



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

Síntese e propriedades de sílicas híbridas contendo surfactantes catiônicos

Aluna: Ana Flavia Pinheiro de Campos

Orientador: Dilson Cardoso

São Carlos

2015

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

Síntese e propriedades de sílicas híbridas contendo surfactantes catiônicos

Aluna: Ana Flavia Pinheiro de Campos

Orientador: Dilson Cardoso

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos, área de Reatores Químicos Heterogêneos e Catálise, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor (a) em Engenharia Química.

São Carlos

2015

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

C198sp Campos, Ana Flavia Pinheiro de.
Síntese e propriedades de sílicas híbridas contendo
surfactantes catiônicos / Ana Flavia Pinheiro de Campos. --
São Carlos : UFSCar, 2015.
204 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos,
2015.

1. Catálise. 2. Surfactantes. 3. MCM-41. 4. Sílica híbrida.
I. Título.

CDD: 660.2995 (20^a)

Banca examinadora da Tese de doutorado de Ana Flavia Pinheiro de Campos apresentada ao programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, São Paulo. Defesa realizada em 21 de setembro de 2015.



Dilson Cardoso
Orientador, UFSCar



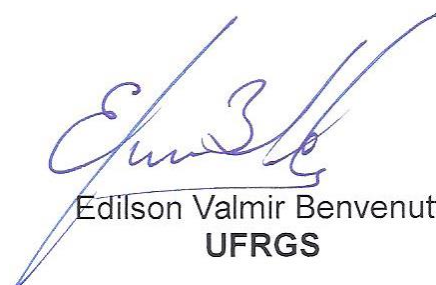
Heloise de Oliveira Pastore
UNICAMP



Leandro Martins
UNESP



Eliezer Ladeira Gomes
UNIFESP



Edilson Valmir Benvenutti
UFRGS

*Dedico este trabalho aos meus pais, Agnaldo e
Patricia e à minha irmã Ana Vitória.*

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me dado saúde e muita força no decorrer deste trabalho;

Aos meus pais, Agnaldo e Patricia e minha irmã Ana Vitória, por todo amor, dedicação e por sempre acreditarem e apoiarem minhas decisões;

Ao Prof. Dilson Cardoso, por ter me acolhido no grupo LabCat com todo carinho e respeito e por todo apoio e dedicação durante a execução deste trabalho. Sem dúvidas, sua forma de trabalhar é um exemplo a ser seguido pelos seus alunos;

À minha amiga Thaysa, por ter me acolhido tão bem aqui em São Carlos, por todo seu carinho e amizade;

Aos amigos e colegas do Labcat: Ivana Cruz, Jailson Araújo, Edilene Deise, Hérica, Fernanda Cruz, Thiago Faheina, Aurélia, Pedro Paulo, Iago, Laura, Isabella, Ingrid, João Guilherme, Lívia, Lucas, Ricardo, José Roberto, Cristiane Sierra, Kele, Diogo, Janete, Marília, Tatiana, Paula, Laís, Isabel, Diego, Alexandra;

Aos amigos Aurélia, Pedro Paulo, Jailson e José Roberto, por terem sido amigos tão especiais e presentes em todos os momentos, por todas as brincadeiras, todas as risadas...

À minha amiga Thais, por sua amizade e confiança todo esse tempo aqui em São Carlos;

Aos professores Dra. Heloise Pastore e Dr. Elieser L. Gomes, por toda atenção e participação nos Exames de Acompanhamento de Tese e Qualificação;

Aos professores Dra. Heloise Pastore e Dr. Elieser L. Gomes, Dr. Leandro Martins e Dr. Edilson V. Benvenuto que aceitaram gentilmente participar da avaliação desta Tese;

Ao CNPq pela bolsa concedida.

Muito obrigada a todos!

“ O maior inimigo do conhecimento não é a ignorância, mas a ilusão do conhecimento. ”

Stephen Hawking

RESUMO

O controle da geometria e do diâmetro dos poros dos materiais mesoporosos à base de sílica faz-se necessário para a maior aplicabilidade destes materiais, principalmente em processos dependentes da seletividade de forma. Neste sentido, diversos estudos têm dedicado esforços para o maior controle da estrutura destes materiais. Neste estudo verificou-se a influência de surfactantes com diferentes tamanhos de cabeça hidrofílica (cetiltrialquilamônio) e diferentes comprimentos de cauda hidrofóbica (alquiltripropilamônio, C_nPr_3Br , $n = 14-22$) na formação e propriedades de sílicas mesoporosas e posteriormente, sílicas microporosas. Em relação às sílicas mesoporosas sintetizadas com os surfactantes cetiltrialquilamônio, observou-se com o aumento do tamanho da cabeça desses surfactantes, o aumento do diâmetro de poros das sílicas apesar da diminuição do ordenamento estrutural dessas. Em contrapartida, o aumento do comprimento da cauda dos surfactantes alquiltripropilamônio resultou em sílicas com maior diâmetro de poros e ordenação estrutural. A sílica com maior diâmetro de poros (3,60 nm), sintetizada com o surfactante $C_{22}Pr_3Br$, apresentou uma estreita distribuição de diâmetro de poros e uma organização hexagonal dos poros, característica da sílica MCM-41. A capacidade de atuação dos surfactantes alquiltripropilamônio como agentes direcionadores de estrutura zeolíticos também foi investigada. Os resultados mostraram a formação de uma mistura física entre as estruturas MFI e magadiita sob diferentes temperaturas de tratamento hidrotérmico. Somente após a adição dos cátions tetrapropilamônio à mistura reacional contendo os cátions alquiltripropilamônio foi possível a obtenção da zeólita com estrutura MFI pura. Entretanto, a presença dos cátions alquiltripropilamônio teve grande influência no crescimento dos cristais e conseqüentemente no formato dos cristais zeolíticos obtidos.

ABSTRACT

The control of pore geometry and pore diameter of silica mesoporous materials is necessary for application of these materials, mainly in industrial process that depends on the shape selectivity. This way, considerable efforts have been devoted to control pore structure of these materials. In this study it has been found the influence of cetyltrialkylammonium and alkyltripropylammonium (C_nPr_3Br , $n = 14-22$) surfactants in the formation and properties of mesoporous silicas and subsequently microporous silicas. Regarding the mesoporous silicas synthesized through cetyltrialkylammonium surfactants, it was observed that the silicas pore size increased and the structural ordering decreased as the head group of surfactants increased. In contrast, the increase of alkyltripropylammonium tail resulted in silicas with larger porous diameter and structural ordering. The mesoporous silica with the largest pore diameter (3,60 nm), synthesized with $C_{22}Pr_3Br$ surfactant exhibited narrow pore-diameter distribution and a hexagonal organization characteristic of MCM-41 silica. The performance of alkyltripropylammonium surfactant as zeolitic structure directing agents was also investigated. The results showed the formation of a physical mixture between MFI and magadiite structures under different hydrothermal treatment temperatures. Only after addition of tetrapropylammonium cations to reaction mixture containing alkyltripropylammonium cations it was possible to obtain pure MFI structure. However, the presence of alkyltripropylammonium cations had strong influence on the crystals growth and consequently in the form of zeolite crystals obtained.

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

A_{BET} : Área superficial BET;

ATG - Análise Termogravimétrica;

a_0 : parâmetro de rede;

CMC: concentração micelar crítica;

$C_n\text{Et}_3\text{Br}$: brometo de alquiltriethylamônio;

$C_n\text{Me}_3\text{Br}$: brometo de alquiltrimetilamônio;

$C_n\text{Me}_3\text{Cl}$: cloreto de alquiltrimetilamônio;

$C_{16}\text{Bz}_2\text{Me}_1\text{Br}$: brometo de cetilbenzildimetilamônio;

$C_{16}\text{Et}_3\text{Br}$: brometo de cetiltriethylamônio;

$C_6\text{Me}_3\text{Br}$: brometo de hexatrimetilamônio;

$C_{14}\text{Me}_3\text{Br}$: brometo de tetradeciltrimetilamônio;

$C_{16}\text{Me}_1\text{Et}_2\text{Br}$: brometo de cetildietilmetilamônio;

$C_{16}\text{Me}_2\text{Et}_1\text{Br}$: brometo de cetildimetiletilamônio;

$C_{16}\text{Me}_3^+$: cátion cetiltrimetilamônio;

$C_{16}\text{Me}_3\text{Br}$: brometo de cetiltrimetilamônio;

$C_{22}\text{Me}_3\text{Br}$: brometo de docosanotrimetilamônio;

$C_{22}\text{Et}_3\text{Br}$: brometo de docosanotriethylamônio;

$C_n\text{Pr}_3\text{Br}$: surfactantes alquiltripropilamônio;

$C_{14}\text{Pr}_3\text{Br}$: brometo de tetradeciltripropilamônio;

$C_{16}\text{Pr}_3\text{Br}$: brometo de cetiltripropilamônio;

$C_{18}\text{Pr}_3\text{Br}$: brometo de octadeciltripropilamônio;

$C_{20}\text{Pr}_3\text{Br}$: brometo de eicosanotripilamônio;

C₂₂Et₃Br: brometo de docosanotrietilamônio;

C₂₂Pr₃Br: brometo de docosanotripropilamônio;

d_{hkl} - Distância interplanar no plano hkl;

d_{100} : distância interplanar referente ao plano (100);

D_p : diâmetro de poros;

DRX – Difractometria de raios X;

e : espessura de parede;

EDS: Espectroscopia de Energia Dispersiva;

g : fator de empacotamento;

IUPAC - Internacional Union of Pure and Applied Chemistry (União Internacional de Química Pura e Aplicada);

$l_{1/2}$: largura à meia altura;

LNLS - Laboratório Nacional de Luz Síncrotron;

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura;

NH₃ – Amônia

NH₄OH: hidróxido de amônio;

Na⁺: cátions sódio;

NaOH: hidróxido de sódio;

O1s XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy of Oxygen (Espectroscopia de fotoelétrons estimulados por raios X);

P₃BZYBr: brometo de tripropilbenzilamônio;

PEG 200: polietilenoglicol;

q - Vetor de espalhamento de raios X;

RMN ¹³C - Ressonância Magnética Nuclear de ¹³C;

RMN ^{29}Si - Ressonância Magnética Nuclear de ^{29}Si ;

SAXS - Small angle X-ray scattering (Espalhamento de raios X a ângulos pequenos);

$\equiv\text{SiO}^-$: grupos silóxi;

$\equiv\text{SiOH}$: grupos silanóis;

TBAOH: hidróxido de tetrabutílamônio;

TMOS: ortossilicato de tetrametila;

TEOS - ortossilicato de tetraetila;

TMC: temperatura micelar crítica;

TPA^+ : cátion tetrapropilamônio;

TPABr: brometo de tetrapropilamônio;

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVOS.....	17
2.1	Objetivo geral	17
2.2	Objetivos específicos	17
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
3.1	Surfactantes e sua classificação	19
3.2	Propriedades físico-químicas de soluções de surfactante e concentração micelar crítica.....	22
3.3	Fator de empacotamento	25
3.4	Materiais Mesoporosos	27
3.4.1	Mecanismos de formação dos materiais mesoporosos	31
3.4.2	Materiais da família M41S: MCM-41	39
3.4.2.1	Basicidade da MCM-41	40
3.4.2.2	Ajuste do diâmetro de poros da MCM-41	41
3.5	Materiais Microporosos: Zeólitas	45
3.5.1	Zeólitas com estrutura MFI	46
3.5.1.1	Acidez da zeólita com estrutura MFI (ZSM-5)	48
3.5.2	Zeólitas com estrutura hierárquica de poros.....	49
3.5.2.1	Obtenção de zeólitas através dos surfactantes alquiltrimetilamônio e alquiltripropilamônio	52
3.6	Silicatos lamelares hidratados: Magadiita	66
4	MATERIAIS E MÉTODOS	73
4.1	Síntese dos surfactantes	73
4.2	Obtenção das sílicas mesoporosas	74

4.2.1	Método Araújo Modificado	74
4.3	Obtenção das sílicas microporosas	75
4.3.1	Método Mintova Modificado.....	75
4.3.2	Método Che	76
4.4	Caracterização das dispersões aquosas de surfactante.....	76
4.4.1	Cálculo do fator de empacotamento g	76
4.4.2	Espalhamento de raios X à ângulos pequenos.....	77
4.5	Caracterização dos materiais sólidos	78
4.5.1	Análise química elementar	78
4.5.2	Difratometria de raios X.....	79
4.5.3	Análise termogravimétrica	79
4.5.4	Fisissorção de nitrogênio	80
4.5.5	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	81
4.5.6	Espectroscopia de Energia Dispersiva.....	81
4.5.7	Atividade catalítica: Reação de transesterificação	81
4.5.8	Cromatografia gasosa	83
5	Resultados e Discussões.....	85
5.1	Síntese dos surfactantes	85
5.2	Formação de sílicas híbridas.....	86
5.2.1	Efeito do tamanho da cabeça dos surfactantes cetiltrialquilamônio.....	86
5.2.2	Efeito do comprimento da cauda dos surfactantes alquiltripropilamônio C_nPr_3Br , $n = 14-22$	97
5.2.3	Avaliação catalítica das sílicas híbridas	107

5.2.4	Estabilidade Estrutural das sílicas MCM-41 sintetizadas com os surfactantes $C_{16}Me_3Br$ e $C_{22}Pr_3Br$	110
5.3	Síntese das peneiras moleculares microporosas	113
5.3.1	Método Mintova Modificado.....	113
5.3.2	Método Che Modificado.....	116
5.3.2.1	$C_{16}Me_3Br$ - Influência da temperatura de tratamento hidrotérmico.....	116
5.3.2.1.1	Síntese a 140 °C.....	116
5.3.2.1.2	Síntese a 150 °C.....	121
5.3.2.1.3	Avaliação Catalítica	126
5.3.2.2	$C_{16}Pr_3Br$ - Influência da temperatura de tratamento hidrotérmico	130
5.3.2.2.1	Síntese a 120 °C.....	130
5.3.2.2.2	Síntese a 140 °C.....	136
5.3.2.2.3	Síntese a 150 °C.....	141
5.3.2.3	C_nPr_3Br , $n = 16-22$ - Influência da adição do agente direcionador de estrutura, TPABr.....	145
5.3.2.3.1	Síntese no sistema $C_{16}Pr_3^+ + TPA^+$	147
5.3.2.3.2	Síntese no sistema $C_{18}Pr_3^+ + TPA^+$	154
5.3.2.3.3	Síntese no sistema $C_{20}Pr_3^+ + TPA^+$	156
5.3.2.3.4	Síntese no sistema $C_{22}Pr_3^+ + TPA^+$	157
5.3.2.3.5	Comparação entre os materiais zeolíticos obtidos com 60 % molar dos cátions $C_nPr_3^+$, $n = 16-22$ e 40 % molar do cátion TPA^+	159
6	CONCLUSÕES.....	165
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	168
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	169
	APÊNDICE A	176

APÊNDICE B	177
APÊNDICE C	181
APÊNDICE D	185
APÊNDICE E	186
APÊNDICE F	190
LISTA DE FIGURAS	191
LISTA DE TABELAS	201
Sobre a autora	204

1 INTRODUÇÃO

As peneiras moleculares microporosas e mesoporosas despertam grande interesse da comunidade científica em função do grande número de estruturas e composições químicas que essas podem apresentar. Esta diversidade estrutural e química confere a essas peneiras importantes propriedades, dentre elas: (i) elevadas áreas superficiais, (ii) grande capacidade de adsorção, (iii) diâmetro de canais e cavidades na faixa de muitas moléculas de interesse comercial, (iv) seletividade de forma, entre outras (CORMA, 1997a).

Dentre as peneiras moleculares microporosas, as zeólitas representam o mais importante grupo de catalisadores heterogêneos aplicados em grande escala no setor industrial. São amplamente utilizadas nas indústrias de refino e petroquímica e ainda na obtenção de produtos com altíssima pureza e valor agregado (química fina). No entanto, um problema relativo ao emprego industrial das zeólitas refere-se às rigorosas limitações de transferência de massa decorrentes do diâmetro de seus canais que não ultrapassam 0,74 nm (CEJKA e colaboradores, 2012). A baixa difusão dos reagentes e dos produtos nestas estruturas pode favorecer a ocorrência de reações intermediárias, o encobrimento dos sítios catalíticos no interior de seus canais microporosos e a polimerização de subprodutos (CHO e colaboradores, 2012).

Em contrapartida, as peneiras moleculares mesoporosas, em destaque os materiais à base de sílica, representam uma promissora alternativa para superação das limitações difusionais apresentadas pelas zeólitas. Isto porque, estas estruturas além de apresentarem elevadas áreas superficiais ($\sim 1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), possuem seus diâmetros de poros ajustáveis entre 3 e 30 nm (CEJKA e colaboradores, 2012). Os materiais mesoporosos à base de sílica são geralmente empregados em processos de separação, processos biológicos (*drug delivery*) e podem também ser utilizados como dispositivos eletrônicos, sensores, entre outros (WAN; ZHAO, 2006).

O processo de síntese para obtenção tanto das zeólitas quanto dos materiais mesoporosos à base de sílica envolve a condensação controlada das espécies de sílica presentes na mistura de síntese. Entretanto, superficialmente, a síntese destas duas classes de materiais possui suas particularidades. Isto é, as zeólitas são formadas na presença de cátions orgânicos ou inorgânicos, capazes de atuar individualmente como agentes direcionadores de

estrutura. Sob aquecimento, as espécies de sílica organizam-se para formação de uma rede cristalina porosa com os cátions ocluídos no interior dos poros. Já os materiais mesoporosos à base de sílica são formados a partir da organização das moléculas de surfactante em micelas. Estas micelas atuam como um “molde de mesoporos” (GRECCO e colaboradores, 2013). Neste caso, a condensação das espécies de sílica se dá ao redor das micelas, proporcionando a formação da estrutura mesoporosa final composta por paredes de sílica amorfa.

Apesar destas diferenças, estes mecanismos de síntese apresentam também algumas similaridades. Ou seja, ambos os materiais zeolíticos e mesoporosos à base de sílica podem ser obtidos sob condições altamente alcalinas (pH ~ 10-14), a partir de diferentes fontes de sílica (FEDEYCO e colaboradores, 2006) e ainda a partir de um mesmo cátion orgânico. Como exemplo, de acordo com diversos autores, é possível a obtenção da zeólita com estrutura MFI a partir do cátion cetiltrimetilamônio (BECK e colaboradores, 1994; KARLSSON e colaboradores, 1999; LI e colaboradores, 2000; MOTEKI e colaboradores, 2014; CHE e colaboradores, 2014), usualmente empregado para obtenção da sílica mesoporosa MCM-41 (BECK e colaboradores, 1992).

Segundo MOTEKI e colaboradores, 2014, os cátions cetiltrimetilamônio localizam-se no interior dos anéis de 10 membros presentes nos canais retos ao longo do eixo-*b* da estrutura MFI. Isto significa a ocorrência do crescimento anisotrópico dos cristais zeolíticos e a formação de cristais com diferentes formas. Vale salientar que apesar da morfologia dos cristais zeolíticos ser dependente da natureza do cátion orgânico utilizado, significantes mudanças nas propriedades dos poros dos materiais zeolíticos não foram observadas.

Tratando-se dos materiais mesoporosos à base de sílica, sabe-se que o diâmetro de poros e sua uniformidade na estrutura são fortemente dependentes da natureza do cátion orgânico empregado. Diversos estudos demonstram um aumento considerável do diâmetro de poros da sílica MCM-41 através do emprego de surfactantes catiônicos com diferentes comprimentos de cauda hidrofóbica (HUO e colaboradores, 1996; LIN e colaboradores, 1997; RYOO e colaboradores, 1999). Além do emprego de diferentes surfactantes, a adição de aditivos orgânicos (*swelling agents*) à mistura de síntese (CORMA e colaboradores, 1997b) e a utilização de tratamentos pós-síntese (HUO e colaboradores, 1996) representam alternativas eficazes de se obter sílicas mesoporosas com diferentes propriedades de poros.

Neste contexto, o presente estudo tem como objetivo geral verificar a influência de surfactantes catiônicos com diferentes tamanhos de cabeça hidrofílica e diferentes comprimentos de cauda hidrofóbica na síntese de sílicas híbridas mesoporosas e microporosas.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Investigar a influência de surfactantes catiônicos com cauda cetila e diferentes tamanhos de cabeça hidrofílica (cetiltrialquilamônio) e cabeça tripropilamônio e diferentes comprimentos de cauda hidrofóbica (alquiltripropilamônio) na síntese e propriedades de sílicas híbridas mesoporosas e microporosas.

2.2 Objetivos específicos

- ✓ Otimização dos parâmetros da reação de quaternização, temperatura e tempo de reação, para obtenção do surfactante brometo de cetiltripropilamônio $C_{16}Pr_3Br$ e dos demais surfactantes sintetizados neste estudo;
- ✓ Avaliação do emprego de surfactantes com cauda cetila (contendo 16 átomos de carbono) e cabeça hidrofílica de diferentes tamanhos (cetiltrialquilamônio) na obtenção de sílicas híbridas mesoporosas;
- ✓ Avaliação do emprego de surfactantes com tamanho de cabeça hidrofílica fixa constituída por três radicais propila (tripropilamônio) e cauda hidrofóbica de diferentes comprimentos (alquiltripropilamônio, C_nPr_3Br , $n = 14-22$), na obtenção de sílicas híbridas mesoporosas;
- ✓ Avaliação da substituição do agente direcionador de estrutura zeolítico, hidróxido de tetrapropilamônio TPAOH pelo surfactante brometo de cetiltripropilamônio $C_{16}Pr_3Br$ para obtenção da zeólita com estrutura MFI através da composição de síntese sugerida por MINTOVA; VALTCHEV, 2002.
- ✓ Reprodução e avaliação do emprego do surfactante brometo de cetiltrimetilamônio $C_{16}Me_3Br$ na obtenção da zeólita com estrutura MFI através da composição de síntese sugerida por CHE e colaboradores, 2014, bem como:
 - Influência da temperatura e do tempo de tratamento hidrotérmico;

✓ Avaliação da substituição do surfactante brometo de cetiltrimetilamônio $C_{16}Me_3Br$ pelo surfactante brometo de cetiltripropilamônio $C_{16}Pr_3Br$ para obtenção da zeólita com estrutura MFI através da composição de síntese sugerida por CHE e colaboradores, 2014, bem como:

- Influência da temperatura e do tempo de tratamento hidrotérmico;

✓ Avaliação da substituição do surfactante brometo de cetiltrimetilamônio $C_{16}Me_3Br$ pelos surfactantes brometo de alquiltripropilamônio C_nPr_3Br , $n = 16-22$ para obtenção da zeólita com estrutura MFI através da composição de síntese sugerida por CHE e colaboradores, 2014, bem como:

- Influência da inserção do agente direcionador de estrutura zeolítico, brometo de tetrapropilamônio TPABr à mistura de síntese contendo os cátions alquiltripropilamônio;

✓ Avaliação da atividade e estabilidade catalítica (em alguns casos) dos materiais obtidos na reação modelo de transesterificação do acetato de etila.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Surfactantes e sua classificação

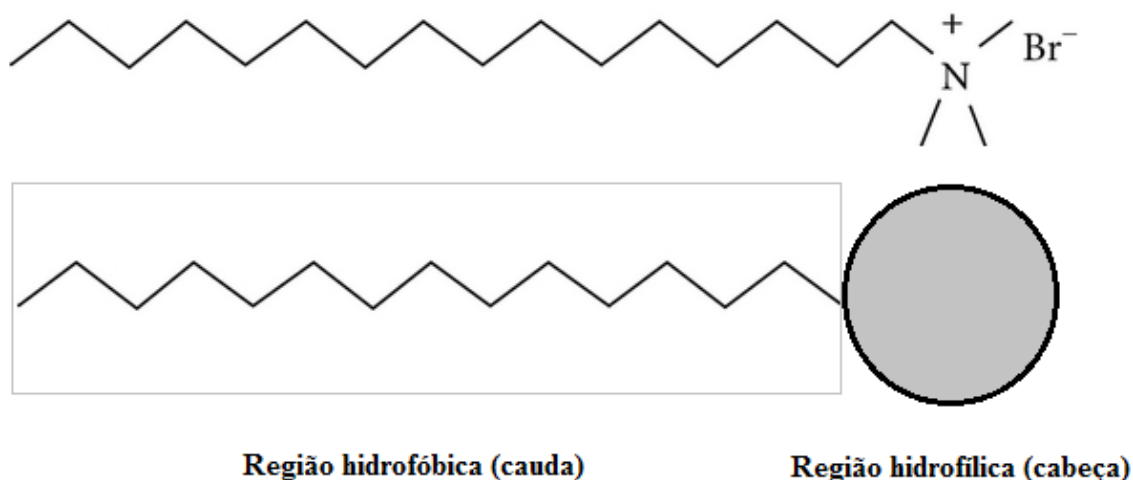
Fluidos com propriedades de auto-organização de longo alcance são considerados fluidos complexos e são representados pelas suspensões coloidais, fluidos magnéticos e os cristais líquidos. Os cristais líquidos, em particular, são caracterizados por apresentar um grau de ordem molecular intermediário entre a ordem orientacional e posicional de longo alcance, típica dos sólidos e a desordem de longo alcance, apresentada pelos líquidos e gases. Este tipo de sistema apresenta anisotropia em suas propriedades ópticas, elétricas e magnéticas, comuns de um sólido cristalino anisotrópico e propriedades mecânicas típicas dos líquidos, o que caracteriza sua fluidez (BECHTOLD, 2005).

Os cristais líquidos dividem-se em duas categorias em função dos parâmetros mais relevantes nas transições de fase, em termotrópicos e liotrópicos (PRIESTLEY, 1979 apud BECHTOLD, 2005). Os cristais líquidos termotrópicos são constituídos por substâncias orgânicas anisométricas. As propriedades deste tipo de sistema são fortemente dependentes da temperatura e são geralmente utilizadas para a fabricação de dispositivos eletro-ópticos, sensores de temperatura e pressão (BECHTOLD, 2005).

Já os cristais líquidos liotrópicos possuem dois ou mais constituintes, sendo uma mistura entre um ou mais compostos anfifílicos e um solvente (em geral, a água). Os compostos anfifílicos, denominados de surfactantes, agentes ativos de superfície ou ainda, tensoativos são moléculas orgânicas constituídas por uma região apolar ou hidrofóbica, que interage fracamente com as moléculas de água e uma região polar ou hidrofílica, que interage fortemente com as moléculas de água através de interações dipolo-dipolo (TADROS, 2005).

A região hidrofóbica ou “cauda” é constituída tipicamente por uma ou mais cadeias hidrocarbônicas lineares contendo de 8-18 átomos de carbono, podendo apresentar ou não ligações insaturadas enquanto a região hidrofílica ou “cabeça” é geralmente constituída por um grupo iônico (TADROS, 2005), como pode ser observado na Figura 3.1.

Figura 3.1: Fórmula estrutural química e representação esquemática do surfactante, brometo de cetiltrimetilamônio, abreviadamente $C_{16}Me_3Br$.



Os surfactantes são amplamente empregados na indústria química, sendo utilizados na síntese de detergentes, tintas, corantes, cosméticos, fármacos, agroquímicos, fibras e plásticos (TADROS, 2005). Essas moléculas apresentam ainda um importante papel na indústria petrolífera. Geralmente são adicionadas à óleos residuais (*oil tertiary recovery*) com o objetivo de aumentar sua mobilidade através da modificação da tensão superficial entre esses e a água, o que permite que em média 10 % do petróleo presente nos reservatórios seja recuperado (GREEN, 2003).

A classificação dos surfactantes é realizada em função da natureza química de sua cabeça hidrofílica, ou seja, surfactantes que possuem a cabeça carregada negativamente e positivamente são chamados surfactantes aniônicos e catiônicos, respectivamente. Surfactantes não carregados são chamados surfactantes não-iônicos e aqueles carregados com ambas as cargas negativa e positiva são denominados surfactantes anfóteros ou zwitteriônicos (SANTOS e colaboradores, 2013). Alguns exemplos dos diferentes tipos de surfactante podem ser observados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Exemplos de moléculas de surfactante (SANTOS e colaboradores, 2013).

Aniônicos	
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COO}^-\text{Na}^+$	Dodecanoato de sódio
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4^-\text{Na}^+$	Dodecilsulfato de sódio
Catiônicos	
$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$	Brometo de cetiltrimetilamônio
$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}^+(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{Br}^-$	Brometo de cetiltripropilamônio
Não-iônicos	
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}\text{OH}$	Éter hexadecil (20)-polioxietilênico (Brij 58)
$\text{C}_8\text{H}_{17}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4\text{OH}$	Éter 1,1,3,3-tetrametil-butil-fenil (9,5)-poli-oxietilênico (Triton X-100)
Anfóteros	
$\text{C}_{12}\text{N}_{25}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COO}^-$	N-dodecil-N,N-dimetil-betaína
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3^-$	3-(N-dodecil-N,N-dimetilamônio)-propano-1-sulfonato

Os surfactantes catiônicos, em particular, são sais de amônio quaternário, frequentemente do tipo $\text{R}^1\text{R}^2_3\text{N}^+\text{X}^-$, onde $\text{R}^1 = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, $n \geq 12$ e $\text{R}^2 = \text{C}_m\text{H}_{2m+1}$, $m = 1 \sim 4$, $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , OH^- , sendo essencialmente obtidos por meio de reações de quaternização de aminas terciárias com halogênios (TADROS, 2005).

Geralmente, os surfactantes catiônicos são estáveis quimicamente às alterações de pH (ácido e alcalino) e tolerantes à presença de eletrólitos. No entanto, a característica mais apreciada destes surfactantes é sua tendência de adsorção em superfícies carregadas negativamente, podendo ser empregados como agente anticorrosivo para o aço, coletores de flotação, dispersantes para pigmentos inorgânicos, agente antiestático para plásticos, agentes *anti-caking* para fertilizantes e bactericidas (TADROS, 2005). Estes surfactantes também têm sido utilizados com êxito, na obtenção de materiais mesoporosos, tais como os materiais da família M41s e SBA-*n*, os quais são principalmente obtidos por meio do surfactante catiônico, brometo de cetiltrimetilamônio, $\text{C}_{16}\text{Me}_3\text{Br}$ (HUO e colaboradores, 1996).

3.2 Propriedades físico-químicas de soluções de surfactante e concentração micelar crítica

A natureza anfifílica dos surfactantes faz com que estas moléculas apresentem duas importantes propriedades, sendo essas: (i) a capacidade de redução da tensão superficial, quando estas moléculas são adsorvidas em uma interface específica (ar-água ou óleo-água) e ainda (ii) a capacidade de se associarem e organizarem em solução (SANTOS e colaboradores, 2013).

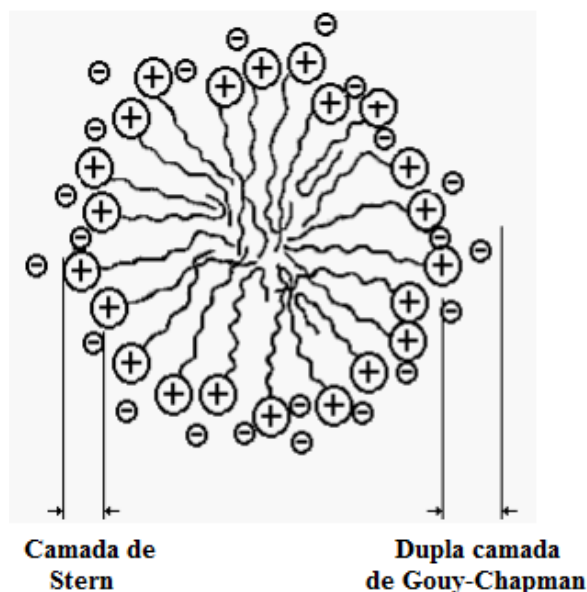
O processo de associação dos surfactantes iônicos dando origem as denominadas “micelas” é resultado de um delicado conjunto de interações moleculares, o qual envolve o balanço entre (i) as interações de *van der Waals* entre as caudas hidrofóbicas e (ii) as interações eletrostáticas entre as cabeças hidrofílicas e seus contra-íons (TANFORD, 1993).

Muitos dos surfactantes iônicos associam-se espontaneamente em solução aquosa, formando micelas com número de agregação (número de moléculas de surfactante nas micelas) entre 50 e 100. Em muitos casos, as micelas possuem formato esférico, resultando em uma dispersão isotrópica e com baixa viscosidade (SANTOS e colaboradores, 2013). Este processo de associação dos surfactantes pode ser afetado ainda por vários parâmetros externos tais como, o tipo de solvente, temperatura, força iônica, pH, pressão, tipo de co-solvente, entre outros (KRESHECK, 1997).

A estrutura micelar é usualmente representada pelo modelo clássico proposto por HARTLEY, 1939, o qual sugere que as micelas são essencialmente gotículas líquidas de dimensões coloidais, onde as cabeças hidrofílicas das moléculas de surfactante estão situadas na superfície, como pode ser observado na Figura 3.2.

Esta estrutura é formada por três regiões distintas, sendo essas: (i) um núcleo constituído pelas caudas hidrofóbicas, cujo raio depende do número de átomos de carbono destas caudas, (ii) uma região onde localizam-se as cabeças hidrofílicas juntamente com seus contra-íons associados, denominada, camada *Stern*, cuja espessura depende do tamanho da cabeça hidrofílica e (iii) uma região denominada dupla camada elétrica de *Gouy-Chapman*, que engloba os contra-íons não associados à micela (PIRES, EL SEOUD, 2002).

Figura 3.2: Representação esquemática de uma micela formada por moléculas de surfactante catiônico. Modificado de PIRES; EL SEOUD, 2002.



Em baixas temperaturas, a solubilidade das moléculas de surfactante em solução aquosa é baixa e apresenta a fração de moléculas de surfactante livres, em equilíbrio com a fração de moléculas de surfactante associadas. Existe, portanto, um ponto crítico de temperatura e concentração onde, acima desse ponto, a solubilidade das moléculas de surfactante aumenta rapidamente e essa solução consiste essencialmente das micelas do surfactante. Esse ponto é denominado, temperatura *Krafft* ou temperatura concentração micelar crítica (TMC) e concentração micelar crítica (CMC). Abaixo da TMC e CMC, as micelas não são formadas.

A natureza química da molécula do surfactante e do solvente empregado além do comprimento da cauda hidrofóbica, bem como o tamanho da cabeça hidrofílica da molécula do surfactante influenciam fortemente os valores da CMC. Os valores da CMC de diferentes surfactantes catiônicos do tipo, $R^1R^2_3N^+X^-$, onde $R^1 = C_nH_{2n+1}$, $n = 8 \sim 16$ e $R^2 = C_mH_{2m+1}$, $m = 1 \sim 4$, em função do comprimento e tamanho da cauda e cabeça, respectivamente, são apresentados na Tabela 3.2. (BUCKINGHAM e colaboradores, 1993).

Tabela 3.2: Concentração micelar crítica (mol.L^{-1}) em função do comprimento da cauda hidrofóbica e do tamanho da cabeça hidrofílica dos surfactantes catiônicos do tipo, $\text{R}^1\text{R}^2_3\text{N}^+\text{X}^-$, onde $\text{R}^1 = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, $n = 8 \sim 16$ e $\text{R}^2 = \text{C}_m\text{H}_{2m+1}$, $m = 1 \sim 4$. Modificado de BUCKINGHAM et al., 1993.

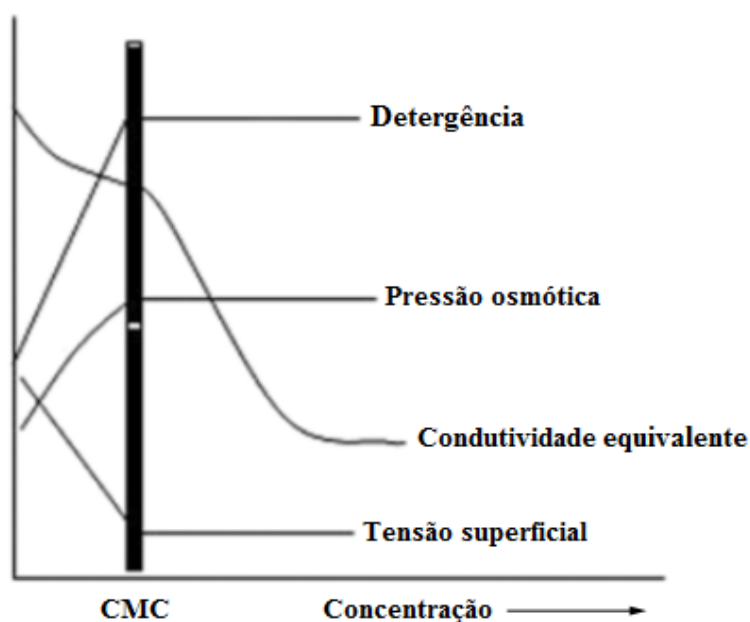
Número de átomos de carbono da cauda hidrofóbica (C_n)	Cabeça hidrofílica			
	CH_3	C_2H_5	C_3H_7	C_4H_9
n				
8	0,34	0,28	0,22	0,15
10	$6,5 \cdot 10^{-2}$	-	-	-
12	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	-	$4,8 \cdot 10^{-3}$
14	$3,6 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$
16	$9,0 \cdot 10^{-4}$	$7,3 \cdot 10^{-4}$	$4,6 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$

Verifica-se que para um determinado tamanho da cabeça, os valores da CMC diminuem com o aumento do comprimento da cauda hidrofóbica dos surfactantes $\text{R}^1\text{R}^2_3\text{N}^+\text{X}^-$ e vice-versa. Ou seja, para um determinado comprimento de cauda hidrofóbica, observa-se uma diminuição da CMC com o aumento do tamanho da cabeça desses surfactantes.

Sob baixas concentrações de surfactante, a maioria das propriedades físico-químicas das dispersões aquosas contendo moléculas de surfactante são similares às propriedades de soluções contendo apenas um eletrólito simples. Uma exceção é a tensão superficial que decresce rapidamente até a CMC e torna-se praticamente constante após essa. Este comportamento é decorrente do aumento da adsorção das moléculas de surfactante na interface ar-água, levando ao rompimento das ligações de hidrogênio locais e promovendo a formação das micelas com o aumento da concentração de surfactante (SANTOS e colaboradores, 2013).

A variação de algumas propriedades físico-químicas de uma dispersão contendo moléculas de surfactante, tais como, detergência, pressão osmótica, tensão superficial e condutividade equivalente em função de sua concentração, pode ser observada na Figura 3.3.

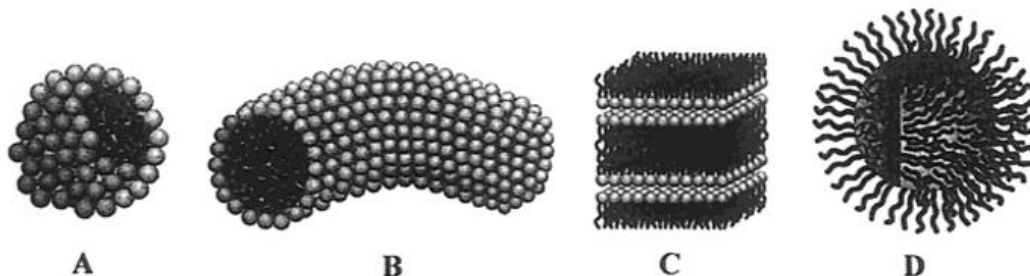
Figura 3.3: Variação de algumas propriedades físico-químicas de uma solução de surfactante iônico, antes e após a concentração micelar crítica (CMC). Modificado de MANIASSO, 2001.



3.3 Fator de empacotamento

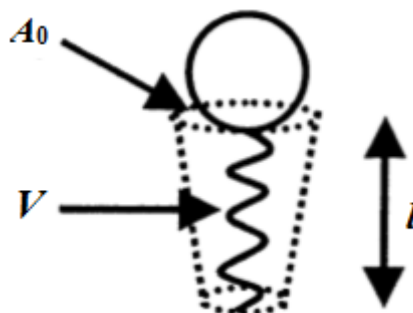
As micelas podem se organizar de diferentes formas em uma dispersão aquosa, como pode ser observado na Figura 3.4. Diversos modelos foram propostos a fim de explicar como se dá esta organização e de um modo geral, esses levam em conta, (i) as interações entre as caudas hidrofóbicas das moléculas de surfactante, (ii) as restrições geométricas em função da associação destas moléculas, (iii) a troca entre as moléculas de surfactante livres e associadas em solução, (iv) a entropia e entalpia da associação e (v) as repulsões eletrostáticas entre as cabeças hidrofílicas das moléculas de surfactante (SOLER-LLLIA e colaboradores, 2002).

Figura 3.4: Diferentes formas de organização das micelas em dispersão aquosa (A: Micelas esféricas, B: Cilíndricas, C: Lamelar, D: Inversas). Modificado de SOLER-LLLIA e colaboradores, 2002.



Atualmente o modelo mais aceito, foi proposto por ISRAELACHVILI e colaboradores, 1976 e leva essencialmente em conta, a geometria das moléculas de surfactante. Estas moléculas são modeladas considerando as caudas hidrofóbicas como um fragmento cônico e as cabeças hidrofílicas como esferas, como verificado na Figura 3.5.

Figura 3.5: Representação esquemática da molécula de surfactante de acordo com o modelo proposto ISRAELACHVILI e colaboradores, 1976. Modificado de SOLER-LLLIA e colaboradores, 2002.



Matematicamente, pode-se correlacionar a geometria das moléculas de surfactante com a forma que se dará a organização destas moléculas em micelas, através de um parâmetro denominado fator de empacotamento, g , representado pela Equação 3.1. A Tabela 3.3 relaciona as diferentes formas micelares em função dos valores do fator de empacotamento g .

$$g = \frac{V}{A_0 l} \quad \text{Equação 3.1}$$

Em que:

V : representa o volume total da cauda hidrofóbica do surfactante;

A_0 : representa a área efetiva da cabeça hidrofílica do surfactante e

l : representa o comprimento da cauda hidrofóbica do surfactante.

Tabela 3.3: Diferentes formas micelares em função dos valores do fator de empacotamento g . Modificado de SOLER-LLLIA e colaboradores, 2002.

g	Organização Micelar	Característica da molécula de surfactante
$g < 0,33$	Micelas esféricas	Única cauda hidrofóbica com cabeça hidrofílica grande
$0,33 < g < 0,5$	Micelas cilíndricas	Única cauda hidrofóbica com cabeça hidrofílica pequena
$0,5 < g < 1$	Micelas alongadas	Duas caudas hidrofóbicas
$1 < g < 2$	Micelas lamelares	
$2 < g < 3$	Micelas cilíndricas inversas	Duas caudas hidrofóbicas com cabeça hidrofílica pequena
$g > 3$	Micelas esféricas inversas	

3.4 Materiais Mesoporosos

De acordo com a classificação IUPAC, sólidos porosos podem ser agrupados em função do diâmetro de seus poros em três categorias (XU e colaboradores, 2007), sendo essas:

- (i) Materiais Microporosos → Diâmetro de poros < 2 nm;
- (ii) Materiais Mesoporosos → Diâmetro de poros $\sim 2 - 50$ nm e
- (iii) Materiais Macroporosos → Diâmetro de poros > 50 nm.

Os materiais mesoporosos, em particular, surgiram da necessidade de superação dos problemas difusionais comumente apresentados pelos materiais zeolíticos (XU e colaboradores, 2007). O crescente interesse da comunidade científica no seu desenvolvimento deve-se ao fato destes materiais possuírem propriedades exclusivas, tais como:

- (i) Tamanho de poros e morfologia bem definida e estreita distribuição de diâmetro de poros;
- (ii) Poros (ou canais) altamente ordenados em nível nanométrico;
- (iii) Diâmetro de poros ajustável numa faixa entre 1,3 e 30 nm;
- (iv) Diferentes estruturas, composições da parede e formato dos poros;
- (v) Alta área superficial e alta porosidade;
- (vi) Possibilidade de introdução de microporosidade na parede amorfa (XU e colaboradores, 2007).

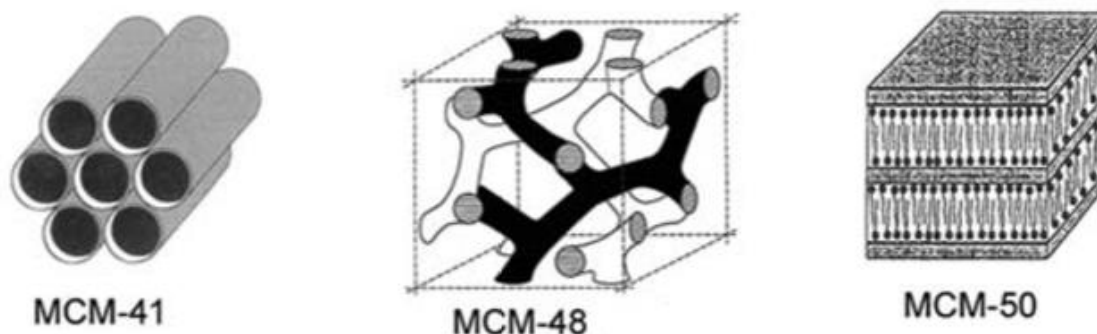
Um dos primeiros e relevantes trabalhos relacionados à síntese dos materiais mesoporosos foi citado por YANAGISAWA e colaboradores, 1990. Os autores desenvolveram um método para a obtenção de sílicas mesoporosas através da utilização do silicato lamelar hidratado, denominado kanemita ($\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), como fonte de sílica e de surfactantes alquiltrimetilamônio ($\text{C}_n\text{Me}_3\text{Cl}$), como agentes direcionadores de estrutura. Por meio da variação do comprimento da cauda hidrofóbica deste surfactante, os autores demonstraram que as lamelas da kanemita foram intercaladas com as moléculas do surfactante, além disso, os diâmetros dos poros das sílicas obtidas puderam ser ajustados entre 2 e 4 nm. Vale salientar, no entanto, que as sílicas obtidas não apresentaram estruturas ordenadas.

Posteriormente, em 1992, um grupo de pesquisadores da *Mobil Oil Corporation* demonstrou a síntese de uma nova classe de materiais mesoporosos ordenados, denominados materiais da família M41S. A obtenção destes materiais à base de sílica ocorre através da associação das moléculas de surfactante em micelas, que atuam como “moldes de mesoporos”. O desenvolvimento dos materiais da família M41S foi de grande importância para a comunidade científica, uma vez que rompeu o princípio tradicional da síntese das zeólitas, baseado no emprego de uma única molécula orgânica como agente direcionador de estrutura (XU e colaboradores, 2007).

Dentre os materiais da família M41S, destacam-se as estruturas, MCM-41, que consiste em uma estrutura alumino/metal-silicato formada por um arranjo mesoporoso hexagonal, com sistema de poros unidimensionais, MCM-48, que possui um arranjo

mesoporoso cúbico de canais interconectados e a MCM-50 que apresenta um arranjo lamelar constituído por uma dupla camada de surfactante alternada por camadas de sílica (GRECCO e colaboradores, 2013). A representação esquemática destas estruturas pode ser observada na Figura 3.6.

Figura 3.6: Representação esquemática das estruturas típicas dos materiais mesoporosos da família M41s. Modificado de XU e colaboradores, 2007.

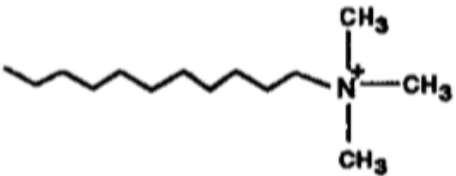
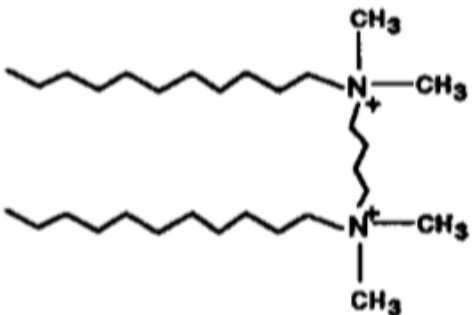
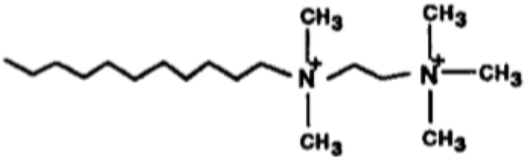
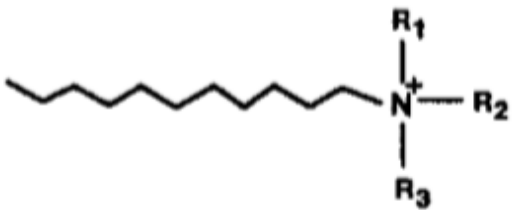
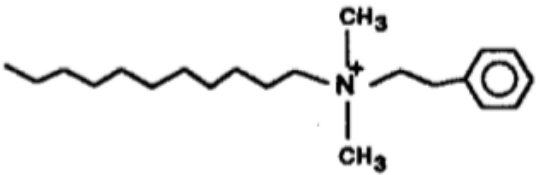


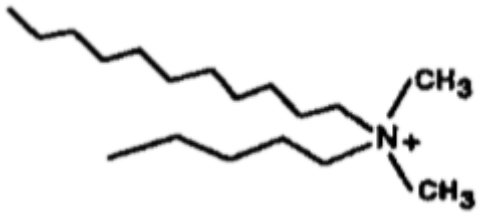
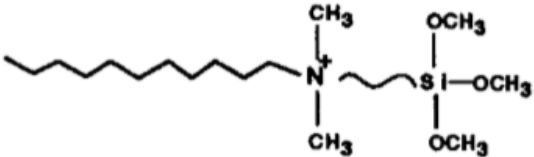
Após o desenvolvimento dos materiais da família M41S, vários sistemas de síntese para formação dos materiais mesoporosos ordenados vêm sendo investigados. Como exemplo, os materiais mesoporosos da família SBA-*n* (*Santa Barbara University*), desenvolvidos por HUO e colaboradores, 1996, apresentam uma grande variedade de materiais com diferentes estruturas, tais como os materiais SBA-1 (arranjo cúbico), SBA-3 (arranjo hexagonal), SBA-11 (arranjo cúbico), SBA-12 (arranjo hexagonal com sistema de poros tridimensional), SBA-14 (arranjo lamelar), SBA-15 (arranjo hexagonal com sistema de poros bidimensional), SBA-16 (arranjo cúbico centrado em uma cavidade mesoporosa), entre outros. A sílica mesoporosa SBA-15, em especial, desperta grande interesse da comunidade científica em função de sua elevada estabilidade térmica e hidrotérmica devido à maior espessura de suas paredes de sílica (entre 3 e 6 nm), constituídas por microporos com diâmetro entre 0,5 e 3 nm (GRECCO e colaboradores, 2013).

As condições de síntese para obtenção dos materiais mesoporosos ordenados podem ser as mais variadas, podendo ser desde condições extremamente ácidas (SBA-*n*) até condições extremamente alcalinas (M41S), a faixa de temperatura empregada pode variar entre temperaturas inferiores à temperatura ambiente até, aproximadamente 200 °C, além dos diferentes tipos de surfactantes (catiônico, aniônico, neutro) que podem ser empregados (XU e colaboradores, 2007). A Tabela 3.4 apresenta alguns exemplos de surfactantes catiônicos

que podem ser utilizados para obtenção dos materiais mesoporosos (HUO e colaboradores, 1996).

Tabela 3.4: Surfactantes catiônicos empregados por HUO e colaboradores, 1996.

Tipo de surfactante	Estrutura
<p>Alquiltrimetilamônio</p> $C_n\text{MeBr} - C_n\text{H}_{2n+1}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$ <p>$n = 10, 12, 16, 18, 20$ e 22</p>	
<p>Gemini</p> $C_m\text{H}_{2m+1}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_s\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$ <p>$m = 12, 14, 16, 18, 20, 22$ e $s = 2=12$</p>	
<p>Divalentes</p> C_{n-s-1} $C_n\text{H}_{2n+1}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_s\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ <p>$n = 12, 14, 16, 18, 20, 22$ e $s = 2, 3, 6$</p>	
$C_n\text{H}_{2n+1}\text{N}^+(\text{R}_1)(\text{R}_2)(\text{R}_3)$ <p>$n = 16, \text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3 = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7$</p>	
$C_n\text{H}_{2n+1}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_m\text{C}_6\text{H}_5$ <p>$n = 14, 16, 18, 20$ e $m = 1, 2, 3$</p>	

$C_nH_{2n+1}N^+(CH_3)_2C_mH_{2m+1}$ $n = 12, 16, 18 \text{ e } m = 2-6, 12, 16 \text{ e } 18$	
<p>Organosilano</p> $C_nH_{2n+1}N^+(CH_3)_2(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ $n = 14$	

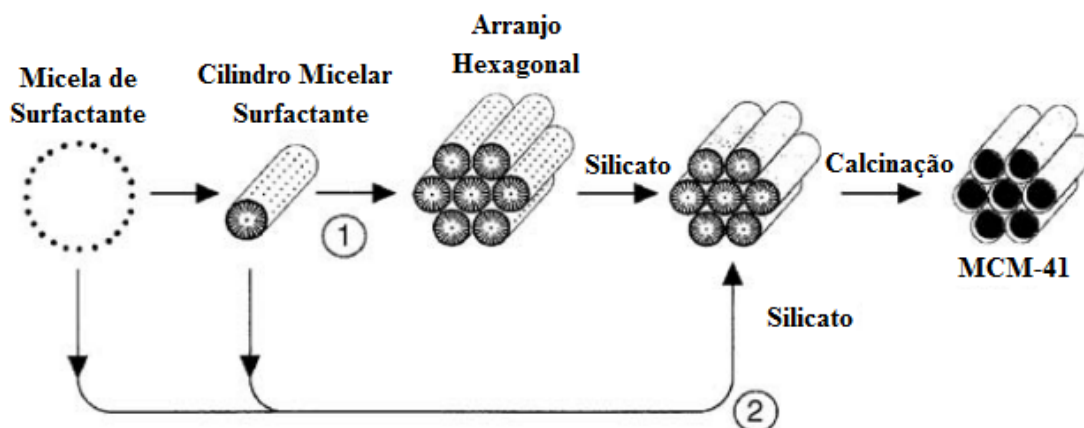
Os materiais mesoporosos das famílias M41S e SBA-*n* representam uma nova geração de materiais, que apesar de possuírem paredes de sílica amorfas e não ordenadas em nível atômico, o que faz com que estes apresentem baixa estabilidade hidrotérmica e força ácida, comparado aos materiais zeolíticos, apresentam poros ou canais regulares em nível nanométrico, o que confere-lhes características específicas de sólidos cristalinos. Vale salientar que a formação das paredes amorfas nestes materiais faz com que a modificação química desses seja facilitada, proporcionando a obtenção de materiais mesoporosos com diferentes composições da parede (XU e colaboradores, 2007).

3.4.1 Mecanismos de formação dos materiais mesoporosos

Em geral, o sistema de síntese para obtenção dos materiais mesoporosos é composto por três componentes principais, sendo essas, (i) as espécies inorgânicas, responsáveis pela formação da parede destes materiais, (ii) o surfactante, o qual será responsável pelo direcionamento da formação da fase mesoporosa e (iii) o solvente, onde as moléculas de surfactante irão se organizar em micelas.

O processo de formação dos materiais mesoporosos, em particular da sílica MCM-41, vêm sendo explicado através de dois mecanismos principais, denominados (1) mecanismo direcionamento por cristal líquido (LCT) e (2) mecanismo cooperativo, apresentados na Figura 3.7.

Figura 3.7: Mecanismos de formação da MCM-41, (1) mecanismo direcionamento por cristal líquido e (2) mecanismo cooperativo. Modificado de XU e colaboradores, 2007.



O mecanismo direcionamento por cristal líquido (1) foi proposto por KRESGE e colaboradores, 1992 e é baseado na pré-existência dos agregados das moléculas de surfactante em meio aquoso (micelas), antes da adição da fonte de sílica. Em resumo, este mecanismo envolve as seguintes etapas:

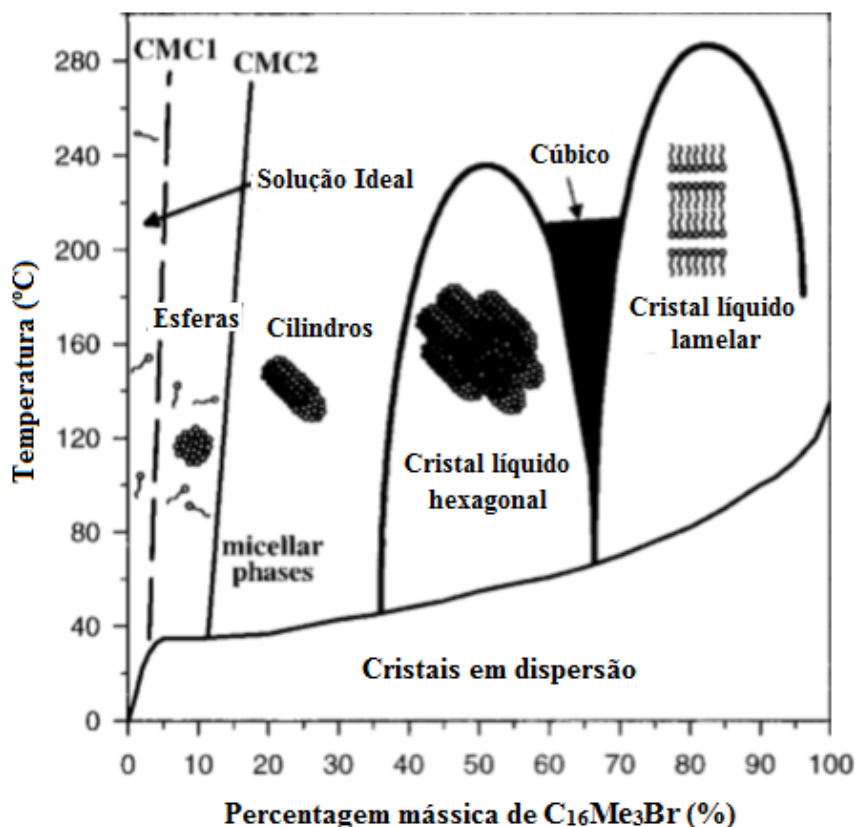
- (1) Formação das micelas de surfactante e organização das micelas em cilindros;
- (2) Empilhamento das micelas cilíndricas em estruturas cristal líquido regulares;
- (3) Formação de silicatos aniônicos provenientes do precursor de sílica empregado (geralmente, TEOS) e adsorção desses na superfície micelar, carregada positivamente;
- (4) Remoção do surfactante por calcinação ou extração do solvente.

Vale destacar que as etapas (1-4) deste mecanismo são fortemente influenciadas por variações nas condições de síntese, tais como, alterações na força iônica da solução, concentração de cargas aniônicas provenientes das espécies de sílica, concentração do surfactante em solução e ainda da adição de co-surfactantes (XU e colaboradores, 2007).

De acordo com o mecanismo direcionamento por cristal líquido não seria possível a formação da fase cristal líquido e conseqüentemente a obtenção de qualquer fase mesoporosa a partir de concentrações de surfactante inferiores à CMC. Como exemplo, a Figura 3.8 apresenta o diagrama proposto por RAMAN e colaboradores, 1993, em que se verifica

claramente a influência da concentração do surfactante $C_{16}Me_3Br$ na organização micelar e formação do sistema cristal líquido.

Figura 3.8: Diagrama da fase cristal líquido para o sistema $C_{16}Me_3Br$ -Água. Modificado de RAMAN e colaboradores, 1996.



No diagrama têm-se as regiões de domínio da fase cristal líquido para o surfactante $C_{16}Me_3Br$. Em concentrações abaixo da concentração micelar crítica 1 (CMC1), as moléculas de surfactante $C_{16}Me_3Br$ encontram-se livres em solução. À medida que sua concentração aumenta, entre a CMC1 e a CMC2, verifica-se a formação de micelas esféricas. Em concentrações superiores à CMC2, pode-se observar a formação de micelas cilíndricas, hexagonais e lamelares.

O segundo mecanismo (Figura 3.7 - 2), denominado mecanismo cooperativo foi proposto por CHEN e colaboradores, 1993 para a síntese da MCM-41 e sugere que as espécies de sílica não se condensam ao redor das micelas e sim, interagem cooperativamente com as moléculas do surfactante para formação da fase cristal líquido com o decorrer da síntese. Resumidamente, o mecanismo cooperativo envolve as seguintes etapas:

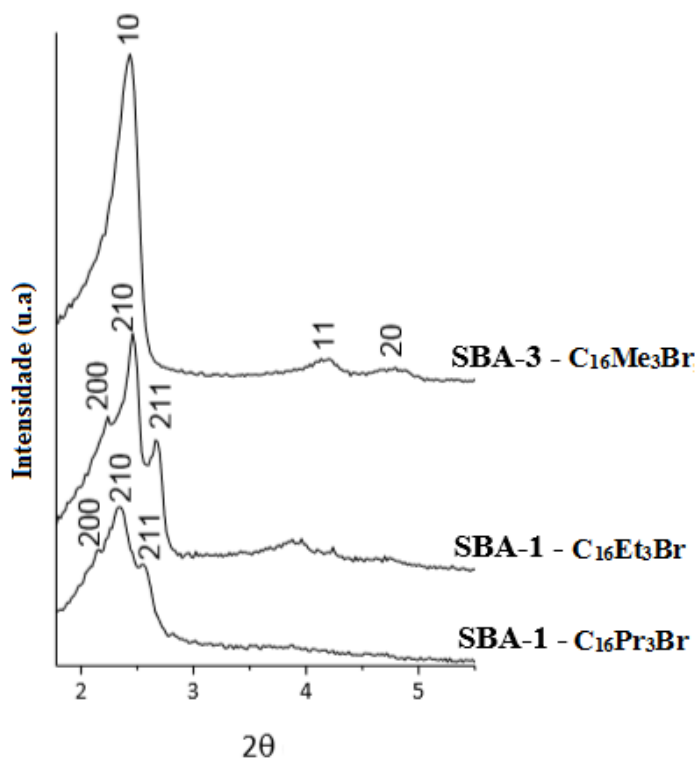
- (1) Formação das micelas de surfactante e interação dessas com as espécies de silicato;
- (2) Polimerização das espécies de silicato na região interfacial silicato-surfactante;
- (3) Formação da estrutura mesoporosa ordenada hexagonalmente por meio da condensação das espécies de silicato com as moléculas de surfactante.
- (4) Remoção surfactante por calcinação ou extração do solvente.

Basicamente este mecanismo sugere que a compensação de cargas entre as moléculas de surfactante catiônicas e as espécies de silicato aniônicas seria a força motriz para a organização dos complexos silicato-surfactante em matrizes ordenadas mesoporosas. No entanto, ainda não é possível por meio deste mecanismo explicar como estes complexos se organizam em diferentes estruturas quando a razão molar surfactante:sílica é alterada (XU e colaboradores, 2007).

Atualmente, a fim de se entender o mecanismo de formação dos materiais mesoporosos, MICHAUX e colaboradores, 2012 estudaram a formação e evolução das micelas dos surfactantes catiônicos brometo de cetiltrimetilamônio ($C_{16}Me_3Br$), brometo de cetiltriethylamônio ($C_{16}Et_3Br$) e brometo de cetiltripropilamônio ($C_{16}Pr_3Br$) em meio ácido para formação dos materiais da família SBA-*n*, antes e após à adição da fonte de sílica, através da técnica de espalhamento de raios X à ângulos pequenos (SAXS).

Primeiramente, a Figura 3.9 apresenta os difratogramas de raios X das sílicas preparadas com os três surfactantes em meio ácido. A utilização do surfactante $C_{16}Me_3Br$ resultou na formação da fase mesoporosa hexagonal, SBA-3 (versão ácida da MCM-41). Já com os demais surfactantes, $C_{16}Et_3Br$ e $C_{16}Pr_3Br$, os quais apresentam maior tamanho de cabeça, resultaram na formação da fase mesoporosa cúbica, SBA-1.

Figura 3.9: Difratogramas de raios X dos materiais sintetizados com os surfactantes $C_{16}Me_3Br$, $C_{16}Et_3Br$ e $C_{16}Pr_3Br$ em meio ácido. Modificado de MICHAUX e colaboradores, 2012.

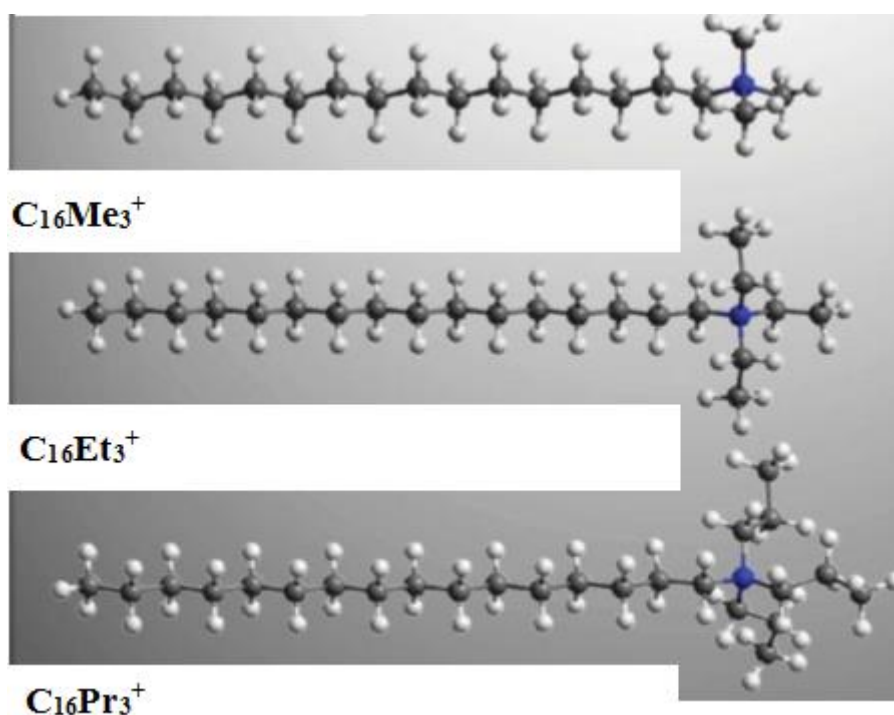


Através da análise de SAXS foi possível a obtenção das curvas de espalhamento das micelas dos surfactantes $C_{16}Me_3Br$ e $C_{16}Et_3Br$ em água antes da adição da fonte de sílica. O ajuste dessas curvas foi realizado através de um modelo micelar elíptico (*elipsoidal core-shell micelle model*) que considera que as micelas desses surfactantes apresentam formato próximo à um elipsoide prolato (MICHAUX e colaboradores, 2012).

Segundo MICHAUX e colaboradores, 2012, quando o surfactante $C_{16}Me_3Br$ foi empregado como agente direcionador de estrutura para formação da fase mesoporosa hexagonal SBA-3, verificou-se no início da reação a presença de micelas elípticas e sua transição para cilindros isolados após a adição da fonte de sílica e antes da formação da fase mesoporosa hexagonal. De maneira análoga, quando o surfactante $C_{16}Et_3Br$ foi utilizado como agente direcionador de estrutura observou-se a formação de micelas elípticas, porém, nenhuma modificação no formato micelar foi observada após a adição da fonte de sílica, resultando na formação da fase cúbica mesoporosa SBA-1.

O surfactante $C_{16}Pr_3Br$ apresenta estrutura química similar aos surfactantes $C_{16}Me_3Br$, $C_{16}Et_3Br$, como pode ser observado na Figura 3.10, porém possui cabeça hidrofílica maior constituída por três radicais propila (tripropilamônio). O aumento da área ocupada por essa cabeça provoca uma diminuição de 35 % no valor do fator de empacotamento g (de 0,32 para 0,21), comparado ao surfactante $C_{16}Me_3Br$. Apesar desta diferença, de acordo com a Tabela 3.3, espera-se a formação de micelas esféricas para todos os surfactantes.

