

SÍNTESE DO Al-MCM-41 USANDO COMO FONTE DE SÍLICA O CASCALHO DE PERFURAÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO.

M.S.B.Fontes^{1*}, C.C.Costa¹, D.M.A.Melo², L.M..Viana³, S.O.Ribeiro², L. M. Santos²

¹Universidade Federal do Rio grande do Norte, PPGCEM, Natal-RN, Brasil 59072970

²Universidade Federal do Rio grande do Norte, Instituto de Química, Natal-RN, Brasil 59072970

³Universidade Federal do Rio grande do Norte, Dep. Eng. Química, Natal-RN, Brasil 59072970

[*socorro.fontes@Yahoo.com.br](mailto:socorro.fontes@Yahoo.com.br)

O objetivo desse trabalho foi sintetizar o Al-MCM-41 a partir do cascalho de perfuração como fonte de sílica alternativa, visando uma produção sustentável e de baixo custo. Para síntese hidrotermal do Al-MCM-41 foi utilizado o cascalho como fonte de sílica e o silicato com fonte de sódio. Como direcionador estrutural foi usado o brometo de cetiltrimetilamônio (CTMABr) e como solvente água destilada. As sínteses foram conduzidas à 100 °C em uma autoclave de teflon de 45 mL encamisado em aço inox por um período de 120h com correção diária de pH (faixa de 9-10) utilizando ácido acético 30%. O material obtido foi filtrado, lavado, seco em estufa a 100 °C por 3 horas e em seguida calcinado a 550 °C durante 2 horas. Em seguida foi caracterizado por DRX, FTIR e TG. Pelo resultado das caracterizações foi observado que a utilização do cascalho de perfuração como fonte de sílica alternativa foi promissora para produção de um material mesoporoso com alto grau de ordenação hexagonal.

Palavras-chave: Al-MCM-41, Gravel and Molecular Sieve.

1. Introdução

A produção de resíduos industriais indesejados constitui um problema ambiental, e o seu gerenciamento deve ser conduzido de forma adequada, seja pelo tratamento, disposição final ou reciclagem. O cascalho de perfuração é um dos resíduos gerados em grande escala durante a perfuração de poços de petróleo. Este termo é utilizado na indústria do petróleo, para qualquer sedimento proveniente do poço, sejam pequenas ou grandes partículas. Em seu caminho de volta para a superfície, o fluido de perfuração traz consigo o cascalho que possui maior composição de SiO_2 , seguida por Al_2O_3 e FeO_3 , assim como, diversos outros óxidos em pequenas quantidades⁽¹⁾

O MCM-41 é uma peneira molecular bastante promissora pela facilidade de síntese com fontes de sílica alternativas e estrutura que favorece uma gama de aplicações. Estes materiais mesoporosos apresentam poros bem definidos, assim como grandes áreas superficiais; volume de poros ajustáveis e alta estabilidade térmica e química.⁽²⁾ Tradicionalmente o MCM-41 são sintetizados a partir de fontes comerciais, porém existe uma variedade de fontes alternativas que podem ser usadas visando à redução do impacto integral ou parcial desses resíduos.⁽³⁾ Sendo assim, o cascalho proveniente da bacia potiguar foi utilizado como fonte alternativa de sílica, em substituição da sílica comercial, para a síntese do Al-MCM-41.

2. EXPERIMENTAL

Para a síntese do MCM-41 é muito importante a realização da análise química, para conhecer a composição do material e a quantidade de silício que influenciará no cálculo estequiométrico do experimento. O resultado de FRX obtido para o cascalho utilizado como fonte de sílica, assim como o da sílica comercial é mostrado na Tabela 1.

