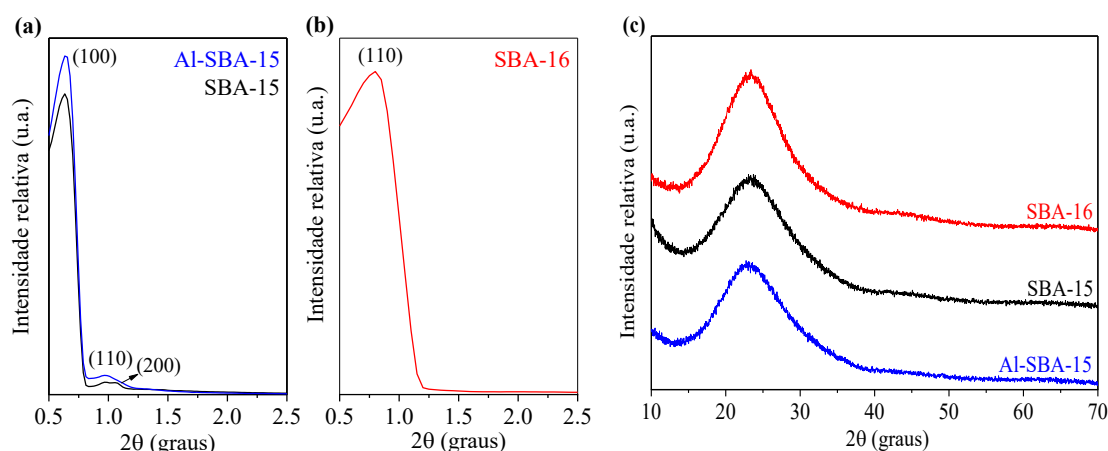
discussões

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Difratometria de raios X

Na figura 5.1 são apresentados os difratogramas de raios X na região de 2θ de baixo ângulo das sílicas mesoestruturadas, na região de $0,5$ a $2,5^\circ$, faixa que contém os principais picos referentes à estrutura de materiais mesoporosos com arranjo ordenado de poros, assim como os difratogramas em alto ângulo na região de 2θ de 10° a 70° .

Figura 5.1 - Difratogramas de raios X dos suportes mesoestruturados.



Fonte: Acervo pessoal.

As sílicas mesoestruturadas (SBA-15 e Al-SBA-15) possuem três picos definidos que são indexados às reflexões de Bragg (100), (110) e (200), conforme indicado nos difratogramas da figura 5.1-a e 5.1-b, confirmando, portanto, a formação da estrutura mesoporosa com arranjo hexagonal, característicos da simetria $p6mm$ (ZHAO *et al.*, 1998b; HSU *et al.*, 2007). A SBA-16 (figura 5.1-b) apresenta apenas um pico definido (110), típico de uma mesoestrutura 3D ($Im3m$) (ZHAO *et al.*, 1998a), no entanto, a ausência dos outros 2 e um alargamento no pico principal quando comparado com os demais suportes, indica um grau de ordenamento relativamente baixo para esse material. Em sínteses convencionais da SBA-16 em temperaturas mais baixas, a condensação do TEOS é bastante lenta, gerando morfologias de partículas cúbicas e esféricas e com menor ordenamento (CAO *et al.*, 2016).

No difratograma da figura 5.1-c é possível observar um largo halo na região de 2θ entre 15° e 35° para todas as amostras, característico de SiO_2 amorfa, sendo também

observado nos trabalhos de Soni *et al.* (2011), Silva Neto (2012), Ghodsinia Akhlaghinia (2019) e Yu *et al.* (2021). Os suportes Al-SBA-15 preparado por síntese direta apresentaram uma diminuição na intensidade do difratograma, devido à formação de ligações Si-O-Al na superfície e nos mesoporos do suporte (RESTREPO-GARCIA, BALDOVINO-MEDRANO e GIRALDO, 2015).

A partir dos difratogramas em baixo ângulo também é possível calcular dois parâmetros estruturais das sílicas mesoporosas. O primeiro parâmetro é a distância interplanar (d_{100}) (equação 5), calculada com base no ângulo de Bragg referente ao plano (100) que reflete a organização da estrutura mesoporosa para a SBA-15 e Al-SBA-15 e a distância interplanar (d_{110}), calculada com base no ângulo de Bragg referente ao plano (110) para a SBA-16. O segundo parâmetro é o arranjo hexagonal (a_h) (equação 6) e do arranjo cúbico (a_c) (equação 7), que representa a distância entre o centro de um mesoporo e o centro do mesoporo vizinho (ZHAO *et al.*, 1998b; GALARNEAU *et al.*, 2001). Ambos os parâmetros são apresentados na tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Distâncias interplanares e parâmetro de rede das sílicas mesoporosas.

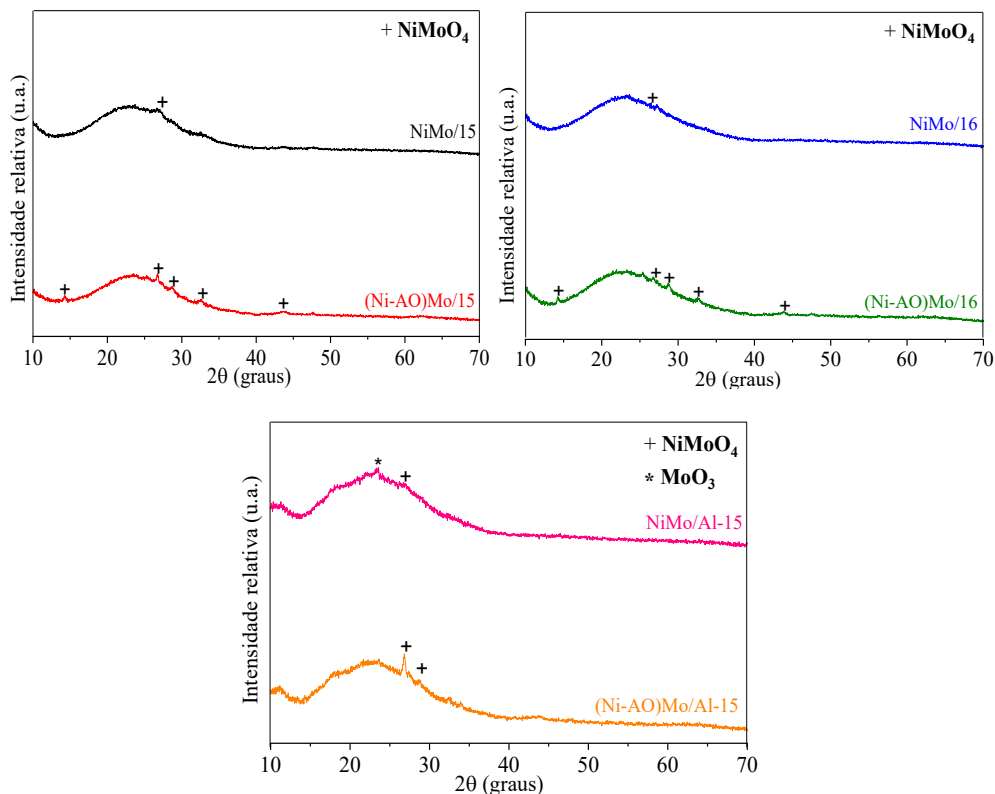
Suporte	Distância interplanar (d_{100}) e (d_{110}) (nm)	Parâmetro de rede (a_h) (nm)	Parâmetro de rede (a_c) (nm)
SBA-15	11,2	12,9	-
Al-SBA-15	10,6	12,3	-
SBA-16	11,1	-	15,7

Fonte: Acervo pessoal.

Comparando estes resultados com os obtidos por Zhao *et al.* (1998b) para a SBA-15 ($d_{100} = 10,5$ e $a_h = 12,0$), Zhao *et al.* (1998a) para a SBA-16 ($d_{110} = 11,8$ e $a_c = 17,6$) nas mesmas condições de síntese, observa-se que os parâmetros estruturais deste trabalho são próximos, mostrando um certo ordenamento na estrutura hexagonal da SBA-15 e na formação de uma estrutura tridimensional da SBA-16, mesmo que com baixo ordenamento (como analisado na figura 5.1-b). Observa-se uma redução de ambos os parâmetros da SBA-15 para a Al-SBA-15, refletindo a contração da rede hexagonal devido a incorporação do alumínio por síntese direta (DRAGOI *et al.*, 2009).

Os difratogramas de raios X dos precursores óxidos de NiMo e (Ni-AO)Mo suportados na SBA-15, SBA-16 e Al-SBA-15, respectivamente, são apresentados na figura 5.2.

Figura 5.2 - Difratogramas de raios X dos precursores óxidos de NiMo e (Ni-AO)Mo suportados sobre a SBA-15, SBA-16 e Al-SBA-15.



Fonte: Acervo pessoal.

Os difratogramas dos precursores óxidos suportados em pura sílica mesoestruturada apresentaram unicamente picos de difração de baixa intensidade em 2θ característicos da fase NiMoO₄ monoclinica (JCPDS 45-0142 e JCPDS 31-0902), em torno de $26,8^\circ$ para os precursores óxidos NiMo/15 e NiMo/16 e picos de difração em torno de $14,3^\circ$, $26,8^\circ$, $28,7^\circ$, $32,6^\circ$ e $43,8^\circ$ para os precursores óxidos (Ni-AO)Mo/15 e (Ni-AO)Mo/16. O precursor NiMo/Al-15 apresentou um pico de difração de baixa intensidade em 2θ característicos da fase NiMoO₄ monoclinica em torno de $26,8^\circ$ e outro pico característico do óxido de molibdênio ortorrômbico (MoO₃) (JCPDS-35-0609) em torno de $23,4^\circ$, enquanto que o precursor (Ni-AO)Mo/Al-15 apresentou apenas dois picos de baixa intensidade da fase NiMoO₄ monoclinica em torno de $26,8^\circ$ e $28,7^\circ$.

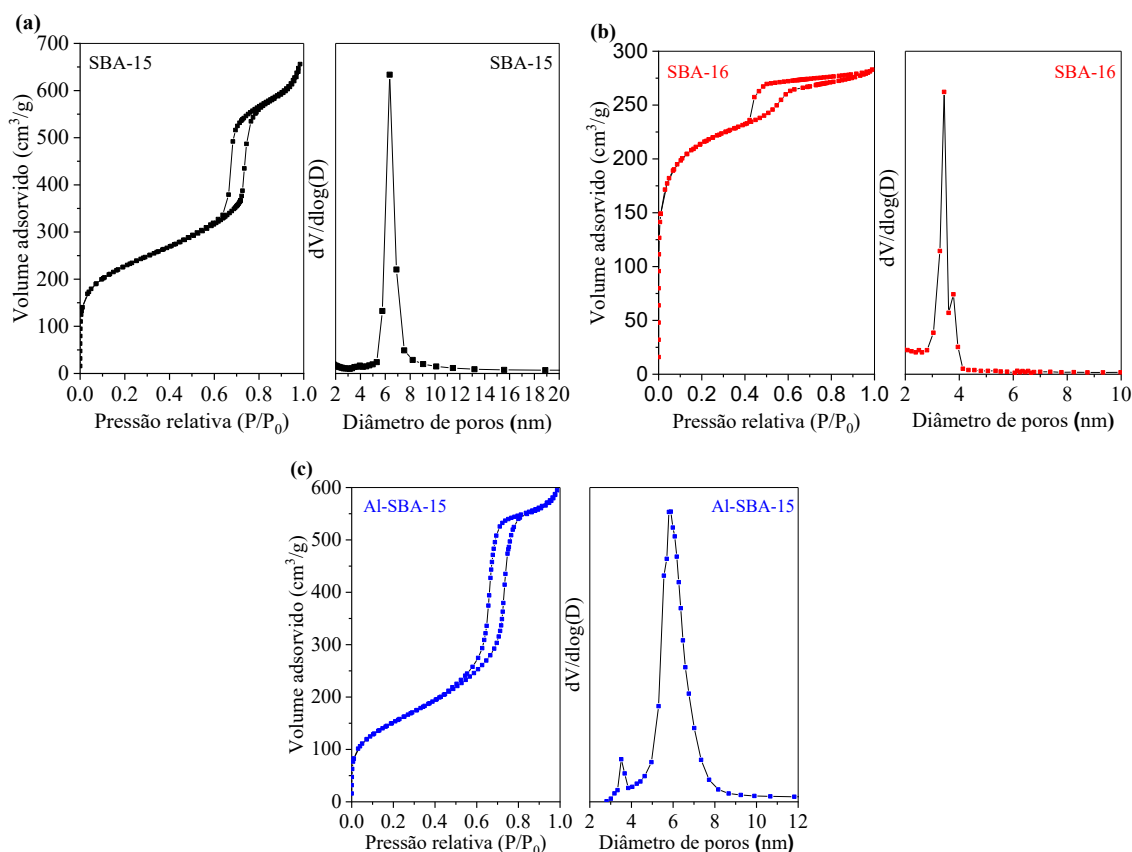
A presença majoritária da fase NiMoO_4 está relacionada à forte interação e sinergia entre o metal ativo e o promotor após as impregnações sequenciais de seus sais precursores e a formação de seus respectivos óxidos após a calcinação, sendo também observado em trabalhos de Badoga *et al.* (2012), Jiang *et al.* (2022) e Wang *et al.* (2023). No grupo de amostras (Ni-AO)Mo, o precursor de níquel é dissolvido no ácido oxálico e impregnado, formando complexos metálicos estáveis de oxalato de níquel com fraca interação com o óxido de molibdênio, o que permite uma maior dispersão dos metais sobre o suporte e tende a favorecer a formação de fases do tipo MoS_2 e NiMoS altamente ativas após o processo de ativação por sulfetação (ASADI *et al.*, 2014). A presença de MoO_3 ortorrômbico no precursor (Ni-AO)Mo/Al-15 está associada a uma mistura não tão homogênea do sal precursor de molibdênio com o suporte durante a impregnação incipiente, além da menor área superficial específica do suporte Al-SBA-15, dentre os suportes sintetizados (abordado na tabela 5.2).

5.2 Propriedades texturais

Os métodos de adsorção/dessorção são importantes para determinar propriedades texturais, tais como, a área superficial específica, o volume e a distribuição de poros dos materiais. Em todas as isotermas obtidas nesta pesquisa foi possível identificar três regiões com eventos bem definidos. O primeiro evento ocorre em pressões relativas baixas ($P/P_0 < 0,1$) devido ao preenchimento com nitrogênio dos microporos presentes no material e também devido ao início da formação da monocamada/multicamada nos mesoporos. O segundo evento, conhecido como condensação capilar do nitrogênio, ocorre a partir do desvio gráfico em pressões relativas acima de $P/P_0 = 0,4$, que está associado ao preenchimento progressivo dos mesoporos. O terceiro evento que ocorre em altas pressões relativas ($P/P_0 > 0,88$) é devido à formação de multicamadas de moléculas de nitrogênio na superfície externa do material (ZHAO *et al.*, 1998a).

Na figura 5.3 são apresentadas as isotermas de fississorção e a distribuição de tamanho de poros BJH dos suportes mesoestruturados.

Figura 5.3 - Isotermas de fisissorção de N₂ e distribuições de tamanho de poros BJH para os suportes: (a) SBA-15, (b) SBA-16 e (c) Al-SBA-15.



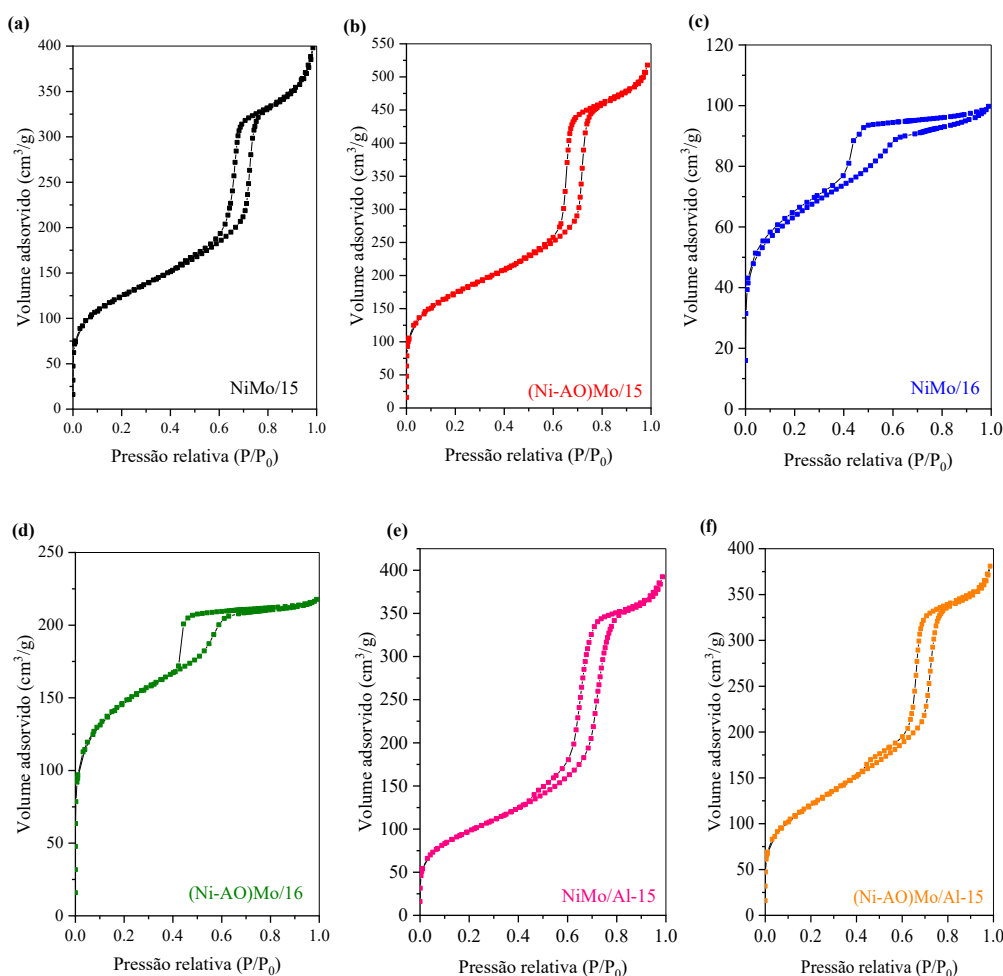
Fonte: Acervo pessoal.

Pode-se observar na figura 5.3 que os suportes exibem isotermas do tipo IV e histerese do tipo H1 (SBA-15 e Al-SBA-15), típico de materiais que exibem uma estreita faixa de mesoporos uniformes e geometria cilíndrica e, histerese do tipo H2 (SBA-16), típico de materiais que exibem poros com abertura estreita, corpo largo e estrutura mesoporosa em forma de gaiola, de acordo com a classificação IUPAC (THOMMES *et al.*, 2015). Verificou-se também intervalos de pressão relativa diferentes (P/P₀) para a condensação capilar atribuída a organização dos mesoporos, entre 0,60 - 0,85 para a SBA-15, entre 0,40 - 0,88 para a SBA-16 e entre 0,50 - 0,85 para a Al-SBA-15. Logo, pode-se inferir que a SBA-15 e a Al-SBA-15 apresentaram estruturas mais organizadas (assim como confirmado pelos difratogramas da figura 5.1-a e dos parâmetros de rede na tabela 5.1). Os dois suportes apresentaram isotermas com regiões de adsorção de N₂ na monocamada e condensação capilar mais definidas, sendo indicativo de uma elevada uniformidade de diâmetro de poros (PRIETO *et al.*, 2009b).

As curvas de distribuição de tamanho de poro obtidas pelo método de Barret-Joyner-Halenda (BJH) mostram uma faixa de distribuição de poros relativamente estreita, do tipo monomodal e centrada para os três suportes.

Na figura 5.4 são apresentadas as isotermas de fisissorção dos precursores óxidos de NiMo e (Ni-AO)Mo suportados.

Figura 5.4 - Isotermas de fisissorção de N₂ para os precursores óxidos suportados (a) NiMo/15, (b) (Ni-AO)Mo/15, (c) NiMo/16, (d) (Ni-AO)Mo/16, (e) NiMo/Al-15 e (f) (Ni-AO)Mo/Al-15.



Fonte: Acervo pessoal.

Os precursores óxidos de NiMo e (Ni-AO)Mo também apresentaram isotermas do tipo IV, assim como seus respectivos suportes, além de histerese do tipo H1 (precursor óxido suportado na SBA-15 e na Al-SBA-15) e histerese do tipo H2 (precursor óxido suportado na SBA-16). Observa-se uma redução significativa da condensação capilar nas amostras impregnadas na presença do ácido oxálico, principalmente no precursor (Ni-AO)Mo/16, fator associado a um maior bloqueio dos mesoporos de menor tamanho

(3,5 nm) pelos óxidos formados.

Além disso, observou-se a presença de duas regiões na curva de dessorção na região da histerese para os precursores NiMo/Al-15 e (Ni-AO)Mo/Al-15. A primeira região acentuada da dessorção é semelhante à da SBA-15 e pode ser atribuído à dessorção de nitrogênio nos mesoporos sem bloqueios. A segunda região (um recuo no final da curva menos acentuado) pode ser atribuída às nanopartículas (tampões) dentro dos mesoporos do catalisador, estreitando partes dos canais de saída do poro e criando seções semelhantes a garrafas. Nesse caso, a dessorção é retardada, resultando em uma segunda etapa a pressões relativas mais baixas (MEYNEN, COOL e VANSANT, 2007). Além disso, observa-se o mesmo fenômeno de redução na condensação capilar para as amostras impregnadas na presença do ácido oxálico.

Na tabela 5.2 são apresentadas as propriedades texturais dos suportes mesoestruturados e dos seus respectivos precursores óxidos de NiMo e (Ni-AO)Mo.

Tabela 5.2 - Propriedades texturais dos suportes mesoestruturados e precursores óxidos.

Amostra	Porosidade				DP ^e (nm)
	Área BET ^a (m ² g ⁻¹)	V _T ^b (cm ³ g ⁻¹)	V _{micro} ^c (cm ³ g ⁻¹)	V _{meso} ^d (cm ³ g ⁻¹)	
SBA-15	807	0,91	0,165	0,74	6,5
NiMo/15	588	0,75	0,070	0,68	6,1
(Ni-AO)Mo/15	549	0,66	0,087	0,57	6,0
SBA-16	785	0,42	0,231	0,19	3,4
NiMo/16	342	0,24	0,057	0,18	3,5
(Ni-AO)Mo/16	526	0,32	0,120	0,20	3,5
Al-SBA-15	536	0,86	0,016	0,84	6,0
NiMo/Al-15	357	0,54	0,019	0,52	5,9
(Ni-AO)Mo/Al-15	425	0,54	0,027	0,51	6,1

^aÁrea superficial específica obtida pelo método BET; ^bVolume total de poros calculado pela quantidade de gás adsorvido em P/P₀ = 0,88; ^cVolume de microporos calculado por *t*-plot; ^dVolume de mesoporos calculado por V_T – V_{micro}; ^eDiâmetro médio de poro (DP) obtido a partir do modelo BJH na dessorção. Fonte: Acervo pessoal.