Figura 3.10: Representação esquemática das moléculas dos surfactantes $C_{16}Me_3Br$, $C_{16}Et_3Br$ e $C_{16}Pr_3Br$. Modificado de GUO e colaboradores, 2012.



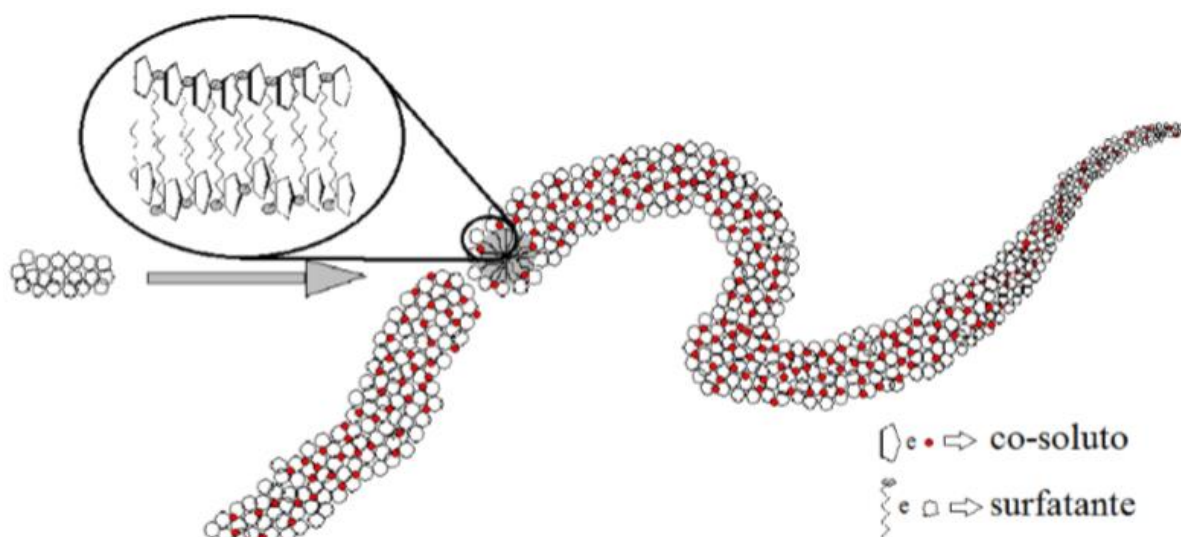
No entanto, de acordo com MICHAUX e colaboradores, 2012, quando o surfactante $C_{16}Pr_3Br$ foi empregado como agente direcionador de estrutura, uma inesperada mudança estrutural e a formação de micelas tubulares (*wormlike*) pôde ser observada.

Do ponto de vista químico, a formação de micelas alongadas a partir de surfactantes catiônicos é favorecida pela adição de sais inorgânicos, que tendem a permanecer entre as cabeças hidrofílicas dos surfactantes, diminuindo a repulsão entre as mesmas. Entretanto, a formação dessas micelas pode ocorrer de forma muito mais intensa se sais orgânicos específicos são adicionados ao sistema de síntese. Os ânions orgânicos, neste caso, são

chamados de co-soluto. De maneira análoga aos ânions inorgânicos, estes ânions posicionam-se entre as cabeças dos surfactantes, permitindo a aproximação dentre elas. Desta forma, é possível o “enfileiramento” de uma grande quantidade das moléculas de surfactante (REHAGE; HOFFMANN apud ITO; SABADINI, 2011).

A representação esquemática de uma micela tubular pode ser verificada na Figura 3.11. Geralmente, a presença de micelas tubulares numa dispersão aquosa pode ser observada através do aumento da viscosidade relativa do meio e além disso, o comportamento reológico destes sistemas são similares aos sistemas constituídos por polímeros (BUWALDA e colaboradores, 2000).

Figura 3.11: Representação esquemática de uma micela tubular (*wormlike*). Modificado de ITO; SABADINI, 2011.



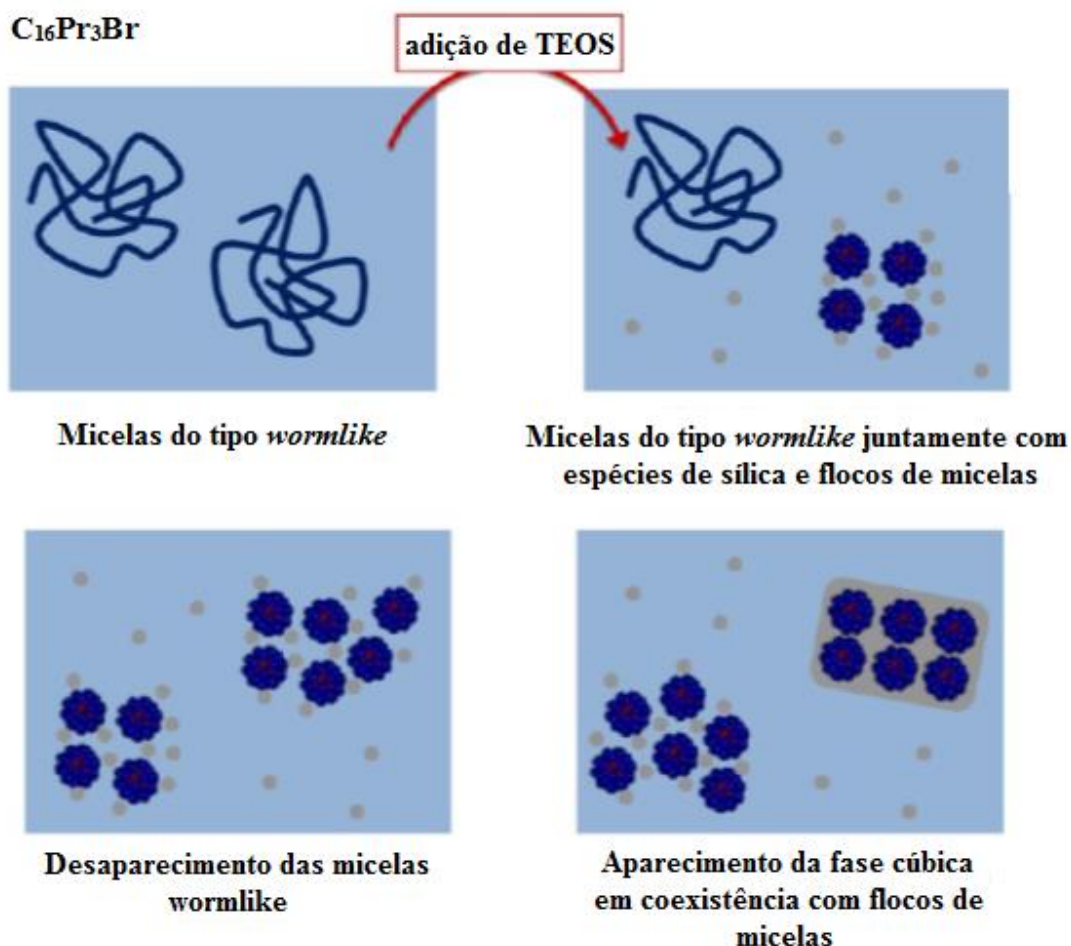
No caso do emprego do surfactante $C_{16}Pr_3Br$, de acordo com MICHAUX e colaboradores, 2012, a diminuição das repulsões eletrostáticas entre as cabeças tripropilamônio é decorrente de interações hidrofóbicas entre os radicais propila dentro da camada *Stern* das micelas desse surfactante. Estas interações hidrofóbicas levam à diminuição da área da cabeça A_0 e a modificação da organização micelar.

Após a adição da fonte de sílica, os autores verificaram a presença das micelas alongadas em coexistência com aglomerados concentrados do surfactante $C_{16}Pr_3Br$, constituídos por micelas esféricas. Com o passar do tempo de síntese, observou-se uma

diminuição na quantidade das micelas tubulares e a formação da fase mesoporosa cúbica SBA-1.

MICHAUX e colaboradores, 2012 sugerem que as micelas tubulares estejam atuando como um “reservatório” de moléculas do surfactante $C_{16}Pr_3Br$ e não como agente direcionador de estrutura. Sendo assim, a formação destas micelas não influencia o mecanismo de formação da fase cúbica SBA-1. A Figura 3.12 apresenta uma representação esquemática do mecanismo de formação da SBA-1 sintetizada com o surfactante $C_{16}Pr_3Br$.

Figura 3.12: Representação esquemática do mecanismo de formação da fase mesoporosa cúbica SBA-1 sintetizada com o surfactante $C_{16}Pr_3Br$. Modificado de MICHAUX e colaboradores, 2012.



Vale destacar, que os mecanismos de formação da sílica SBA-1 a partir dos surfactantes $C_{16}Et_3Br$ (não apresentado) e $C_{16}Pr_3Br$ e da sílica SBA-3 a partir do surfactante $C_{16}Me_3Br$ (não apresentado), propostos por MICHAUX e colaboradores, 2012 concordam

com o mecanismo cooperativo proposto por CHEN e colaboradores, 1993 para a síntese da MCM-41.

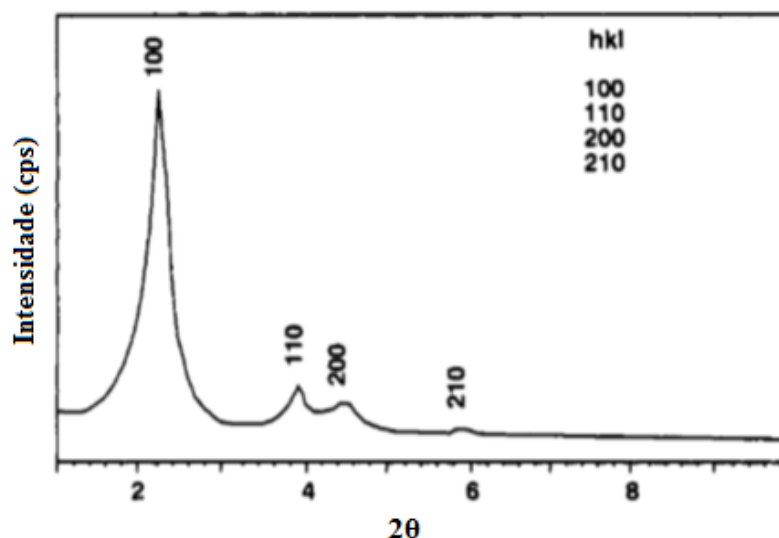
3.4.2 Materiais da família M41S: MCM-41

Dentre os materiais da família M41S, a sílica mesoporosa MCM-41, tem sido amplamente estudada por apresentar características particulares como (i) um sistema de poros ajustável (diâmetro de poros entre 1,5 – 10 nm), (ii) elevada área superficial ($\geq 1200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), (iii) estreita distribuição de diâmetro de poros, (iv) boa estabilidade térmica, além de (v) permitir modificações em sua superfície e poder ser obtida (vi) sob diferentes condições de síntese (SAYARI e colaboradores, 1999).

A síntese da MCM-41 pode ser realizada por meio de tratamento hidrotérmico (GRÜN e colaboradores, 1999). Independente do procedimento adotado para obtenção desta sílica, necessita-se de uma fonte de sílica (sílica pirolisada-Aerosil, sílica coloidal, TEOS ou TMOS), uma fonte alcalina (NaOH ou NH_4OH) e um agente direcionador de estrutura, comumente o surfactante brometo de cetiltrimetilamônio, $\text{C}_{16}\text{Me}_3\text{Br}$.

A Figura 3.13 apresenta um difratograma de raios X característico da MCM-41. A presença dos planos de difração $hk0$, (100), (110), (200) e (210), indicam a formação da MCM-41 com boa organização. A razão das distâncias interplanares referentes a estes quatro planos em relação à distância interplanar referente ao plano de difração (100) ($d_{hk0}:d_{100}$) equivalem a 1, $\sqrt{3}$, 2 e $\sqrt{7}$ (HUO e colaboradores, 1996).

Figura 3.13: Difratoograma de raios X à ângulo pequeno da sílica MCM-41. Modificado de BECK e colaboradores, 1992.

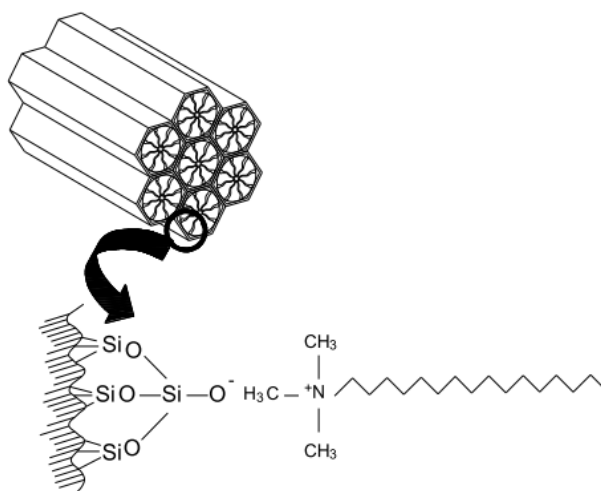


3.4.2.1 Basicidade da MCM-41

De acordo com a literatura, além da impregnação de metais alcalinos (Li, Na, K, Rb, Cs) diretamente à MCM-41 (MICHALSKA e colaboradores, 2006) ou de sua funcionalização, através do ancoramento de bases orgânicas aos grupos silanóis (LASPERAS e colaboradores, 1997), uma outra maneira de se obter a MCM-41 com propriedades básicas é utilizá-la tal como sintetizada (híbrida) ou seja, sem a etapa de calcinação e consequentemente, sem que as moléculas do surfactante sejam removidas dos seus poros (MARTINS e colaboradores, 2006).

Alguns autores, tais como KUBOTA e colaboradores, 2004 e MARTINS e colaboradores, 2006 verificaram através das técnicas de ^{29}Si RMN (ressonância magnética nuclear) e O1s XPS (espectroscopia de fotoelétrons estimulados por raios X) que a basicidade da MCM-41 é decorrente dos ânions silóxi ($\equiv\text{SiO}^-$) associados aos cátions cetiltrimetilamônio, $\text{C}_{16}\text{Me}_3^+$. Uma vez que os mesoporos desta sílica estão ocluídos pelos cátions orgânicos, acredita-se que a reação ocorra na boca dos poros e na superfície externa deste material, de acordo com a Figura 3.14.

Figura 3.14: Representação esquemática da sílica MCM-41 (MARTINS e colaboradores, 2006).



Posteriormente, FABIANO e colaboradores, 2010 avaliaram a MCM-41 híbrida, na reação de transesterificação de monoéster sob temperatura reacional de 50 °C, razão molar Acetato de etila:Metanol de 1:6, massa de catalisador de 2 % massa/massa e tempo de contato de 2 h. Apesar do alto valor de conversão atingido com este catalisador (aproximadamente, 80 %), a conversão diminuiu drasticamente com os sucessivos usos (aproximadamente, 15 %). Esta queda de atividade catalítica é decorrente da lixiviação dos cátions $C_{16}Me_3^+$ dos poros da MCM-41. O mesmo comportamento foi verificado por MARTINS e colaboradores, 2006 na reação de condensação de Knoevenagel.

3.4.2.2 Ajuste do diâmetro de poros da MCM-41

Dentre as diversas estratégias desenvolvidas para o ajuste do diâmetro de poros da MCM-41, destacam-se (i) o emprego de tratamentos hidrotérmicos pós-síntese, (ii) a adição de aditivos orgânicos como agentes espaçadores das micelas (*swelling agents*) e ainda (iii) a utilização de surfactantes catiônicos com diferentes comprimentos de cauda hidrofóbica.

Em geral, as sílicas mesoporosas possuem estruturas flexíveis por apresentarem grande concentração de grupos silanóis, principalmente se obtidas sob baixas temperaturas e pequenos tempos de tratamento hidrotérmico (WANG e colaboradores, 2005). Desta forma, o tratamento hidrotérmico pós-síntese representa uma alternativa eficaz para a realização de modificações na estrutura e conseqüentemente nas propriedades destas sílicas.

Comparada à MCM-41 tradicional (obtida sem tratamento pós-síntese), segundo HUO e colaboradores, 1996, o tratamento hidrotérmico pós-síntese (100 °C) da MCM-41, sintetizada através da mistura dos surfactantes diquaternários $C_{18-3-1}Br$ e $C_{16-7-16}Br$, permitiu a obtenção desta sílica com maior diâmetro de poros (6,0 nm), maior área superficial e volume de poros e melhor estabilidade térmica. No entanto, quando as sílicas MCM-41 e MCM-48, sintetizadas com os surfactantes alquiltrimetilamônio (C_nMe_3Br), foram submetidas ao mesmo tratamento pós-síntese, apesar de apresentarem melhor organização estrutural (bandas de difração mais estreitas e intensas), não mostraram um aumento significativo no diâmetro de seus poros (HUO e colaboradores, 1996).

A adição de moléculas orgânicas (moléculas aromáticas, hidrocarbonetos, aminas, entre outras) a mistura reacional como agentes espaçadores de micelas, proporciona o aumento da distância interplanar referente ao plano de difração (100) da MCM-41 (CORMA e colaboradores, 1997b). Segundo os autores, a hidrofobicidade destas moléculas orgânicas faz com que essas possam ser incorporadas no núcleo micelar e aumentem o diâmetro das micelas (WANG e colaboradores, 2005).

Como exemplo, BECK, 1991 obtiveram a MCM-41 com diâmetro de poros de 7,5 nm com a adição de cerca de 20 % massa/massa da molécula aromática, 1,3,5-trimetilbenzeno a mistura reacional (BECK, 1991 apud CORMA e colaboradores 1997b). Entretanto, a introdução de grandes quantidades de moléculas orgânicas para expansão das micelas não é considerada um procedimento viável por requerer não somente uma quantidade razoável do composto orgânico e um maior volume reacional, mas também procedimentos físicos adicionais como a separação das moléculas orgânicas dos agentes espaçadores e seu reciclo para o sistema de síntese (CORMA e colaboradores, 1997b).

O ajuste do diâmetro de poros da MCM-41 também pode ser realizado através do emprego de surfactantes alquiltrimetilamônio (C_nMe_3Br), como mostrado por BECK e colaboradores, 1992. Segundo os autores, o emprego dos surfactantes C_nMe_3Br , $n = 8-16$ levou a formação de sílicas com diâmetro de poros entre 2,7 e 3,5 nm, verificado pela técnica de fisissorção de argônio.

O aumento do comprimento da cauda do surfactante além de resultar no aumento do diâmetro de poros das sílicas pode ocasionar a mudança de fase dessas, como previsto pelo fator de empacotamento, g (Seção 3.3). De acordo com HUO e colaboradores, 1996, a

utilização dos surfactantes C_nMe_3Br , $n = 10-18$ não provocou mudanças significativas na razão V/l (Equação 3.1), uma vez que ambas as variáveis são dependentes do número de átomos de carbono.

No entanto, quando $n \geq 20$, segundo HUO e colaboradores, 1996 a cauda do surfactante pode ser “enrolada”, levando à diminuição do comprimento da cauda hidrofóbica l e à formação de micelas com menor curvatura em função do aumento de g . Tal fato pôde ser confirmado através da formação de uma fase mesoporosa lamelar a partir dos surfactantes C_nMe_3Br , $n = 20-22$, enquanto que com os surfactantes C_nMe_3Br , $n = 10-18$, verificou-se a formação da fase hexagonal MCM-41.

De maneira similar, LIN e colaboradores, 1997 estudaram a influência tanto do comprimento da cauda dos surfactantes alquiltrimetilamônio (C_nMe_3Br , $n = 8-18$) quanto do tamanho da cabeça do surfactante com cauda cetila na formação da MCM-41. A Tabela 3.5 compara os valores de diâmetro de poros (D_p) e espessura da parede (e) das sílicas obtidas com os diferentes surfactantes utilizados. O aumento do comprimento da cauda destes surfactantes proporcionou o aumento da distância interplanar referente ao plano (100), representado por d_{100} e do diâmetro de poros da MCM-41. Nenhuma tendência foi verificada para a espessura de parede das sílicas.

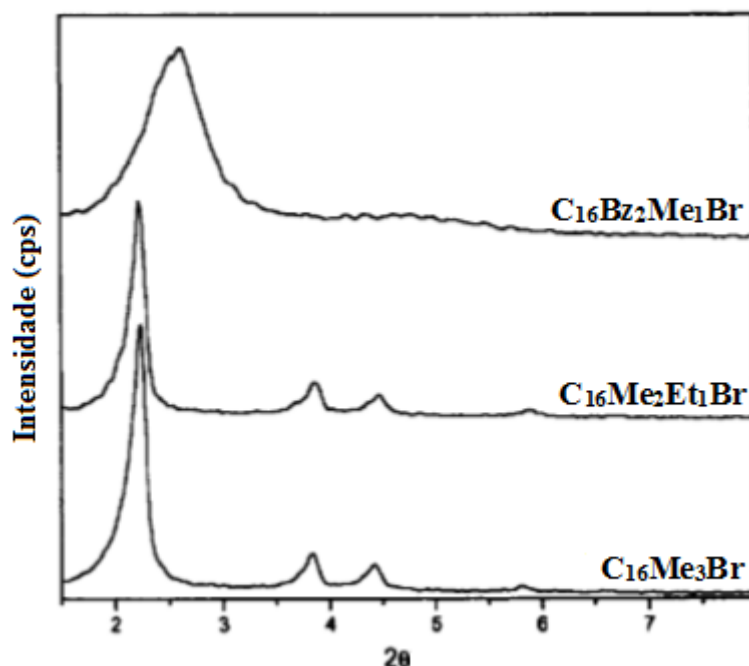
Tabela 3.5: Influência do comprimento da cauda dos surfactantes alquiltrimetilamônio (C_nMe_3Br , $n = 8-18$) na distância interplanar, diâmetro de poros e espessura de parede da MCM-41 (LIN e colaboradores, 1997).

Sílicas	d_{100} (nm)	a_0 (nm)	D_p (nm)	e (nm)
C_8Me_3Br	2,90	3,35	1,67	1,68
$C_{10}Me_3Br$	3,15	3,64	1,92	1,72
$C_{12}Me_3Br$	3,31	3,82	2,21	1,61
$C_{14}Me_3Br$	3,61	4,17	2,56	1,61
$C_{16}Me_3Br$	3,96	4,57	2,87	1,70
$C_{18}Me_3Br$	4,30	4,96	3,23	1,73

A Figura 3.15 apresenta os difratogramas de raios X das sílicas sintetizadas com os surfactantes com cauda cetila e diferentes tamanhos de cabeça, brometo de cetiltrimetilamônio ($C_{16}Me_3Br$), brometo de cetiletildimetilamônio ($C_{16}Me_2Et_1Br$) e brometo de cetilbenzildimetilamônio ($C_{16}Bz_2Me_1Br$).

O aumento do tamanho da cabeça destes surfactantes além de provocar o deslocamento da banda de difração referente ao plano (100) para ângulos maiores e conseqüentemente, a diminuição da distância interplanar referente a este plano (Equação 4.9), ocasionou a perda da ordenação estrutural das sílicas, verificada por meio do alargamento da banda de difração referente ao plano (100) e desaparecimento das bandas de difração secundárias. De acordo com LIN e colaboradores, 1997, a perda da ordenação estrutural das sílicas com o aumento do tamanho da cabeça dos surfactantes é decorrente de maiores impedimentos estéricos, como é o caso do surfactante $C_{16}Bz_2Me_1Br$.

Figura 3.15: Difratogramas de raios X das sílicas calcinadas obtidas com os surfactantes $C_{16}Me_3Br$, $C_{16}Me_2Et_1Br$ e $C_{16}Bz_2Me_1Br$.



Posteriormente, RYOO e colaboradores, 1999 demonstraram que há um aumento da ordenação estrutural da MCM-41 sintetizada com uma mistura dos surfactantes alquiltrimetilamônio e alquiltrimetilamônio (C_nMe_3Br e C_nEt_3Br , $n = 12-22$). Assim como HUO e colaboradores, 1996, estes autores encontraram que o aumento da cauda hidrofóbica

dos surfactantes $C_n\text{Me}_3\text{Br}$ favoreceu a formação de estruturas micelares com menor curvatura e a transição da formação de estruturas micelares cúbicas para estruturas micelares lamelares. Como exemplo, obteve-se uma sílica mesoporosa lamelar a partir do surfactante $C_{22}\text{Me}_3\text{Br}$.

Já o emprego da mistura dos surfactantes $C_{22}\text{Me}_3\text{Br}$ e $C_{22}\text{Et}_3\text{Br}$ proporcionou novamente a formação da sílica hexagonal MCM-41, o que sugere que a utilização de razões ótimas entre os surfactantes $C_n\text{Me}_3\text{Br}$ e $C_n\text{Et}_3\text{Br}$, $n = 12-22$ representa uma maneira eficaz de controlar a curvatura da superfície micelar e a formação das diferentes fases mesoporosas (RYOO e colaboradores, 1999).

3.5 Materiais Microporosos: Zeólitas

De um modo geral, os materiais microporosos possuem poros regulares e podem apresentar diferentes estruturas e composições. Dentro desta categoria de materiais, as zeólitas constituem a mais importante família de materiais. Tradicionalmente, as zeólitas pertencem à família dos minerais tectossilicatos, sendo materiais cristalinos com poros nanométricos e canais interconectados. Suas estruturas são constituídas geralmente por tetraedros de $[\text{SiO}_4]^-$ ou $[\text{AlO}_4]^-$ ligados tridimensionalmente, de forma que os átomos de oxigênio presentes nos vértices dos tetraedros são compartilhados com tetraedros vizinhos, para formação de unidades secundárias de construção, o que lhes confere uma estrutura forte e estável (KARIMI e colaboradores, 2012).

Sem dúvidas, as zeólitas representam o mais importante grupo de catalisadores heterogêneos empregados em grande escala no setor industrial. São comumente utilizados nas indústrias de refino e petroquímica, na síntese de químicos finos e em processos ambientais (CEJKA e colaboradores, 2012). O sucesso do emprego das zeólitas em processos catalíticos deve-se ao fato de possuírem as seguintes características:

- (i) Elevada área superficial e capacidade de adsorção;
- (ii) As propriedades de adsorção podem ser controladas e variadas, podendo levar a formação desde materiais hidrofóbicos a hidrofílicos;
- (iii) Os sítios ativos das zeólitas (geralmente, sítios ácidos) podem ser gerados com certa facilidade em suas redes. Adicionalmente, a força destes sítios e a concentração dos mesmos podem ser controladas para uma aplicação em particular;

- (iv) O tamanho dos canais e as cavidades (0,5-1,2 nm) das zeólitas estão na faixa de muitas moléculas de interesse industrial;
- (v) A diversidade das estruturas zeolíticas permite que essas apresentem diferentes tipos de seletividade de forma;
- (vi) Apresentam boa estabilidade térmica, hidrotérmica além de serem resistentes à ataques químicos (CORMA e colaboradores, 1997a).

Atualmente, reconhece-se como zeólita (naturais e sintéticas), 200 diferentes tipos de estruturas com diferentes diâmetros de poros, morfologias e conectividade de seus canais (compostos usualmente por 8 a 30 anéis). Os canais zeolíticos, geralmente, apresentam diâmetro de aproximadamente, 1 nm, apesar de que para aplicações industriais, o diâmetro máximo dos canais não ultrapassa 0,74 nm (12 anéis) (CEJKA e colaboradores, 2012). As zeólitas sintéticas mais empregadas no setor industrial são as zeólitas A, X, Y, L, mordenita e ZSM-5 (BEKKUM e colaboradores, 1991).

As zeólitas são obtidas sob condições hidrotérmicas e o processo de preparação destes materiais consiste na mistura dos precursores de silício e alumínio, em ambiente alcalino, com a fonte do cátion de compensação e o agente direcionador de estrutura. Um dos mecanismos mais aceitos para a síntese hidrotérmica das zeólitas envolvendo as moléculas do agente direcionador de estrutura, consiste na formação de um composto inorgânico-orgânico, através da substituição parcial ou completa da esfera de hidratação do cátion direcionador de estrutura, por espécies de sílica aniônicas (BURKETT; DAVIS 1994).

Entre os cátions direcionadores de estrutura e as espécies de sílica ocorrem ligações de *van der Waals*, responsáveis por fornecer a entalpia requerida para a formação da estrutura zeolítica. Já a liberação das moléculas de água fornece uma entropia adicional para compensar o processo de auto-organização. A agregação destes compostos inorgânicos-orgânicos é responsável pela etapa de nucleação (GRECCO e colaboradores).

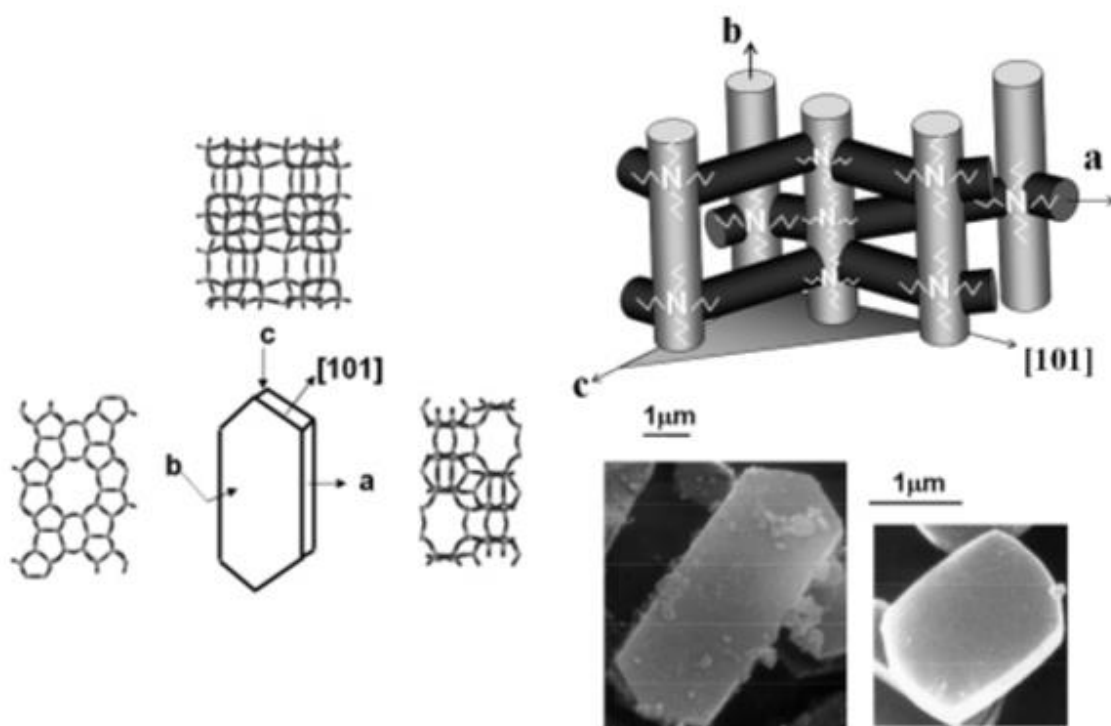
3.5.1 Zeólitas com estrutura MFI

Propriedades únicas da zeólita com estrutura MFI, tais como, alta estabilidade térmica e acidez, fazem com que este material seja amplamente empregado industrialmente, em processos petroquímicos, na produção de químicos finos (SANG e colaboradores, 2004) e

como catalisador em diferentes reações, tais como, reações de craqueamento, alquilação, acilação, isomerização, aromatização, condensação aldólica, entre outras (ZHU e colaboradores, 2011).

A zeólita com estrutura MFI apresenta dois sistemas de canais tridimensionais definidos por aberturas compostas por anéis de dez membros (10MR), como pode ser observado na Figura 3.16. Os cristais desta zeólita, em particular, da silicalita-1 ($\text{Si:Al} \rightarrow \infty$) apresentam geralmente formato hexagonal (BONILLA e colaboradores, 2007).

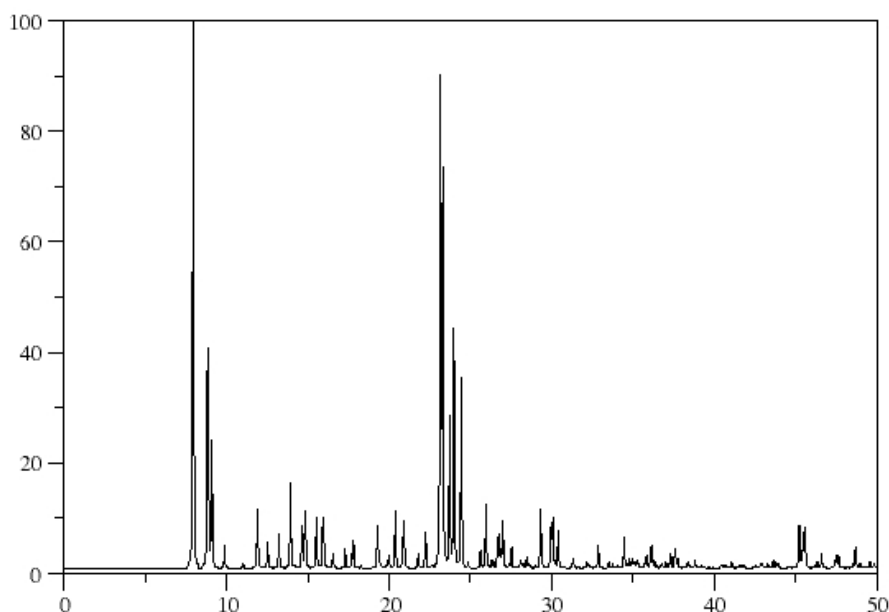
Figura 3.16: Representação esquemática da zeólita com estrutura MFI. Modificado de BONILLA e colaboradores, 2007.



A síntese da zeólita com estrutura MFI é bem conhecida na literatura. Essa zeólita é preparada sob condições hidrotérmicas, em ambiente alcalino e em geral, na presença do cátion tetrapropilamônio (TPA^+) (BONILLA e colaboradores, 2007). Diferentes precursores podem ser utilizados como fonte do cátion TPA^+ , como exemplo, os sais de amônio quaternário hidróxido de tetrapropilamônio (TPAOH), hidróxido de tetrabutylamônio (TBAOH), brometo de tetrapropilamônio (TPABr), brometo de tripropilbenzilamônio (P_3BZYBr), entre outros (KARIMI e colaboradores, 2012).

A Figura 3.17 apresenta o difratograma de raios X característico da zeólita com estrutura MFI. A obtenção desta zeólita com alta pureza e organização pode ser verificada através da presença das bandas de difração em 2θ entre 9-10, 12-14, 22-23 e 25-26 °. A célula unitária da zeólita com estrutura MFI é ortorrômbica ($a = 20,1$, $b = 19,7$ e $c = 13,1$ Å) e com simetria $Pnma$ (XU e colaboradores, 2007).

Figura 3.17: Difratograma de raios X da zeólita com estrutura MFI (Disponível em: <http://izasc-mirror.la.asu.edu/cgi-bin/collection2.py>. Acessado em 28 de maio de 2014).

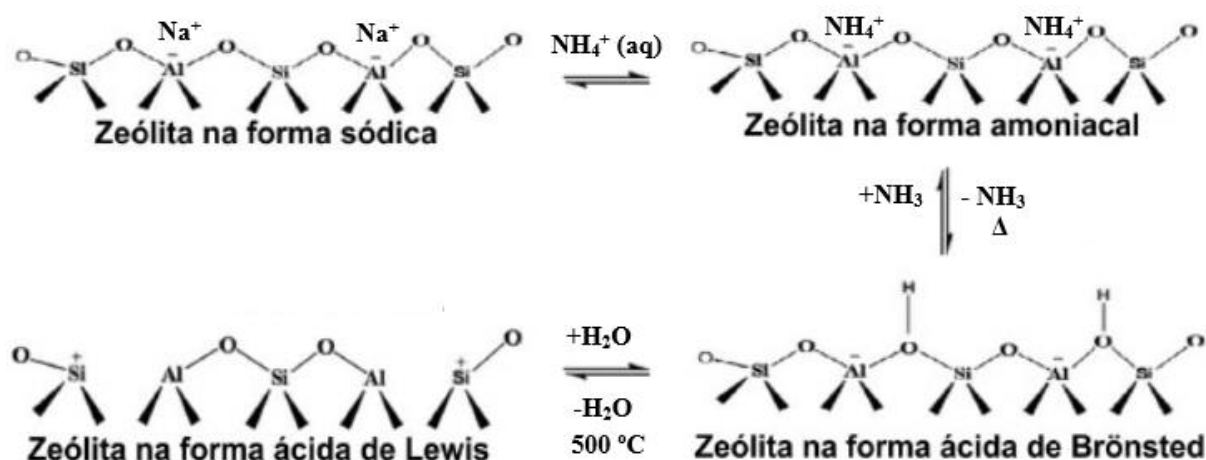


3.5.1.1 Acidez da zeólita com estrutura MFI (ZSM-5)

A substituição de átomos de silício (carga 4^+) da rede zeolítica por átomos de alumínio (carga 3^+) promovem a geração de cargas negativas que precisam ser compensadas por íons positivos denominados, cátions de compensação (BRECK, 1984). Esses cátions distribuem-se de forma que a energia livre do sistema seja minimizada. Essa distribuição é dependente (i) da temperatura de tratamento térmico, (ii) das espécies catiônicas e (iii) do grau de hidratação da zeólita (YANG, 2003).

No caso da zeólita com estrutura MFI, quando este cátion de compensação é substituído pelo próton H^+ , a zeólita é denominada H-ZSM-5 (ZSM-5) e estes prótons são responsáveis pela geração de acidez nesses materiais. A geração de acidez em estruturas zeolíticas, em geral, ocorre de acordo com o mecanismo apresentado na Figura 3.18.

Figura 3.18: Representação esquemática das reações químicas envolvidas na geração de sítios ácidos em zeólitas. Modificado de MORENO; RAJAGOPAL, 2009.



De acordo com a Figura 3.18, quando os prótons H^+ se ligam fracamente aos átomos de oxigênio (ligados aos átomos de silício e alumínio), grupos hidroxila ligados em pontes são gerados, levando a formação de sítios ácidos de Brønsted. O aquecimento destes sólidos favorece a saída desses grupos na forma de moléculas de água, proporcionando a formação de sítios ácidos de Lewis (MORENO; RAJAGOPAL, 2009).

3.5.2 Zeólitas com estrutura hierárquica de poros

Apesar dos materiais zeolíticos serem amplamente empregados industrialmente em diferentes processos, dentre esses, reações catalíticas, processos de adsorção, processos de separação, processos ambientais entre outros, a presença exclusiva de microporos com diâmetros entre 0,4 e 1,2 nm, faz com que estes materiais apresentem rigorosas limitações de transferência de massa (GRECCO e colaboradores, 2013). Limitações difusionais proporcionam o acontecimento de reações intermediárias indesejáveis, o encobrimento dos sítios catalíticos no interior dos canais zeolíticos e ainda a polimerização de subprodutos (CHE e colaboradores, 2014).

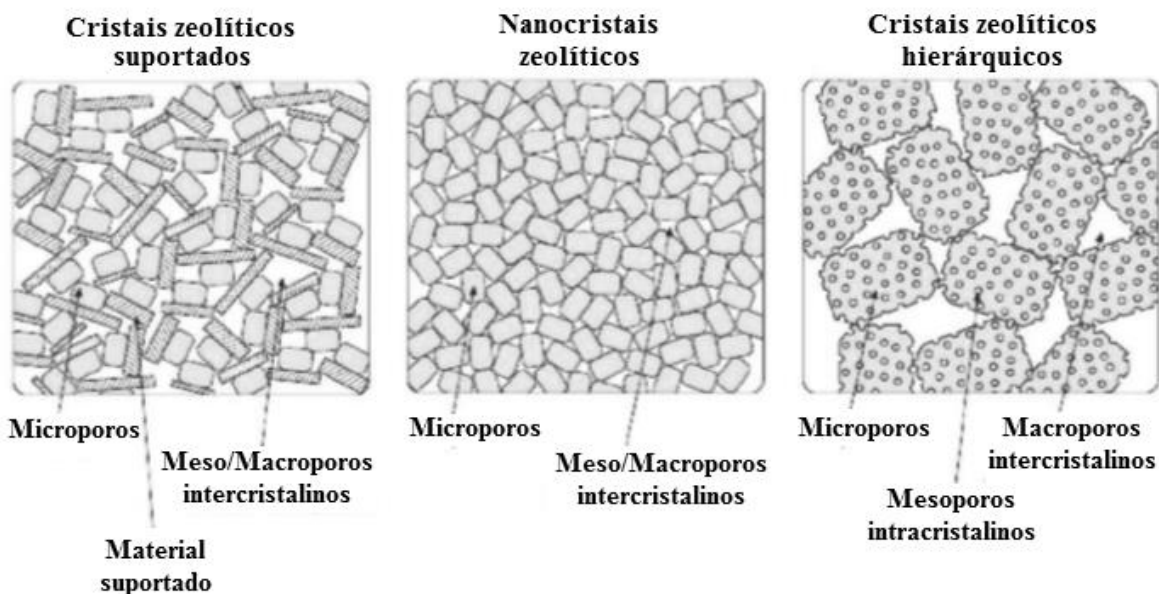
Uma alternativa para superação das limitações difusionais e aumento da acessibilidade dos reagentes aos sítios ativos dos materiais zeolíticos é a introdução de mesoporosidade

nestes materiais. Os materiais com micro/mesoporosidade, representados na Figura 3.19, podem ser divididos em três categorias principais, sendo estas:

- (i) Cristais suportados de zeólita;
- (ii) Cristais zeolíticos nanométricos e
- (iii) Cristais zeolíticos hierárquicos (EGEBLAD e colaboradores, 2008).

Os cristais suportados de zeólita são obtidos a partir da dispersão ou suporte dos cristais da zeólita em um sistema de poros de outro material (material à base de sílica amorfo ou um material mesoporoso ordenado (EGEBLAD e colaboradores, 2008). O sólido resultante não é uma zeólita pura e sim um sólido constituído pelo sistema de microporos da zeólita e um sistema de meso/macroporos intercristalinos (GRECCO e colaboradores, 2013).

Figura 3.19: Representação esquemática dos materiais com micro/mesoporosidade. Modificado de EGEBLAD e colaboradores, 2008.



Os cristais zeolíticos nanométricos, assim como os cristais zeolíticos hierárquicos, apresentam um sistema de microporos intracristalino bem definido, característicos dos materiais zeolíticos e um sistema de meso/macroporos intercristalinos decorrente do empacotamento destes cristais. No entanto, o que diferencia estes materiais dos cristais zeolíticos hierárquicos é o tamanho de seus cristais, inferiores a 100 nm (EGEBLAD e colaboradores, 2008).

A obtenção dos cristais zeolíticos nanométricos é usualmente comprometida pela alta energia na superfície dos mesmos, tornando-os instáveis termodinamicamente (ZHU e colaboradores, 2011). Em geral, os processos de cristalização são acompanhados pelo processo de crescimento de *Ostwald* (*Ostwald ripening*) que se caracteriza por ser um processo espontâneo ou termodinamicamente favorável. Isto significa que a energia de *Gibbs* na superfície dos nanocristais maiores é minimizada durante o processo de cristalização, levando à dissolução dos nanocristais menores e conseqüentemente ao crescimento dos cristais maiores (CHOI e colaboradores, 2009). Vale salientar que o processo de crescimento dos cristais, assim como o processo de nucleação, é fortemente influenciado pela composição química da mistura de síntese, temperatura de tratamento hidrotérmico e por fatores cinéticos (CEJKA e colaboradores, 2012).

Zeólitas com estrutura hierárquica de poros podem ser obtidas através de diferentes métodos de síntese, na presença de moldes moleculares (nanomoldagem) ou na ausência dos mesmos, por meio de processos de desmetalização e ainda através da cristalização controlada (GRECCO e colaboradores, 2013).

No processo de desmetalização, o material zeolítico é submetido a um tratamento pós-síntese para remoção de um elemento metálico específico de sua estrutura. Quando o material zeolítico é submetido a um tratamento térmico em presença de vapor d'água ou a um lixiviamento ácido, acontece a remoção preferencial de átomos de alumínio na rede (desaluminização). A utilização do vapor se deve ao fato desse aumentar consideravelmente a mobilidade das espécies de alumínio e silício (GRECCO e colaboradores, 2013).

No entanto, o processo de desmetalização apresenta algumas desvantagens, uma vez que a remoção seletiva do alumínio da rede zeolítica altera a razão Si/Al e, conseqüentemente, modifica as propriedades ácidas e de troca iônica do material zeolítico. Nas estruturas zeolíticas ricas em silício, o baixo conteúdo de alumínio limita a geração de mesoporos, uma vez que serão criados poucos sítios de defeitos. Desta forma, a extração seletiva do silício da rede através de um tratamento alcalino (dessilicação) constitui um método mais conveniente para geração de mesoporos nas zeólitas ricas em silício. Independente do método utilizado para extração do metal, verifica-se à formação de mesoporos intracristalinos não uniformes e com uma larga distribuição de diâmetros de poros nos materiais zeolíticos obtidos através deste método (GRECCO e colaboradores, 2013).

Atualmente, procedimentos de síntese que empregam a técnica da nanomoldagem para obtenção das zeólitas com estrutura hierárquica de poros têm sido amplamente utilizados pois permitem o ajuste do diâmetro dos poros dos materiais zeolíticos. Isto porque a remoção dos cátions orgânicos permite a formação de poros com o mesmo tamanho e forma do molde. Estes procedimentos de síntese podem ser divididos em (i) moldagem sólida, (ii) indireta e (iii) supramolecular (GRECCO e colaboradores, 2013).

Através da moldagem sólida, a cristalização controlada da fase zeolítica ocorre na presença de um material sólido, que pode ser posteriormente removido por combustão ou dissolução, para geração da porosidade. Nanopartículas, nanotubos, nanofibras, aerogéis e peneiras moleculares de carbono, polímeros catiônicos e silanizados são alguns exemplos de materiais sólidos que podem ser empregados como molde de mesoporos (GRECCO e colaboradores, 2013).

Grande parte dos procedimentos de síntese que utilizam a moldagem indireta estão relacionados com a cristalização (secundária) parcial dos materiais mesoporosos ordenados em uma estrutura zeolítica. A deposição controlada de uma zeólita em um sistema de poros mesoporoso é um exemplo de moldagem indireta e leva à formação dos cristais suportados de zeólita (GRECCO e colaboradores, 2013).

No método de moldagem supramolecular, os agregados organizados das moléculas de surfactante (micelas) são empregados como “molde de mesoporos”, promovendo a criação de meso/macroporos intracristalinos ou intercristalinos no material zeolítico. A geração de porosidade ocorre após a remoção dos cátions orgânicos, realizada através da calcinação ou da extração com solventes (GRECCO e colaboradores, 2013).

3.5.2.1 Obtenção de zeólitas através dos surfactantes alquiltrimetilamônio e alquiltripropilamônio

A capacidade de atuação de diferentes tipos de surfactantes como agentes direcionadores de estrutura zeolítico têm despertado grande interesse da comunidade científica. Entre os estudos de maior relevância, destaca-se o trabalho desenvolvido por CHOI e colaboradores, 2009. Neste estudo, os autores investigaram um novo método para obtenção da zeólita MFI, em escala nanométrica, através do emprego de surfactantes bifuncionais,

capazes de direcionar a formação de estruturas contendo micro e mesoporosidade, simultaneamente.

O surfactante diquaternário $C_{22}H_{45}-N^+(CH_3)_2-C_6H_{12}-N^+(CH_3)_2-C_6H_{13}$, utilizado por CHOI e colaboradores, 2009, apresenta dois grupos amônio, responsáveis pelo ordenamento da estrutura zeolítica e uma cauda hidrofóbica ($C_{22}H_{45}$), responsável pela organização supramolecular das moléculas de surfactante dentro da estrutura e pela restrição do crescimento da estrutura zeolítica em uma das direções do cristal, permitindo a obtenção de lâminas da zeólita com estrutura MFI, com espessura de aproximadamente, 2 nm.

A zeólita com estrutura MFI lamelar obtida por CHOI e colaboradores, 2009 apresentou excelente atividade catalítica para a reação de conversão do metanol em gasolina e maior tempo de vida útil. No entanto, segundo DHAINAUT e colaboradores, 2014, a aplicação destas zeólitas é ainda inviabilizada pela complexidade do procedimento de síntese para obtenção dos surfactantes bifuncionais, além do elevado valor dos mesmos. Desta forma, a busca por moléculas de surfactantes bifuncionais mais simples que viabilizem economicamente a obtenção e o emprego das zeólitas com estrutura hierárquica de poros faz-se necessária.

Desde a década de 90, diversos trabalhos têm estudado a atuação de surfactantes catiônicos mais simples como agentes direcionadores de estrutura zeolítico. Logo após o desenvolvimento dos materiais mesoporosos da família M41S, BECK e colaboradores, 1994 avaliaram a atuação de surfactantes alquiltrimetilamônio (C_nMe_3Br , $n = 6-16$) como agentes direcionadores de estrutura zeolítico, numa faixa de temperatura de tratamento hidrotérmico, entre 100 e 200 °C.

Segundo BECK e colaboradores, 1994, sob temperatura de tratamento hidrotérmico de 100 °C, verificou-se a formação da sílica mesoporosa MCM-41, a partir dos surfactantes com tamanho de cauda hidrofóbica, entre $n = 8$ e 16. O ordenamento estrutural destas sílicas aumentou com o aumento do comprimento da cauda hidrofóbica do surfactante. Sob temperatura de 150 °C, os surfactantes com cauda curta, $n = 6$ e 8 levaram a formação da zeólita ZSM-5. Para formação do sistema cristal líquido, a agregação das moléculas de surfactante com menor tamanho de cauda é um evento energeticamente desfavorável, devido à elevada solubilidade destas moléculas em água. Nesta temperatura, os surfactantes com maior comprimento de cauda, $n = 14$ e 16 levaram a formação da MCM-41.

Sob temperatura de tratamento hidrotérmico de 200 °C, verificou-se apenas a formação das zeólitas ZSM-5 e ZSM-48 (mistura) e ainda quartzo, a partir dos surfactantes com cauda, entre $n = 8-14$. Através do surfactante $C_{16}Me_3Br$, apenas uma fase amorfa foi obtida. Estes resultados indicam a desestabilização dos agregados supramoleculares e a atividade individual das moléculas de surfactante, como agente direcionador de estrutura zeolítico..

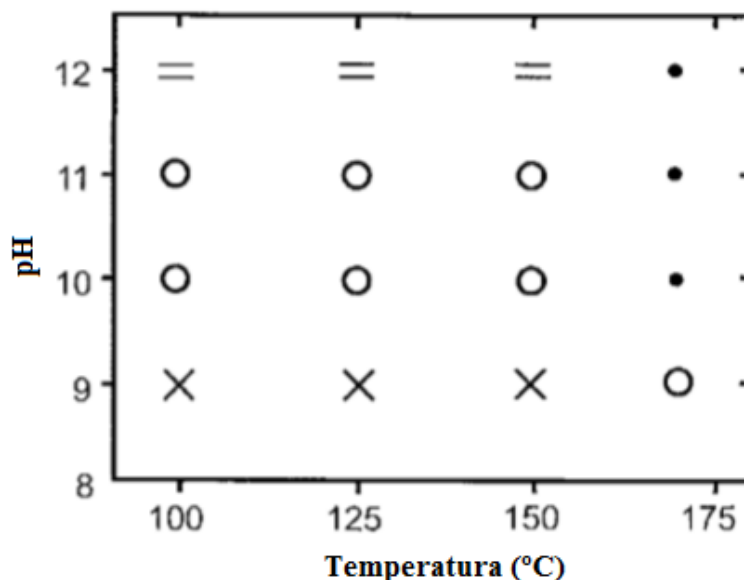
Com o mesmo intuito de obtenção de materiais com micro/mesoporosidade e acidez equivalente aos materiais zeolíticos, KARLSSON e colaboradores, 1999 exploraram a síntese de aluminossilicatos mesoporosos através da adição simultânea dos surfactantes brometo de hexatrimetilamônio C_6Me_3Br e brometo de tetradeciltrimetilamônio $C_{14}Me_3Br$.

Os resultados mostraram que os surfactantes estudados atuaram de maneira competitiva, levando à formação de uma mistura das estruturas MFI e MCM-41. As quantidades relativas de ambas as estruturas podem ser controladas pela variação da razão molar entre os surfactantes $C_6Me_3Br:C_{14}Me_3Br$ e do ajuste da temperatura de tratamento hidrotérmico.

LI e colaboradores, 2001 investigaram a atuação do surfactante $C_{16}Me_3Br$, como agente direcionador de estrutura zeolítico e a influência dos parâmetros, temperatura de tratamento hidrotérmico e alcalinidade na formação e natureza dos materiais zeolíticos obtidos. Os autores estudaram ainda a influência da inserção de pequenas quantidades dos cátions tetrametilamônio (TMA^+) e tetrapropilamônio (TPA^+) à mistura de síntese na formação dos materiais zeolíticos.

Em relação à temperatura de tratamento hidrotérmico e a alcalinidade da mistura de síntese na transformação de fases, os autores observaram a formação da fase hexagonal MCM-41, entre as temperaturas de 100-150 °C e pH entre 10-11. Nesta mesma faixa de temperatura e pH = 12, verificou-se a formação da MCM-41 na fase inicial da cristalização e sua transformação em uma fase mesoporosa lamelar, com o aumento do tempo de tratamento hidrotérmico, como pode ser observado na Figura 3.20.

Figura 3.20: Fases formadas em função da temperatura e pH da mistura de síntese, sendo: (x) material amorfo, (○) fase mesoporosa hexagonal, (=) fase mesoporosa lamelar e (●) material microporoso.



A formação da fase microporosa foi observada somente sob temperaturas de tratamento hidrotérmico e pH superiores a 165 °C e 10, respectivamente. Como exemplo, sob 170 °C e pH = 9, somente a fase mesoporosa hexagonal foi formada, porém sob pH = 10, verificou-se a formação do material microporoso. Segundo LI e colaboradores, 2001, o aumento da temperatura de tratamento hidrotérmico faz com as micelas do surfactante $C_{16}Me_3Br$ sejam gradualmente dissociadas, permitindo com os cátions cetiltrimetilamônio $C_{16}Me_3^+$, atuem isoladamente como agente direcionador de estrutura zeolítico.

Somente na presença do cátion $C_{16}Me_3^+$ e pH = 12,5, os autores verificaram a formação da zeólita mordenita. No entanto, quando uma pequena quantidade do cátion TMA^+ ($TMA^+/SiO_2 = 0,039$ mol/mol) foi adicionada à mistura de síntese, observou-se a formação da zeólita ZSM-35, apesar da cristalização desta zeólita não ser direcionada por cátions TMA^+ . Somente após o emprego da razão molar $TMA^+/SiO_2 = 12$, obteve-se a formação da zeólita sodalita, usualmente sintetizada a partir desse cátion. Quando a mesma quantidade do cátion TPA^+ ($TPA^+/SiO_2 = 0,039$) foi adicionada à mistura de síntese, os autores obtiveram principalmente a zeólita ZSM-5 (> 80 %).

Acredita-se que o papel do cátion $C_{16}Me_3^+$ durante o crescimento dos cristais da zeolíticos esteja diretamente relacionado com as diferentes interações entre os compostos orgânicos e inorgânicos presentes na mistura de síntese (LI e colaboradores, 2000; CHE e colaboradores, 2014). O emprego de cátions orgânicos de cauda longa como agentes direcionadores de estrutura zeolíticos, requer interações termodinâmicas particulares na mistura de síntese tais como interações, orgânico-inorgânico (SI), inorgânico-inorgânico (II) e orgânico-orgânico (SS).

Se as interações são da ordem $SI > SS > II$, uma fase mesoporosa ordenada deverá ser obtida. Ou seja, as espécies inorgânicas aniônicas irão se condensar ao redor das micelas catiônicas. Geralmente, a ocorrência desse tipo de interação é beneficiada sob baixas temperaturas de tratamento hidrotérmico (LI e colaboradores, 2001).

Quando a temperatura de tratamento hidrotérmico é suficientemente elevada para desestabilizar as micelas catiônicas, as interações entre os cátions orgânicos (SS) serão desfavorecidas. Neste caso as interações serão da ordem, $SI > SS$ e $II > SS$. Acredita-se que os cátions orgânicos serão encapsulados dentro da rede microporosa por meio de ligações de *van der Waals*. Quando a concentração crítica dos compósitos orgânico-inorgânico é alcançada, a agregação dessas espécies provavelmente levará à nucleação e à posterior formação da fase microporosa.

Duas questões podem ser levantadas até esse ponto. A primeira questão refere-se ao fato de que a formação da fase microporosa se dá apenas sob temperatura de tratamento hidrotérmico e pH superiores à 165 °C e 10, respectivamente, como observado na Figura 3.20. Já a segunda, refere-se à atuação do cátion $C_{16}Me_3^+$ ou em outras palavras, se esse cátion atua “sozinho” como agente direcionador de estrutura zeolítico.

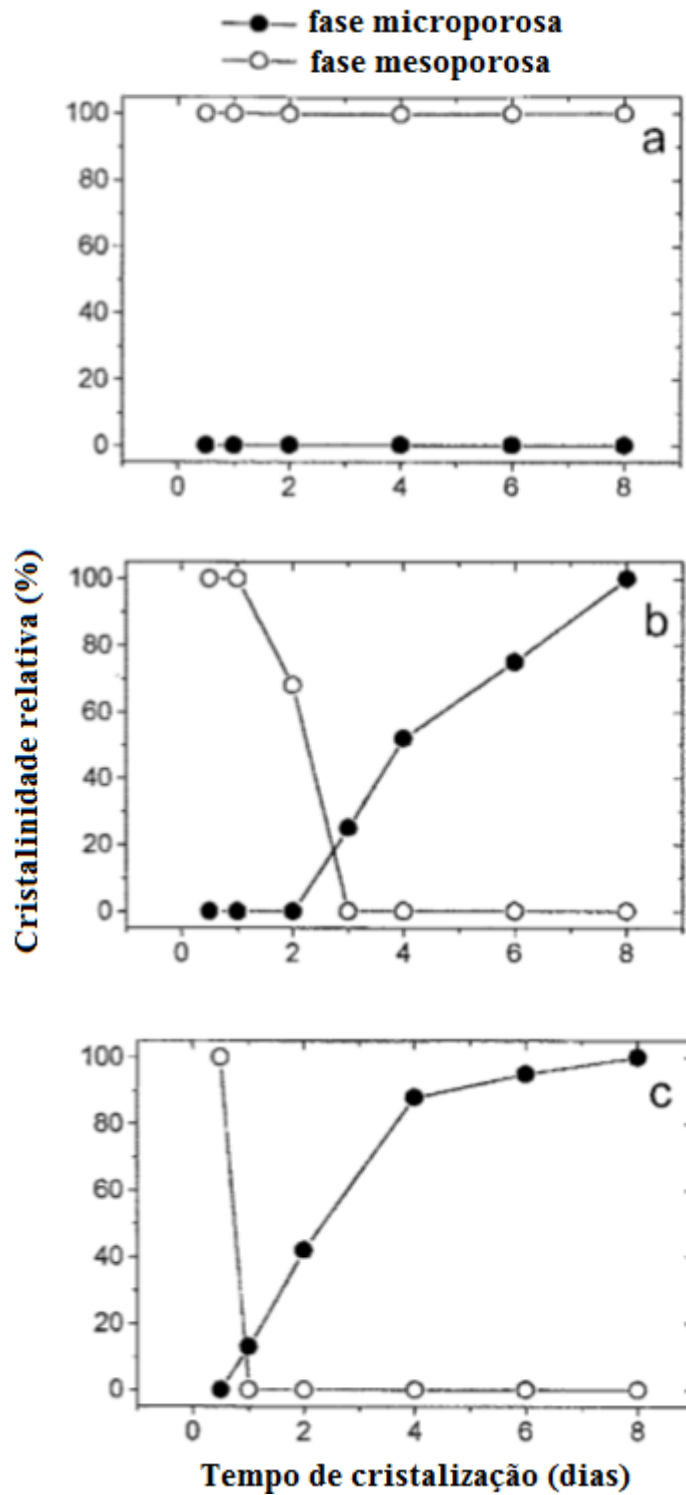
Desta forma, com o intuito de conhecer as espécies presentes na mistura de síntese do material zeolítico sintetizado somente com o cátion $C_{16}Me_3^+$, LI e colaboradores, 2001 analisaram através da técnica de infravermelho acoplado à espectroscopia de massas a mistura de síntese do material obtido sob temperatura de 170 °C, pH = 12 e 12 h de tratamento hidrotérmico. De acordo com os resultados, verificou-se a presença dos compostos orgânicos cetildimetilamina ($C_{16}(CH_3)_2N$), trimetilamina ($(CH_3)_3N$) e hexadeceno ($C_{16=}$), oriundos da reação de degradação de *Hoffmann* do cátion $C_{16}Me_3^+$. Uma vez que o material microporoso

foi obtido somente após 24 h, de acordo com os autores, estas espécies já estariam presentes na mistura de síntese e atuaram como agentes direcionadores de estrutura zeolítico.

A relação entre a decomposição do cátion $C_{16}Me_3^+$ e a formação da fase microporosa pôde ser demonstrada através da existência de um “período de indução” durante a formação da fase microporosa, como pode ser observado na Figura 3.21. Quando o pH é mantido constante em 9, durante todo o processo de cristalização, o cátion $C_{16}Me_3^+$ não pode ser decomposto e então uma fase mesoporosa pura é obtida (Figura 3.21-a). Se o pH da mistura de síntese é mantido em 9, somente no estágio inicial da cristalização (Figura 3.21-b), à medida que as espécies aluminossilicato são condensadas, o pH da mistura de síntese aumenta e o cátion $C_{16}Me_3^+$ pode ser facilmente decomposto no segundo dia de cristalização. Neste caso, a fase microporosa pôde ser obtida a partir do terceiro dia de cristalização.

Quando o pH da mistura de síntese é mantido em 12 (Figura 3.21-c), o cátion $C_{16}Me_3^+$ pode ser facilmente decomposto e a zeólita ZSM-35 é obtida com apenas um dia de cristalização. Desta forma, os autores concluíram que a taxa de decomposição do cátion $C_{16}Me_3^+$ possui grande influência no período de indução para a obtenção de fases microporosas.

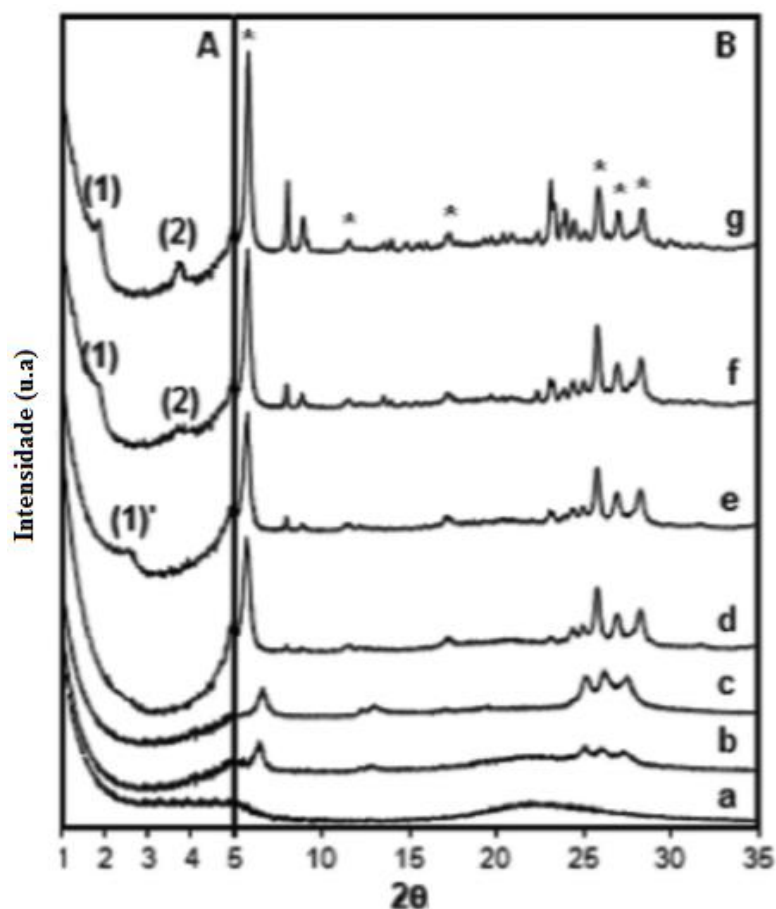
Figura 3.21: Curvas de cristalização da mistura de síntese contendo apenas o cátion $C_{16}Me_3^+$ sob temperatura de tratamento hidrotérmico de 170 °C e diferentes valores de pH. (a) pH = 9 durante toda a cristalização, (b) pH = 9, no estágio inicial da cristalização e (c) pH = 12, no estágio inicial da cristalização (Li e colaboradores, 2001).



Posteriormente, DHAINAUT e colaboradores, 2013 avaliaram a atuação de alguns surfactantes catiônicos, entre eles do surfactante brometo de docosanotripropilamônio $C_{22}Pr_3Br$, como agente direcionador de estrutura para obtenção da zeólita com estrutura MFI. A Figura 3.22 apresenta os difratogramas de raios X dos materiais obtidos com o cátion $C_{22}Pr_3^+$, sob temperatura de 130 °C e diferentes tempos de tratamento hidrotérmico.

A partir de 3 dias de tratamento hidrotérmico a cristalização do material é iniciada com a formação da estrutura magadiita (detalhes desse material serão discutidos na seção 3.6). Neste tempo, a distância interplanar foi calculada a partir da banda de difração em $2\theta = 6,6^\circ$ e equivale a 1,4 nm. Após 8 dias de tratamento hidrotérmico, observou-se o deslocamento desta banda de difração para $2\theta = 5,7^\circ$, que corresponde à distância interplanar de 1,6 nm, típica da estrutura da magadiita.

Figura 3.22: Difratogramas de raios X dos materiais obtidos com o cátion $C_{22}Pr_3^+$, temperatura de 130 °C e tempos de tratamento hidrotérmico de (a) 2, (b) 3, (c) 5, (d) 8, (e) 12, (f) 15 e (g) 20 dias. (* representa as bandas de difração características do magadiita). Modificado de DHAINAUT e colaboradores, 2013.



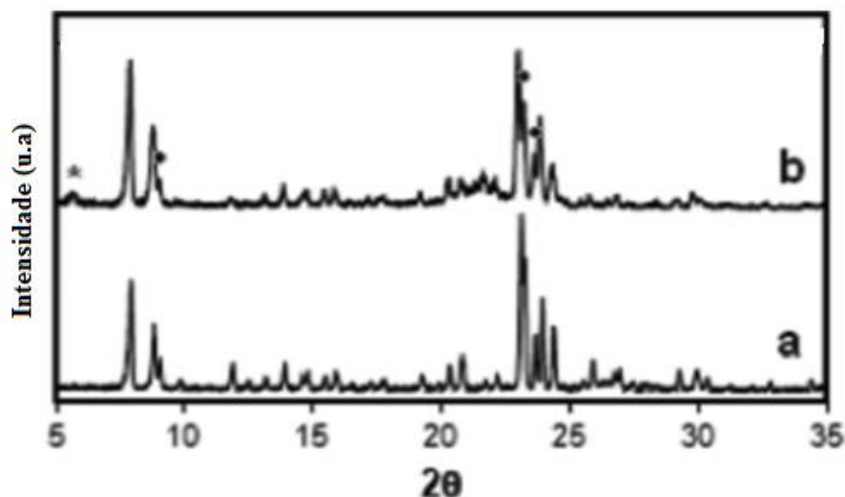
Em 12 dias, verificou-se a presença de uma banda de difração à ângulos pequenos, (1) em $2\theta = 2,5^\circ$ ($d_{(1)} = 3,5$ nm), a qual, segundo os autores, indica a intercalação dos cátions $C_{22}Pr_3^+$ entre o espaço interlamelar da magadiita. Com o aumento do tempo de tratamento hidrotérmico, verificou-se a recristalização do material e a presença de bandas de difração características da estrutura MFI.

Nos tempos de tratamento hidrotérmico de 15 e 20 dias, observou-se a presença das bandas de difração à ângulos pequenos, (1) e (2) em $2\theta = 1,8^\circ$ ($d_{(1)} = 4,8$ nm) e $3,7^\circ$ ($d_{(2)} = 2,4$), respectivamente. Segundo os autores, estas bandas são consistentes com a formação de um material lamelar altamente ordenado constituído por folhas da zeólita MFI alternadas por lâminas micelares do cátion $C_{22}Pr_3^+$.

Sob temperatura de tratamento hidrotérmico de $150^\circ C$, observou-se a formação da estrutura MFI com o cátion $C_{22}Pr_3^+$ após 5 dias de tratamento hidrotérmico. Como pode ser observado na Figura 3.23-b, as bandas de difração da zeólita com estrutura MFI obtida com esse cátion são mais largas, comparado ao difratograma da zeólita com estrutura MFI sintetizada com o cátion TPA^+ .

Adicionalmente, grande parte das bandas de difração verificadas no difratograma da zeólita com estrutura MFI obtida com o cátion $C_{22}Pr_3^+$ pertencem ao plano cristalográfico ($h0l$) (Figura 3.23-b, círculos preenchidos). De acordo com DHAINAUT e colaboradores, 2013, a presença destas bandas de difração indicam a inibição do crescimento do cristal zeolítico ao longo do eixo- b , permitindo a obtenção de folhas nanométricas da zeólita com estrutura MFI.

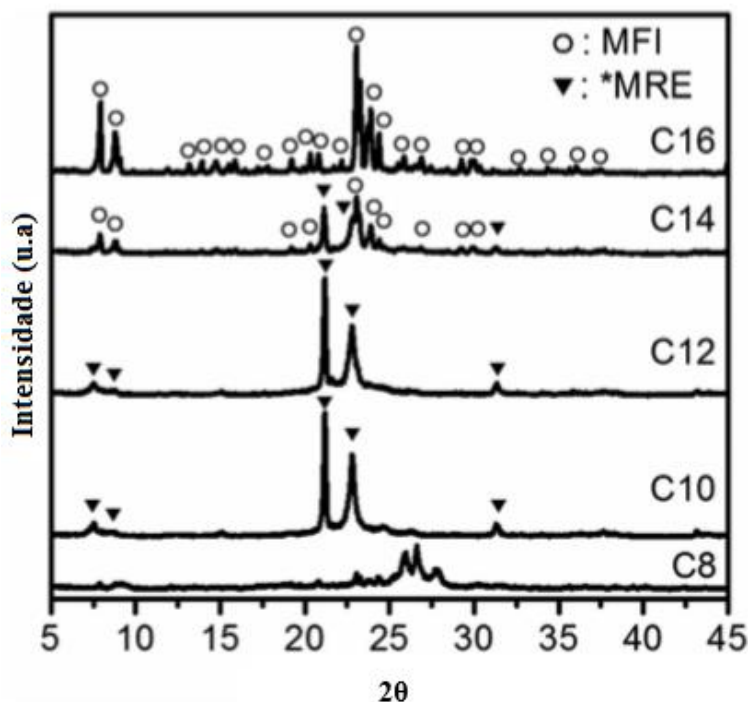
Figura 3.23: Difratomogramas de raios X da zeólita com estrutura MFI obtida sob temperatura e tempo de tratamento hidrotérmico de 150 °C e 5 dias, respectivamente e com os cátions (a) TPA^+ e (b) $\text{C}_{22}\text{Pr}_3^+$ (* representa as bandas de difração características do magadiita e ● representa as bandas de difração referentes aos planos $(h0l)$). Modificado de DHAINAUT e colaboradores, 2013.



MOTEKI e colaboradores, 2014 empregaram surfactantes alquiltrimetilamônio com ($\text{C}_n\text{Me}_3\text{Br}$, $n = 8-16$) como agentes direcionadores de estrutura para a síntese da zeólita com estrutura MFI (silicalita-1), sob temperatura de tratamento hidrotérmico de apenas 60 °C.

A Figura 3.24 apresenta os difratogramas de raios X dos materiais obtidos com os cátions alquiltrimetilamônio C_nMe_3^+ . A partir do cátion C_8Me_3^+ observou-se a formação do silicato lamelar hidratado magadiita. Com os cátions $\text{C}_{10}\text{Me}_3^+$ e $\text{C}_{12}\text{Me}_3^+$ obteve-se a estrutura unidimensional MRE. Somente a partir dos cátions com maior comprimento de cauda $\text{C}_{14}\text{Me}_3^+$ e $\text{C}_{16}\text{Me}_3^+$, verificou-se a formação da zeólita com estrutura MFI.

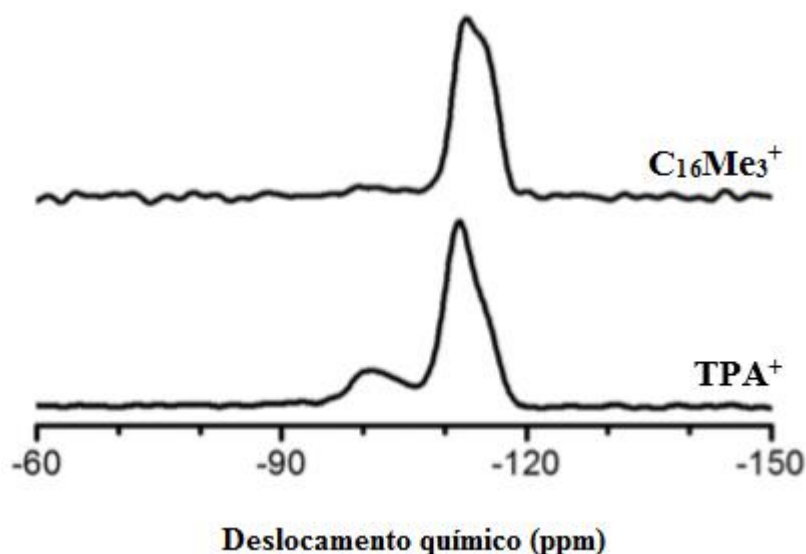
Figura 3.24: Difratogramas de raios X dos materiais obtidos com os cátions $C_nMe_3^+$ com diferentes comprimentos de cauda. Modificado de MOTENKI e colaboradores, 2014.



A partir dos espectros de ressonância magnética nuclear de silício (RMN de ^{29}Si), apresentados pela Figura 3.25, observa-se que a zeólita com estrutura MFI sintetizada a partir do cátion $C_{16}Me_3^+$ apresentou menor quantidade de defeitos estruturais, representados pela presença de espécies Q^3 , comparado à zeólita com estrutura MFI convencional obtida a partir do cátion TPA^+ . Vale destacar que estrutura MFI convencional apresentou ambas as espécies Q^3 ($(SiO)_3SiOH$) e Q^4 ($Si(OSi\equiv)_4$) em -100 e -112 ppm, respectivamente.

As zeólitas à base de sílica possuem seus defeitos estruturais, ou seja, seus ânions silóxi ($\equiv SiO^-$) compensados pelo cátion orgânico. Segundo MOTENKI e colaboradores, 2014, a quantidade destes defeitos estruturais está diretamente relacionada com a densidade de carga dos cátions orgânicos. Em outras palavras, quanto maior a densidade de carga do cátion orgânico, maior será a quantidade de defeitos estruturais presentes na estrutura zeolítica.

Figura 3.25: Espectros de RMN de ^{29}Si das zeólitas com estrutura MFI sintetizadas com os cátions $\text{C}_{16}\text{Me}_3^+$ e TPA^+ . Modificado de MOTENKI e colaboradores 2014.



De acordo com MOTENKI e colaboradores, 2014, a distância intermolecular dos átomos de nitrogênio (N-N) dos cátions $\text{C}_{16}\text{Me}_3^+$ é o fator de maior relevância para a obtenção da zeólita com estrutura MFI. Isso porque, o comprimento da cauda desse cátion ($\text{C}_{16}\text{-N-C}$) é similar ao espaço ocupado por duas moléculas do cátion TPA^+ ($\text{C}_3\text{-N-C}_3$ $\text{C}_3\text{-N-C}_3$), localizadas nas intersecções dos poros, como pode ser observado na Figura 3.26.

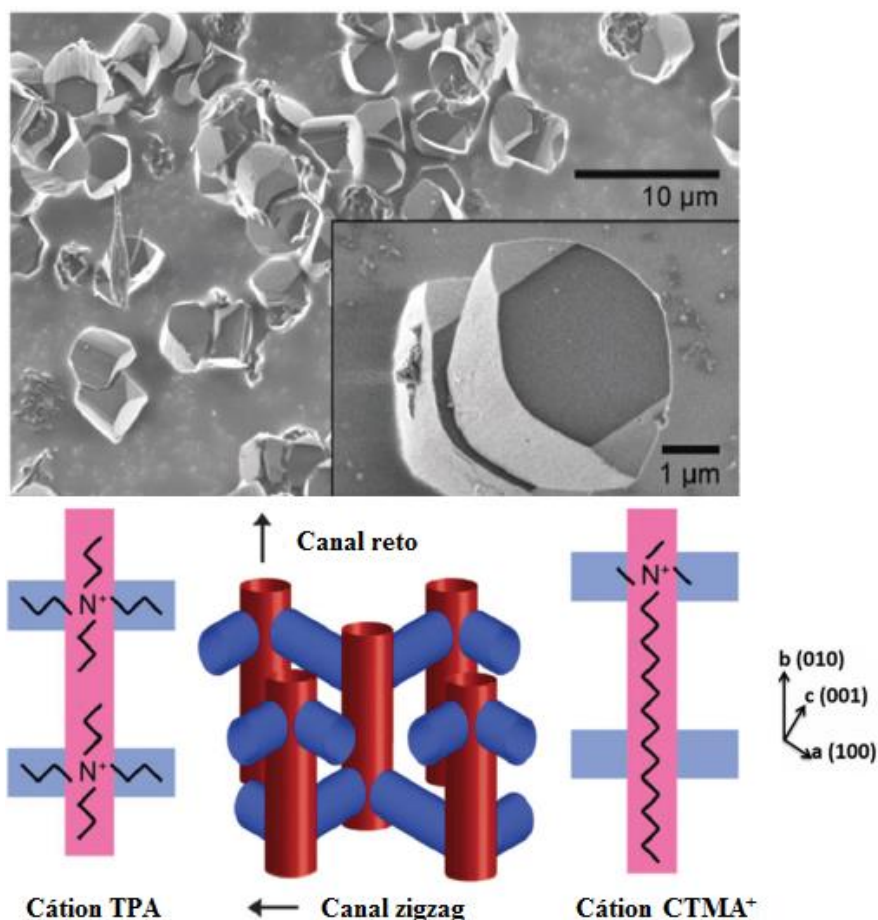
A morfologia dos cristais é dependente do crescimento dos mesmos, o qual está diretamente relacionado com as interações existentes entre as espécies de silicato e os cátions orgânicos. Sendo assim, a morfologia dos cristais zeolíticos pode ser controlada não só por modificações de parâmetros, tais como, temperatura e pH, mas também pela natureza do agente direcionador de estrutura (MOTENKI e colaboradores, 2014).

Segundo MOTENKI e colaboradores, 2014, os cátions TPA^+ preenchem os poros localizados nas intersecções da estrutura zeolítica e levam a formação de cristais com formato prismático. Já os cátions $\text{C}_{16}\text{Me}_3^+$ localizam-se no interior dos anéis de 10 membros presentes nos canais retos ao longo do eixo-*b* da estrutura MFI. Isto significa a ocorrência do crescimento anisotrópico dos cristais com formato prismático obtidos com os cátions TPA^+ .

É importante ressaltar que apesar da morfologia dos cristais ser dependente da natureza do cátion orgânico empregado, as propriedades dos poros dos materiais zeolíticos obtidos com os cátions $\text{C}_{16}\text{Me}_3^+$ e TPA^+ são similares. A área superficial BET e o volume de

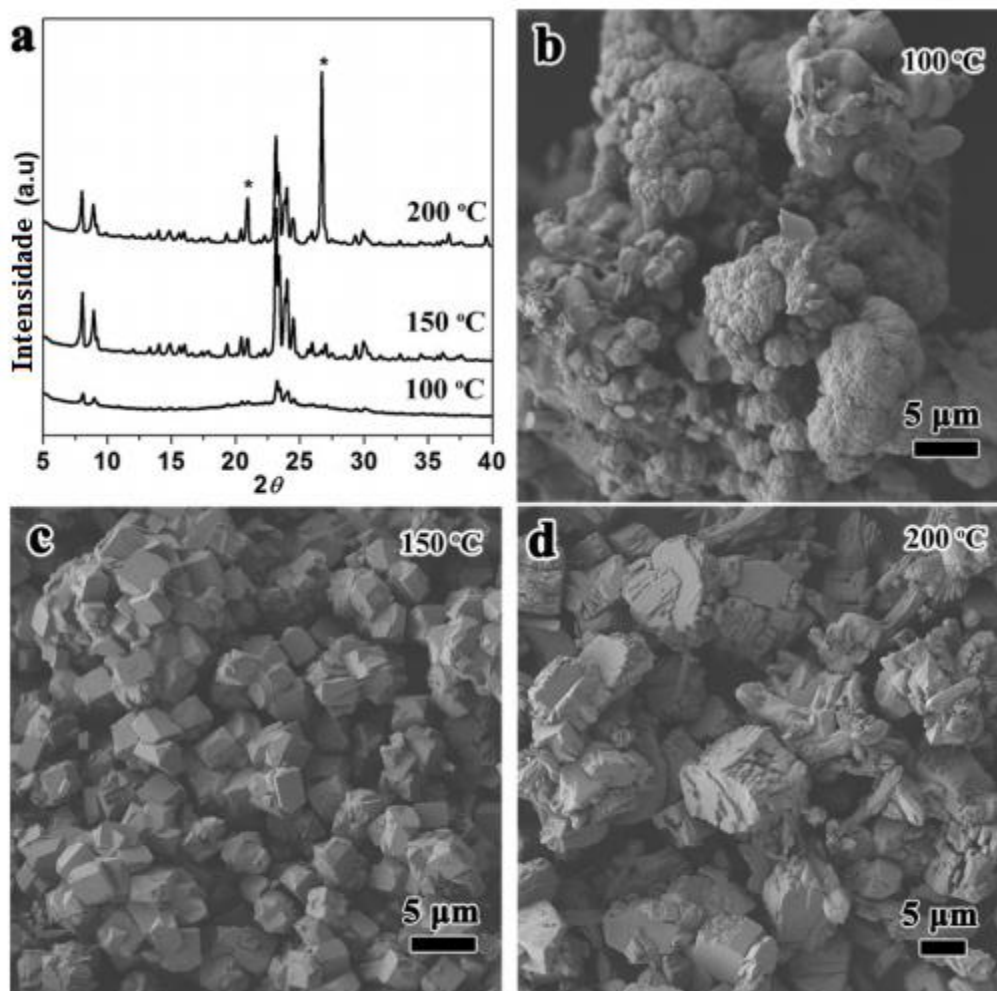
microporos da zeólita com estrutura MFI sintetizada com o cátion $C_{16}Me_3^+$ foram de $314 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $0,10 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, respectivamente.

Figura 3.26: Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos cristais da zeólita com estrutura MFI (silicalita-1) obtida com o cátion $C_{16}Me_3^+$ (acima) e representação esquemática da localização dos cátions orgânicos na estrutura zeolítica (abaixo). Modificado de MOTTEKI e colaboradores, 2014.



Posteriormente, CHE e colaboradores, 2014 demonstraram que ambas as zeólitas com estrutura MFI, ZSM-5 e silicalita-1 podem ser facilmente sintetizadas a partir do cátion $C_{16}Me_3^+$ e sob temperatura de tratamento hidrotérmico entre 100 e 200 °C. Os difratogramas de raios X e as imagens de microscopia eletrônica de varredura da zeólitas com estrutura MFI obtidas nas temperaturas de 100, 150 e 200 °C e razão molar $Si:Al \rightarrow \infty$ podem ser visualizados na Figura 3.27.

Figura 3.27: Difratoogramas de raios X (a) e imagens de microscopia eletrônica de varredura das zeólitas com estrutura MFI obtidas com o cátion $C_{16}Me_3^+$ e sob as temperaturas de tratamento hidrotérmico de 100 (b), 150 (c) e 200 °C (d) (* representa as bandas de difração características do α -quartzo).



Sob temperatura de tratamento hidrotérmico de 100 °C, uma mistura da zeólita ZSM-5 e sílica amorfa foi obtida. Já sob 150 °C, a zeólita ZSM-5 foi formada sem nenhuma evidência de formação de outras zeólitas ou sílica amorfa. Sob maior temperatura de 200 °C foi observada a formação de uma mistura da zeólita ZSM-5 juntamente com α -quartzo.

Ao contrário de LI e colaboradores, 2001, sob temperatura de tratamento hidrotérmico de 150 °C elevado pH, os autores não detectaram a presença de espécies orgânicas provenientes da decomposição do cátion $C_{16}Me_3^+$. Segundo CHE e colaboradores, 2014, os cátions $C_{16}Me_3^+$ interagem fortemente com as espécies de sílica e/ou alumina e atuam como agente direcionador de estrutura para formação da zeólita com estrutura MFI.

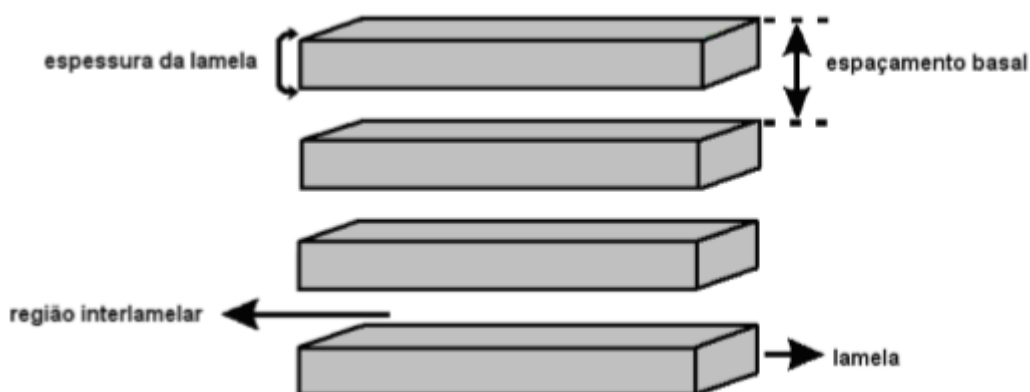
3.6 Silicatos lamelares hidratados: Magadiíta

Os silicatos lamelares hidratados naturais e sintéticos possuem fórmula geral do tipo, $M_{2/n}O \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$, sendo que M representa os cátions alcalinos ou alcalinos terrosos, $xSiO_2$ ($x = 2-40$) refere-se as unidades do tetraedro $[SiO_4]$ presentes na rede e yH_2O ($y = 1-20$) refere-se aos grupos hidroxila e moléculas de água presentes entre as lâminas destes silicatos. Os silicatos kanemita, makatita, octossilicato, magadiíta e keniaíta são alguns exemplos de silicatos lamelares (AUERBACH e colaboradores, 2004).

Esta família de materiais desperta grande interesse da comunidade científica por apresentar características particulares, como (i) excelente capacidade de troca iônica e de intercalação, (ii) resistência à ácidos, (iii) resistência à elevadas temperaturas, (iv) possuir estruturas lamelares ou fibrosas e (v) ainda pode ser obtida a partir de diferentes composições químicas (AUERBACH e colaboradores, 2004).

Em geral, a estrutura destes materiais é constituída por lâminas de silicato separadas por íons sódio hidratados, sendo que, cada um deles é caracterizado pela variação do espaço basal e pela espessura da camada lamelar, como pode ser observado pela Figura 3.28. O espaçamento basal indica a distância entre planos basais sucessivos, compreendendo a espessura das lâminas do silicato mais o espaço interlamelar (MOURA; PRADO, 2008).

Figura 3.28: Representação esquemática da estrutura de um silicato lamelar. Modificado de MOURA; PRADO, 2008.



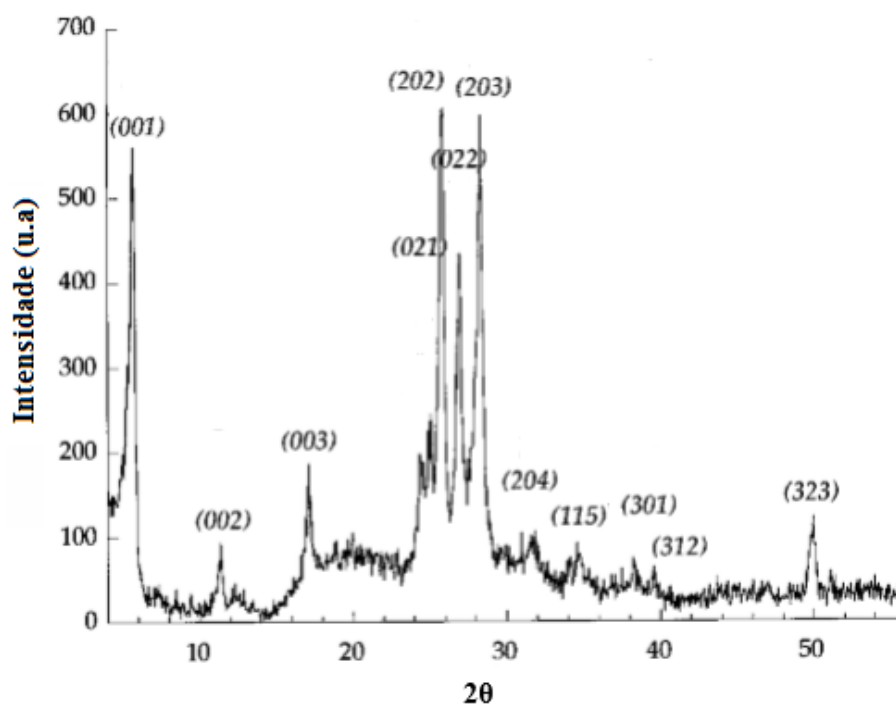
A Tabela 3.6 apresenta a composição química e o espaço basal de alguns dos silicatos lamelares hidratados.

Tabela 3.6: Composição química e espaço basal de alguns dos silicatos lamelares hidratados (AUERBACH, 2004; MOURA; PADRO, 2008).

Mineral	Composição Química	Espaço basal (nm)
Kanemita	$\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1,00
Makatita	$\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0,90
Magadiita	$\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	1,56
Keniaita	$\text{Na}_2\text{Si}_{22}\text{O}_{45} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	2,00

A magadiita, em particular, é um silicato de sódio lamelar natural e foi descoberto por EUGSTER, 1967 no lago *Magadi* no Quênia (BI e colaboradores, 2012). Na Figura 3.29, pode-se observar o difratograma de raios X característico deste material com bandas de difração em $2\theta = 5,6^\circ$ (001), $11,36^\circ$ (002), $17,11^\circ$ (003) e $25,14^\circ$, $25,92^\circ$, $27,5^\circ$ e $28,42^\circ$ ($h \neq 0$ e k ou $l \neq 0$ – JCPDS 42-1350).

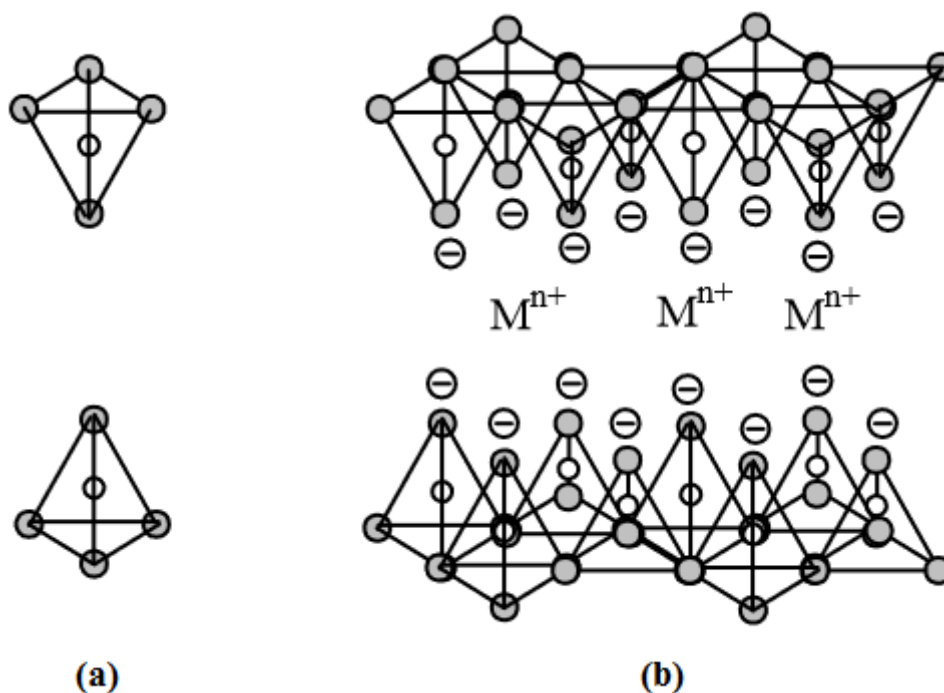
Figura 3.29: Difratograma de raios X da magadiita. Modificado de EYPERT-BLAISON e colaboradores, 2001.



Apesar dos vários estudos reportados na literatura sobre a magadiita, pouco se sabe sobre a estrutura do seu cristal. Esta falta de conhecimento se deve à dificuldade em se obter cristallitos de tamanho razoável além do número reduzido de reflexões nos perfis de difração deste material (MOURA; PRADO, 2008).

Atualmente, encontra-se alguns modelos como proposta de estrutura para os cristais da magadiita (MOURA; PRADO, 2008). O que se sabe é que em sua estrutura, o átomo de silício encontra-se no centro do tetraedro ligado a quatro átomos de oxigênio, como representado na Figura 3.30. A superfície interlamelar desse material é constituída por grupos silanóis ($\equiv\text{SiOH}$) e grupos silóxi ($\equiv\text{SiO}^-$) contrabalanceados por cátions sódio Na^+ (WANG e colaboradores, 2007).

Figura 3.30: Representação esquemática da estrutura da magadiita, constituída por tetraedros formados por átomos de silício e oxigênio, (a) formando folhas tetraédricas com cargas negativas do espaço interlamelar, contrabalanceadas pela presença de cátions (b) (MOURA; PADRO, 2008).



A grande capacidade de interação da magadiita com compostos orgânicos está associada com a facilidade com que os cátions Na^+ podem ser trocados por cátions orgânicos, incluindo, o cátion cetiltrimetilamônio $\text{C}_{16}\text{Me}_3^+$. Esta propriedade tem sido fortemente explorada para a preparação de materiais adsorventes e materiais híbridos. O fato da espessura

das lâminas da magadiita ser de aproximadamente 1,12 nm (BI e colaboradores, 2012), faz com esse material seja um promissor precursor para a preparação de suportes catalíticos através de processos de pilarização (MATSUO e colaboradores, 2013; MOURA; PASTORE, 2014; PARK e colaboradores, 2009).

O processo de pilarização foi reportado por volta de 1950 por BARRER; MACLEOD, os quais sugeriram um novo procedimento de síntese para os materiais porosos, ou seja, através da intercalação de espécies catiônicas (agentes pilarizantes) entre os espaços existentes entre lâminas de sílica, tal como as argilas. Esses pilares precisam apresentar um tamanho razoável, de forma que a estrutura se mantenha aberta e proporcione o livre acesso dos reagentes ou moléculas adsorventes no interior das cavidades do material. Os materiais obtidos através de processos de pilarização, geralmente, apresentam micro e mesoporosidade interlamelar além de elevadas áreas superficiais (FENELONOV e colaboradores, 2001).

Além dos materiais obtidos através de processos de pilarização, a magadiita pode atuar como fonte de sílica para obtenção de uma diversidade de estruturas zeolíticas, como pode ser observado na Tabela 3.7. Isto porque, segundo FENG; BALKUS, 2004 os silicatos lamelares apresentam maior reatividade que outras fontes de sílica, como por exemplo, o aerosil, para formação dos materiais zeolíticos.

Tabela 3.7: Materiais zeolíticos obtidos a partir de silicatos lamelares. Modificado de FENG; BALKUS, 2004.

Silicato lamelar	Estruturas zeolíticas
Magadiita	ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-35, ZSM-39, ZSM-48, EU-2, FU-1, SSZ-15, Ferrierita, Mordenita, Silicalita-1
Kanemita	Silicalita-1, Silicalita-2, Mordenita

A obtenção de estruturas zeolíticas a partir de silicatos lamelares desperta grande interesse da comunidade científica devido ao fato de que o tamanho dos cristais zeolíticos e formato desses são geralmente diferentes das estruturas zeolíticas obtidas por métodos convencionais (AUERBACH e colaboradores, 2004).

Exemplificando, FENG; BALKUS, 2004 obtiveram a zeólita com estrutura MFI (silicalita-1) a partir de diferentes composições de síntese e por meio da recristalização dos silicatos lamelares, magadiita, keniaita e octossilicato. Os materiais zeolíticos foram sintetizados através do polímero polietilenoglicol (PEG 200) como agente direcionador de estrutura. As Tabelas 3.8 e 3.9 apresentam alguns dos resultados obtidos quando a magadiita (tal como sintetizada e calcinada) foi empregada como fonte de sílica, a partir de duas composições de síntese (Método 1 e 2).

Tabela 3.8: Materiais obtidos a partir da recristalização da magadiita pelo Método 1. Modificado de FENG; BALKUS, 2004.

Temperatura (°C)	Tempo (h)	Materiais
Método 1: SiO ₂ : 0,2 NaOH: 0,1 TPABr: 35,4 H ₂ O (sem agitação)		
Magadiita tal como sintetizada		
150	48	Silicalita-1 + Keniaita + Magadiita
	56	Silicalita-1 + Keniaita
	60	Silicalita-1 + Keniaita
	66	Silicalita-1 + quartzo
	72	Silicalita-1 + quartzo
	96	Silicalita-1 + quartzo
Magadiita – calcinada		
150	36	Silicalita-1
	60	Silicalita-1 + quartzo
	96	Quartzo

Tabela 3.8: Materiais obtidos a partir da recristalização da magadiita pelo Método 1. Modificado de FENG; BALKUS, 2004.

Os resultados da Tabela 3.8 mostram que a silicalita-1 pura pôde ser obtida somente a partir da magadiita calcinada e sob temperatura e tempo de tratamento hidrotérmico de 150 °C e 36 h. De acordo com FENG; BALKUS, 2004, a dificuldade em sem obter a fase silicalita-1

pura pode estar diretamente relacionada com alguns parâmetros de síntese, como a ausência de agitação durante o tratamento hidrotérmico, uma vez que agitação é requerida para recristalização da magadiita, grau de diluição, alcalinidade da mistura de síntese ao final do tratamento hidrotérmico e ainda do grau de polimerização da fonte de sílica empregada.

A Tabela 3.9 apresenta os resultados obtidos quando a magadiita foi empregada como fonte de sílica através do Método 2. De certa forma, a silicalita-1 pura foi obtida com maior facilidade através da composição de síntese utilizada neste método.

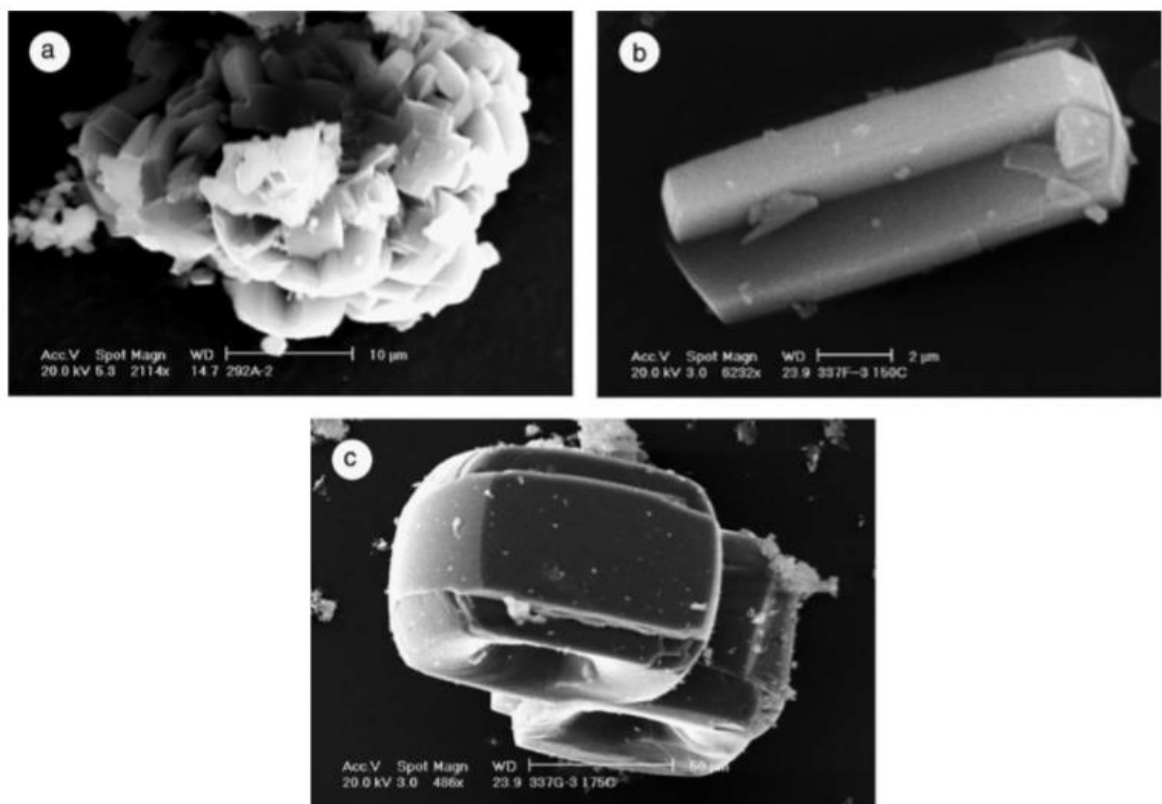
Tabela 3.9: Materiais obtidos a partir da recristalização da magadiita pelo Método 2. Modificado de FENG; BALKUS, 2004.

Temperatura (°C)	Tempo (h)	Materiais
Método 2: 1 SiO ₂ : 1,18 TPAOH: 20 H ₂ O (sem agitação)		
Magadiita tal como sintetizada		
135	72	Silicalita-1
150	48	Silicalita-1 + fase desconhecida
	72	Silicalita-1 + fase desconhecida
	84	Silicalita-1 + fase desconhecida
175	24	Silicalita-1
Magadiita – calcinada		
135	72	Silicalita-1
150	72	Silicalita-1
175	48	Silicalita-1

A Figura 3.31 apresenta as imagens de microscopia eletrônica de varredura dos materiais obtidos pelo Método 2, sob temperaturas de tratamento hidrotérmico de (a) 135, (b) 150 e (c) 175 °C. Com base nestas imagens, conclui-se que a temperatura de tratamento térmico apresenta grande influência na morfologia do material final. Sob temperatura de 135 °C, pode-se observar a formação de agregados esféricos constituídos por placas. Essa forma

de crescimento dos cristais está relacionada com o formato do tipo rosáceas, característico da magadiita (AUERBACH e colaboradores, 2004). Os materiais obtidos sob temperatura de 150 e 175 °C apresentaram cristais com morfologia de primas hexagonais alongados e de primas hexagonais com arestas arredondadas.

Figura 3.31: Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos materiais obtidos a partir da recristalização da magadiita, tal como sintetizada, pelo Método 2 e temperaturas de tratamento hidrotérmico de (a) 135, (b) 150 e (c) 175 °C. Modificado de FENG; BALKUS, 2004.



4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Síntese dos surfactantes

Os surfactantes necessários para a síntese das sílicas, brometo de cetildietilmetilamônio ($C_{16}Me_1Et_2Br$) e brometo de cetiltrietilamônio ($C_{16}Et_3Br$) foram preparados através da reação de quaternização entre o brometo de hexadecila (1-bromohexadecano, Aldrich) e a amina correspondente (metildietilamina e trietilamina, Aldrich). Da mesma forma, os surfactantes alquiltripropilamônio, (C_nPr_3Br , $n = 14-22$), foram preparados através da reação entre os brometos de alquila com diferentes comprimentos de cadeia hidrocarbônica ($C_nH_{2n+1}Br$, $n = 14-22$) e a amina tripropilamina (Aldrich).

Tipicamente, para obtenção dos surfactantes, 0,02 mols da amina foram misturadas com 10 % de excesso molar do brometo de alquila, ao qual foi adicionado um volume do solvente acetonitrila correspondente a 25 % do volume total de reagentes. As reações foram conduzidas em autoclave de teflon encamisadas com aço inox, em regime isotérmico e estático. Para evitar reações de oxidação, as quais provocam o amarelamento do produto, antes do fechamento da autoclave foi injetada nela uma vazão de nitrogênio gasoso por um período de 3 min.

Estudos realizados em várias condições mostraram que, independente da amina e do brometo de alquila, o máximo rendimento da quaternização ocorre após 48 h e à 100 °C (ver seção 5.1). Após o resfriamento da autoclave, o produto da reação foi submetido durante uma hora ao rotaevaporador para remoção da acetonitrila. Após a remoção dessa, o produto foi recristalizado de 1-3 vezes com acetato de etila, até que desaparecesse a coloração levemente amarela. Os demais surfactantes utilizados na síntese das sílicas, brometo de cetiltrimetilamônio ($C_{16}Me_3Br$) e brometo de cetildimetiletetilamônio ($C_{16}Me_2Et_1Br$) foram obtidos comercialmente (Aldrich).

O rendimento do surfactante foi calculado baseado na razão estequiométrica de 1:1 entre os reagentes, de acordo com a Equação 4.1.

$$\text{Rendimento}_{\text{Surfactante}} = \frac{100 * (\text{massa}_{\text{precipitado}})}{(\text{massa}_{\text{amina}} + \text{massa}_{\text{brometodealquila}})} \quad \text{Equação 4.1}$$

A Tabela 4.1 apresenta uma relação de todos os surfactantes utilizados neste estudo, bem como a nomenclatura empregada.

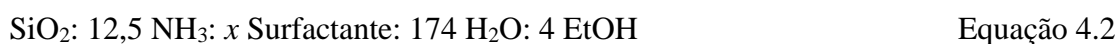
Tabela 4.1: Surfactantes utilizados neste estudo e nomenclatura empregada.

Surfactantes Comerciais	
Brometo de cetiltrimetilamônio	$C_{16}Me_3Br$
Brometo de cetildimetiletilamônio	$C_{16}Me_2Et_1Br$
Surfactantes Sintetizados	
Brometo de cetildietilmetilamônio;	$C_{16}Me_1Et_2Br$
Brometo de cetiltriethylamônio	$C_{16}Et_3Br$
Brometo de tetradeciltripropilamônio	$C_{14}Pr_3Br$
Brometo de cetiltripropilamônio	$C_{16}Pr_3Br$
Brometo de octadeciltripropilamônio	$C_{18}Pr_3Br$
Brometo de eicosanotripilamônio	$C_{20}Pr_3Br$
Brometo de docosanotripilamônio	$C_{22}Pr_3Br$

4.2 Obtenção das sílicas mesoporosas

4.2.1 Método Araújo Modificado

O procedimento para obtenção das sílicas híbridas foi baseado no trabalho de ARAÚJO e colaboradores, 2013, o qual emprega uma mistura reacional de composição descrita na Equação 4.2, porém com tempo de tratamento hidrotérmico de 24 horas.



Os quatro mols de etanol presentes na composição são oriundos da hidrólise da fonte de sílica (ortossilicato de tetraetila, denominado TEOS).

Para as sílicas preparadas a partir dos surfactantes cetiltrialquilâmonio (ver seção 5.2.1) com diferentes tamanhos de cabeça hidrofílica ($C_{16}Me_3Br$, $C_{16}Me_2Et_1Br$, $C_{16}Me_1Et_2Br$,

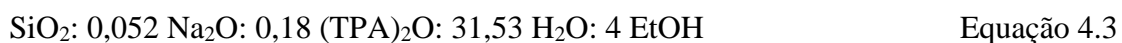
C₁₆Et₃Br e C₁₆Pr₃Br), fez-se uso de uma razão molar Surfactante/SiO₂ ($x = 0,4$) e temperatura de 30 °C. Devido à menor solubilidade dos surfactantes alquiltripropilamônio com diferentes comprimentos de cauda hidrofóbica (C_nPr₃Br, $n = 14-22$), para a síntese das sílicas correspondentes fez-se uso de uma menor razão molar Surfactante/SiO₂ ($x = 0,1$) e temperatura de 50 °C.

As preparações foram conduzidos em um reator de vidro encamisado, fechado e sob agitação. Após a obtenção dos precipitados, esses foram lavados com água deionizada (aproximadamente, 2000 mL) até que o pH atingisse o valor entre 7-8. Após a lavagem, as sílicas foram levadas à estufa para secagem, sob temperatura e tempo de 65 °C e 24 horas, respectivamente.

4.3 Obtenção das sílicas microporosas

4.3.1 Método Mintova Modificado

O procedimento para obtenção do material zeolítico com estrutura MFI foi baseado no trabalho de MINTOVA; VALTCHEV, 2002, o qual emprega uma mistura reacional de composição descrita na Equação 4.3.



Os quatro mols de etanol presentes nessa composição são oriundos da hidrólise da fonte de sílica (TEOS).

Para obtenção do material zeolítico, além da substituição do agente direcionador de estrutura hidróxido de tetrapropilamônio TPAOH pelo surfactante brometo de cetiltripropilamônio C₁₆Pr₃Br, fez-se uso da temperatura e tempo de tratamento hidrotérmico de 120 °C e 24 h, sem envelhecimento.

Os testes foram conduzidos em autoclave de teflon encamisadas com aço inox, em regime isotérmico e estático. Após a obtenção do precipitado, esse foi lavado com água deionizada (aproximadamente, 2000 mL) até que o pH atingisse o valor entre 7-8. Após a lavagem, o material foi levado à estufa para secagem, sob temperatura e tempo de 65 °C e 24 horas, respectivamente.

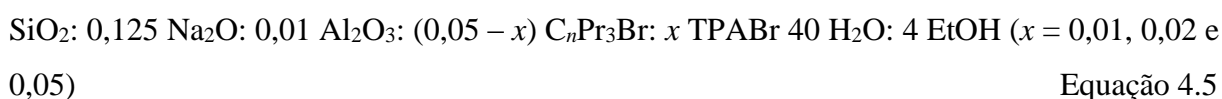
4.3.2 Método Che

O procedimento para obtenção do material zeolítico com estrutura MFI foi baseado no trabalho de CHE e colaboradores, 2014, o qual emprega uma mistura reacional de composição descrita na Equação 4.4



Os quatro mols de etanol presentes nessa composição são oriundos da hidrólise da fonte de sílica (TEOS).

Para obtenção do material zeolítico, além do emprego do surfactante brometo de cetiltrimetilamônio $\text{C}_{16}\text{Me}_3\text{Br}$ como agente direcionador de estrutura zeolítico, procedeu-se com a substituição desse pelos surfactantes alquiltripropilamônio ($\text{C}_n\text{Pr}_3\text{Br}$, $n = 14-22$). Devido à dificuldade de obtenção do material zeolítico somente com os surfactantes alquiltripropilamônio, diferentes quantidades do brometo de tetrapropilamônio (TPABr) foram adicionados à mistura de síntese, de acordo com a composição descrita na Equação 4.5.



Os testes foram conduzidos em autoclave de teflon encamisadas com aço inox, em regime isotérmico e estático. Empregou-se as temperaturas de 120, 140 e 150 °C e os tempos de tratamento hidrotérmico de 1, 1,5, 2, 2,34, 2,67, 3, 4, 6 e 14 dias. Após a obtenção dos precipitados, esses foram lavados com água deionizada (aproximadamente, 2000 mL) até que o pH atingisse o valor entre 7-8. Após a lavagem, os materiais foram levados à estufa para secagem, sob temperatura e tempo de 65 °C e 24 horas, respectivamente.

4.4 Caracterização das dispersões aquosas de surfactante

4.4.1 Cálculo do fator de empacotamento g

A estimativa do fator de empacotamento g foi realizada aplicando-se o cálculo do volume V e do comprimento l da cauda hidrofóbica, de acordo com as Equações 4.6 e 4.7, propostas por PATRICK e colaboradores, 1999, na Equação 3.1.

$$V = 54,4.n_{(CH_3)} + 27,05.m_{(CH_2)} \quad \text{Equação 4.6}$$

$$l = 2,77.n_{(CH_3)} + 1,27.m_{(CH_2)} \quad \text{Equação 4.7}$$

Em que:

$n_{(CH_3)}$: representa o número de grupos metila da cauda hidrofóbica do surfactante e

$m_{(CH_2)}$: representa o número de grupos metileno da cauda hidrofóbica do surfactante.

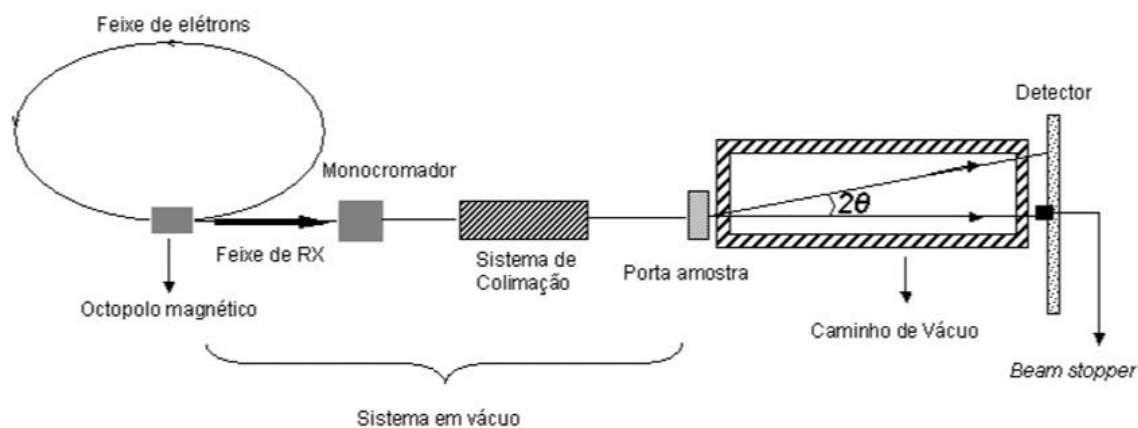
Os valores de A_0 , utilizados na Equação 3.1, foram estimados por WARR e colaboradores, 1990.

4.4.2 Espalhamento de raios X à ângulos pequenos

A técnica de espalhamento de raios X ângulos pequenos (SAXS) é amplamente utilizada no estudo de partículas coloidais, pois permite a obtenção do tamanho, geometria e de possíveis interações entre as partículas espalhadoras (BARBOSA, ITRI, 2008).

As medidas de SAXS das dispersões aquosas das micelas catiônicas dos surfactantes empregadas nesse estudo foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS – Campinas/SP), na linha SAXS2, representada pela Figura 4.1. As condições de análise foram: (i) comprimento de onda, $\lambda = 1,5498$, (ii) distância amostra-detector de 562,5 mm (iii) temperatura ambiente e (iv) taxa de aquisição de 300 s.

Figura 4.1: Representação esquemática da linha SAXS2 do Laboratório de Luz Síncrotron (BARBOSA, ITRI, 2008).



Quando uma amostra é irradiada por raios X, os elétrons dos átomos dessa amostra ficam excitados. Sendo assim, partículas livres carregadas oscilantes produzem ondas espalhadas coerentes com a onda incidente em todas as direções. A intensidade de espalhamento $I(q)$ é medida como uma função do vetor espalhamento, q . Sendo 2θ , o ângulo de espalhamento a partir da direção da radiação incidente, o vetor espalhamento, q , pode ser obtido através da Equação 4.8:

$$q = \frac{4.\pi.\text{sen}\theta}{\lambda} \quad \text{Equação 4.8}$$

Em que:

λ : representa o comprimento de onda utilizado.

Através da Equação 4.8 e da equação de Bragg (Equação 4.9), obtém-se a equação para determinação da distância intermicelar (Equação 4.10) das dispersões aquosas.

$$d = \frac{\lambda}{2\text{sen}\theta} \quad \text{Equação 4.9}$$

$$d_{\text{intermicelar}} = \frac{2\pi}{q} \quad \text{Equação 4.10}$$

4.5 Caracterização dos materiais sólidos

4.5.1 Análise química elementar

A análise química elementar foi empregada para determinação dos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio dos surfactantes sintetizados neste estudo. A análise foi realizada em um analisador CHN Analyser 2400, Série II da Perkin Elmer do Departamento de Química (DQ) da UFSCar.

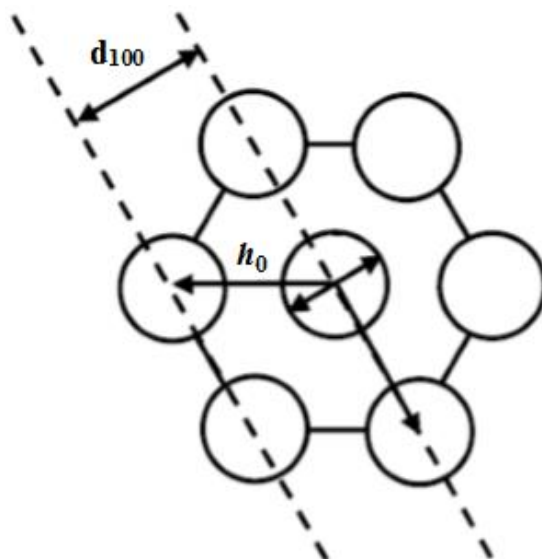
Este analisador de amostras opera a base de combustão dinâmica. A amostra é pesada em cápsula de estanho e introduzida no reator de combustão com uma quantidade determinada de oxigênio. Após a combustão, os gases produzidos, N_2 , CO_2 , H_2O e SO_2 , são transportados pelo gás de arraste (Hélio), separados por uma coluna de CG e detectados por condutividade térmica (DCT).

4.5.2 Difratometria de raios X

A técnica de difratometria de raios X (DRX) foi utilizada para identificação das fases (MCM-41 e MFI) e determinação do parâmetro de rede h_0 (Equação 4.11) das sílicas mesoporosas, assumindo que essas possuem um arranjo de poros organizados hexagonalmente, como pode ser observado na Figura 4.2.

$$h_0 = \frac{2 \cdot d_{100}}{\sqrt{3}} \quad \text{Equação 4.11}$$

Figura 4.2: Representação esquemática do arranjo de poros organizados hexagonalmente, presente nas sílicas mesoporosas (ARAÚJO, CARDOSO, 2013).



As análises foram realizadas em um difratômetro Rigaku, modelo Multiflex 2 Kw, instalado no Departamento de Engenharia Química (DEQ) da UFSCar. Os difratogramas foram obtidos por meio do método do pó, onde empregou-se a radiação $K\alpha$ do Cu ($\lambda_{Cu-K\alpha} = 0,15418$ nm) com velocidade do goniômetro de 2° min^{-1} . As sílicas mesoporosas foram analisadas numa faixa de 2θ entre $1,2$ e 10° (difração a ângulos pequenos) enquanto as sílicas microporosas (materiais zeolíticos) foram analisadas numa faixa de 2θ entre 3 e 50° .

4.5.3 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica (ATG) foi empregada para determinação da perda de massa do material orgânico presente nas estruturas das sílicas e em particular das razões

molares Cation:SiO₂ e SiOH_{Estrutural}:SiO₂ das sílicas mesoporosas. Detalhes de como foram realizados os cálculos para determinação destas razões molares podem ser verificados no Apêndice B.

As análises foram feitas na termobalança modelo SDT Q600 V20.9 instalada no Laboratório de Catálise do Departamento de Engenharia Química (DEQ) da UFSCar. Aproximadamente 0,01 g de amostra foram aquecidas em um cadinho de platina, entre 25 e 650 °C sob taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, em atmosfera oxidante (ar sintético) e atmosfera inerte (hélio), ambas a 30 mL.min⁻¹.

4.5.4 Fisissorção de nitrogênio

A técnica de fisissorção de nitrogênio foi realizada para determinação da área específica, do diâmetro de poros (D_p) e juntamente com a técnica de difratometria de raios X, da espessura da parede (e), de acordo com a Equação 4.12.

$$e = h_0 - D_p \quad \text{Equação 4.12}$$

As análises foram realizadas no equipamento ASAP 2020 da Micromeritics instalado no Laboratório de Catálise do Departamento de Engenharia Química (DEQ) da UFSCar. Foram utilizados aproximadamente 0,2 g de amostra em cada medida.

Para análise das sílicas mesoporosas, essas foram previamente calcinadas em mufla, com taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹ da temperatura ambiente até 150 °C (permanecendo por 2 h), em seguida a 10 °C min⁻¹ até atingir 300 °C (permanecendo por 2 h) e por fim, a 10 °C min⁻¹ até 550 °C (permanecendo por 5 h).

Inicialmente as amostras foram pré-tratadas a 200 °C em vácuo por 2 h, para remoção da água fisissorvida. A área específica foi determinada pelo método Brunauer, Emmett e Teller (BET), sendo o cálculo realizado utilizando a região de pressão relativa (P/P_0) entre 0 e 0,3.

Para análise das sílicas microporosas, essas não foram calcinadas, sendo pré-tratadas a 50 °C em vácuo por 2 h. Da mesma forma que as sílicas mesoporosas, a área específica foi determinada pelo método Brunauer, Emmett e Teller (BET), sendo o cálculo realizado utilizando a região de pressão relativa (P/P_0) entre 0 e 0,3.

4.5.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MET) foi empregada com a finalidade de se determinar a morfologia das sílicas mesoporosas e microporosas.

As sílicas foram dispersas em acetona e sonicadas por 1h. Em seguida, o sobrenadante foi depositado em porta amostra polido de alumínio e deixado em dessecador por 12 h. Após este tempo, esse foi levado para metalização com ouro. As análises foram realizadas no microscópio eletrônico de varredura FEI INSPECT S50, operando a 15 kV e instalado no Laboratório de Caracterização Estrutural do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMA) da UFSCar.

4.5.6 Espectroscopia de Energia Dispersiva

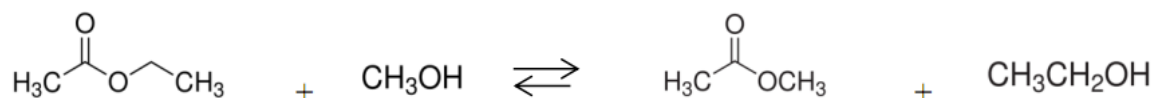
A espectroscopia de energia dispersiva foi utilizada com a finalidade de conhecimento da composição das folhas e dos cristais hexagonais formados no material cristalino obtido através do Método Che, sob temperatura e tempo de tratamento hidrotérmico de 120 °C (ver subseção 5.3.2.2.1).

As análises foram realizadas no microscópio eletrônico de transmissão FEI TECNAI G² F20 HRTEM, localizado no Laboratório de Caracterização Estrutural do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMA) da UFSCar.

4.5.7 Atividade catalítica: Reação de transesterificação

A atividade catalítica das sílicas obtidas neste estudo foi avaliada através da reação de transesterificação do acetato de etila com metanol, como apresentado na Figura 4.3. Esta reação é uma excelente reação modelo, uma vez que não ocorre a formação de subprodutos, possibilitando a adequada avaliação da basicidade dos catalisadores. As reações foram conduzidas no Laboratório de Preparação do Departamento de Engenharia Química (DEQ) da UFSCar.

Figura 4.3: Representação esquemática da reação modelo de transesterificação do acetato de etila com metanol.

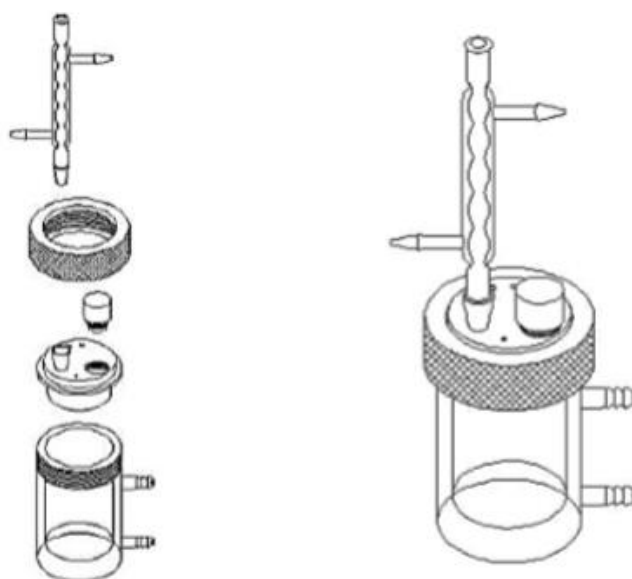


As condições reacionais foram:

- 1) Temperatura: 30 °C;
- 2) Razão molar acetato de etila:metanol: 1:6;
- 3) Percentagem mássica de catalisador: 4,0 %;
- 4) Tempo de contato: 10 min.

Os catalisadores foram testados em regime de batelada em um reator com capacidade volumétrica de 60 mL, indicado na Figura 4.4. Este reator possui uma camisa para circulação de água na temperatura da reação. Em sua parte superior, acopla-se um condensador de vidro para recuperação de vapores. A tampa do reator apresenta duas aberturas, sendo uma para entrada de um termômetro e a outra para retirada de alíquotas da mistura para análise.

Figura 4.4: Representação esquemática do reator utilizado para a reação de transesterificação (MARTINS, CARDOSO, 2008).

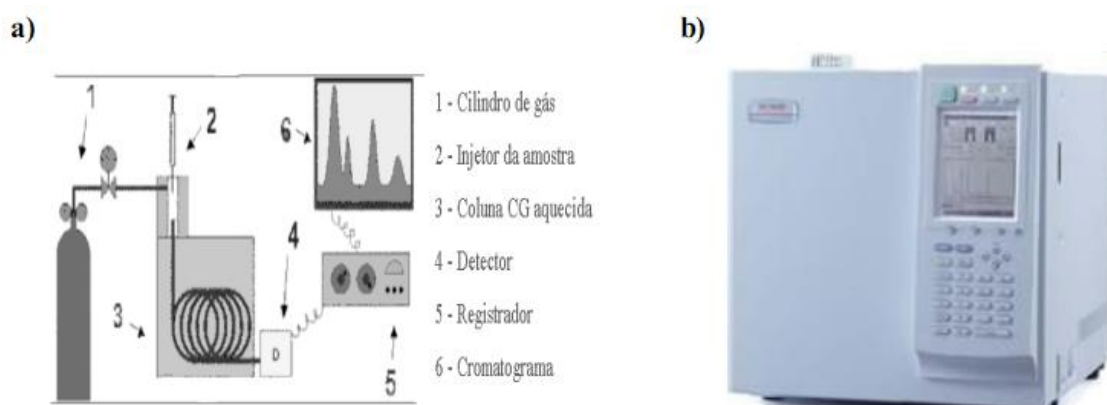


Para os testes de estabilidade, os catalisadores foram testados e reusados por 4 vezes. Para cada uso, retirou-se uma alíquota da mistura para análise cromatográfica, sendo o catalisador filtrado, lavado com acetato de metila e seco.

4.5.8 Cromatografia gasosa

Os produtos da reação de transesterificação foram caracterizados por cromatografia gasosa. Foi utilizado um cromatógrafo a gás da marca Shimadzu GC 2010 (Figura 4.5) com detector de ionização de chama (FID) e coluna cromatográfica capilar RTX-WAX (30 m x 0,25 mm x 0,25 μ m: fase estacionária polietilenoglicol) da Restek, instalado no Departamento de Engenharia Química (DEQ) da UFSCar.

Figura 4.5: Representação esquemática (a) componentes do cromatógrafo a gás e (b) cromatógrafo Shimadzu GC 2010 utilizado para as análises.



As condições de análise cromatográfica estão listadas na Tabela 4.1. A resposta de saída da coluna cromatográfica foi monitorada através de um programa de aquisição de dados (software CG Solution) através de um computador acoplado ao sistema, que permite o processamento da análise dos picos cromatográficos.

Tabela 4.2: Condições de operação do cromatógrafo para análise dos produtos da reação de transesterificação.

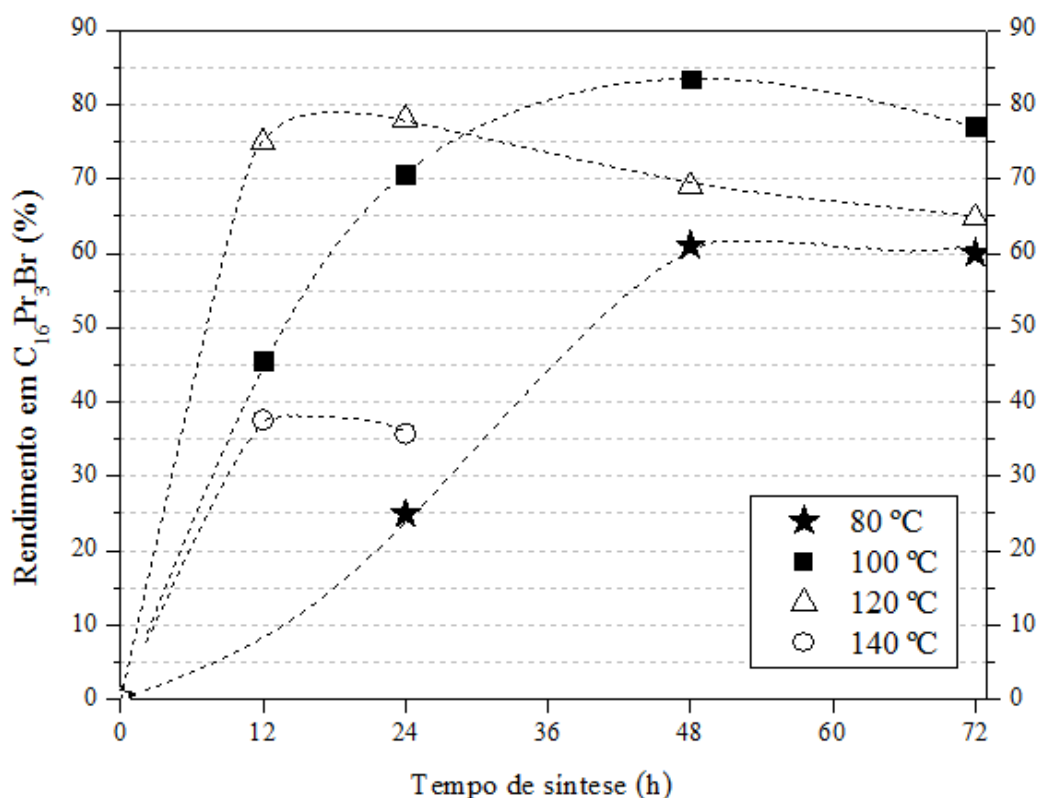
Condições da coluna cromatográfica	
Temperatura da Coluna	65 °C
Temperatura do Injetor	150 °C
Temperatura do detector	170 °C
Injeção	Split
Gás de arraste	Hélio
Fluxo Total	360 mL min ⁻¹
Fluxo da coluna	2,4 mL min ⁻¹

5 Resultados e Discussões

5.1 Síntese dos surfactantes

O primeiro objetivo deste estudo foi a otimização dos parâmetros de síntese, temperatura e tempo para obtenção do surfactante brometo de cetiltripropilamônio $C_{16}Pr_3Br$. Desta forma, a reação de quaternização entre a tripropilamina e o brometo de hexadecila foi conduzida sob diferentes temperaturas (80, 100, 120 e 140 °C) e tempos de síntese (12, 24, 48 e 72 h). Os resultados de rendimento do surfactante $C_{16}Pr_3Br$ em função do tempo e da temperatura de síntese podem ser observados na Figura 5.1.

Figura 5.1: Rendimento do surfactante $C_{16}Pr_3Br$ em função da temperatura e do tempo de síntese.



Como pode-se observar, o rendimento máximo obtido para o surfactante $C_{16}Pr_3Br$ foi de 84 %, sob temperatura e tempo de síntese de 100 °C e 48 h, respectivamente. Este resultado é bastante satisfatório, uma vez que, o rendimento máximo de surfactantes catiônicos citado na literatura foi de 40 % (brometo de tetradeciltripentilamônio – $C_{14}Pe_3Br$), de acordo com BUCKINGHAM e colaboradores, 1993.

Sendo assim, as condições de temperatura e tempo de síntese de 100 °C e 48 h, respectivamente, foram adotadas como sendo condições ótimas para a obtenção dos surfactantes brometo de cetildietilmetilamônio, brometo de cetiltriethylamônio e dos demais surfactantes alquiltripropilamônio (C_nPr_3Br , $n = 14-22$).

A formação do surfactante $C_{16}Pr_3Br$ foi confirmada através da análise química elementar de CHN. Os resultados da análise química elementar de CHN são apresentados na Tabela 5.1 e mostram que o surfactante $C_{16}Pr_3Br$ sintetizado neste estudo, apresenta números de átomos de C, H, N e Br, próximos dos valores teóricos.

Tabela 5.1: Resultado da análise química elementar de CHN do surfactante $C_{16}Pr_3Br$.

$C_{16}Pr_3Br$	Número de átomos			
	C	H	N	Br
Teórico	25	54	1	1
Precipitado	25	52,3	1	1,3

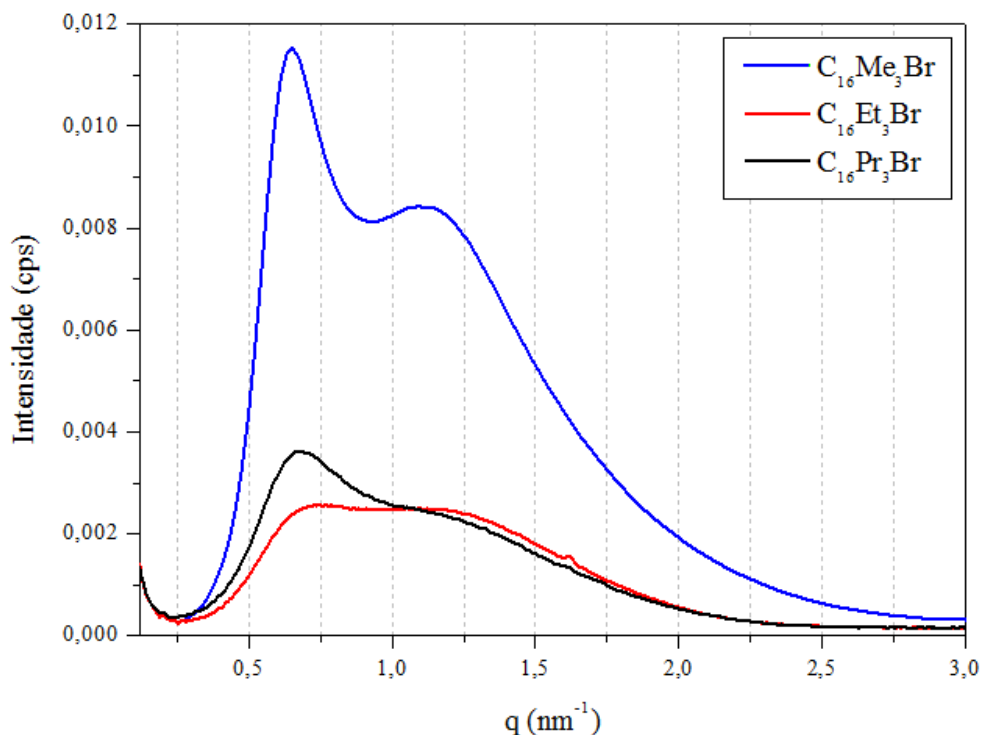
5.2 Formação de sílicas híbridas

5.2.1 Efeito do tamanho da cabeça dos surfactantes cetiltrialquilamônio

Nesta seção, estudou-se a influência do tamanho da cabeça hidrofílica dos surfactantes cetiltrialquilamônio (comprimento da cauda hidrofóbica de 16 átomos de carbono constante) na formação de sílicas híbridas. Fez-se uso dos seguintes surfactantes: $C_{16}MeBr$, $C_{16}Me_2Et_1Br$, $C_{16}Me_1Et_2Br$, $C_{16}Et_3Br$ e $C_{16}Pr_3Br$.

Na Figura 5.2 são apresentadas as curvas de SAXS decorrentes das micelas catiônicas das dispersões aquosas com concentração 0,16 mol L⁻¹ (esta concentração corresponde à razão de síntese Surfactante:SiO₂ de 0,4) dos surfactantes $C_{16}Me_3Br$, $C_{16}Et_3Br$ e $C_{16}Pr_3Br$. Como pode-se observar, as intensidades das bandas das micelas do surfactante $C_{16}Me_3Br$ são muito maiores que dos outros dois surfactantes com maior tamanho de cabeça. Esses resultados indicam a desorganização dos sistemas micelares com o aumento do tamanho da cabeça dos surfactantes cetiltrialquilamônio.

Figura 5.2: Curvas de SAXS das dispersões aquosas das micelas dos surfactantes cetiltrialquilamônio $C_{16}Me_3Br$, $C_{16}Et_3Br$ e $C_{16}Pr_3Br$ (concentração de surfactante de $0,16 \text{ mol L}^{-1}$).



De acordo com ASWAL e colaboradores, 2004, em se tratando da curva de SAXS da dispersão aquosa do surfactante $C_{16}Me_3Br$, a banda mais intensa (em aproximadamente, $q = 0,65 \text{ nm}^{-1}$) refere-se ao espalhamento de raios X das micelas, enquanto a segunda banda (em aproximadamente, $q = 1,1 \text{ nm}^{-1}$) refere-se ao espalhamento na camada dos ânions brometo, condensados ao redor das micelas. Segundo os autores, a permanência ou a condensação dos ânions brometo próximos às superfícies micelares possui grande influência na formação e estrutura das micelas, na carga efetiva dessas e também na interação entre micelas.

Segundo LIN e colaboradores 1997; SASTRY e colaboradores, 2012, o aumento da desorganização micelar com o aumento do tamanho da cabeça dos surfactantes cetiltrialquilamônio é decorrente de impedimentos estéricos durante a micelização, promovendo uma menor condensação de ânions brometo ao redor das micelas dos surfactantes $C_{16}Et_3Br$ e $C_{16}Pr_3Br$ (BUCKINGHAN e colaboradores, 1993).

A condensação dos contra-íons na superfície micelar está diretamente relacionada com o número de agregação micelar, isto é, com o número de moléculas do surfactante que

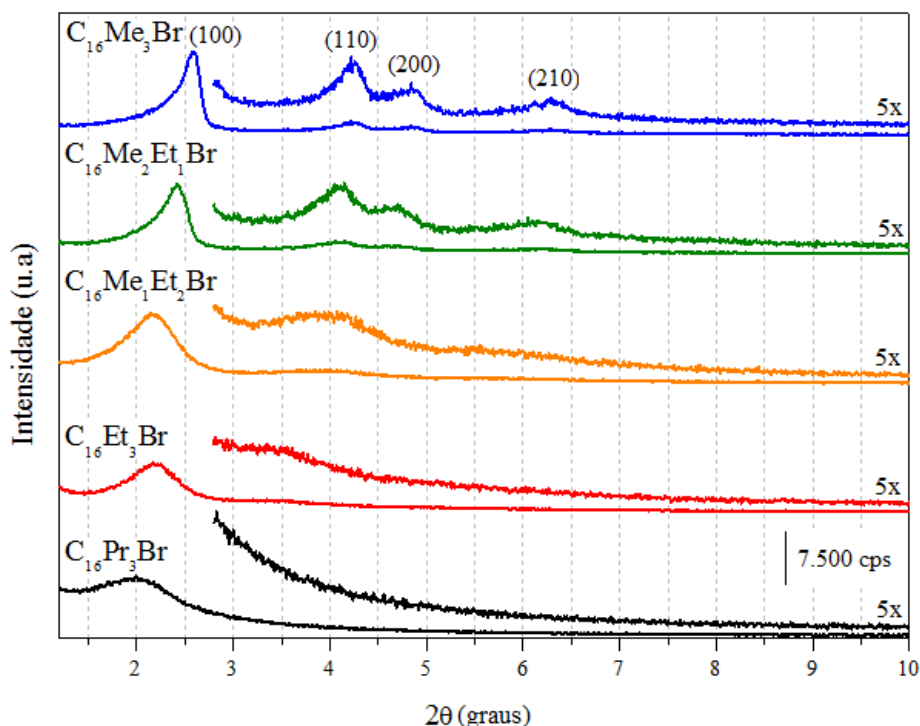
constituem as micelas (MUKERJEE; MYSELS, 1971). Desta forma, em relação as micelas dos surfactantes $C_{16}Et_3Br$ e $C_{16}Pr_3Br$, acredita-se que a menor condensação dos ânions brometo ao redor dessas esteja associada também com o menor número de moléculas de surfactantes que constituem estas micelas, comparado as micelas do surfactante $C_{16}Me_3Br$.

Os difratogramas de raios X das sílicas sintetizadas com os surfactantes cetiltrialquilamônio podem ser observados na Figura 5.3. Como pode-se observar, as sílicas sintetizadas com os surfactantes $C_{16}Me_3Br$ e $C_{16}Me_2Et_1Br$ apresentam quatro bandas de difração, correspondentes aos planos (100), (110), (200) e (210), característicos da fase hexagonal MCM-41.

Comparado ao difratograma da MCM-41 sintetizada com o surfactante $C_{16}Me_3Br$, observa-se que o aumento do tamanho da cabeça dos surfactantes cetiltrialquilamônio provocou o deslocamento da banda de difração referente ao plano (100) para ângulos menores. Isto significa um aumento da distância interplanar (d_{100}), como pode ser visualizado na Tabela 5.2.

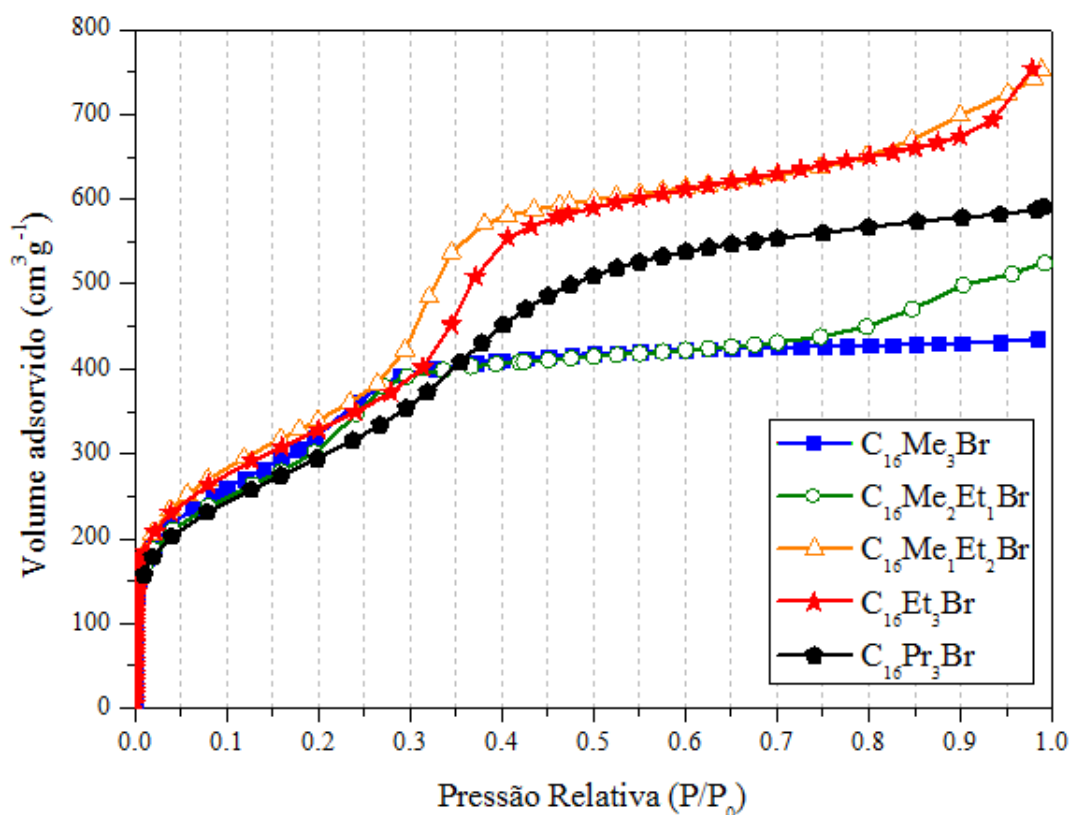
Entretanto, em paralelo, verifica-se que o aumento do tamanho da cabeça dos surfactantes cetiltrialquilamônio provocou além da diminuição da intensidade, o alargamento da banda de difração referente ao plano (100), indicando a formação de sílicas com menor ordenação estrutural. No caso extremo das sílicas sintetizadas com os surfactantes $C_{16}Et_3Br$ e $C_{16}Pr_3Br$, se observa a presença de apenas uma banda de difração, correspondente ao plano (100). Estes resultados estão de acordo com as curvas de SAXS da Figura 5.3, onde pôde-se observar a formação de micelas com menor organização para estes dois surfactantes.

Figura 5.3: Difratogramas de raios X das sílicas híbridas sintetizadas com os surfactantes cetiltrialquilamônio.



As isotermas de fisissorção de nitrogênio das sílicas calcinadas sintetizadas a partir dos surfactantes cetiltrialquilamônio são apresentadas na Figura 5.4. Estas isotermas são do tipo IV, características de materiais mesoporosos e apresentam quatro regiões. Primeiramente, tem-se a adsorção das moléculas de nitrogênio sob baixas pressões relativas ($P/P_0 < 0,02$), referente ao preenchimento dos microporos. Em seguida, observa-se um aumento do volume adsorvido, decorrente da adsorção na monocamada e multicamadas sobre a superfície do material, incluindo a superfície dos mesoporos. Posteriormente, verifica-se um aumento do volume adsorvido sob pressões relativas intermediárias ($0,2 < P/P_0 < 0,5$) e a presença de um ponto de inflexão referente ao fenômeno da condensação capilar de nitrogênio nos mesoporos. Neste momento, observa-se um aumento do volume do gás nitrogênio adsorvido sob pequena variação de pressão, devido à condensação das moléculas de nitrogênio sob pressões inferiores à sua pressão de vapor. Por fim, o adsorbato líquido preenche os mesoporos até que a inclinação da curva diminui, seguindo constante com o aumento da pressão (CARDOSO e colaboradores, 2001). Esse comportamento é típico das sílicas mesoporosas da família M41s (AJAIKUMAR; PANDURANGAN, 2008).

Figura 5.4: Isotermas de fisissorção de nitrogênio das sílicas calcinadas sintetizadas com os surfactantes cetiltrialquilamônio.



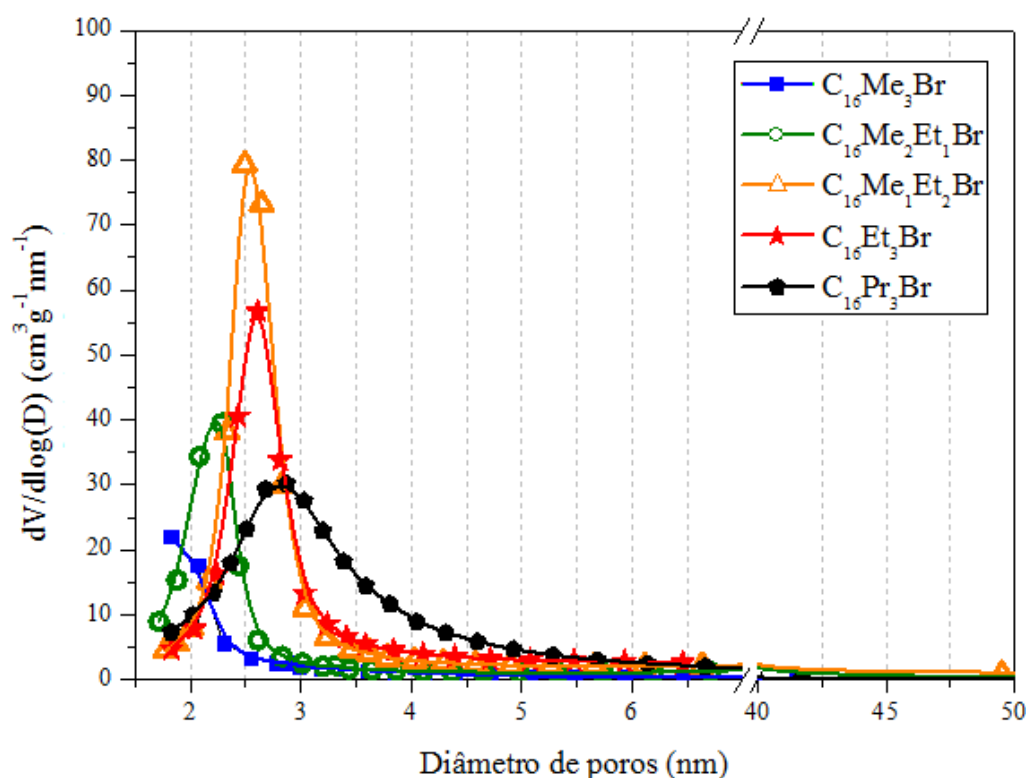
Através destas isotermas, pode-se observar que com o aumento do tamanho da cabeça dos surfactantes cetiltrialquilamônio existe uma tendência do aumento do volume máximo de nitrogênio adsorvido além de um gradual deslocamento da rampa de preenchimento dos mesoporos para maiores valores de pressão relativa. Estes resultados sugerem que ocorra um aumento do diâmetro de poros dessas sílicas em função do aumento do tamanho da cabeça dos surfactantes cetiltrialquilamônio.

Na Figura 5.5 são apresentadas as curvas de distribuição do diâmetro de poros destas sílicas (calculadas a partir das isotermas de adsorção de nitrogênio). Em todos os casos, observa-se uma distribuição unimodal, com máximos localizados entre 1,5 e 3,0 nm. Além disso, verifica-se um deslocamento dos máximos das curvas de distribuição para diâmetros de poros maiores em função do emprego de surfactantes com maior tamanho de cabeça, indicando a expansão dos diâmetros de poros destas sílicas.

A partir da Figura 5.5 verifica-se também que com o aumento do tamanho da cabeça dos surfactantes cetiltrialquilamônio, o valor da derivada passa por um máximo na sílica

sintetizada com o surfactante $C_{16}Me_1Et_2Br$. Este resultado sugere que nesse mesmo sentido, a uniformidade do diâmetro de poros passa por um máximo. Este indício pode ser confirmado através do valor da largura à meia altura $l_{1/2}$, indicado na Tabela 5.2.

Figura 5.5: Distribuição do diâmetro de poros das sílicas calcinadas sintetizadas com os surfactantes cetiltrialquilamônio.



A Tabela 5.2 compara várias propriedades das sílicas calcinadas e sintetizadas a partir de surfactantes cetiltrialquilamônio. Observa-se que o aumento do tamanho da cabeça destes surfactantes provocou o aumento da distância interplanar d_{100} e do diâmetro de poros D_p das sílicas. As sílicas sintetizadas com os surfactantes cetiltrialquilamônio apresentaram espessura média de parede de aproximadamente, 2 nm, porém sem uma tendência clara relacionada ao tamanho da cabeça do surfactante. Neste cálculo se supõe que os poros das sílicas calcinadas apresentam arranjo hexagonal e, portanto, o parâmetro de rede pôde ser obtido através da Equação 4.11.

Tabela 5.2: Propriedades das sílicas calcinadas sintetizadas com os surfactantes cetiltrialquilamônio.

Sílicas	$l_{1/2}$ (nm)	A_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	d_{100} (nm)	h_0 (nm)	D_p^* (nm)	e (nm)
$\text{C}_{16}\text{Me}_3\text{Br}$	0,74	1163	3,28	3,78	1,82	1,96
$\text{C}_{16}\text{Me}_2\text{Et}_1\text{Br}$	0,55	1174	3,34	3,85	2,30	1,55
$\text{C}_{16}\text{Me}_1\text{Et}_2\text{Br}$	0,43	1234	3,84	4,44	2,50	1,94
$\text{C}_{16}\text{Et}_3\text{Br}$	0,63	1190	4,07	4,70	2,61	2,09
$\text{C}_{16}\text{Pr}_3\text{Br}$	1,30	1087	4,27	4,93	2,87	2,06

*máximo da curva de distribuição de diâmetro de poros

Os termogramas (a) e as curvas dm/dT (b) das sílicas sintetizadas com os surfactantes cetiltrialquilamônio são apresentados na Figura 5.6. Para todas as sílicas verifica-se quatro estágios de perda de massa. Como pode-se observar, a decomposição desses materiais ocorre através de quatro estágios, cujas faixas de temperatura são aproximadamente as seguintes: (I) até 100 °C, (II) entre 100 e 300 °C, (III) entre 300 e 400 °C e (IV) acima de 400 °C.

Segundo KLEITZ e colaboradores 2001, a análise dos produtos dessas regiões por espectroscopia de massas indica que o primeiro estágio, entre 25 e 100 °C, refere-se à liberação de moléculas de água fisissorvidas nas estruturas destas sílicas.

O segundo estágio e terceiro estágios de perda de massa, entre 100 e 300 °C e 300 e 400 °C, respectivamente, correspondem à decomposição de compostos orgânicos ou em outras palavras, à eliminação do cátion orgânico das estruturas das sílicas.

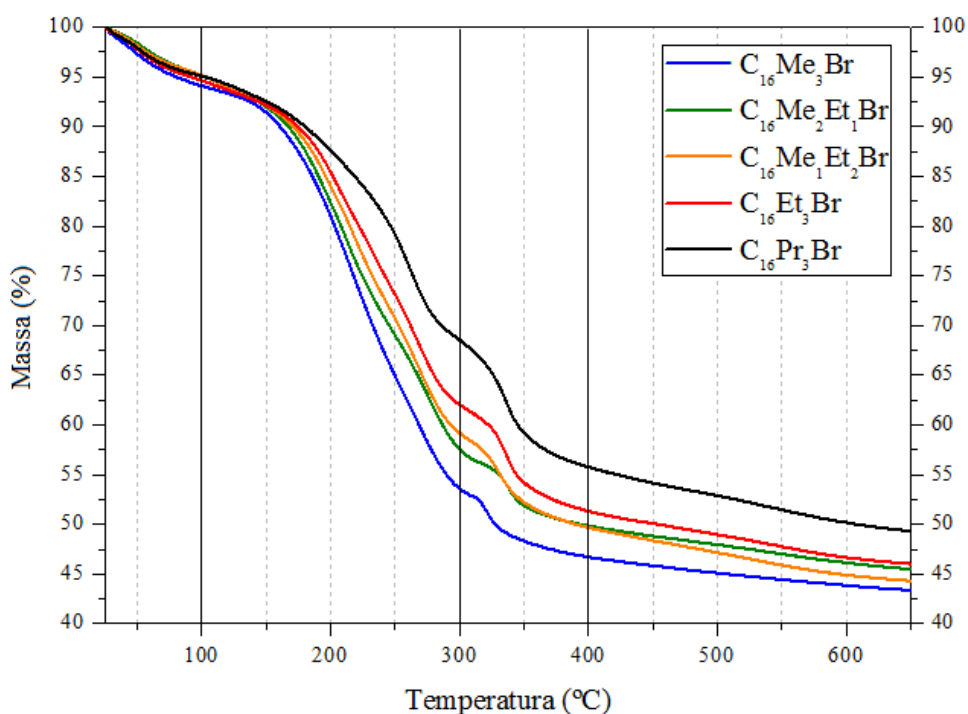
Em se tratando da MCM-41 sintetizada com o surfactante $\text{C}_{16}\text{Me}_3\text{Br}$, observa-se através da curva dm/dT (Figura 5.6-b) que o segundo estágio de perda de massa ocorreu através de duas etapas. De acordo com KLEITZ e colaboradores, 2001, a primeira etapa de eliminação do cátion $\text{C}_{16}\text{Me}_3^+$ (216 °C) é uma etapa endotérmica e consiste na eliminação dos grupos da cabeça do surfactante, ou seja, a formação da trimetilamina ($\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$) e de hidrocarbonetos, via degradação de *Hoffmann*. Segundo KEENE e colaboradores, 1999, o principal hidrocarboneto detectado nessa faixa de temperatura é o alceno hexadeceno, comprovando a ocorrência da reação de degradação de *Hoffmann*.

Ainda dentro do segundo estágio, a segunda etapa de eliminação do cátion $\text{C}_{16}\text{Me}_3^+$ (271 °C) consiste em uma etapa exotérmica. Nesta etapa, segundo com KLEITZ e

colaboradores, 2001, foram detectadas a presença de hidrocarbonetos menores, decorrentes da fragmentação do hexadeceno, além das moléculas de dióxido de carbono, dióxido de nitrogênio e água, produtos de reações de oxidação. O terceiro estágio de perda de massa, entre 300 e 400 °C corresponde a oxidação dos compostos orgânicos remanescentes (321 °C), levando à formação de dióxido de carbono, água e provavelmente, de espécies carbonáceas residuais.

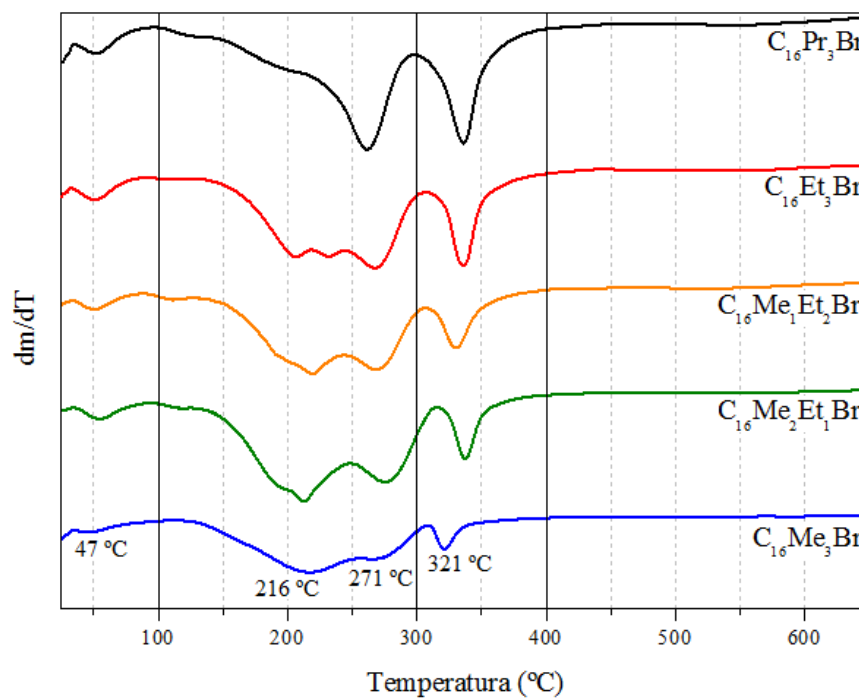
Figura 5.6: Termogramas (a) e curvas dm/dT em atmosfera oxidante das sílicas sintetizadas com os surfactantes cetiltrialquilamônio.

a)



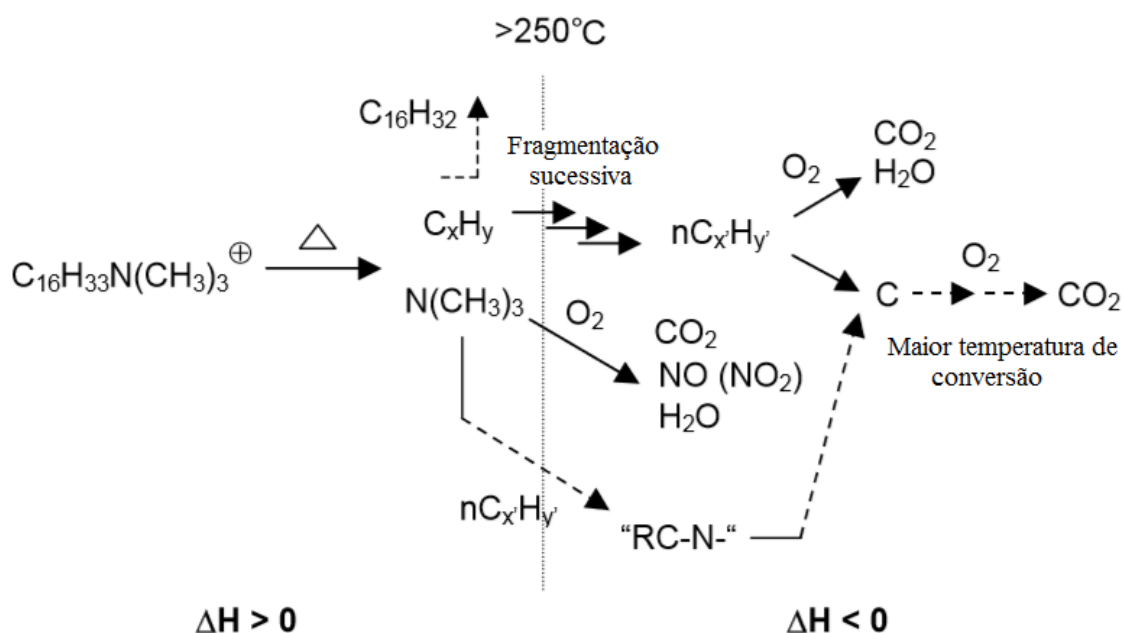
Continuação da Figura 5.6

b)



Em resumo, de acordo com KLEITZ e colaboradores, 2001, a decomposição completa do cátion $C_{16}Me_3^+$ da estrutura da MCM-41, entre 100 e 400 °C, pode ser representada pelo mecanismo apresentado na Figura 5.7.

Figura 5.7: Mecanismo de decomposição do cátion $C_{16}Me_3^+$ da estrutura da MCM-41 Modificado de KLEITZ e colaboradores, 2001.



Após o processo de oxidação, KLEITZ e colaboradores, 2001 verificaram no quarto estágio de perda de massa da MCM-41, entre 400 e 650 °C, uma perda de massa de aproximadamente 15 %. Segundo os autores, a remoção completa do cátion $C_{16}Me_3^+$ requer temperaturas superiores à 350 °C e possivelmente espécies carbonáceas ainda estejam presentes no quarto estágio de perda de massa da MCM-41 e não somente moléculas de água, decorrentes da condensação de grupos silanóis ($\equiv\text{SiOH}$).

A natureza das espécies remanescentes acima de 400 °C ainda não é conhecida. Porém, especula-se que estas espécies, possivelmente cadeias carbônicas e aminas, estejam presentes no interior dos poros da MCM-41, favorecendo à formação de espécies poliméricas ou coque. Comparado aos fragmentos hidrocarbônicos, espécies dessa natureza são mais difíceis de oxidar e necessitam de elevadas temperaturas e longos tempos de tratamento térmico para serem removidas (KLEITZ e colaboradores, 2001).

Neste estudo, portanto, a perda de massa referente ao quarto estágio, entre 400 e 650 °C, será considerada como sendo somente referente à saída de moléculas de água decorrentes da condensação dos grupos silanóis.

As distribuições de perda de massa (em percentagem mássica) das sílicas sintetizadas com os surfactantes cetiltrialquilamônio, calculadas a partir dos termogramas da Figura 5.6-a, são apresentadas na Tabela 5.3.

Tabela 5.3: Distribuição de perda de massa, em percentagem mássica, das sílicas sintetizadas com os surfactantes cetiltrialquilamônio.

Sílicas	Distribuição de perdas de massa (%)			
	1° Estágio	2° Estágio	3° Estágio	4° Estágio
	25 - 100 °C	100 - 300 °C	300 - 400 °C	400 - 650 °C
C ₁₆ Me ₃ Br	5,91	40,52	6,87	3,33
C ₁₆ Me ₂ Et ₁ Br	4,85	37,62	7,68	4,36
C ₁₆ Me ₁ Et ₂ Br	4,85	35,98	9,5	5,35
C ₁₆ Et ₃ Br	5,36	32,6	10,72	5,29
C ₁₆ Pr ₃ Br	4,92	26,55	12,78	6,42

Através das distribuições de perda de massa foi possível a obtenção das razões molares Cation:SiO₂ e SiOH_{Estrutural}:SiO₂ (Apêndice B) das sílicas sintetizadas com os surfactantes cetiltrialquilamônio, como pode-se observar na Tabela 5.4. Nestas sílicas, verifica-se que quanto menor a cabeça dos surfactantes cetiltrialquilamônio, maior a quantidade de cátion orgânico e menor a quantidade de grupos silanóis nas estruturas. Juntamente com os difratogramas de raios X destas sílicas (Figura 5.3), conclui-se que neste caso, quanto menor a razão molar SiOH_{Estrutural}:SiO₂, maior a ordenação estrutural das sílicas sintetizadas com os surfactantes cetiltrialquilamônio.

Tabela 5.4: Razões molares Cation:SiO₂ e SiOH:SiO₂ das sílicas sintetizadas com os surfactantes cetiltrialquilamônio.

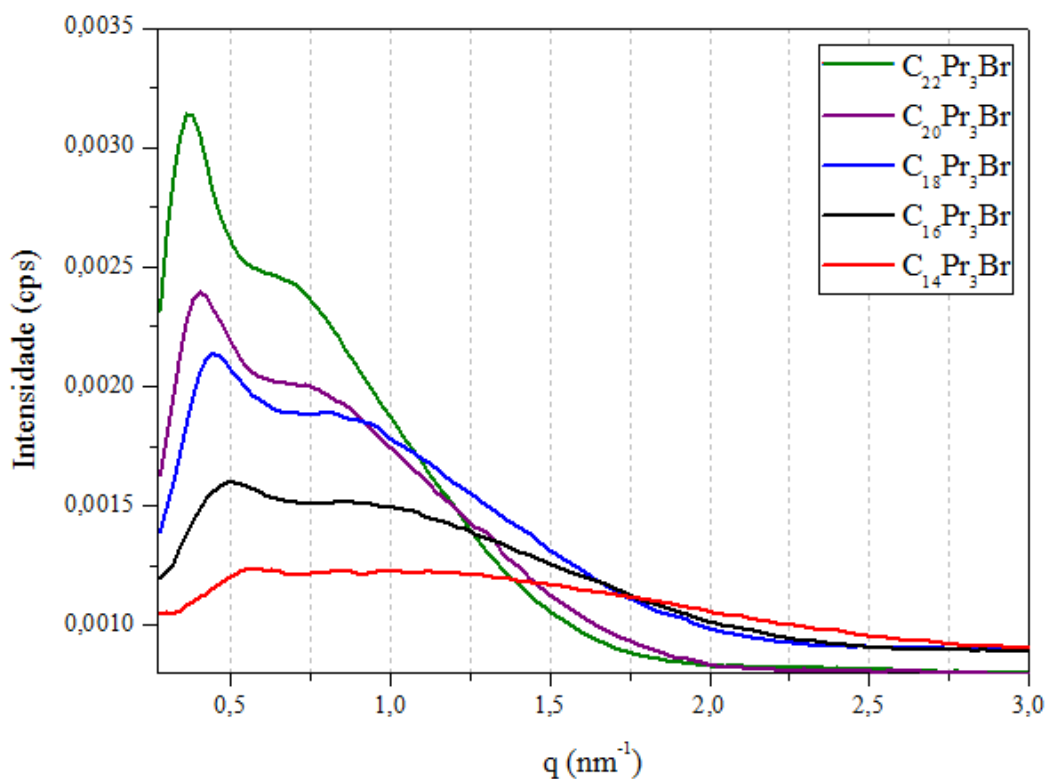
Sílicas	Cation:SiO ₂	SiOH _{Estrutural} :SiO ₂
C ₁₆ Me ₃ Br	0,23	0,28
C ₁₆ Me ₂ Et ₁ Br	0,20	0,44
C ₁₆ Me ₁ Et ₂ Br	0,20	0,56
C ₁₆ Et ₃ Br	0,17	0,59
C ₁₆ Pr ₃ Br	0,13	0,74

5.2.2 Efeito do comprimento da cauda dos surfactantes alquiltripropilamônio C_nPr_3Br , $n = 14-22$

Os resultados da seção 5.2.1 mostraram que o emprego do surfactante com maior tamanho de cabeça hidrofílica $C_{16}Pr_3Br$ levou a formação de micelas menos organizadas (Figura 5.2) e, conseqüentemente, a formação de uma sílica mesoporosa com menor ordenação estrutural (Figura 5.3), comparada à MCM-41 sintetizada com o surfactante com menor tamanho de cabeça $C_{16}Me_3Br$. Entretanto, o emprego do surfactante $C_{16}Pr_3Br$ resultou em uma sílica com maior diâmetro de poros, como verificado na Tabela 5.2. Baseados nestes resultados e com o intuito de melhorar a formação das micelas dos surfactantes contendo a cabeça com três radicais propila e de se obter sílicas com boa ordenação estrutural, nesta seção será estudada a influência do comprimento da cauda hidrofóbica dos surfactantes alquiltripropilamônio na síntese e propriedades das sílicas mesoporosas.

As curvas de SAXS das dispersões aquosas das micelas catiônicas dos surfactantes alquiltripropilamônio (C_nPr_3Br , $n = 16-22$) são apresentadas na Figura 5.8. Como pode-se observar, o aumento do comprimento da cauda dos surfactantes alquiltripropilamônio resultou em um pronunciado aumento das intensidades das bandas referentes ao espalhamento das micelas ($q \sim 0,35-0,5$) e ao espalhamento da camada dos ânions brometo.

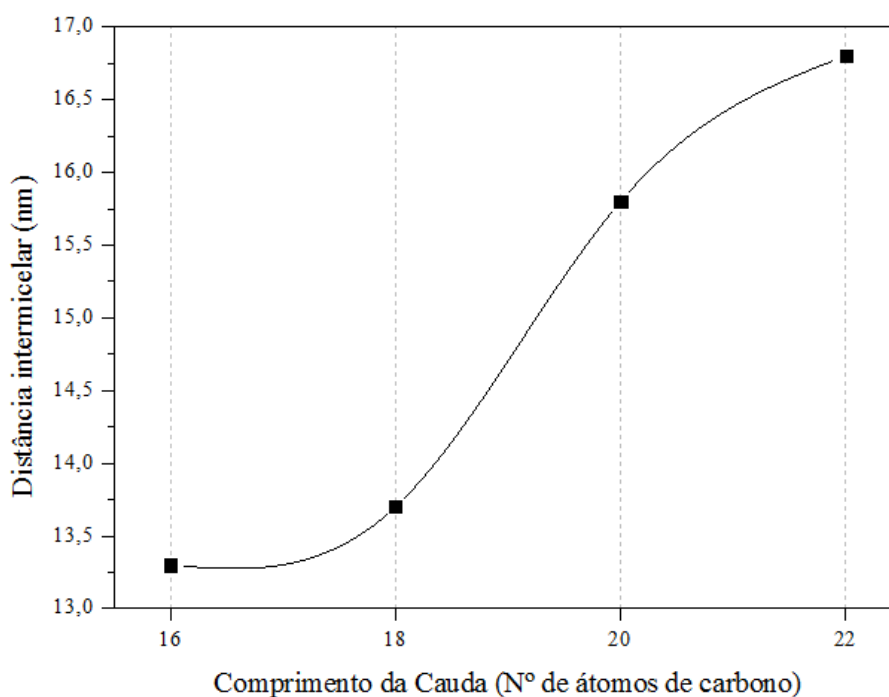
Figura 5.8: Curvas de SAXS das dispersões aquosas das micelas dos surfactantes alquiltripropilamônio C_nPr_3Br , $n = 14-22$ (concentração de surfactante de $0,04 \text{ mol L}^{-1}$).



O aumento da intensidade destes sinais se deve ao aumento da organização das micelas constituídas pelos surfactantes alquiltripropilamônio com maior comprimento de cauda. Isto é, quanto maior o comprimento de cauda dos surfactantes alquiltripropilamônio maior será sua hidrofobicidade e sua repulsão com as moléculas de água, resultando na formação de micelas mais organizadas.

O aumento do comprimento da cauda dos surfactantes alquiltripropilamônio provocou também o deslocamento da banda referente ao espalhamento causado pelas micelas para menores valores de q , como verificado na Figura 5.8. De acordo com a Equação 4.10, isso significa que com o aumento do comprimento da cauda dos surfactantes há um aumento da distância intermicelar, como pode ser observado na Figura 5.9. Este resultado indica o aumento do diâmetro das micelas com o aumento do comprimento da cauda dos surfactantes alquiltripropilamônio. Resultados similares foram obtidos por ASWAL; GOYAL, 2002.

Figura 5.9: Distância intermicelar em função do comprimento da cauda dos surfactantes alquiltripropilamônio (C_nPr_3Br , $n = 16-22$).



De acordo com a Equação 3.1, alterações tanto no tamanho da cabeça hidrofílica, quanto no comprimento da cauda hidrofóbica dos surfactantes, ocasionam mudanças no fator de empacotamento g e na organização micelar (Tabela 3.3). Assim sendo, faz-se necessário a determinação dos valores do fator de empacotamento g para os surfactantes utilizados neste trabalho e sua possível influência na estrutura das sílicas formadas. Os resultados obtidos podem ser observados na Tabela 5.5.

Tabela 5.5: Valores do fator de empacotamento para alguns dos surfactantes catiônicos utilizados neste estudo. Os valores de A_0 para os surfactantes $C_{16}Me_3Br$, $C_{16}Et_3Br$ e $C_{16}Pr_3Br$ foram estimados por WARR e colaboradores 1990, a partir do valor de A_0 encontrado para o surfactante brometo de cetiltributilamônio $C_{16}Bu_3Br$ (medido: $A_0 = 120 \pm 15 \text{ \AA}^2$ e calculado: $A_0 = 150 \pm 5 \text{ \AA}^2$).

Surfactantes	$V \text{ (nm}^3\text{)}$	$l \text{ (nm)}$	$A_0 \text{ (nm}^2\text{)}$	g
$C_{16}Me_3Br$	0,460	2,18	0,66	0,32
$C_{16}Et_3Br$	0,460	2,18	0,80	0,26
$C_{16}Pr_3Br$	0,460	2,18	1	0,21
$C_{18}Pr_3Br$	0,514	2,44		0,21
$C_{20}Pr_3Br$	0,568	2,69		0,21
$C_{22}Pr_3Br$	0,622	2,94		0,21

Como pode-se observar na Tabela 5.5, o aumento do tamanho da cabeça dos surfactantes com cauda contendo 16 átomos de carbono (cetiltrialquilamônio) implicou na diminuição de g , decorrente do aumento da área da cabeça A_0 . Mantendo-se fixo o tamanho da cabeça dos surfactantes (cabeça contendo três radicais propila) e aumentando o comprimento da cauda destes surfactantes, verifica-se que não houve mudanças significantes nos valores de g . Este resultado é decorrente do fato de que, embora os valores de V e l sejam variáveis, o seu quociente é praticamente constante.

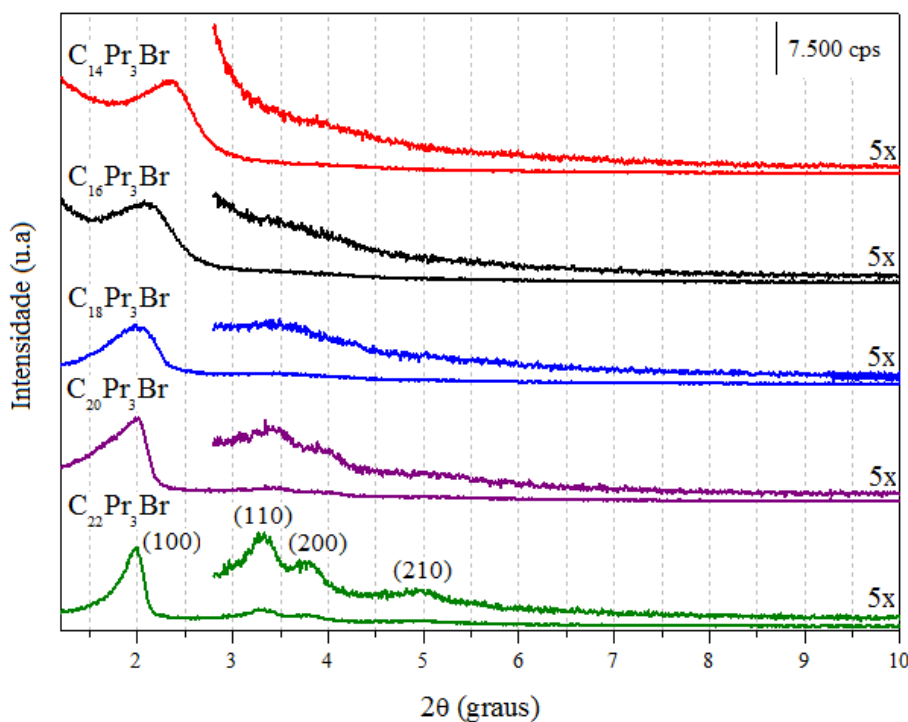
Os resultados da Tabela 5.5 mostram também que os surfactantes utilizados neste estudo apresentaram valores de g inferiores a 0,33. Estes resultados comparados com os da Tabela 3.3 indicam que as dispersões aquosas destes surfactantes devem ser constituídas por micelas esféricas. Como o valor de g encontra-se em uma mesma faixa da Tabela 3.3, espera-se que o emprego dos surfactantes da Tabela 5.5 dê origem a uma mesma fase mesoporosa.

A Figura 5.10 apresenta os difratogramas de raios X das sílicas sintetizadas com os surfactantes alquiltripropilamônio (C_nPr_3Br , $n = 14-22$). Observa-se que o emprego dos surfactantes com maior comprimento de cauda promoveu o deslocamento da banda de difração relativa ao plano (100) para ângulos menores, indicando o aumento da distância interplanar das sílicas correspondentes. Estes resultados estão em concordância com os

resultados da Figura 5.10, ou seja, o aumento da distância interplanar é decorrente da formação de micelas com diâmetros maiores.

Os difratogramas destas sílicas mostram ainda que as bandas de difração relativas ao plano (100) ficam melhor definidas à medida que o comprimento da cauda dos surfactantes alquiltripropilamônio aumenta. O mesmo comportamento pode ser observado para as bandas relativas aos planos (110), (200) e (210). Estes resultados indicam o aumento da organização hexagonal dos poros destas sílicas com o aumento do comprimento da cauda dos surfactantes e a formação da sílica MCM-41 a partir dos surfactantes $C_{20}Pr_3Br$ e $C_{22}Pr_3Br$.

Figura 5.10: Difratogramas de raios X das sílicas sintetizadas com os surfactantes alquiltripropilamônio (C_nPr_3Br , $n = 14-22$).

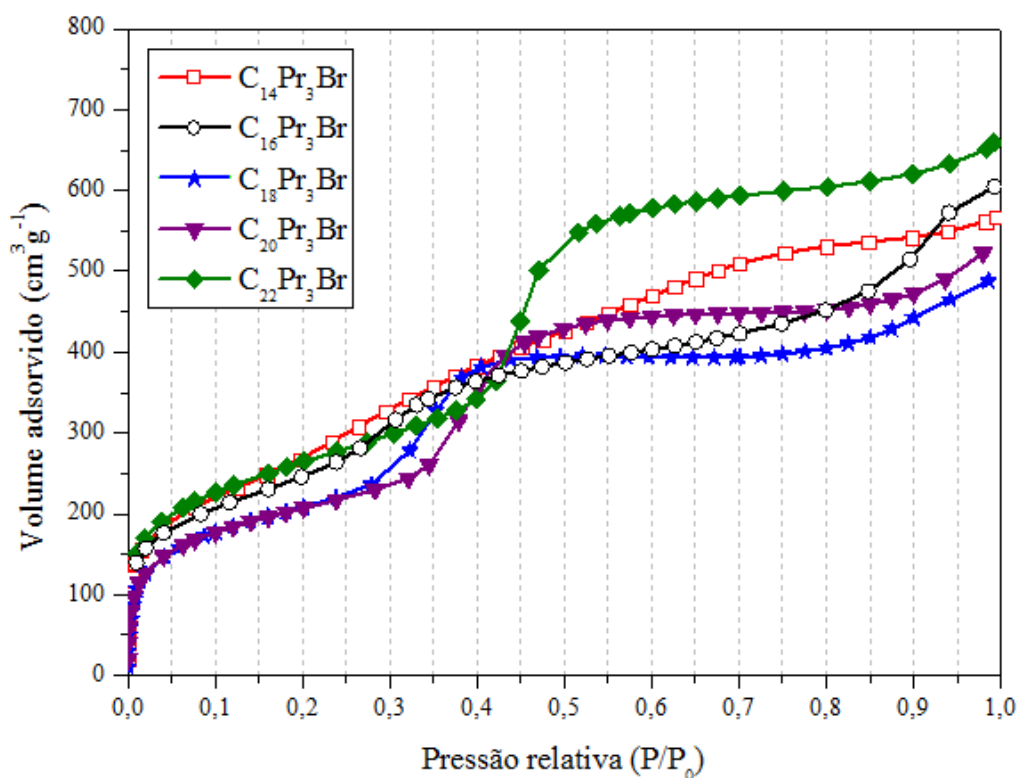


As dispersões aquosas dos surfactantes da Tabela 5.5 devem ser constituídas por micelas esféricas, levando-se em conta que o fator de empacotamento é inferior a 0,33. No entanto, os difratogramas das sílicas obtidas com estes surfactantes (Figuras 5.4 e 5.11) mostram que essas são mesoporosas sem organização ou com estrutura hexagonal referente a MCM-41. Essa diferença de resultados é decorrente do mecanismo cooperativo (CHEN e colaboradores, 1993), no qual se supõe que a presença das espécies de sílica modifica a organização das micelas de esférica para cilíndrica. De acordo com a Tabela 3.3, a formação

de micelas cilíndricas em uma dispersão aquosa corresponderia a um fator de empacotamento entre 0,33 e 0,5 ($0,33 < g < 0,5$).

As isotermas de fisissorção de nitrogênio das sílicas calcinadas sintetizadas com os surfactantes alquiltripropilamônio são apresentadas na Figura 5.11. As isotermas de fisissorção destas sílicas são do tipo IV, características dos materiais da família M41s (AJAIKUMAR; PANDURANGAN, 2008). Observa-se com o aumento do comprimento da cauda dos surfactantes alquiltripropilamônio o deslocamento da rampa de preenchimento dos mesoporos para maiores valores de pressão relativa, sugerindo o aumento do diâmetro dos poros destas sílicas, no mesmo sentido.

Figura 5.11: Isotermas de fisissorção de nitrogênio das sílicas calcinadas sintetizadas com os surfactantes alquiltripropilamônio (C_nPr_3Br , $n = 14-22$).

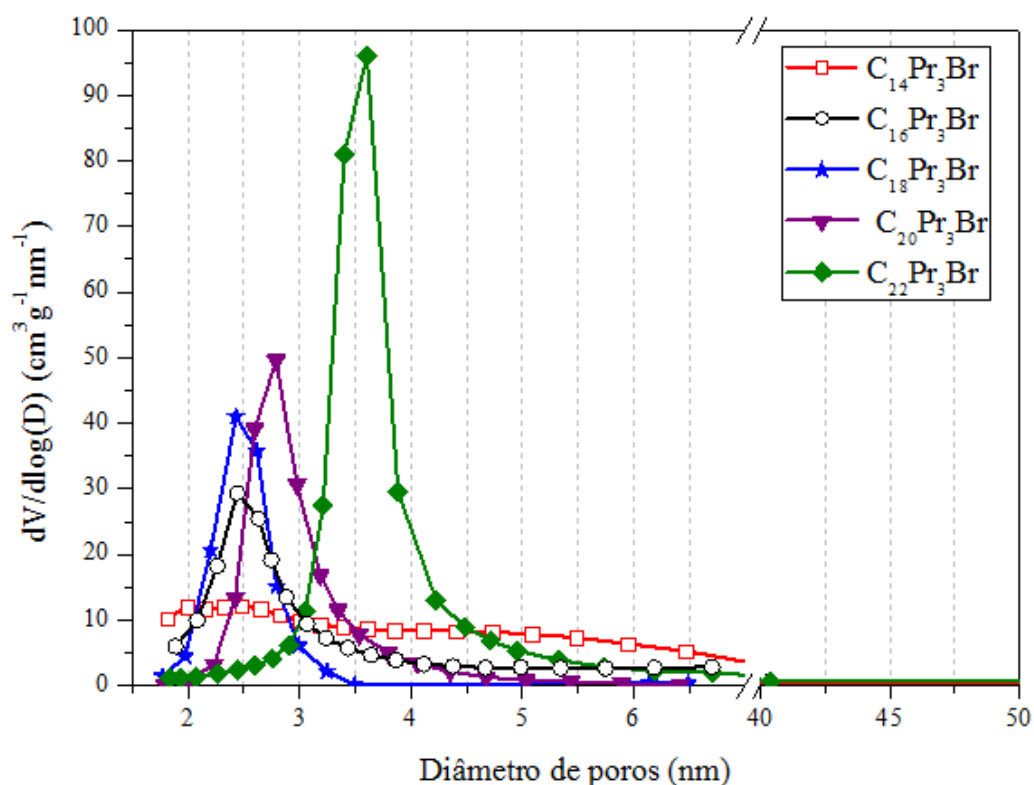


As curvas de distribuição do diâmetro de poros das sílicas calcinadas sintetizadas com os surfactantes alquiltripropilamônio podem ser visualizadas na Figura 5.12. Exceto para a sílica sintetizada com o surfactante $C_{14}Pr_3Br$, observa-se para as demais sílicas uma distribuição unimodal, com máximos localizados entre 2,0 e 4,0 nm. Em geral, verifica-se uma tendência de deslocamento dos máximos das curvas de distribuição para diâmetros de

poros maiores, com o aumento do comprimento da cauda, indicando o aumento do diâmetro dos poros das sílicas.

Através da Figura 5.12 observa-se ainda uma tendência de aumento do valor da derivada com o aumento do comprimento da cauda dos surfactantes alquiltripropilamônio. Este resultado indica o aumento da uniformidade do diâmetro de poros das sílicas com o aumento do comprimento da cauda dos surfactantes. Isto é, a distribuição de diâmetro de poros torna-se mais estreita, conforme sugerido pelo valor da largura à meia altura $l_{1/2}$, indicado na Tabela 5.6.

Figura 5.12: Distribuição do diâmetro de poros das sílicas calcinadas sintetizadas com os surfactantes alquiltripropilamônio (C_nPr_3Br , $n = 14-22$).



A Tabela 5.6 compara as propriedades das sílicas calcinadas sintetizadas com os surfactantes alquiltripropilamônio. Conforme discutido anteriormente, o aumento do comprimento da cauda dos surfactantes levou ao aumento da distância interplanar d_{100} e do diâmetro de poros D_p e das sílicas. Estas sílicas apresentaram área superficial BET entre 700 e 900 $m^2 g^{-1}$, com uma tendência de passar por um valor mínimo ($C_{20}Pr_3Br$) com o aumento do comprimento da cauda dos surfactantes alquiltripropilamônio foi observada.

As sílicas sintetizadas com os surfactantes C₁₄Pr₃Br, C₁₆Pr₃Br, C₁₈Pr₃Br e C₂₀Pr₃Br apresentaram espessura média de parede de aproximadamente 2 nm, porém sem uma tendência clara relacionada ao comprimento da cauda desses surfactantes. Para a sílica MCM-41 preparada com o surfactante com maior comprimento de cauda, C₂₂Pr₃Br, verifica-se uma diminuição da espessura da parede para 1,7 nm. Acredita-se que a diminuição da espessura da parede da sílica MCM-41 preparada com o surfactante C₂₂Pr₃Br esteja associada a maior ordenação estrutural de seus canais hexagonais além do maior diâmetro de seus poros, comparado às demais sílicas.

Tabela 5.6: Propriedades das sílicas calcinadas sintetizadas com os surfactantes alquiltripropilamônio (C_nPr₃Br, n = 14-22).

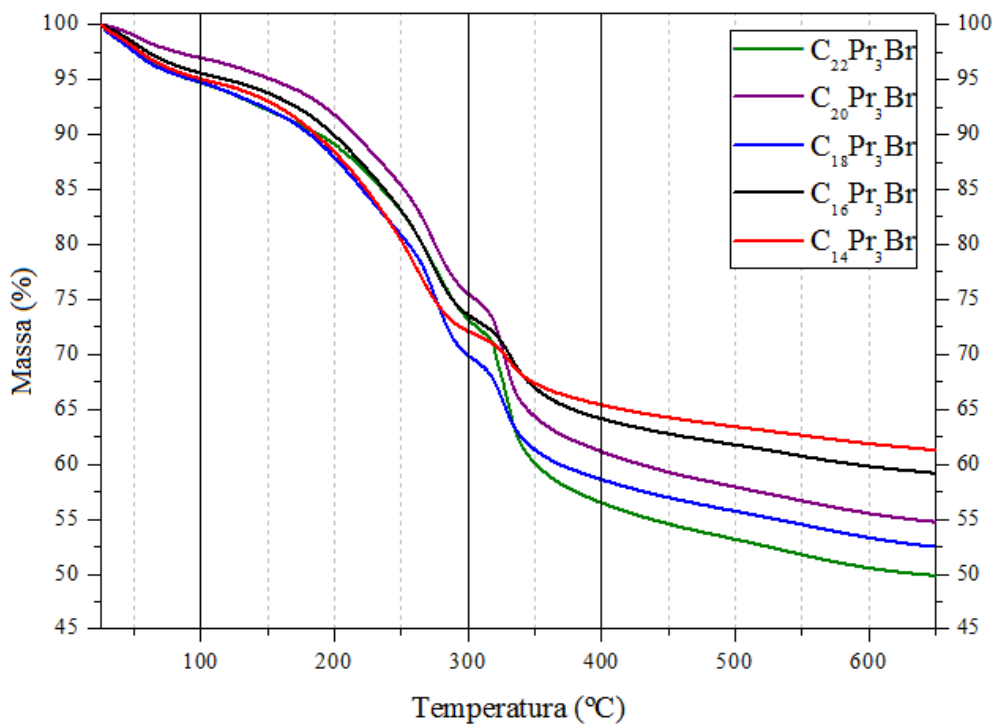
Sílicas	$l_{1/2}$ (nm)	A _{BET} (m ² g ⁻¹)	d_{100} (nm)	h_0 (nm)	D_p^* (nm)	e (nm)
C ₁₄ Pr ₃ Br	-	999	3,79	4,38	1,99	2,39
C ₁₆ Pr ₃ Br	0,74	899	4,17	4,81	2,58	2,37
C ₁₈ Pr ₃ Br	0,60	755	4,21	4,86	2,43	2,43
C ₂₀ Pr ₃ Br	0,62	748	4,23	4,88	2,79	2,09
C ₂₂ Pr ₃ Br	0,58	949	4,60	5,31	3,60	1,71

*máximo da curva de distribuição de diâmetro de poros

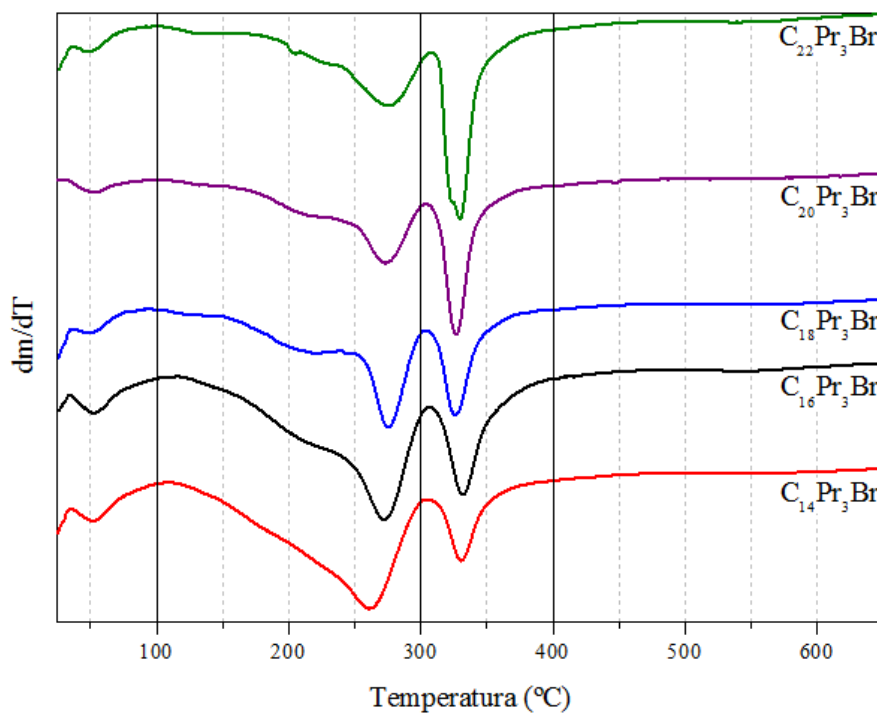
Os termogramas (a) e as curvas dm/dT (b) das sílicas sintetizadas com os surfactantes alquiltripropilamônio são apresentados na Figura 5.13. Similarmente aos termogramas da Figura 5.6, a decomposição desses surfactantes ocorre através de quatro estágios, sendo estes: (i) até 100 °C, relativo à dessorção das moléculas de água, (ii) entre 100 e 300 °C e (iii) entre 300 e 400 °C, ambos referentes à decomposição dos cátions alquiltripropilamônio e (iv) acima de 400 °C, relativo à saída de moléculas de água decorrentes da condensação de grupos silanóis (KEENE e colaboradores, 1999; KLEITZ e colaboradores, 2001).

Figura 5.13: Termogramas (a) e curvas dm/dT em atmosfera oxidante das sílicas sintetizadas com os surfactantes alquiltripropilamônio (C_nPr_3Br , $n = 14-22$).

a)



b)



As distribuições de perda de massa (em percentagem mássica) das sílicas sintetizadas com os surfactantes alquiltripropilamônio, calculadas a partir dos termogramas dessas (Figura 5.13-a) são apresentadas na Tabela 5.7.

Tabela 5.7: Distribuição de perda de massa, em percentagem mássica, das sílicas sintetizadas com os surfactantes alquiltripropilamônio (C_nPr_3Br , $n = 14-22$).

Sílicas	Distribuição de perdas de massa (%)			
	1º Estágio	2º Estágio	3º Estágio	4º Estágio
	25 - 100 °C	100 - 300 °C	300 - 400 °C	400 - 650 °C
$C_{14}Pr_3Br$	4,96	22,95	6,69	4,10
$C_{16}Pr_3Br$	4,42	22,01	9,44	4,94
$C_{18}Pr_3Br$	5,27	24,84	11,29	6,05
$C_{20}Pr_3Br$	3,04	21,46	14,36	6,39
$C_{22}Pr_3Br$	5,30	21,52	16,70	6,61

A Tabela 5.8 apresenta os valores das razões molares $C_nPr_3^+ : SiO_2$ e $SiOH_{Estrutural} : SiO_2$ das sílicas sintetizadas com os surfactantes alquiltripropilamônio. Os resultados mostram que a razão $C_nPr_3^+ : SiO_2$ destas sílicas é praticamente constante e próxima da razão Surfactante: SiO_2 de síntese (Surfactante: $SiO_2 = 0,1$). Verifica-se ainda o aumento da razão $SiOH_{Estrutural} : SiO_2$ com o aumento do tamanho da cauda dos surfactantes alquiltripropilamônio. Ao contrário das sílicas sintetizadas com os surfactantes cetiltripropilamônio, neste caso, quanto maior a ordenação estrutural das sílicas maior a razão $SiOH_{Estrutural} : SiO_2$.

Tabela 5.8: Razões molares $C_nPr_3^+ : SiO_2$ e $SiOH_{Estrutural} : SiO_2$ das sílicas sintetizadas com os surfactantes cetiltrialquilamônio.

Sílicas	$C_nPr_3^+ : SiO_2$	$SiOH_{Estrutural} : SiO_2$
$C_{14}Pr_3Br$	0,10	0,35
$C_{16}Pr_3Br$	0,10	0,46
$C_{18}Pr_3Br$	0,12	0,65
$C_{20}Pr_3Br$	0,11	0,67
$C_{22}Pr_3Br$	0,12	0,76

5.2.3 Avaliação catalítica das sílicas híbridas

KUBOTA e colaboradores, 2004 encontraram que a sílica MCM-41 contendo o cátion $C_{16}Me_3^+$ em seus poros apresentou elevada atividade catalítica na condensação de *Knoevenagel*. Segundo esses autores, a atividade da MCM-41 híbrida é decorrente da basicidade dos ânions silóxi ($\equiv SiO^-$) associados aos cátions $C_{16}Me_3^+$. Estes resultados foram confirmados por MARTINS e colaboradores, 2006 através da Ressonância Magnética Nuclear de ^{29}Si (CP- ^{29}Si -MAS-RMN) e Espectroscopia de Fotoelétrons estimulados por Raios X (O1s XPS).

Sendo assim, as sílicas sintetizadas com os surfactantes cetiltrialquilamônio foram avaliadas cataliticamente na reação modelo de transesterificação (Figura 4.3). A Tabela 5.9 apresenta os resultados de conversão de acetato de etila em função da razão molar Cátion:SiO₂ das sílicas contendo os cátions $C_{16}Me_3^+$, $C_{16}Et_3^+$ e $C_{16}Pr_3^+$.

Tabela 5.9: Conversão de acetato de etila em função da razão molar Cátion:SiO₂ das sílicas contendo os cátions $C_{16}Me_3^+$, $C_{16}Et_3^+$ e $C_{16}Pr_3^+$.

Sílicas	Cátion:SiO ₂	Conversão (%)
$C_{16}Me_3Br$	0,23	10,6
$C_{16}Et_3Br$	0,17	26,0
$C_{16}Pr_3Br$	0,13	21,7

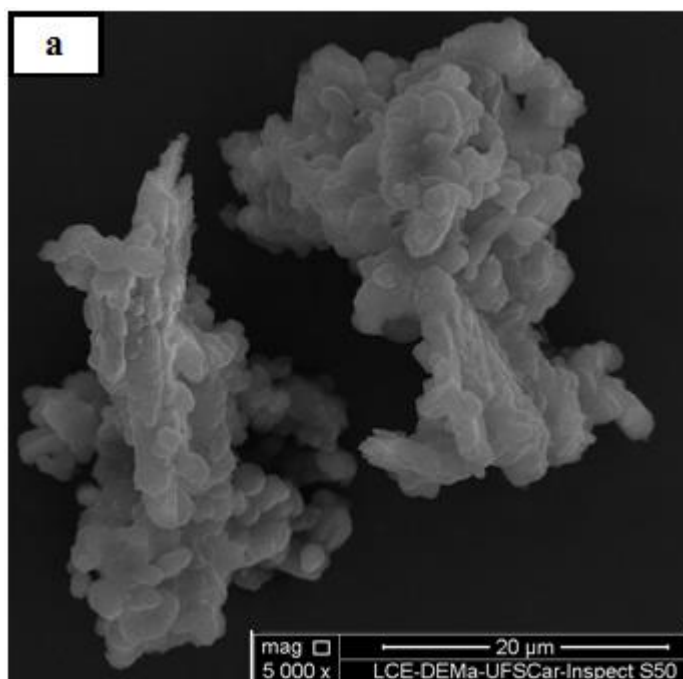
Os resultados da Tabela 5.9 mostram que o teor de cátion nas sílicas híbridas diminui na sequência $C_{16}Me_3^+ > C_{16}Et_3^+ > C_{16}Pr_3^+$ ou seja, com o aumento do tamanho de cabeça do cátion cetiltrialquilamônio (Tabela 5.5). Conseqüentemente, nessa mesma ordem diminui a quantidade de sítios catalíticos, isto é, de ânions silóxi. No entanto, a atividade catalítica segue uma sequência contrária: um aumento da atividade com a diminuição do teor de cátion.

Uma possível explicação para esse comportamento seria que, com o aumento do tamanho do cátion há uma diminuição da sua densidade de carga, tornando-os menos eletronegativos. Portanto os ânions silóxi se tornam mais básicos (ALMEIDA e colaboradores, 2010). Como consequência, os sítios presentes na sílica contendo os cátions

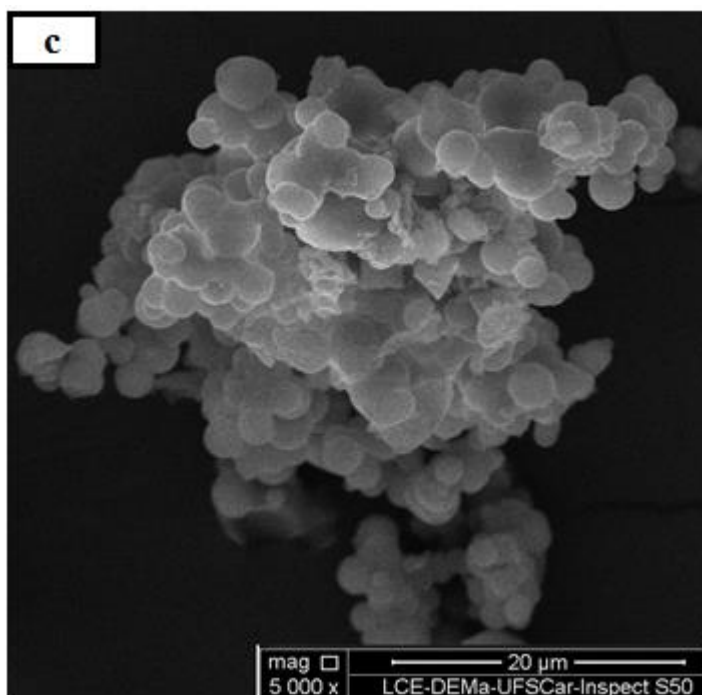
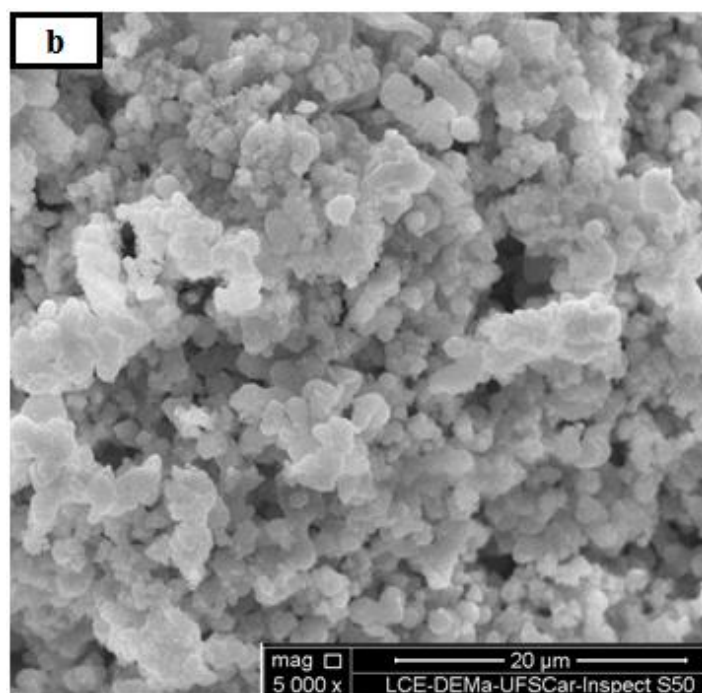
$C_{16}Pr_3^+$ devem ser os mais fortes. No entanto, isso não explica porque a sílica que contém $C_{16}Et_3^+$ possui a maior atividade catalítica.

A Figura 5.14 apresenta as imagens de microscopia eletrônica de varredura das sílicas contendo os cátions da Tabela 5.9. Como pode-se observar, a imagem da sílica contendo o cátion (b) $C_{16}Et_3^+$ mostra a formação de partículas com dimensões muito menores que as imagens das sílicas contendo os cátions (a) $C_{16}Me_3^+$ e (c) $C_{16}Pr_3^+$. Dessa forma, acredita-se que sua melhor atividade catalítica seja decorrente da maior acessibilidade dos reagentes aos sítios catalíticos, em função do aumento de sua área superficial externa, comparada às sílicas contendo os cátions $C_{16}Me_3^+$ e $C_{16}Pr_3^+$.

Figura 5.14. Imagens de microscopia eletrônica de varredura das sílicas contendo os cátions (a) $C_{16}Me_3^+$, (b) $C_{16}Et_3^+$ e (c) $C_{16}Pr_3^+$.



Continuação da Figura 5.14

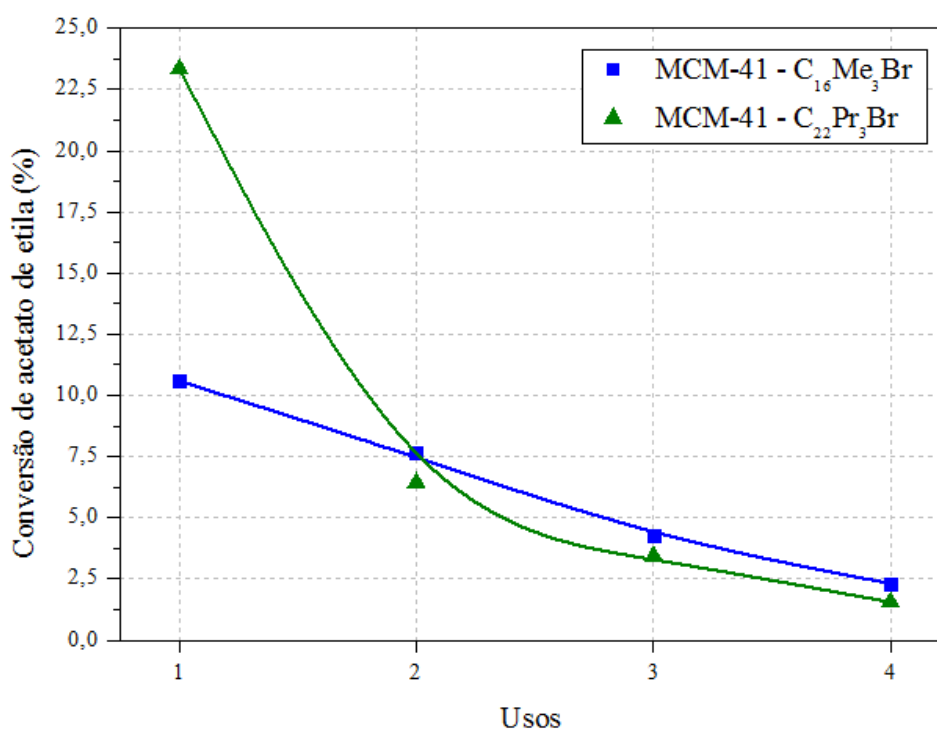


As imagens de microscopia eletrônica de varredura e os resultados da avaliação catalítica das demais sílicas sintetizadas com os surfactantes cetiltrialquilamônio e alquiltripropilamônio (C_nPr_3Br , $n = 14-22$) podem ser visualizadas nos Apêndices E e F.

5.2.4 Estabilidade Estrutural das sílicas MCM-41 sintetizadas com os surfactantes $C_{16}Me_3Br$ e $C_{22}Pr_3Br$

Os resultados de conversão de acetato de etila em função dos sucessivos usos catalíticos das sílicas com estrutura hexagonal MCM-41 sintetizadas com os surfactantes $C_{16}Me_3Br$ e $C_{22}Pr_3Br$ podem ser observados na Figura 5.15.

Figura 5.15: Conversão de acetato de etila em função dos sucessivos usos das sílicas MCM-41 sintetizadas com os surfactantes $C_{16}Me_3Br$ e $C_{22}Pr_3Br$.

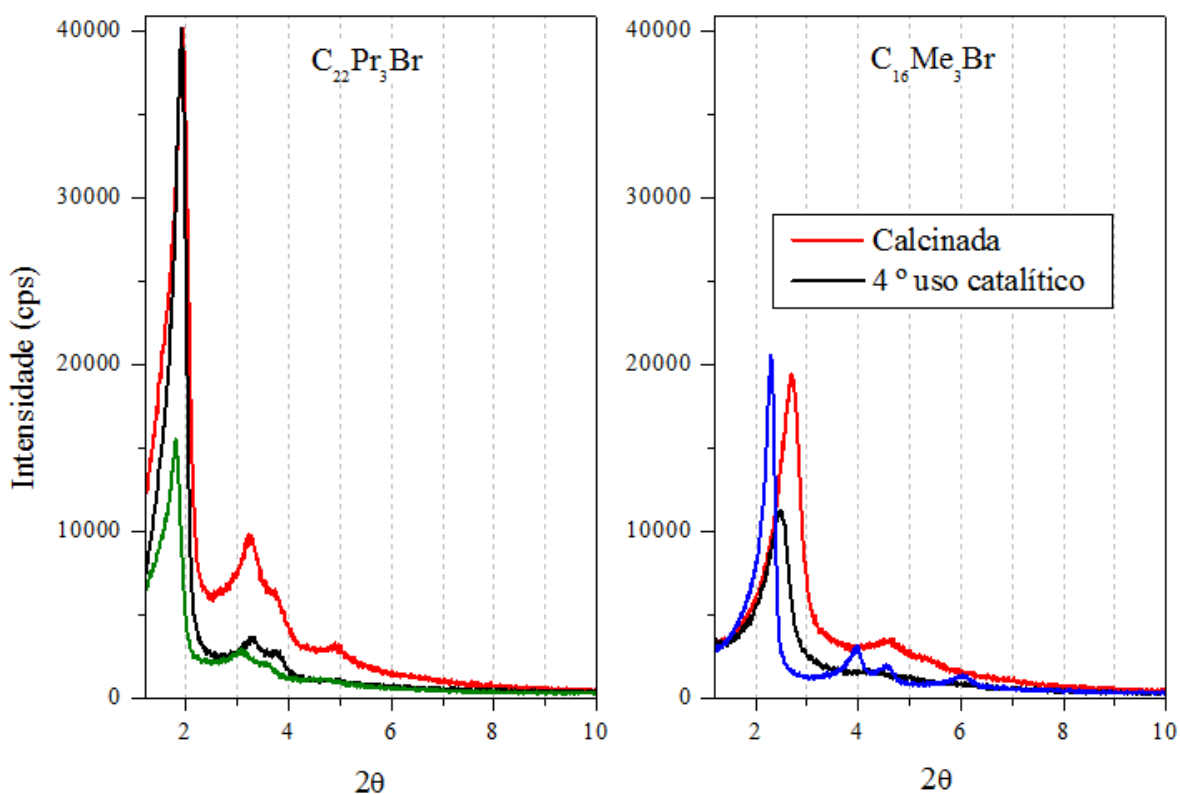


Apesar da MCM-41 sintetizada com o surfactante $C_{22}Pr_3Br$ apresentar menor razão molar Cátion: SiO_2 ($C_{22}Pr_3^+/SiO_2 = 0,12$) em relação à MCM-41 sintetizada com o surfactante $C_{16}Me_3Br$ ($C_{16}Me_3^+/SiO_2 = 0,22$), verifica-se que esta sílica apresentou maior valor de conversão de acetato de etila em seu primeiro uso catalítico. Similarmente aos resultados da seção 5.2.3, acredita-se que a melhor atividade catalítica da MCM-41 sintetizada este surfactante esteja associada com a maior acessibilidade dos reagentes aos sítios catalíticos, em função do aumento de sua área superficial, comparado à MCM-41 sintetizada com o surfactante $C_{16}Me_3Br$.

Tal afirmação pode ser suportada pelo fato de que a partir do segundo uso catalítico, as sílicas MCM-41 sintetizadas com ambos os surfactantes apresentaram valores de conversão de acetato de etila próximos. Vale lembrar que a diminuição da atividade catalítica destas sílicas está diretamente relacionada com a lixiviação dos cátions $C_{16}Me_3^+$ e $C_{22}Pr_3^+$ presentes na boca dos poros e na superfície externa das sílicas (MARTINS e colaboradores, 2006).

A Figura 5.16 compara os difratogramas de raios X das sílicas MCM-41 sintetizadas com os surfactantes $C_{16}Me_3Br$ e $C_{22}Pr_3Br$, antes (sílicas híbridas), após os sucessivos usos catalíticos (4^o uso) e após a calcinação. Em relação à MCM-41 sintetizada com o surfactante $C_{16}Me_3Br$, após o seu quarto uso catalítico verifica-se a presença de apenas uma banda de difração, correspondente ao plano (100). Além disso, observa-se a diminuição de sua intensidade e seu deslocamento para ângulos maiores, indicando a diminuição da distância interplanar, decorrente da lixiviação dos cátions $C_{16}Me_3^+$. Comportamento similar pode ser observado para a sílica calcinada.

Figura 5.16: Difratogramas de raios X das sílicas MCM-41 sintetizadas com os surfactantes $C_{16}Me_3Br$ e $C_{22}Pr_3Br$, antes (sílicas híbridas), após sucessivos usos catalíticos (4^o uso) e após a calcinação.



Ao contrário da MCM-41 sintetizada com o surfactante $C_{16}Me_3Br$, a MCM-41 sintetizada com o surfactante $C_{22}Pr_3Br$ não perdeu sua ordenação estrutural após sucessivos usos catalíticos e após a calcinação. Após ambos os processos, é possível verificar a presença e o aumento da intensidade das bandas de difração referentes aos planos (100), (110), (200) e (210), característicos da MCM-41. Apesar da perda de atividade catalítica, este comportamento é um indício de que o emprego do surfactante $C_{22}Pr_3Br$ promoveu a formação da sílica MCM-41 com melhor estabilidade estrutural comparado à MCM-41 sintetizada com o surfactante $C_{16}Me_3Br$, apesar dessa sílica apresentar maior razão molar $SiOH_{Estrutural}:SiO_2$ (Tabela 5.8).

5.3 Síntese das peneiras moleculares microporosas

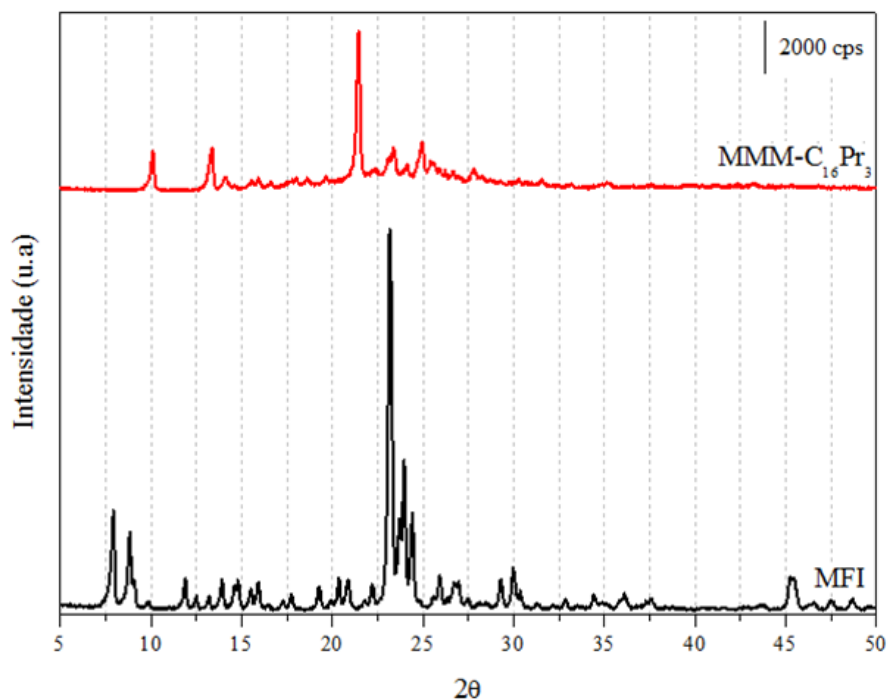
Nesta seção, avaliou-se a capacidade dos surfactantes alquiltripropilamônio (C_nPr_3Br , $n = 16-22$) de atuarem como agentes direcionadores de estrutura para a formação de materiais zeolíticos.

5.3.1 Método Mintova Modificado

Os primeiros testes foram realizados a partir da composição molar de síntese sugerida por MINTOVA; VALTCHEV, 2002 para formação da zeólita com estrutura MFI, através da substituição do agente direcionador de estrutura, hidróxido de tetrapropilamônio TPAOH pelo surfactante $C_{16}Pr_3Br$.

A Figura 5.17 compara os difratogramas de raios X da zeólita com estrutura MFI e da sílica obtida com o cátion $C_{16}Pr_3^+$. Observa-se que o emprego do cátion $C_{16}Pr_3^+$ como agente direcionador de estrutura zeolítico proporcionou a formação de um material com estrutura cristalina, denominado MMM- $C_{16}Pr_3$, porém com bandas de difração diferentes da zeólita com estrutura MFI.

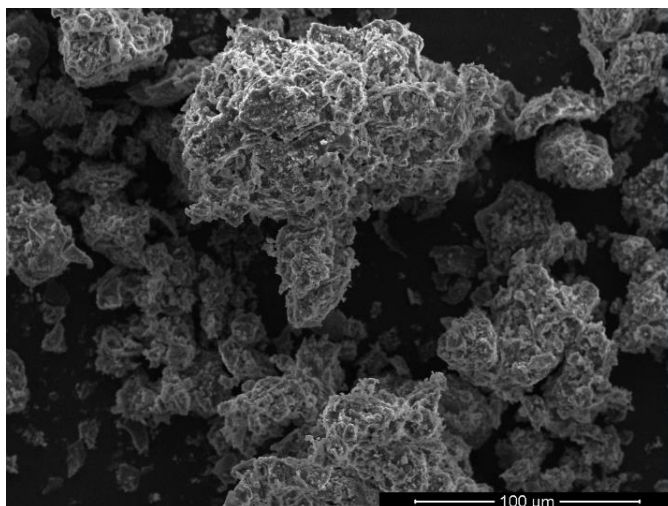
Figura 5.17: Comparação entre os difratogramas de raios X da zeólita com estrutura MFI e da sílica MMM- $C_{16}Pr_3$.



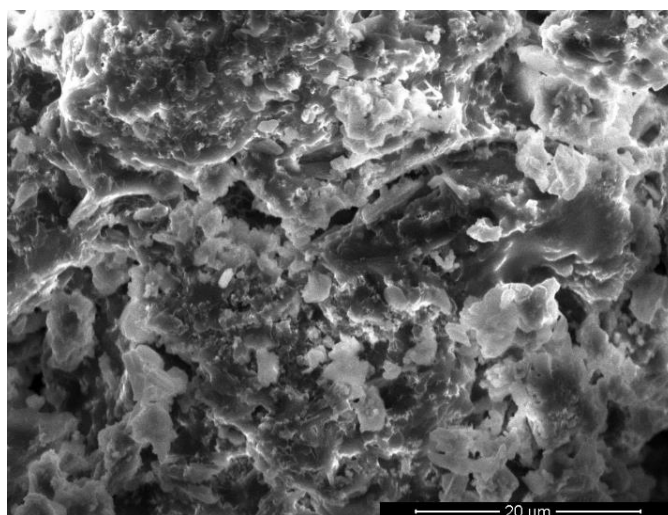
As imagens de microscopia eletrônica de varredura da sílica MMM-C₁₆Pr₃, apresentadas pela Figura 5.18, revelaram a formação de grandes aglomerados de partículas com formato indefinido.

Figura 5.18: Imagens de microscopia eletrônica de varredura da sílica MMM-C₁₆Pr₃.

1000 x



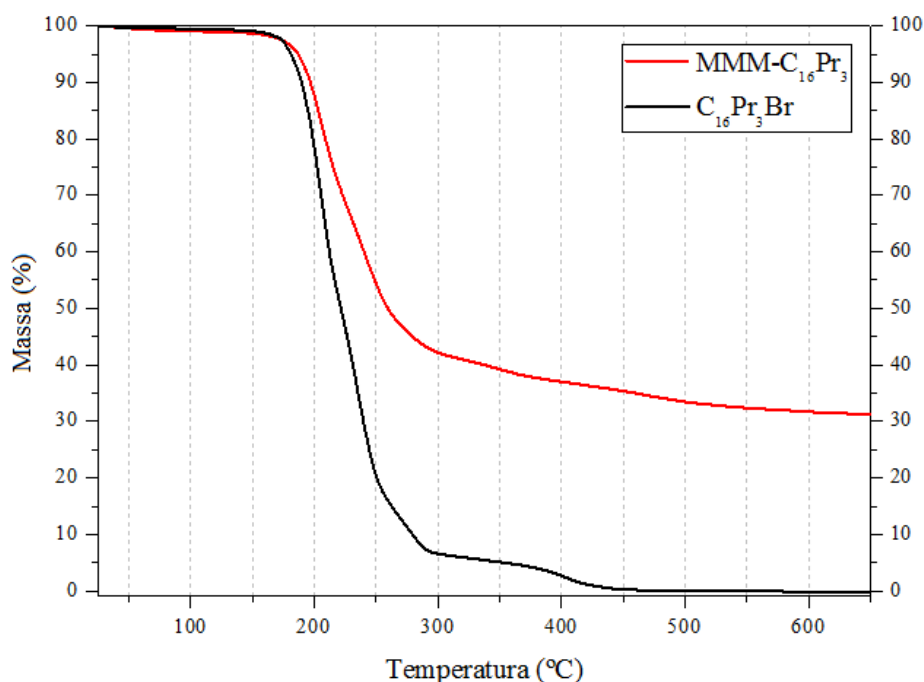
5000 x



A Figura 5.19 compara os termogramas, em atmosfera oxidante, da sílica MMM-C₁₆Pr₃ e do surfactante C₁₆Pr₃Br. Essa análise foi feita com o intuito de verificar a presença do cátion C₁₆Pr₃⁺ na estrutura da sílica MMM-C₁₆Pr₃. Como pode-se observar, a decomposição do surfactante C₁₆Pr₃Br ocorre entre 167 e 300 °C (Figura 5.20 – linha preta). Em relação a

sílica MMM-C₁₆Pr₃, verifica-se que a decomposição dessa ocorreu através de dois estágios, sendo estes: (i) entre 200 e 300 °C, referente à decomposição do cátion C₁₆Pr₃⁺ (58 %) e (ii) acima de 300 °C, referente à saída de moléculas de água, decorrentes da condensação de grupos silanóis (11 %).

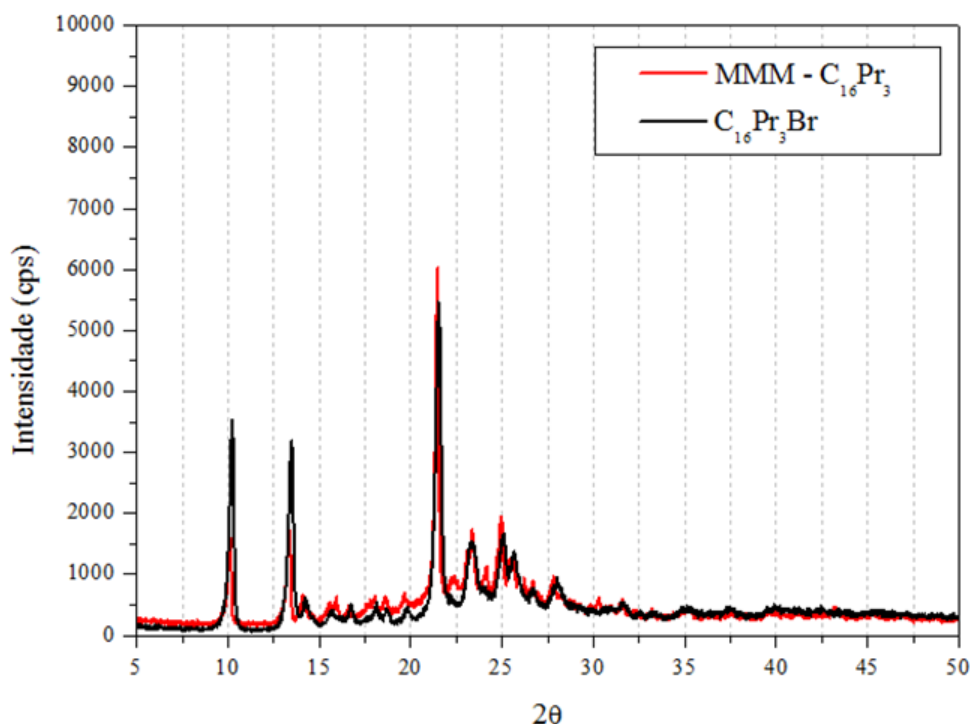
Figura 5.19: Termogramas em atmosfera oxidante da sílica MMM-C₁₆Pr₃ e do surfactante C₁₆Pr₃Br.



Os cátions C₁₆Pr₃⁺ presentes na estrutura da sílica MMM-C₁₆Pr₃ estão compensando os ânions silóxi ($\equiv\text{SiO}^-$). Sendo assim, procedeu-se com a avaliação catalítica desta sílica na reação modelo de transesterificação do acetato de etila. No entanto, a conversão de acetato de etila obtida não ultrapassou 1 %. A ausência de atividade catalítica da sílica MMM-C₁₆Pr₃, apesar de confirmada a presença dos cátions C₁₆Pr₃⁺ em sua estrutura, sugere que esses cátions estejam associados a ânions silóxi inacessíveis e, portanto, presentes no interior dessa estrutura.

Adicionalmente, a Figura 5.20, compara os difratogramas de raios X da sílica MMM-C₁₆Pr₃ e do surfactante C₁₆Pr₃Br. Surpreendentemente, esta sílica apresenta exatamente as mesmas bandas de difração do surfactante C₁₆Pr₃Br.

Figura 5.20: Comparação entre os difratogramas de raios X da sílica MMM- $C_{16}Pr_3$ e do surfactante $C_{16}Pr_3Br$.



5.3.2 Método Che Modificado

5.3.2.1 $C_{16}Me_3Br$ - Influência da temperatura de tratamento hidrotérmico

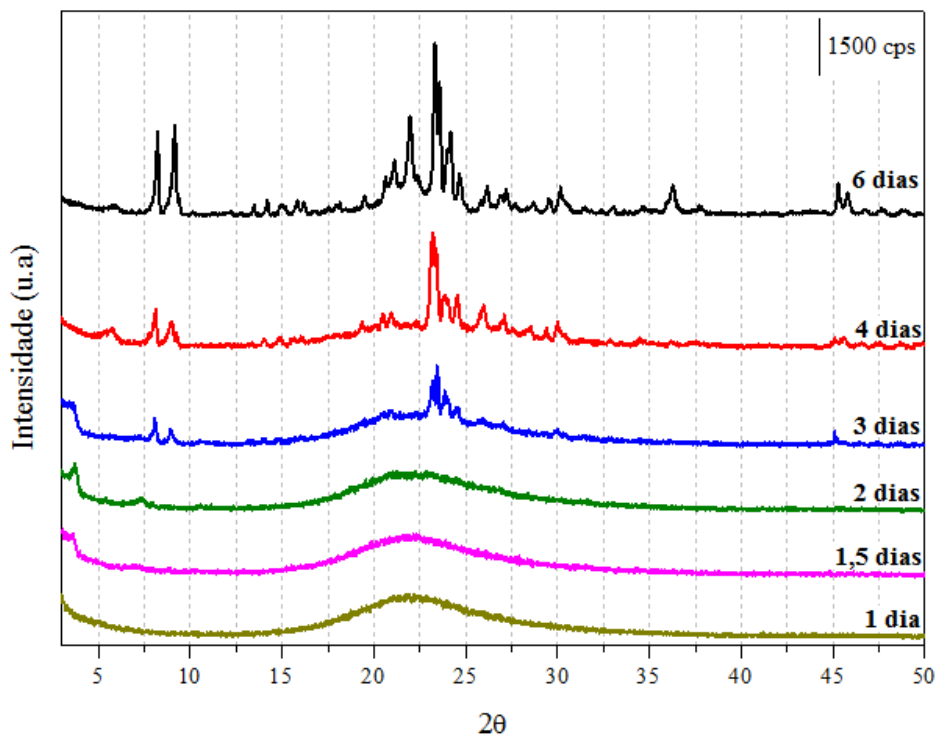
Uma vez que CHE e colaboradores, 2014 empregaram o surfactante $C_{16}Me_3Br$ como agente direcionador de estrutura para obtenção da zeólita MFI, o primeiro objetivo desta seção foi a reprodução e a avaliação dos parâmetros, temperatura (140 e 150 °C) e tempo de tratamento hidrotérmico (1 – 6 dias) na formação e cinética de cristalização da zeólita com estrutura MFI.

5.3.2.1.1 Síntese a 140 °C

O difratogramas de raios X dos materiais obtidos com o surfactante $C_{16}Me_3Br$, sob temperatura de 140 °C e diferentes tempos de tratamento hidrotérmico são apresentados na Figura 5.21. Sob tempos de tratamento hidrotérmico inferiores a 2 dias, os materiais são amorfos. A partir de 3 dias, verifica-se o início da cristalização do material através da

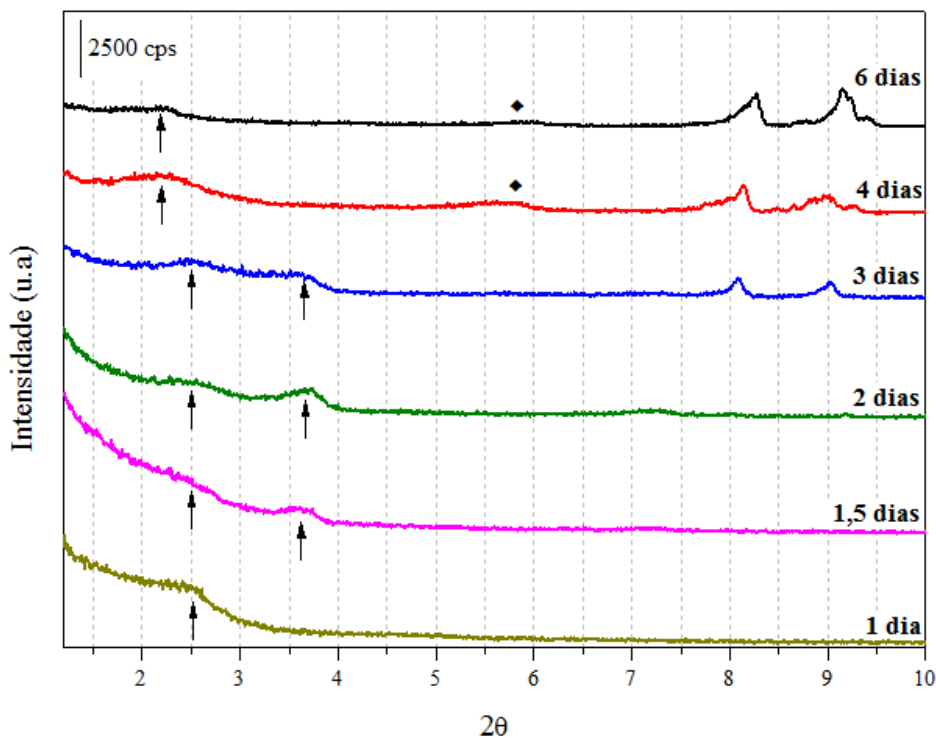
formação de bandas de difração características da estrutura MFI. Em 4 dias, verifica-se a formação da zeólita com estrutura MFI.

Figura 5.21: Difratomogramas de raios X dos materiais obtidos com o surfactante $C_{16}Me_3Br$, sob temperatura de $140\text{ }^\circ\text{C}$ e diferentes tempos de tratamento hidrotérmico.



Nos difratogramas de raios X à ângulos pequenos destes materiais, representados pela Figura 5.22, observa-se sob tempo de tratamento hidrotérmico de 1 dia, a presença de uma banda de difração em $2\theta = 2,5^\circ$. Com o aumento do tempo de tratamento hidrotérmico para 1,5, 2 e 3 dias, verifica-se ainda o aparecimento de uma outra banda, em $2\theta = 3,7^\circ$. A partir de 4 dias de tratamento hidrotérmico, pode-se observar além do desaparecimento desta última banda, a presença das bandas de difração características da estrutura MFI, em $2\theta = 8,2$ e $9,1^\circ$ e o aparecimento de uma banda de difração, em $2\theta = 5,9^\circ$, característica da estrutura da magadiita (indicado pelo losango fechado).

Figura 5.22: Difratomogramas de raios X à ângulos pequenos dos materiais obtidos com o surfactante $C_{16}Me_3Br$, sob temperatura de 140 °C e diferentes tempos de tratamento hidrotérmico.



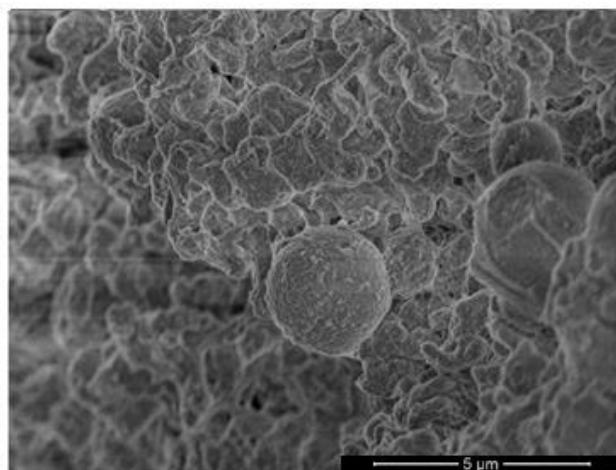
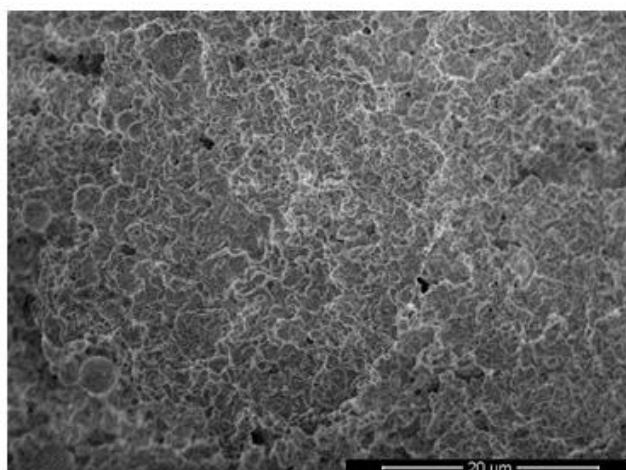
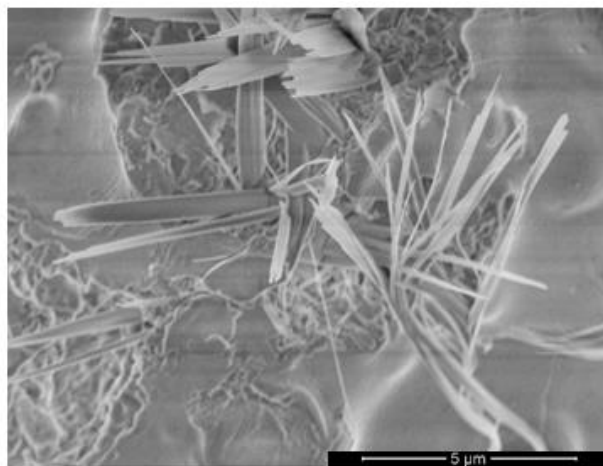
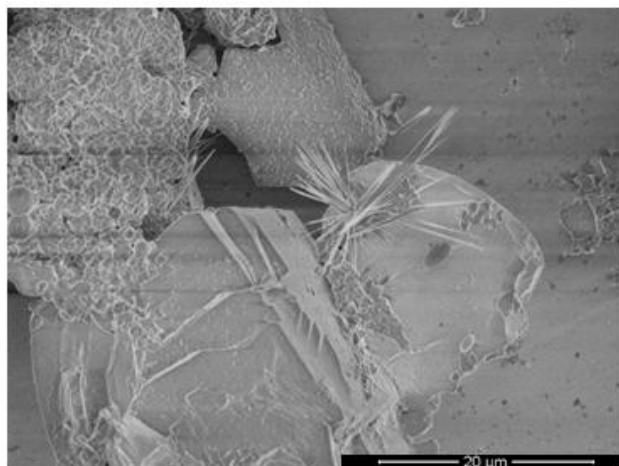
Acredita-se que o aparecimento das bandas de difração, em $2\theta = 2,2, 2,5$ e $3,7^\circ$ esteja relacionado com a formação de agregados do surfactante $C_{16}Me_3Br$ na mistura de síntese e consequentemente com a presença de mesoporos nestas estruturas. No entanto, com o aumento do tempo aliado à elevada temperatura de tratamento hidrotérmico, estes agregados são desestabilizados (BECK e colaboradores, 1994), permitindo com que as moléculas do surfactante $C_{16}Me_3Br$ passem a atuar individualmente como agentes direcionadores de estrutura para formação da zeólita com estrutura MFI.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura dos materiais zeolíticos sintetizados nos tempos de tratamento hidrotérmico de 4 e 6 dias podem ser observadas nas Figuras 5.23 e 5.24, respectivamente. Apesar do difratograma de raios X do material obtido em 4 dias de tratamento hidrotérmico (Figura 5.22) indicar a formação da zeólita com estrutura MFI, na Figura 5.23, observa-se que este tempo de tratamento hidrotérmico não foi suficiente para formação dos cristais zeolíticos com formato definido. Isto porque, numa mesma região do material, verificou-se a presença de esferas rugosas, de uma região plana e ainda de agulhas.

Figura 5.23: Imagens de microscopia eletrônica de varredura do material zeolítico obtido com o surfactante $C_{16}Me_3Br$, sob temperatura e tempo de tratamento hidrotérmico de 140 °C e 4 dias, respectivamente.

5.000 x

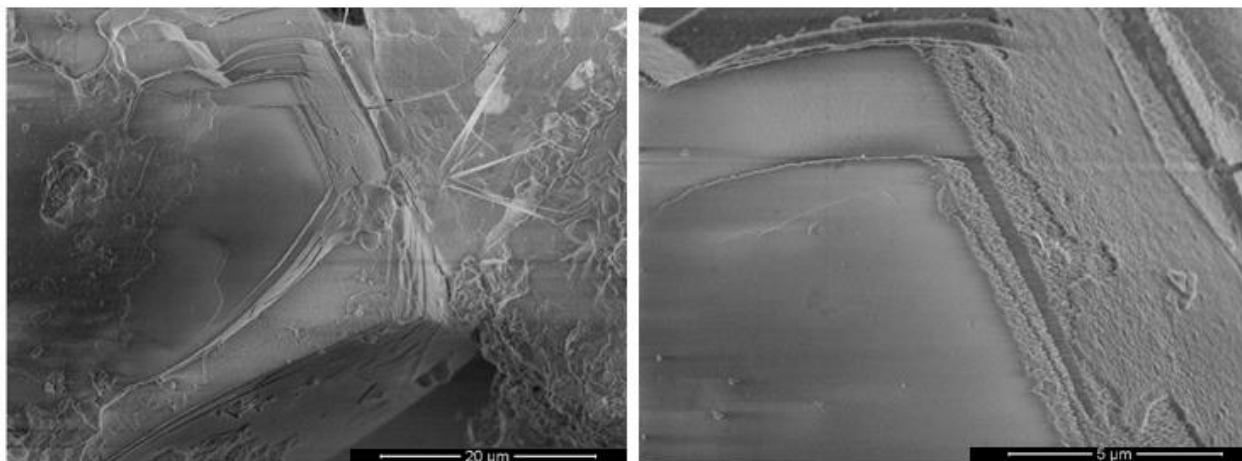
20.000 x



Continuação da Figura 5.23

5.000 x

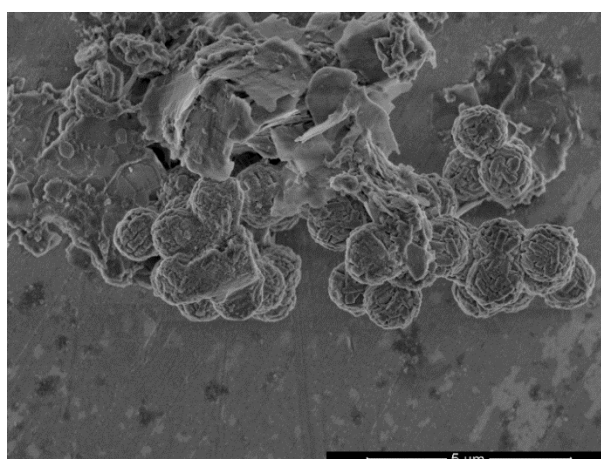
20.000 x



Na Figura 5.24, pode-se observar o predomínio de partículas esféricas formadas por pequenos cristais no material zeolítico obtido sob tempo de tratamento hidrotérmico de 6 dias. Dessa forma, conclui-se que o tempo de tratamento hidrotérmico de 6 dias foi ainda insuficiente para formação dos cristais zeolíticos isolados.

Figura 5.24: Imagens de microscopia eletrônica de varredura do material zeolítico obtido com o surfactante $C_{16}Me_3Br$, sob temperatura e tempo de tratamento hidrotérmico de 140 °C e 6 dias, respectivamente.

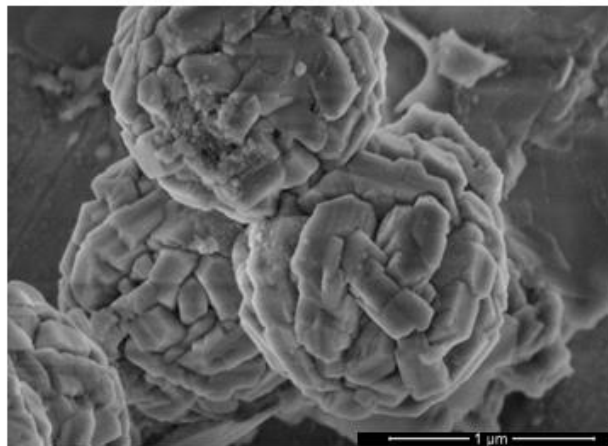
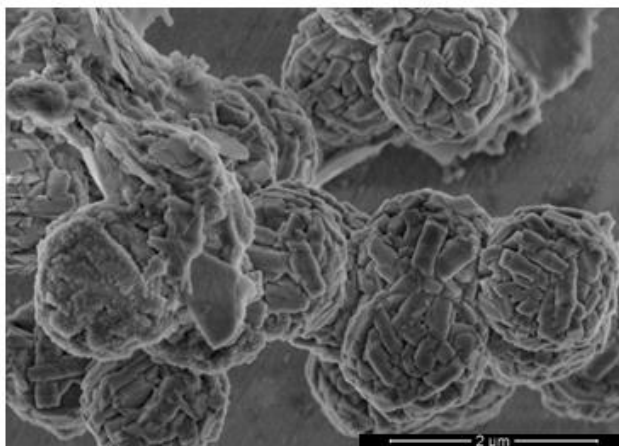
20.000 x



Continuação da Figura 5.25

50.000 x

100.000 x

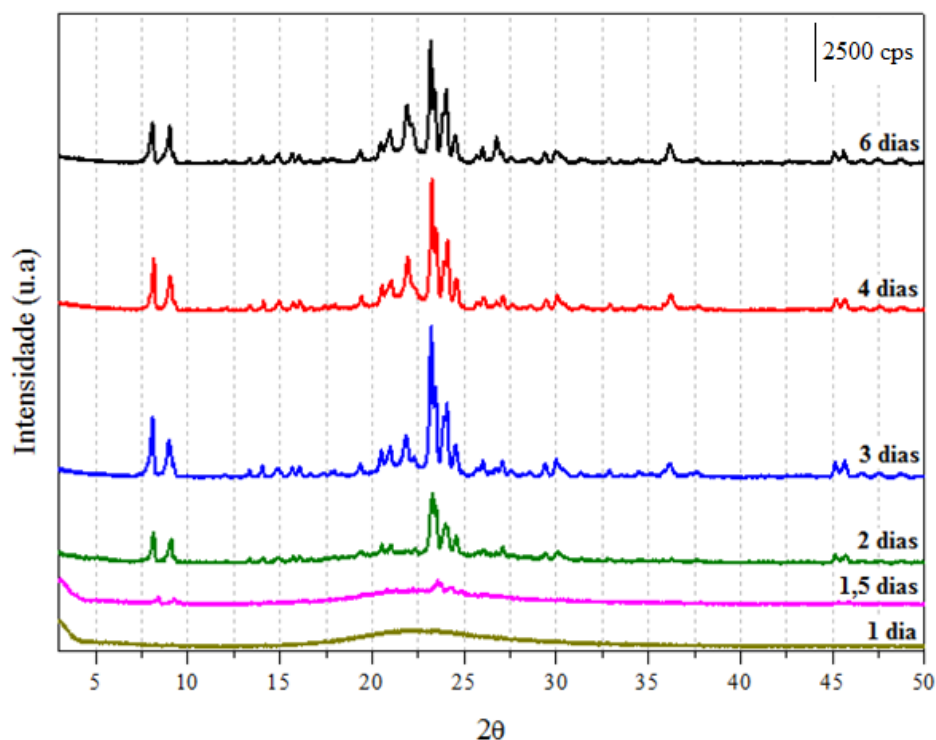


5.3.2.1.2 Síntese a 150 °C

Uma vez que a utilização do tempo de tratamento hidrotérmico de 6 dias, sob temperatura de 140 °C, foi insuficiente para formação dos cristais zeolíticos isolados e adicionalmente, neste tempo, pôde-se observar o início da formação de uma outra fase indesejada (magadiita), nesta seção convencionou-se o emprego da temperatura de 150 °C e diferentes tempos de tratamento hidrotérmico.

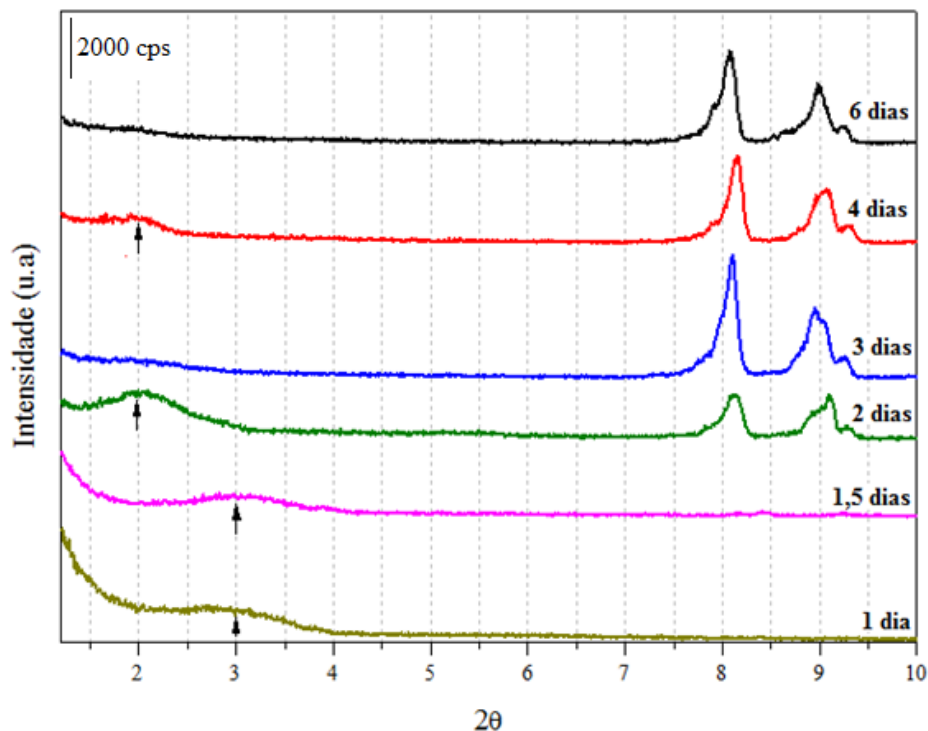
Os difratogramas de raios X dos materiais obtidos com o surfactante $C_{16}Me_3Br$, sob temperatura de 150 °C e diferentes tempos de tratamento hidrotérmico são apresentados na Figura 5.25. Sob tempo de tratamento hidrotérmico de 1,5 dias, verifica-se o início da cristalização do material e a partir de 2 dias, a formação da zeólita com estrutura MFI.

Figura 5.25: Difratogramas de raios X dos materiais obtidos com o surfactante $C_{16}Me_3Br$, sob temperatura de $150\text{ }^\circ\text{C}$ e diferentes tempos de tratamento hidrotérmico.



Os difratogramas de raios X à ângulos pequenos destes materiais podem ser observados na Figura 5.26. Pode-se verificar, a presença de uma banda de difração em $2\theta = 3^\circ$ nos materiais sintetizados nos tempos de tratamento hidrotérmico de 1 e 1,5 dias. Já nos tempos de tratamento hidrotérmico de 2 e 4 dias, observa-se o deslocamento desta banda de difração para ângulos menores, $2\theta = 2^\circ$ e seu desaparecimento com o aumento do tempo para 6 dias. Assim como na seção 5.3.2.1.1, acredita-se que a presença destas bandas de difração esteja relacionada com a presença de agregados do surfactante $C_{16}Me_3Br$ na mistura de síntese, proporcionando a formação de mesoporos nessas estruturas. Com o aumento do tempo de tratamento hidrotérmico, os agregados são desestabilizados favorecendo a formação da estrutura zeolítica (BECK e colaboradores, 1994).

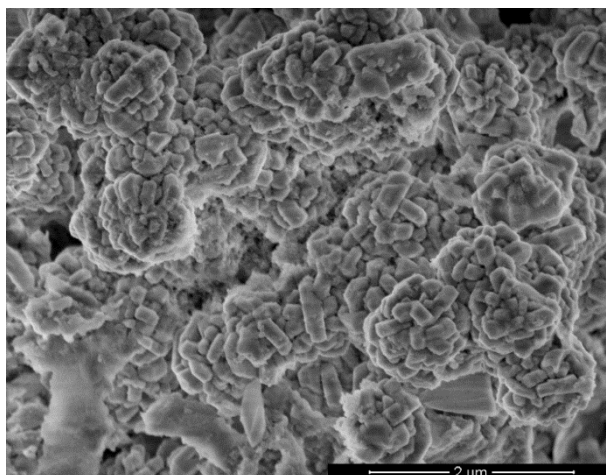
Figura 5.26: Difratomogramas de raios X à ângulos pequenos dos materiais obtidos com o surfactante $C_{16}Me_3Br$, sob temperatura de 150 °C e diferentes tempos de tratamento hidrotérmico.



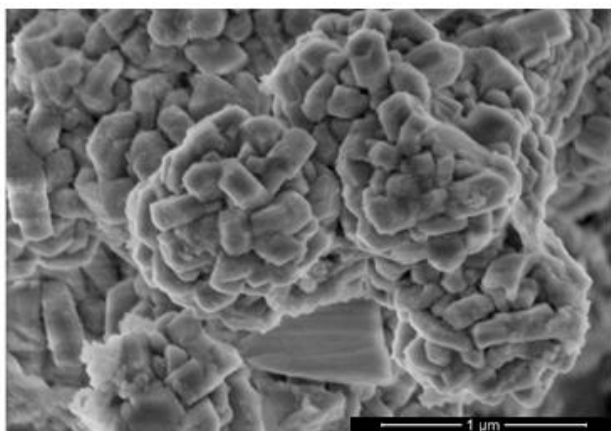
As imagens de microscopia eletrônica de varredura dos materiais zeolíticos sintetizados nos tempos de tratamento hidrotérmico de 4 e 6 dias podem ser observadas nas Figuras 5.27 e 5.28, respectivamente. Ao contrário de CHE e colaboradores, 2014, os quais observaram a formação de cristais prismáticos sob tempo de tratamento hidrotérmico de 4 dias, através da Figura 5.27 verifica-se o predomínio de partículas esféricas formadas por pequenos cristais, aparentemente, com morfologia hexagonal. Ou seja, este tempo foi insuficiente para obtenção dos cristais zeolíticos isolados.

Figura 5.27: Imagens de microscopia eletrônica de varredura do material zeolítico obtido com o surfactante $C_{16}Me_3Br$, sob temperatura e tempo de tratamento hidrotérmico de 150 °C e 4 dias, respectivamente.

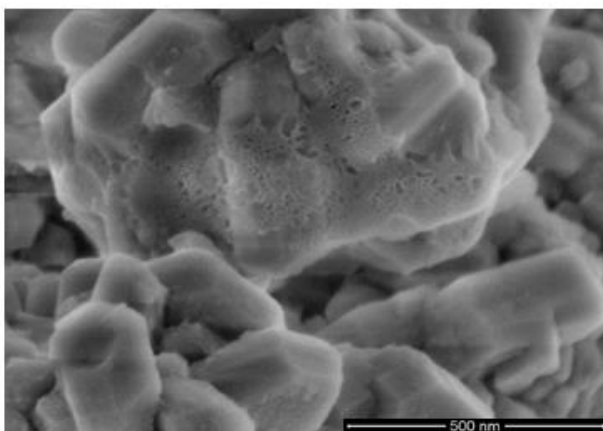
20.000 x



100.000 x



250.000 x

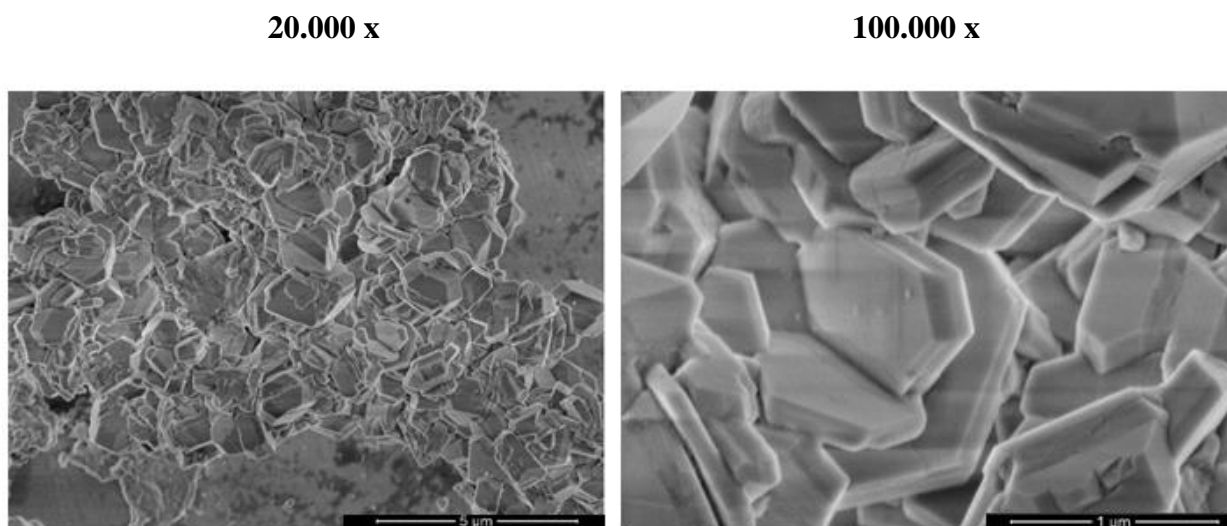


Já sob o tempo de tratamento hidrotérmico de 6 dias é possível observar a formação de placas hexagonais alongadas. Segundo MOTEKI e colaboradores, 2014 a morfologia dos cristais zeolíticos é dependente de sua direção preferencial de crescimento, que por sua vez é afetada pela interação entre as espécies de sílica e o agente direcionador de estrutura.

De acordo com os autores, as caudas hidrofóbicas dos cátions $C_{16}Me_3^+$ localizam-se nos canais retos da estrutura MFI, ao longo do eixo-b (Figura 3.26). A presença destas caudas nos canais retos da estrutura MFI favorecem o crescimento anisotrópico dos cristais zeolíticos

através da restrição do crescimento do cristal nesta direção, permitindo a obtenção dos cristais zeolíticos em escala manométrica (CHOI e colaboradores, 2009).

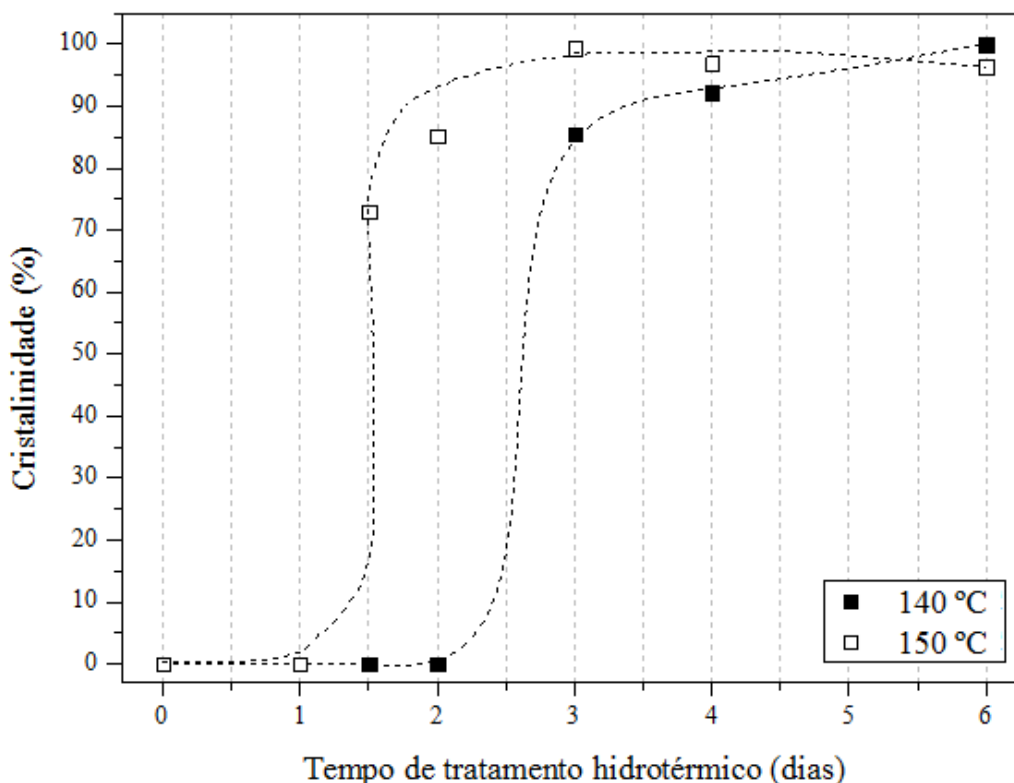
Figura 5.28: Imagens de microscopia eletrônica de varredura do material zeolítico obtido com o surfactante $C_{16}Me_3Br$, sob temperatura e tempo de tratamento hidrotérmico de 150 °C e 6 dias, respectivamente.



A Figura 5.30 apresenta as curvas da fração transformada em função do tempo dos materiais zeolíticos obtidos nas temperaturas de tratamento hidrotérmico de 140 e 150 °C. Como pode-se observar, estas curvas possuem a forma sigmodal (forma de “S”), características de transformações de fase isotérmicas (AVRAMI, 1941).

Observa-se que sob temperatura de 150 °C, o início da formação das partículas pertencentes a fase zeolítica ocorre em menores tempos de tratamento hidrotérmico (1,5 dias), comparado à temperatura de 140 °C. Nessa temperatura, foi possível a obtenção do material zeolítico com 100 % de cristalinidade, sob tempo de tratamento hidrotérmico de 3 dias. Sob temperatura de 140 °C, a obtenção do material zeolítico com 100 % de cristalinidade ocorreu somente após 6 dias de tratamento hidrotérmico. Estes resultados mostram a influência da temperatura de tratamento hidrotérmico no tempo de cristalização desses materiais, ou seja, quanto maior a temperatura menor será o tempo de cristalização dos materiais zeolíticos obtidos com o surfactante $C_{16}Me_3Br$.

Figura 5.29: Curvas de cristalização dos materiais zeolíticos obtidos com o surfactante $C_{16}Me_3Br$, sob temperaturas de 140 e 150 °C em função do tempo de tratamento hidrotérmico.



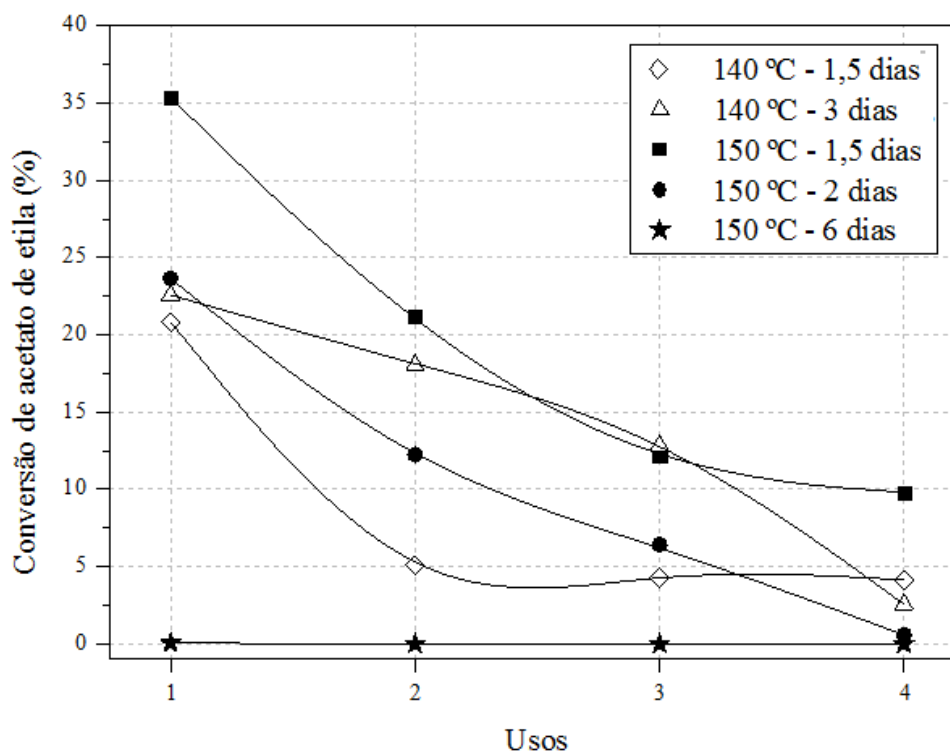
5.3.2.1.3 Avaliação Catalítica

Uma vez que os cátions $C_{16}Me_3^+$ estão associados aos ânions silóxi ($\equiv SiO^-$) presentes nas estruturas dos materiais zeolíticos, alguns desses materiais foram avaliados cataliticamente através da reação modelo de transesterificação do acetato de etila. Os valores de conversão de acetato de etila em função dos sucessivos usos podem ser observados na Figura 5.30.

Como pode-se observar, os materiais que apresentaram atividade catalítica foram aqueles que apresentaram menor cristalinidade (Figura 5.29) e também a presença da fase mesoporosa, tais como os materiais obtidos sob temperatura de 140 °C e tempos de 1,5 e 3 dias (Figura 5.22) e os materiais obtidos sob temperatura de 150 °C e tempos de tratamento hidrotérmico de 1,5 e 2 dias (Figura 5.26). Quando o material zeolítico apresentou 100 % de cristalinidade, como é o caso do material sintetizado sob temperatura de 150 °C e tempo de tratamento hidrotérmico de 6 dias, verifica-se a ausência de atividade catalítica já em seu

primeiro uso. O valor máximo de conversão de acetato de etila obtido foi de 35 %, com o material sintetizado sob temperatura e tempo de tratamento hidrotérmico de 150 °C e 1,5 dias, respectivamente.

Figura 5.30: Conversão de acetato de etila em função dos sucessivos usos dos materiais zeolíticos obtidos com o surfactante $C_{16}Me_3Br$, sob temperaturas de tratamento hidrotérmico de 140 e 150 °C.

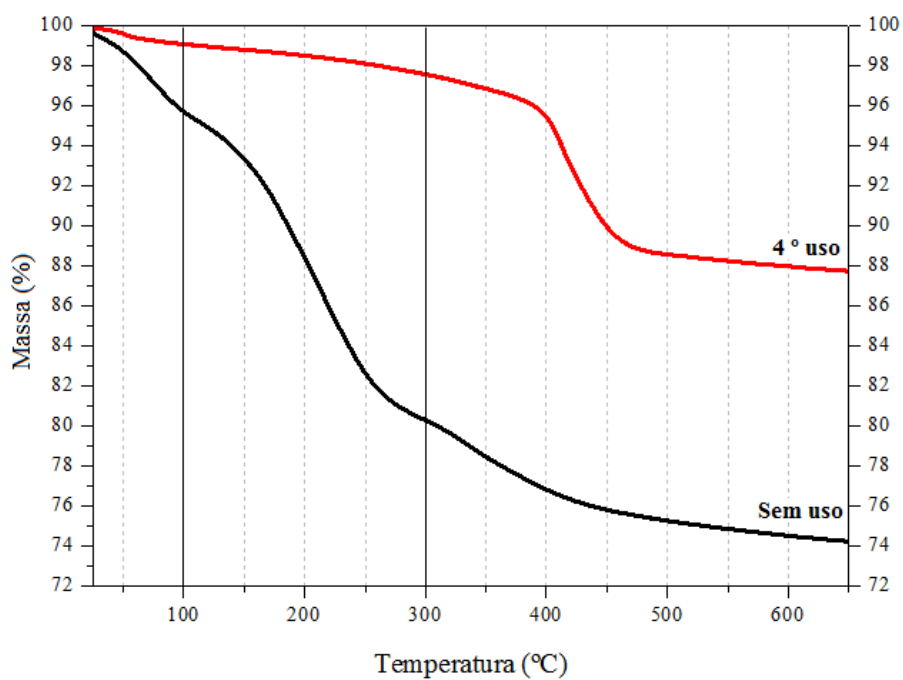


Os termogramas (a) e as curvas dm/dT do material zeolítico sintetizado sob temperatura e tempo de tratamento hidrotérmico de 150 °C e 2 dias, respectivamente, antes (linha preta) e após os sucessivos usos catalíticos (4 ° uso - linha vermelha) são apresentados na Figura 5.31.

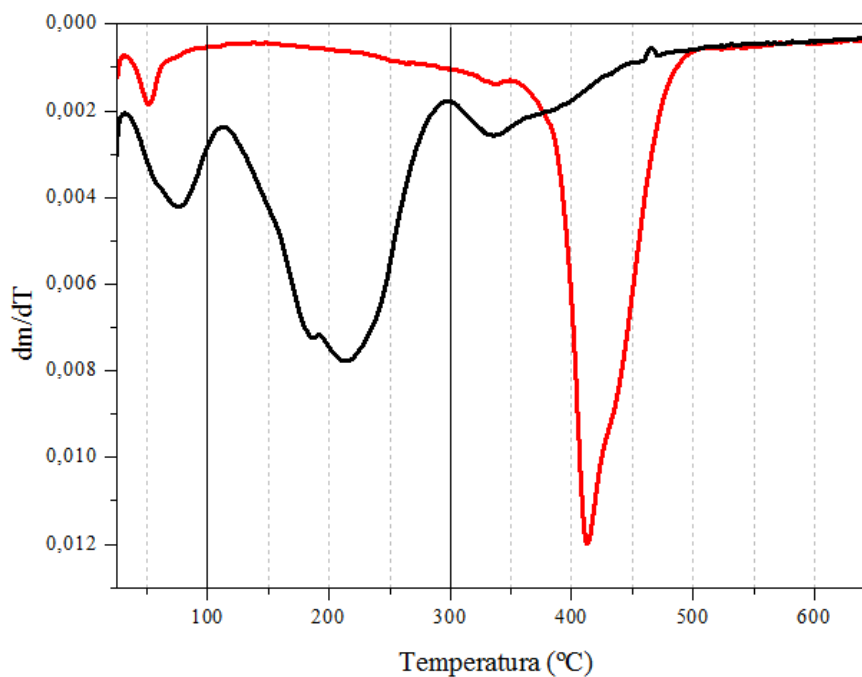
Antes de seus sucessivos usos catalíticos, a decomposição deste material ocorreu através de três estágios, sendo estes: (i) até 100 °C, relativo à dessorção de moléculas de água (4,3 %), (ii) entre 100 e 300 °C, referente à decomposição do cátion $C_{16}Me_3^+$ (15,5 %) e (iii) acima de 300 °C, relativo à saída de moléculas de água decorrentes da condensação de grupos silanóis e possivelmente de produtos oriundos de reações de oxidação de compostos orgânicos remanescentes, presentes no interior dos mesoporos desta estrutura (335 °C) (6,0 %).

Figura 5.31: Termogramas (a) e curvas dm/dT em atmosfera oxidante do material zeolítico obtido com o surfactante $C_{16}Me_3Br$, sob temperatura e tempo de tratamento hidrotérmico de $150\text{ }^\circ\text{C}$ e 2 dias, respectivamente, antes (linha preta) e após sucessivos usos catalíticos (4^o uso - linha vermelha).

a)

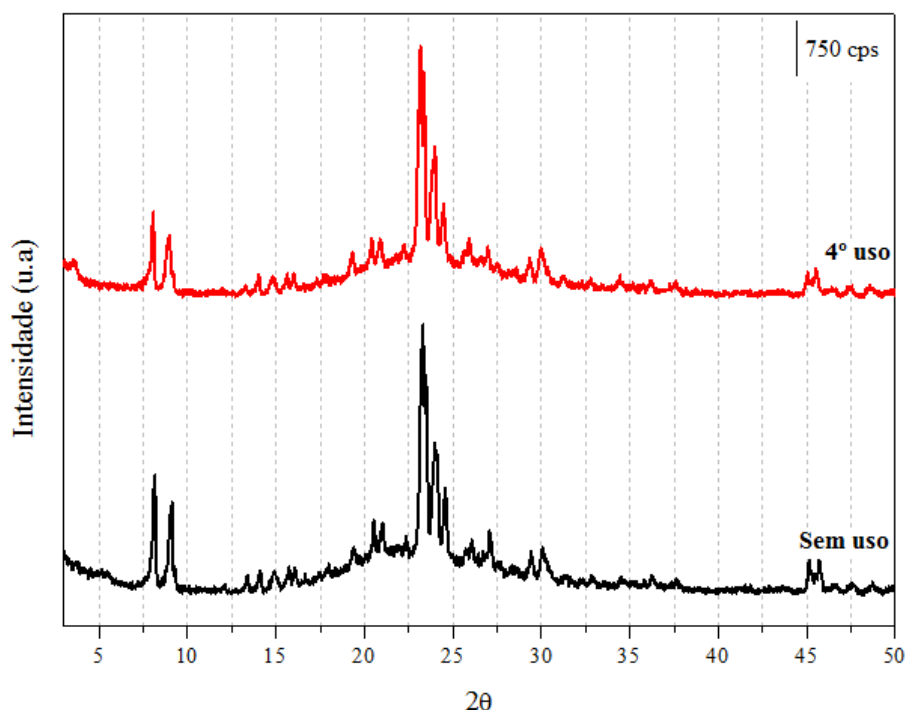


b)



Os difratogramas de raios X do material zeolítico sintetizado sob temperatura e tempo de tratamento hidrotérmico de 150 °C e 2 dias, respectivamente, antes (linha preta) e após os sucessivos usos catalíticos (4 ° uso - linha vermelha) são apresentados na Figura 5.32. Após os sucessivos usos catalíticos, observa-se que a estrutura cristalina deste material se manteve intacta.

Figura 5.32: Difratogramas de raios X do material zeolítico obtido com o surfactante C₁₆Me₃Br, sob temperatura e tempo de tratamento hidrotérmico de 150 °C e 2 dias, respectivamente, antes (linha preta) e após sucessivos usos catalíticos (4 ° uso - linha vermelha).



Após os sucessivos usos catalíticos, a decomposição deste material (Figura 5.32 – linha vermelha), ocorreu em apenas dois estágios, sendo estes: (i) até 100 °C, relativo à dessorção de moléculas de água (0,9 %) e (ii) a partir de 300 °C, relativo à saída de moléculas de água decorrentes da condensação de grupos silanóis e também à decomposição dos cátions C₁₆Me₃⁺ presentes no interior da estrutura zeolítica ou em outras palavras, dos cátions C₁₆Me₃⁺ associados a ânions silóxi inacessíveis (11,4 %), em função da elevada temperatura de decomposição observada (~ 413 °C).

Da mesma forma que os materiais mesoporosos, acredita-se que a baixa estabilidade catalítica observada para os materiais da Figura 5.31 seja decorrente da lixiviação dos cátions

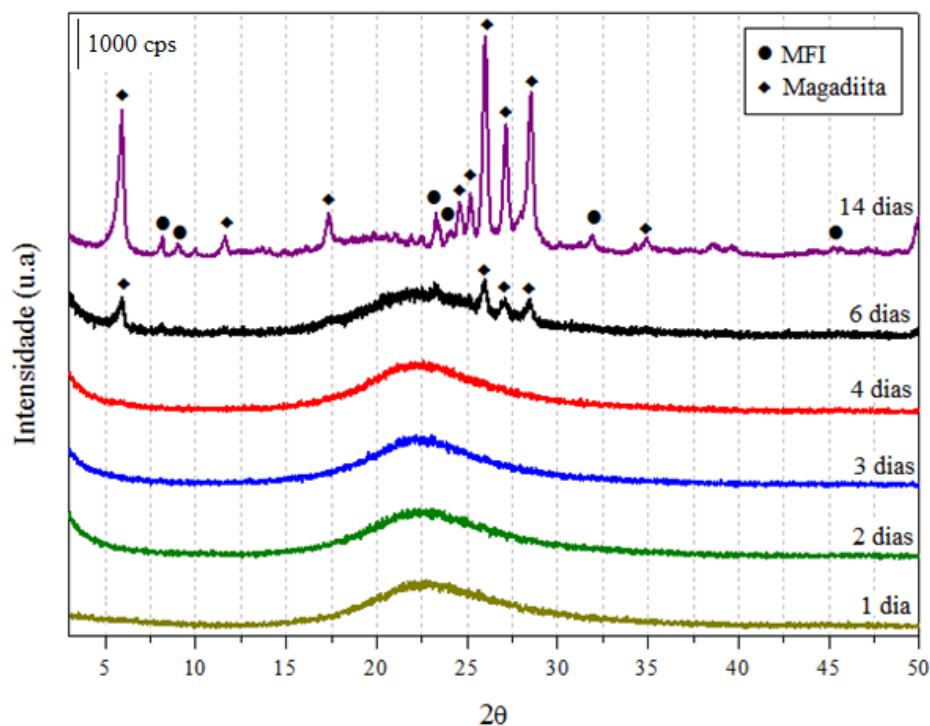
$C_{16}Me_3^+$ presentes na superfície destes materiais, uma vez que não se verifica a perda de massa referente à decomposição do cátion $C_{16}Me_3^+$, entre 100 e 300 °C, após sucessivos usos catalíticos (Figura 5.32 – linha vermelha).

5.3.2.2 $C_{16}Pr_3Br$ - Influência da temperatura de tratamento hidrotérmico

5.3.2.2.1 Síntese a 120 °C

Os difratogramas de raios X dos materiais obtidos com o surfactante $C_{16}Pr_3Br$, sob temperatura de 120 °C e diferentes tempos de tratamento hidrotérmico são apresentados na Figura 5.33. Sob tempos de tratamento hidrotérmico inferiores à 4 dias, os materiais são amorfos. Somente a partir de 6 dias, verifica-se o início da organização cristalina do material, através da formação de algumas bandas de difração características da estrutura magadiita. Após 14 dias de tratamento hidrotérmico, observa-se a formação de um material cristalino, porém o padrão de difração desse material apresenta bandas características de ambas as estruturas, magadiita e MFI.

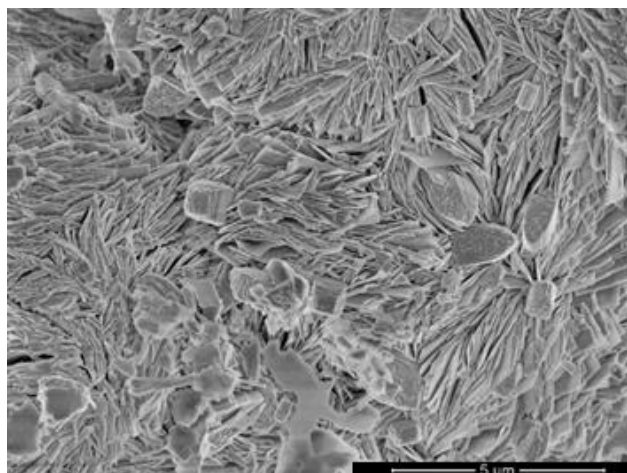
Figura 5.33: Difratogramas de raios X dos materiais obtidos com o surfactante $C_{16}Pr_3Br$, sob temperatura de 120 °C e diferentes tempos de tratamento hidrotérmico.



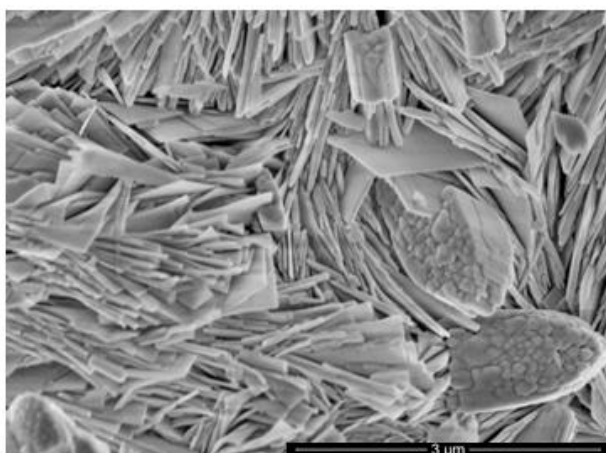
A Figura 5.34 apresenta as imagens de microscopia eletrônica de varredura do material obtido no tempo de tratamento hidrotérmico de 14 dias. Observa-se a formação predominante de folhas, característicos da estrutura da magadiiita (AUERBACH; CARRADO, 2002), juntamente com alguns cristais do tipo pinacóide, que possivelmente estão associados à formação da zeólita com estrutura MFI, como indicado no difratograma de raios X deste material (Figura 5.33).

Figura 5.34: Imagens de microscopia eletrônica de varredura do material obtido com o surfactante $C_{16}Pr_3Br$, sob temperatura e tempo de tratamento hidrotérmico de 120 °C e 14 dias, respectivamente.

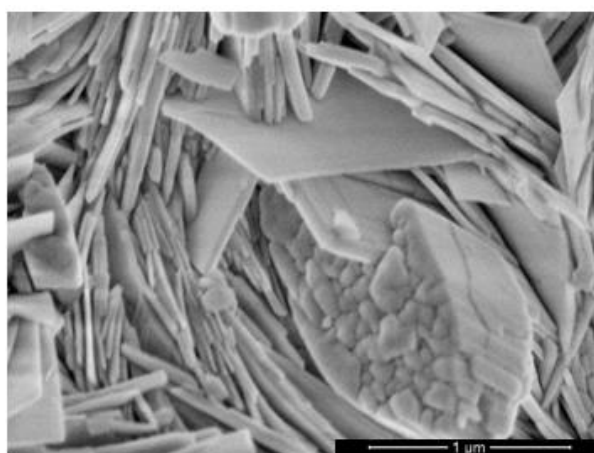
20.000 x



50.000 x

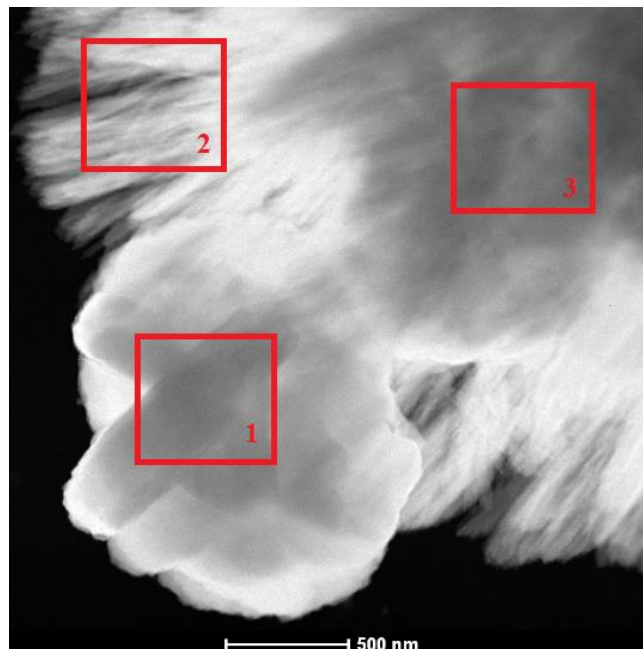


100.000 x



Através da técnica de microscopia eletrônica de transmissão acoplada à espectroscopia de energia dispersiva foi possível a determinação da composição química tanto das folhas quanto dos cristais prismáticos que constituem o material sintetizado no tempo de tratamento hidrotérmico de 14 dias. Essas medidas foram realizadas com o intuito de verificar se esse material é constituído por uma mistura física entre as estruturas MFI e magadiita. As regiões analisadas e os resultados obtidos podem ser observados na Figura 5.35 e Tabela 5.11, respectivamente.

Figura 5.35: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão do material obtido com o surfactante $C_{16}Pr_3Br$, sob temperatura e tempo de tratamento hidrotérmico de 120 °C e 14 dias, respectivamente.



As regiões 1 e 2 da Figura 5.36 correspondem às regiões constituídas por um cristal prismático (possivelmente cristais da zeólita com estrutura MFI) e por folhas (possivelmente da estrutura magadiita), respectivamente. Na Tabela 5.10 pode-se observar a grande diferença entre as razões molares Si/Na, Si/Al e Na/Al dessas duas regiões.

Tabela 5.10: Razões molares C/N, Si/Na e Si/Al das diferentes regiões do material obtido com o surfactante $C_{16}Pr_3Br$, sob temperatura e tempo de tratamento hidrotérmico de 120 °C e 14 dias, respectivamente.

Regiões	Si/Na	Si/Al	Na/Al
1	19	23	1
2	113	∞	∞
3	24	24	1

Em relação às razões molares Si/Al das Regiões 1 e 2, os resultados indicam que a Região 2 praticamente não apresenta cátions alumínio em sua rede ($Si/Al \rightarrow \infty$), ao contrário da Região 1. Esse resultado confirma-nos a identidade das lâminas como sendo do silicato

lamelar hidratado, magadiita, que geralmente apresenta a seguinte composição, $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29}\cdot 11\text{H}_2\text{O}$, portanto, livre de átomos de alumínio em sua rede (AUERBACH; CARRADO, 2002).

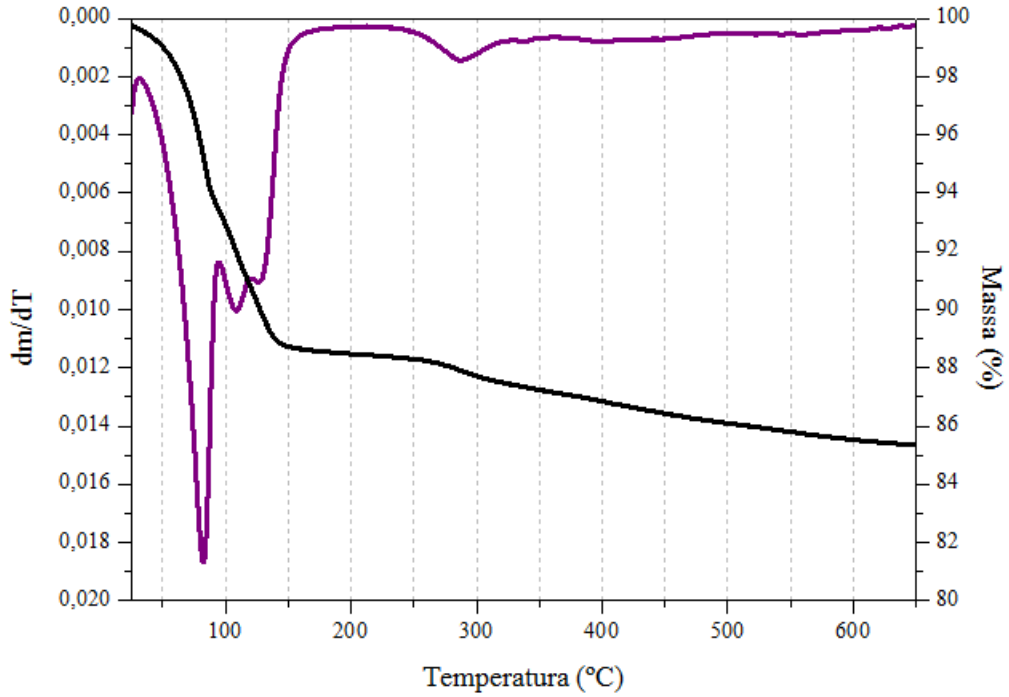
Adicionalmente, a diferença de composição entre as regiões 1 e 2 é um indício de que o material obtido com o surfactante $\text{C}_{16}\text{Pr}_3\text{Br}$, sob temperatura e tempo de tratamento hidrotérmico de 120 °C e 14 dias, respectivamente é constituído por uma mistura física entre as estruturas MFI e magadiita. Vale destacar que as Regiões 1 e 3 apresentam razões molares próximas e representam a zeólita com estrutura MFI.

O termograma e a curva dm/dT do material obtido com o surfactante $\text{C}_{16}\text{Pr}_3\text{Br}$, sob temperatura e tempo de tratamento hidrotérmico de 120 °C e 14 dias, respectivamente, podem ser observados na Figura 5.36-a. A decomposição deste material ocorreu através de dois estágios, sendo estes: (i) entre 25 e 150 °C, relativo à dessorção de moléculas de água (11 %) e (ii) a partir de 150 °C, referente à saída de moléculas de água da estrutura, decorrentes da condensação de grupos silanóis (3,4 %).

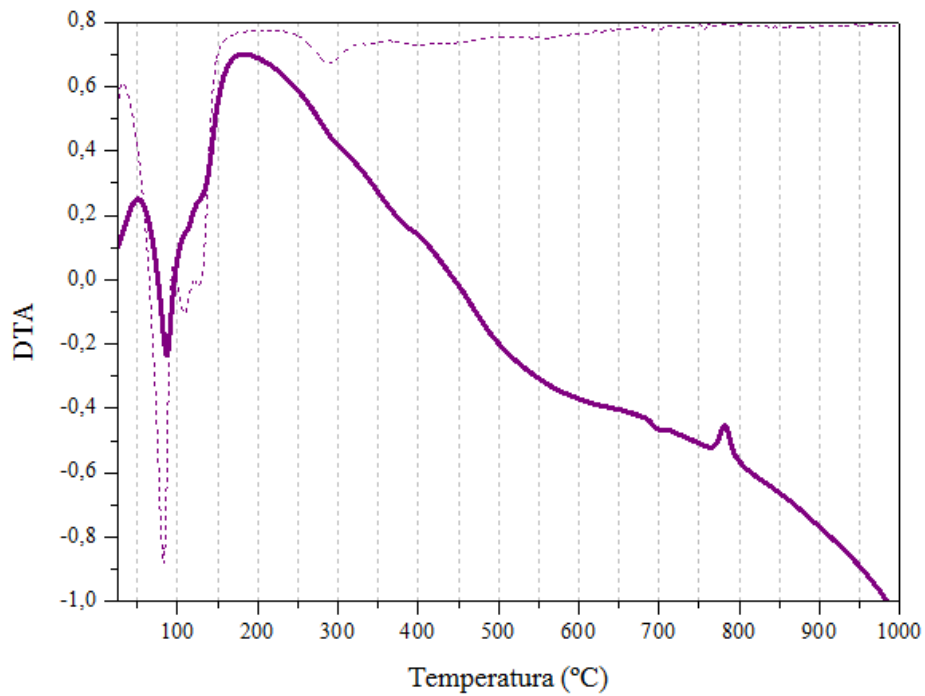
A Figura 5.36-b apresenta a curva DTA deste material, onde pode-se observar a formação de dois picos endotérmicos, entre 25 e 150 °C, os quais indicam a presença de dois estágios de desidratação da magadiita. Estes estágios são referentes à dessorção de moléculas de água e à liberação de moléculas de água presentes entre as lâminas e ligadas aos cátions sódio (EYPERT-BLAISON e colaboradores, 2001). Verifica-se ainda, um pico exotérmico, em aproximadamente 782 °C, referente à recristalização da magadiita levando à formação de α -quartzo (MOURA; PRADO, 2009; SASSI e colaboradores, 2005).

Figura 5.36: Termograma e curva dm/dT (a) e curva DTA (b) em atmosfera oxidante do material obtido com o surfactante $C_{16}Pr_3Br$, sob temperatura e tempo de tratamento hidrotérmico de 120 °C e 14 dias, respectivamente.

a)



b)

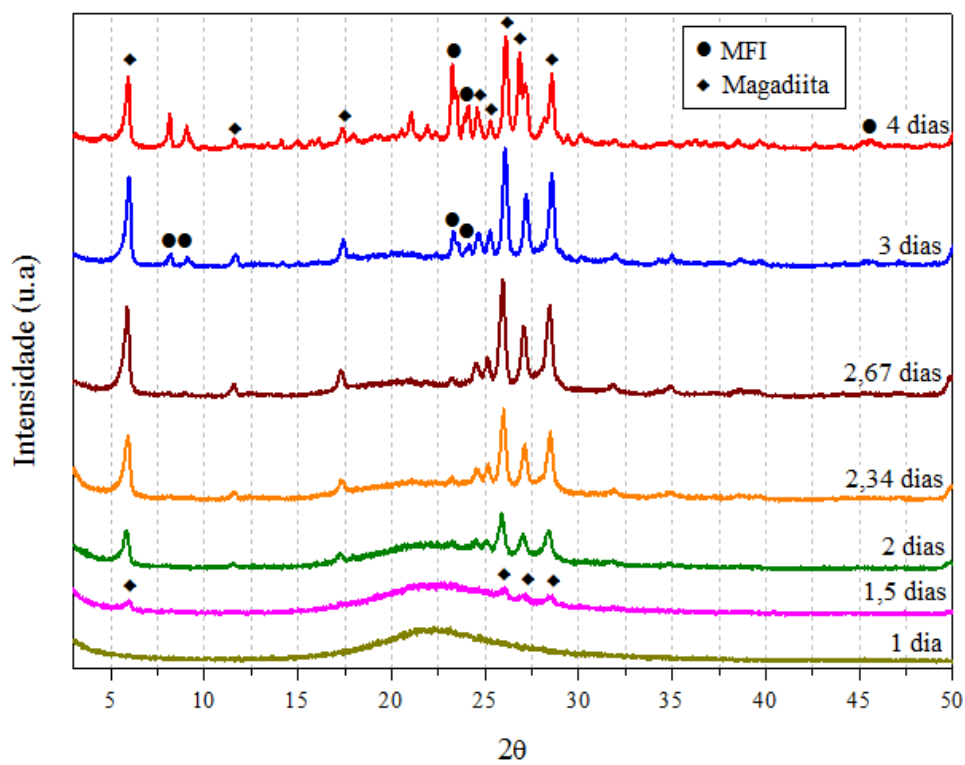


5.3.2.2.2 Síntese a 140 °C

Os difratogramas de raios X dos materiais obtidos com o surfactante $C_{16}Pr_3Br$, sob temperatura de 140 °C e diferentes tempos de tratamento hidrotérmico são apresentados na Figura 5.37. Em decorrência do aumento da temperatura de tratamento hidrotérmico para 140 °C, a organização cristalina do material iniciou-se no tempo de tratamento hidrotérmico de 1,5 dias, através da formação de algumas bandas de difração características da estrutura magadiita. No entanto, a partir de 3 dias de tratamento hidrotérmico, pode-se observar também a presença algumas bandas de difração características da estrutura MFI.

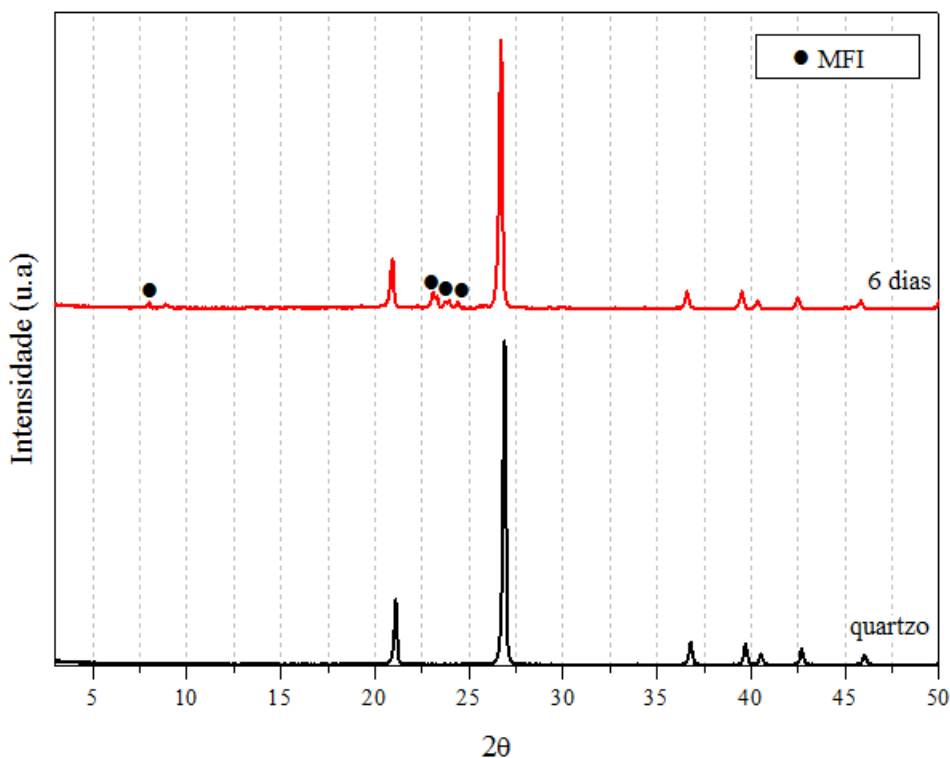
A formação da magadiita durante o processo de obtenção da zeólita com estrutura MFI foi verificada também por FENG; BALKUS, 2003. Segundo os autores, ao empregarem o polímero polietileno glicol (PEG 200) como agente direcionador de estrutura, uma mistura entre as fases magadiita e MFI foi obtida após 4 dias de tratamento hidrotérmico (150 °C). Com o aumento do tempo de tratamento hidrotérmico para 6 dias, os autores obtiveram a zeólita com estrutura MFI pura, sugerindo que a magadiita seja um produto intermediário na formação da zeólita com estrutura MFI.

Figura 5.37: Difratogramas de raios X dos materiais obtidos com o surfactante $C_{16}Pr_3Br$, sob temperatura de 140 °C e diferentes tempos de tratamento hidrotérmico.



No entanto, a partir de 6 dias de tratamento hidrotérmico, verificou-se a recristalização da estrutura magadiiita levando a formação de uma fase mais densa e termodinamicamente mais estável, denominada α -quartzo, juntamente com a estrutura MFI, como pode ser observado na Figura 5.38.

Figura 5.38: Comparação entre os difratogramas de raios X do material obtido com o surfactante $C_{16}Pr_3Br$, sob temperatura e tempo de tratamento hidrotérmico de 6 dias, respectivamente e do α -quartzo.



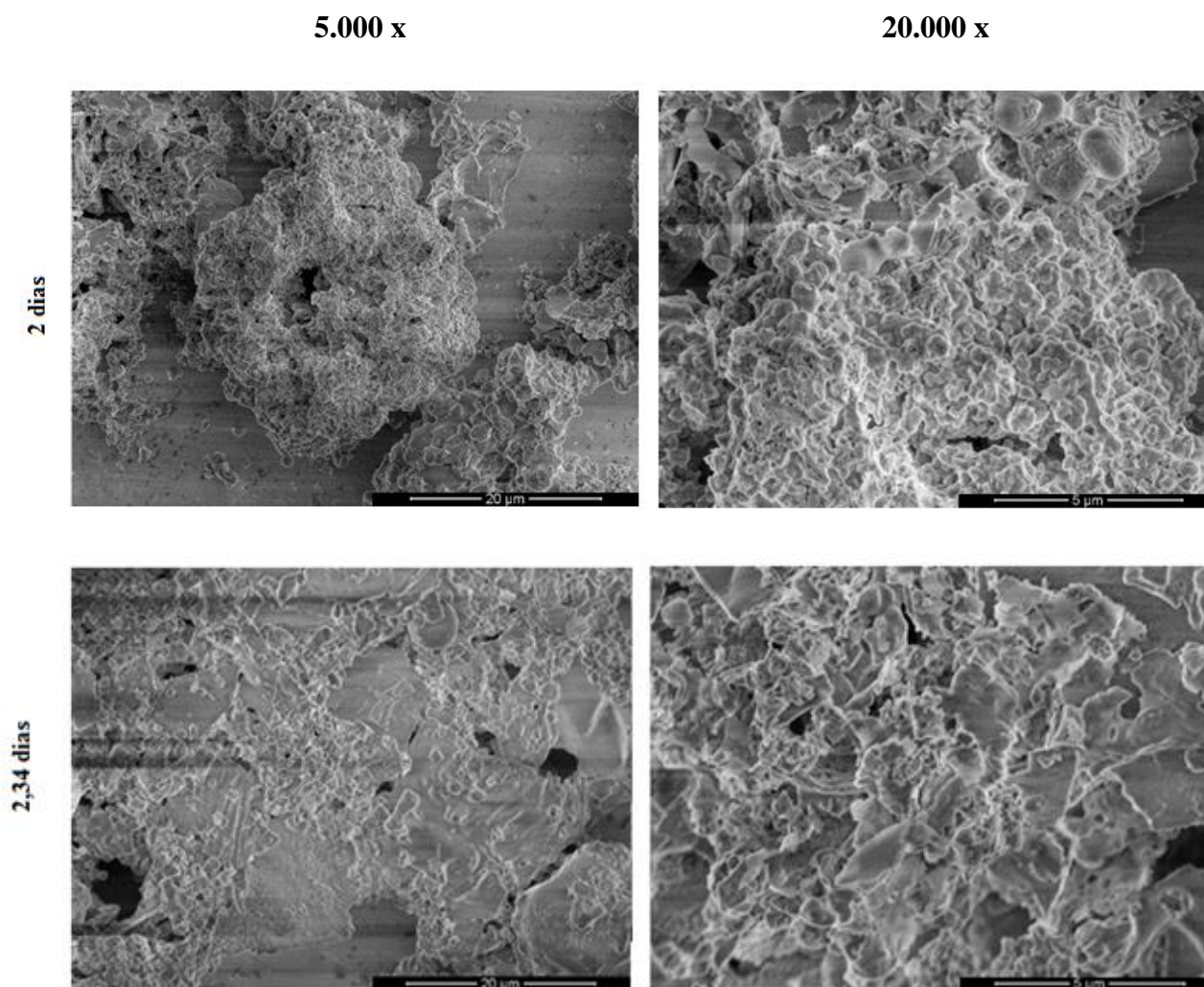
De acordo com AUERBACH; CARRADO, 2004, diversos silicatos lamelares hidratados, dentre eles a magadiita, representam fases metaestáveis durante o processo de formação do quartzo, como pode ser observado na Tabela 5.11. A sequência da cristalização está diretamente relacionada com o aumento da densidade dos produtos cristalinos (magadiita 2,2-2,33 $g\ cm^{-3}$, cristobalita 2,33 $g\ cm^{-3}$, quartzo 2,65 $g\ cm^{-3}$) e do grau de condensação da sílica.

Tabela 5.11: Sequências a partir de silicatos lamelares hidratados que levam a formação de quartzo. Modificada de AUERBACH e colaboradores, 2004.

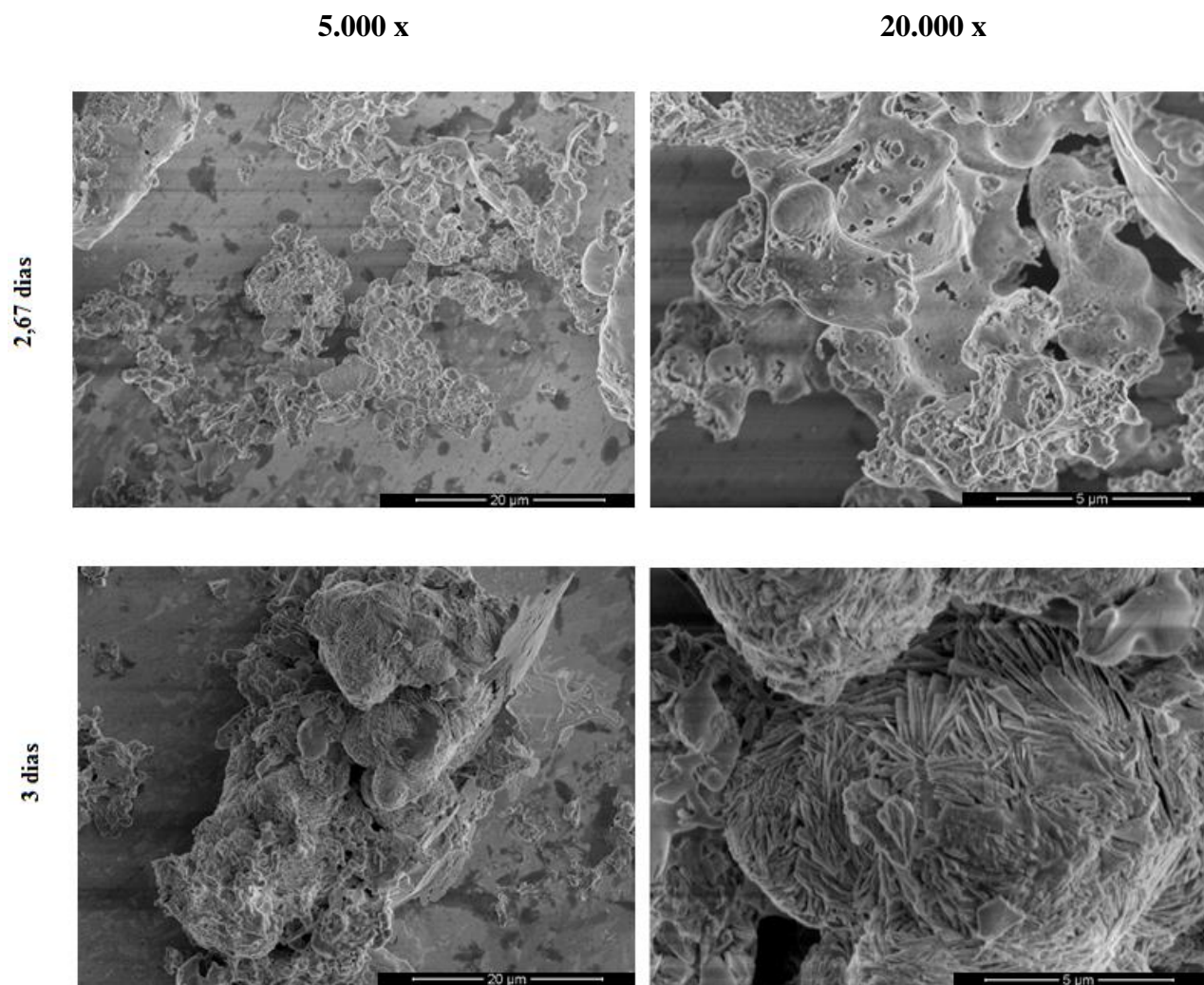
Material inicial	Sequência de Produtos
SiO_2 amorfa →	magadiita → keniaita → quartzo
	magadiita → cristobalita → quartzo
	magadiita → ilerite
	Cristobalita → keatita → quartzo

As imagens de microscopia eletrônica de varredura dos materiais obtidos com o surfactante $C_{16}Pr_3Br$, sob temperatura de 140 °C e tempos de tratamento hidrotérmico de 2, 2,34, 2,67 e 3 dias são apresentadas na Figura 5.39. Até o tempo de 2,67 dias, verifica-se a formação de grandes aglomerados de partículas sem morfologia definida. A partir do tempo de tratamento hidrotérmico de 3 dias, observa-se a formação de agregados do tipo rosáceas, constituídos por folhas da magadiita. Neste material não foi observada a formação de cristais prismáticos, apesar do difratograma de raios X desse apresentar bandas de difração características da estrutura MFI (Figura 5.37).

Figura 5.39: Imagens de microscopia eletrônica de varredura do material obtido com o surfactante $C_{16}Pr_3Br$, sob temperatura de 140 °C e tempos de tratamento hidrotérmico de 2, 2,34, 2,67 e 3 dias.

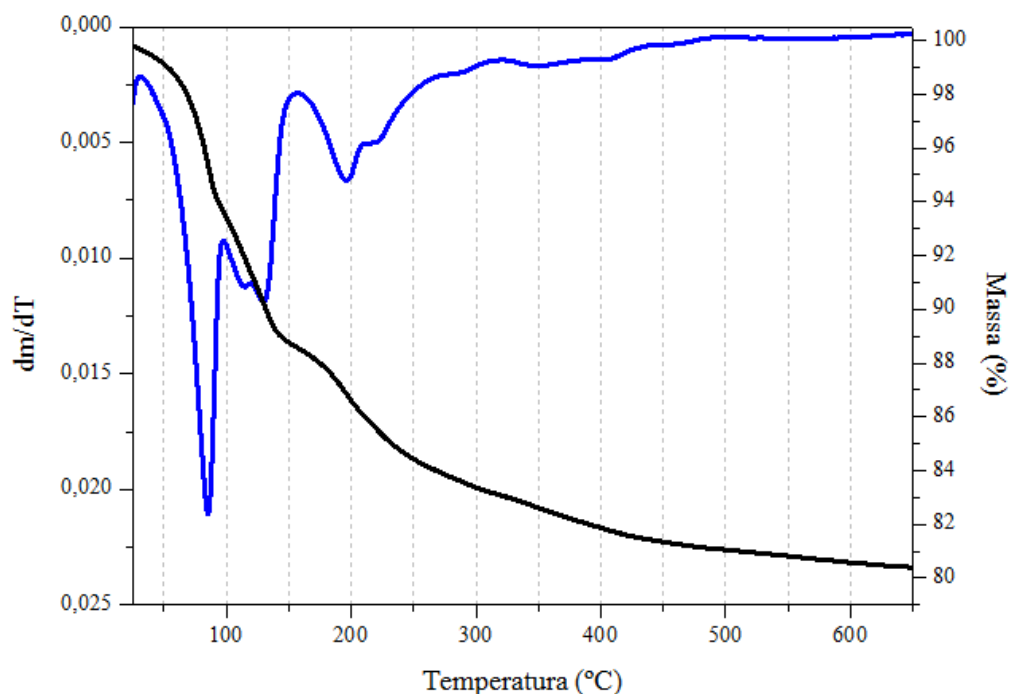


Continuação da Figura 5.39



O termograma e a curva dm/dT do material obtido com o surfactante $C_{16}Pr_3Br$, sob temperatura e tempo de tratamento hidrotérmico de $140\text{ }^\circ\text{C}$ e 3 dias, respectivamente, pode ser observado na Figura 5.40. A decomposição deste material ocorreu através de três estágios, sendo estes: (i) entre 25 e $150\text{ }^\circ\text{C}$, referente à saída de moléculas de água presentes entre as lâminas da magadiita (11 %), (ii) entre 150 e $250\text{ }^\circ\text{C}$, referente à decomposição do cátion $C_{16}Pr_3^+$ (4,4 %) e (iii) a partir de $250\text{ }^\circ\text{C}$, referente à liberação de moléculas de água, decorrentes da condensação de grupos silanóis (4 %).

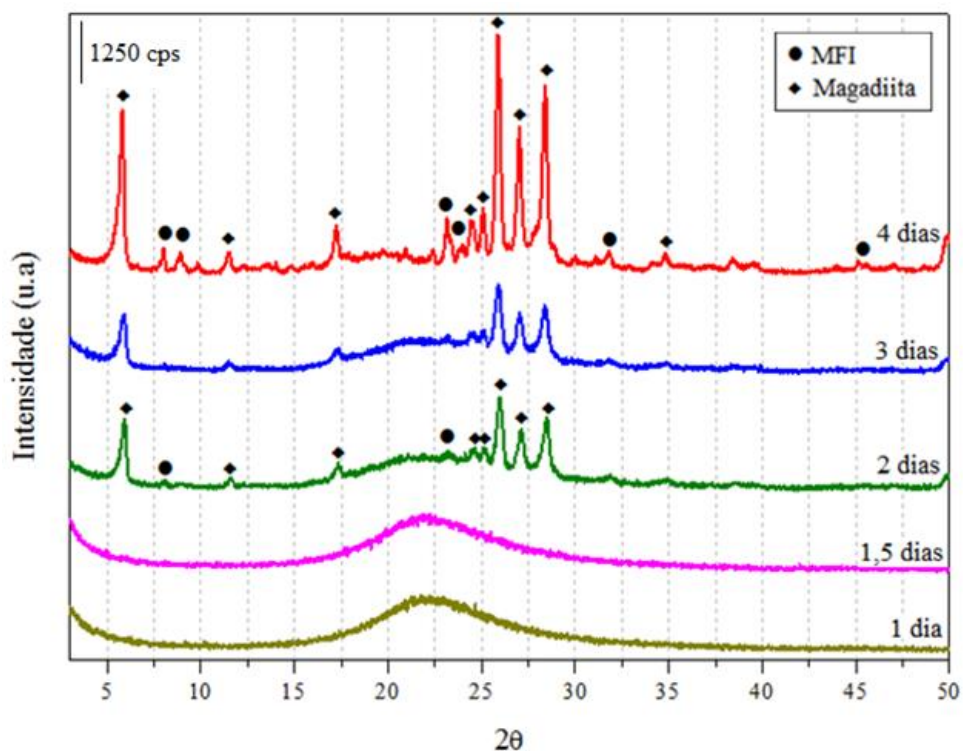
Figura 5.40: Termograma e curva dm/dT em atmosfera oxidante do material obtido com o surfactante $C_{16}Pr_3Br$, sob temperatura e tempo de tratamento hidrotérmico de 140 °C e 3 dias, respectivamente.



5.3.2.2.3 Síntese a 150 °C

Os difratogramas de raios X dos materiais obtidos com o surfactante $C_{16}Pr_3Br$, sob temperatura de 150 °C e diferentes tempos de tratamento hidrotérmico são apresentados na Figura 5.42. A partir de 2 dias de tratamento hidrotérmico, pode-se observar a presença de bandas de difração, características de ambas as estruturas MFI e magadiita. Da mesma forma que os materiais obtidos sob temperatura de 140 °C, as intensidades destas bandas de difração aumentam com o aumento do tempo de tratamento hidrotérmico. Assim como na temperatura de 140 °C, no tempo de tratamento hidrotérmico de 6 dias de tratamento hidrotérmico, tem-se a recristalização da estrutura magadiita e a formação do α -quartzo.

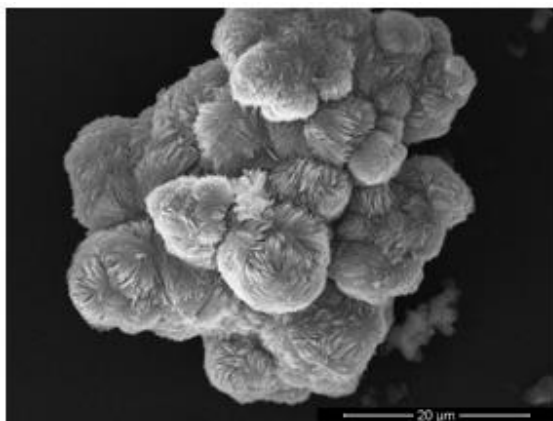
Figura 5.41: Difratomogramas de raios X dos materiais obtidos com o surfactante $C_{16}Pr_3Br$, sob temperatura de $150\text{ }^\circ\text{C}$ e diferentes tempos de tratamento hidrotérmico.



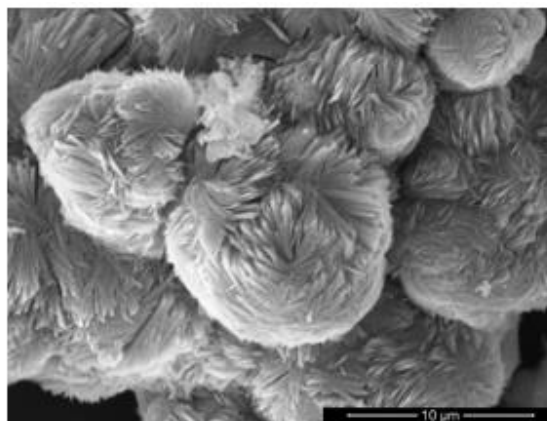
As imagens de microscopia eletrônica de varredura dos materiais obtidos com o surfactante $C_{16}Pr_3Br$ e nos tempos de tratamento hidrotérmico de 4 e 6 dias são apresentadas nas Figura 5.42 e 5.43, respectivamente. Em 4 dias de tratamento hidrotérmico, verifica-se além da formação de agregados do tipo rosáceas constituídos por folhas da magadiiita, a formação de alguns cristais prismáticos hexagonais da estrutura MFI juntamente com aglomerados de partículas sem qualquer definição. Em 6 dias, é possível observar a formação predominante de aglomerados de partículas colapsadas sem qualquer definição.

Figura 5.42: Imagens de microscopia eletrônica de varredura do material obtido com o surfactante $C_{16}Pr_3Br$, sob temperatura de 150 °C e tempo de tratamento hidrotérmico de 4 dias.

5.000 x



10.000 x



20.000 x

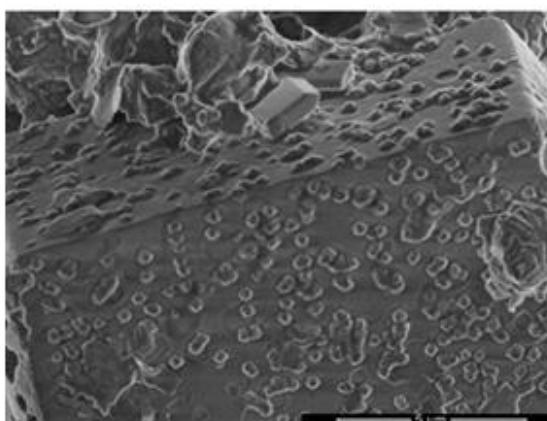
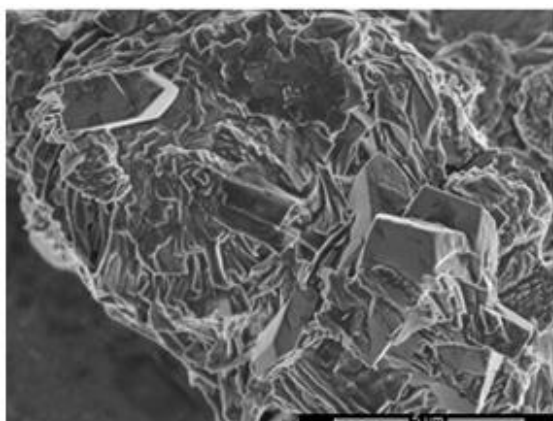
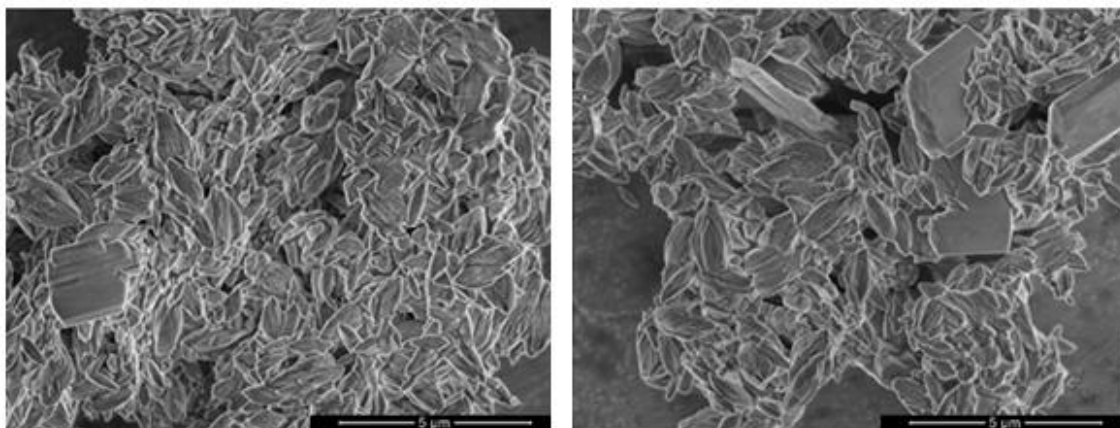


Figura 5.43: Imagens de microscopia eletrônica de varredura do material obtido com o surfactante $C_{16}Pr_3Br$, sob temperatura de 150 °C e tempo de tratamento hidrotérmico de 6 dias.

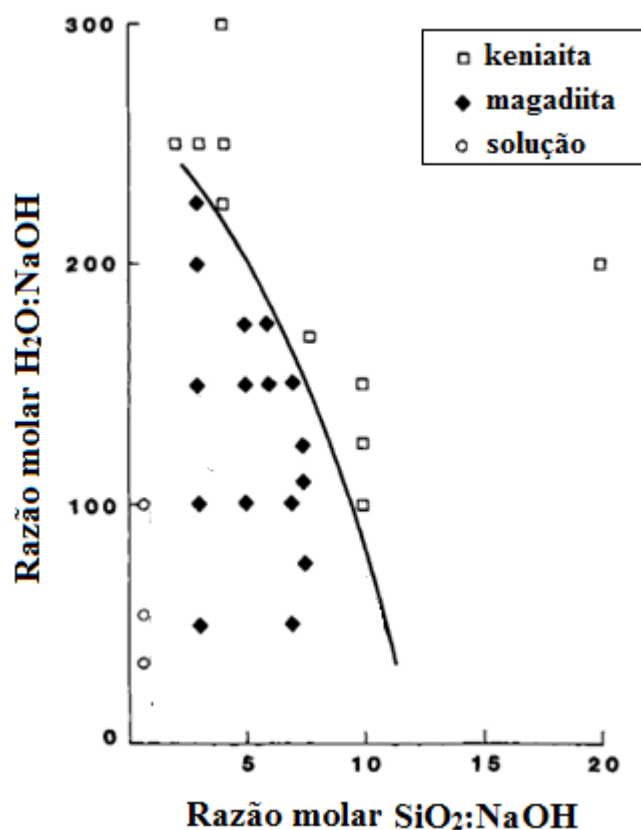
20.000 x



Especula-se que a formação de silicatos lamelares hidratados, tais como a magadiita, como subprodutos durante o processo de obtenção de zeólitas à base de sílica ($Si:Al \rightarrow \infty$) esteja relacionada com a presença de diferentes ânions, além dos ânions hidróxido (OH^-) na mistura de síntese. De acordo com FLETCHER; BIBBY, 1987 ao estudarem a influência de diferentes ânions na formação dos silicatos lamelares hidratados magadiita e keniaita, a razão molar Keniaita:Magadiita diminui com o aumento do número atômico do ânion halogênio empregado. Como exemplo, a adição de íons fluoreto (F^-) na mistura de síntese favoreceu a formação da keniaita pura, em contrapartida, na presença de íons iodeto (I^-), os autores obtiveram a formação da magadiita pura.

Somente na presença de ânions hidróxido e sob temperatura de tratamento hidrotérmico de 150 °C, FLETCHER; BIBBY, 1987 sugeriram um diagrama para formação dos silicatos lamelares hidratados, magadiita e keniaita em função das razões molares $H_2O:NaOH$ e $SiO_2:NaOH$, como pode ser observado na Figura 5.44. Baseado neste diagrama, de fato, as razões molares de síntese $H_2O:NaOH$ e $SiO_2:NaOH$ utilizadas nesse estudo, de 160 e 4, respectivamente, encontram-se na região de formação da magadiita. Além disso, tem-se na mistura de síntese a presença dos ânions brometo, que favorecem também a formação desse silicato lamelar hidratado.

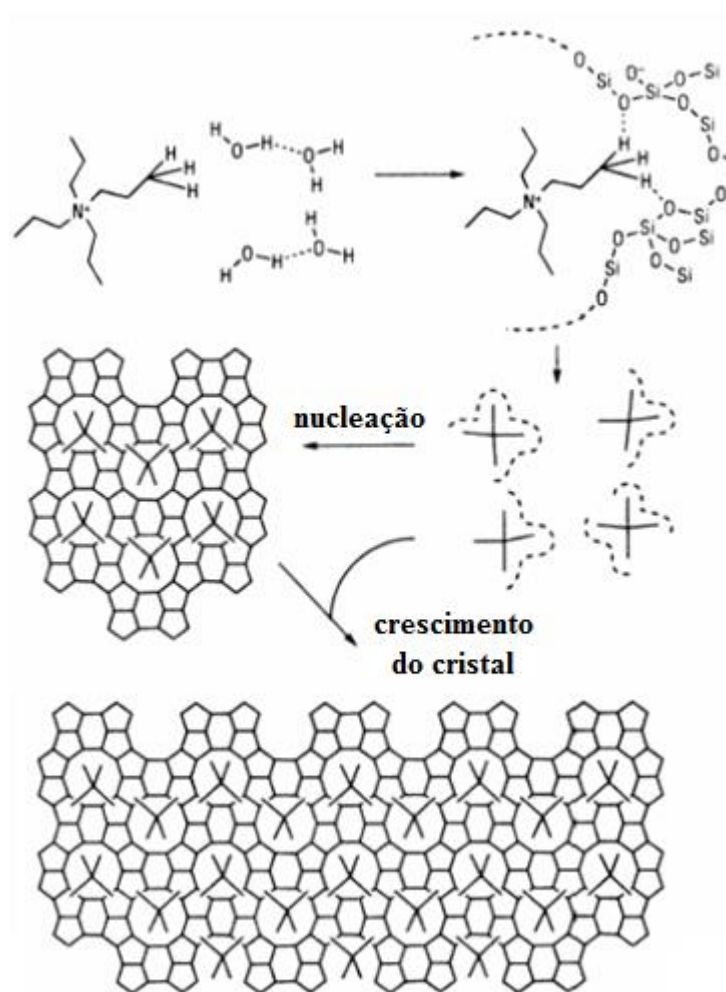
Figura 5.44: Diagrama de formação dos silicatos lamelares, magadiita e kenianita em função das razões molares $H_2O:NaOH$ e $SiO_2:NaOH$, sob temperatura de tratamento hidrotérmico de $150\text{ }^\circ\text{C}$. Modificado de FLETCHER; BIBBY, 1987.



5.3.2.3 C_nPr_3Br , $n = 16-22$ - Influência da adição do agente direcionador de estrutura, TPABr

Ao contrário dos materiais mesoporosos que são formados a partir da organização das moléculas de surfactante em micelas (“molde de mesoporos”), os materiais zeolíticos podem ser formados na presença de cátions inorgânicos ou orgânicos, os quais atuam “individualmente” como agentes direcionadores de estrutura zeolíticos. Sob elevadas temperaturas, as espécies de sílica se organizam ao redor desses cátions, promovendo a formação do material cristalino poroso, com os cátions ocluídos no interior de seus poros, como descrito no mecanismo proposto por BURKETT; DAVIS 1994, mostrado na Figura 5.45.

Figura 5.45: Mecanismo de formação dos materiais zeolíticos. Modificado de BURKETT; DAVIS 1994.



Os cátions, geralmente provenientes de aminas, aminas quaternárias lineares, éteres cíclicos, entre outros apresentam ao menos duas funções na formação dos materiais zeolíticos. Além de definirem a estrutura destes materiais, que por sua vez, depende da densidade de carga, forma e volume do cátion, estes controlam o pH da mistura de síntese. Desta forma, durante a escolha do agente direcionador de estrutura zeolítico, parâmetros como a solubilidade e a constante de dissociação do cátion devem ser levados em conta (SOLLER-LLLIA e colaboradores, 2002).

Além da menor solubilidade em função de seu maior volume, o cátion $C_{16}Pr_3^+$ apresenta maior hidrofobicidade e menor densidade de carga comparado ao cátion $C_{16}Me_3^+$, satisfatoriamente empregado como agente direcionador de estrutura zeolítico (Seção 5.3.2.1). Por apresentar estas características, acredita-se que os cátions $C_{16}Pr_3^+$ não sejam capazes de

romper a organização das moléculas de água, favorecendo as pontes de hidrogênio nas vizinhanças destes cátions. Consequentemente, a substituição das moléculas de água pelos ânions aluminossilicatos presentes em solução e a interação dessas espécies com os cátions $C_{16}Pr_3^+$ serão dificultadas.

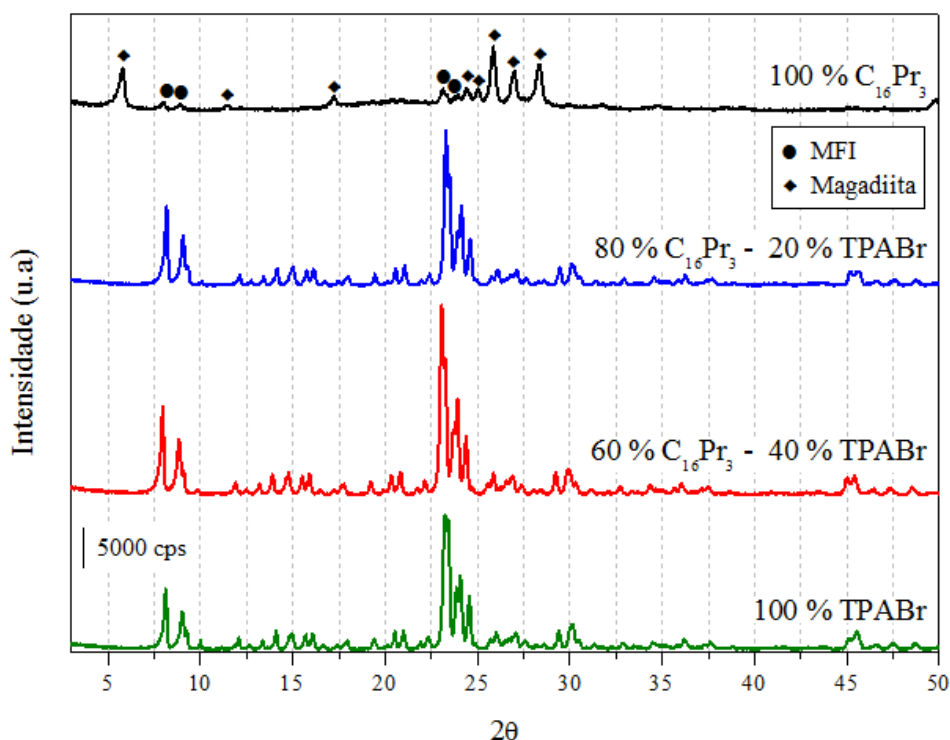
Uma alternativa para diminuição da hidrofobicidade do cátion $C_{16}Pr_3^+$ e obtenção dos materiais zeolíticos, segundo KUBOTA e colaboradores, 1996, seria através da introdução de uma segunda carga, isto é, a introdução de outro cátion menos hidrofóbico à mistura de síntese. Desta forma, com o intuito de obtenção da zeólita com estrutura MFI pura, nesta seção convencionou-se a adição de diferentes quantidades do agente direcionador de estrutura, brometo de tetrapropilamônio (TPABr) à mistura de síntese, juntamente com os surfactantes alquiltripropilamônio (C_nPr_3Br , $n = 16-22$).

5.3.2.3.1 Síntese no sistema $C_{16}Pr_3^+ + TPA^+$

A cristalização do material sintetizado apenas com o cátion $C_{16}Pr_3^+$, sob temperatura e tempo de tratamento hidrotérmico de 150 °C e 4 dias ($C_{16}Pr_3^+ : SiO_2 = 0,05$), respectivamente, ocorreu com a formação de algumas bandas de difração características de ambas as estruturas MFI e magadiita, como pôde ser observado na Figura 5.41. As imagens de microscopia eletrônica de varredura deste material, apresentadas na Figura 5.42, mostraram além da formação de alguns cristais hexagonais prismáticos, característicos da zeólita com estrutura MFI, a formação de agregados do tipo rosáceas constituídos por folhas da magadiita.

À medida que os cátions TPA^+ foram adicionados à mistura de síntese, verifica-se a formação da zeólita com estrutura MFI, sem a formação de qualquer outra fase indesejável, como pode ser observado nos difratogramas de raios X dos materiais zeolíticos sintetizados com diferentes quantidades molares dos cátions $C_{16}Pr_3^+$ e TPA^+ , apresentados na Figura 5.46.

Figura 5.46: Difratogramas de raios X dos materiais sintetizados a partir de diferentes quantidades molares dos cátions $C_{16}Pr_3^+$ e TPA^+ .



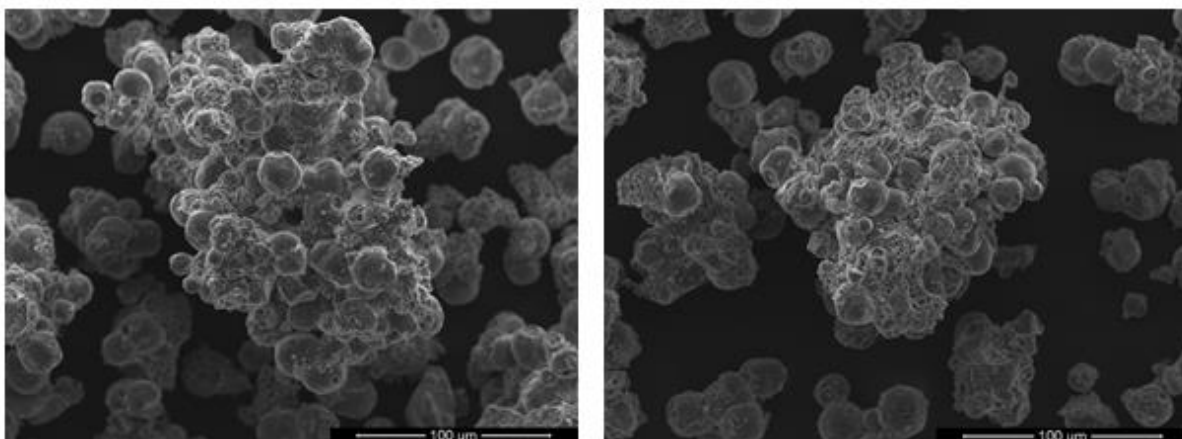
Comportamento similar foi verificado por GORETSKY e colaboradores, 1999 ao adicionarem uma pequena quantidade do cátion TPA^+ (TPA^+ : $SiO_2 = 0,05$ mol/mol) à mistura de síntese contendo os cátions dietanoldipropilamônio ($2OH^+$: $SiO_2 = 0,3$ mol/mol). De acordo com os autores, não foi possível a obtenção da zeólita com estrutura MFI somente com o cátion dietanoldipropilamônio, uma vez que as espécies de sílica não foram capazes de romper a esfera de hidratação em torno destes cátions, em função da formação de ligações de hidrogênio. Vale salientar que segundo os autores, a adição dos cátions TPA^+ à mistura de síntese contendo esses cátions não influenciou a cinética de formação do material zeolítico, porém, os cátions TPA^+ foram essenciais para a formação dos núcleos e posterior cristalização do material zeolítico.

A adição de cátions TPA^+ à mistura de síntese contendo os cátions $C_{16}Pr_3^+$ teve grande influência na morfologia dos materiais zeolíticos obtidos. As imagens de microscopia eletrônica de varredura da zeólita com estrutura MFI sintetizada com 80 % molar do cátion $C_{16}Pr_3^+$ e 20 % molar do cátion TPA^+ ($C_{16}Pr_3^+$: $SiO_2 = 0,04$, TPA^+ : $SiO_2 = 0,01$) são apresentadas na Figura 5.47. A adição dos cátions TPA^+ promoveu de certa forma a organização do material através da formação de aglomerados formados por partículas

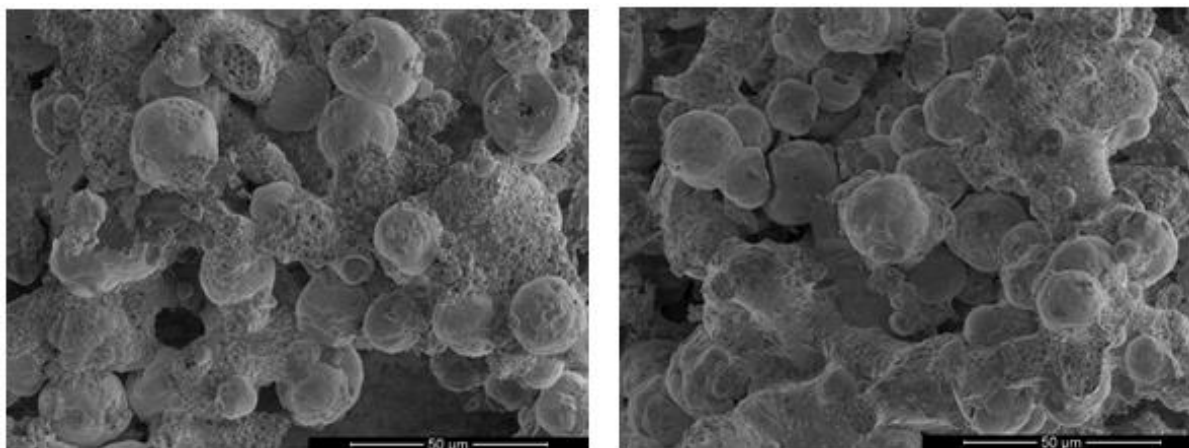
esféricas rugosas, comparado ao material obtido somente com os cátions $C_{16}Pr_3^+$ (Figura 5.42).

Figura 5.47: Imagens de microscopia eletrônica de varredura da zeólita com estrutura MFI sintetizada com 80 % molar do cátion $C_{16}Pr_3^+$ e 20 % molar do cátion TPA^+ ($C_{16}Pr_3^+$: $SiO_2 = 0,04$, TPA^+ : $SiO_2 = 0,01$).

1.000 x



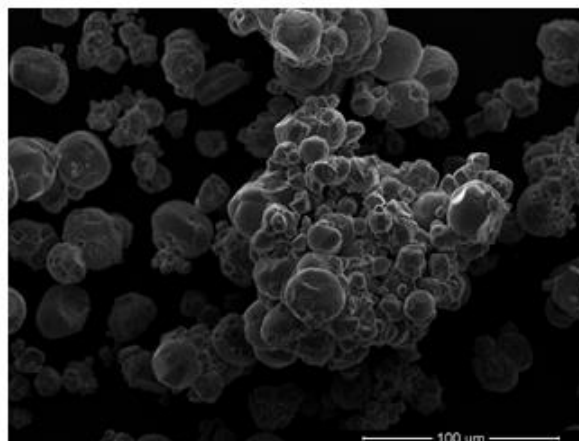
2.000 x



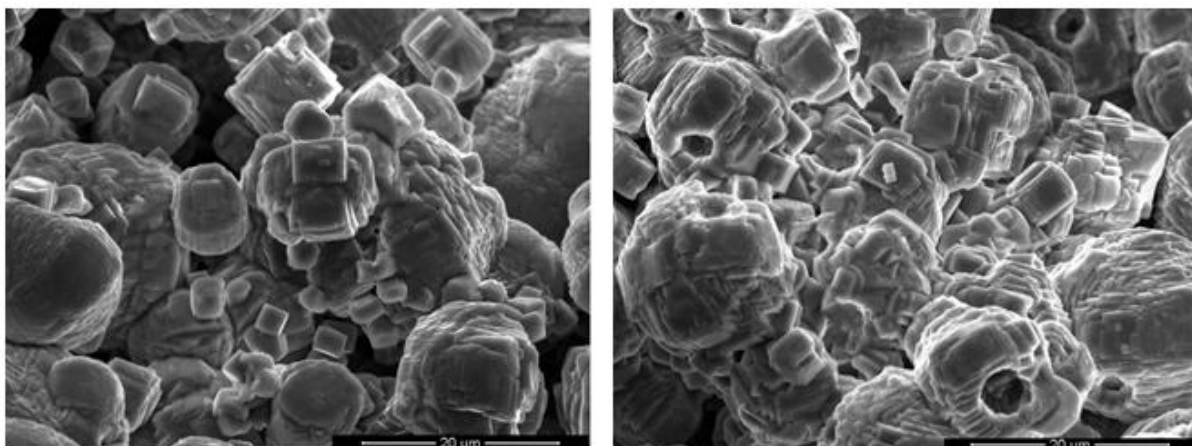
Com o aumento da quantidade molar do cátion TPA^+ na mistura de síntese, observa-se a transformação das partículas esféricas em cristais de faces planas, como pode ser observado nas imagens de microscopia eletrônica de varredura da zeólita com estrutura MFI sintetizada com 60 % molar do cátion $C_{16}Pr_3^+$ e 40 % molar do cátion TPA^+ ($C_{16}Pr_3^+$: $SiO_2 = 0,03$, TPA^+ : $SiO_2 = 0,02$), apresentadas na Figura 5.48.

Figura 5.48: Imagens de microscopia eletrônica de varredura da zeólita com estrutura MFI sintetizada com 60 % molar do cátion $C_{16}Pr_3^+$ e 40 % molar do cátion TPA^+ ($C_{16}Pr_3^+$: $SiO_2 = 0,03$, TPA^+ : $SiO_2 = 0,02$).

1.000 x



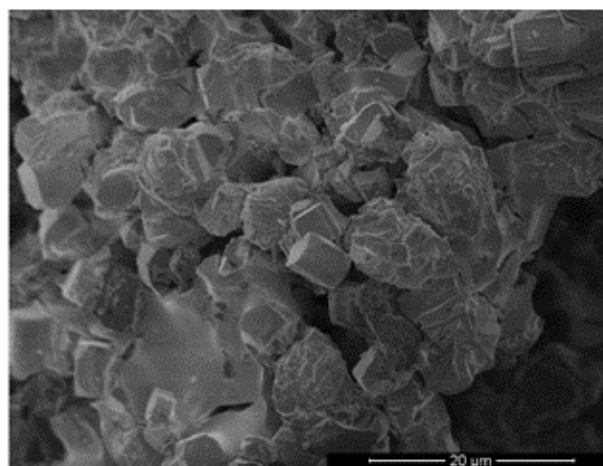
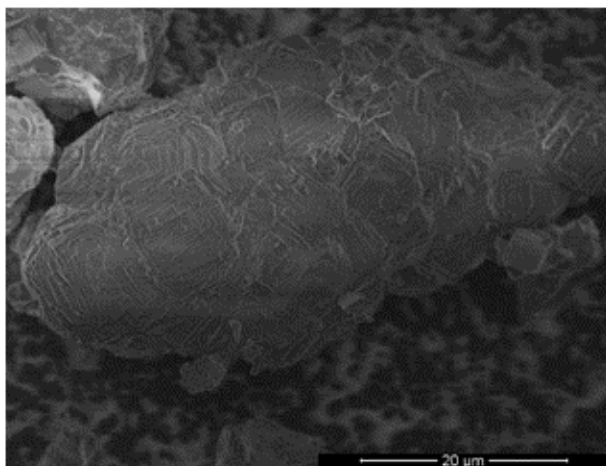
5.000 x



As imagens de microscopia eletrônica de varredura da zeólita sintetizada apenas com o cátion TPA^+ (TPA^+ : $SiO_2 = 0,05$) são apresentadas na Figura 5.49. Neste material, além da presença de alguns cristais prismáticos, característicos da estrutura MFI, verificou-se a presença de grandes aglomerados formados por inúmeras placas colapsadas. Esses resultados confirmam a influência dos cátions $C_{16}Pr_3^+$ na morfologia dos cristais zeolíticos.

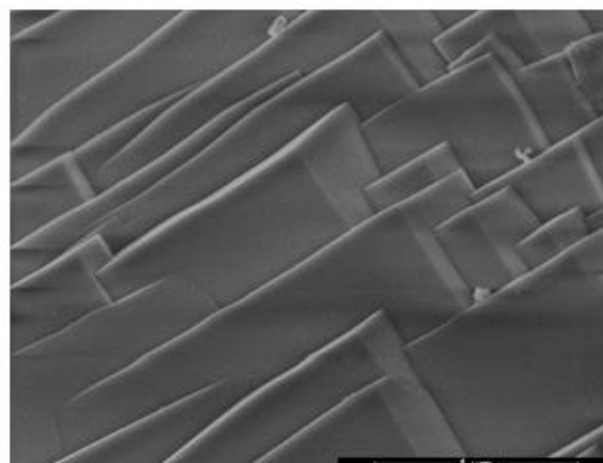
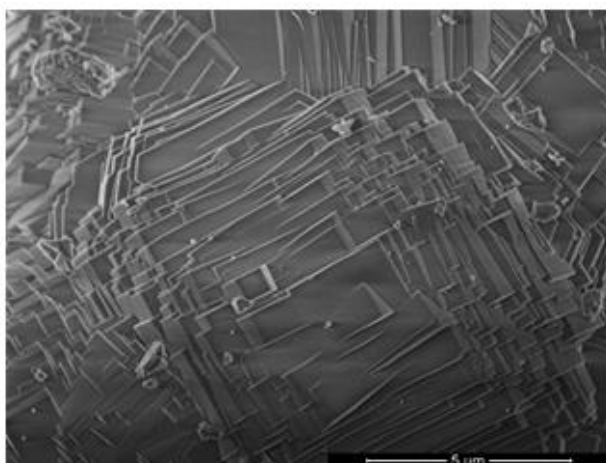
Figura 5.49: Imagens de microscopia eletrônica de varredura da zeólita sintetizada apenas com o cátion TPA⁺ (TPA⁺: SiO₂ = 0,05).

5.000 x



20.000 x

100.000 x



Os termogramas (a) e as curvas dm/dT (b) dos materiais sintetizados somente com os cátions $C_{16}Pr_3^+$ e TPA^+ e com ambos os cátions, 60 % molar do cátion $C_{16}Pr_3^+$ e 40 % molar do cátion TPA^+ são apresentados na Figura 5.50. Em relação ao material sintetizado somente com o cátion $C_{16}Pr_3^+$, verifica-se que a decomposição deste material ocorreu em três estágios, sendo estes: (i) entre 25 e 150 °C, referente à liberação de moléculas de água fisicamente adsorvidas à (89 °C) e presentes entre as lâminas desta estrutura (134 °C), ligadas aos cátions sódio (10 %) (EYPERT-BLAISON e colaboradores, 2001), (ii) entre 150 e 250 °C, referente à

decomposição dos cátions $C_{16}Pr_3^+$ (3,4 %) e (iii) a partir de 250 °C, referente à liberação de moléculas de água, decorrentes da condensação de grupos silanóis (5,6%).

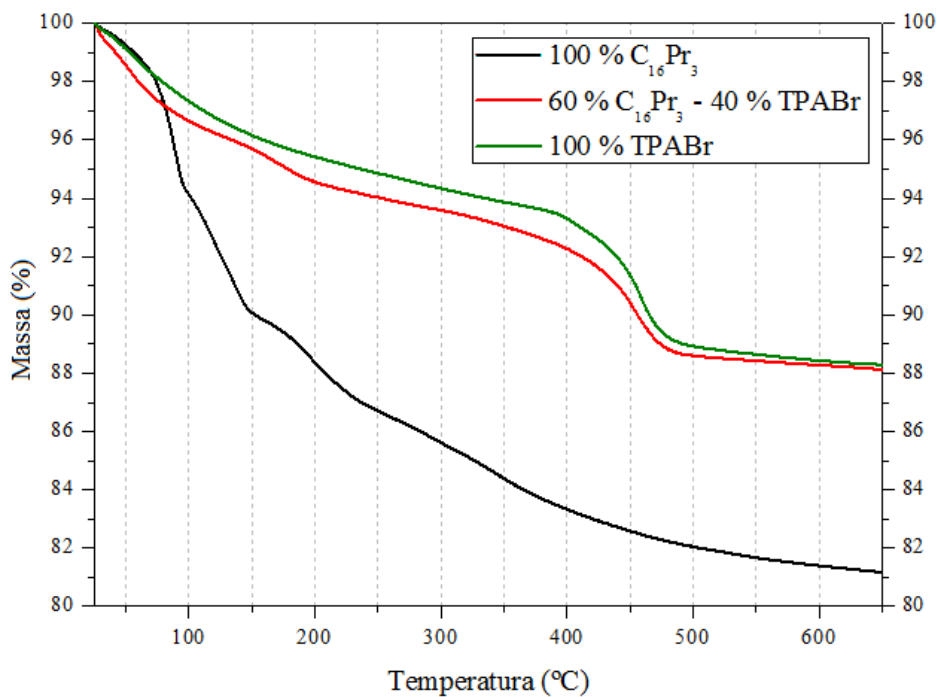
No outro extremo, verifica-se que a decomposição da zeólita sintetizada apenas com o cátion TPA^+ ocorreu em apenas dois estágios, sendo estes: (i) entre 25 e 100 °C, referente à dessorção das moléculas de água (2,7 %) e (ii) entre 350 e 500 °C, referente à decomposição dos cátions TPA^+ (9,3 %) presentes no interior dos canais zeolíticos (~ 459 °C), uma vez que a decomposição dos cátions TPA^+ ocorre em aproximadamente, 300 °C (JACOBS; VAN SANTEN, 1989).

Durante a decomposição dos cátions TPA^+ , verifica-se através da curva dm/dt desta zeólita, a presença de dois picos, em 403 e 459 °C, os quais indicam que a decomposição deste cátion ocorreu em duas etapas. Segundo CHOUDHARY; PATASKAR, 1986, os cátions TPA^+ estão presentes de duas formas na estrutura da zeólita ZSM-5. Isto é, estes cátions podem estar associados aos ânions silóxi ($\equiv SiO^-$) e aos grupos aluminossilicatos ($\equiv Si-O-Al$), sendo que os cátions associados aos grupos $Si-O-Al$ são mais estáveis e decompõem em maiores temperaturas.

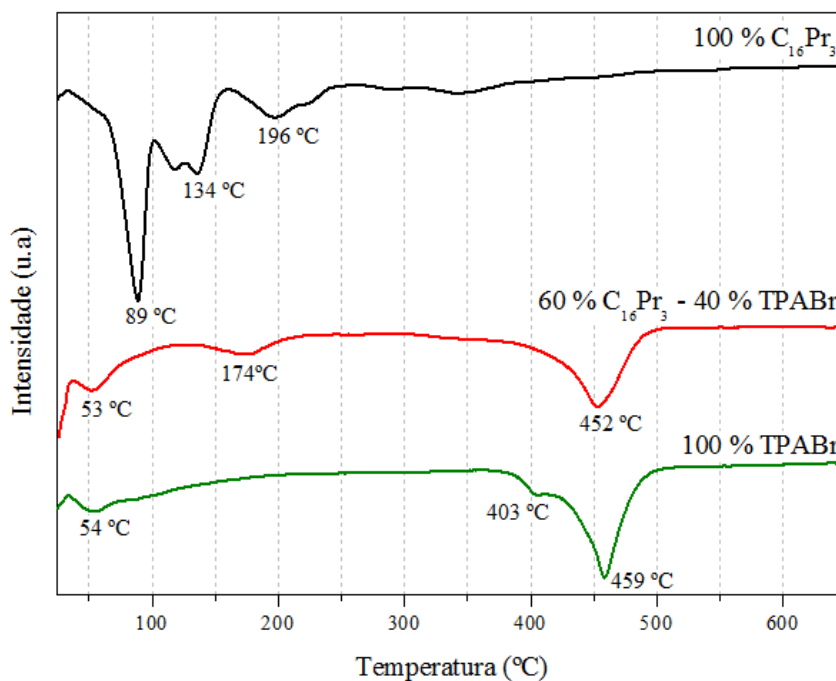
Em se tratando da zeólita sintetizada com ambos os cátions, 60 % molar do cátion $C_{16}Pr_3^+$ e 40 % molar do cátion TPA^+ , observa-se que a decomposição deste material ocorreu em quatro estágios, sendo estes: (i) entre 25 e 100 °C, referente à dessorção das moléculas de água (3,4 %), (ii) entre 100 e 200 °C, referente à decomposição dos cátions $C_{16}Pr_3^+$ (~174 °C) (1,1 %), (iii) entre 300 e 500 °C, referente à decomposição dos cátions TPA^+ presentes no interior dos canais zeolíticos e associados aos grupos $\equiv Si-O-Al$ (~ 452 °C) (7,0 %) e (iv) entre 500 e 650 °C, referente à saída de moléculas de água decorrentes da condensação de grupos silanóis (0,5 %).

Figura 5.50: Termogramas (a) e curvas dm/dT em atmosfera oxidante dos materiais sintetizados apenas com os cátions $C_{16}Pr_3^+$ e TPA^+ e da zeólita com estrutura MFI sintetizada com ambos os cátions, 60 % molar do cátion $C_{16}Pr_3^+$ e 40 % molar do cátion TPA^+ .

a)



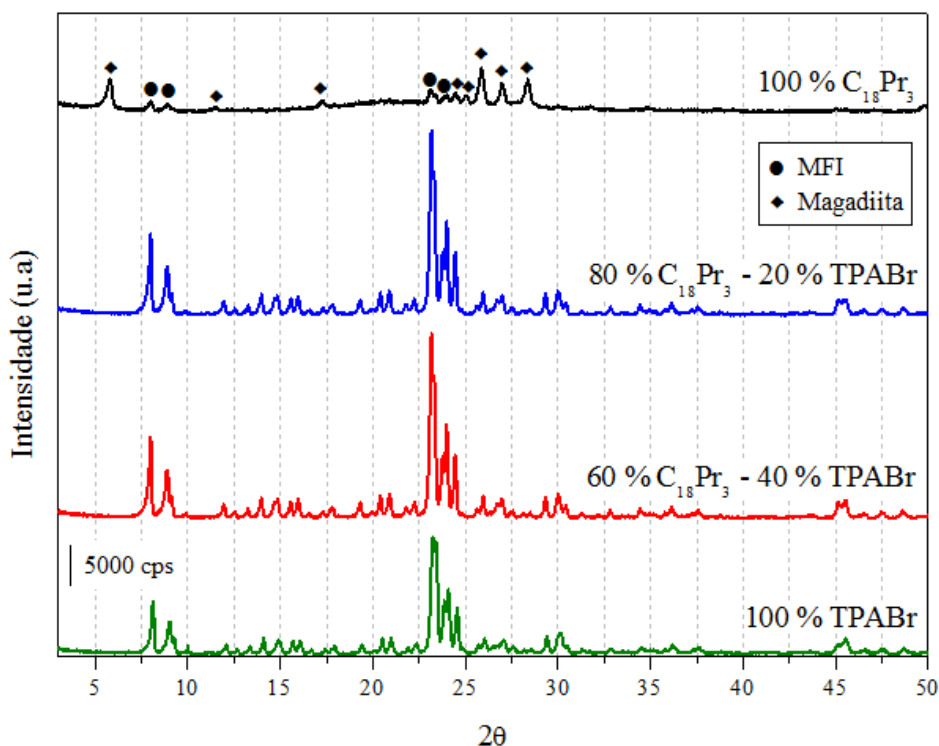
b)



5.3.2.3.2 Síntese no sistema $C_{18}Pr_3^+ + TPA^+$

De maneira similar aos materiais sintetizados apenas com o cátion $C_{16}Pr_3^+$, observa-se que a cristalização do material sintetizado somente com o cátion octadeciltripropilamônio $C_{18}Pr_3^+$ ($C_{18}Pr_3^+ : SiO_2 = 0,05$) ocorreu com a formação de bandas de difração características de ambas as estruturas MFI e magadiita, como pode ser observado na Figura 5.51. A adição dos cátions TPA^+ à mistura de síntese favoreceu a formação da zeólita com estrutura MFI, sem a formação de qualquer outra fase indesejável.

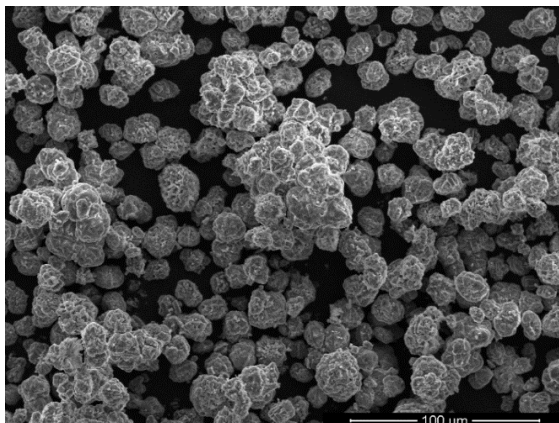
Figura 5.51: Difratomogramas de raios X dos materiais sintetizados a partir de diferentes quantidades molares dos cátions $C_{18}Pr_3^+$ e TPA^+ .



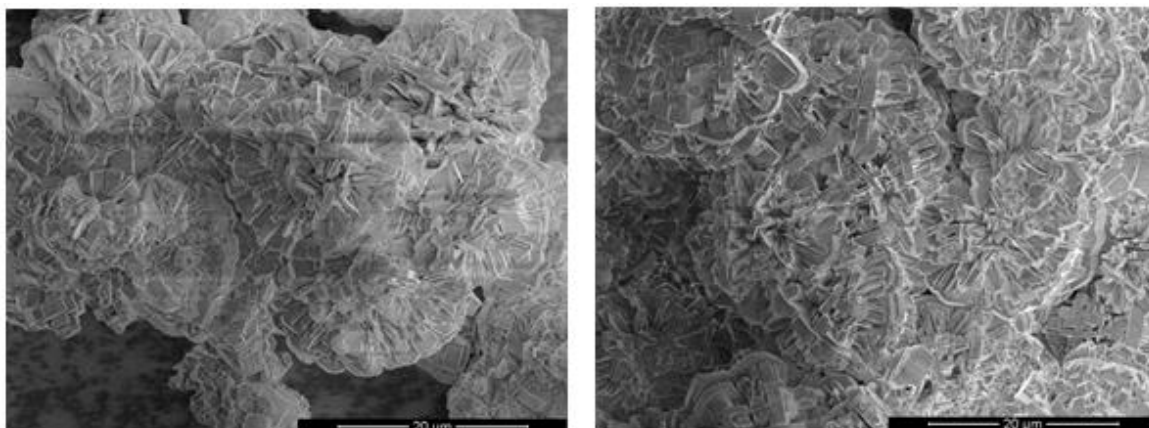
As imagens de microscopia eletrônica de varredura da zeólita com estrutura MFI sintetizada com 60 % molar do cátion $C_{18}Pr_3^+$ e 40 % molar do cátion TPA^+ ($C_{18}Pr_3^+ : SiO_2 = 0,03$, $TPA^+ : SiO_2 = 0,02$) são apresentadas na Figura 5.52. A adição dos cátions TPA^+ proporcionou a formação de partículas esféricas menores, comparado ao material obtido com os cátions $C_{16}Pr_3^+$ (Figura 5.49), constituídas por inúmeras placas hexagonais.

Figura 5.52: Imagens de microscopia eletrônica de varredura da zeólita com estrutura MFI sintetizada com 60 % molar do cátion $C_{18}Pr_3^+$ e 40 % molar do cátion TPA^+ ($C_{18}Pr_3^+$: $SiO_2 = 0,03$, TPA^+ : $SiO_2 = 0,02$).

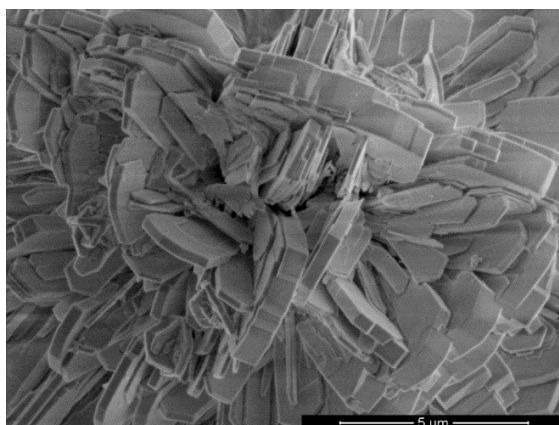
1.000 x



5.000 x



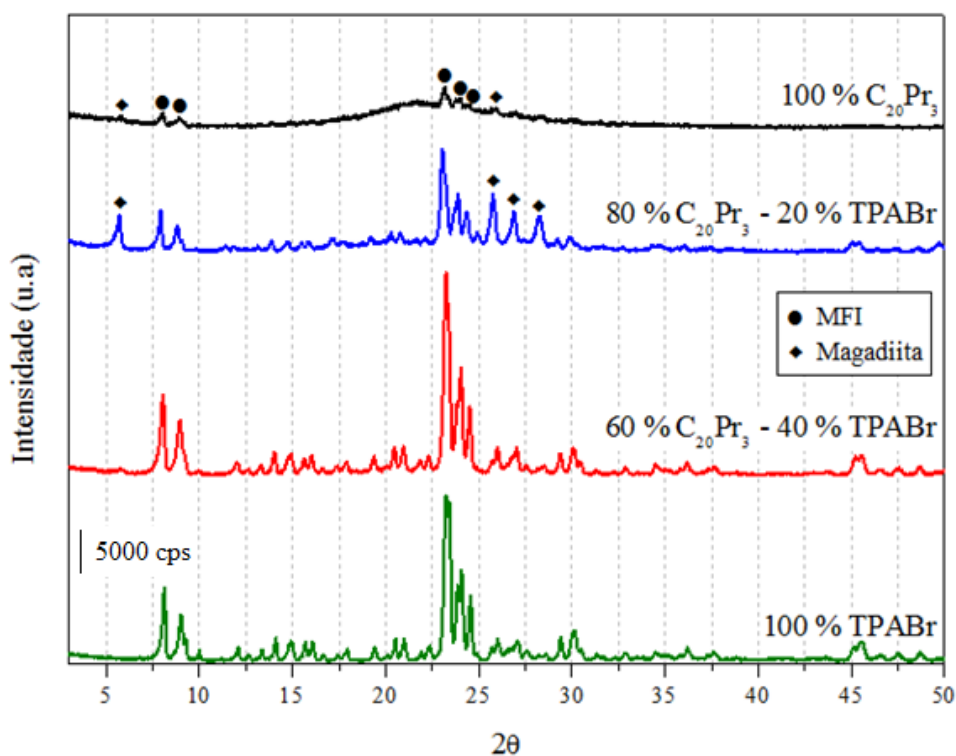
20.000 x



5.3.2.3.3 Síntese no sistema $C_{20}Pr_3^+ + TPA^+$

Os difratogramas de raios X dos materiais sintetizados com diferentes quantidades molares dos cátions, $C_{20}Pr_3^+$ e TPA^+ são apresentados na Figura 5.53. Assim como nos materiais sintetizados apenas com os cátions $C_{16}Pr_3^+$ e $C_{18}Pr_3^+$, a cristalização do material sintetizado apenas na presença do cátion eicosanotripropilamônio $C_{20}Pr_3^+$, ocorreu com a formação de bandas de difração características de ambas as estruturas MFI e magadiita.

Figura 5.53: Difratogramas de raios X dos materiais sintetizados a partir de diferentes quantidades molares dos cátions $C_{20}Pr_3^+$ e TPA^+ .

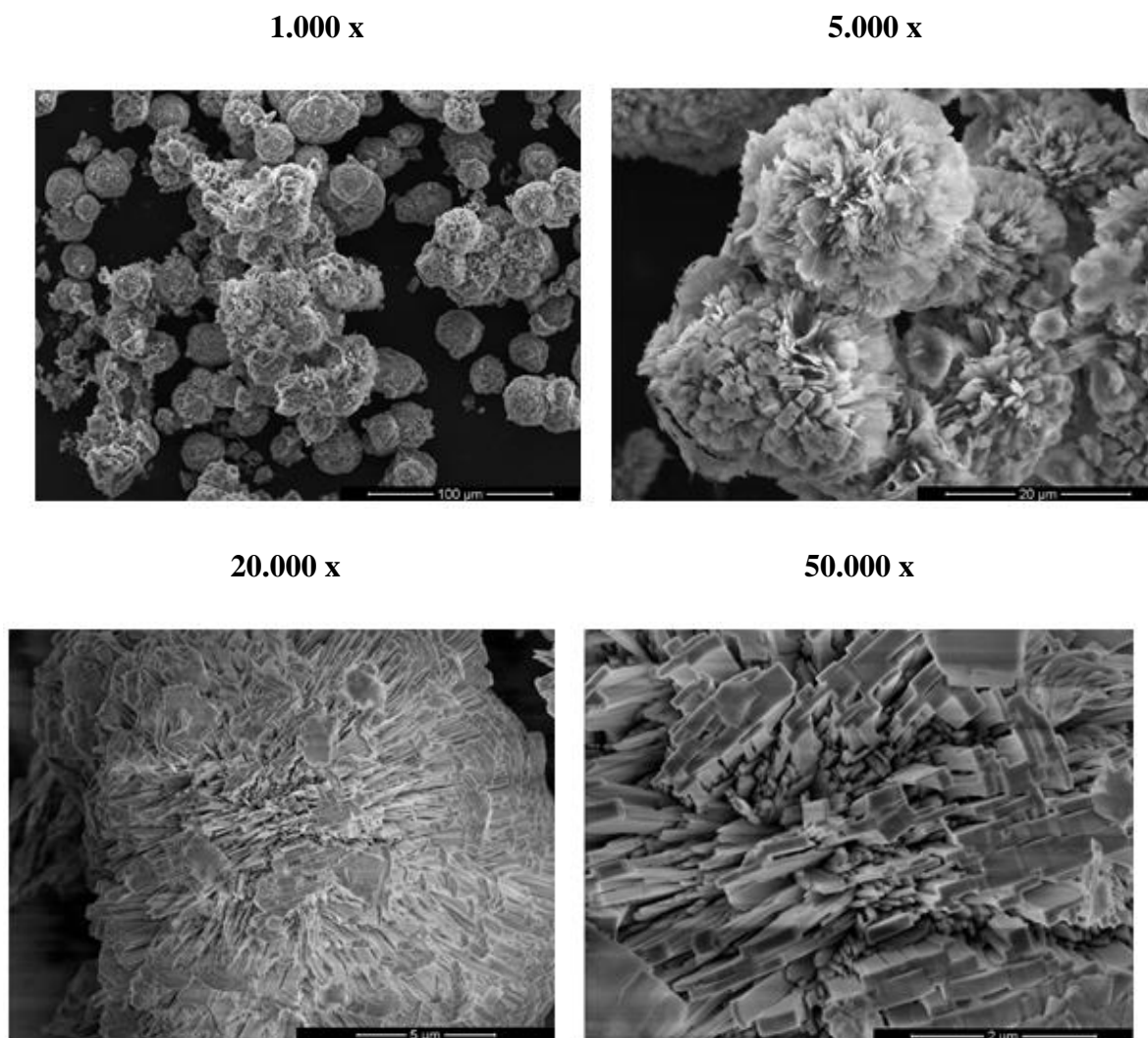


Ao contrário dos materiais sintetizados com 80 % molar dos cátions $C_{16}Pr_3^+$ e $C_{18}Pr_3^+$, no material sintetizado com 80 % molar do cátion $C_{20}Pr_3^+$ e 20 % molar do cátion TPA^+ ($C_{20}Pr_3^+$: $SiO_2 = 0,04$, TPA^+ : $SiO_2 = 0,01$, TPA^+ : $H_2O = 2,5 \cdot 10^{-4}$ mol/mol), observou-se ainda a formação da magadiita. Somente a partir da adição de 40 % molar do cátion TPA^+ à mistura de síntese, verificou-se a formação da zeólita com estrutura MFI pura.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura da zeólita com estrutura MFI sintetizada com 60 % molar do cátion $C_{20}Pr_3^+$ e 40 % molar do cátion TPA^+ ($C_{20}Pr_3^+$: $SiO_2 = 0,03$, TPA^+ : $SiO_2 = 0,02$) são apresentadas na Figura 5.54. Nesta zeólita, assim como na

zeólita sintetizada com 60 % molar do cátion $C_{18}Pr_3^+$ e 40 % molar do cátion TPA^+ , verificou-se a formação de partículas esféricas constituídas por inúmeras placas hexagonais.

Figura 5.54: Imagens de microscopia eletrônica de varredura da zeólita com estrutura MFI sintetizada com 60 % molar do cátion $C_{20}Pr_3^+$ e 40 % molar do cátion TPA^+ ($C_{20}Pr_3^+$: $SiO_2 = 0,03$, TPA^+ : $SiO_2 = 0,02$).

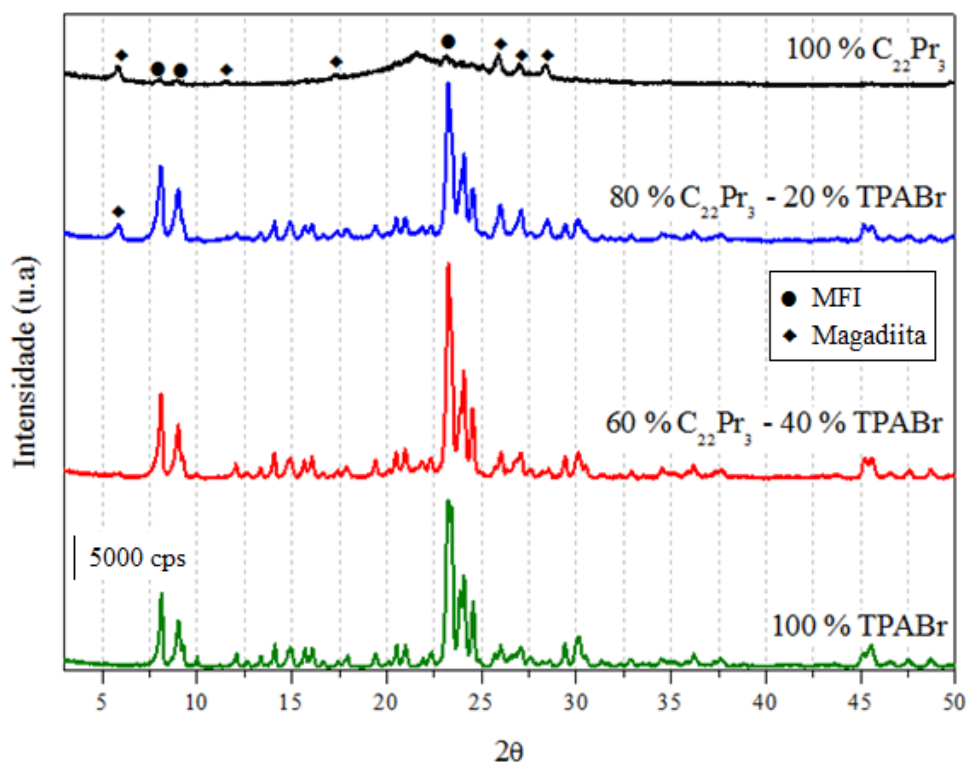


5.3.2.3.4 Síntese no sistema $C_{22}Pr_3^+$ + TPA^+

Como nos materiais obtidos somente com os cátions $C_{16}Pr_3^+$, $C_{18}Pr_3^+$ e $C_{20}Pr_3^+$, a cristalização do material sintetizado somente com o cátion $C_{22}Pr_3^+$, ocorreu com a formação de bandas de difração características de ambas as estruturas MFI e magadiita. Os

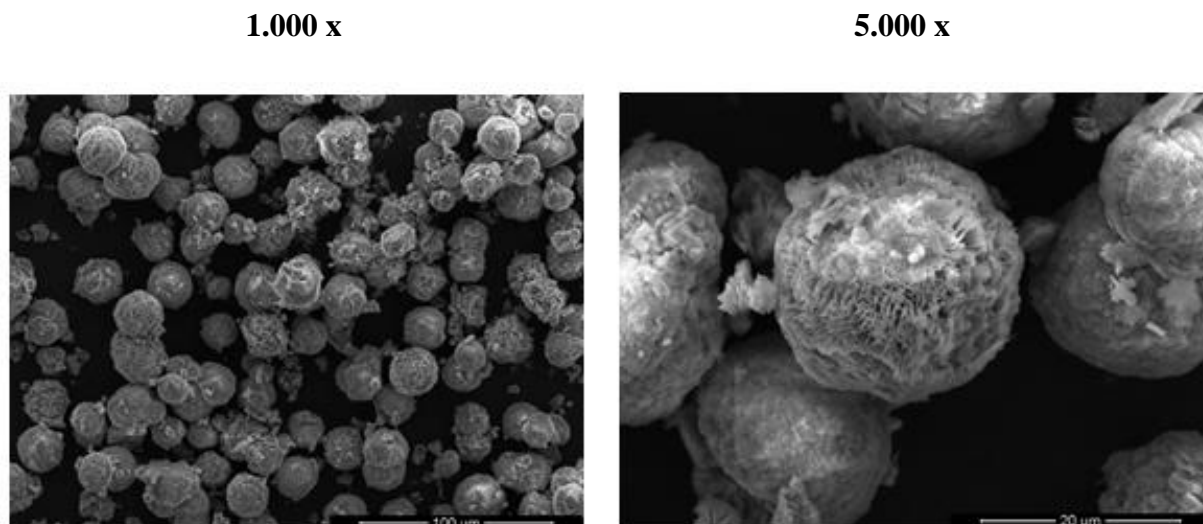
difratogramas de raios X dos materiais sintetizados com diferentes quantidades molares dos cátions $C_{22}Pr_3^+$ e TPA^+ , são apresentados na Figura 5.55. Somente a partir da adição de 40 % molar do cátion TPA^+ à mistura de síntese, observou-se a formação da zeólita com estrutura MFI pura.

Figura 5.55: Difratogramas de raios X dos materiais obtidos a partir de diferentes quantidades molares dos cátions $C_{22}Pr_3^+$ e TPA^+ .



As imagens de microscopia eletrônica de varredura da zeólita com estrutura MFI sintetizada com 60 % molar do cátion $C_{22}Pr_3^+$ e 40 % molar do cátion TPA^+ são apresentadas na Figura 5.56. Novamente, verificou-se a formação de partículas esféricas constituídas por inúmeras placas. Estes resultados juntamente com os resultados da Figura 5.52 e 5.54 indicam a possibilidade dos cátions $C_nPr_3^+$ estarem presentes na superfície dos cristais, restringindo o seu crescimento e influenciando fortemente o formato dos cristais zeolíticos com estrutura MFI.

Figura 5.56: Imagens de microscopia eletrônica de varredura do material zeolítico sintetizado com 60 % molar do cátion $C_{22}Pr_3^+$ e 40 % molar do cátion TPA^+ ($C_{22}Pr_3^+$: $SiO_2 = 0,03$, TPA^+ : $SiO_2 = 0,02$).

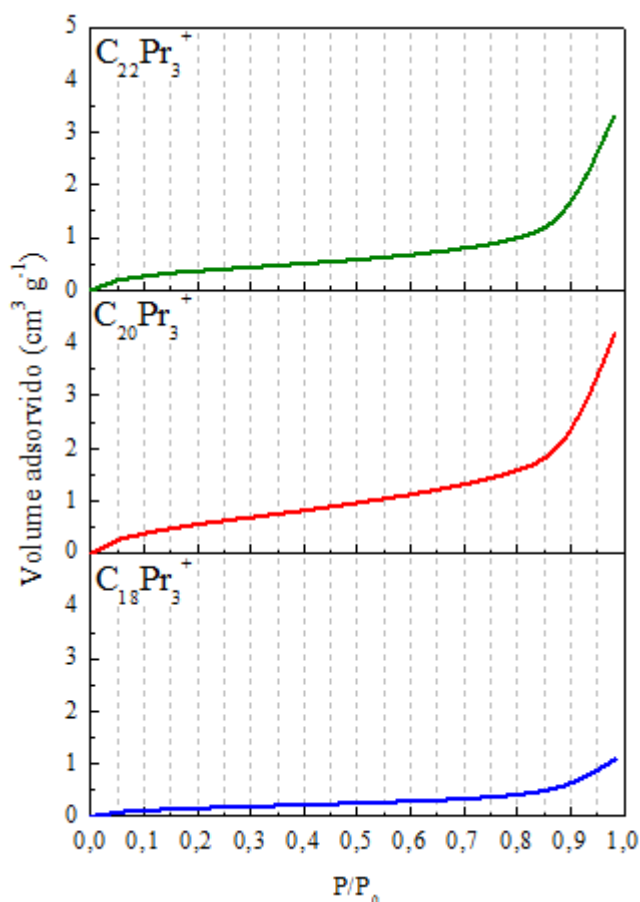


5.3.2.3.5 Comparação entre os materiais zeolíticos obtidos com 60 % molar dos cátions $C_nPr_3^+$, $n = 16-22$ e 40 % molar do cátion TPA^+

Os resultados das subseções anteriores referentes à adição dos cátions TPA^+ ao mistura de síntese com o intuito da diminuição da hidrofobicidade dos cátions $C_nPr_3^+$, $n = 16-22$, indicaram que a utilização de 40 % molar do cátion TPA^+ (TPA^+ : $SiO_2 = 0,02$) juntamente com 60 % molar de qualquer um destes cátions proporcionou a formação da zeólita com estrutura MFI pura. As imagens de microscopia eletrônica de varredura dos materiais zeolíticos obtidos com 60 % molar dos cátions $C_nPr_3^+$, $n = 18-22$ e 40 % molar do cátion TPA^+ mostraram a formação de partículas esferas constituídas por inúmeras placas hexagonais.

Com o intuito de verificar a existência de mesoporosidade entre as inúmeras placas hexagonais (intercristais), procedeu-se com a análise de fisissorção de nitrogênio destes materiais (sem calcinar). As isotermas de fisissorção de nitrogênio das zeólitas com estrutura MFI sintetizadas com 60 % molar dos cátions $C_nPr_3^+$, $n = 18-22$ e 40 % molar do cátion TPA^+ são apresentadas na Figura 5.57.

Figura 5.57: Isotermas de fisissorção de nitrogênio das zeólitas com estrutura MFI sintetizadas com 60 % molar dos cátions $C_nPr_3^+$, $n = 18-22$ e 40 % molar do cátion TPA^+ .



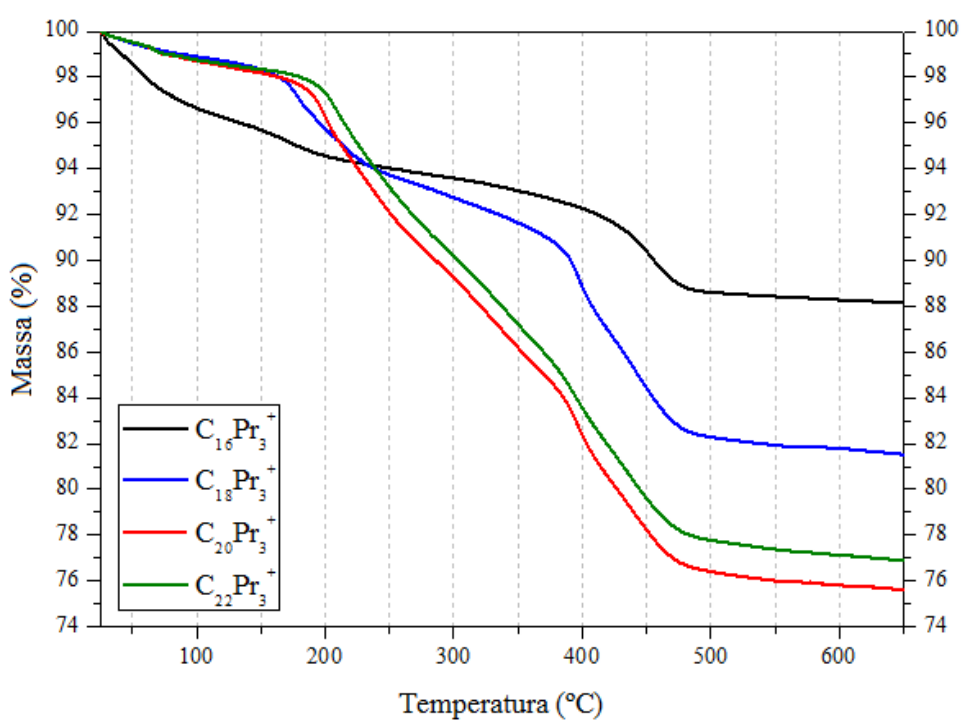
Como pode-se observar, as isotermas destas zeólita não apresentam a rampa de preenchimento dos mesoporos em pressões relativas intermediárias, características dos materiais mesoporosos. Estes resultados indicam que as zeólitas com estrutura MFI sintetizadas com 60 % molar dos cátions $C_nPr_3^+$, $n = 18-22$ e 40 % molar do cátion TPA^+ não apresentam mesoporosidade entre as placas hexagonais.

Os termogramas (a) e as curvas dm/dT (b) das zeólitas com estrutura MFI sintetizadas com 60 % molar dos cátions $C_nPr_3^+$, $n = 18-22$ e 40 % molar do cátion TPA^+ são apresentados na Figura 5.58. Em geral, a decomposição destas zeólitas ocorreu através de quatro estágios, sendo estes: entre 25 e 100 °C, referente à dessorção das moléculas de água, entre 100 e 300 °C, relativo à decomposição dos cátions $C_nPr_3^+$, (iii) entre 300 e 500 °C, referente à decomposição dos cátions TPA^+ associados aos grupos $\equiv SiO^-$ e $\equiv Si-Al$ e (iv) entre 500 e 650 °C, referente à saída de moléculas de água decorrentes da condensação de grupos silanóis.

A partir das curvas dm/dT destas zeólitas pode-se observar a presença dos picos em aproximadamente, 395 e 439 °C, os quais correspondem à decomposição dos cátions TPA^+ associados aos sítios básicos ($\equiv\text{SiO}^-$) e aos sítios ácidos ($\equiv\text{Si-O-Al}$), respectivamente (CHOUDHARY; PATASKAR, 1986).

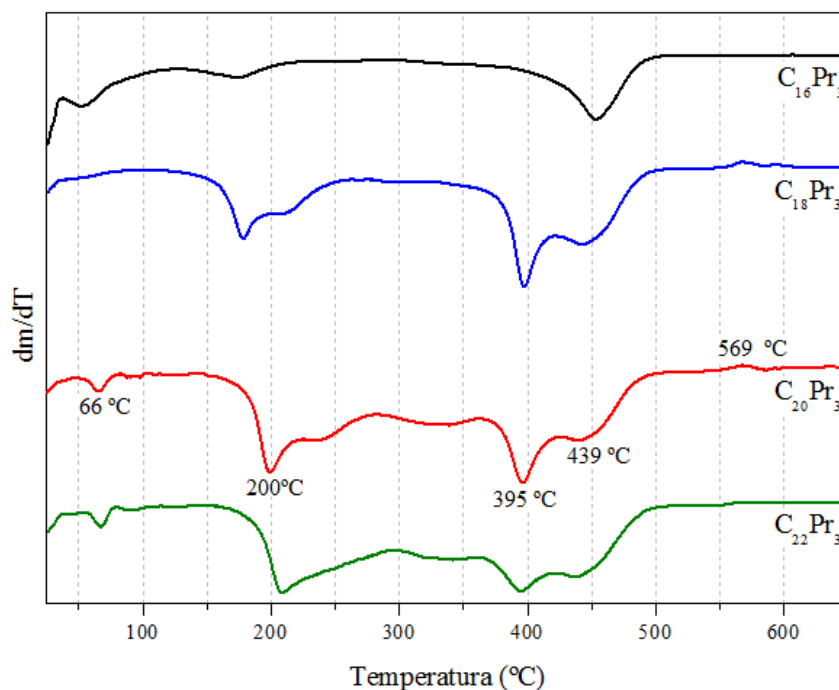
Figura 5.58: Termogramas (a) e curvas dm/dT em atmosfera oxidante das zeólitas com estrutura MFI sintetizadas com 60 % molar dos cátions C_nPr_3^+ , $n = 18-22$ e 40 % molar do cátion TPA^+ .

a)



Continuação da Figura 5.58

b)



As distribuições de perda de massa (em percentagem mássica) destas zeólitas, calculadas a partir dos termogramas da Figura 5.58-a, são apresentadas na Tabela 5.12.

Tabela 5.12: Distribuição de perda de massa, em percentagem mássica, das zeólitas com estrutura MFI sintetizadas com 60 % molar dos cátions $C_nPr_3^+$, $n = 16-22$ e 40 % molar do cátion TPA^+ .

Materiais zeolíticos	Distribuição de perdas de massa (%)			
	1º Estágio	2º Estágio	3º Estágio	4º Estágio
	25 - 100 °C	100 - 300 °C	300 - 500 °C	500 - 650 °C
60 % $C_{16}Pr_3^+$ - 40 % TPA^+	3,4	1,1	7,0	0,5
60 % $C_{18}Pr_3^+$ - 40 % TPA^+	1,1	6,2	10,5	0,8
60 % $C_{20}Pr_3^+$ - 40 % TPA^+	1,3	9,5	12,9	0,4
60 % $C_{22}Pr_3^+$ - 40 % TPA^+	1,2	8,6	12,4	0,9

Através das distribuições de perda de massa foi possível a obtenção das razões molares $C_nPr_3^+ : SiO_2$ e $TPA^+ : SiO_2$ dos materiais zeolíticos sintetizados com 60 % molar do

cátion $C_nPr_3^+$, $n = 16, 18, 20$ e 22 e 40% molar do cátion TPA^+ , como pode-se observar na Tabela 5.13. Nestes materiais, verifica-se que com o aumento do comprimento da cauda dos cátions $C_nPr_3^+$, os valores de ambas as razões molares $C_nPr_3^+:SiO_2$ e $TPA^+:SiO_2$ passam por um máximo na zeólita sintetizada com 60% molar do cátion $C_{20}Pr_3^+$ e 40% molar do cátion TPA^+ .

Tabela 5.13: Razões molares $C_nPr_3^+:SiO_2$ e $TPA^+:SiO_2$ das zeólitas com estrutura MFI sintetizadas com 60% molar dos cátions $C_nPr_3^+$, $n = 16-22$ e 40% molar do cátion TPA^+ .

Materiais zeolíticos	$C_nPr_3^+:SiO_2$	$TPA^+:SiO_2$
$60\% C_{16}Pr_3^+ - 40\% TPA^+$	0,002	0,026
$60\% C_{18}Pr_3^+ - 40\% TPA^+$	0,012	0,042
$60\% C_{20}Pr_3^+ - 40\% TPA^+$	0,018	0,055
$60\% C_{22}Pr_3^+ - 40\% TPA^+$	0,015	0,052

A presença dos cátions $C_nPr_3^+$ e TPA^+ associados aos ânions silóxi (Figura 5.59-b) nas zeólitas com estrutura MFI sintetizadas com 60% molar dos cátions $C_nPr_3^+$, $n = 16-22$ e 40% molar do cátion TPA^+ indicam que possivelmente estas zeólitas possuem atividade catalítica para a reação de transesterificação. Sendo assim, estes materiais foram avaliados cataliticamente na reação modelo de transesterificação do acetato de etila e os resultados de conversão podem ser observados na Tabela 5.14.

Tabela 5.14: Conversão de acetato de etila e área superficial das zeólitas com estrutura MFI sintetizadas com 60% molar dos cátions $C_nPr_3^+$, $n = 16-22$ e 40% molar do cátion TPA^+ .

Materiais zeolíticos	Área superficial ($m^2 g^{-1}$)	Conversão de acetato de etila (%)
$60\% C_{16}Pr_3^+ - 40\% TPA^+$	0,04	0,02
$60\% C_{18}Pr_3^+ - 40\% TPA^+$	0,69	0,25
$60\% C_{20}Pr_3^+ - 40\% TPA^+$	2,47	1,71
$60\% C_{22}Pr_3^+ - 40\% TPA^+$	1,53	1,38

Como pode-se observar, a conversão de acetato de etila para as zeólitas avaliadas não ultrapassou 2% e apresentou um valor máximo com a zeólita sintetizada com 60% molar do cátion $C_{20}Pr_3^+$ e 40% molar do cátion TPA^+ . Algumas observações relativas à baixa atividade catalítica destas zeólitas podem ser consideradas, sendo elas:

(i) Segundo JACOBS; VAN SANTEN, 1989 a decomposição dos cátions TPA^+ ocorre em temperaturas próximas a $300\text{ }^\circ\text{C}$. Entretanto, de acordo com os resultados da Figura 5.59-b, observou-se que a decomposição destes cátions associados aos ânions silóxi ocorreu em aproximadamente $395\text{ }^\circ\text{C}$. Isto é, acredita-se que estes cátions estejam associados aos ânions silóxi presentes no interior dos canais das estruturas zeolíticas e, portanto, inacessíveis aos reagentes.

(ii) Seguindo a mesma linha de pensamento da observação (i) e levando-se em conta que a decomposição dos cátions C_nPr_3^+ nas estruturas destas zeólitas ocorreu numa faixa de temperatura similar à temperatura de decomposição destes cátions, ou seja, em aproximadamente $200\text{ }^\circ\text{C}$, pode-se supor que os cátions C_nPr_3^+ estejam localizados nas superfícies externas destas zeólitas.

(iii) De acordo com a Tabela 5.14, verifica-se os baixos valores de área superficial (obtidos através das isotermas de fisissorção de nitrogênio da Figura 5.58) destas zeólitas. Os valores de área superficial não ultrapassaram $3\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ e assim como os valores de conversão e da razão molar $\text{C}_n\text{Pr}_3^+:\text{SiO}_2$ (Tabela 5.13), a área superficial passou por um valor máximo com a zeólita sintetizada com 60 % molar do cátion $\text{C}_{20}\text{Pr}_3^+$ e 40 % molar do cátion TPA^+ .

Baseados nestas observações, pode-se atribuir a atividade catalítica das zeólitas com estrutura MFI sintetizadas com 60 % molar dos cátions C_nPr_3^+ , $n = 16-22$ e 40 % molar do cátion TPA^+ à presença dos ânions silóxi associados aos cátions C_nPr_3^+ , presentes na superfície externa destas zeólitas. Sendo assim, quanto maior a área superficial, maior a quantidade de ânions silóxi superficiais e maior a atividade catalítica destas zeólitas, como verificado na Tabela 5.14.

6 CONCLUSÕES

O primeiro objetivo deste estudo foi a síntese do surfactante brometo de cetiltripropilamônio $C_{16}Pr_3Br$. Ao contrário dos procedimentos descritos na literatura, o surfactante $C_{16}Pr_3Br$ pôde ser obtido em regime estático (autoclave), sob temperatura e tempo de síntese de 100 °C e 48 h, respectivamente e com rendimento superior à 80 %. A formação deste surfactante foi confirmada através das técnicas de Análise Química Elementar de CHN e RMN de ^{13}C . Otimizadas as condições de temperatura e tempo de síntese, foi possível a obtenção dos surfactantes $C_{16}Et_3Br$, $C_{16}Me_1Et_2Br$, C_nPr_3Br , $n = 14-22$.

Em relação à síntese das sílicas híbridas mesoporosas, primeiramente, este estudo apresentou o comportamento das dispersões aquosas dos surfactantes cetiltrialquilamônio bem como as propriedades das sílicas mesoporosas híbridas contendo estes cátions. As curvas de espalhamento de raios X a ângulos pequenos (SAXS) das dispersões aquosas destes surfactantes mostraram uma diminuição da organização micelar com o aumento do tamanho da cabeça desses, conforme a sequência: $C_{16}Me_3Br < C_{16}Et_3Br < C_{16}Pr_3Br$. Provavelmente, com o aumento do tamanho da cabeça dos surfactantes, esta desorganização seja decorrente de impedimentos estéricos e conseqüentemente da menor condensação dos ânions brometo ao redor das micelas.

Os difratogramas de raios X das sílicas sintetizadas com os surfactantes cetiltrialquilamônio mostraram que o aumento do tamanho da cabeça desses surfactantes provocou o deslocamento da banda de difração referente ao plano (100) para ângulos menores. Este resultado indica que, com o aumento do tamanho da cabeça dos surfactantes há um aumento do diâmetro de poros das sílicas. Estes resultados foram confirmados pela fisissorção de nitrogênio.

As sílicas híbridas contendo os cátions cetiltrialquilamônio possuem ânions silóxi com propriedades básicas, com atividade catalítica para a reação modelo de transesterificação. Os resultados mostraram que a atividade catalítica aumentou com o aumento do tamanho da cabeça do cátion e também da área superficial das sílicas.

As curvas de espalhamento de raios X a ângulos pequenos (SAXS) das dispersões aquosas dos surfactantes alquiltripropilamônio C_nPr_3Br , $n = 16-22$ mostraram um aumento da organização micelar com o aumento do comprimento da cauda desses surfactantes decorrente

de sua maior hidrofobicidade e conseqüentemente, maior repulsão com as moléculas de água. O aumento do comprimento da cauda dos surfactantes alquiltripropilamônio provocou um aumento da distância intermicelar, indicando um aumento do diâmetro das micelas com o aumento do comprimento da cauda dos surfactantes alquiltripropilamônio.

Em concordância com os resultados obtidos através das curvas de SAXS, os difratogramas de raios X das sílicas sintetizadas com os surfactantes alquiltripropilamônio (C_nPr_3Br , $n = 14-22$) mostraram o deslocamento da banda de difração relativa ao plano (100) para ângulos menores, indicando o aumento da distância interplanar das sílicas com o aumento do comprimento da cauda desses surfactantes. Adicionalmente, as bandas de difração relativas aos planos (100), (110), (200) e (210) ficaram mais definidas à medida que o comprimento da cauda dos surfactantes alquiltripropilamônio aumentou. Estes resultados indicaram o aumento da organização hexagonal dos poros destas sílicas com o aumento do comprimento da cauda dos surfactantes e a formação da sílica MCM-41 a partir dos surfactantes $C_{20}Pr_3Br$ e $C_{22}Pr_3Br$.

Os resultados obtidos através da técnica de fisissorção de nitrogênio confirmaram o aumento do diâmetro de poros das sílicas sintetizadas com os surfactantes alquiltripropilamônio com o aumento do comprimento da cauda desses surfactantes. Em relação às sílicas MCM-41, observou-se um aumento do diâmetro de poros de 1,82 nm ($C_{16}Me_3Br$) para 3,60 nm ($C_{22}Pr_3Br$) com o aumento do tamanho do surfactante empregado. Além disso, apesar da sílica MCM-41 sintetizada com o surfactante $C_{22}Pr_3Br$ apresentar maior razão molar $SiOH_{Estrutural}:SiO_2$ comparada à MCM-41 sintetizada com o surfactante $C_{16}Me_3Br$ (resultados obtidos através da análise termogravimétrica), essa sílica não perdeu sua ordenação estrutural após os sucessivos usos catalíticos e após a calcinação.

Em relação à obtenção da zeólita com estrutura MFI somente a partir dos surfactantes alquiltripropilamônio C_nPr_3Br , $n = 16-22$, observou-se para todos os surfactantes e temperaturas de tratamento hidrotérmico utilizadas, a formação de uma mistura física entre as estruturas MFI e magadiita. A adição do cátion tetrapropilamônio TPA^+ à mistura de síntese contendo os cátions alquiltripropilamônio proporcionou a formação da zeólita com estrutura MFI pura. Neste caso, os cátions alquiltripropilamônio não foram capazes de gerar mesoporosidade ao material zeolítico, porém tiveram grande influência no formato dos cristais da zeólita com estrutura MFI obtidos, levando a formação de esferas constituídas por

inúmeras placas. Os resultados da avaliação catalítica na reação modelo de transesterificação destes materiais indicaram de fato, a presença dos cátions alquiltripropilamônio na superfície dos cristais zeolíticos.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados obtidos sugere-se a realização das seguintes modificações:

- ✓ Realizar modificações nas sílicas mesoporosas sintetizadas com os surfactantes $C_{20}Pr_3Br$ e $C_{22}Pr_3Br$ através da inserção do monômero acrilato de 2-etilexila (Irradiação pós-síntese);
- ✓ Avaliar a atividade e estabilidade dessas sílicas na reação modelo de transesterificação;
- ✓ Verificar a influência da agitação (Reator Parr) na síntese da zeólita com estrutura MFI, conforme sugerido por FENG; BALKUS, 2004, usando os cátions $C_nPr_3^+$, $n = 16-22$.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AJAIKUMAR, S.; PANDURANGAN, A.; Reaction of benzaldehyde with various aliphaticglycols in the presence of hydrophobic Al-MCM-41: a convenient synthesis of cyclic acetals. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 290, p. 35-43, 2008.

ALMEIDA, K. A.; MARTINS, L.; CARDOSO, D.; Preparação e propriedades de zeólitas faujasita contendo cátions amônio. **Química Nova**, v.33, p. 1077-1081.

ARAÚJO, J.A.; CARDOSO, D.; **Propriedades da sílica CTA-MCM-41 contendo metacrilatos e seu emprego na transesterificação de monoéster**. 2013. 161 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2013.

ARAÚJO, J.A.; CRUZ, F. T.; CRUZ, I. H., CARDOSO, D.; Encapsulation of polymers in CTA-MCM-41 via microemulsion. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 180, p. 14-21, 2013.

ASWAL, V. K.; GOYAL, P. S.; Dependence of the size of micelles on the salt effect in ionic micellar solutions, **Chemical Physics Letter**, v. 364, p. 44-50, 2002.

ASWAL, V. K.; GOYAL, P. S.; AMENITSCH, H.; BERNSTORFF, S.; Counterion condensation in ionic micelles as studied by a combined use of SANS and SAXS. **Journal of Physics/Indian Academy of Sciences**, v. 63, p. 333-338, 2004.

AUERBACH, S. M.; CARRADO, K. A.; DUTTA, P. K.; **Handbook of layered materials**. Ed. Marcel Dekker, 2004.

AVRAMI, M.; Kinetics of phase change III: granulation, phase change, and microstructure. **Journal of Chemical Physics**, Woodbury, v. 9, n. 2, p. 177-184, 1941.

BARBOSA, L. R. S.; ITRI, R.; **Estudo de sistemas de relevância biológica por espalhamento de raios X a baixos ângulos**. 2008. 226 f. Tese (Doutorado em Física) – Instituto de Física, Universidade de São Paulo, 2008.

BECHTOLD, I. H.; Cristais líquidos: Um sistema complexo de simples aplicação. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v.27, n.3, p. 333-342, 2005.

BECK, J. S.; Patent, U.S. 5,057,296, 1991.

BECK, J.S.; VARTULLI, J. C.; ROTH, W. J.; LEONOWICZ, M. E.; KRESGE, C. T.; SCHMITT, K. D.; CHU, C. T-W.; OLSON D. H.; SHEPPARD, E. W.; McCULLEN, S. B.; HIGGINS, J. B.; SCHLENKER, J.L.; A new Family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid Crystal templates. **Journal of the American Chemical Society**, v. 114, p. 10834 - 10843, 1992.

BECK, J.S.; VARTULLI, J. C.; KENNEDY, G. J.; KRESGE, C. T.; ROTH, W.J.; SCHRAMM, S. E.; Molecular or supramolecular templating: defining the role of surfactant chemistry in the formation of microporous and mesoporous molecular sieves. **Chemistry Materials**, v. 6, p. 1816-1821, 1994.

BEKKUM, H. V.; FLANIGEN, E. M.; JANSEN, J. C.; **Studies in surface Science and catalysis** – Introduction to zeolite Science and practice. v. 58, p. 20, 1991.

BI, Y.; BLANCHARD, J.; LAMBERT, J-F.; MILLOT, Y.; CASALE, S.; ZENG, S.; NIE, H.; LI, D.; Role of the source in the synthesis of aluminum magadiite. **Applied Clay Science**. v. 57, p. 71-78, 2012.

BONILLA, G.; DÍAZ, I.; TSAPATSI, M.; JEONG, H-K.; LEE, Y.; VLACHOS, D. G.; Zeolite (MFI) Crystal morphology control using organic structure-directing agents. **Chemistry of Materials**. v. 16, p. 5697-5705, 2004.

BRECK, D. W.; **Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use**, Robert E. Krieger Publishing Company, Malabar, USA, 1984.

BUCKINGHAM, S. A.; GARVEY, C. J.; WARR, G. G.; Effect of head-group size on micellization and phase behavior in quaternary ammonium surfactant systems. **The Journal of Physical Chemistry**, v.97, p.102236-10244, 1993.

BURKETT, S.L.; DAVIS, M.E.; Mechanism of Structure direction in the synthesis of Si-ZSM-5: Na Investigation by Intermolecular ^1H - ^{29}Si CP MAS NMR. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 98, p. 4647-4653, 1994.

BUWALDA, R. T.; STUART M. C.; A., ENGBERTS, J. B. F. N.; Wormlike micellar and vesicular phases in aqueous solutions of single-tailed surfactants with aromatic counterions. **Langmuir**, v. 16, p. 6780-6786, 2000.

CARDOSO, D.; JORDÃO, M. H.; MACHADO, F. J.; **2º Curso Ibero-americano sobre caracterização de catalisadores e adsorventes**, [S.l.: s.n.], 2001

CEJKA, J.; CENTI, G.; PEREZ-PARIENTE, J.; ROTH, W. J.; Zeolite-based materials for novel catalytic applications: opportunities, perspectives and open problems. **Catalysis Today**, v. 179, p. 2-15, 2012.

CHE, S.; XU, D.; FENG, J.; An insight into the role of the surfactant CTAB in the formation of microporous molecular sieves. **Dalton Transactions**. v. 43, p. 3612-3617, 2014.

CHEN, C.Y.; BURKETT, S. L.; LI, H. X.; DAVIS, M. E.; Studies on Mesoporous Materials II: Synthesis Mechanism of MCM -41. **Microporous Materials**, v. 2, p. 27 – 34, 1993.

CHOI, M.; NA, K.; KIM, J.; SAKAMOTO, Y.; TERASAKI, O.; RYOO, R.; Stable single-unit-cell nanosheets of zeolite MFI as active and long-lived catalysts. **Nature**, v. 461, p. 246-250, 2009.

CHOUDHARY, V. R.; PATASKAR, S. G.; Thermal decomposition of TPA-ZSM-5 zeolites: Effect of gas atmosphere and Si/Al ratio. **Thermochimica Acta**, v. 97, p. 1-10, 1986.

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

CORMA, A.; KAN, Q.; NAVARRO, M. T.; PÉREZ-PARIENTE, J.; REY, F.; Synthesis of MCM-41 with different pore diameters without addition of auxiliary organics. **Chemistry of Materials**, v. 9, p. 2123-2126, 1997b.

DHAINAUT, J.; DAOU, T. J.; BIDAL, Y.; BATS, N.; HARBUZARU, B.; LAPISARDI, G.; CHAUMEIL, H.; DEFOIN, A.; ROULEAU, L.; PATARIN, J.; One-pot structural conversion of magadiite into MFI zeolite nanosheets using mononitrogen surfactants as structure and

shape-directing agents. **CrysEngComm – Royal Society of Chemistry**. v. 15, p. 3009-3015, 2013.

EGEBLAD, K.; CHRISTENSEN, C. H.; KUSTOVA, M.; CHRISTENSEN, C. H., Templating Mesoporous Zeolites. **Chemistry Materials**. v. 20, p. 946-960, 2008.

EYPERT-BLAISON, C.; SAUZÉAT, E.; PELLETIER, M.; MICHOT, L.J.; VILLIÉRAS, F.; HUMBERT, B.; Hydration mechanisms and swelling behavior of Na-magadiite. **Chemistry of Materials**, v. 13, p. 1480-1486, 2001.

FABIANO, D. P.; HAMAD, B.; CARDOSO, D.; ESSAYEM, N.; On the understanding of the remarkable activity of the template-containing mesoporous molecular sieves in the transesterification of rapeseed oil with etanol. **Journal of Catalysis**, v. 276, p. 190 – 196, 2010.

FEDEYCO, J. M.; VLACHOS, G.; LOBO, R.F., Understanding the differences between microporous and mesoporous synthesis through the phase behavior of silica. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 90, p. 102-111, 2006.

FENELONOV, B.; DEREVYANKIN, A.Y.; SADYKOV, V.A.; The characterization of the structure and texture of pillared interlayer materials. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 47, p. 359-368, 2001.

FENG, F.; Jr., BALKUS, K.J.; Direct Synthesis of ZSM-5 and Mordenite using poly(ethylene glycol) as a structure-directing agent. **Journal of Porous Materials**, v. 10, p. 235-242, 2003.

FENG, F.; Jr., BALKUS, K.J.; Recrystallization of layered silicates to silicalite-1. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 69, p. 85-96, 2004.

FLETCHER, R. A.; BIBBY, D. M.; Synthesis of kenyaite and magadiite in the presence of various anions. **Clays and Clay Minerals**, v. 35, n. 4, p. 318-320, 1987.

GORETSKY, A. V.; BECK L. W.; ZONES, S. I.; DAVIS, M. E.; Influence of the hydrophobic character of structure-directing agents for the synthesis of pure-silica zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 28, p. 387-393, 1999.

GRECCO, S.T.F.; RANGEL, M.C.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E.; Zeólitas hierarquicamente estruturadas. **Química Nova**, v. 36, p. 131-142, 2013.

GREEN, D. W., Enhanced Oil Recovery. Society of Petroleum Engineers, 2003.

GRÜN, M.; UNGER, K. K.; MATSUMOTO, A.; TSUTSUMI, K.; Novel pathways for the preparation of mesoporous MCM-41 materials: controlo f porosoty and morfology. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 27, p. 207-216, 1999.

GUO, Y-N.; LI, Y.; ZHI, B.; ZHANG, D.; LIU, Y., HUO, Q.; Effect of cationic surfactants on structure and morphology of mesostructured MOFs. **RSC Advances**, v.2, p. 5424 – 5429, 2012.

HARTLEY, G.S.; **Kolloid-Zeitschrift**, v. 88, p. 22-40, 1939.

HUO, Q.; MARGOLESE, D. I., STUCKY, G. D.; Surfactant control of phases in the synthesis of mesoporous sílica-based materials. **Chemistry of Materials**, v.8, p. 1147-1160, 1996.

ISRAELACHVILI, J. N.; MITCHELL, D. J.; NINHAM, B. W. J.; Theory of Self-Assembly of Hydrocarbon Amphiphiles into Micelles and Bilayers," **Journal of the Chemical Society**, v.72, p. 1525-1568, 1976.

ITO, T. H.; SABADINI, E.; **Reologia e estabilidade de micelas gigantes**. 2011. 147 f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) – Departamento de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

JACOBS, P. A.; VAN SANTEN, R. A.; Zeolites: Facts, Figuras, Future, **Elsevier**, p. 1-1463, 1989, ISBN: 978-0-444-87466-5).

KAO, H-M.; LIAO, Y-W.; TING, C-C.; Synthesis of cubic mesoporous sílica SBA-1 with bulky headgroup surfactante cetyltripropylammonium bromide. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 98, p. 80-88, 2007.

KARIMI, R.; BAYATI, B.; AGHDAM, N. C.; EJTEMAEE, M.; BABALUO, A. A.; Studies of the effect of synthesis parameters on ZSM-5 nanocrystalline material during template-hydrothermal synthesis in the presence of chelating agent. **Power Technology**, v. 229, p. 229-236, 2012.

KARLSSON, A.; STOCKER, M.; SCHMIDT, R.; Composites of micro- and mesoporous materials: simultaneous synthesis of MFI/MCM-41 like phases by mixed template approach. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 27, p. 181-192, 1999.

KEENE, M. T. J.; GOUGEON, R. D. M.; DENOYEL, R.; HARRIS, R. K.; ROUQUEROL, J.; LLEWELLYN, P. L.; Calcination of the MCM-41 mesophase: mechanism of surfactante termal degradation and evolution of the porosity. **Journal of Materials Chemistry**, v. 9 p. 2843-2850, 1999.

KLEITZ, F.; SCHMIDT, W.; SCHÜTH, F.; Evolution of mesoporous materials during the calcination process: strucutural and chemical behavior. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 44-45, p. 95-109, 2001.

KRESHECK, G.C.; **Aqueous solutions of amphiphiles and macromolecules in water – a comprehensive treatise**. Plenum, 1997.

KUBOTA, Y.; HELMKAMP, M. M.; ZONES, S. I., DAVIS, M. E.; Properties of Organic Cations that Lead to the Structure-direction of High-silica Molecular Sieves. **Microporous Mesoporous Materials**, v. 6, p. 213-229, 1996.

KUBOTA, Y.; NISHIZAKI, Y.; IKEYA, H.; SAEKI, M.; HIDA, T.; KAWAZU; S.; Yoshida, M.; FUJII, H.; SUGI, Y.; Organic-silicate hybrid catalysts based on various defined structures for Knoevenagel condensation. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 70, p. 135-149, 2004.

LASPERAS, M.; LLORETT, T.; CHAVES, L.; RODRIGUEZ, I.; CAUVEL, A.; BRUNEL, D.; Amine functions linked to MCM-41 type sílicas as a new class of solid base catalysts for condensation reactions. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 108, p. 75-82, 1997.

LI, Q.; CHEN, X.; HUANG, L.; Synthesis of microporous molecular sieves by surfactant decomposition. **J. Mater. Chem.** v. 11, p. 610-615, 2001.

LIN, H-P.; CHENG, S.; MOU C-Y.; Effect of delayed neutralization on the synthesis of mesoporous MCM-41 molecular sieves. **Microporous Materials**, v. 10, p. 111-121, 1997.

- MANIASSO, N.; Ambientes micelares em química analítica. **Química Nova**, v. 24, n.1, p. 87-93, 2001.
- MARTINS, L.; BONAGAMBA, T. J.; AZEVEDO, E.R.; BARGIELA, P.; CARDOSO, D.; Surfactant containing Si-MCM-41: An eficiente basic catalyst for the knoevenagel condensation. **Applied Catalysis A: General**, v. 312, p. 77-85, 2006.
- MARTINS, L.; CARDOSO, D.; **Aplicação de peneiras moleculares contendo cátion orgânicos em catálise básica**. 2008. 172 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.
- MATSUO, Y.; YAMAUCHI, Y.; Preparation of microporous pillared magadiite from sylaleted magadiite and their unique inclusion behaviors of organic molecules. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 168, p. 171-177, 2013.
- MICHALSKA, A.; DATURI, M.; SAUSSEY, J.; NOWAK, I.; ZIOLEK, M.; The role of MCM-41 composition in the creation of basicity by álcali metal impregnation. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.90, p. 362-369, 2006.
- MICHAUX, F.; BACCILE, N.; IMPÉROTOR-CLERC, M.; MALFATTI, L.; FOLLIET, N.; GERVAIS, C.; MANET, S.; MENEAU, F.; PEDERSEN, J.S.; BABONNEAU, F.; In situ time-resolved SAXS Study of the formation of mesostructured organizally modified sílica through modeling of micelles evolution during surfactante-templated self-assembly. **Lagmuir**, v. 28, p. 17477-17493, 2012.
- MINTOVA, S.; VALTCHEV, V.; Effect of the sílica source on the formation of nanosized silicalite-1: an in situ dynamic light scattering study. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 55, p. 171-179, 2002.
- MORENO, E. L.; RAJAGOPAL, K.; **Química Nova** 2009, v. 32, p. 538, 2009.
- MOTEKI, T.; KEOH, S. H.; OKUBO, T.; Synthesis of zeolites using highly amphiphilic cátions as organic structure-directing agentes by hydrothermal treatment of a dense silicate gel. **Chemical Communications**. v. 50, p. 1330-1333, 2014.
- MOURA, H. M.; PASTORE, H.O.; Functionalizes mesoporous solids based on magadiite and [Al]-magadiite. **Dalton Transactions**. v. 43, p. 10471-10483, 2014.
- MOURA, A. O.; PRADO, A.G.S.; **Síntese e aplicação da magadiita na liberação controlada de herbicidas**. 2008. 106 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2008.
- MOURA, A. O.; PRADO, A.G.S.; Effect of termal dehydration and rehydration on Na-magaddite structure. **Journal of Collois and Interface Science**, v. 330, p. 392-398, 2009.
- MUKERJEE, P.; MYSELS, K. J.; “Critical micelles concentration of aqueous surfactant systems”, **Washington: U.S. Gov. Printing Office, Superintendent of Documents**, 1971.
- PARK, K-W.; JUNG, J. H.; SEO, H-J.; KWON, O-Y.; Mesoporous sílica-pillared kenyaite and magadiite as catalytic support for partial oxidation of methane. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 121, p. 219-225, 2009.

PATRICK, H. N.; WARR, G.G.; MANNE, S.; AKSAY, I. A.; Surface Micellization Patterns of Quaternary Ammonium Surfactants on Mica. **Langmuir**, v. 15, p. 1685-1692, 1999.

PIRES, P. A. R.; EL SEOUD, O. A. M. A.; **Síntese e propriedades de soluções de tensoativos catiônicos derivados de (3-dimetilaminopropil) amidas de ácidos carboxílicos**. 2002. 184 f. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química Fundamental, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.

PRIESTLEY, E.B.; Liquid Crystal Mesophases. In: **Introduction to Liquid Crystals**, New York, Ed. Plenum Press, 1979, p. 1-13.

RAMAN, N. K.; ANDERSON, M. T.; BRINKER, J., Template-based approaches to the preparation of amorphous, nanoporous silicas. **Chemistry of Materials**. v. 8, p. 1682-1701, 1996.

REHAGE, H.; HOFFMANN, H.; Viscoelastic surfactant solutions: Model systems for rheological research. **Molecular Physics**, v. 74, p. 933–973, 1991.

RYOO, R.; KO, C. H.; PARK, I-S.; Synthesis of highly ordered MCM-41 by micelle-packing control with mixed surfactants. **Chemical Communication**, p. 1413-1414, 1999.

SANG, S.; CHANG, F.; LIU, Z.; HE, Y.; XU, L.; Difference of ZSM-5 zeolites synthesized with various templates. **Catalysis Today**, v. 93-95, p. 729-734, 2004.

SANTOS, S., MEDRONHO, B., SANTOS, T., ANTUNES, F., Amphiphilic Molecules, In: **Drug Delivery Systems. Drug Delivery Treatment, Advances in Predictive, Preventive and Personalised Medicine**, v.4, 2013.

SASSI, M.; MIEHÉ-BRENDLÉ, J.; PATARIN, J.; BENGUEDDACH, A.; Na-magadiite prepared in a water/alcohol medium: synthesis, characterization and use as a host material to prepare alkyltrimethylammonium and Si-pillared derivatives. **Clay minerals**, v. 40, p. 369-378, 2005.

SASTRY, N.V., VAGHELA, N. M., ASWAL, V. K.; Effect of alkyl chain length and head group on surface active and aggregation behavior of ionic liquids in water. **Fluid Phase Equilibria**, v. 327, p. 2-29, 2012.

SAYARI, A.; YANG, Y.; KRUK, M.; JAVORIEC, M.; Expanding the pore size of MCM-41 silicas: use of amines as expanders in direct synthesis and postsynthesis procedures, **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, p. 3651-3658, 1999.

SOLER-LLLIA, G. J. A. A.; SANCHEZ, C.; LEBEAU, B.; PATARIN, J.; Chemical Strategies to design textured materials: from microporous and mesoporous oxides to nanonetworks and hierarchical structures. **Chemical Reviews**, v. 102, p. 4093-4138, 2002.

TADROS, F. T.; **Applied Surfactants: Principles and Applications**, ISBN: 3-527-30629-3, 2005.

TANFORD, C.; **The Hydrophobic effect – formation of micelles and biological membranes**. Ed. Wiley-Interscience, 2º Edição, 1993.

TOLBERT, S.H.; LANDRY, C.C.; STUCKY, G.D.; CHMELKA, B.F.; NORBY, P.; HANSON, J.C.; MONNIER, A.; Phase transitions in mesostructured silica/surfactante

composites: surfactante packing and the role of charge density matching. **Chemistry of Materials**, v.13, p.2247-2256, 2001.

XU, R.; PANG, W.; YU, J.; HUO, Q.; CHEN, J.; **Chemistry of zeolites and related porous materials: synthesis and structure**. Ed. John Wiley & Sons, 2007.

YANAGISAWA, T.; SHIMIZU, T.; KATO, C.; **Bulletin of the chemical society of Japan**, v. 63, p. 988, 1990.

YANG, R. T.; **Adsorbents: Fundamentals and Applications**, Ed. John Wiley & Sons, New Jersey, 2003.

WAN, Y.; ZHAO, D.; On the controllable soft-templating approach to mesoporous silicates. **Chemical Reviews**, v. 107, n. 7, p. 2821-2860, 2006.

WANG, X.; BU, X.; FENG, P.; Porous Inorganic Materials. **Encyclopedia of Inorganic Chemistry**, Ed. John Wiley & Sons, 2^a Ed, p. 4611-4631, 2005.

WANG, S-F.; LIN, M-L.; SHIEH, Y-N.; WANG, Y-R.; WANG, S-J.; Organic modification of synthesized clay magadiite. **Ceramics International**. v. 33, p. 681-685, 2007.

WARR, G. G.; ZEMB, T. N.; DRIFFORD, M.; Liquid-Liquid Phase Separation in Cationic Micellar Solutions, **The Journal of Physical Chemistry**, v. 94, p. 3086 – 3092, 1990.

ZHU, Y.; ZHOU, J.; ZHAO, J.; GONG, Y.; WU, W.; RUAN, M.; SHI, J.; Hierarchical mesoporous zeolites: direct self-assembly synthesis in a conventional surfactante solution by kinetic control over zeolite seed formation. **Chemistry – A European Journal**, v. 17, p. 14618-14627, 2011.

APÊNDICE A

Reagentes utilizados neste estudo

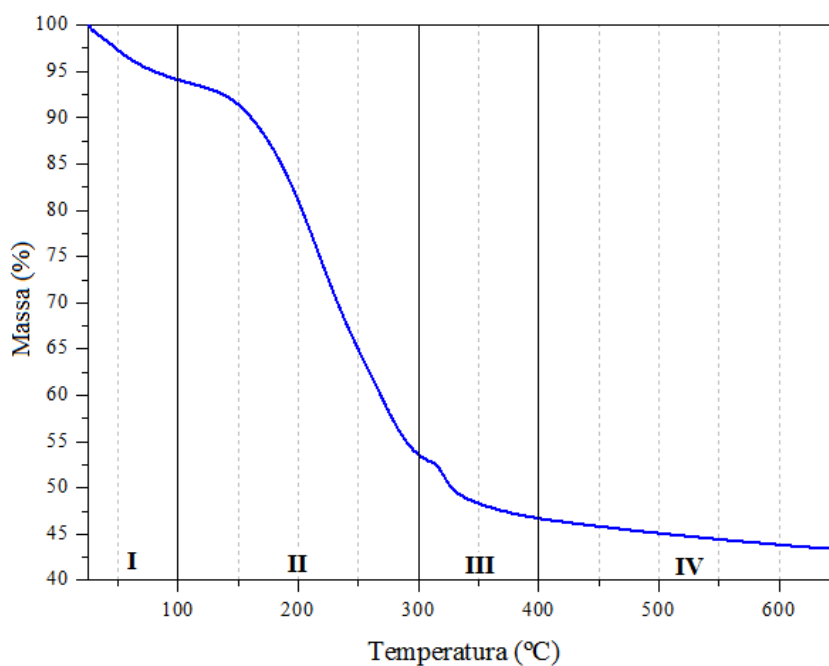
1. TEOS – ortossilicato de tetraetila (98 %, Aldrich);
2. $C_{16}Me_3Br$ – brometo de cetiltrimetilamônio (99 %, Aldrich);
3. $C_{16}Me_2Et_1Br$ – brometo de cetildimetiletilamônio (98 %, Vetec);
4. Trietilamina – (99 %, Aldrich);
5. Tripropilamina – (98 %, Aldrich);
6. 1-bromotetradecano (97 %, Aldrich);
7. 1-bromohexadecano (97 %, Aldrich);
8. 1-bromooctadecano (97 %, Aldrich);
9. 1-bromoeicosano (97 %, Aldrich);
10. 1-bromodocosano (98 %, TCI America);
11. Acetato de metila (98 %, Aldrich);
12. Acetato de etila (Anidro – 99,8 %, Aldrich);
13. Hidróxido de amônio (28 – 30 %, Aldrich);
14. Hidróxido de sódio (97 %, Quemis);
15. Brometo de tetrapropilamônio (98 %, Aldrich)
16. Aluminato de sódio (Anidro – 50-56 % Al_2O_3 , 40-45 % Na_2O , $\leq 0,05$ % Fe_2O_3 Aldrich);

APÊNDICE B

Determinação das razões molares Cátion:SiO_2 e $\text{SiOH}_{\text{Estrutural}}:\text{SiO}_2$ a partir da Análise Termogravimétrica

A Figura B.1 apresenta o termograma da sílica híbrida sintetizada com o surfactante brometo de cetiltrimetilamônio $\text{C}_{16}\text{Me}_3\text{Br}$. A decomposição do cátion orgânico presente nesta sílica ocorreu através de quatro estágios, sendo estes: (I) até 100 °C, relativo à dessorção de moléculas de água, (II) entre 100 e 300 °C e (III) entre 300 e 400 °C, ambos referentes à decomposição do cátion $\text{C}_{16}\text{Me}_3^+$ e (IV) acima de 400 °C, relativa à saída de moléculas de água decorrentes da condensação de grupos silanóis.

Figura B.1: Termograma em atmosfera oxidante da sílica sintetizada com o surfactante brometo de cetiltrimetilamônio $\text{C}_{16}\text{Me}_3\text{Br}$.



A distribuição de perda de massa (em percentagem mássica) desta sílica pode ser obtida através do termograma da Figura B.1 e os resultados podem ser verificados na Tabela B.1.

Tabela B.1: Distribuição de perda de massa, em percentagem mássica, da sílica sintetizada com o surfactante $C_{16}Me_3Br$.

Sílicas	Distribuição de perdas de massa (%)				SiO ₂
	1° Estágio	2° Estágio	3° Estágio	4° Estágio	
	25 - 100 °C	100 - 300 °C	300 - 400 °C	400 - 650 °C	
$C_{16}Me_3^+$	5,91	40,52	6,87	3,33	43,37

Dividindo as percentagens mássicas do 1 e 4 estágios pela massa molecular da água (18,02 g mol⁻¹), do 2 e 3° estágios pela massa molecular do cátion $C_{16}Me_3^+$ (283,55 g mol⁻¹) e de sílica pela massa molecular dos grupos SiO₂ (60,08 g mol⁻¹), obtêm-se a distribuição de perda de massa, em percentagem molar, como pode-se observar na Tabela B.2.

Tabela B.2: Distribuição de perda de massa, em percentagem molar, da sílica sintetizada com o surfactante $C_{16}Me_3Br$.

Sílicas	Distribuição de perdas de massa (% molar)				SiO ₂
	H ₂ O _{dessorvida}	Cátion	H ₂ O _{SiOH}		
	25 - 100 °C	100 - 400 °C	400 - 650 °C		
$C_{16}Me_3^+$	0,328	0,167	0,19		0,722

Em que:

H₂O_{dessorvida}: representa a quantidade de mols de água dessorvida;

Cátion: representa a quantidade de mols do cátion $C_{16}Me_3^+$ presentes na estrutura;

H₂O_{SiOH}: representa a quantidade de mols de água liberados pela condensação de grupos silanóis e

SiO₂: representa a quantidade de mols de sílica.

O número de mols de água liberados pela condensação de grupos silanóis (H₂O_{SiOH}) engloba o número de mols de água liberados pela condensação dos grupos silanóis já

presentes na estrutura ($H_2O_{Estrutural}$) e o número de mols de água liberados pela condensação de grupos silanóis gerados pela decomposição do cátion $C_{16}Me_3^+$ ($H_2O_{Cátion}$), de acordo com a Equação B.1.

$$H_2O_{SiOH} = H_2O_{Estrutural} + H_2O_{Cátion} \quad \text{Equação B.1}$$

Levando-se em conta as relações estequiométricas representadas pelas Equações A.2 e A.3, pode-se concluir que o número de mols de água liberados pela condensação de grupos silanóis gerados pela decomposição do cátion $C_{16}Me_3^+$ ($H_2O_{Cátion}$) pode ser obtido através da Equação B.4.

$$1 C_{16}Me_3^+ : 1 SiO_2 : 1 SiOH \quad \text{Equação B.2}$$

$$1 H_2O : 2 SiOH \quad \text{Equação B.3}$$

$$H_2O_{Cátion} = \frac{Cátion}{2} \quad \text{Equação B.4}$$

Desta forma, pode-se determinar o número de mols de água liberados pela condensação dos grupos silanóis já presentes na estrutura ($H_2O_{Estrutural}$) através da Equação B.1. A quantidade de mols de grupos silanóis presentes na estrutura ($SiOH_{Estrutural}$) e gerados pela decomposição do cátion $C_{16}Me_3^+$ ($SiOH_{Cátion}$) podem ser verificados na Tabela B.3.

Tabela B.3: Quantidade de mols de grupos silanóis presentes na estrutura ($SiOH_{Estrutural}$) e gerados pela decomposição do cátion $C_{16}Me_3^+$ ($SiOH_{Cátion}$).

Sílica	(%) molar H ₂ O				(%) molar SiOH	
	Cátion	H_2O_{SiOH}	$H_2O_{Cátion}$	$H_2O_{Estrutural}$	$SiOH_{Cátion}$	$SiOH_{Estrutural}$
$C_{16}Me_3^+$	0,167	0,185	0,084	0,101	0,167	0,202

Por fim, pode-se determinar os valores das razões molares Cátion:SiO₂ e $SiOH_{Estrutural}$:SiO₂. Os resultados destas razões molares da sílica sintetizada com o surfactante $C_{16}Me_3Br$, podem ser observados na Tabela B.4.

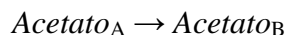
Tabela B.4: Razões molares $\text{Cátion}:\text{SiO}_2$ e $\text{SiOH}_{\text{Estrutural}}:\text{SiO}_2$ da sílica sintetizada com o surfactante $\text{C}_{16}\text{Me}_3\text{Br}$.

Sílica	$\text{Cátion}:\text{SiO}_2$	$\text{SiOH}_{\text{Estrutural}}:\text{SiO}_2$
$\text{C}_{16}\text{Me}_3^+$	0,23	0,28

APÊNDICE C

Cálculo da conversão do acetato de etila em acetato de metila

Seja a reação:



A conversão do reagente Acetato_A (X_A) pode ser dada pela Equação C.2:

$$X_A = \frac{-\Delta N_{A(\text{total})}}{N_{A0}} \quad \text{Equação C.1}$$

$$X_A = \frac{-(N_A - N_{A0})}{N_{A0}} \quad \text{Equação C.2}$$

Em que:

N_A : representa o número de mols do Acetato_A no final da reação (ou seja, que não foi convertido a Acetato_B) e

N_{A0} : representa o número de mols do Acetato_A no início da reação.

Considerando que o Acetato_A seja convertido apenas a Acetato_B , ou seja, que não ocorra reações paralelas, pode-se dizer que:

$$N_{A0} = N_A + N_B \quad \text{Equação C.3}$$

Substituindo a Equação B.3 na Equação B.2, obtém-se a Equação C.4:

$$X_A = \frac{-[N_A - (N_A + N_B)]}{N_A + N_B}$$

$$X_A = \frac{-[-(N_B)]}{N_A + N_B}$$

$$X_A = \frac{N_B}{N_A + N_B} \quad \text{Equação C.4}$$

O rendimento em Acetato_B (R_B) é dado pela Equação C.5:

$$R_B = \frac{\Delta N_{A,B}}{N_{A0}} \quad \text{Equação C.5}$$

Em que:

$\Delta N_{A,B}$: representa o número de mols do *Acetato_B* formado subtraído do número de mols do *Acetato_B* no início da reação, de acordo com a Equação C.6.

$$\Delta N_{A,B} = N_B - N_{B0} \quad \text{Equação C.6}$$

Considerando-se que no início da reação tínhamos apenas o *Acetato_A* ($N_{B0} = 0$), a Equação B.5 pode ser reescrita como:

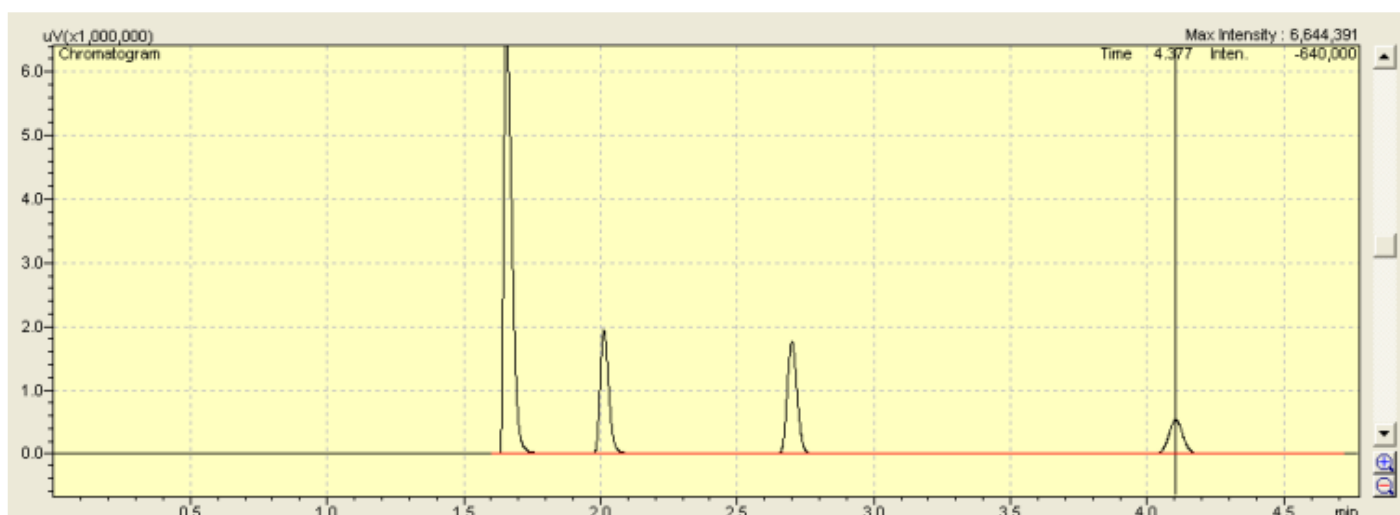
$$R_B = \frac{N_B}{N_{A0}}$$

$$R_B = \frac{N_B}{N_A + N_B} \quad \text{Equação C.7}$$

Neste caso, a conversão e o rendimento são iguais, em função da seletividade do *Acetato_B* ser de 100 %.

Para se obter o número de mols do *Acetato_A* e do *Acetato_B* através das medidas feitas no cromatógrafo, utiliza-se da área dos picos obtidos no cromatograma. A Figura C.1 apresenta um cromatograma característico da reação modelo de transesterificação.

Figura C.1: Cromatograma característico da reação modelo de transesterificação.



A Tabela C.1 apresenta os tempos de retenção dos reagentes e produtos da reação modelo de transesterificação.

Tabela C.1: Tempos de retenção dos reagentes e produtos da reação modelo de transesterificação.

Compostos	$T_{\text{retenção}}$ (min)
Metanol (reagente)	1,7
Etanol (produto)	2,0
Acetato de Metila (produto)	2,7
Acetato de Etila (reagente)	4,2

Sabe-se que a área de cada composto é proporcional à massa do mesmo, de acordo com a Equação B.8.

$$S_A = k_1 \times m_A \quad \text{Equação C.8}$$

Em que:

k_1 : representa a constante de proporcionalidade da área e da massa e

m_A : representa a massa do *Acetato*_A.

Sabendo-se que:

$$N_A = \frac{m_A}{MM_A} \quad \text{Equação C.9}$$

Em que:

MM_A : representa a massa molar do *Acetato*_A.

Substituindo a Equação B.8 na Equação B.9, obtém-se:

$$N_A = \frac{S_A / k_1}{MM_A} \quad \text{Equação C.10}$$

Da mesma forma, para o *Acetato*_B:

$$N_B = \frac{S_B / k_2}{MM_B} \quad \text{Equação C.11}$$

Por fim, considerando $k_1 = k_2$ e substituindo as Equações C.10 e C.11 na Equação C.4, obtém-se:

$$X_A = \frac{\left(\frac{S_B}{MM_B} \right)}{\left[\left(\frac{S_A}{MM_A} \right) + \left(\frac{S_B}{MM_B} \right) \right]} \quad \text{Equação C.12}$$

Apêndice D

Difratogramas de raios X das sílicas mesoporosas calcinadas

Figura D.1: Difratogramas de raios X das sílicas calcinadas sintetizadas com os surfactantes cetiltrialquilamônio.

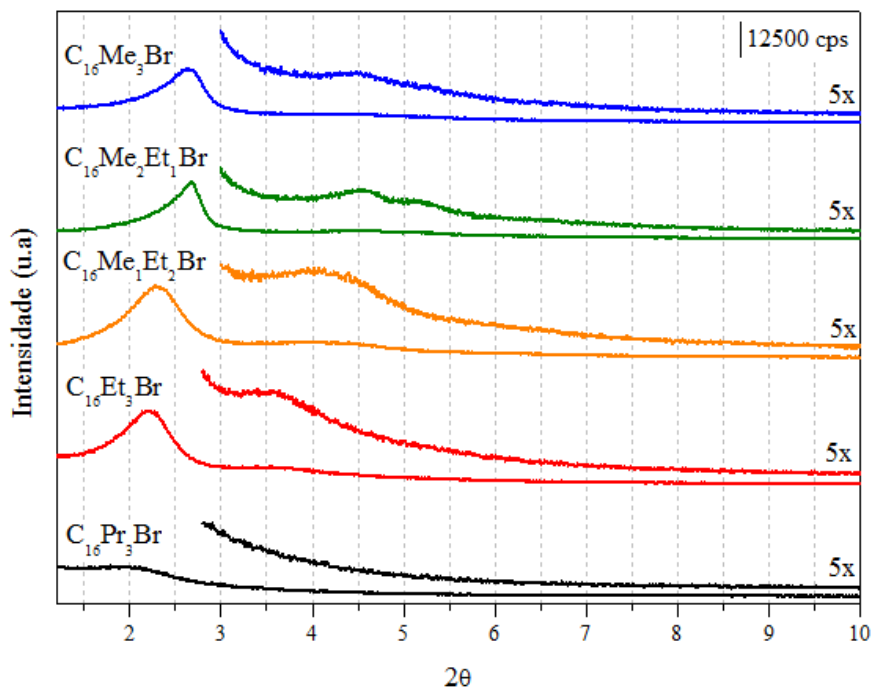
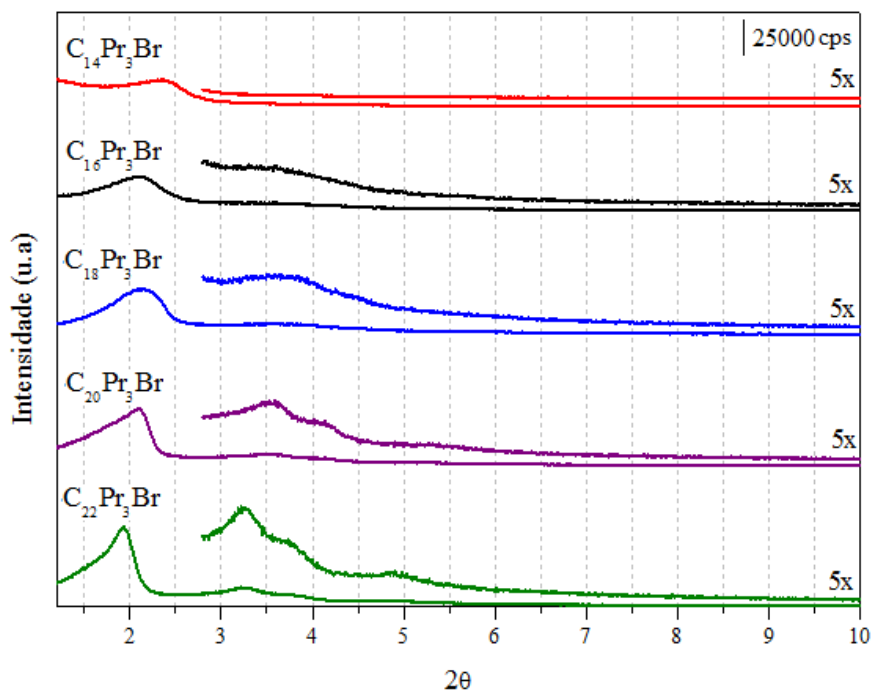


Figura D.2: Difratogramas de raios X das sílicas calcinadas sintetizadas com os surfactantes alquiltripropilamônio (C_nPr_3Br , $n = 14-22$).



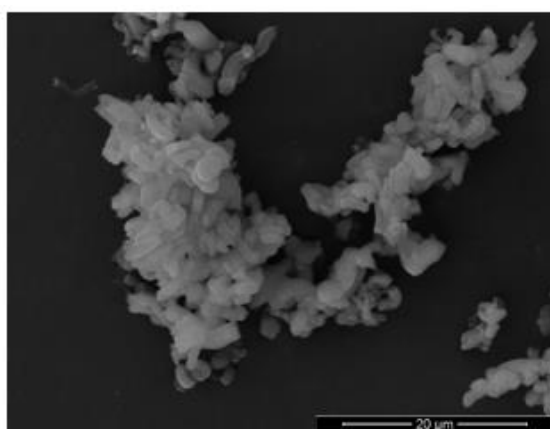
Apêndice E

Imagens de microscopia eletrônica de varredura das sílicas sintetizadas com os surfactantes cetiltrialquilamônio e alquiltripilamônio (C_nPr_3Br , $n = 14-22$)

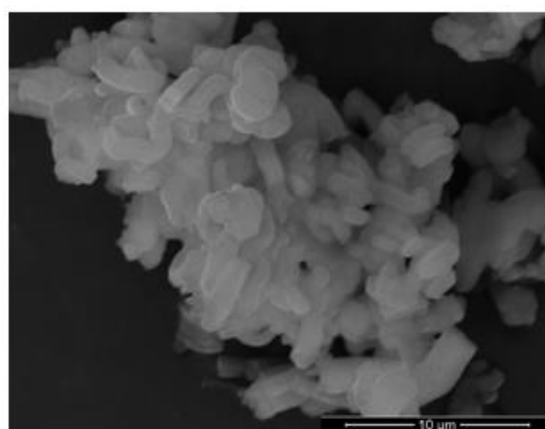
Figura E.1: Imagens de microscopia eletrônica de varredura das sílicas híbridas sintetizadas com os surfactantes cetiltrialquilamônio $C_{16}Me_2Et_1Br$ e $C_{16}Me_1Et_2Br$.

$C_{16}Me_2Et_1Br$

5.000 x



10.000 x



$C_{16}Me_1Et_2Br$

10.000 x

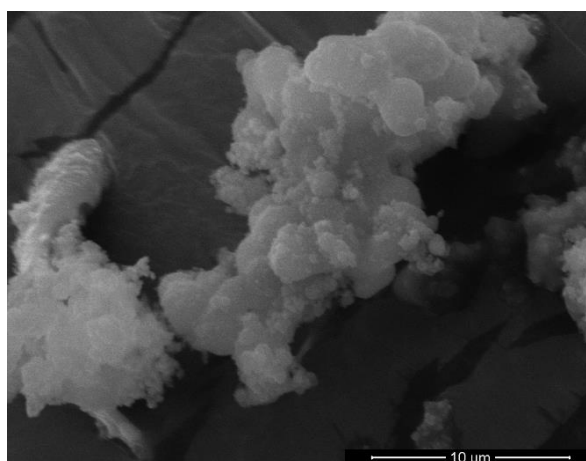
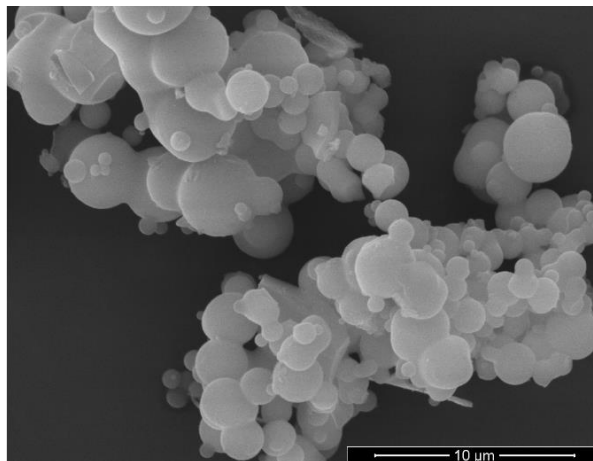


Figura E.2: Imagens de microscopia eletrônica de varredura das sílicas híbridas sintetizadas com os surfactantes alquiltripropilamônio (C_nPr_3Br , $n = 14-22$).

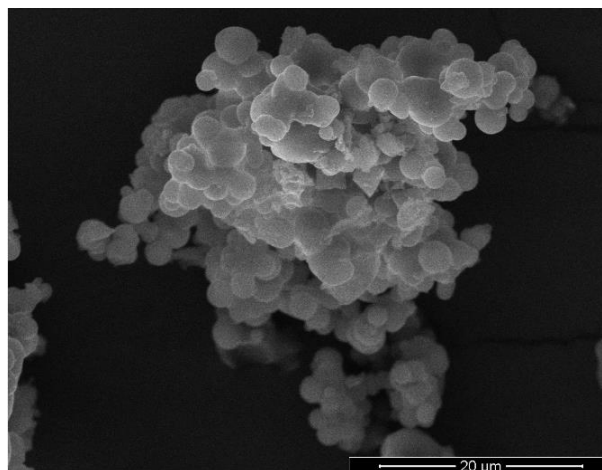
$C_{14}Pr_3Br$

10.000 x



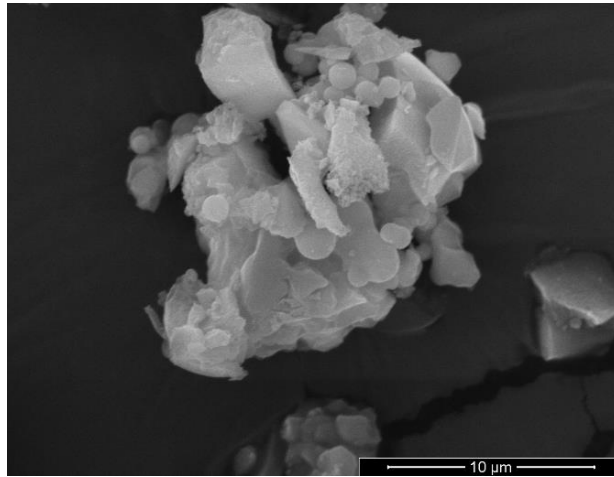
$C_{16}Pr_3Br$

5.000 x



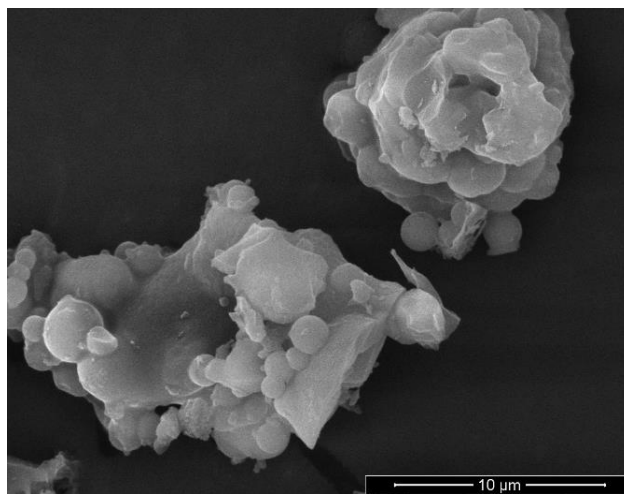
C₁₈Pr₃Br

10.000 x



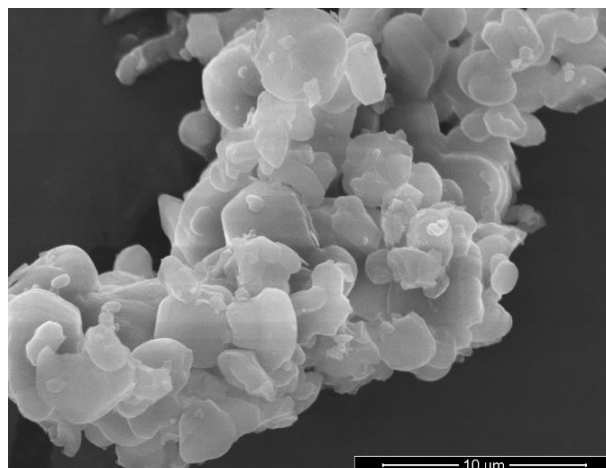
C₂₀Pr₃Br

10.000 x



C₂₂Pr₃Br

10.000 x



APÊNDICE F

Atividade e estabilidade catalítica das sílicas híbridas mesoporosas

Figura F.1: Conversão de acetato de etila em função dos sucessivos usos das sílicas híbridas sintetizadas com os surfactantes cetiltrialquilamônio.

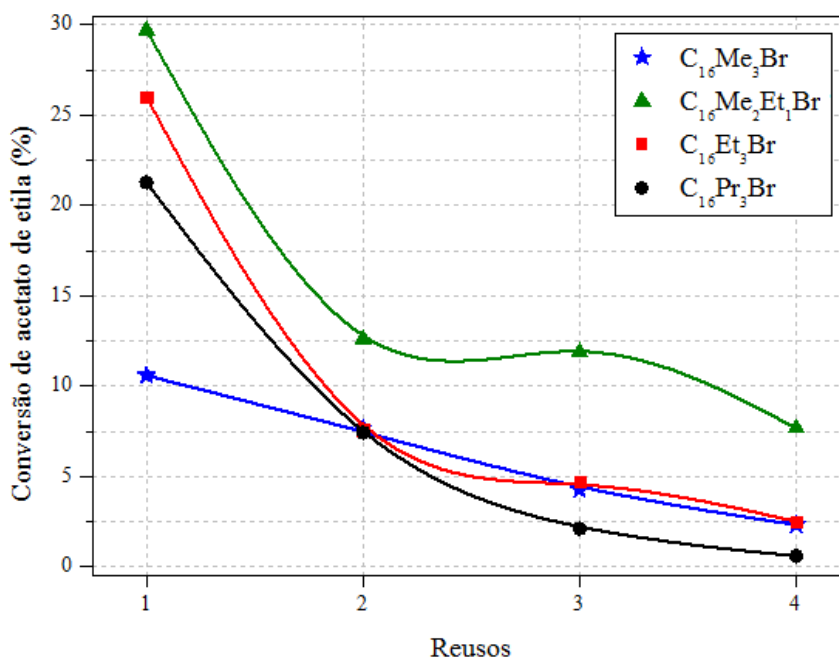
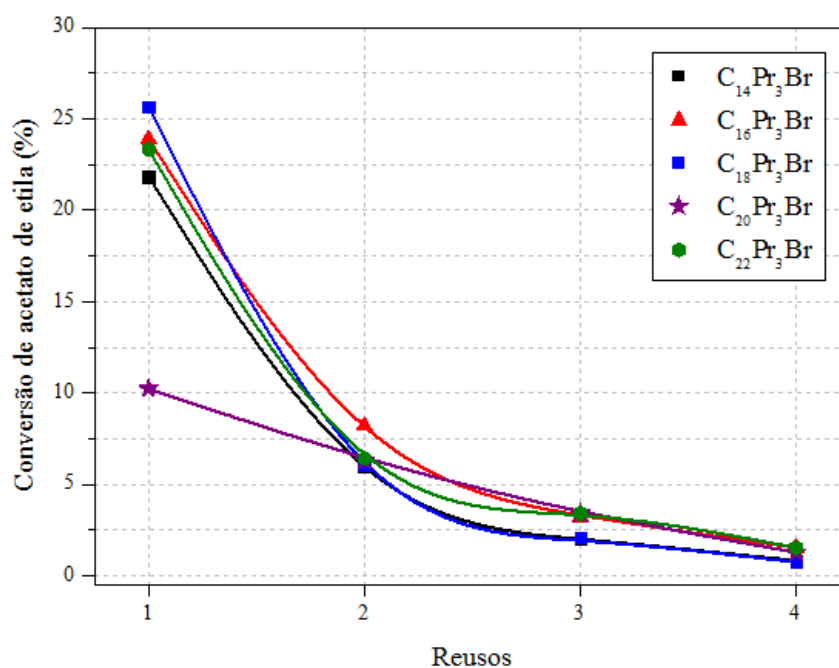


Figura F.2: Conversão de acetato de etila em função dos sucessivos usos das sílicas híbridas sintetizadas com os surfactantes alquiltripropilamônio (C_nPr_3Br , $n = 14-22$).



LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1: Fórmula estrutural química e representação esquemática do surfactante, brometo de cetiltrimetilamônio, abreviadamente $C_{16}Me_3Br$	20
Figura 3.2: Representação esquemática de uma micela formada por moléculas de surfactante catiônicos (Modificado de PIRES; EL SEOUD, 2002)	23
Figura 3.3: Variação de diferentes propriedades físico-químicas de uma solução de um surfactante iônico, antes e após a concentração micelar crítica (CMC). Modificado de MANIASSO, 2001.....	25
Figura 3.4: Diferentes formas de organização das micelas em dispersão aquosa (A: Micelas esféricas, B: Cilíndricas, C: Lamelar, D: Inversas). Modificado de SOLER-LLLIA e colaboradores, 2002	26
Figura 3.5: Representação esquemática da molécula de surfactante de acordo com o modelo proposto ISRAELACHVILI e colaboradores, 1976. Modificado de SOLER-LLLIA e colaboradores, 2002	26
Figura 3.6: Representação esquemática das estruturas típicas dos materiais mesoporosos da família M41s. Modificado de XU e colaboradores, 2007.....	29
Figura 3.7: Mecanismos de formação da MCM-41, (1) mecanismo direcionamento por cristal líquido e (2) mecanismo cooperativo. Modificado de XU e colaboradores, 2007.....	32
Figura 3.8: Diagrama da fase cristal líquido para o sistema $C_{16}Me_3Br$ -Água. Modificado de RAMAN e colaboradores, 1996	33
Figura 3.9: Difratogramas de raios X dos materiais sintetizados com os surfactantes $C_{16}Me_3Br$, $C_{16}Et_3Br$ e $C_{16}Pr_3Br$ em meio ácido. Modificado de MICHAUX e colaboradores, 2012	35
Figura 3.10: Representação esquemática das moléculas dos surfactantes $C_{16}Me_3Br$, $C_{16}Et_3Br$ e $C_{16}Pr_3Br$. Modificado de GUO e colaboradores, 2012	36
Figura 3.11: Representação esquemática de uma micela tubular (<i>wormlike</i>). Modificado de ITO;SABADINI,2011.....	37

Figura 3.12: Representação esquemática do mecanismo de formação da fase mesoporosa cúbica SBA-1 sintetizada com o surfactante $C_{16}Pr_3Br$. Modificado de MICHAUX e colaboradores, 2012	38
Figura 3.13: Difratoograma de raios X à ângulo pequeno da sílica MCM-41. Modificado de BECK e colaboradores, 1992	40
Figura 3.14: Representação esquemática da sílica MCM-41 (MARTINS e colaboradores, 2006)	41
Figura 3.15: Difratoogramas de raios X das sílicas calcinadas obtidas com os surfactantes $C_{16}Me_3Br$, $C_{16}Me_2Et_1Br$ e $C_{16}Bz_2Me_1Br$	44
Figura 3.16: Representação esquemática da zeólita com estrutura MFI. Modificado de BONILLA e colaboradores, 2007	47
Figura 3.17: Difratoograma de raios X da zeólita com estrutura MFI (Disponível em: http://izasc-mirror.la.asu.edu/cgi-bin/collection2.py . Acessado em 28 de maio de 2014)	48
Figura 3.18: Representação esquemática das reações químicas envolvidas na geração de sítios ácidos em zeólitas. Modificado de MORENO; RAJAGOPAL, 2009	49
Figura 3.19: Representação esquemática dos materiais com micro/mesoporosidade. Modificado de EGEBLAD e colaboradores, 2008	50
Figura 3.20: Fases formadas em função da temperatura e pH da mistura de síntese, sendo: (x) material amorfo, (○) fase mesoporosa hexagonal, (=) fase mesoporosa lamelar e (●) material microporoso	55
Figura 3.21: Curvas de cristalização da mistura de síntese contendo apenas o cátion $C_{16}Me_3^+$ sob temperatura de tratamento hidrotérmico de 170 °C e diferentes valores de pH. (a) pH = 9 durante toda a cristalização, (b) pH = 9, no estágio inicial da cristalização e (c) pH = 12, no estágio inicial da cristalização (Li e colaboradores, 2001)	58
Figura 3.22: Difratoogramas de raios X dos materiais obtidos com o cátion $C_{22}Pr_3^+$, temperatura de 130 °C e tempos de tratamento hidrotérmico de (a) 2, (b) 3, (c) 5, (d) 8, (e) 12, (f) 15 e (g) 20 dias. (* representa as bandas de difração características do magadiita). Modificado de DHAINAUT e colaboradores, 2013	59

Figura 3.23: Difratoogramas de raios X da zeólita com estrutura MFI obtida sob temperatura e tempo de tratamento hidrotérmico de 150 °C e 5 dias, respectivamente e com os cátions (a) TPA ⁺ e (b) C ₂₂ Pr ₃ ⁺ (* representa as bandas de difração características do magadiita e ● representa as bandas de difração referentes aos planos (<i>h0l</i>)). Modificado de DHAINAUT e colaboradores, 2013	61
Figura 3.24: Difratoogramas de raios X dos materiais obtidos com os cátions C _{<i>n</i>} Me ₃ ⁺ com diferentes comprimentos de cauda. Modificado de MOTEKI e colaboradores, 2014	62
Figura 3.25: Espectros de RMN de ²⁹ Si das zeólitas com estrutura MFI sintetizadas com os cátions C ₁₆ Me ₃ ⁺ e TPA ⁺ . Modificado de MOTEKI e colaboradores 2014	63
Figura 3.26: Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos cristais da zeólita com estrutura MFI (silicalita-1) obtida com o cátion C ₁₆ Me ₃ ⁺ (acima) e representação esquemática da localização dos cátions orgânicos na estrutura zeolítica (abaixo). Modificado de MOTEKI e colaboradores, 2014	64
Figura 3.27: Difratoogramas de raios X (a) e imagens de microscopia eletrônica de varredura da zeólita ZSM-5 obtida com o cátion C ₁₆ Me ₃ ⁺ e sob as temperaturas de tratamento hidrotérmico de 100 (b), 150 (c) e 200 °C (d) (*representa as bandas de difração características do α-quartzo)	65
Figura 3.28: Representação esquemática da estrutura de um silicato lamelar. Modificado de MOURA; PRADO, 2008	66
Figura 3.29: Difratoograma de raios X da magadiita. Modificado de EYPERT-BLAISON e colaboradores, 2001	67
Figura 3.30: Representação esquemática da estrutura da magadiita, constituída por tetraedros formados por átomos de silício e oxigênio, (a) formando folhas tetraédricas com cargas negativas do espaço interlamelar, contrabalanceadas pela presença de cátions (b) (MOURA; PADRO, 2008)	68
Figura 3.31: Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos materiais obtidos a partir da recristalização da magadiita pelo Método 2 e temperaturas de tratamento hidrotérmico de (a) 135, (b) 150 e (c) 175 °C. Modificado de FENG; BALKUS, 2004	72

Figura 4.1: Representação esquemática da linha SAXS2 do Laboratório de Luz Síncrotron (BARBOSA, ITRI, 2008)	77
Figura 4.2: Representação esquemática da estrutura hexagonal presente nas sílicas mesoporosas (ARAÚJO, CARDOSO, 2013)	79
Figura 4.3: Representação esquemática da reação modelo de transesterificação do acetato de etila com metanol	82
Figura 4.4: Representação esquemática do reator utilizado para a reação de transesterificação (MARTINS, CARDOSO, 2008)	82
Figura 4.5: Representação esquemática (a) componentes do cromatógrafo a gás e (b) cromatógrafo Shimadzu GC 2010 utilizado para as análises	83
Figura 5.1: Rendimento do surfactante $C_{16}Pr_3Br$ em função da temperatura e tempo de síntese	85
Figura 5.2: Curvas de SAXS das dispersões aquosas das micelas dos surfactantes cetiltrialquilamônio $C_{16}Me_3Br$, $C_{16}Et_3Br$ e $C_{16}Pr_3Br$ (concentração de surfactante de $0,16 \text{ mol L}^{-1}$)	87
Figura 5.3: Difratogramas de raios X das sílicas híbridas sintetizadas com os surfactantes cetiltrialquilamônio	89
Figura 5.4: Isotermas de fisissorção de nitrogênio das sílicas calcinadas sintetizadas com os surfactantes cetiltrialquilamônio	90
Figura 5.5: Distribuição do diâmetro de poros das sílicas calcinadas sintetizadas com os surfactantes cetiltrialquilamônio	91
Figura 5.6: Termogramas (a) e curvas dm/dT em atmosfera oxidante das sílicas sintetizadas com os surfactantes cetiltrialquilamônio	93
Figura 5.7: Mecanismo de decomposição do cátion $C_{16}Me_3^+$ da estrutura da MCM-41 Modificado de KLEITZ e colaboradores, 2001	95
Figura 5.8: Curvas de SAXS das dispersões aquosas das micelas dos surfactantes alquiltripropilamônio C_nPr_3Br , $n = 16-22$ (concentração de surfactante de $0,04 \text{ mol L}^{-1}$)	98

Figura 5.9: Distância intermicelar em função do comprimento da cauda dos surfactantes alquiltripropilamônio (C_nPr_3Br , $n = 16-22$)	99
Figura 5.10: Difratoformas de raios X das sílicas sintetizadas com os surfactantes alquiltripropilamônio (C_nPr_3Br , $n = 14-22$)	101
Figura 5.11: Isotermas de fisissorção de nitrogênio das sílicas calcinadas sintetizadas com os surfactantes alquiltripropilamônio (C_nPr_3Br , $n = 14-22$)	102
Figura 5.12: Distribuição do diâmetro de poros das sílicas calcinadas sintetizadas com os surfactantes alquiltripropilamônio (C_nPr_3Br , $n = 14-22$)	103
Figura 5.13: Termogramas (a) e curvas dm/dT em atmosfera oxidante das sílicas sintetizadas com os surfactantes alquiltripropilamônio (C_nPr_3Br , $n = 14-22$)	105
Figura 5.14. Imagens de microscopia eletrônica de varredura das sílicas contendo os cátions (a) $C_{16}Me_3^+$, (b) $C_{16}Et_3^+$ e (c) $C_{16}Pr_3^+$	108
Figura 5.15: Conversão de acetato de etila em função dos sucessivos usos das sílicas MCM-41 sintetizadas com os surfactantes $C_{16}Me_3Br$ e $C_{22}Pr_3Br$	112
Figura 5.16: Difratoformas de raios X das sílicas MCM-41 sintetizadas com os surfactantes $C_{16}Me_3Br$ e $C_{22}Pr_3Br$, antes (sílicas híbridas), após sucessivos usos catalíticos (4 ° uso) e após a calcinação	111
Figura 5.17: Comparação entre os difratogramas de raios X da zeólita com estrutura MFI e da sílica MMM- $C_{16}Pr_3$	113
Figura 5.18: Imagens de microscopia eletrônica de varredura da sílica MMM- $C_{16}Pr_3$	114
Figura 5.19: Termogramas em atmosfera oxidante da sílica MMM- $C_{16}Pr_3$ e do surfactante $C_{16}Pr_3Br$	114
Figura 5.20: Comparação entre os difratogramas de raios X da sílica MMM- $C_{16}Pr_3$ e do surfactante $C_{16}Pr_3Br$	116
Figura 5.21: Difratoformas de raios X dos materiais obtidos com o surfactante $C_{16}Me_3Br$, sob temperatura de 140 °C e diferentes tempos de tratamento hidrotérmico	117

Figura 5.22: Difractogramas de raios X à ângulos pequenos dos materiais obtidos com o surfactante $C_{16}Me_3Br$, sob temperatura de 140 °C e diferentes tempos de tratamento hidrotérmico118

Figura 5.23: Imagens de microscopia eletrônica de varredura do material zeolítico obtido com o surfactante $C_{16}Me_3Br$, sob temperatura e tempo de tratamento hidrotérmico de 140 °C e 4 dias, respectivamente119

Figura 5.24: Imagens de microscopia eletrônica de varredura do material zeolítico obtido com o surfactante $C_{16}Me_3Br$, sob temperatura e tempo de tratamento hidrotérmico de 140 °C e 6 dias, respectivamente120

Figura 5.25: Difractogramas de raios X dos materiais obtidos com o surfactante $C_{16}Me_3Br$, sob temperatura de 150 °C e diferentes tempos de tratamento hidrotérmico122

Figura 5.26: Difractogramas de raios X à ângulos pequenos dos materiais obtidos com o surfactante $C_{16}Me_3Br$, sob temperatura de 150 °C e diferentes tempos de tratamento hidrotérmico123

Figura 5.27: Imagens de microscopia eletrônica de varredura do material zeolítico obtido com o surfactante $C_{16}Me_3Br$, sob temperatura e tempo de tratamento hidrotérmico de 150 °C e 4 dias, respectivamente124

Figura 5.28: Imagens de microscopia eletrônica de varredura do material zeolítico obtido com o surfactante $C_{16}Me_3Br$, sob temperatura e tempo de tratamento hidrotérmico de 150 °C e 6 dias, respectivamente125

Figura 5.29: Curvas de cristalização dos materiais zeolíticos obtidos com o surfactante $C_{16}Me_3Br$, sob temperaturas de 140 e 150 °C em função do tempo de tratamento hidrotérmico126

Figura 5.30: Conversão de acetato de etila em função dos sucessivos usos dos materiais zeolíticos obtidos com o surfactante $C_{16}Me_3Br$, sob temperaturas de tratamento hidrotérmico de 140 e 150 °C127

Figura 5.31: Termogramas (a) e curvas dm/dT em atmosfera oxidante do material zeolítico obtido com o surfactante $C_{16}Me_3Br$, sob temperatura e tempo de tratamento hidrotérmico de

150 °C e 2 dias, respectivamente, antes (linha preta) e após sucessivos usos catalíticos (4 ° uso - linha vermelha)	128
Figura 5.32: Difratomogramas de raios X do material zeolítico obtido com o surfactante C ₁₆ Me ₃ Br, sob temperatura e tempo de tratamento hidrotérmico de 150 °C e 2 dias, respectivamente, antes (linha preta) e após sucessivos usos catalíticos (4 ° uso - linha vermelha)	129
Figura 5.33: Difratomogramas de raios X dos materiais obtidos com o surfactante C ₁₆ Pr ₃ Br, sob temperatura de 120 °C e diferentes tempos de tratamento hidrotérmico	131
Figura 5.34: Imagens de microscopia eletrônica de varredura do material obtido com o surfactante C ₁₆ Pr ₃ Br, sob temperatura e tempo de tratamento hidrotérmico de 120 °C e 14 dias, respectivamente	132
Figura 5.35: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão do material obtido com o surfactante C ₁₆ Pr ₃ Br, sob temperatura e tempo de tratamento hidrotérmico de 120 °C e 14 dias, respectivamente	133
Figura 5.36: Termograma e curva dm/dT (a) e curva DTA (b) em atmosfera oxidante do material obtido com o surfactante C ₁₆ Pr ₃ Br, sob temperatura e tempo de tratamento hidrotérmico de 120 °C e 14 dias, respectivamente	135
Figura 5.37: Difratomogramas de raios X dos materiais obtidos com o surfactante C ₁₆ Pr ₃ Br, sob temperatura de 140 °C e diferentes tempos de tratamento hidrotérmico	137
Figura 5.38: Comparação entre os difratogramas de raios X do material obtido com o surfactante C ₁₆ Pr ₃ Br, sob temperatura e tempo de tratamento hidrotérmico de 6 dias, respectivamente e do α-quartzo	138
Figura 5.39: Imagens de microscopia eletrônica de varredura do material obtido com o surfactante C ₁₆ Pr ₃ Br, sob temperatura de 140 °C e tempos de tratamento hidrotérmico de 2, 2,34, 2,67 e 3 dias	139
Figura 5.40: Termograma e curva dm/dT em atmosfera oxidante do material obtido com o surfactante C ₁₆ Pr ₃ Br, sob temperatura e tempo de tratamento hidrotérmico de 140 °C e 3 dias, respectivamente	141

Figura 5.41: Difractogramas de raios X dos materiais obtidos com o surfactante C ₁₆ Pr ₃ Br, sob temperatura de 150 °C e diferentes tempos de tratamento hidrotérmico	142
Figura 5.42: Imagens de microscopia eletrônica de varredura do material obtido com o surfactante C ₁₆ Pr ₃ Br, sob temperatura de 150 °C e tempo de tratamento hidrotérmico de 4 dias	143
Figura 5.43: Imagens de microscopia eletrônica de varredura do material obtido com o surfactante C ₁₆ Pr ₃ Br, sob temperatura de 150 °C e tempo de tratamento hidrotérmico de 6 dias	144
Figura 5.44: Diagrama de formação dos silicatos lamelares, magadiita e kenianita em função das razões molares H ₂ O:NaOH e SiO ₂ :NaOH, sob temperatura de tratamento hidrotérmico de 150 °C. Modificado de FLETCHER; BIBBY, 1987	145
Figura 5.45: Mecanismo de formação dos materiais zeolíticos. Modificado de BURKETT; DAVIS 1994	146
Figura 5.46: Difractogramas de raios X dos materiais sintetizados a partir de diferentes quantidades molares dos cátions C ₁₆ Pr ₃ ⁺ e TPA ⁺	148
Figura 5.47: Imagens de microscopia eletrônica de varredura da zeólita com estrutura MFI sintetizada com 80 % molar do cátion C ₁₆ Pr ₃ ⁺ e 20 % molar do cátion TPA ⁺ (C ₁₆ Pr ₃ ⁺ : SiO ₂ = 0,04, TPA ⁺ : SiO ₂ = 0,01)	149
Figura 5.48: Imagens de microscopia eletrônica de varredura da zeólita com estrutura MFI sintetizada com 60 % molar do cátion C ₁₆ Pr ₃ ⁺ e 40 % molar do cátion TPA ⁺ (C ₁₆ Pr ₃ ⁺ : SiO ₂ = 0,03, TPA ⁺ : SiO ₂ = 0,02)	150
Figura 5.49: Imagens de microscopia eletrônica de varredura da zeólita sintetizada apenas com o cátion TPA ⁺ (TPA ⁺ : SiO ₂ = 0,05)	151
Figura 5.50: Termogramas (a) e curvas dm/dT em atmosfera oxidante dos materiais sintetizados apenas com os cátions C ₁₆ Pr ₃ ⁺ e TPA ⁺ e da zeólita com estrutura MFI sintetizada com ambos os cátions, 60 % molar do cátion C ₁₆ Pr ₃ ⁺ e 40 % molar do cátion TPA ⁺	153
Figura 5.51: Difractogramas de raios X dos materiais sintetizados a partir de diferentes quantidades molares dos cátions, C ₁₈ Pr ₃ ⁺ e TPA ⁺	154

Figura 5.52: Imagens de microscopia eletrônica de varredura da zeólita com estrutura MFI sintetizada com 60 % molar do cátion $C_{18}Pr_3^+$ e 40 % molar do cátion TPA^+ ($C_{18}Pr_3^+$: $SiO_2 = 0,03$, TPA^+ : $SiO_2 = 0,02$)	155
Figura 5.53: Difractogramas de raios X dos materiais sintetizados a partir de diferentes quantidades molares dos cátions $C_{20}Pr_3^+$ e TPA^+	156
Figura 5.54: Imagens de microscopia eletrônica de varredura da zeólita com estrutura MFI sintetizada com 60 % molar do cátion $C_{20}Pr_3^+$ e 40 % molar do cátion TPA^+ ($C_{20}Pr_3^+$: $SiO_2 = 0,03$, TPA^+ : $SiO_2 = 0,02$)	157
Figura 5.55: Difractogramas de raios X dos materiais obtidos a partir de diferentes quantidades molares dos cátions $C_{22}Pr_3^+$ e TPA^+	158
Figura 5.56: Imagens de microscopia eletrônica de varredura do material zeolítico sintetizado com 60 % molar do cátion $C_{22}Pr_3^+$ e 40 % molar do cátion TPA^+ ($C_{22}Pr_3^+$: $SiO_2 = 0,03$, TPA^+ : $SiO_2 = 0,02$)	159
Figura 5.57: Isotermas de fisissorção de nitrogênio das zeólita com estrutura MFI sintetizadas com 60 % molar dos cátions $C_nPr_3^+$, $n = 18-22$ e 40 % molar do cátion TPA^+	160
Figura 5.58: Termogramas (a) e curvas dm/dT em atmosfera oxidante das zeólitas com estrutura MFI sintetizadas com 60 % molar dos cátions $C_nPr_3^+$, $n = 18-22$ e 40 % molar do cátion TPA^+	161
Figura B.1: Termograma em atmosfera oxidante da sílica sintetizada com o surfactante brometo de cetiltrimetilamônio $C_{16}Me_3Br$	177
Figura C.1: Cromatograma característico da reação modelo de transesterificação	182
Figura D.1: Difractogramas de raios X das sílicas calcinadas sintetizadas com os surfactantes cetiltrialquilamônio	185
Figura D.2: Difractogramas de raios X das sílicas calcinadas sintetizadas com os surfactantes alquiltripropilamônio (C_nPr_3Br , $n = 14-22$)	185
Figura E.1: Imagens de microscopia eletrônica de varredura das sílicas híbridas sintetizadas com os surfactantes cetiltrialquilamônio $C_{16}Me_2Et_1Br$ e $C_{16}Me_1Et_2Br$	186

Figura E.2: Imagens de microscopia eletrônica de varredura das sílicas híbridas sintetizadas com os surfactantes alquiltripropilamônio (C_nPr_3Br , $n = 14-22$)187

Figura F.1: Conversão de acetato de etila em função dos sucessivos usos das sílicas híbridas sintetizadas com os surfactantes cetiltrialquilamônio190

Figura F.2: Conversão de acetato de etila em função dos sucessivos usos das sílicas híbridas sintetizadas com os surfactantes alquiltripropilamônio (C_nPr_3Br , $n = 14-22$)190

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Exemplos de moléculas de surfactante (SANTOS e colaboradores, 2013)	21
Tabela 3.2: Concentração micelar crítica (mol.L^{-1}) em função do comprimento da cauda hidrofóbica e do tamanho da cabeça hidrofílica dos surfactantes catiônicos do tipo, $\text{R}^1\text{R}^2_3\text{N}^+\text{X}$, onde $\text{R}^1 = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, $n = 8 \sim 16$ e $\text{R}^2 = \text{C}_m\text{H}_{2m+1}$, $m = 1 \sim 4$ (BUCKINGHAM et al., 1993)	24
Tabela 3.3: Diferentes formas micelares em função dos valores do fator de empacotamento g Modificado de SOLER-LLLIA e colaboradores, 2002	27
Tabela 3.4: Surfactantes catiônicos empregados por HUO e colaboradores, 1996	30
Tabela 3.5: Influência do comprimento da cauda dos surfactantes alquiltrimetilamônio ($\text{C}_n\text{Me}_3\text{Br}$, $n = 8-18$) na distância interplanar, diâmetro de poros e espessura de parede da MCM-41 (LIN e colaboradores, 1997)	43
Tabela 3.6: Composição química e espaço basal de alguns dos silicatos alcalinos hidratados lamelares (AUERBACH, 2004; MOURA; PRADO, 2008)	67
Tabela 3.7: Materiais zeolíticos obtidos a partir de silicatos lamelares. Modificado de FENG; BALKUS, 2004	69
Tabela 3.8: Materiais obtidos a partir da recristalização da magadiita pelo Método 1. Modificado de FENG; BALKUS, 2004	70
Tabela 3.9: Materiais obtidos a partir da recristalização da magadiita pelo Método 2. Modificado de FENG; BALKUS, 2004	71
Tabela 4.1: Surfactantes utilizados neste estudo e nomenclatura empregada	74
Tabela 4.2: Condições de operação do cromatógrafo para análise dos produtos da reação de transesterificação	84
Tabela 5.1: Resultado da análise química elementar de CHN do surfactante $\text{C}_{16}\text{Pr}_3\text{Br}$	86
Tabela 5.2: Propriedades das sílicas calcinadas sintetizadas com os surfactantes cetiltrialquilamônio	92

Tabela 5.3: Distribuição de perda de massa, em percentagem mássica, das sílicas sintetizadas com os surfactantes cetiltrialquilamônio	96
Tabela 5.4: Razões molares Cátion:SiO ₂ e SiOH:SiO ₂ das sílicas sintetizadas com os surfactantes cetiltrialquilamônio	96
Tabela 5.5: Valores do fator de empacotamento para alguns dos surfactantes catiônicos utilizados neste estudo. Os valores de A ₀ para os surfactantes C ₁₆ Me ₃ Br, C ₁₆ Et ₃ Br e C ₁₆ Pr ₃ Br foram estimados por WARR e colaboradores 1990, a partir do valor de A ₀ encontrado para o surfactante brometo de cetiltributilamônio C ₁₆ Bu ₃ Br (medido: A ₀ = 120 ±15 Å ² e calculado: A ₀ = 150 ± 5 Å ²)	100
Tabela 5.6: Propriedades das sílicas calcinadas sintetizadas com os surfactantes alquiltripropilamônio (C _n Pr ₃ Br, n = 14-22)	104
Tabela 5.7: Distribuição de perda de massa, em percentagem mássica, das sílicas sintetizadas com os surfactantes alquiltripropilamônio (C _n Pr ₃ Br, n = 14-22)	106
Tabela 5.8: Razões molares C _n Pr ₃ ⁺ :SiO ₂ e SiOH _{Estrutural} :SiO ₂ das sílicas sintetizadas com os surfactantes cetiltrialquilamônio	106
Tabela 5.9: Conversão de acetato de etila em função da razão molar Cátion:SiO ₂ das sílicas contendo os cátions C ₁₆ Me ₃ ⁺ , C ₁₆ Et ₃ ⁺ e C ₁₆ Pr ₃ ⁺	107
Tabela 5.10: Razões molares C/N, Si/Na e Si/Al das diferentes regiões do material obtido com o surfactante C ₁₆ Pr ₃ Br, sob temperatura e tempo de tratamento hidrotérmico de 120 °C e 14 dias, respectivamente	133
Tabela 5.11: Sequências a partir de silicatos lamelares hidratados que levam a formação de quartzo. Modificada de AUERBACH e colaboradores, 2004	138
Tabela 5.12: Distribuição de perda de massa, em percentagem mássica, das zeólitas com estrutura MFI sintetizadas com 60 % molar dos cátions C _n Pr ₃ ⁺ , n = 18-22 e 40 % molar do cátion TPA ⁺	162
Tabela 5.13: Razões molares C _n Pr ₃ ⁺ :SiO ₂ e TPA ⁺ :SiO ₂ das zeólitas com estrutura MFI sintetizadas com 60 % molar dos cátions C _n Pr ₃ ⁺ , n = 16-22 e 40 % molar do cátion TPA ⁺	163

Tabela 5.14: Conversão de acetato de etila e área superficial das zeólitas com estrutura MFI sintetizadas com 60 % molar dos cátions $C_nPr_3^+$, $n = 16-22$ e 40 % molar do cátion TPA^+ .163

Tabela B.1: Distribuição de perda de massa, em percentagem mássica, da sílica sintetizada com o surfactante $C_{16}Me_3Br$ 178

Tabela B.2: Distribuição de perda de massa, em percentagem molar, da sílica sintetizada com o surfactante $C_{16}Me_3Br$ 178

Tabela B.3: Quantidade de mols de grupos silanóis presentes na estrutura ($SiOH_{Estrutural}$) e gerados pela decomposição do cátion $C_{16}Me_3^+$ ($SiOH_{Cátion}$)179

Tabela B.4: Razões molares Cátion: SiO_2 e $SiOH_{Estrutural}:SiO_2$ da sílica sintetizada com o surfactante $C_{16}Me_3Br$ 180

Tabela C.1: Tempos de retenção dos reagentes e produtos da reação modelo de transesterificação183

Sobre a autora

Natural de Araxá, cidade do interior de Minas Gerais, Ana Flavia Pinheiro de Campos nasceu no dia 13 de fevereiro de 1986. É filha de Agnaldo Gomes de Campos e Patricia Pinheiro de Campos. Os primeiros contatos com a pesquisa aconteceram ao ingressar em 2001 no Centro Federal de Educação Tecnológica do Estado de Minas Gerais-CEFET/MG, onde cursou o ensino médio e o curso técnico de mineração. Em 2004 ingressou no curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia-UFU onde desenvolveu trabalhos de iniciação científica sob a orientação dos professores, Dr. Carlos Henrique Ataíde e Dr. Moilton Ribeiro Franco Júnior. Neste período teve a oportunidade de trabalhar com o desenvolvimento de leitos fluidizados e ainda com a determinação da solubilidade de alguns compostos orgânicos em soluções aquosas de eletrólitos. A partir de 2009 deu início a carreira acadêmica, realizando o mestrado na mesma instituição, sob orientação do Prof. Dr. Ricardo Reis Soares e desenvolvendo o tema; “Avaliação de catalisadores na reação de desidratação do glicerol”. Em 2011 iniciou o doutorado em Engenharia Química na Universidade Federal de São Carlos-UFSCar. Sob orientação do Prof. Dr. Dilson Cardoso vem desenvolvendo o tema de “Síntese e propriedades de sílicas híbridas contendo surfactantes catiônicos” para uso como catalisadores básicos na reação de transesterificação.