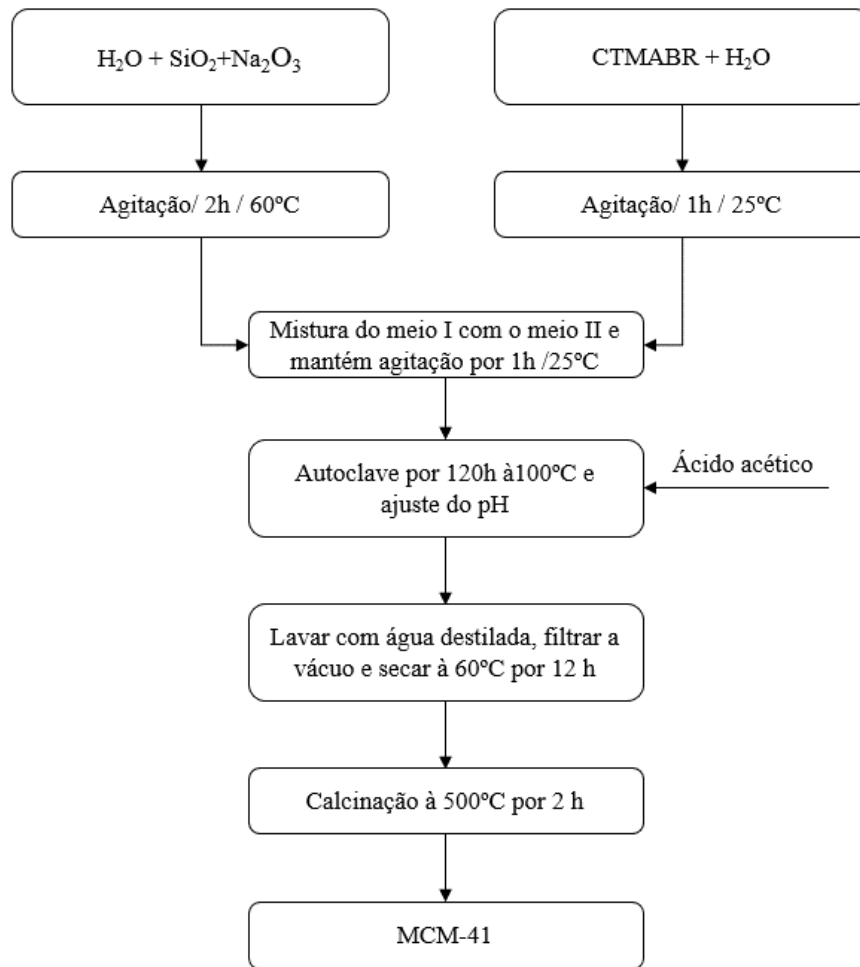
Tabela 1. FRX das amostras de cascalho bruto e lixiviado e da sílica comercial.

	Bruto (%)	Lixiviado (%)	SiO ₂ (%)
SiO ₂	71,679	88,533	99,8
CaO	15,508	-	0,08
K ₂ O	8,134	9,866	-
Fe ₂ O ₃	3,243	0,873	-
Outros	1,436	0,728	0,05

Na composição do cascalho de perfuração é possível observar, além dos óxidos SiO_2 , K_2O e Fe_2O_3 , a presença de alto teor de CaO . Isso se deve à estrutura dos reservatórios de petróleo da bacia sedimentar potiguar, formado por rochas carbonáceas. O resíduo passou por um tratamento químico (lavagem ácida com HCl a $1,8 \text{ mol.L}^{-1}$) Pode-se concluir que o tratamento com ácido foi eficiente tanto para eliminar o teor de óxido de cálcio e óxido de ferro III quanto para aumentar a porcentagem de sílica no material. Ao compararmos com o teor de sílica comercial, o cascalho apresenta uma quantidade de sílica significativa.