A partir da tabela 5.2, observa-se elevadas áreas de superfície específica medidas pelo método de BET e elevados volumes de poros (total, mesoporos e microporos), com valores próximos aos reportados por Zhao *et al.* (1998a), Zhao *et al.* (1998b), Wu *et al.*

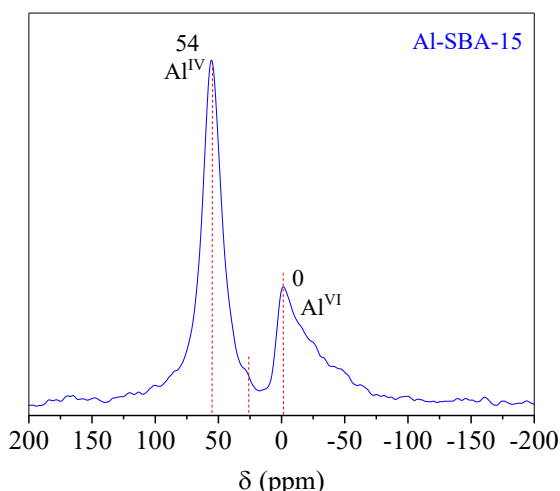
(2004), Prieto *et al.* (2009b) e Zanatta (2016) para a SBA-15 e a SBA-16. Destaca-se a SBA-15 com a maior área de superfície específica ($807 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), o maior volume de poros ($0,91 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$) e o maior diâmetro médio de poro (6,5 nm), mostrando ser um suporte com propriedades texturais promissoras para a obtenção de catalisadores suportados utilizado em reações com moléculas de maior tamanho, como os compostos organossulfurados refratários. A SBA-16 e seus precursores óxidos possuem uma faixa de volume e diâmetro de poros inferiores quando comparados com as demais amostras, caracterizado pela presença de poros com abertura estreita, típico deste material com morfologia cúbica ou esférica, como mencionado por Zhao *et al.* (1998b).

Em relação aos precursores óxidos, houve uma diminuição na área superficial específica (área BET) e no volume de poros, quando comparados aos seus respectivos suportes, principalmente nos precursores óxidos suportados na SBA-16, fenômeno atribuído à formação de partículas com maior tamanho nos suportes, ocorrendo o bloqueio parcial dos poros e a diminuição da área superficial e do volume de poros. Foram analisados por Gutiérrez *et al.* (2007); Zepeda *et al.* (2008) e Silva Neto (2012) os mesmos comportamentos, também atribuídos ao bloqueio parcial dos poros de menor diâmetro pelos óxidos de molibdênio e níquel formados, após a calcinação. Os precursores (Ni-AO)Mo suportados na SBA-16 e na Al-SBA-15 apresentaram menores reduções na área superficial específica quando comparados aos respectivos precursores de NiMo, evidenciando que o agente quelante tem papel crucial na dispersão da fase ativa e promotora sobre suportes como menor área superficial específica. O mesmo não foi observado para o precursor (Ni-AO)Mo/15 que apresentou uma redução maior em sua área, possivelmente devido a formação de aglomerados de polioxomolibdatos (GAVRILOVA *et al.*, 2020), o que pode ocasionar um menor grau de ativação por sulfetação do catalisador, diminuindo sua eficiência.

5.3 Análise de ^{27}Al RMN

Os estados coordenados específicos do alumínio no suporte Al-SBA-15 foram identificados por meio do espectro de RMN de ^{27}Al , como mostrado na figura 5.5.

Figura 5.5 - Espectro de RMN de ^{27}Al para o suporte Al-SBA-15.



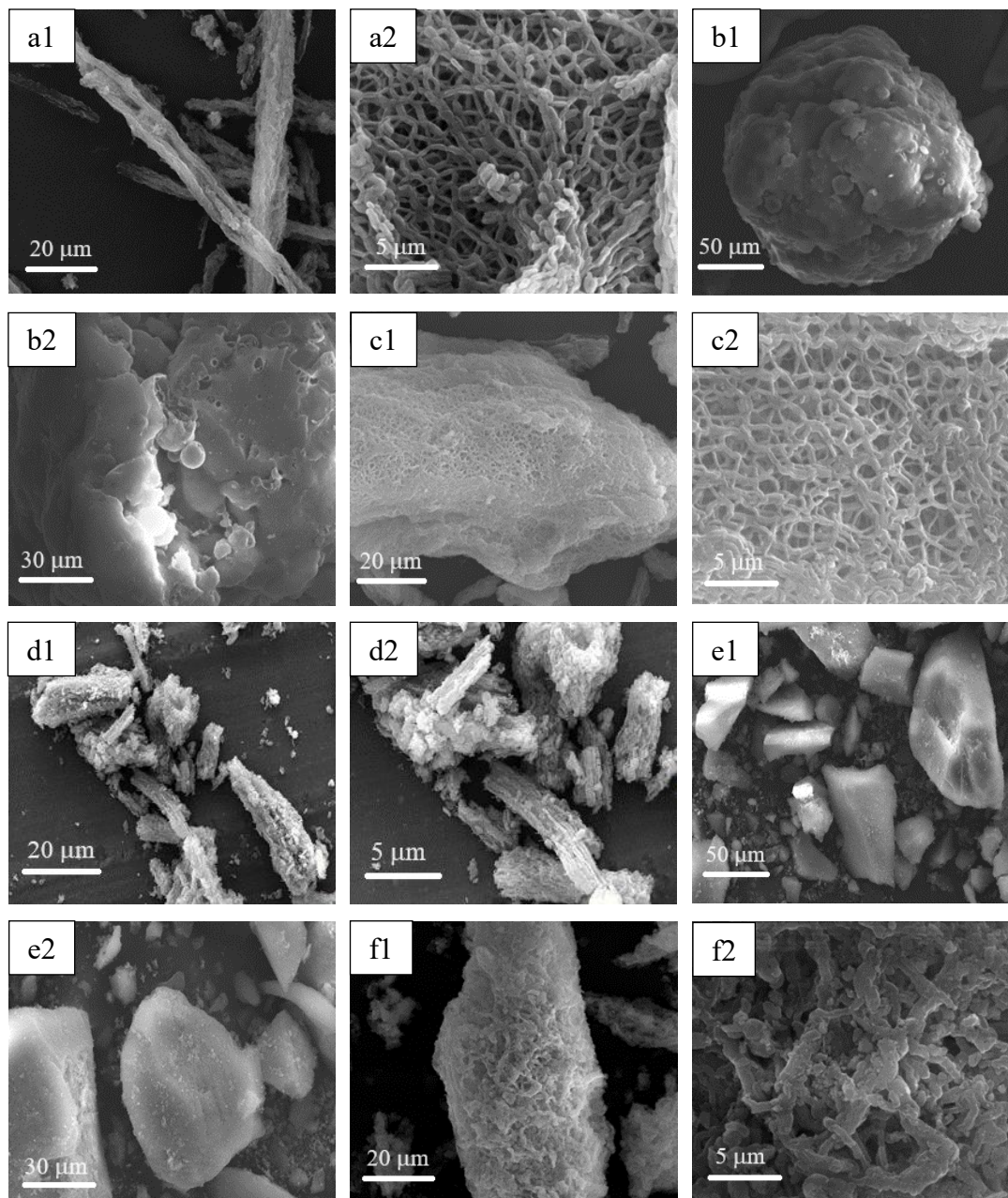
Fonte: Acervo pessoal.

O espectro de RMN de ^{27}Al para o suporte Al-SBA-25 mostra dois picos de ressonância. O primeiro pico a 54 ppm é atribuído ao Al na coordenação tetraédrica (IV) (unidade estrutural de AlO_4) formada nas paredes mesoporosas do suporte, enquanto que, o pico em menor intensidade (0 ppm) é atribuído ao Al hexacoordenado em geometria octaédrica (unidade estrutural de AlO_6). Ambos os picos de ressonância também foram reportados por Koekkoek *et al.* (2012), Wang *et al.* (2020) e Iga *et al.* (2024). Também é possível observar uma ressonância fraca em cerca de 30 ppm, indicando a geração parcial de alumínio cinco (V) coordenado (GAO *et al.*, 2015). Pode ser visto explicitamente que, além das espécies fracionárias de alumínio não estrutural, a maioria das espécies de alumínio foram incorporadas na estrutura da sílica em uma coordenação tetraédrica que gerou grupos hidroxila em ponte (Si-OH-Al, ácidos de Brønsted) em Al-SBA-15, que estão bem alinhados com os resultados da análise Py-FTIR (tópico 5.9).

5.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura permite uma análise morfológica dos suportes mesoestruturados sintetizados e as possíveis alterações desencadeadas após a incorporação dos óxidos metálicos sobre os suportes. A figura 5.6 apresenta as imagens de MEV dos suportes mesoestruturados e dos precursores óxidos NiMo/Al-15, NiMo/16 e NiMo/Al-15.

Figura 5.6 - Imagens de MEV dos suportes e precursores óxidos: (a1-a2) SBA-15 (b1-b2) SBA-16, (c1-c2) Al-SBA-15, (d1-d2) NiMo/15, (e1-e2) NiMo/16, (f1-f2) NiMo/Al-15.



Fonte: Acervo pessoal.

Analisando as micrografias em um tamanho de 20 μm , observa-se que os suportes SBA-15 e Al-SBA-15 (figuras a1 e c1, respectivamente) apresentam uma morfologia fibrosa com comprimentos relativamente uniformes e com a presença de pequenos aglomerados em algumas fibras. Também é possível observar na figura c1 as diversas cavidades presentes na partícula analisada. Quando diminuído a barra de escala para 5 μm observa-se a formação de diversas fibras interligadas com espaçamentos e cavidades, como também analisado por Valles *et al.* (2019), típico de materiais

mesoestruturados. Por outro lado, a SBA-16 (figuras b1 e b2) obtida na temperatura de síntese de 35 °C exibe tendência tridimensional compactada sem canais aparentes para forma esférica ou cúbica, mostrando uma mistura de ambas geometrias espaciais (CAO *et al.*, 2016). Em relação aos precursores óxidos (figuras d1 a f2), todos apresentaram similaridades morfológicas aos seus respectivos suportes utilizados na impregnação. No entanto, é possível observar a formação de uma morfologia não uniforme contendo partículas de pequenos tamanhos e rugosas distribuídas como uma fina camada nos canais dos suportes mesoestruturados, típicos dos óxidos de molibdênio e níquel obtidos por calcinação dos sais precursores incorporados por impregnação incipiente, sendo também observado em trabalhos reportados por Palcheva *et al.* (2016) e Kaluža *et al.* (2022).

5.5 Espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS) e mapeamento químico

Os resultados da análise química por espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS) permitiram o cálculo dos teores reais de óxidos de molibdênio e níquel nas amostras precursoras, os quais estão apresentados na tabela 5.3. Os teores estão expressos em porcentagem mássica. Os valores nominais calculados para a impregnação incipiente do MoO₃ foram de 12% e de 3% para o NiO, em todas as amostras.

Tabela 5.3 - Teores de óxido de molibdênio e níquel nos precursores óxidos suportados.

Precursor	MoO₃ (%)	NiO (%)	Precursor	MoO₃ (%)	NiO (%)
NiMo/15	12,4	2,9	NiMo/Al-15	12,5	3,3
(Ni-AO)Mo/15	12,3	3,2	(Ni-AO)Mo/Al-15	11,8	3,5
NiMo/16	11,6	2,8	NiMo/ γ -Al ₂ O ₃ ^a	16,0	5,7
(Ni-AO)Mo/16	11,9	3,2			

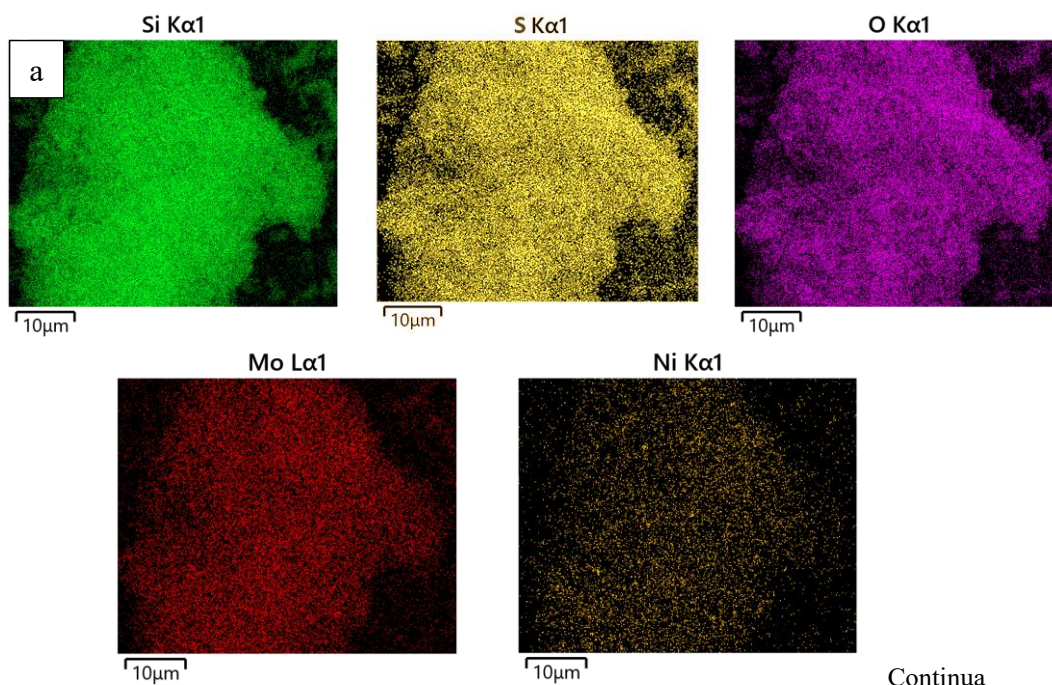
^aPrecursor óxido comercial da empresa Eurocat[®]. Fonte: Acervo pessoal.

Observa-se que os teores dos óxidos incorporados por impregnação aproximam-se dos valores nominais, sendo as pequenas variações observadas em relação aos teores nominais atribuídas aos pontos escolhidos para análise, sejam mais ou menos concentrados em teores mássicos, comumente observado quando realiza-se o método de incorporação dos metais por impregnação incipiente. Além disso, vale ressaltar também

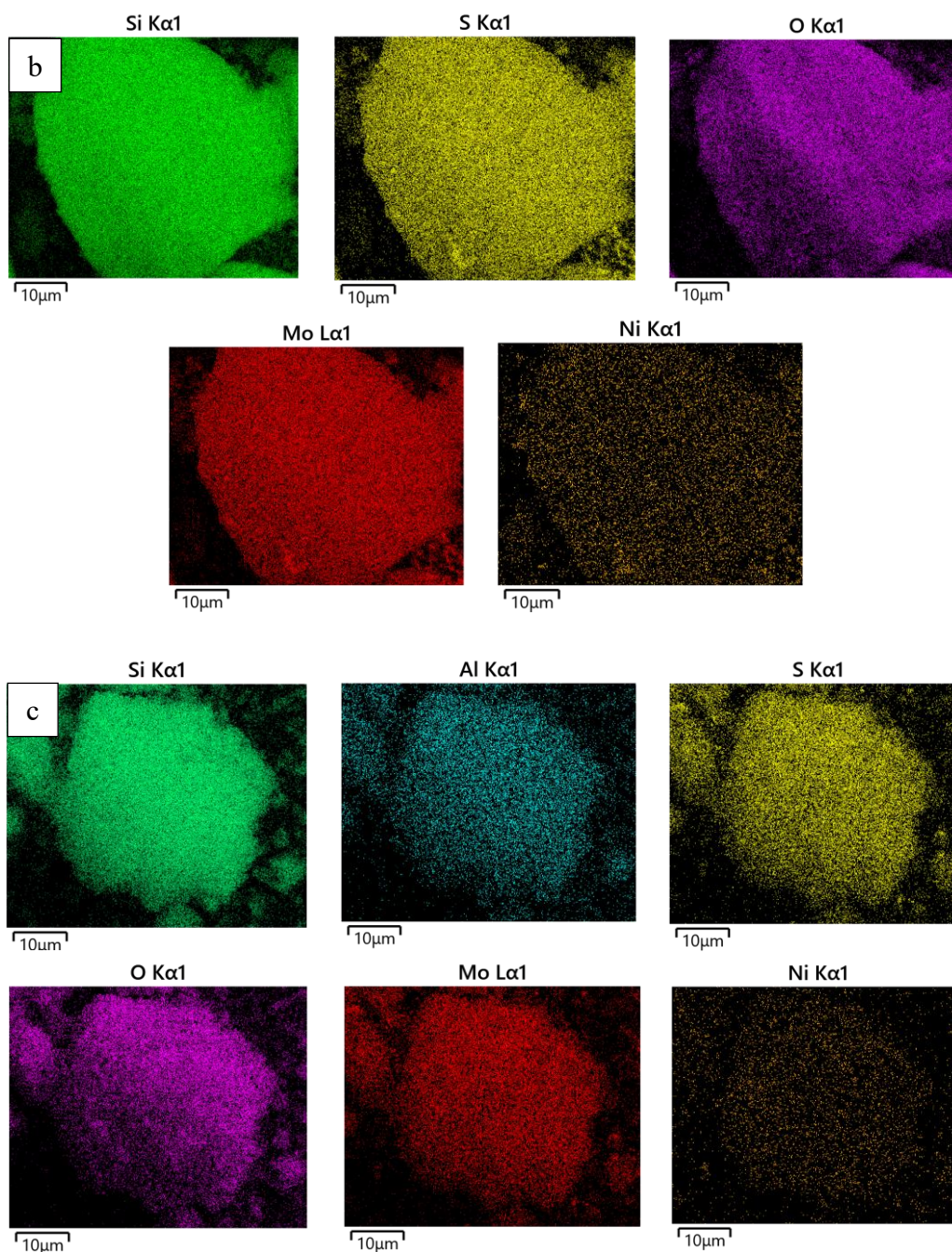
pequenos erros atribuídos às pesagens dos sais precursores dos metais, heptamolibdato de amônio tetrahidratado e nitrato de níquel hexahidratado, que são sais altamente higroscópicos e absorvem rapidamente a umidade presente no ambiente. O precursor óxido convencional usado na indústria e que foi utilizado como comparativo apresentou valores experimentais superiores aos precursores óxidos preparados, possivelmente associado ao método de obtenção padronizado.

As análises de mapeamento por contraste químico foram realizadas com o objetivo de obter melhores informações sobre a dispersão das fases sulfetadas do molibdênio e níquel nos catalisadores, além da composição majoritária de silício presente nos suportes mesoestruturados. Ademais, o mapeamento químico foi conduzido em catalisadores ativados por sulfetação *in situ* com o intuito de elucidar a presença do enxofre e a provável fase ativa MoS_2 . A figura 5.7 apresenta os mapeamentos químicos dos elementos silício, alumínio, oxigênio, molibdênio, enxofre e níquel para os catalisadores NiMoS/15, (Ni-AO)MoS/16 e (Ni-AO)MoS/Al-15.

Figura 5.7 - Mapeamento por contraste químico de espécies atômicas (Si, Al, O, Mo, S, Ni) dos catalisadores (a) NiMoS/15, (b) (Ni-AO)MoS/16 e (c) (Ni-AO)MoS/Al-15.



Continua



Fonte: Acervo pessoal.

A partir da análise da figura 5.7, observa-se a predominância do silício proveniente do TEOS em todos os catalisadores, elemento base para formação dos suportes silícicos mesoestruturados. O metal ativo (Mo) e promotor (Ni) encontram-se bem dispersos por toda a região selecionada durante a análise, como pode ser evidenciado pela uniformidade de pontos coloridos com uma distribuição de partículas

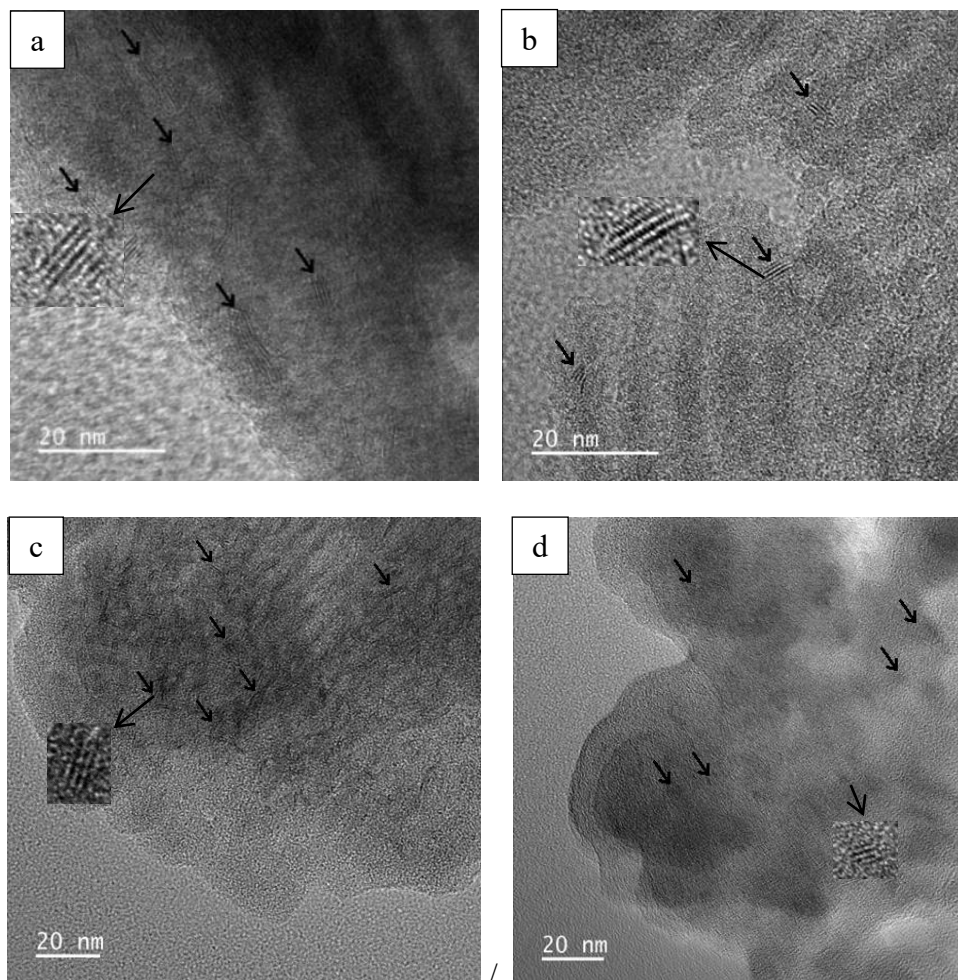
de pequenos tamanhos, sem a formação de aglomerados de partículas metálicas e ausência de regiões com cores intensas não-espaçadas, fatores também observados por Ghodsinia e Akhlaghinia (2019). Destaca-se os contornos bem definidos das regiões do mapeamento por contraste químico do Mo similares às visualizadas nas micrografias bases com a identificação do Si, em todos os catalisadores, devido a presença de um maior teor em massa deste metal, com 8,3%, 7,9% e 7,9% de Mo para os catalisadores NiMoS/15, (Ni-AO)MoS/16 e (Ni-AO)MoS/Al-15, respectivamente, confirmado por EDS. Em contrapartida, o Ni mesmo estando bem disperso, não apresentou regiões com contornos bem definidos sobre o suporte, já que apresenta um menor teor em massa, com 2,3% e 2,5% e 2,8% de Ni para os mesmos catalisadores, respectivamente.

Assim como discutido no trabalho de Vutolkina *et al.* (2021), é possível observar pontos bem dispersos com contornos bem definidos de enxofre coincidentemente com os de Mo sobre o suporte, mostrando que houve uma ativação eficaz por sulfetação, no entanto, também é possível observar a presença de oxigênio em regiões similares à do enxofre, caracterizado pela oxidação parcial das fases ativas em presença do oxigênio presente no ar durante o manuseio da amostra para análise.

5.6 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

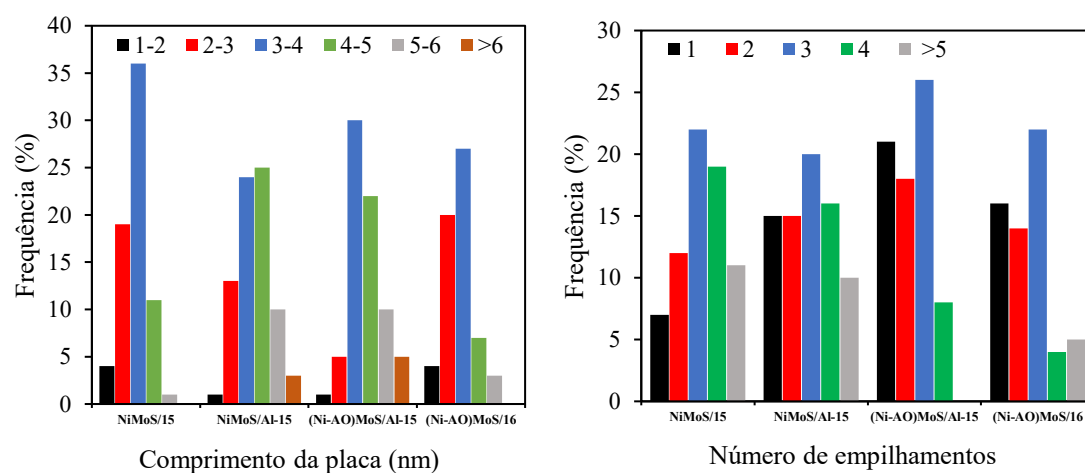
Os catalisadores sulfetados foram caracterizados por meio da técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET) visando obter informações sobre a morfologia (comprimento e empilhamento) e dispersão da fase ativa de MoS₂. As micrografias dos catalisadores são apresentadas na figura 5.8 com ampliação de alguns empilhamentos em cada micrografia para melhor visualização. Para determinar a morfologia dos cristais de MoS₂, quantificou-se seu comprimento e empilhamento, com os quais foram obtidas as distribuições (figura 5.9).

Figura 5.8 - Imagens de MET dos catalisadores (a) NiMoS/15, (b) NiMoS/Al-15, (c) (Ni-AO)MoS/Al-15 e (d) (Ni-AO)MoS/16.



Fonte: Acervo pessoal.

Figura 5.9 - Distribuições de comprimento de placa e empilhamentos da fase ativa de MoS₂.



Fonte: Acervo pessoal.

A partir da análise das micrografias é possível observar linhas escuras destacadas e agrupadas (com distância interplanar $\approx 6,1$ nm) ou solitários que correspondem a cristais de MoS₂ (KLIMOVA *et al.*, 2008, LI *et al.*, 2014, SILVA NETO *et al.*, 2016). O comprimento e o número de empilhamentos das placas variam conforme o suporte utilizado. Nos catalisadores suportados em SBA-15 e SBA-16 são encontrados predominantemente cristalitos de MoS₂ com comprimento entre 2 e 5 nm e maior frequência entre 3 e 4 nm. O número de empilhamentos variou entre 1 e >5 placas com a predominância de 3 placas empilhadas. Grande quantidade de partículas de MoS₂ foi observada na superfície externa dos catalisadores suportados nas sílicas mesoestruturadas, bloqueando os seus canais característicos, confirmados também a partir das imagens de MEV (figuras 5.6-d1, 5.6-d2, 5.6-e1 e 5.6-e2). A incorporação de alumínio na SBA-15 resultou em uma melhor dispersão da fase MoS₂, em que se observou principalmente cristalitos de MoS₂ com comprimento entre 2 e >6 nm e empilhamentos entre 1 e >5 placas. Os resultados indicam claramente que a dispersão das espécies de MoS₂ aumentam com a incorporação de alumínio no suporte SBA-15 devido à moderada interação das espécies de Mo e Ni com átomos de alumínio que servem como locais de ancoragem na superfície do suporte.

Com base nos resultados apresentados na Figura 5.8, foram calculados o comprimento médio e o grau de empilhamento dos catalisadores de NiMoS (tabela 5.4), assim como a fração de átomos de Mo localizados nas bordas dos cristais da fase ativa do MoS₂ (f_{Mo}) (GUTIERREZ e KLIMOVA, 2011). A fração f_{Mo} é um indicador da quantidade de placas de MoS₂ dispersas e cataliticamente ativa, disponíveis para interação com as moléculas do reagente (HENSEN *et al.*, 2001).

Tabela 5.4 - Parâmetros médios e dispersão da fase ativa de MoS₂ dos catalisadores.

Catalisador	L ^a (nm)	N ^b	f _{Mo} ^c
NiMoS/15	3,3	2,2	0,37
NiMoS/Al-15	4,0	2,5	0,31
(Ni-AO)MoS/Al-15	4,2	3,2	0,32
(Ni-AO)MoS/16	3,4	2,3	0,26

^aComprimento médio calculado a partir da equação 8, ^bgrau de empilhamento calculado a partir da equação 9 e ^cdispersão da fase ativa calculada a partir da equação 11. Fonte: Acervo pessoal.

Observa-se maiores valores do comprimento médio e do empilhamento para os

catalisadores suportados na Al-SBA-15. O catalisador (Ni-AO)MoS/Al-15 apresentou o maior grau de empilhamento, possivelmente associado ao efeito do ácido oxálico na formação de agrupamentos de cristalitos de MoS₂. Huang *et al.* (2018) e Barrera (2020) em seus trabalhos também obtiveram maiores valores de empilhamentos e dispersão da fase ativa usando o ácido cítrico e o EDTA como agentes quelantes, respectivamente. Em relação a dispersão dos cristalitos de MoS₂, analisados como fração f_{Mo} cataliticamente ativa, sua diminuição ocorre com a diminuição de suas propriedades texturais, com menor valor para o catalisador suportado na SBA-16, já que esse suporte apresenta o menor diâmetro de poros de todos os suportes sintetizados ($D_p = 3,4$ nm). Por outro lado, o catalisador NiMoS/15 apresentou a melhor dispersão ($f_{Mo} = 0,37$). Coerentemente, a SBA-15 apresentou os maiores valores de área superficial específica e diâmetro de poro dentre os suportes sintetizados.

5.7 Redução com hidrogênio à temperatura programada (TPR-H₂)

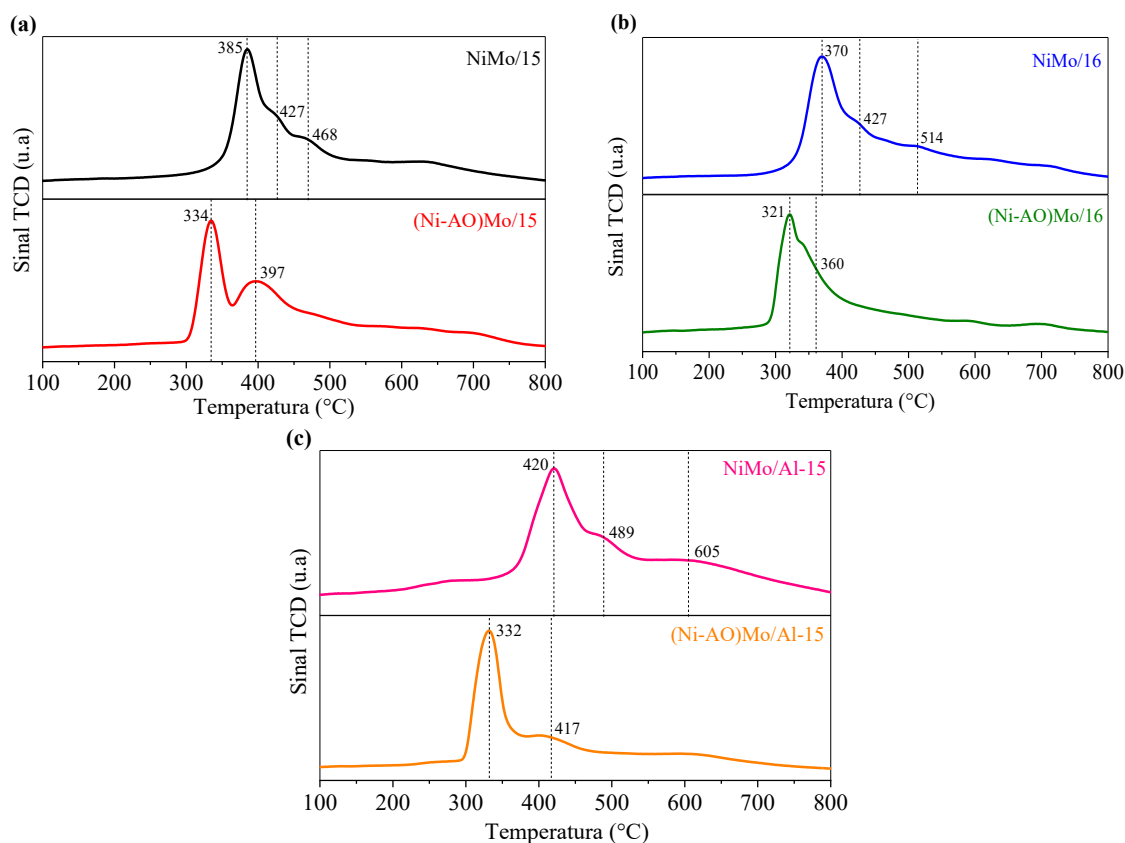
A redução com hidrogênio à temperatura programada é uma técnica importante no estudo do comportamento de redução das fases metálicas, principalmente o metal de fase ativa, e sobre o grau de interação do óxido com o suporte. Além disso, Zepeda *et al.* (2006) demonstram que existe uma relação direta entre a redutibilidade dos precursores óxidos de NiMo e os catalisadores NiMoS para HDS. Segundo esses autores, quanto menor a temperatura de redução das espécies metálicas ativas maior será a quantidade sulfetada, resultando em catalisadores altamente ativos para HDS.

Inicialmente, para efeito de comparação, é interessante aludir a redução do MoO₃ mássico (*bulk*), que ocorre em dois eventos distintos, sendo o primeiro oriundo da redução das espécies Mo⁶⁺ a Mo⁴⁺, na faixa de temperatura de 650 a 800 °C e o segundo evento atribuído à redução das espécies Mo⁴⁺ a Mo⁰ na faixa de temperatura de 800 a 1000 °C (BHASKAR *et al.*, 2001; CHARY *et al.*, 2001; ZEPEDA *et al.*, 2006, SILVA NETO, 2012), conforme indicado pelas equações 34, 35 e a reação global 36.



Na figura 5.10 são apresentados os perfis de redução dos precursores óxidos de NiMo e (Ni-AO)Mo suportados em diferentes suportes mesoestruturados.

Figura 5.10 - Perfis de redução dos precursores óxidos (a) NiMo/15 e (Ni-AO)Mo/15, (b) NiMo/16 e (Ni-AO)Mo/16, (c) NiMo/Al-15 e (Ni-AO)Mo/Al-15.



Fonte: Acervo pessoal.

Primeiramente, quando o óxido de molibdênio (MoO_3) está incorporado em um suporte, seja por impregnação ou outras técnicas, a temperatura de redução diminui significativamente. Esse comportamento está relacionado ao fato de o tamanho das partículas do óxido no suporte serem menores em relação ao MoO_3 mássico. Em relação aos precursores óxidos de NiMo, é notadamente conhecido o efeito redox sinérgico do Ni na redução das espécies de Mo^{6+} , devido à menor temperatura de redução do $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^0$ (normalmente entre 300 e 500 °C) (BARRIENTOS *et al.*, 2014), que promove o fenômeno de *spillover* de H_2 (WANG *et al.*, 2002) que conduz a redução do Mo^{6+} em temperaturas mais baixas.

Como mostrado na figura 5.10, os perfis de redução das amostras em que não foi utilizado o agente quelante na impregnação do níquel apresentam três picos de redução. Os precursores óxidos NiMo/15 e NiMo/16 apresentam uma tendência de curva de

redução semelhantes, com um pico principal na faixa de 370 a 385 °C, seguido de um prolongamento em torno de 427 °C, correspondentes à redução de $\text{Mo}^{6+} \rightarrow \text{Mo}^{4+}$, de espécies de Mo polimérico com geometria octaédrica e baixa interação com o suporte, bem como à redução de $\text{Mo}^{6+} \rightarrow \text{Mo}^{4+}$ possivelmente da fase NiMoO_4 e de espécies isoladas de Ni presentes na amostra, como mostram as equações 37, 38 e 39 (RODRÍGUEZ-CASTELLÓN *et al.*, 2008). Importante ressaltar que conforme observado na análise de DRX (tópico 5.1), foi detectado majoritariamente picos da fase NiMoO_4 para estes precursores. A terceira região de redução mais alargada na faixa de 468 - 514 °C refere-se à redução de espécies de $\text{Mo}^{4+} \rightarrow \text{Mo}^0$, de espécies de Mo polimérico com geometria octaédrica, mas também pode estar relacionada à redução de espécies de Mo^{6+} com geometria tetraédrica com alta interação com o suporte ou possivelmente MoO_3 mássico (GUTIERREZ *et al.*, 2007; GARG *et al.*, 2008; ZEPEDA *et al.*, 2008). A mesma tendência de curva de redução também pode ser observada para o precursor óxido NiMo/Al-15, porém em temperaturas mais altas (420 °C, 489 °C e 605 °C), pois os suportes Al-SBA-15 têm uma promoção notável na acidez, como confirmado por análises de Py-FTIR (tópico 5.9) na quantificação de sítios ácidos, o que pode ocasionar uma certa interação entre os precursores de óxido metálico e o suporte (DAMYANOVA, SPOJAKINA e JIRATOVA, 1995; LÓPEZ CORDERO e LÓPEZ AGUDO, 2000).



Todas as amostras com a presença do ácido oxálico na impregnação do níquel apresentaram dois picos de redução em menores temperatura, apresentando uma tendência de curva de redução semelhantes, principalmente para o primeiro pico, na faixa de 321 - 334 °C, correspondentes à redução de $\text{Mo}^{6+} \rightarrow \text{Mo}^{4+}$, de espécies de Mo polimérico com geometria octaédrica e baixa interação com o suporte. Sabe-se que a ligação entre os grupos carboxila do ácido oxálico e os grupos hidroxila do suporte pode enfraquecer a interação metal ativo-suporte (WANG *et al.*, 2016). Portanto, a temperatura de redução do molibdênio diminui com o uso do ácido oxálico.

A tabela 5.5 apresenta os valores de consumo de H₂ e a redutibilidade total dos precursores óxidos de NiMo e (Ni-AO)Mo suportados em diferentes suportes mesoestruturados utilizando os teores reais de Mo e Ni determinados por EDS.

Tabela 5.5 - Consumo de H₂ na redução dos precursores óxidos.

Precursor	Mo^a	Ni^b	Consumo de H₂ (mol/g_{Mo}).10⁻³	Redutibilidade^c
NiMo/15	8,3	2,3	1,90	83,7
(Ni-AO)Mo/15	8,2	2,5	2,32	99,7
NiMo/16	7,7	2,2	1,43	72,3
(Ni-AO)Mo/16	7,9	2,5	1,74	82,5
NiMo/Al-15	8,3	2,6	2,00	87,8
(Ni-AO)Mo/Al-15	7,9	2,8	2,19	99,8

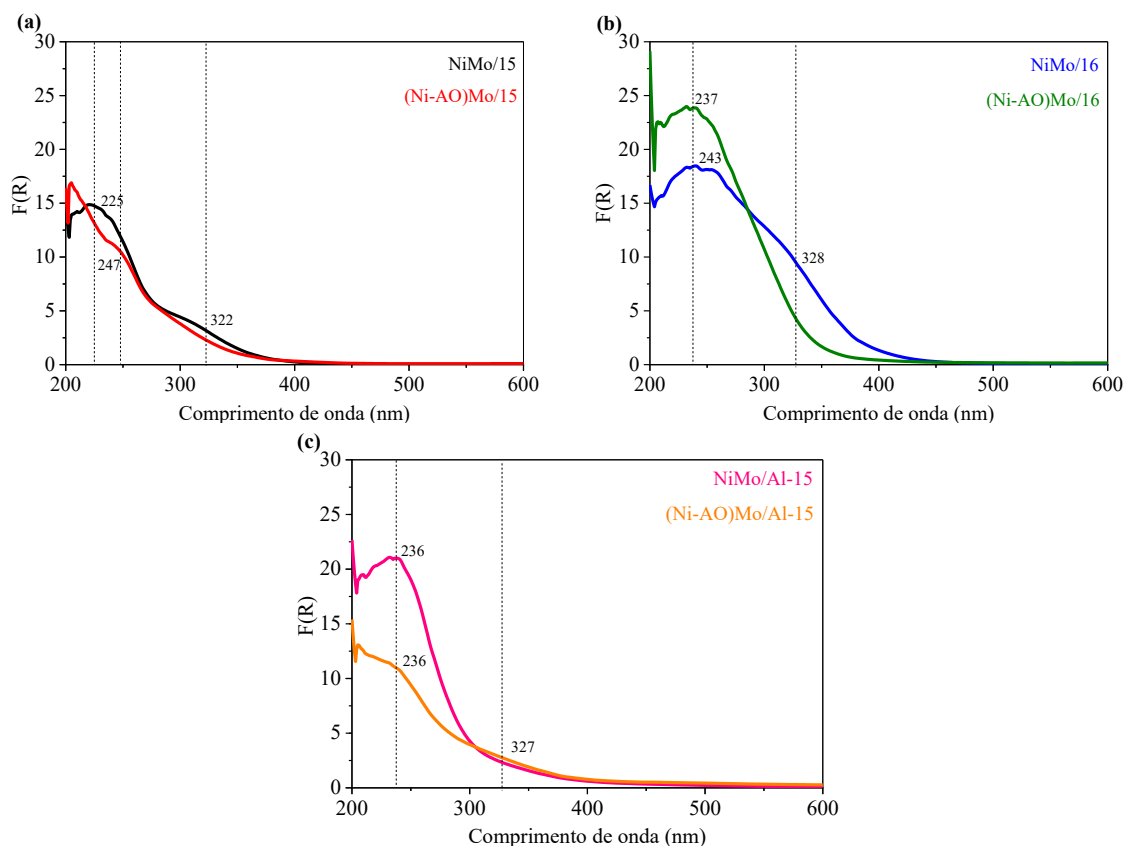
^{a,b}Teores de Mo e Ni quantificados por EDS; ^cParâmetro calculado a partir da equação 12. Fonte: Acervo pessoal.

A partir dos dados mostrados na tabela 5.4, pode-se observar um maior consumo de H₂ e uma maior redutibilidade para todos os precursores óxidos (Ni-AO)Mo quando comparados com os precursores óxidos NiMo, principalmente os suportados em SBA-15 e Al-SBA-15, associado principalmente a redução de espécies de Mo polimérico com geometria octaédrica e com fraca interação metal-suporte. O precursor óxido NiMo/16 apresentou o menor consumo de H₂ e redutibilidade, possivelmente atrelados a presença de espécies de Mo tetraédrico de forte interação com o suporte e Mo mássico, que são mais difíceis de serem reduzidos.

5.8 Espectroscopia na região do ultravioleta-visível por reflectância difusa (DRS-UV-vis)

A fim de obter mais informações sobre as espécies de Mo e suas coordenações nos precursores óxidos realizou-se a análise de DRS-UV-vis, os quais são apresentados na figura 5.11.

Figura 5.11 - Espectros de DRS-UV-vis dos precursores óxidos (a) NiMo/15 e (Ni-AO)Mo/15, (b) NiMo/16 e (Ni-AO)Mo/16, (c) NiMo/Al-15 e (Ni-AO)Mo/Al-15.



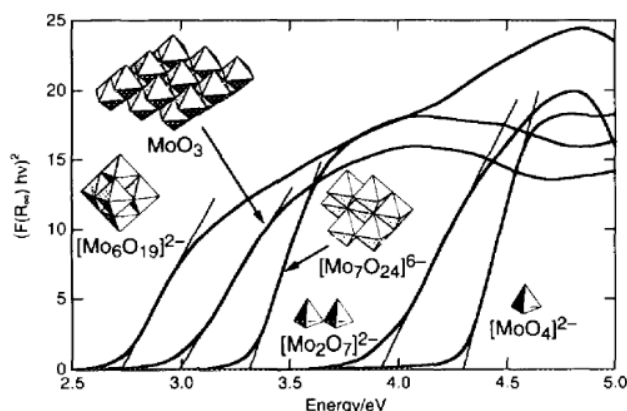
Fonte: Acervo pessoal.