2.1. Síntese hidrotérmica

O material MCM-41 de composição molar: 1,0 CTMABr: 4,0 SiO_2 : 1,0 Na_2O : 200 H_2O , foi sintetizado seguindo o método hidrotermal ⁽¹⁾. Nesse processo foram utilizados os seguintes reagentes: o brometo de cetiltrimetilamônio como direcionador estrutural, o cascalho como fonte de sílica, o silicato de sódio como fonte de sódio e água destilada como solvente. O procedimento foi feito de acordo com o fluxograma a seguir:



3. RESULTADOS

3.1. Difratograma de Raios X

A figura 1 apresenta o difratograma de raios x para a amostra de Al-MCM-41. É possível observar quatro picos característicos na análise, maior pico possui índices de Miller (100) que representa a estrutura padrão da peneira molecular, assim como os outros três picos, com 2θ maior do que 3 graus e parâmetros de rede iguais à (110), (200) e (210). Utilizando o DRX, o parâmetro de rede (a_0) foi calculado por meio da fórmula $a_0 = 2d_{100} / \sqrt{3}$.

Sendo assim, obtemos o valor de 4,72 que comparado com o valor apresentado na literatura⁽⁴⁾, mostra que o material apresenta estrutura organizada e coerente com os materiais previamente sintetizados

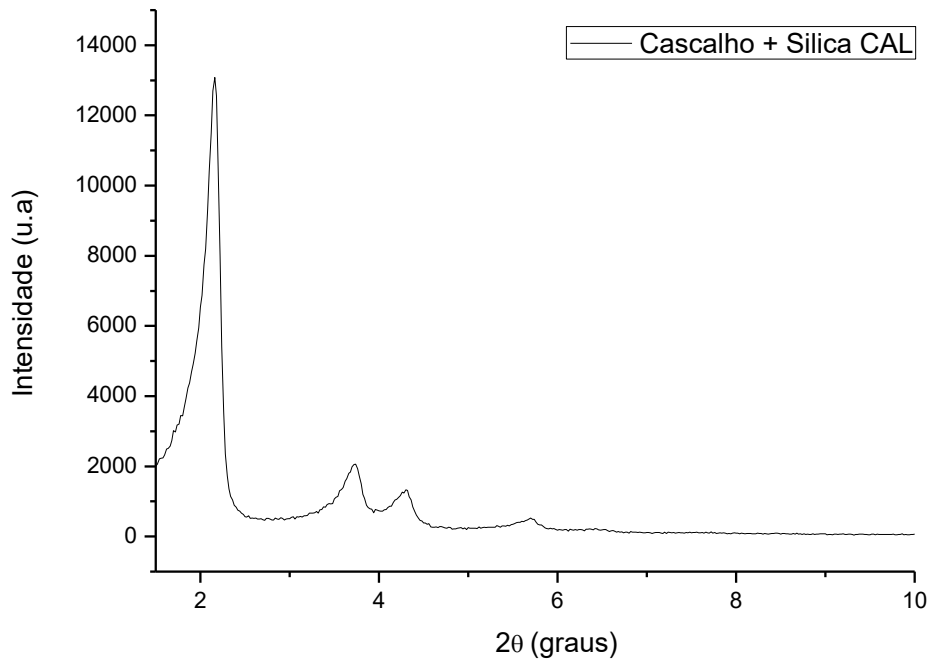


Figura 1. Difratoograma de Raios X para a amostra de cascalho de perfuração calcinado.

3.2. Espectro Infravermelho

O espectro Infravermelho foi gerado em um alcance de 400 à 4600 cm^{-1} para a amostra de Al-MCM-41 calcinada e não calcinada. É possível observar que a calcinação foi eficiente, pois a banda próxima à 3000 cm^{-1} presente no espectro da amostra não calcinada não aparece no espectro da amostra calcinada. Sendo assim, conclui-se que todo o surfactante foi removido dos poros da peneira molecular. As bandas observadas próximas à 2400 cm^{-1} podem ser atribuídas à silanois e à moléculas de água adsorvidas na superfície. As bandas próximas à 1000 cm^{-1} são geralmente atribuídas à vibrações Si-OH, porém quando heteroátomos como o alumínio são incorporados na rede essas bandas são mais acentuadas. Inclusive, ela é muitas vezes considerada a prova de que o metal está realmente na rede da peneira.⁽⁵⁾