Os espectros de DRS-UV-vis de MoO_3 suportado apresentam geralmente bandas entre 200 e 400 nm (GUTIERREZ *et al.*, 2006), assim como mostrados na figura 5.11. A posição destas bandas depende da coordenação e do grau de aglomeração das espécies de molibdênio no suporte. As bandas na faixa de 260-280 nm são referentes à transferência de carga ligante-metal $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Mo}^{6+}$ (LMCT) de espécies isoladas de molibdato com geometria e coordenação tetraédrica ($\text{Mo}(\text{T}_d)$) e a banda de absorção em cerca de 230 nm é indicativa da coexistência de uma mistura de espécies de Mo^{6+} com geometria e coordenação tetraédrica e espécies de Mo^{6+} hexacordenado com geometria octaédrica ($\text{Mo}(\text{O}_h)$) (GUTIERREZ *et al.*, 2010). Ademais, espécies isoladas de polimolibdatos hexacordenados com geometria octaédrica ($\text{Mo}(\text{O}_h)$) apresentam bandas de absorção entre 300-330 nm. Observa-se também que o aumento da dispersão das espécies de $\text{Mo}(\text{O}_h)$ faz com que a banda de absorção se desloque para comprimentos de onda menores entre 280-300 nm (HIGASHIMOTO *et al.*, 2005; DUAN *et al.*, 2007; KLIMOVA *et al.*, 2010).

Nos espectros de DRS-UV-vis de todos os precursores óxidos em estudo observou-se a presença de uma banda de absorção intensa na faixa de 225-247 nm, indicativa da coexistência de uma mistura de espécies de Mo (T_d) e possivelmente Mo (O_h), além de outra banda de absorção na faixa de 322-337 nm para as espécies isoladas de Mo (O_h). Os precursores em que se utilizou o ácido oxálico apresentaram um afinamento e deslocamento das bandas características de Mo (T_d) e Mo (O_h) para comprimentos de onda menores, assim como reportado por Fournier *et al.* (1989) e Baston *et al.* (2014), o que possivelmente pode estar relacionado com o uso do ácido oxálico na impregnação do Ni, formando complexos de oxalato de níquel com baixa interação com o Mo e alta dispersão.

Além de evidenciar o estado de oxidação do Mo, os dados de DRS-UV-vis permitem analisar a dispersão das espécies de Mo, determinando seu grau de agregação (número de espécies vizinhas de Mo em um *cluster*). A partir dessa análise é possível obter a energia de borda de absorção das espécies de Mo conforme proposto por Webber (1995), que correlacionou as bandas de energia de borda de absorção, obtidas por um gráfico de $(F(R)hv)^2$ em função da energia do fóton incidente, hv , em elétron volt (eV), em que $F(R)$ é a função de Kubelka-Munk (equação 14). Desta forma, a energia da borda de absorção é obtida através da intersecção da reta tangente com o eixo das abcissas em relação ao ponto de inflexão da curva. A figura 5.12 ilustra as curvas obtidas por Weber (1995) e suas relações com as diferentes espécies de molibdênio. Posteriormente, a tabela 5.6 apresenta os valores teóricos das bordas de absorção obtidos por meio do gráfico $(F(R)hv)^2$ em função da energia do fóton incidente hv .

Figura 5.12 - Gráfico $(F(R)hv)^2$ em função da energia do fóton incidente de diversas espécies de molibdênio.



Fonte: Adaptado de Weber (1995).

Tabela 5.6 - Energias das bordas de absorção de diversas espécies de molibdênio.

Amostra	Energia da borda de absorção (eV)
Mo₆O₁₉²⁻	2,70 ± 0,02
MoO₃	2,90 ± 0,02
Mo₇O₂₄²⁻	3,30 ± 0,02
Mo₂O₇²⁻	3,90 ± 0,02
MoO₄²⁻	4,20 ± 0,02

Fonte: Adaptado de Weber (1995).

A tabela 5.7 mostra os valores de energia de borda de absorção para os precursores óxidos em estudo.

Tabela 5.7 -Valores da energia de borda de absorção dos precursores óxidos.

Precursor	Energia da borda de absorção (eV)
NiMo/15	3,32
(Ni-AO)Mo/15	3,28
NiMo/16	2,96
(Ni-AO)Mo/16	3,32
NiMo/Al-15	3,20
(Ni-AO)Mo/Al-15	3,12

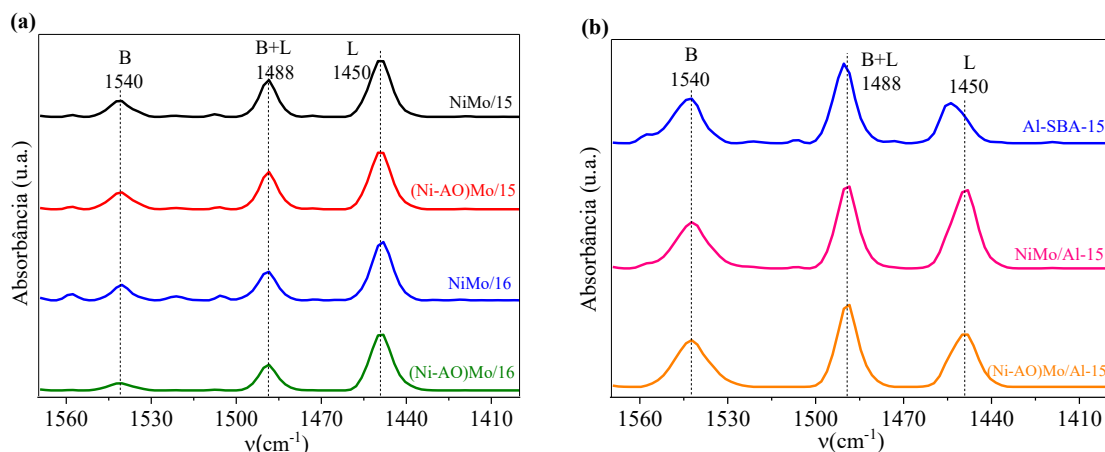
Fonte: Acervo pessoal.

A partir da tabela 5.7 observa-se que os precursores óxidos apresentam valores de energia de borda de absorção entre 2,96 e 3,32 eV, indicando predominantemente a presença de espécies Mo₇O₂₄²⁻ (O_h). Conforme proposto por Webber (1995), esses valores indicam que a formação de espécies de Mo com alto grau de polimerização para formação de aglomerados foi minimizada e que as amostras estudadas, com exceção da NiMo/16, são constituídas principalmente por poliânions de Mo₇O₂₄²⁻, com o Mo hexacordenado com geometria octaédrica. O precursor óxido NiMo/16 apresentou o menor valor de energia de borda de absorção entre todas as amostras (2,96 eV), indicando possivelmente a predominância da espécie MoO₃ em camadas e/ou aglomerados sobre o suporte, associado ao pequeno diâmetro de mesoporo da SBA-16 (confirmado por fississorção de N₂ – tópico 5.2).

5.9 Análises de FTIR com piridina adsorvida *in situ*

Sabe-se que a acidez dos catalisadores desempenha um papel importante na reação de HDS, sendo necessário a inserção de acidez de Brønsted e Lewis em suportes como a SBA-15 e SBA-16 (WELTERS, DE BEER e VAN SANTEN, 1994; DING *et al.*, 2007; GAO *et al.*, 2015). O método de adsorção de piridina foi estudado para quantificar a acidez de diferentes catalisadores, calculada de acordo com os trabalhos propostos por Emeis (1993); Barzetti *et al.* (1996); Tamura, Shimizu e Satsuma (2012). Na figura 5.13 são apresentados os espectros de FTIR para quantificação de sítios ácidos de Brønsted e Lewis para os precursores óxidos de NiMo e (Ni-AO)Mo suportados em diferentes suportes mesoestruturados.

Figura 5.13 - Espectros de FTIR no modo de transmissão com piridina adsorvida dos suportes e precursores óxidos (a) NiMo/15, (Ni-AO)Mo/15, NiMo/16 e (Ni-AO)Mo/16; (b) Al-SBA-15, NiMo/Al-15 e (Ni-AO)Mo/Al-15.



Fonte: Acervo pessoal.

Os espectros de infravermelho foram coletados na região entre 1700 e 1400 cm^{-1} da piridina adsorvida a 200 °C no suporte Al-SBA-15 e nos precursores óxidos. A partir dos espectros, observa-se que a banda em torno de 1540 cm^{-1} é atribuída à vibração do anel iônico de piridínio devido à ligação de piridina adsorvida fortemente aos sítios ácidos de Brønsted (B), a banda em 1450 é atribuída a piridina adsorvida fortemente em sítios ácidos de Lewis (L) e a banda em 1488 cm^{-1} é atribuída a uma combinação de sítios ácidos de Brønsted e Lewis (B+L) (ZHANG *et al.*, 2014; GAO *et al.*, 2015).

Observa-se uma fraca acidez de Brønsted nos precursores óxidos suportados na SBA-15 e SBA-16, pois a carga (4+) nos átomos estruturais de silício e a carga (2-)

sobre os quatro átomos de oxigênio de coordenação levam à neutralidade dos tetraedros estruturais. Em relação ao suporte mesoestruturado modificado com alumínio (Al-SBA-15), apresentou uma banda em 1540 cm^{-1} de maior intensidade atribuída aos sítios ácidos de Brønsted, sugerindo que foi gerado acidez nesse suporte a partir da compensação de carga do Al utilizando o hidróxido de amônia para correção de pH antes do tratamento hidrotérmico e posteriormente calcinando o suporte, assim como reportado por Ungureanu *et al.* (2012). A mesma banda também é observada nos precursores óxidos suportados (NiMo/Al-15 e (Ni-AO)Mo/Al-15). Este resultado aponta que a incorporação de alumínio na SBA-15 com ajuste de pH deixa menos grupos silanóis livres e ocorre preferencialmente a formação de ligações Si-O-Al (SZCZODROWSKI *et al.*, 2009).

Na tabela 5.8 estão listadas as concentrações de sítios ácidos (Brønsted e Lewis) e razões de acidez C_B/C_L e $C_B/(C_L+C_B)$ para suportes modificados com Al e para todos os precursores óxidos em estudo.

Tabela 5.8 - Propriedades ácidas dos suportes modificados com Al e dos precursores óxidos de NiMo e (Ni-AO)Mo suportados.

Amostra	Concentração de sítios			C _B /C _L	C _B /((C _L +C _B))
	ácidos (μmol.g ⁻¹)				
	C _B	C _L	C _{total}		
NiMo/15	23	147	171	0,16	0,14
(Ni-AO)Mo/15	20	158	178	0,12	0,11
NiMo/16	18	156	174	0,12	0,10
(Ni-AO)Mo/16	17	94	111	0,18	0,16
Al-SBA-15	124	57	181	2,17	0,68
NiMo/Al-15	100	115	215	0,87	0,47
(Ni-AO)Mo/Al-15	111	73	184	1,53	0,60

Fonte: Acervo pessoal.

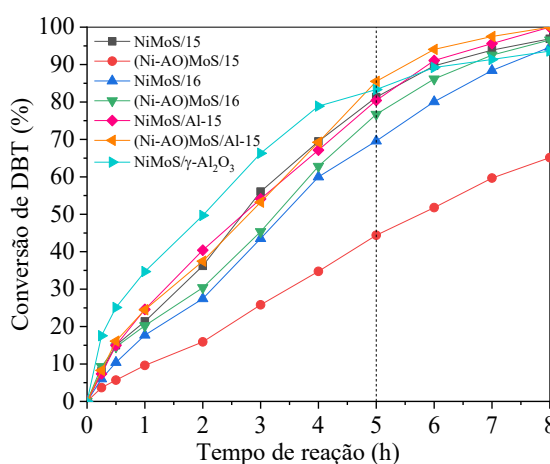
A quantificação dos sítios ácidos foi feita a partir da integração dos picos referentes as bandas em 1540 (piridina adsorvida fortemente aos sítios ácidos de Brønsted) e em 1450 (piridina adsorvida fortemente em sítios ácidos de Lewis). Posteriormente, utilizou-se as equações 16 e 17 para o cálculo das concentrações de sítios ácidos. Similar à análise dos espectros, observa-se uma moderada concentração de

sítios ácidos de Brønsted no suporte modificado com alumínio, quando comparado com os suportes puramente silícicos, assim como foi mostrado por Klimova *et al.* (2008) e Xing *et al.* (2017) para suportes Al-SBA-15 com razão Si/Al de 10. Em paralelo, como visto na análise de RMN de ^{27}Al (tópico 5.3), o suporte apresenta predominância de Al com coordenação tetraédrica (IV), resultando na acidez de Brønsted. Concretamente, os precursores NiMo/Al-15 e (Ni-AO)Mo/Al-15 apresentaram a maior quantidade de sítios ácidos totais do que os demais precursores, mostrando influência direta da inclusão de espécies de alumínio tetraédrico na estrutura da SBA-15 (YU *et al.*, 2021). Por fim, a mesma análise pode ser feita para as razões C_B/C_L e $C_B/(C_L+C_B)$ que aumentaram consideravelmente para os suportes e precursores óxidos modificados com alumínio, ocasionado pela maior quantidade de sítios ácidos de Brønsted disponíveis. Por outro lado, a concentração de sítios de Lewis aumenta a medida que se incorpora os metais de fase ativa e promotora, fazendo com que as razões diminuam para os precursores óxidos.

5.10 Avaliação catalítica

Os catalisadores foram avaliados na reação de HDS de compostos refratários: dibenzotiofeno (DBT) e 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) com o objetivo de avaliar tanto seu desempenho catalítico quanto sua seletividade. Ambas as moléculas modelos foram selecionadas como representantes dos compostos organossulfurados refratários que contêm enxofre, presente em destilados intermediários, que dão origem ao óleo diesel. A figura 5.14 mostra a conversão do DBT para os catalisadores preparados, assim como para um catalisador comercial de referência durante 8 h de reação. Foi adotado o tempo de 5 h como um ponto padrão de comparação.

Figura 5.14 - Conversão do DBT para catalisadores NiMoS e (Ni-AO)MoS suportados.



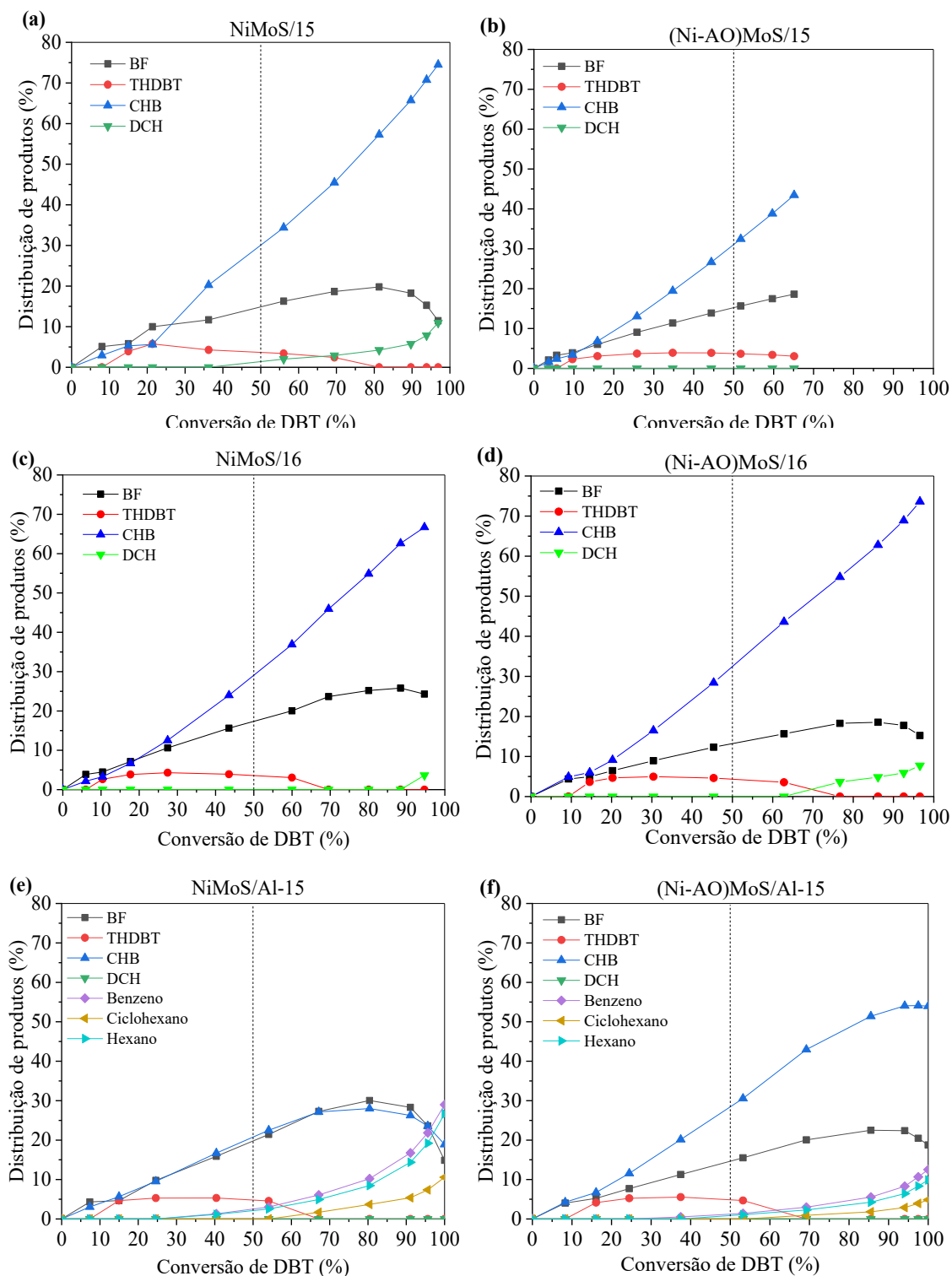
Dados da reação: $m_{\text{catalisador}} = 0,15 \text{ g}$; $T_{\text{reação}} = 300 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $P_{\text{reação}} = 77 \text{ atm}$; volume do DBT + *n*-hexadecano = 50 mL. Fonte: Acervo pessoal.

As maiores conversões foram alcançadas com os catalisadores NiMoS/Al-15 e (Ni-AO)MoS/Al-15 (100% de conversão nas 8 horas de reação), pois a presença de sítios ácidos de Brønsted gerados a partir da compensação de carga do alumínio do suporte favorecem as etapas de hidrogenólise/isomerização na rota de HID (GAO *et al.*, 2015). Por outro lado, a menor conversão foi obtida com o catalisador (Ni-AO)MoS/15 (65% em 8 horas), possivelmente associada a um menor grau de sulfetação do catalisador devido a presença de aglomerados de óxido de molibdênio e de níquel. O trabalho de Gavrilova *et al.* (2020) aborda a formação de aglomerados de polioxomolibdatos utilizando o precursor heptamolibdato de amônio e o ácido ascórbico como a gente quelante. A quantidade de aglomerados formados, bem como sua forma e tamanho são influenciados por diferentes parâmetros, como a área superficial específica do suporte, teor de agente quelante e pH do meio de dispersão.

Os demais catalisadores mostraram perfis de conversão semelhantes ao longo da reação, na ordem decrescente: NiMoS/15 > (Ni-AO)MoS/16 > NiMoS/16. Avaliando no tempo padrão de 5 horas, é possível observar que o catalisador convencional NiMoS/γ-Al₂O₃ começa a reduzir sua velocidade de conversão, possivelmente atrelado ao início da desativação, em que ocorre a perda de átomos de enxofre da fase ativa durante a reação com o organossulfurado, causado pela alta pressão parcial de H₂ sob condições reacionais (VOGELAAR *et al.*, 2003).

Na figura 5.15 são apresentadas as distribuições de produtos da reação de HDS do DBT para cada catalisador estudado.

Figura 5.15 - Distribuição de produtos obtidos durante a HDS do DBT para os catalisadores NiMoS e (Ni-AO)MoS suportados.



Fonte: Acervo pessoal.

Observa-se a partir da figura 5.15, que a distribuição dos produtos obtida para cada catalisador depende do suporte catalítico e do uso do agente quelante empregado.

Em geral, os dois principais produtos obtidos na HDS do DBT foram o ciclohexilbenzeno (CHB) pela rota de HID e o bifenilo (BF) pela rota de DSD. Todos os catalisadores apresentaram a formação do tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT) entre 1 e 4 horas de reação, o qual é rapidamente convertido em seu isômero, o hexahidrodibenzotiofeno (HHDBT), e posteriormente convertido no CHB. Os catalisadores NiMoS/15 e (Ni-AO)MoS/16 apresentaram uma considerável formação de diciclohexil (DCH), mostrando que apresentam interessantes características hydrogenantes. Devido a uma menor velocidade de reação, o catalisador (Ni-AO)MoS/15 não converte totalmente o THDBT e não formou DCH durante as 8 h de reação. Os catalisadores com suportes puramente silícicos apresentaram distribuições similares, com grande quantidade de CHB formado. Os catalisadores suportados em Al-SBA-15, apresentaram distribuições distintas, evidenciando o efeito da acidez do suporte e a influência do ácido oxálico na formação da fase ativa. O catalisador NiMoS/Al-15 apresentou frações de CHB e BF similares, evidenciando que não há uma rota preferencial. Ademais, devido a presença de sítios de ácidos de Brønsted, como confirmado por Py-FTIR (tópico 5.9), o CHB e o BF são craqueados em benzeno, ciclohexano e hexano, ultrapassando ao final da reação, os valores de porcentagem mássica dos intermediários dessulfurizados. O catalisador (Ni-AO)MoS/Al-15 apresentou maior formação de CHB pela rota preferencial de HID, além de produtos de craqueamento, em menor quantidade. O uso do ácido oxálico conferiu aos catalisadores propriedades mais hydrogenantes, tornando mais fácil a ligação da molécula do organossulfurado na borda do átomo de Ni pela ligação com hidrogênio (CHENG-ZHANG *et al.*, 2013; MÉNDEZ *et al.*, 2017).

Trabalhos desenvolvidos por Klimova *et al.* (2013) e Cao *et al.* (2020) apresentaram perfis de distribuição de produtos semelhantes aos obtidos durante a HDS do DBT utilizando catalisadores NiMoS suportadas em SBA-15 e Al-SBA-15. Os autores também concluíram que os suportes silícicos e modificados com alumínio desempenham papel crucial na dispersão das fases metálicas e aumento no grau de sulfetação, por não apresentar forte interação com o metal.

Na tabela 5.9 estão apresentados os parâmetros cinéticos e a concentração final de enxofre ao final da reação de HDS do DBT.

Tabela 5.9 - Parâmetros cinéticos e eficiência de remoção de enxofre do DBT para os catalisadores NiMoS e (Ni-AO)MoS suportados.

Catalisador	K_T (h^{-1})	$K_T \times 10^5$ ($L \cdot s^{-1} g^{-1}$)	CHB/BF ^a	CHB/BF ^b	$C_{f(S)}$ ^c
NiMoS/15	0,36	3,26	2,04	2,88	40,30
(Ni-AO)MoS/15	0,12	1,10	2,04	-	453,18
NiMoS/16	0,26	2,43	1,68	2,17	69,42
(Ni-AO)MoS/16	0,31	2,90	2,46	3,12	63,18
NiMoS/Al-15	0,38	3,46	1,05	0,93	0,00
(Ni-AO)MoS/Al-15	0,43	3,97	1,96	2,25	0,00
NiMoS/ γ -Al ₂ O ₃	0,36	2,69	0,44	0,62	83,20

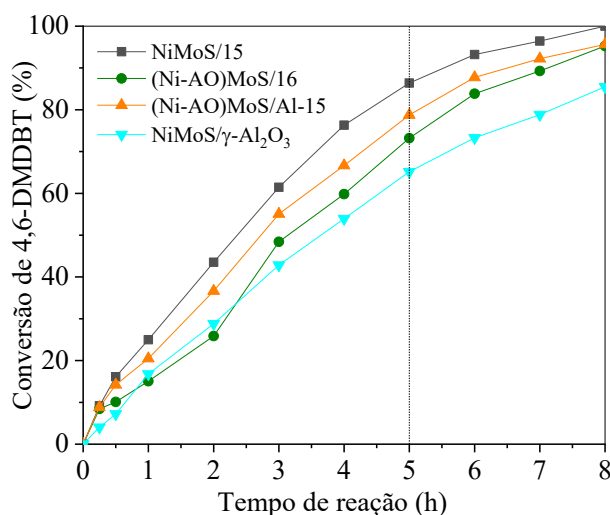
^aRelação dos produtos dessulfurizados de maior magnitude nas rotas de HID e DSD para uma conversão de 50%; ^bRelação dos produtos dessulfurizados de maior magnitude nas rotas de HID e DSD para uma conversão de 80%; ^cConcentração final de enxofre (ppm) ao final das 8 h de reação. Fonte: Acervo pessoal.

Para comparar as atividades catalíticas, calculou-se as constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem (K_T), as quais são apresentadas na tabela 5.9. Assim como na análise de conversão, os catalisadores que apresentaram maiores constantes de velocidade em ordem decrescente foram: (Ni-AO)MoS/Al-15 > NiMoS/Al-15 > NiMoS/15 > NiMoS/ γ -Al₂O₃ > (Ni-AO)MoS/16 > NiMoS/16 > (Ni-AO)MoS/15. Em relação a razão CHB/BF, que avalia a capacidade hidrogenante dos catalisadores, observa-se o que o uso do ácido oxálico resultou em catalisadores mais hidrogenantes e promissores para a HDS de organossulfurados refratários. O catalisador convencional de referência apresentou o menor valor da razão, por apresentar uma seletividade preferencial à formação do BF pela rota de DDS. Comparando as razões em conversões de 50% e 80%, o catalisador NiMoS/Al-15 foi o único que apresentou diminuição na razão CHB/BF para uma conversão de 80%, pois como visto na figura 5.15-e, a distribuição de produtos do CHB apresenta um valor máximo nesta conversão e logo é convertido em uma maior velocidade em produtos de craqueamento. Para caracterizar a eficiência total dos catalisadores na remoção de enxofre, foi estimada a quantidade de enxofre remanescente na mistura final após 8 horas de reação. Para isso, foram levadas em consideração a concentração inicial de enxofre (1300 ppm de S para DBT) e a conversão de cada reagente alcançada ao final da reação. Como observado pela análise do parâmetro $C_{f(S)}$, os testes com os catalisadores suportados na Al-SBA-15 não apresentaram enxofre remanescente na mistura reacional final, sendo apropriados para a aplicação na HDS de compostos refratários e enquadramento nos limites de enxofre

delimitados pelos Órgãos Ambientais. Apenas com exceção do catalisador (Ni-AO)MoS/15, todos os demais apresentaram valores de enxofre remanescentes inferiores ao do catalisador comercial, mostrando também relevância para aplicação industrial. Os resultados encontrados de constante de velocidade, capacidade hydrogenante e enxofre remanescente são bem promissores e apresentam valores otimizados aos apresentados em diferentes estudos (MENDOZA-NIETO *et al.*, 2012, GAO *et al.*, 2015, BARRERA, 2020; CASTILLO, 2021).

A figura 5.16 mostra a conversão do 4,6-DMDBT para os catalisadores selecionados com maior capacidade hydrogenante (NiMoS/15, (Ni-AO)MoS/16 e (Ni-AO)MoS/Al-15) verificados pela razão CHB/BF, assim como para o catalisador comercial de referência. Novamente, foi adotado o tempo de 5 h como ponto padrão de comparação.

Figura 5.16 - Conversão do 4,6-DMDBT para catalisadores NiMoS e (Ni-AO)MoS suportados.



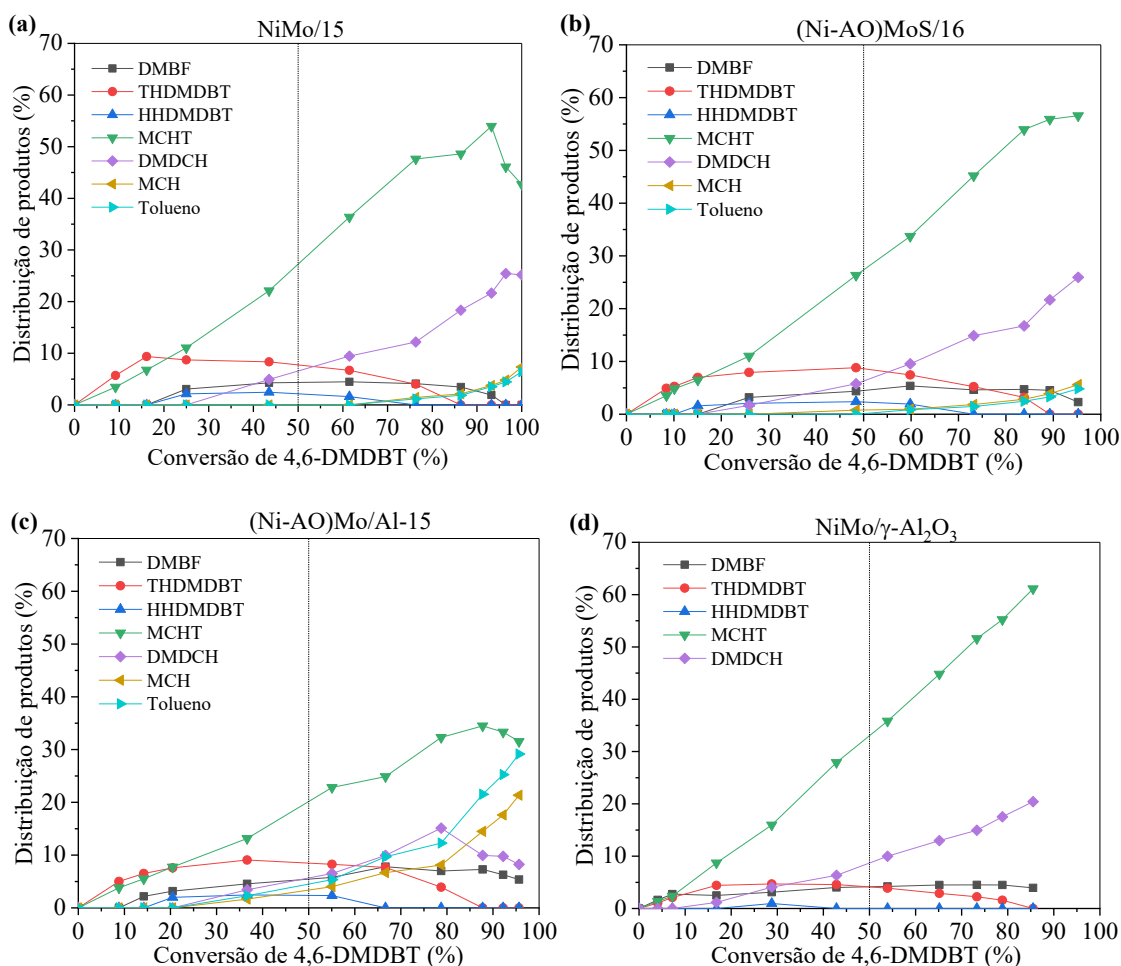
Dados da reação: $m_{\text{catalisador}} = 0,15 \text{ g}$; $T_{\text{reação}} = 300 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $P_{\text{reação}} = 77 \text{ atm}$; volume do 4,6-DMDBT + *n*-hexadecano = 50 mL. Fonte: Acervo pessoal.

Primeiramente, observa-se que todos os catalisadores apresentaram conversões superiores ao catalisador convencional, seja no tempo de 5 horas, como também ao final da reação. O mecanismo de HDS para o 4,6-DMDBT segue preferencialmente a rota de HID devido à baixa polaridade da molécula pela presença dos grupos metílicos ligados aos anéis benzênicos (SÁNCHEZ-MINERO *et al.*, 2008). O catalisador NiMoS/15 mostrou 100% de conversão em 8 h de reação, seguidos do (Ni-AO)MoS/Al-15 (95,64%) e (Ni-AO)MoS/16 (95,24%). Os valores de conversões obtidos nesse estudo

foram superiores ao obtidos por Villegas (2022), para diferentes catalisadores NiMoS/15. Além disso, o catalisador comercial adotado como parâmetro de comparação, por apresentar uma menor capacidade hidrogenante, teve uma conversão final de 85,50%, apresentando um perfil de conversão por tempo inferior durante toda a reação. Importante ressaltar a baixa reatividade do 4,6-DMDBT que possui grupos alquil nas posições 4 e 6 dos anéis benzênicos, diferentemente do DBT não substituído, dificultando a remoção do enxofre por catalisadores convencionais, como os suportados em γ -Al₂O₃ (SONG, 2003; CASTILLO, 2021).

Na figura 5.17 são apresentadas as distribuições de produtos da reação de HDS do 4,6-DMDBT.

Figura 5.17 - Distribuição de produtos obtidos durante a HDS do 4,6-DMDBT para os catalisadores NiMoS e (Ni-AO)MoS suportados.



Fonte: Acervo pessoal.

A partir da figura 5.17 observa-se um mecanismo mais complexo de HDS e uma distribuição de produtos mais larga, em que o metilciclohexiltolueno (MCHT) foi o principal produto dessulfurizado obtido pela rota de HID após a formação dos isômeros 4,6-tetrahidrodimetildibenzotiofeno (THDMDBT) e 4,6-hexahidrodimetildibenzotiofeno (HHDMDBT). Os catalisadores NiMoS/15, (Ni-AO)MoS/16 e NiMoS/ γ -Al₂O₃ apresentaram distribuição de produtos relativamente similares, com formação predominante de MCHT, seguido de outra etapa de hidrogenólise para a obtenção do dimetildiciclohexil (DMDCH). Também se verificou a formação de pequenas quantidades de produtos de craqueamento (metilciclohexano (MCH) e tolueno) ao final da reação para os dois catalisadores sintetizados. Enquanto que o catalisador (Ni-AO)MoS/Al-15 apresentou maior quantidade de produtos de craqueamento associados a presença de sítios ácidos de Brønsted que favorecem as etapas de hidrogenólise e craqueamento.

Na tabela 5.10 são apresentados os parâmetros cinéticos e a concentração final de enxofre ao final da reação de HDS do 4,6-DMDBT.

Tabela 5.10 - Parâmetros cinéticos e eficiência de remoção de enxofre do 4,6-DMDBT para os catalisadores NiMoS e (Ni-AO)MoS suportados.

Catalisador	K_T (h ⁻¹)	$K_T \times 10^5$ (L. s ⁻¹ g ⁻¹)	MCHT/ DMBF ^a	MCHT/ DMBF ^b	$C_{f(S)}^c$ (ppm)
NiMoS/15	0,42	3,91	6,40	12,31	0,00
(Ni-AO)MoS/16	0,28	2,59	6,10	10,85	23,81
(Ni-AO)MoS/Al-15	0,33	3,02	3,71	4,60	21,82
NiMoS/ γ -Al ₂ O ₃	0,21	1,90	7,72	13,07	72,51

^aRelação dos produtos dessulfurizados de maior magnitude nas rotas de HID e DSD para uma conversão de 50%; ^bRelação dos produtos dessulfurizados de maior magnitude nas rotas de HID e DSD para uma conversão de 80%; ^cConcentração final de enxofre (ppm) ao final das 8 h de reação.

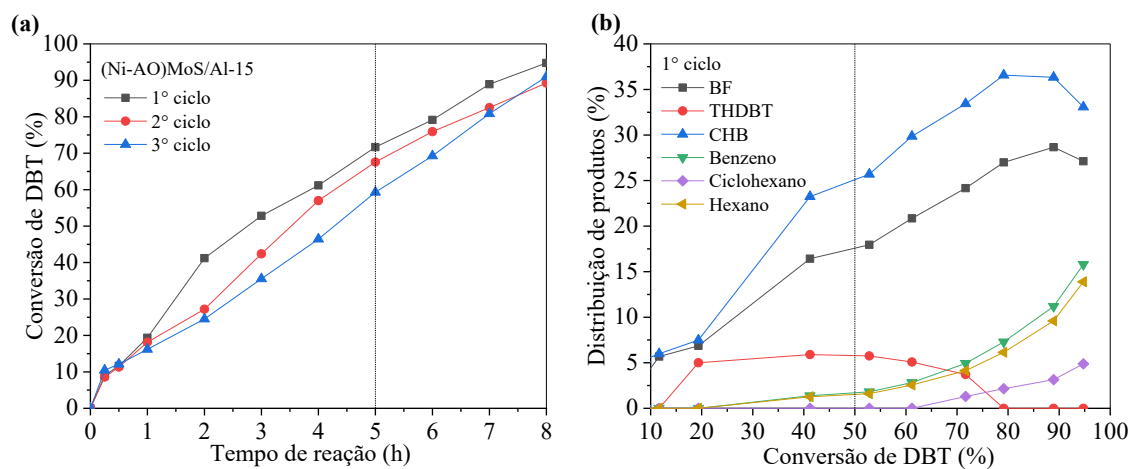
Os catalisadores que apresentaram maiores constantes de velocidade em ordem decrescente foram: NiMoS/15 > (Ni-AO)MoS/Al-15 > (Ni-AO)MoS/16 > NiMoS/ γ -Al₂O₃. Em relação a razão MCHT/DMBF que avalia a capacidade hidrogenante, observa-se o que os catalisadores suportados em puras sílicas mesoestruturadas apresentaram alta capacidade hidrogenante, com um perfil de crescimento até o final da reação. O catalisador (Ni-AO)MoS/Al-15 apresentou a menor razão devido à conversão do MCHT em produtos de craqueamento (como observado na

figura 5.17-c). Diferentemente da HDS do DBT, o catalisador comercial NiMoS/ γ -Al₂O₃ apresentou a maior capacidade hydrogenante para a HDS do 4,6-DMDBT, pois é produzido pouco dimetilbifenilo (DMBF) pela rota de DSD (figura 5.16-d). Com isso, o catalisador tende a formar mais MCHT por hidrogenólise consecutivas, aumentando a razão. No entanto, comparando com a conversão e a K_T , o catalisador apresentou os menores valores, mostrando uma menor velocidade de conversão, também verificado por Klimova *et al.* (2013) e Castillo (2021).

Averiguou-se a concentração de enxofre remanescente, levando em consideração a concentração inicial de enxofre (500 ppm de S para 4,6-DMDBT) e a conversão de cada reagente alcançada ao final da reação (8 horas). Como observado pela análise do parâmetro $C_{f(S)}$, o teste com o catalisador NiMoS/15 não apresentou enxofre remanescente na mistura reacional final, sendo o catalisador mais apropriado para a aplicação na HDS de compostos organossulfurados refratários com anéis benzênicos ligados a grupos alquílicos. Coerentemente, esse catalisador também apresentou a melhor dispersão ($f_{Mo} = 0,37$), como discutido no tópico 5.6. Os demais catalisadores apresentaram valores $C_{f(S)}$ inferiores ao catalisador comercial, mostrando também relevância para aplicação industrial.

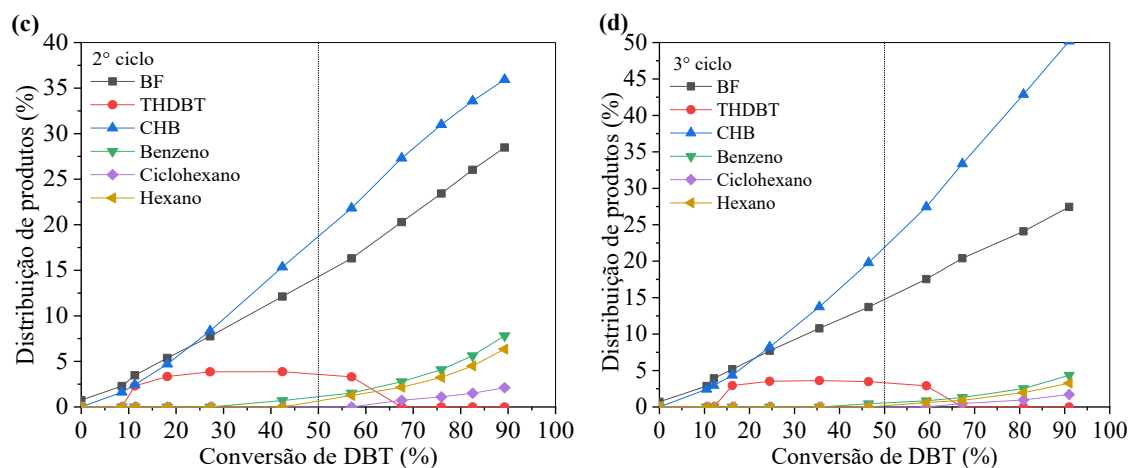
Como última análise de atividade catalítica, selecionou-se o catalisador (Ni-AO)MoS/Al-15 e analisou-se o perfil de conversão e seletividades na HDS do DBT considerando seu reuso em 3 ciclos de 8 horas cada (figura 5.18).

Figura 5.18 - Conversão do DBT e distribuição de produtos para o catalisador (Ni-AO)MoS/Al-15 em três ciclos de reação.



Continua

Continua



Fonte: Acervo pessoal.

A partir da análise das conversões em cada ciclo (figura 5.18-a), observa-se que o primeiro ciclo apresentou maior conversão em todos os tempos analisados. No segundo e terceiro ciclo ocorre pequenas reduções na conversão ao longo da reação, porém ainda assim, alcança conversões altas, em torno de 90% ao final das 8 h de reação, similar ao catalisador convencional NiMoS/ γ -Al₂O₃ avaliado em um único ciclo.

Em relação a distribuição de produtos, observou-se uma diminuição dos produtos de craqueamento e do THDBT ao longo dos ciclos, possivelmente associado à perda de átomos de enxofre da fase ativa durante a reação com o organossulfurado (VOGELAAR *et al.*, 2003). No entanto, quando se avalia em relação ao CHB produzido na rota de HID, não há indícios de menor produção ao longo dos ciclos. Se avaliarmos em um tempo de referência de 5 horas, a seletividade do CHB encontra-se em torno de 33%, confirmando que não há desativação do catalisador por formação de coque. Ademais, é importante salientar que o reuso do mesmo catalisador acarreta em perdas significativas de massa na etapa de recuperação ao fim do primeiro e segundo ciclo. Portanto, levando em consideração todos esses pontos, pode-se afirmar que o catalisador não apresenta desativação aparente ao longo dos 3 ciclos.

Capítulo VI

Conclusões

6. CONCLUSÕES

Neste trabalho buscou-se o desenvolvimento de catalisadores promissores para a reação de HDS de compostos organossulfurados refratários, incorporados com a fase ativa NiMoS e como principais motivadores, o uso de diferentes suportes mesoestruturados otimizados e o efeito do ácido oxálico como agente quelante. Portanto, foram obtidas as seguintes conclusões:

1. Obtenção de diferentes suportes SBA-15, SBA-16 e Al-SBA-15 com distribuição de mesoporos ordenados, elevada área superficial específica, além de volume e diâmetro de poros dentro de suas respectivas faixas. Todos os suportes foram sintetizados com redução no tempo de tratamento hidrotérmico;
2. Os suportes mesoestruturados com elevada área superficial específica e com a presença de moderada acidez de Brønsted desempenham um papel importante na obtenção de catalisadores altamente ativos para a HDS;
3. Todos os precursores com a presença do ácido oxálico na impregnação do níquel apresentaram picos de redução em menores temperatura devido ao enfraquecimento da interação metal ativo-suporte;
4. Todos os precursores óxidos (Ni-AO)Mo apresentaram espécies de molibdatos hexacordenados com geometria octaédrica (O_h), com baixa interação e dispersos sobre os suportes, formando principalmente poliânions de $Mo_7O_{24}^{2-}$;
5. O uso do ácido oxálico como agente quelante na impregnação do sal precursor de níquel, provavelmente gerou complexos oxalatos de níquel com baixa interação com o molibdênio, elevada dispersão e formação da fase ativa MoS_2 , principalmente nos catalisadores suportados na Al-SBA-15;
6. Os catalisadores NiMoS/Al-15 e (Ni-AO)MoS/Al-15 apresentaram as maiores conversões de DBT, maiores constantes de velocidade e ausência de enxofre remanescente da mistura reacional após 8 h, superando o catalisador convencional usado como referência;
7. O catalisador NiMoS/15 apresentou a melhor dispersão da fase ativa MoS_2 analisado por MET. Coerentemente, apresentou a maior capacidade hidrogenante, maior constante de velocidade e ausência de enxofre remanescente da mistura

reacional após 8 h, sendo classificado como o melhor catalisador para a HDS do 4,6-DMDBT;

8. O catalisador (Ni-AO)MoS/Al-15 apresentou pequenas variações na conversão ao longo dos 3 ciclos de reuso, no entanto, ainda alcançou conversões altas (em torno de 90%), ao final das 8 h de reação do terceiro ciclo.

Referências

REFERÊNCIAS

- ABRO, R.; ABDELTAWAB, A.; AL-DEYAB, S. S.; YU, G.; QAZI, A. B.; GAO, S.; CHEN, X. A review of extractive desulfurization of fuel oils, **RSC Adv.**, v. 4, p. 35302-35317, 2014. DOI: 10.1039/C4RA03478C.
- ALFREDSSON, V.; WENNERSTRÖM, H. The Dynamic Association Processes Leading from a Silica Precursor to a Mesoporous SBA-15 Material. **Acc. Chem. Res.**, v. 48, n. 7, p. 1891-1900, 2015. DOI: 10.1021/acs.accounts.5b00165.
- Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis do Brasil (ANP 2024) **ANP aprova resolução que altera especificações do óleo diesel**. 2024. Disponível em: <https://revistagalileu.globo.com/Um-So-Planeta/noticia/2021/09/poluicao-do-ar-mata-7-milhoes-de-pessoas-por-ano-estima-oms.html>.
- ASADI, M.; KUMAR, B.; BEHRANGINIA, A.; ROSEN, B. A.; BASKIN, A.; REPNIN, N.; PISASALE, D.; PHILLIPS, P.; ZHU, W.; HAASCH, R.; KLIE, R. F.; KRÁL, P.; ABIADE, J.; SALEHI-KHOJIN, A. Robust carbon dioxide reduction on molybdenum disulphide edges. **Nat. Commun.**, v. 5, p. 4470-4478, 2014. DOI: 10.1038/ncomms5470.
- BABICH, I. V.; MOULIJN, J. A. Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: A review. **Fuel.**, v. 82, n. 6, p. 607-631, 2003. DOI: 10.1016/S0016-2361(02)00324-1.
- BADOGA, S.; MOULI, C.K.; SONI, K.K.; DALAI, A.K.; ADJAYE, J. Beneficial influence of EDTA on the structure and catalytic properties of sulfide NiMo/SBA-15 catalysts for hydrotreating of light gas oil. **Appl. Catal. B: Environ.**, v. 125, p. 67-84, 2012. DOI: 10.1016/j.apcatb.2012.05.015.
- BALAZS, L.; BREUNIG, H. J.; LORK, E.; SORAN, A.; SILVESTRU, C. Isomers of a Dibismuthane, $R_2Bi-BiR_2$ [$R = 2,6-(Me_2NCH_2)_2C_6H_3$], and Unusual Reactions with Oxygen: Formation of $[R_2Bi]_2(O_2)$ and $R'R''Bi$ [$R'=2-(Me_2NCH_2)-6-\{Me_2N(O)CH_2\}C_6H_3$; $R''=2-(Me_2NCH_2)-6-\{O(O)C\}C_6H_3$]. **Inorg. Chem.**, v. 45., p. 2341-2346, 2006. DOI: 10.1021/ic052160n.

BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 73, p. 373-380, 1951. DOI: 10.1021/ja01145a126.

BARRIENTOS, J.; LUALDI, M.; BOUTONNET, M.; JÄRÅS, S. Deactivation of supported nickel catalysts during CO methanation. **Appl. Catal. A: Gen.**, v. 48, p. 143-149, 2014. DOI: 10.1016/j.apcata.2014.08.021.

BARZETTI, T.; SELLI, E.; MOSCOTTI, D.; FORNI, L. Pyridine and ammonia as probes for FTIR analysis of solid acid catalysts. **J. Chem. Soc. Faraday Trans.**, v. 92, p. 1401-1407, 1996. DOI: 10.1039/FT9969201401.

BASTON, E. P.; FRANÇA, A. B.; SILVA NETO, A. V.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A. Incorporation of the precursors of Mo and Ni oxides directly into the reaction mixture of sol-gel prepared γ -Al₂O₃-ZrO₂ supports – Evaluation of the sulfided catalysts in the thiophene hydrodesulfurization. **Catal. Today**, v. 246, p. 184-190, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.10.035>.

BATAILLE, F.; LEMBERTON, J. L.; PÉROT, G.; LEYRIT, P.; CSERI, T.; MARCHAL, N.; KASZTELAN, S. Sulfided Mo and CoMo supported on zeolite as hydrodesulfurization catalysts: Transformation of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene. **Appl. Catal. A Gen.**, v. 220, p. 191-205, 2001. DOI: 10.1016/S0926-860X(01)00721-9.

BHASKAR, T.; REDDY, K. R.; KUMAR, C. P.; MURTHY, M. R. V. S.; CHARY, K. V. R. Characterization and reactivity of molybdenum oxide catalysts supported on zirconia. **Appl. Catal. A: Gen.**, v. 211, p. 189-201, 2001. DOI: 10.1016/S0926-860X(00)00874-7.

BJÖRK, E. M.; MÄKIE, P.; ROGSTRÖM, L.; ATAKAN, A.; SCHELL, N.; ODÉN, M. Formation of block-copolymer- templated mesoporous silica. **J. Colloid Interface Sci.**, v. 521, p. 183-189, 2018. DOI: 10.1016/j.jcis.2018.03.032.

BLANCH-RAGA, N.; PALOMARES, A. E.; MARTÍNEZ-TRIGUERO, J.; VALENCIA, S. Cu and Co modified beta zeolite catalysts for the trichloroethylene

oxidation. **Appl. Catal. B: Environ.**, v. 187, p. 90-97, 2016. DOI: 10.1016/j.apcatb.2016.01.029.

BOAHENE, P. E.; SONI, K. K.; DALAI, A. K.; ADJAYE, J. Application of different pore diameter SBA-15 supports for heavy gas oil hydrotreatment using FeW catalyst. **Appl. Catal. A: Gen.**, v. 402, p. 31-40, 2011. DOI: 10.1016/j.apcata.2011.05.005.

BOUCHY, C.; DIEHL, F.; BRUNET, S.; MEY, D.; PE, G. On the hydrodesulfurization of FCC gasoline - a review, **Appl. Catal. A.**, v. 278, p. 143-172, 2005. DOI: 10.1016/j.apcata.2004.10.012.

BOUTRO, M.; ONFROY, T.; COSTA, P. Mesostructured or Alumina-mesostructured Silica SBA-16 as Potential Support for NO_x Reduction and Ethanol Oxidation. **Catal. Lett.**, v. 139, p. 50-55, 2010. DOI: 10.1007/s10562-010-0391-3.

BRASIL, N. I.; ARAÚJO, M. A. S.; SOUZA, E. C. M. **Processamento de petróleo e gás**. LTC, 2011.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 60, p. 309-319, 1938. DOI: 10.1021/ja01269a023.

BRUNET, S.; MEY, D.; PÉROT, G.; BOUCHY, C.; DIEHL, F. On the hydrodesulfurization of FCC gasoline: a review. **Appl. Catal. A: Gen.**, v. 278, p. 143-172, 2005. DOI: 10.1016/j.apcata.2004.10.012.

CALDERÓN-MAGDALENO, M. Á.; MENDOZA-NIETO, J. A.; KLIMOVA, T. E. Effect of the amount of citric acid used in the preparation of NiMo/SBA-15 catalysts on their performance in HDS of dibenzothiophene-type compounds. **Catal. Today**, v. 220-222, p. 78-88, 2014. DOI: 10.1016/j.cattod.2013.06.002.

CAMMI, R.; LANFRANCHI, M.; MARCHIÒ, L.; MORA, C.; PAIOLA, C.; PELLINGHELLI, M. A. Synthesis and Molecular Structure of the Dihydrobis(thioxotriazoliny)borato Complexes of Zinc(II), Bismuth(III), and Nickel(II). M···H-B Interaction Studied by Ab Initio Calculations. **Inorg. Chem.**, v. 42, p. 1769-1778, 2003. DOI: 10.1021/ic025870r.

CASTILLO, L. J. R. **Catalizadores NiMo soportados en materiales nanoestructurados de titania para la hidrodesulfuración profunda**. 2021, 166p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Facultad de Química, UNAM, Ciudad de México, México, 2021.

CAO, Z.; DU, P.; DUAN, A.; GUO, R.; ZHAO, Z.; ZHANG, H. L.; ZHENG, P.; XU, C.; CHEN, Z. Synthesis of Mesoporous Materials SBA-16 with Different Morphologies and Their Application in Dibenzothiophene Hydrodesulfurization, **Chem. Eng. Sci.**, v. 155, p. 141-152, 2016. DOI: 10.1016/j.ces.2016.08.001.

CATTANEO R.; ROTA, F.; PRINS, R. An XAFS Study of the Different Influence of Chelating Ligands on the HDN and HDS of γ -Al₂O₃-Supported NiMo Catalysts. **J. Catal.**, v. 199, p. 318-327, 2001. DOI: 10.1006/jcat.2001.3170.

CHARY, K. Structure and catalytic properties of molybdenum oxide catalysts supported on zirconia. **J. Catal.** v. 226, n. 2, p. 283-291, 2004. DOI: 10.1016/j.jcat.2004.04.028.

CHENG, C. F.; LIN, Y. C.; CHENG, H. H.; CHEN, Y. C. The effect and model of silica concentrations on physical properties and particle sizes of three-dimensional SBA-16 nanoporous materials. **Chem. Phys. Lett.**, v. 382, p. 496-50, 2003. DOI: 10.1016/j.cplett.2003.10.122.

CHEW, T.-L.; AHMAD, A. L.; BHATIA, S. Ordered mesoporous silica (OMS) as an adsorbent and membrane for separation of carbon dioxide (CO₂). **Adv. Colloid Interface Sci.**, v.153, p. 43-57, 2010. DOI: 10.1016/j.cis.2009.12.001.

CHORKENDORFF I.; NIEMANTSYERDRIET J. W. **Concepts of Modern Catalysis and Kinetics**. Ed. John Wiley Professional, Weinheim, 2003.

CIENFUEGOS, F.; VAITSMAN, D. **Análise Instrumental**. Rio de Janeiro. 1 ed. Interciência, 2000.

COLMENERO, F. Mechanical properties of anhydrous oxalic acid and oxalic acid dihydrate. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 21, p. 2673-2690, 2019. DOI: 10.1039/C8CP07188H.

CORMA, A. From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis. **Chem. Rev.**, vol. 97, p.2373-2419, 1997. DOI: 10.1021/cr960406n.

CORMA, A. State of the art and future challenges of zeolites as catalysts. **J. Catal.**, 40th Anniversary Commemorative Issue. v. 216, n. 1, p. 298-312, 2003. DOI: 10.1016/S0021-9517(02)00132-X.

CUI, F.; LI, G.; LI, X.; LU, M.; LI, M. Enhancement of hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene catalyzed by CoMo catalysts supported on carbon-covered γ - Al_2O_3 . **Catal. Sci. Technol.**, v. 5, p. 549-555, 2015. DOI: 10.1039/C4CY00814F.

DAMYANOVA, S.; SPOJAKINA, A.; JIRATOVA, K. Effect of mixed titania-alumina supports on the phase composition of NiMo/TiO₂Al₂O₃ catalysts. **Appl. Catal. A: Gen.**, v. 125, p. 257-269, 1995. DOI: 10.1016/0926-860X(95)00006-2.

DEROUANE, E. G.; VÉDRINE, J. C.; RAMOS PINTO, R.; BORGES, P. M.; COSTA, L.; LEMOS, M. A. N. D. A.; LEMOS, F.; RAMÔA RIBEIRO, F. The Acidity of Zeolites: Concepts, Measurements and Relation to Catalysis: A Review on Experimental and Theoretical Methods for the Study of Zeolite Acidity. **Catal. Rev.**, v. 55, n. 4, p. 454-515, 2013. DOI: 10.1080/01614940.2013.822266.

DEUTSCHMANN, O.; KNÖZINGER, H. KOCHLOEFL, K.; TUREK, T. **Heterogeneous catalysis and solid catalysts**. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2009. DOI: 10.1002/14356007.a05_313.pub2.

DHAR, G. M.; KUMARAN, G. M.; KUMAR, M.; RAWAT, K. S.; SHARMA, L. D.; RAJU, B. D.; RAO, K. S. Physico-chemical characterization and catalysis on SBA-15 supported molybdenum hydrotreating catalysts. **Catal. Today**, v. 99, n. 3-4, p. 309-314, 2005. DOI: 10.1016/j.cattod.2004.10.005.

DING, Y.; LIANG, J.; FAN, Y.; WANG, Y.; BAO, X. Synergisms between matrices and ZSM-5 in FCC gasoline non-hydrogenating upgrading catalysts. **Catal. Today**, v. 125, p. 178-184, 2007. DOI: 10.1016/j.cattod.2007.02.024.

DOMINGUEZ GARCÍA, E.; CHEN, J.; OLIVIERO, E.; OLIVIERO, L.; MAUGÉ, F. New insight into the support effect on HDS catalysts: evidence for the role of Mo-support interaction on the MoS₂ slab morphology. **Appl. Catal. B Environ.**, v. 260, p. 117975, 2020. DOI: 10.1016/j.apcatb.2019.117975.

DRAGOI, B.; DUMITRIU, E.; GUIMON, C.; AUROUX, A. Acidic and adsorptive properties of SBA-15 modified by aluminum incorporation. **Micropor. Mesopor. Mater.**, v. 121, p. 7-17, 2009. DOI: 10.1016/j.micromeso.2008.12.023.

DUAN, A.; WAN G.; ZHAO Z.; XU C.; ZHENG Y.; ZHANG Y.; DOU T.; BAO X.; CHUNG K. Characterization and activity of Mo supported catalysts for diesel deep Hydrodesulphurization. **Catal. Today.**, v. 119, p. 13-18, 2007. DOI: 10.1016/j.cattod.2006.08.049.

EIJSBOUTS, S. On the flexibility of the active phase in hydrotreating catalysts. **Appl. Catal. A: Gen.**, v. 158, n. 1-2, p. 53-92, 1997. DOI: 10.1016/S0926-860X(97)00035-5.

EMEIS, C. A. Determination of Integrated Molar Extinction Coefficients for Infrared Absorption Bands of Pyridine Adsorbed on Solid Acid Catalysts. **J. Catal.**, v. 141, p. 347-354, 1993. DOI: 10.1006/jcat.1993.1145.

ESCOBAR, J.; BARRERA, M.C.; DE LOS REYES, J.A.; TOLEDO, J.A.; SANTES, V.; CÓLIN, J.A. Effect of chelating ligands on Ni–Mo impregnation over wide-pore ZrO₂–TiO₂. **J. Mol. Catal. A: Chem.**, v. 287, p. 33-40, 2008. DOI: 10.1016/j.molcata.2008.02.022.

ESQUIVEL, G. M.; RAMIREZ, J.; GUTIÉRREZ-ALEJANDRE, A. HDS of 4,6-DMDBT over NiW/Al-SBA15 catalysts. **Catal. today**, v.148, p.36-41, 2009. DOI: 10.1016/j.cattod.2009.04.005.

FLODSTRÖM, K.; WENNERSTRÖM, H.; TEIXEIRA, C. V.; AMENITSCH, H.; LINDÉN, M.; ALFREDSSON, V. Time-Resolved in Situ Studies of the Formation of Cubic Mesoporous Silica Formed with Triblock Copolymers. **Langmuir**, v. 20, p. 10311-10316, 2004. DOI: 10.1021/la0482958.

FOURNIER, M.; LOUIS, C.; CHE, M.; CHAQUIN, P.; MASURE, D. Polyoxometallates as models for oxide catalysts: Part I. An UV-visible reflectance study of polyoxomolybdates: Influence of polyhedra arrangement on the electronic transitions and comparison with supported molybdenum catalysts. **J. Catal.**, v. 119, p. 400-414, 1989. DOI: 10.1016/0021-9517(89)90170-X.

FROMENT, G. F.; CASTANEDA-LOPEZ, L. C.; MARIN-ROSAS, C. Kinetic modeling of the hydrotreatment of light cycle oil and heavy gas oil using the structural contributions approach. **Catal. Today**, v. 130, p. 446-454, 2008. DOI: 10.1016/j.cattod.2007.10.108.

FUENTES, G. A.; SALCEDO, C.; KLIMOVA, T.; GUTIE, O. Y. SBA-15 supports modified by Ti and Zr grafting for NiMo hydrodesulfurization catalysts. **Catal. Today**, v. 116, p. 485-497, 2006. DOI: 10.1016/j.cattod.2006.06.035.

FUERTES, A. B. Synthesis of mesostructured silica with tailorable textural porosity and particle size. **Mater. Lett.**, v. 58, n. 9, p. 1494-1497, 2004. DOI: 10.1016/j.matlet.2003.10.016.

GAJARDO, P.; DECLERCK-GRIMEE, R. I.; DELVAUX, G.; OLODO, P.; ZABALA, J. M.; CANESSON, P.; GRANGE, P.; DELMON, B. Comparative study of unsupported and supported CoMo hydrodesulfurization catalysts. **J. less-common met.**, v. 54, n. 2, p. 311-320, 1977. DOI: 10.1016/0022-5088(77)90053-4.

GALARNEAU, A.; CAMBON, H.; DI RENZO, F.; FAJULA, F. True microporosity and surface area of mesoporous SBA-15 silicas as a function of synthesis temperature. **Langmuir**, v. 17, p. 8328-8335, 2000. DOI: 10.1021/la0105477.

GANIYU, S. A.; AHMED, S. A.; ALHOOSHANI, K. Simultaneous HDS of DBT and 4,6-DMDBT over single-pot Ti-SBA-15-NiMo catalysts: influence of Si/Ti ratio on the structural properties, dispersion and catalytic activity. **RSC Adv.**, v. 7, n. 35, p. 21943-21952, 2017. DOI: 10.1039/C7RA01806A.

GAO, D.; DUAN, A.; ZHANG, X.; ZHAO, Z.; HONG, E.; LI, J.; WANG, H. Synthesis of NiMo catalysts supported on mesoporous Al-SBA-15 with different morphologies and their catalytic performance of DBT HDS. **Appl. Catal. B: Environ.**, v.165, p. 269-

284, 2015. DOI: 10.1016/j.apcatb.2014.10.034 0926-3373.

GARG, S.; SONI, K.; KUMARAN, G. M.; KUMAR, M.; GUPTA, J. K.; SHARMA, L.D.; DHAR, G. M. Effect of Zr-SBA-15 support on catalytic functionalities of Mo, CoMo, NiMo hydrotreating catalysts. **Catal. Today**, v. 130, p. 302-308, 2008. DOI: 10.1016/j.cattod.2007.10.082.

GATES, B. C.; TOPSØE, H. Reactivities in Deep Catalytic Hydrodesulfurization: Challenges, Opportunities and the Importance of 4-methyldibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene. **Polyhedron**, v. 16., p. 3213-3217, 1997. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(97\)00074](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(97)00074).

GHODSINIA, S. S. E.; AKHLAGHINIA, B. CuI anchored onto mesoporous SBA-16 functionalized by aminated 3-glycidyloxypropyl-trimethoxysilane with thiosemicarbazide (SBA-16/GPTMS-TSC-CuI): a heterogeneous mesostructured catalyst for S-arylation reaction under solvent-free conditions. **Green Chem.**, v. 21, p. 3029-3049, 2019. DOI: 10.1039/c8gc03931c.

GIRGIS, M. J.; GATES, B. C. Reactivities, reaction networks, and kinetics in high-pressure catalytic hydroprocessing. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 30, p. 2021-2058, 1991. DOI: 10.1021/ie00057a001.

GOFORTH, A. M.; SMITH, M. D.; LEROY, P.; ZUR LOYE, H. -C. Preparation and Characterization of Novel Inorganic-Organic Hybrid Materials Containing Rare, Mixed-Halide Anions of Bismuth(III). **Inorg. Chem.**, v. 43, 7042-7049, 2004. DOI: 10.1021/ic049212d.

GOWOREK, J.; ZALESKI, R.; BOROWKA, A.; KUSAK, R.; KIERYS, A. Pore Structure and Morphology of Mesoporous Silicate and Aluminosilicate Molecular Sieves by Nitrogen Adsorption, AFM and PALS. **Characterization of Porous Solids VIII: Proceedings of the 8th International Symposium on the Characterisation of Porous Solids. The Royal Society of Chemistry**, p. 303-310, 2009.

GRANGE, P.; VANHAEREN, X. Hydrotreating catalysts, an old story with new challenges. **Catal. Today**, v. 36, n. 4, p. 375-391, 1997. DOI: 10.1016/S0920-5861(96)00232-5.

GAVRILOVA, N.; MYACHINA, M.; HARLAMOVA, D.; NAZAROV, V. V. Synthesis of Molybdenum Blue Dispersions Using Ascorbic Acid as Reducing Agent. **Colloids Interfaces**, v. 4, p. 24, 2020. DOI:10.3390/colloids402002.

GUPTA, P.; PAUL, S. Solid Acids: Green Alternatives for Acid Catalysis. **Catal. Today**, v. 236, p. 153-170, 2014. DOI: 10.1016/j.cattod.2014.04.010.

GUTIÉRREZ, O. Y.; FUENTES, A. G.; SALCEDO.; KLIMOVA, T. SBA-15 supports modified by Ti and Zr grafting for NiMo hydrodesulfurization catalysts. **Catal. Today**, v. 116, n. 4, p. 485-497, 2006. DOI: 10.1016/j.cattod.2006.06.035.

GUTIERREZ, O. Y.; KLIMOVA, T. Effect of the Support on the High Activity of the (Ni)Mo/ZrO₂-SBA-15 Catalyst in the Simultaneous Hydrodesulfurization of DBT and 4,6-DMDBT. **J. Catal.**, v. 281, p. 50-62, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.04.001>.

GUTIÉRREZ, O.; PEREZ, F.; SALCEDO, C.; FUENTES, G.; AGUILAR, M.; BOKHIMI, X.; KLIMOVA, T. SBA-15 mesoporous molecular sieves doped with ZrO₂ or TiO₂ as supports for Mo HDS catalysts. **Stud. Surf. Sci. Catal.**, v.165, p. 803-806, 2007. DOI: 10.1016/S0167-2991(07)80441-1.

HELVEG, S.; LAURITSEN, J. V; LÆGSGAARD, E.; STENSGAARD, I.; NØRSKOV, J. K.; CLAUSEN, B. S.; TOPSØE, H.; BESENBACHER, F. Atomic-scale structure of single-layer MoS₂ nanoclusters. **Phys. Rev. Lett.**, v. 84, n. 5, p. 951-954, 2000. DOI: 10.1103/PhysRevLett.84.951.

HENSEN, E. J. M.; KOOYMAN, P. J.; DEER MEER, Y.; DEER KRAAN, A. M.; BEER, V. H. J.; VEEN, J. A. R.; SANTEN, R. A. The Relation Between Morphology and Hydrotreating Activity for Supported MoS₂ Particles. **J. Catal.**, v. 199, p. 224-235, 2001. DOI: <https://doi.org/10.1006/jcat.2000.3158>.

HIGASHIMOTO, S.; HU, Y.; TSUMURA, R.; LINO, K.; MATSUOKA, M.; YAMASHITA, H.; SHUL, Y. G.; CHE, M.; ANPO, M. Synthesis, characterization and photocatalytic reactivities of Mo-MCM-41 mesoporous molecular sieves: Effect of the

Mo content on the local structures of Mo-oxides. **J. Catal.**, v. 235, p. 272-278, 2005. DOI: 10.1016/j.jcat.2005.08.009.

HSU, Y.; HSU, Y.; HSU, H.; YANG, C. Facile Synthesis of Mesoporous Silica SBA-15 with Additional Intraparticles Porosities. **Chem. Mater.**, v. 19, p. 1120-1126, 2007. DOI: 10.1021/cm062167i.

HUSSAIN, M.; IHM, S.-K. Synthesis, Characterization, and Hydrodesulfurization Activity of New Mesoporous Carbon Supported Transition Metal Sulfide Catalysts, **Ind. Eng. Chem Res.**, v. 48, p. 698-707, 2009. DOI: 10.1021/ie801229y.

IGA, G. D.; VIEIRA, J. L.; SANTOS, E. A.; ALBUQUERQUE, J. S.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A.; BUENO, J. M. C.; GALLO, J. M. R. Should we still be using HCl in the synthesis of SBA-15 and Al-SBA-15? **Micropor. Mesopor. Mater.**, v. 24, p. 113222, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2024.113222>.

INFANTES-MOLINA, A.; ROMERO-PEREZ, A.; ELICHE-QUESADA, D.; MERIDA-ROBLES, J.; JIMENEZ-LOPEZ, A.; RODRIGUEZ-, E. **Transition Metal Sulfide Catalysts for Petroleum Upgrading – Hydrodesulfurization Reactions**. Hydrogenation, 2012. DOI: 10.5772/45629.

INOUE, S.; MUTO, A.; KUDOU, H.; ONO, T. Preparation of novel titania support by applying the multi-gelation method for ultra-deep HDS of diesel oil, **Appl. Catal. A Gen.**, v. 269, p. 7-12, 2004. DOI: 10.1016/j.apcata.2004.03.019.

International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). **Technical Reports**. Disponível em: <https://iupac.org/what-we-do/technical-reports/>.

JCPDS – **Joint Committee on Powder Diffraction Standards**. International Center of Diffraction Data. Pensilvânia USA, 1994 (CD ROM).

JIA, M.; AFANASIEV, P.; VRINAT, M. The influence of preparation method on the properties of NiMo sulfide catalysts supported on ZrO₂. **Appl. Catal. A Gen.**, v. 278, p. 213-221, 2005. DOI: 10.1016/j.apcata.2004.09.037.

JIANG, S.; DING, S.; JIANG, Q.; ZHOU, Y.; YUAN, S.; GENG, X.; YANG, G.; ZHANG, C. Effects of Al introduction methods for Al-SBA-15 on NiMoS active phase

morphology and hydrodesulfurization reaction selectivities. **Fuel**, v. 330, p. 125-493, 2022. DOI: 10.1016/j.fuel.2022.125493.

JIANG, S.; ZHOU, Y.; DING, S.; WEI, Q.; ZHOU, W.; SHAN, Y. Effect of direct synthesis Al-SBA-15 supports on the morphology and catalytic activity of NiMoS phase in HDS of DBT. **RSC Adv.**, v. 6, p. 106680-106689, 2016. DOI: 10.1039/C6RA22083E.

JONES, D. S. J.; PUJADÓ, P. R. **Handbook of Petroleum Processing**. Springer Science, 2^a Ed., The Netherlands, 2008.

KLIMOVA, T. E.; VALENCIA, D.; MENDOZA, J. A.; HERNÁNDEZ, H. P. Behavior of NiMo/SBA-15 catalysts prepared with citric acid in simultaneous hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6- dimethyldibenzothiophene. **J. Catal.** v. 304, p. 29-46, 2013. DOI: 10.1016/j.jcat.2013.03.027.

KLIMOVA, T.; GUTIÉRREZ O.; LIZAMA L.; AMEZCUA J. Advantages of ZrO₂- and TiO₂-SBA-15 mesostructured supports for hydrodesulfurization catalysts over pure TiO₂, ZrO₂ and SBA-15. **Micropor. Mesopor. Mat.**, v. 133, p. 91-99, 2010. DOI: 10.1016/j.micromeso.2010.04.019.

KLIMOVA, T.; REYES, J.; GUTIÉRREZ, O.; LIZAMA, L. Novel bifunctional NiMo/Al-SBA-15 catalysts for deep hydrodesulfurization: Effect of support Si/Al ratio. **Appl. Catal. A: Gen.**, v. 335, p. 159-171, 2008. DOI: 10.1016/j.apcata.2007.11.008.

KOEKKOEK, A. J. J.; VAN VEEN, J. A. R.; GERTISEN, P. B.; GILTAY, P.; MAGUSIN, P. C. M. M.; HENSEN, E. J. M. Brønsted acidity of Al/SBA-15, **Micropor. Mesopor. Mater.**, v. 151, p. 34-43, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.11.019>.

KOIZUMI, N.; HAMABE, Y.; YOSHIDA, S.; YAMADA, M. Simultaneous promotion of hydrogenation and direct desulfurization routes in hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene over NiW catalyst by use of SiO₂-Al₂O₃ support in combination with trans-1,2-diaminocyclohexane-N,N,N',N'-tetraacetic acid. **Appl. Catal. A: Gen.**, v. 383, p. 79-88, 2010. DOI: 10.1016/j.apcata.2010.05.026.

KUMARAN, G. M.; GARG, S.; SONI, K.; KUMAR, M.; GUPTA, J. K.; SHARMA, L. D.; RAMA RAO, K. S.; MURALI DHAR, G. Synthesis and characterization of acidic properties of Al-SBA-15 materials with varying Si/Al ratios. **Micropor. Mesopor. Mat.**, v. 114, p.103-109, 2008. DOI: 10.1016/j.micromeso.2007.12.021.

LAI, W.; PANG, L.; ZHENG, J.; LI, J.; WU, Z.; YI, X.; FANG, W.; JIA, L. Efficient one pot synthesis of mesoporous NiMo–Al₂O₃ catalysts for dibenzothiophene hydrodesulfurization. **Fuel Process. Technol.**, v. 110, p. 8-16, 2013. DOI: 10.1016/j.fuproc.2013.01.006.

LALIA-KANTOURI, M.; MANOUSSAKIS, G. E. Thermal decomposition of tris(*N, N*-disubstituted dithiocarbamate) complexes of As(III), Sb(III) and Bi(III). **J. Therm. Anal.**, v. 29, p. 1151-1169, 1984. DOI: 10.1007/bf02188868.

LAURITSEN, J. V.; KIBSGAARD, J.; OLESEN, G. H.; MOSES, P. G.; INNEMANN, B.; HELVEG, S.; NORSKOV, J. K.; CLAUSEN, B. S.; TOPSØE, H.; LAEGSGAARD, E.; BESENBACHER, F. Location and coordination of promoter atoms in Co- and Ni-promoted MoS₂-based hydrotreating catalysts. **J. Catal.**, v. 249, n. 2, p. 220-233, 2007. DOI: 10.1016/j.jcat.2007.04.013.

LEDESMA, B. C.; MARTÍNEZ, M. L.; BELTRAMONE, A. R. Iridium-supported SBA-15 modified with Ga and Al as a highly active catalyst in the hydrodenitrogenation of quinoline. **Catal. Today**, v. 349, p. 178-190, 2020. DOI: 10.1016/j.cattod.2018.04.061.

LÉLIAS, M. A.; KOOYMAN, P. J.; MARIEY, L.; OLIVIERO, L.; TRAVERT, A.; GESTEL, J.; VEEN, J. A. R.; MAUGÉ, F. Effect of NTA addition on the structure and activity of the active phase of cobalt-molybdenum sulfide hydrotreating catalysts. **J. Catal.**, v. 267, p. 14-23, 2009. DOI: 10.1016/j.jcat.2009.07.006.

LI Y.; ZHANG W.; ZHANG, L.; YANG, Q.; WEI, Z.; FENG, Z.; LI, C. Direct synthesis of Al- SBA-15 mesoporous materials via hydrolysis-controlled approach. **J. Phys. Chem. B**, v. 108, p. 9739-9744, 2004. DOI: 10.1021/jp049824j.

LI, H. F.; LI, M. F.; CHU, Y.; LIU, F.; NIE, H. Essential role of citric acid in preparation of efficient NiW/Al₂O₃ HDS catalysts. **Appl. Catal. A: Gen.**, v. 403, 75-82, 2011. DOI: 10.1016/j.apcata.2011.06.015.

LI, Y.; PAN, D. H.; YU, C. Z.; FAN, Y.; BAO, X. J. Synthesis and hydrodesulfurization properties of NiW catalyst supported on high-aluminum-content, highly ordered, and hydrothermally stable Al-SBA-15. **J. Catal.**, v. 286, p. 124-136, 2012. DOI: 10.1016/j.jcat.2011.10.023.

LI, Y.; LI, A.; LI, F.; LIU, D.; CHAI, Y.; LIU, C. Application of HF etching in a HRTEM study of supported MoS₂ catalysts. **J. Catal.**, v. 317, p. 240-252, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2014.06.007>.

LIMA, T. de M. Oxidação de CO sobre catalisadores de Co e/ou Mn modificados com Mo e suportados em SBA-15 – **Efeito do método de preparação e da presença de vapor de água e dióxido de enxofre na atividade catalítica**. 2016, 282 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – DEQ, UFSCar, São Carlos – SP, 2016.

LIN, X. Y.; FAN, Y.; LIU, Z. H.; SHI, G.; LIU, H. Y.; BAO, X. J. A novel method for enhancing on-stream stability of fluid catalytic cracking (FCC) gasoline hydro-upgrading catalyst: Post-treatment of HZSM-5 zeolite by combined steaming and citric acid leaching. **Catal. Today**, v. 125, p. 185-191, 2007. DOI: 10.1016/j.cattod.2007.02.023.

LINDSTAD, H. E.; REHN, C. F.; ESKELAND, G. S. Sulphur abatement globally in maritime shipping. **Transp. Res. Part D: Transp. Environ.**, v. 57, p. 303-313, 2017. DOI: 10.1016/j.trd.2017.09.028.

LIOTTA, L. F.; DI CARLO, G.; PULEO, F.; PANTALEO, G.; DEGANELLO, G. Mesoporous SBA-15 silica modified with cerium oxide: Effect of ceria loading on support modification. **Stud. Surf. Sci. Catal.**, v. 175, p. 401-404, 2010. DOI: 10.1016/S0167-2991(10)75070-9.

LIPSCH, J. M. J. G.; SCHUIT, G. C. A. The CoO-MoO₃-Al₂O₃ catalyst. **J. Catal.**, v. 15, n. 2, p.163-173, 1969. DOI: 10.1016/0021-9517(69)90020-7.

LIU, D.; WANG, A.; LIU, C.; PRINS, R. Ni₂P/Al₂O₃ Hydrodesulfurization catalysts prepared by separating the nickel compound and hypophosphite. **Catal. Today**, v. 292, p. 133-142, 2017. DOI: 10.1016/j.cattod.2016.09.019.

LIU, M.; ZHANG, L.; ZHAO, S.; ZHAO, D. Transformation of nitrogen compounds through hydrotreatment of Saudi Arabia atmospheric residue and supercritical fluid extraction subfractions. **Energy Fuels**, v. 30, n. 1, p. 740-747, 2016. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.5b02158.

LÓPEZ CORDERO, R.; LÓPEZ AGUDO, A. Effect of water extraction on the surface properties of Mo/Al₂O₃ and NiMo/Al₂O₃ hydrotreating catalysts. **Appl. Catal. A: Gen.**, v. 202, p. 23-35, 2000. DOI: 10.1016/S0926-860X(00)00449-X.

LUAN, Z.; HARTMANN, M.; ZHAO, D.; ZHOU, W.; LARRY, K. Alumination and ion exchange of mesoporous SBA-15 molecular sieves. **Chem. Mater.**, v. 11, p. 1621-1627, 1999. DOI: 10.1021/cm9900756.

MA, X.; SAKANISHI, K.; MOCHIDA, I. Hydrodesulfurization reactivities of various sulfur compounds in vacuum gas oil. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 35, p. 2487-2494, 1996. DOI: 10.1021/ie960137r.

MAESEN, T.; CORMA, A.; SCHÜTH, F.; VAN BEKKUM, H. **Studies in Surface Science and Catalysis. Introduction to Zeolite Science and Practice**. [S.l.]: Elsevier, v. 168. p. 1-12, 2007.

MAGYAR, S.; HANCSÓK, J.; KALLO, D. Hydrodesulfurization and hydro conversion of heavy FCC gasoline on PtPd/H-USY zeolite. **Fuel Process. Technol.**, v. 86, p. 1151-1164, 2005. DOI: 10.1016/j.fuproc.2004.11.012.

MAITY, S. K.; RANA, M. S.; BEJ, S. K.; ANCHEYTA-JUÁREZ, J.; MURALI DHAR, G.; PRASADA RAO, T. S. R. Studies on physico-chemical characterization and catalysis on high surface area titania supported molybdenum hydrotreating catalysts. **Appl. Catal. A Gen.**, v. 205, p. 215-225, 2001. DOI: 10.1016/S0926-860X(00)00567-6.

MAITY, S.; RANA, M.; SRINIVAS, B.; BEJ, S.; MURALI DHAR, G.; PRASADA RAO, T. S. Characterization and evaluation of ZrO₂ supported hydrotreating catalysts.

J. Mol. Catal. A Chem., v. 153, p. 121-127, 2000. DOI: 10.1016/S1381-1169(99)00311-8.

MANGNUS, P. J.; VAN VEEN, J. A. R.; EIJSBOUTS, S.; DE BEER, V. H. J.; MOULIJN, J. A. Structure of phosphorus containing CoO-MoO₃/Al₂O₃ catalysts. **Appl. Catal.**, v. 61, n. 1, p. 99-122, 1990. DOI: 10.1016/S0166-9834(00)82138-7.

MARTINS, L.; PEGUIN, R. P. S.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A. Cu and Co exchanged ZSM-5 zeolites: activity towards no reduction and hydrocarbon oxidation. **Quim. Nova**, v. 29, p. 223-229, 2006. DOI: 10.1590/S0100-40422006000200009.

MASCARENHAS, A. J. S.; OLIVEIRA, E. C.; PASTORE, H. O. **Peneiras Moleculares: Selecionando as Moléculas por seu Tamanho**. Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola, Ed. Especial 25, Universidade de Campinas, 2001.

MEECHAI, T.; LECLERC, E.; LAURENTI, D.; SOMSOOKA, E.; GEANTET, C. Hydroconversion of carboxylic acids using mesoporous SBA-15 supported NiMo sulfide catalysts under microwaves. **RSC Adv.**, v. 5, p. 101707-101712, 2015. DOI: 10.1039/C5RA21278B.

MELLO, M. D.; BRAGGIO, F. A.; MAGALHÃES, B. C.; ZOTIN, J. L.; SILVA, M. A. P. Kinetic modeling of deep hydrodesulfurization of dibenzothiophenes on NiMo/alumina catalysts modified by phosphorus. **Fuel Process. Technol.**, v. 177, p. 66-74, 2018. DOI: 10.1016/j.fuproc.2018.04.010.

MÉNDEZ, F. J.; FRANCO-LÓPEZ, O. E.; DÍAZ, G.; GÓMEZ-CORTÉS, A.; BOKHIMI X.; KLIMOVA, T. E. On the role of niobium in nanostructured Mo/Nb-MCM-41 and NiMo/Nb-MCM-41 catalysts for hydrodesulfurization of dibenzothiophene. **Fuel**, v. 280, p. 18550, 2020. DOI: 10.1016/j.fuel.2020.118550.

MENDOZA-NIETO, J. A.; PUENTE-LEE, I.; SALCEDO-LUNA, C.; KLIMOVA, T. Effect of titania grafting on behavior of NiMo hydrodesulfurization catalysts supported on different types of silica. **Fuel**, v. 100, p. 100-109, 2012. DOI: 10.1016/j.fuel.2012.02.005.

MEOTO, S.; KENT, N.; NIGRA, M. M.; COPPENS, M. M., M. Effect of stirring rate on the morphology of FDU-12 mesoporous silica particles. **Micropor. Mesopor.**

Mater., v. 249, p. 61-66, 2017. DOI: 10.1016/j.micromeso.2017.04.045.

MESA, M.; SIERRA, L.; GUTH, J. L. Contribution to the study of the formation mechanism of mesoporous SBA-15 and SBA-16 type silica particles in aqueous acid solutions. **Micropor. Mesopor. Mater.**, v. 112, p. 338-350, 2008. DOI: 10.1016/j.micromeso.2007.10.008.

MEYNEN, V., COOL, P., VANSANT, E. F. Synthesis of siliceous materials with micro- and mesoporosity. **Micropor. Mesopor. Mater.**, v. 104, p. 26-38, 2007. DOI: 10.1016/j.micromeso.2006.12.003.

MEYNEN, V.; COOL, P.; VAANSANT, F. Verified syntheses of mesoporous materials. **Micropor. Mesopor. Mater.**, v. 125, p.170-223, 2009. DOI: 10.1016/j.micromeso.2009.03.046.

MURALI DHAR, G.; SRINIVAS, B. N.; RANA, M. S.; KUMAR, M.; MAITY, S. K. Mixed oxide supported hydrodesulfurization catalysts - a review. **Catal. Today**, v. 86, p. 45-60, 2003. DOI: 10.1016/S0920-5861(03)00403-6.

NASCIMENTO, I. G.; LOCATEL, W. DE R.; MAGALHÃES, B. C.; TRAVALLONI, L.; ZOTIN, J. L.; SILVA, M. A. P. Kinetics of dibenzothiophene hydrodesulfurization reactions using CoMoP/Al₂O₃ and NiMoP/Al₂O₃. **Catal. Today**, v. 381, p. 200-208, 2021. DOI: 10.1016/j.cattod.2020.07.013.

NEGRI, C.; SIGNORILE, M.; PORCARO, N. G.; BORFECCHIA, E.; BERLIER, G.; JANSSENS, T. V. W.; BORDIGA, S. Dynamic CuII/CuI speciation in Cu-CHA catalysts by in situ Diffuse Reflectance UV-vis-NIR spectroscopy. **Appl. Catal. A: Gen.**, v. 578, p. 1-9, 2019. DOI: 10.1016/j.apcata.2019.03.018.

NEUROCK, M. Applied Catalysis A: General. Reaction coordinate analyses of transition metal catalyzed C-H and C-S activation steps. **Appl. Catal. B: Gen.**, v. 160, p. 169-184, 1997. DOI: 10.1016/S0926-860X(97)00134-8.

NIKULSHIN, P. A.; SALNIKOV, V. A.; MOZHAEV, A.V.; MINAEV, P.P.; KOGAN, V. M.; PIMERZIN, A. A. Relationship between active phase morphology and catalytic properties of the carbon-alumina-supported Co(Ni)Mo catalysts in HDS and HYD reactions. **J Catal**, v. 309, p. 386-396, 2014. DOI: 10.1016/j.jcat.2013.10.020.

Organização Mundial da Saúde (OMS). **Poluição do ar mata 7 milhões de pessoas por ano, estima OMS**. 2023. Disponível em: <https://revistagalileu.globo.com/Um-So-Planeta/noticia/2021/09/poluicao-do-ar-mata-7-milhoes-de-pessoas-por-ano-estima-oms.html>.

ORTEGA-DOMÍNGUEZ, R. A.; MENDOZA-NIETO, J. A.; HERNÁNDEZ-HIPÓLITO, P.; GARRIDO-SÁNCHEZ, F.; ESCOBAR-AGUILAR, J.; BARRI, S. A. I.; CHADWICK, D.; KLIMOVA, T. E. Influence of Na content on behavior of NiMo catalysts supported on titania nanotubes in hydrodesulfurization. **J. Catal.**, v. 329, p. 457-470, 2015. DOI: 10.1016/j.jcat.2015.05.005.

PACHECO, M. E. **Desenvolvimento de Metodologia para Desativação Acelerada de Catalisadores de Hidrotratamento em Plantas Piloto**. 2008, 349p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – COPPE, UFRJ, Rio de Janeiro, 2008.

PALCHEVA, R.; KALUŽA, L.; DIMITROV, L.; TYULIEV, G.; AVDEEV, G.; JIRÁTOVÁ, K.; SPOJAKINA, A. NiMo catalysts supported on the Nb modified mesoporous SBA-15 and HMS: Effect of thioglycolic acid addition on HDS. **Appl. Catal. A: Gen.**, v. 520, p. 24-34, 2016. DOI: 10.1016/j.apcata.2016.04.008.

PAYRA, P.; DUTTA, P. K.; AUERBACH, S. M.; CARRADO, K. A. **Handbook of Zeolite Science and Technology**. [S.l.]: CRC Press, p. 13-36, 2003.

PEÑA, L.; VALENCIA, D.; KLIMOVA, T. CoMo/SBA-15 catalysts prepared with EDTA and citric acid and their performance in hydrodesulfurization of dibenzothiophene. **Appl. Catal. B: Environ.**, v. 147, p. 879-887, 2014. DOI: 10.1016/j.apcatb.2013.10.019.

PHILLIPS, D. C.; SAWHILL, S. J.; SELF, R.; BUSSELL, M. E. Synthesis, Characterization, and Hydrodesulfurization Properties of Silica-Supported Molybdenum Phosphide Catalysts. **J. Catal.**, v. 207, p. 266-273, 2002. DOI: 10.1006/jcat.2002.3524.

PRIETO, G.; MARTÍNEZ, A.; MURCIANO, R.; ARRIBAS, M. A. Cobalt supported on morphologically tailored SBA-15 mesostructures: The impact of pore length on metal dispersion and catalytic activity in the Fischer-Tropsch synthesis. **Appl. Catal. A: Gen.**, v. 367, n. 1-2, p. 146-156, 2009b. DOI: 10.1016/j.apcata.2009.08.003.

Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (PNUMA). **Emissão veicular**. 2018. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/veicular/>

RAHMAT, N.; ABDULLAH, A. Z.; MOHAMED, A. R. A review: Mesoporous Santa Barbara Amorphous-15, types, synthesis and its applications towards biorefinery production. **Am. J. Appl. Sci.**, v. 7, n. 12, p. 1579-1586, 2010. DOI: 10.3844/ajassp.2010.1579.1586.

RAMÍREZ, J.; MACÍAS, G.; CEDEÑO, L.; GUTIÉRREZ-ALEJANDRE, A.; CUEVAS, R.; CASTILLO, P. The role of titania in supported Mo, CoMo, NiMo, and NiW hydrodesulfurization catalysts: Analysis of past and new evidences. **Catal. Today**, v. 98, p. 19-30, 2004. DOI: 10.1016/j.cattod.2004.07.050.

RANA, M. S.; RAMÍREZ, J.; GUTIEÉRREZ, A.; ANCHEYTA, J.; CEDEÑO, L.; MAITY, S. K. Support effects in CoMo hydrodesulfurization catalysts prepared with EDTA as a chelating agent. **J. Catal.**, v. 246, p. 100-108, 2007. DOI: 10.1016/j.jcat.2006.11.025.

RAYBAUD, P.; HAFNER, J.; KRESSE, G.; KASZTELAN, S.; TOULHOAT, H. Structure, energetics, and electronic properties of the surface of a promoted MoS₂ catalyst: an ab initio local density functional study. **J. Catal.**, v. 190, n. 128, p. 128-143, 2000. DOI: 10.1006/jcat.1999.2743.

RAYO, P.; RAMÍREZ, J.; RANA, M. S.; ANCHEYTA, J.; AGUILAR-ELGUÉZABAL, A. Effect of the Incorporation of Al, Ti, and Zr on the Cracking and Hydrodesulfurization Activity of NiMo/SBA-15 Catalysts. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 48, n. 3, p. 1242-1248, 2009. DOI: 10.1021/ie800862a.

RESTREPO-GARCIA, J. R.; BALDOVINO-MEDRANO, V. G.; GIRALDO, S. A. Improving the selectivity in hydrocracking of phenanthrene over mesoporous Al-SBA-15 based Fe-W catalysts by enhancing mesoporosity and acidity. **Appl. Catal. A: Gen.**, v. 510, p. 98-109, 2015. DOI: 10.1016/j.apcata.2015.10.051.

RINALDI, N.; KUBOTA, T.; OKAMOTO, Y. Effect of citric acid addition on the hydrodesulfurization activity of MoO₃/Al₂O₃ catalysts. **Appl. Catal. A: Gen.**, v. 374, p. 228-236, 2010. DOI: 10.1016/j.apcata.2009.12.015.

RIVERA-MUÑOZ, E. M.; HUIRACHE-ACUÑA, R. Sol gel-derived SBA-16 mesoporous material. **Inter. J. Mol. Sci.**, v. 11, p. 3069-3086, 2010. DOI: 10.3390/ijms11093069.

RIVERA-MUÑOZ, E. M.; PAWELEC, B.; NAVA, R.; CORTÉS, J. A.; HUIRACHE-ACUÑA, R. **SBA-16 Mesoporous Silica as Catalytic Support for Hydrodesulfurization Catalysts**. Comprehensive Guide for Mesoporous Materials, v. 4, Nova. Sci. Pub, p. 343-361, 2015.

RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E.; JIMÉNEZ-LÓPEZ, A.; ELICHE-QUESADA, D. Nickel and cobalt promoted tungsten and molybdenum sulfide mesoporous catalysts for hydrodesulfurization. **Fuel**, v. 87, p. 1195-1206, 2008. DOI: 10.1016/j.fuel.2007.07.020.

ROUCHER, A.; BENTALEB, A.; LAURICHESSE, E.; DOURGES, M. A.; EMO, M.; SCHMITT, V.; BLIN, J. L.; BACKOV, R. First Macro-Mesocellular Silica SBA-15-Si (HIPE) Monoliths: Conditions for Obtaining Self-Standing Materials. **Chem. Mater.**, v. 30, n. 3, p. 864-873, 2018. DOI: 10.1021/acs.chemmater.7b04483.

SAAVEDRA, A. **Catalisadores e Difração de raios X**. 2º Curso iberoamericano sobre caracterização de catalisadores e abosorventes, p. 92-119, 2001.

SHEN, S.; DENG, Y.; ZHU, G.; MAO, D.; WANG, Y.; WU, G.; LI, J.; LIU, X.; LU, G.; ZHAO, D. Synthesis and characterization of Ti-SBA-16 ordered mesoporous silica composite. **J. Mater. Sci.**, v. 4, p. 7057-7061, 2007. DOI: 10.1007/s10853-007-1608-8.

SHUIE, W.; JIAHUI, H.; TONGHAO, W.; KE, S.; HONGSU, W.; LIHONG, X.; HAIYAN, X.; LING, X.; JINGQI, G.; QIUBIN, K. Synthesis, Characterization, and Catalytic Performance of Mesoporous Al-SBA-15 for Tert-butylation of Phenol. **Chin. J. Catal.**, v.27, p.9-14, 2006. DOI: 10.1016/S1872-2067(06)60004-1.

SILVA NETO, A. V. **Catalisadores de Mo suportados sobre sílica, sílica-titânia ou sílica-zircônia promovidos por Co ou Ni : avaliação do método de preparação e da composição do suporte na atividade para HDS**. 2012, 127p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – DEQ, UFSCar, São Carlos – SP, 2008.

SONG, C. An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel. **Catal. Today**, v. 86, n. 1-4, p. 211-263, 2003. DOI:

10.1016/S0920-5861(03)00412-7.

SONI, K.; BOAHENE, P. E.; CHANDRA MOULI, K.; DALAI, A. K.; ADJAYE, J. Hydrotreating of coker light gas oil on Ti-HMS supported heteropolytungstic acid catalysts. **Appl. Catal. A: Gen.**, v. 398, p. 27-36, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.02.021>.

SRIVASTAVA, V. C. An evaluation of desulfurization technologies for sulfur removal from liquid fuels. **RSC Adv.**, v. 2 p. 759-783, 2012. DOI: 10.1039/C1RA00309G.

STANISLAUS, A.; MARAFI, A.; RANA, M. S. Recent advances in the science and technology of ultra-low sulfur diesel (ULSD) production. **Catal. Today**, v. 153, n. 1-2, p. 1-68, 2010. DOI: 10.1016/j.cattod.2010.05.011.

SULLIVAN, D. L.; EKERDT, J. G. Mechanisms of Thiophene Hydrodesulfurization on Model Molybdenum Catalysts. **J. Catal.**, v. 178, p. 226-233, 1998. DOI: 10.1006/jcat.1998.2162.

SZCZODROWSKI, K.; PRÉLOT, B.; LANTENOIS, S.; DOUILLARD, J.-M.; ZAJAC, J. Effect of heteroatom doping on surface acidity and hydrophilicity of Al, Ti, Zr-doped mesoporous SBA-15. **Micropor. Mesopor. Mat.**, v. 124, p. 84-93, 2009. DOI: 10.1016/j.micromeso.2009.04.035.

TABARELLI, T. R. E. **Síntese e caracterização de catalisadores de céria e zircônia suportados em alumina para aplicação na combustão de metano**. 2008, 87p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) – PPGE3M, UFRGS, Porto Alegre – RS, 2008.

TAGUCHI, A.; SCHÜTH, F. Ordered mesoporous materials in catalysis. **Micropor. Mesopor. Mater.**, v. 77, p. 1-45, 2005. DOI: 10.1016/j.micromeso.2004.06.030.

TAMURA, M.; SHIMIZU, K.-i.; SATSUMA, A. Comprehensive IR study on acid/base properties of metal oxides. **Appl. Catal. A: Gen.**, v. 433-434, p. 135-145, 2012. DOI: 10.1016/j.apcata.2012.05.008.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A.; OLIVER, J. P. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution

(IUPAC Technical Report). **Pure Appl. Chem.**, v. 87, n. 9-10, p. 1051-1069, 2015. DOI: 10.1515/pac-2014-1117.

TOPSØE, H. The Role of Co–Mo–S Type Structures in Hydrotreating Catalysts. **Appl. Catal. A Gen.**, v. 322, p. 3-8, 2007. DOI: 10.1016/j.apcata.2007.01.002.

TOPSØE, H.; CLAUSEN, B. S.; CANDIA, R.; WIVEL, C.; MØRUP, S. In situ Mössbauer Emission Spectroscopy Studies of Unsupported and Supported Sulfided CoMo Hydrodesulfurization Catalysts: Evidence for and Nature of a CoMoS Phase. **J. Catal.**, v. 68, n. 2, p. 433-452, 1981. DOI: 10.1016/0021-9517(81)90114-7.

TOPSØE, H.; CLAUSEN, B. S.; MASSOTH, F. E. **Hydrotreating catalysis: Science and technology**. Berlin: Springer-Verlag; 1996.

TOPSØE, H.; CLAUSEN, B. S.; TOPSØE, N.-Y.; ZEUTHEN, P. **Progress in the design of hydrotreating catalysts based on fundamental molecular insight. Catalysts in Petroleum Refining**, Elsevier, v. 53, p. 77-102, 1989.

TOPSØE, N. Infrared study of sulfided Co-Mo/Al₂O₃, catalysts: the nature of surface hydroxyl groups. **J. Catal.**, v. 64, p. 235-237, 1980. DOI: 10.1016/0021-9517(80)90497-2.

TORGESEN, J. L.; STRASSBURGER, J. Growth of Oxalic Acid Single Crystals from Solution: Solvent Effects on Crystal Habit. **Science**, v. 146, p. 53-55, 1964. DOI: 10.1126/science.146.3640.53.

UNGUREANU, A.; HULEA, V.; DRAGOI, B.; CACCIAGUERRA, T.; MELONI, D.; SOLINAS, V.; DUMITRIU, E. Effect of aluminium incorporation by the “pH-adjusting” method on the structural, acidic and catalytic properties of mesoporous SBA-15. **Micropor. Mesopor. Mater.**, v. 163, p. 51-64, 2012. DOI: 10.1016/j.micromeso.2012.05.007.

VALLES, V. A.; SA-NGASAENG, Y.; MARTÍNEZ, M. L.; JONGPATIWUT, S.; BELTRAMONE, A. R. HDT of the model diesel feed over Ir-modified Zr-SBA-15 catalysts. **Fuel**, v. 240, p.138-152, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.11.148>.

VAN DILLEN, A. J.; TERORDE, R. J. A. M.; LENSVELD, D. J.; GEUS, J. W.; DE JONG, K. P. Synthesis of supported catalysts by impregnation and drying using aqueous chelated metal complexes. **J. Catal.**, v. 216, p. 257-264, 2003. DOI: 10.1016/S0021-9517(02)00130-6.

VAN HAANDEL, L.; BREMMER, G. M.; HENSEN, E. J M; WEBER, T. Influence of sulfiding agent and pressure on structure and performance of CoMo/Al₂O₃ hydrodesulfurization catalysts. **J. Catal.**, v. 342, p. 27-39, 2016. DOI: 10.1016/j.jcat.2016.07.009.

VILLEGAS, H. A. P. **Hidrodesulfuración con catalizadores de NiMo/SBA-15 modificados con nióbio**. 2022, 105p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Facultad de Química, UNAM, Ciudad de México, México, 2022.

VINU, A.; MURUGESAN, V.; BÖHLMANN, W.; HARTMANN, M. An Optimized Procedure for the Synthesis of AlSBA-15 with Large Pore Diameter and High Aluminum Content. **J. Phys. Chem. B**, v. 108, p. 11496-11505, 2004. DOI: 10.1021/jp048411f.

VOGELAAR. B.; STEINER. P.; LANGEVELD. A. D.; EIJSBOUTS. S.; MOULIJN. J. A. Deactivation of Mo/Al₂O₃ and NiMo/Al₂O₃ catalysts during hydrodesulfurization of thiophene. **Appl. Catal. A: Gen.**, v. 251, p. 85-92, 2003. DOI: 10.1016/s0926-860x(03)00305-3.

VUTOLKINA, A. V.; BAYGILDIN, I. G.; GLOTOV, A. P.; CHEREDNICHENKO, K. A.; MAKSIMOV, A. L.; KARAKHANOV, E.A. Dispersed Ni-Mo sulfide catalysts from water-soluble precursors for HDS of BT and DBT via in situ produced H₂ under Water gas shift conditions. **Appl. Catal. B: Environ.**, v. 282, p. 119616, 2021. DOI: 10.1016/j.apcatb.2020.119616.

WAN, Y.; ZHAO, D. On the controllable soft-templating approach to mesoporous silicates. **Chem. Rev.**, v. 107, n. 7, p. 2821-2860, 2007. DOI: 10.1021/cr068020s.

WANG, A.; WANG, Y.; KABE, T.; CHEN, Y.; ISHIHARA, A.; QIAN, W. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene over siliceous MCM-41-supported catalysts.

I. Sulfided Co-Mo catalysts. **J. Catal.**, v. 199, p. 19-29, 2001. DOI: 10.1006/jcat.2000.3148.

WANG, H.; LIU, Z.; WU, Y.; YAO, Z.; ZHAO, W.; DUAN, W.; GUO, K. Preparation of highly dispersed W/Al₂O₃ hydrodesulfurization catalysts via a microwave hydrothermal method: Effect of oxalic acid. **Arab. J. Chem.**, v. 9, p. 18-24, 2016. DOI: 10.1016/j.arabjc.2014.11.023.

WANG, Z.; LIU, Y.; LI, X.; GAO, R.; SUN, J.; LIU, J.; YAO, S. NiMo/C-HY catalyst prepared from doping zeolite slurry in a superabsorbent polymer for DBT and 4,6-DMDBT hydrodesulfurization, **Micropor. Mesopor. Mat.**, v. 347, p. 112349, 2023. DOI: 10.1016/j.micromeso.2022.112349.

WEBER, R. S. Effect of Local Structure on the UV-Visible Absorption Edges of Molybdenum Oxide Clusters and Supported Molybdenum Oxides. **J. Catal.**, v. 151, p. 470-474, 1995. DOI: 10.1006/jcat.1995.1052.

WEI, Y.; LI, Y.; TAN, Y.; ZHOU, J.; WU, Z.; LIU, Y. A facile route for one-pot synthesis of short-channeled bimetallic Zr-Al-SBA-15, **Mater. Lett.**, v. 141, p. 145-148, 2015. DOI: 10.1016/j.matlet.2014.11.066.

WEITKAMP, J.; HUNGER, M.; ČEJKA, J.; CORMA, A.; SCHÜTH, F.; VAN BEKKUM, H. **Studies in Surface Science and Catalysis. Introduction to Zeolite Science and Practice**. [S.l.]: Elsevier, v. 168. p. 787-835, 2007.

WELTERS, W. J. J.; DE BEER, V. H. J.; VAN SANTEN, R.A. Influence of zeolite acidity on thiophene hydrodesulfurization activity. **Appl. Catal. A: Gen.**, v. 119, p. 253-269, 1994. DOI: 10.1016/0926-860X(94)85195-6.

WU, H.; DUAN, A. J.; ZHAO, Z.; QI, D. H.; LI, J. M.; LIU, B.; JIANG, G. Y.; LIU, J.; WEI, Y. C.; ZHANG, X. Preparation of NiMo/KIT-6 hydrodesulfurization catalysts with tunable sulfidation and dispersion degrees of active phase by addition of citric acid as chelating agent. **Fuel**, v. 130, p. 203-210, 2014. DOI: 10.1016/j.fuel.2014.04.038.

WU, S.; HAN, Y.; ZOU, Y. C.; SONG, J. W.; ZHAO, L.; DI, Y.; LIU, S. Z.; XIAO, F. Synthesis of Heteroatom Substituted SBA-15 by the “pH-Adjusting” Method. **S. Chem.**

Mater., v. 16, p. 486-492, 2004. DOI: 10.1021/cm0343857.

WU, S.; HAN, Y.; YONG-CUN, Z.; JIANG-WEI, S.; ZHAO, L.; DI, Y.; LIU, S-Z.; XIAO, F-S. View Author Information Synthesis of Heteroatom Substituted SBA-15 by the “pH-Adjusting” Method. **Chem. Mat.**, v. 16, n. 3, p.486-492, 2004. DOI: 10.1021/cm0343857.

XIE, K.; FANG, Y.; LIU, B.; LI, C. Enhanced catalytic activity of monodispersed porous Al₂O₃ colloidal spheres with NiMo for simultaneous hydrodesulfurization and hydrogenation. **RSC Adv.**, v.8, p. 18059-18066, 2018. DOI: 10.1039/C8RA01866A.

XING, S.; PENGMEI, L. V.; FU, J.; WANG, J.; FAN, P.; YANG, L.; YUAN, Z. Direct synthesis and characterization of pore-broadened Al-SBA-15. *Micropor. Mesopor. Mater.*, v. 239, p. 316-327, 2017. DOI: 10.1016/j.micromeso.2016.10.018.

YIN, H.; ZHOU, T.; LIU, Y.; CHAI, Y.; LIU, C. NiMo/Al₂O₃ catalyst containing nano-sized zeolite y for deep hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation of diesel. **J. Nat. Gas Chem.**, v. 20, p. 441-448, 2011. DOI: 10.1016/S1003-9953(10)60204-6.

YU, H.; JIA, X.; WANG, P.; XIONG, Y.; SHAN, W.; ZHANG, C.; SONG, Z. High efficiency Al modified mesoporous SBA-15 catalyst for biomass-derived γ -valerolactone decarboxylation to butene. **Micropor. Mesopor. Mat.**, v. 327, p. 111432, 2021, DOI: 10.1016/j.micromeso.2021.111432.

YU, Z.; FAREID, L. E.; MOLJORD, K.; BLEKKAN, E. A.; WALMSLEY, J. C.; CHEN, D. Hydrodesulfurization of thiophene on carbon nanofiber supported Co/Ni/Mo catalysts. **Appl. Catal. B Environ.**, v. 84, p. 482-489, 2008. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.7b03407.

ZANATTA, E. R. **Hidroisomerização de *n*-hexadecano sobre peneira molecular mesoporosa Pt/Al-SBA-15**. 2016, 143p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – DEQ, UEM, Maringá - PR, 2016.

ZEPEDA, T. A.; PAWELWC, B.; FIERRO, J. L. G.; MONTESINOS, A.; OLIVAS, A.; FUENTES, S.; HALACHEV, T. Synthesis and characterization of P-modified mesoporous CoMo/HMS-Ti catalysts. **Micropor. Mesopor. Mater.**, v. 111, n. 1-3, p.

493-506, 2008. DOI: 10.1016/j.micromeso.2007.08.027.

ZHANG, D.; DUAN, A.; ZHAO, Z.; WANG, X.; JIANG, G.; LIU, J.; WANG, C.; JIN, M. Synthesis, characterization and catalytic performance of meso-microporous material Beta-SBA-15-supported NiMo catalysts for hydrodesulfurization of dibenzothiophene. **Catal. Today**, v. 175, p. 477-484, 2011. DOI: 10.1016/j.cattod.2011.03.060.

ZHANG, M.-h.; FAN, J.-y.; CHI, K.; DUAN, A.-j.; ZHAO, Z.; MENG, X.-l.; ZHANG, H.-l. Synthesis, characterization, and catalytic performance of NiMo catalysts supported on different crystal alumina materials in the hydrodesulfurization of diesel. **Fuel Process. Technol.**, v. 156, p. 446-453, 2017. DOI: 10.1016/j.fuproc.2016.10.007.

ZHANG, T.; LIU, J.; WANG, D.; ZHAO, Z.; WEI, Y.; CHENG, K.; JIANG, G.; DUAN, A. Selective catalytic reduction of NO with NH₃ over HZSM-5-supported Fe–Cu nanocomposite catalysts: The Fe–Cu bimetallic effect. **Appl. Catal. B: Environ.**, v. 148-149, p. 520-531, 2014. DOI: 10.1016/j.apcatb.2013.11.006.

ZHANG, X.; DONG, H.; WANG, Y.; LIU, N.; ZUO, Y.; CUI, L. Study of catalytic activity at the Ag/Al-SBA-15 catalysts for CO oxidation and selective CO oxidation. **Chem. Eng. J.**, v. 283, p. 1097-1107, 2016. DOI: 10.1016/j.cej.2015.08.064.

ZHAO, D.; FENG, J.; HUO, Q.; MELOSH, N.; FREDRICKSON, G. H.; CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. **Science**, v. 279, p. 548, 1998b. DOI: 10.1126/science.279.5350.548.

ZHAO, D.; HUO, Q.; FENG, J.; CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D. Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 120, n. 24, p. 6024-6036, 1998a. DOI: 10.1021/ja974025i.

ZHAO, Z.; WU, H.; DUAN, A.; LI, T.; PRINS, R.; ZHOU, X. Synthesis of NiMo hydrodesulfurization catalyst supported on a composite of nano-sized ZSM-5 zeolite enwrapped with mesoporous KIT-6 material and its high isomerization selectivity. **J. Catal.**, v. 317, p. 303-317, 2014. DOI: 10.1016/j.jcat.2014.07.002.

ZHENGKAI, C.; ZHANGB, X.; GUOB, R.; DINGB, S.; ZHENG, P.; FANA, J.; MEIA, J.; XUA, C.; DUAN, A. Synergistic effect of acidity and active phases for NiMo catalysts on dibenzothiophene hydrodesulfurization performance. **Chem. Eng. J.**, v. 400, p. 125886, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125886>.

ZHOU, W.; ZHOU, Y.; WEI, Q.; DU, L.; DING, S.; JIANG, S.; ZHANG, Y.; ZHANG, Q. Gallium Modified HUSY Zeolite as an Effective Cosupport for NiMo Hydrodesulfurization Catalyst and the Catalyst's High Isomerization Selectivity. **Chem. Eur. J.**, v. 23, n. 39, p. 9369-9382, 2017. DOI: 10.1002/chem.201701307.

ZHU, X.; BI, Q.; YANG, L.; XING, H.; WANG, L.; RONG, M. Control of metal-support interaction in magnetic MoS₂ catalyst to enhance hydrodesulfurization performance. **J. Environ. Chem. Eng.**, v. 9, p. 106109, 2021. DOI: 10.1016/j.jece.2021.106109.

ZIENKIEWICZ-STRZAŁKA, M.; STANISŁAW, P.; DERYŁO-MARCZEWSKA, A.; BLACHNIO, M. **Noble metal nanoparticles in mesoporous ordered silica systems.** Conference: 16^o Chemistry, physics and technology of surface and Workshop nanostructured biocompatible/bioactive materials. Kiev, 2015. DOI: 10.13140/RG.2.2.33747.37921.