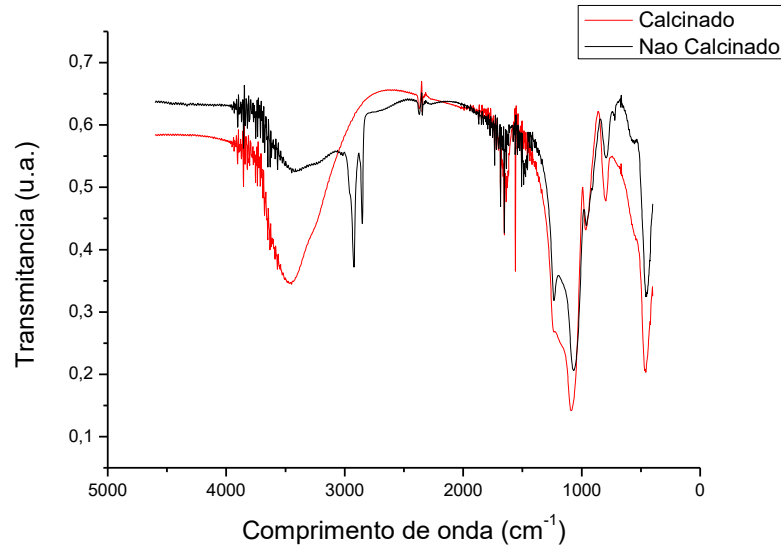


Figura 2. Análise de FT-IR para a amostra de cascalho de perfuração calcinado e não calcinado.

3.3. TG/DTG

A figura 3 mostra as curvas TG e DTG para a amostra de Al-MCM-41 sintetizada. Podemos observar três regiões de perda de massa. A primeira região de 27 – 113°C (~5,704%) pode ser atribuída à eliminação de água adsorvida na superfície ou nos mesoporos do material. Já a segunda perda de massa de 113 – 340° C (~34,232%) é devido a remoção dos compostos orgânicos, ou seja, do surfactante. Por fim, a terceira perda de massa, observada acima de 340 ° C (~3,993%), representa a eliminação de água para a condensação de grupos silanóis.⁽⁶⁾

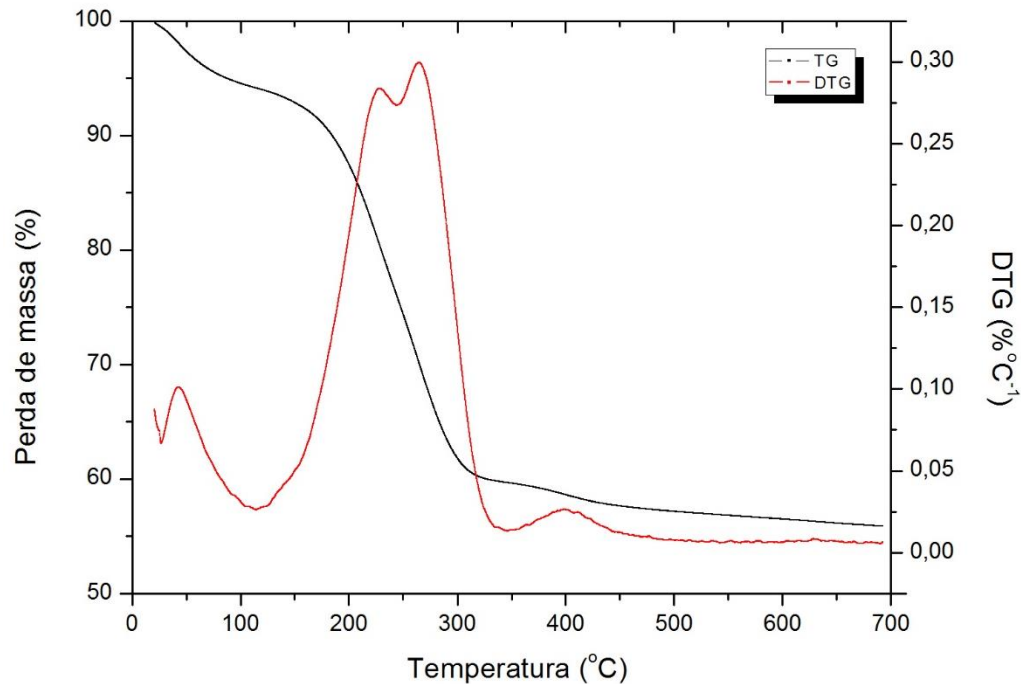


Figura 3. Curvas TG e DTG para a amostra de cascalho de perfuração.

4. CONCLUSÕES

O material mesoporoso do tipo Al-MCM-41 apresentou uma organização hexagonal bem definida após o processo de síntese hidrotérmica usando cascalho de perfuração como fonte de sílica alternativa. O perfil de FTIR mostrou a eficiência do processo de calcinação. As curvas geradas pela TG/DTG apresentaram um perfil de perda de massa similar ao MCM-41 sintetizado com fonte de sílica comercial. Sendo assim, pode-se concluir que o uso do cascalho de perfuração é bastante promissor para produção do Al-MCM-41 com alto grau de ordenação e de menor custo.

5. REFERÊNCIAS

1. MEDEIROS, Leonardo Coutinho de. Adição de cascalho de perfuração da Bacia Potiguar em argilas para uso em materiais cerâmicos: influência da concentração e temperatura de queima. Dissertação (Mestrado em graduação em Ciências e Engenharia da Materiais) pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte - Programa de Pós-graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, 2010.
2. BECK J, VARTULI J, ROTH J, LEONOWICZ M, KRESGE C, SCHMITT K, et al. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. J Am Chem Soc. v. 114, p.10834–43, 1992.

3. CORMA A. From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis. *Chem Rev.* v. 97, p.2373–419, 1997.
4. COSTA C. C.; MELO, D. M. A.; MELO, M. A. F.; MENDOZA, M. E.; NASCIMENTO, J. C., ANDRADE J. M. Effects of different structure-directing agents (SDA) in MCM-41 on the adsorption of CO₂. *J. Porous Mater.* v. 21 1069–77, 2014.
5. VRANCKEN, K.C; VAN DER VOORT, P.; GILLIS-D'HAMERS, I.; VANSANT,E.F.; GROBET, P. Influence of water in the reaction of gammaaminopropyltriethoxysilane with silica gel - a Fouriertransform infrared and crosspolarisationmagic-angle-spinning nuclear magnetic resonance study. *Journal of theChemical Society, Faraday Transactions*, v.88, p.3197-3200, 1992
6. GHORBANI, F.; YOUNESI, H.; MEHRABAN, Z.; CELIK, M.S.; GHOREYSHI,A.A.; ANBIA, M. Preparation and characterization of highly pure silica from sedge as agricultural waste and its utilization in the synthesis of mesoporous silica MCM-41.*Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 44, n.5, p.821-828. 2013.

SYNTHESIS OF Al-MCM-41 USING GRAVEL DRILLING THE SOURCE OF SILICA FROM WELLS DRILLING

The aim of this study was to synthesize Al-MCM-41 using gravel drilling as alternative source of silica, aiming at sustainable production and low cost. For hydrothermal synthesis of Al-MCM-41 was used gravel and sodium silicate as source of silica and sodium, respectively. The structural driver used was cetyltrimethylammonium bromide (CTMABr) and solvent distilled water. The hydrothermal synthesis was conducted at 100 ° C in a Teflon autoclave 45 ml jacketed stainless steel for a period of 120 hours with daily correcting pH (range 9-10) using 30% acetic acid. The material obtained was filtered, washed, dried at 100 ° C for 3 hours and then calcined at 550 ° C for 2 hours. Then it was characterized by XRD, FTIR and TG. For the results of characterization has been observed that the use of the gravel drilling as a source of silica was promising alternative for producing a mesoporous material with a high degree of hexagonal ordering.

Keywords: