

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

EDILENE DEISE DA SILVA

***“Formação de mesoporosidade em zeólitas ZSM-5 -  
Avaliação do método de preparação e do potencial  
como catalisador ácido através do craqueamento de  
cicloexano.”***

SÃO CARLOS – SP

2012

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

EDILENE DEISE DA SILVA

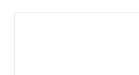
***“Formação de mesoporosidade em zeólitas ZSM-5 -  
Avaliação do método de preparação e do potencial como  
catalisador ácido através do craqueamento de cicloexano.”***

Tese apresentada ao Programa de Pós-  
graduação em Engenharia Química da  
Universidade Federal de São Carlos como parte  
dos requisitos necessários à obtenção do título  
de Doutor em Engenharia Química

Orientador: Ernesto Antonio Urquieta-González

São Carlos – SP – Brasil

2012



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

S586fz

Silva, Edilene Deise da.

Formação de mesoporosidade em zeólitas ZSM-5 :  
avaliação do método de preparação e do potencial como  
catalisador ácido através do craqueamento de cicloexano /  
Edilene Deise da Silva. -- São Carlos : UFSCar, 2012.  
164 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos,  
2012.

1. Catálise. 2. Zeólita. 3. ZSM-5. 4. Materiais micro-  
mesoporosos. 5. Craqueamento catalítico. I. Título.

CDD: 660.2995 (20<sup>a</sup>)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **EDILENE DEISE DA SILVA**, APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS EM 27 DE ABRIL DE 2012.

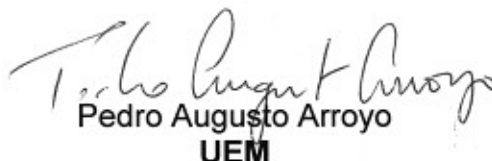
BANCA EXAMINADORA:



Ernesto Antonio Urquieta-González  
**Orientador / UFSCar**



Maritza Montoya Urbina  
**UFAL**



Pedro Augusto Arroyo  
**UEM**



Wagner Alves Carvalho  
**UFABC**



Dilson Cardoso  
**UFSCar**

## DEDICATÓRIA

Aos meus pais, José e Maria Tereza,  
por todo amor, apoio, compreensão e lições de vida.

A minha irmã Denise,  
por todo o companheirismo, acolhimento e apoio.

Ao amor da minha vida Eleandro,  
por todo o amor e carinho, pela paciência e compreensão.

## AGRADECIMENTOS

*Em primeiro lugar, agradeço a Deus por poder finalizar mais esta etapa da minha vida.*

*Gostaria de agradecer as diversas pessoas e instituições que me apoiaram durante a árdua, porém gratificante tarefa de elaboração deste estudo:*

*Em especial, agradeço ao meu orientador, professor **Ernesto Antônio Urquieta-González**, pela orientação, pelo exemplo de dedicação e de profissionalismo, pela atenção e incentivo em diversas etapas no decorrer de seis anos de nossa amizade e pelas oportunidades a mim concedidas.*

*Aos professores do DEQ **Dermeval José Sartori, Dilson Cardoso, José Maria Corrêa Bueno e José Teixeira Freire**, os quais contribuíram para minha formação.*

*Aos amigos do grupo Prof. **Marcelo Batista, Antônio Lima, Alano, Alexandre, Eduardo Baston, Guilherme, José Roberto, Kele, Marcos, Magmir, Tatiane Zanotello, William** e em especial a **Cristiane Sierra** (“Cris”), **Ediane** (“Di”), e **Rita Karolinny** (“Karol”) e **Camila Ramos** pelo apoio, ajudas experimentais, bons conselhos e pelo ombro amigo. Aos amigos do DEQ e LabCat por todo o apoio e pelos bons papos. À **Ana Paula Moura** (LIEC) pela pronta disposição em ajudar sempre que necessário.*

*Às secretarias do DEQ **Kátia, Joseane, Luciana (in memoriam), Raquel, Renata, Evelyn, Alcione** e em especial à secretária do LabCat, **Hérica** por sua paciência, eficiência e disposição em ajudar.*

*Aos técnicos: **Rômulo, Francisco (Espanhol) e Alexandra** do DEQ, além de **Helena, Ana Paula e Vítor** (DEMa).*

*Aos membros da banca examinadora tanto do exame de qualificação, quanto de defesa pela disposição em contribuir para a melhora desse trabalho.*

*Ao DEQ e LabCat/UFSCar pela infraestrutura.*

*A CAPES e ao CENPES/PETROBRAS pelo apoio financeiro.*

*A todos que direta ou indiretamente contribuíram de alguma forma para que esse trabalho fosse realizado até aqui.*

*“Conheça todas as teorias, domine todas as técnicas, mas ao tocar uma alma humana seja apenas outra alma humana.”*

*Carl G. Jung*

## RESUMO

Devido ao seu potencial como catalisador ácido e estabilidade hidrotérmica, as zeólitas USY, ZSM-5 e mordenita são utilizadas em diversos processos no refino de petróleo e em petroquímica. Com a descoberta de novas jazidas no Brasil, a indústria do petróleo deve se adequar tecnologicamente para ter capacidade de processar frações pesadas e atender o aumento da demanda por derivados de maior valor agregado (gasolina, diesel e olefinas). Para isso, um desempenho mais eficiente no uso dessas zeólitas pode ser alcançado melhorando a acessibilidade aos sítios ativos e/ou reduzindo o caminho difusional no interior do seu sistema microporoso. Nesse contexto, o objetivo do estudo foi sintetizar zeólitas ZSM-5 com estrutura hierárquica de poros e avaliar seu potencial como catalisador ácido por meio do craqueamento de cicloexano, utilizado como molécula modelo. Na síntese desses materiais foram utilizados o carbono *Black Pearls 2000* e uma molécula surfactante organossilano, como agentes direcionadores da formação de mesoporos. As zeólitas foram caracterizadas por difração de raios X, fisissorção de nitrogênio, espalhamento de raios X a baixos ângulos, microscopia eletrônica de varredura e transmissão, ressonância magnética nuclear do núcleo  $^{27}\text{Al}$ , fluorescência de raios X, espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier e dessorção de amônia a temperatura programada. As propriedades e atividade ácida das zeólitas sintetizadas foram comparadas às de uma zeólita ZSM-5 isenta de mesoporosidade. Os resultados revelaram que as metodologias de síntese foram efetivas na formação de cristais de zeólita ZSM-5 contendo a microporosidade intrínseca da estrutura MFI combinada à presença intracristalina de mesoporos. O carbono *Black Pearls 2000* gerou mesoporos que foram uma replica inversa das partículas desse material com diâmetro médio de 12 nm e o surfactante anfifílico mesoporos com diâmetros em torno de 4 nm. O craqueamento de cicloexano mostrou que os sólidos com estrutura hierárquica de poros mantiveram o potencial ácido de zeólitas ZSM-5, sendo os rendimentos e seletividades dessa reação similares para todas as zeólitas micro-mesoporosas sintetizadas. A presença de mesoporos favoreceu, entretanto, a formação de produtos resultantes de isomerização e transferência de hidrogênio.



## ABSTRACT

Due to their potential as acid catalyst and hydrothermal stability, USY, ZSM-5 and modernite zeolites are widely used in several processes of petroleum refining and petrochemical industries. With the discovery of new reserves in Brazil, the petroleum industry must adequate its technology to be able to process heavy oil fractions and satisfy the increased demand for more valuable derivatives (gasoline, diesel and olefins). To achieve this, a better performance of such zeolites needs to be reach by improvement of the active sites accessibility and/or diminishing the diffusion path inside of their microporous system. In this context, the objective of this research was to synthesize ZSM-5 zeolites with hierarchical pore structure and evaluate their potential as acid catalyst in the cracking of hydrocarbons, using cyclohexane as model molecule. In the synthesis of these materials, Black Pearls 2000 carbon and an organosilane surfactant molecule were employed as structure-directing agent for mesopores formation. Zeolites were characterized by X-ray fluorescence, X-ray diffraction, nitrogen physisorption, small-angle X-ray scattering, scanning electron microscopy, nuclear magnetic resonance of  $^{27}\text{Al}$  nucleus, Fourier transformed infrared spectroscopy and ammonium temperature programmed desorption. The properties and acid activity of the synthesized zeolites were compared with a ZSM-5 zeolite without mesopores. The results revealed that the used synthesis methodologies were effective in the formation of crystals of ZSM-5 zeolite containing the intrinsic micropores of the MFI structure combined with the presence of intracrystalline mesopores. The Black Pearls 2000 carbon generated mesopores that were an inverse replica of the carbon particles with an average diameter of 12 nm and the amphiphilic surfactant mesopores with diameters of about 4 nm. The cracking of cyclohexane showed that the solids with hierarchical structure of pores preserved the acid potential of ZSM-5 zeolites, with all the micro-mesoporous zeolites presenting similar catalytic behaviour related with the yield and selectivity in the considered reaction. Other hand, the presence of mesopores favoured the formation of products resulting from isomerization and hydrogen transfer reactions.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 2.1 –</b>	(A) Unidades básicas de construção, (B) Unidades secundárias de construção e (C) alguns poliedros presentes em estruturas zeolíticas (GIANNETO, 1990) .....	30
<b>Figura 2.2 –</b>	Estruturas de algumas zeólitas e seus sistemas de microporos com respectivas dimensões (GIANNETO, 1990) ..	31
<b>Figura 2.3 –</b>	“Abertura” dos poros de diferentes zeólitas conforme o número de tetraedros (SCHMIDT, 2006). .....	32
<b>Figura 2.4 –</b>	Centros ácidos das zeólitas (A) sítios de Brønsted e (B) sítios de Lewis. (GONÇALVES, 2006) .....	35
<b>Figura 2.5 –</b>	Etapas da construção da estrutura da zeólita MFI (MEIER et al., 1996) .....	36
<b>Figura 2.6 –</b>	Sistema tridimensional de canais em um cristal típico com estrutura MFI (LAI et al., 2004) .....	37
<b>Figura 2.7 –</b>	Síntese hidrotérmica de zeólitas: as ligações Si-O e Al-O são convertidas por um meio aquoso mineralizante (OH <sup>-</sup> ) em produto cristalino (ligações Si-O-Al) em que a microporosidade é definida pela estrutura (CUNDY E COX, 2003) .....	38
<b>Figura 2.8 –</b>	Exemplo de um conversor catalítico de uma unidade de FCC (SCHMIDT, 2006) .....	41
<b>Figura 2.9 –</b>	Esquema de uma unidade de craqueamento catalítico (PEREIRA, 2009) .....	42
<b>Figura 2.10 –</b>	Composição média dos materiais constituintes de um catalisador de FCC (PEREIRA, 2007) .....	44
<b>Figura 2.11 –</b>	Íons carbênio: A) primário, B) secundário e C) terciário. (MARTENS E JACOBS, 2001) .....	45

<b>Figura 2.12</b> – Diferentes tipos configuracionais do íon carbônio. (MARTENS E JACOBS, 2001) .....	45
<b>Figura 2.13</b> – Diferentes mecanismos de iniciação da reação de craqueamento. (MARTENS E JACOBS, 2001) .....	47
<b>Figura 2.14</b> – Representação da reação de transferência de hidreto na etapa de propagação (MARTENS E JACOBS, 2001). .....	48
<b>Figura 2.15</b> - Representação da reação de craqueamento na etapa de propagação (MARTENS e JACOBS, 2001) .....	48
<b>Figura 2.16</b> – Representação da etapa de terminação (MARTENS e JACOBS, 2001). .....	49
<b>Figura 2.17</b> – Ilustração das formas de materiais mesoporosos (TAO et al. 2006) .....	52
<b>Figura 2.18</b> – Ilustração das várias formas de combinações hierárquicas de micro e mesoporos (PÉREZ-RAMÍREZ et al. 2008) .....	53
<b>Figura 2.19</b> – Ilustração de material zeolítico com poros desordenados (TAO et al. 2006) .....	54
<b>Figura 2.20</b> – Influência da razão Si/Al na formação de mesoporos em zeólita ZSM-5 (GROEN et al., 2004) .....	55
<b>Figura 2.21</b> – Ilustração esquemática da formação de mesoporosidade em zeólita utilizando-se de nano partículas de carbono como molde (JACOBSEN et al., 2000) .....	57
<b>Figura 2.22</b> – Amostras sintetizadas com diferentes quantidades de carbono adicionadas ao gel de síntese: (A) Isotermas de adsorção de nitrogênio das amostras ZSM-5 convencional (X); ZSM-5/4 (-), ZSM-5/8 (□), e ZSM-5/12 (△) ZSM-5/IMP (◇). (B) Distribuição de diâmetro de mesoporo: ZSM-5/3 (1), ZSM-5/6 (2), ZSM-5/10 (3) e ZSM-5/IMP (4) (PAVLAČKOVÁ et al., 2006) .....	59

<b>Figura 2.23</b> –	Micrografias das amostras: (a) ZSM-5 convencional, (b) ZSM-5 preparada pela adição do carbono e (c) ZSM-5 preparada por impregnação (PAVLAČKOVÁ et al., 2006) .....	59
<b>Figura 2.24</b> –	Estrutura da molécula de um organossilano (CHOI et al., 2006) .....	60
<b>Figura 2.25</b> –	Zeólitas ZSM-5 com variação do diâmetro de mesoporos. (A) isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio e (B) distribuição de diâmetro poros (BJH) (CHOI et. al., 2006) .....	61
<b>Figura 2.26</b> –	Análise de microscopia eletrônica da zeólita ZSM-5 mesoporosa (A) MEV e (B) MET (CHOI et. al., 2006) .....	62
<b>Figura 2.27</b> –	Perfis de TPD de amônia dos diferentes aluminossilicatos (CHOI et. al., 2006) .....	62
<b>Figura 2.28</b> –	Principal rota da conversão do cicloexeno (DE LA PUENTE, SEDRAN, 2000) .....	64
<b>Figura 3.1</b> -	Curva t - plot de uma amostra típica da zeólita ZSM-5 (MUÑOZ, 2006) .....	75
<b>Figura 3.2</b> –	Desenho esquemático do sistema de avaliação de catalisadores utilizada. (ACERVO PESSOAL) .....	80
<b>Figura 4.1</b> –	Difratogramas de raios X das amostras de zeólita ZSM-5 sintetizadas na presença de diferentes quantidades de carbono BP – 2000 como direcionador de mesoporosidade. ....	85
<b>Figura 4.2</b> –	Influência da adição de carbono na cristalinidade da estrutura MFI das zeólitas ZSM-5 sintetizadas.....	85
<b>Figura 4.3</b> –	(a) Isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio e (b) Distribuição do diâmetro de poro da amostra HZ sintetizada na ausência de carbono.....	86
<b>Figura 4.4</b> –	– Ilustração de uma isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio a -196 °C, enfatizando o ETS na dessorção.....	87

<b>Figura 4.5 –</b>	(a) Isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio e (b) Distribuição do diâmetro de poro da amostra sintetizada com adição de 10% em massa de carbono ao gel de síntese, tratada hidrotermicamente por 6 dias – HZC10_6 .....	88
<b>Figura 4.6 –</b>	(a) Isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio e (b) Distribuição do diâmetro de poro da amostra sintetizada com adição de 13% em massa de carbono ao gel de síntese, tratada hidrotermicamente por 6 dias – HZC13_6 .....	88
<b>Figura 4.7 –</b>	(a) Isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio e (b) Distribuição do diâmetro de poro da amostra sintetizada com adição de 13% em massa de carbono ao gel de síntese, tratada hidrotermicamente por 8 dias – HZC13_8 .....	89
<b>Figura 4.8 –</b>	(a) Isoterma de Adsorção/Dessorção de nitrogênio e (b) Distribuição do diâmetro de poro da amostra sintetizada com adição de 23% em massa de carbono ao gel de síntese, tratada hidrotermicamente por 6 dias HZC23_6 .....	89
<b>Figura 4.9 –</b>	Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra HZ_6 .....	91
<b>Figura 4.10 –</b>	Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra HZC10-6 .....	92
<b>Figura 4.11 –</b>	Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra HZC13-6 .....	92
<b>Figura 4.12 –</b>	Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra HZC13-8 .....	92
<b>Figura 4.13 –</b>	Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra HZC23-6 . .....	93
<b>Figura 4.14 –</b>	Espectro de RMN MAS <sup>27</sup> Al das zeólitas ZSM-5 sintetizadas na presença de carbono comerciais. ....	94
<b>Figura 4.15 –</b>	Espectro no infravermelho das zeólitas ZSM-5 sintetizadas ..	95

<b>Figura 4.16</b> –	Análises de TPD-NH <sub>3</sub> das zeólitas ZSM-5 hierárquicas sintetizadas na presença de carbono CB – 2000.....	97
<b>Figura 4.17</b> –	Espectros de SAXS das amostras de zeólitas ZSM-5, sintetizadas na presença do organossilano TPOAC em diferentes temperaturas por 5 dias .....	98
<b>Figura 4.18</b> –	Espectros de SAXS das amostras de zeólitas ZSM-5, sintetizadas na presença do organossilano TPOAC a 130 °C por diferentes tempos de tratamento hidrotérmico .....	99
<b>Figura 4.19</b> –	Difratograma das amostras de zeólitas ZSM-5 sintetizadas na presença do organossilano TPOAC em diferentes temperaturas por 5 dias .....	100
<b>Figura 4.20</b> –	Difratograma das amostras de zeólitas ZSM-5 sintetizadas na presença do organossilano TPOAC a 130 °C por diferentes tempos de tratamento hidrotérmico .....	100
<b>Figura 4.21</b> –	Difratograma das amostras de zeólitas ZSM-5 sintetizadas na presença do organossilano TPOAC a 150 °C por diferentes tempos de tratamento hidrotérmico .....	101
<b>Figura 4.22</b> –	(a) Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio e (b) Distribuição do diâmetro de poros da amostra sintetizada com organossilano TPOAC a 130 °C por 5 dias .....	102
<b>Figura 4.23</b> –	(a) Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio e (b) Distribuição do diâmetro de poros da amostra sintetizada com organossilano TPOAC a 130 °C por 9 dias .....	103
<b>Figura 4.24</b> –	(a) Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio e (b) Distribuição do diâmetro de poro da amostra sintetizada com organossilano TPOAC a 150 °C por 5 dias .....	103
<b>Figura 4.25</b> –	a) Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio e (b) Distribuição do diâmetro de poro da amostra sintetizada com organossilano TPOAC a 150 °C por 9 dias .....	104

<b>Figura 4.26</b> – (a) Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio e (b) Distribuição do diâmetro de poro da amostra sintetizada com organossilano TPOAC a 150 °C por 5 dias com razão Si/TPOAC igual a 5,08 .....	104
<b>Figura 4.27</b> – (a) Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio e (b) Distribuição do diâmetro de poro da amostra sintetizada com organossilano TPOAC a 180 °C por 5 dias .....	105
<b>Figura 4.28</b> – Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra HZ <sub>TPOAC</sub> 130-5 .....	107
<b>Figura 4.29</b> – Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra HZ <sub>TPOAC</sub> 130-9 .....	107
<b>Figura 4.30</b> – Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra HZ <sub>TPOAC</sub> 150-5.....	107
<b>Figura 4.31</b> – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra HZ <sub>TPOAC</sub> 150-5 .....	108
<b>Figura 4.32</b> – Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra HZ <sub>TPOAC</sub> 150-9 .....	108
<b>Figura 4.33</b> – Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra HZ <sub>TPOAC</sub> 150 - B .....	108
<b>Figura 4.34</b> – Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra HZ <sub>TPOAC</sub> 180-5 .....	109
<b>Figura 4.35</b> – Espectros de RMN MAS 27Al das amostras de zeólitas ZSM-5 sintetizadas com organossilano TPOAC .....	110
<b>Figura 4.36</b> – Espectros de IR das amostras sintetizadas: (a) HZ <sub>TPOAC</sub> 130-5, (b) HZ <sub>TPOAC</sub> 150-5, (c) HZ <sub>TPOAC</sub> 180-5, (d) HZ <sub>TPOAC</sub> 130-9 ..	111
<b>Figura 4.37</b> – Gráfico das análises de TDP-NH <sub>3</sub> das zeólitas ZSM-5 hierárquicas sintetizadas na presença de TPOAC com variação de temperatura e tempo. ....	113

<b>Figura 4.38</b>	– Difratoograma das amostras de zeólita ZSM-5 sintetizadas na presença de diferentes organossilanos a 150 °C por 5 dias. .	114
<b>Figura 4.39</b>	– Difratoograma das amostras sintetizadas na presença do organossilano TPDAC em diferentes temperaturas por 5 dias. ....	115
<b>Figura 4.40</b>	– (a) Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio e (b) Distribuição do diâmetro de poro da amostra sintetizada com organossilano TPOAC a 150 °C por 5 dias. ....	116
<b>Figura 4.41</b>	– (a) Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio e (b) Distribuição do diâmetro de poro da amostra sintetizada com organossilano TPDAC a 150 °C por 5 dias .....	117
<b>Figura 4.42</b>	– (a) Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio e (b) Distribuição do diâmetro de poro da amostra sintetizada com organossilano TPDAC a 180 °C por 5 dias .....	117
<b>Figura 4.43</b>	– (a) Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio e (b) Distribuição do diâmetro de poro da amostra sintetizada com organossilano TPHAC a 150 °C por 5 dias .....	118
<b>Figura 4.44</b>	– Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra HZ <sub>TPOAC</sub> 150-5 .....	119
<b>Figura 4.45</b>	– Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra HZ <sub>TPHAC</sub> 150-5 .....	120
<b>Figura 4.46</b>	– Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra HZ <sub>TPDAC</sub> 150-5 .....	120
<b>Figura 4.47</b>	– Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra HZ <sub>TPDAC</sub> 180-5 .....	120
<b>Figura 4.48</b>	– Resultado de RMN MAS 27Al das zeólitas ZSM-5 sintetizadas com organossilano .....	122
<b>Figura 4.49</b>	– Espectros de IR das amostras sintetizadas: HZ <sub>TPDAC</sub> 150-5, HZ <sub>TPHAC</sub> 150-5 e HZ <sub>TPOAC</sub> 150-5. ....	123



<b>Figura 4.50</b> – Gráfico das análises de TDP-NH <sub>3</sub> das zeólitas ZSM-5 hierárquicas sintetizadas na presença de TPOAC, TPDAC e TPHAC com variação de temperatura e tempo .....	125
<b>Figura 4.51</b> – Curvas de conversão do cicloexano a 400 °C em função do tempo de reação para as zeólitas ZSM-5 sintetizadas na ausência e na presença de diferentes quantidades de carbono. ....	126
<b>Figura 4.52</b> – Curvas de seletividade a Ci em função do tempo de reação para as zeólitas sintetizadas. ....	130
<b>Figura 4.53</b> – Curvas de rendimento a Ci em função do tempo de reação para as zeólitas sintetizadas. ....	130
<b>Figura 4.54</b> – Curvas de conversão do cicloexano a 400 °C em função do tempo de reação para as zeólitas ZSM-5 sintetizadas com o organossilano TPOAC como direcionador de mesoporosidade. ....	131
<b>Figura 4.55</b> – Curvas de conversão do cicloexano a 400 °C em função do tempo de reação para as zeólitas ZSM-5 sintetizadas com os organossilanos TPOAC, TPHAC e TPDAC como direcionadores de mesoporosidade. ....	132
<b>Figura 4.56</b> – Curvas de rendimento a Ci em função do tempo de reação para as zeólitas sintetizadas: (A) em diferentes temperaturas, (B) com diferentes organossilanos e (C) e (D) em diferentes tempos de síntese. ....	134
<b>Figura 4.57</b> – Curvas de seletividade a Ci em função do tempo de reação para as zeólitas sintetizadas (A) em diferentes temperaturas, (B) com diferentes organossilanos e (C) e (D) em diferentes tempos de síntese. ....	135

## LISTA DE QUADROS

<b>Quadro 2.1 –</b>	Possíveis mecanismos de cisão $\beta$ em íons carbênio secundários e terciários (MARTENS e JACOBS, 2001) ....	49
<b>Quadro 2.2 –</b>	Reações do processo de craqueamento catalítico (SCHERER, 2009) .....	50

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 2.1 –</b>	Classificação quanto ao teor de sílica na rede (PAYRA; DUTTA, 2003) .....	33
<b>Tabela 3.1 –</b>	Nomenclatura e condições utilizadas na síntese das zeólitas ZSM-5 usando molde rígido (carbono BP 2000) .....	71
<b>Tabela 3.2 –</b>	Nomenclatura e condições de síntese das zeólitas ZSM-5 usando o organossilano TPOAC como molde direcionador de mesoporoso. ....	73
<b>Tabela 3.3 –</b>	Nomenclatura e condições de síntese das zeólitas ZSM-5 usando o organossilano TPDAC e TPHAC como molde direcionador de mesoporosos. ....	75
<b>Tabela 4.1 –</b>	Resultados das medidas de adsorção de nitrogênio das zeólitas sintetizadas na presença de carbono comercial .....	92
<b>Tabela 4.2 –</b>	Composição química das zeólitas ZSM-5 preparadas. ....	95
<b>Tabela 4.3 –</b>	Dados relativos das frequências vibracionais e suas atribuições para zeólitas sintetizadas. ....	97
<b>Tabela 4.4 –</b>	Resultados da análise de TDP-NH <sub>3</sub> .....	98
<b>Tabela 4.5 –</b>	Propriedades texturais das amostras sintetizadas com TPOAC. ....	106
<b>Tabela 4.6 –</b>	Composição química das zeólitas MFI preparadas .....	110
<b>Tabela 4.7 –</b>	Dados relativos das frequências vibracionais e suas atribuições das zeólitas ZSM-5 sintetizadas.....	113
<b>Tabela 4.8 –</b>	Resultados da análise de TDP-NH <sub>3</sub> .....	114
<b>Tabela 4.9 –</b>	Propriedades texturais das amostras sintetizadas com os organossilanos TPOAC, TPHAC e TPDAC.....	119
<b>Tabela 4.10 –</b>	Composição química das zeólitas preparadas .....	122

<b>Tabela 4.11 –</b>	Dados relativos das frequências vibracionais e suas atribuições para zeólitas sintetizadas .....	124
<b>Tabela 4.12 –</b>	Resultados da análise de TDP-NH <sub>3</sub> .....	125
<b>Tabela 4.13 –</b>	Produtos gerados no craqueamento do cicloexano sobre uma zeólita comercial e zeólitas sintetizadas utilizando carbono como direcionador de mesoporos. ....	127
<b>Tabela 4 14 –</b>	Produtos gerados no craqueamento do cicloexano sobre as zeólitas sintetizadas com organossilano como direcionadores de mesoporos. ....	133

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

$A_{ext}$  – Área externa.

$A_i$  – Área do componente  $i$ .

$A_{mic}$  – Área de Microporos.

ANP – Agência Nacional do Petróleo.

BP – carbono comercial negro de fumo - Black Pearls.

BET – Brunauer, Emmet, e Teller.

$C_i$  – Hidrocarboneto com  $i$  átomos de Carbono

$C_P$  – Número de Átomos de Carbono nos Produtos.

$C_R$  – Número de Átomos de Carbono do Reagente.

DEMA – Departamento de Engenharia de Materiais.

DEQ – Departamento de Engenharia Química.

DQ – Departamento de Química.

DRX – Difração de Raios X

FCC – Processo de Craqueamento Catalítico em leito Fluidizado.

$f_i$  – fração molar  $i$

FID – Flame Ionization Detection

GLP – Gás Liquefeito de Petróleo.

HZ – Zeólita na forma ácida

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry.

IZA – International Zeolite Association.

LCO – Óleo Leve de Reciclo ou Diesel de Craqueamento.

m/m – Massa por Massa.

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

$M_n$  – Metal de valência  $n$ .

ppm – Partes por milhão.

$Re_{C_i}$  – Rendimento ao componente  $C_i$ .

RMR – Resposta Molar Relativa.

$Se_{C_i}$  – Seletividade ao componente  $C_i$

$Se_{C \leq 6}$  – Seletividade a produtos com número de carbono menor ou igual a 6.

STP – condições padrão de temperatura e pressão

T – átomo capaz de formar tetraedros  $TO_4$ , geralmente Si e Al.

TPD- $NH_3$  – Dessorção a Temperatura programada de Amônia.

USY – Zeólita Y ultraestabilizada.

$V_{mic}$  – Volume de microporos.

WHSV – *Weight Hourly Space Velocity*

X % - Conversão.

Y – Zeólita Y, código IZA: FAU.

ZSM-5 – Zeólita ZSM-5, código IZA: MFI.

$\tau$  – Tempo espacial.

## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO</b> .....	<b>26</b>
<b>CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>29</b>
<b>2.1 Zeólitas – Aspectos Gerais</b> .....	<b>29</b>
2.1.1 Introdução .....	29
2.1.2 Estrutura das zeólitas.....	30
2.1.3 Propriedades das zeólitas .....	33
2.1.3.1 Acidez em zeólitas.....	34
<b>2.2 Zeólita ZSM-5</b> .....	<b>36</b>
2.2.1 Estrutura .....	36
2.2.2 Síntese hidrotérmica de zeólitas ZSM-5 .....	37
2.2.3 Utilização da zeólita ZSM-5 nas refinarias de petróleo brasileiras .....	39
2.2.3.1 O processo de Craqueamento Catalítico Fluido .....	39
2.2.3.2 O catalisador do processo FCC.....	42
2.2.3.3 Mecanismo reacional do craqueamento catalítico .....	44
2.2.3.4 Reações envolvidas no craqueamento catalítico.....	46
2.2.3.5 Novos desafios do processo de FCC .....	51
<b>2.3 Criação de Mesoporosidade em Zeólitas ZSM-5</b> .....	<b>52</b>
2.3.1 Síntese de zeólitas ZSM-5 utilizando carbono Negro de Fumo como direcionador de mesoporosidade .....	56
2.3.2 Síntese de ZSM-5 utilizando organossilano como direcionador de mesoporos .....	60
<b>2.4 Avaliação Catalítica dos Materiais Zeolíticos com Moléculas Modelos Naftênicas</b> .....	<b>63</b>
<b>2.5 Análise Crítica do Estado da Arte e Objetivos</b> .....	<b>64</b>
<b>CAPÍTULO III – MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>67</b>
<b>3.1 Materiais e Procedências</b> .....	<b>67</b>
3.1.1 Gases .....	67
3.1.2 Líquidos .....	67
3.1.3 Sólidos .....	68

<b>3.2 Sínteses das zeólitas ZSM-5</b> .....	<b>68</b>
3.2.1. Síntese de zeólita ZSM-5 utilizando Negro de Fumo como molde na formação de mesoporos .....	68
3.2.2 Síntese de zeólita ZSM-5 utilizando o organossilano TPOAC comercial como molde na formação de mesoporos .....	70
3.2.3. Síntese de zeólita ZSM-5 utilizando organossilanos TPHAC e TPDAC sintetizados como moldes na formação de mesoporos .....	71
3.2.3.1 Preparação dos organossilanos TPHAC e TPDAC .....	71
3.2.3.2 Síntese das amostras de zeólita ZSM-5 com o organossilano TPDAC e o TPHAC .....	72
3.2.4 Obtenção da forma protônica das zeólitas sintetizadas .....	73
<b>3.3 Técnicas usadas na caracterização das zeólitas</b> .....	<b>73</b>
3.3.1 Difração de raios X.....	74
3.3.2 Espalhamento de raios X a ângulos pequenos (SAXS) .....	74
3.3.3 Fisissorção de nitrogênio .....	75
3.3.4 Microscopia eletrônica de varredura .....	76
3.3.5 Microscopia eletrônica de transmissão .....	77
3.3.6 Espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX) .....	77
3.3.7 Ressonância magnética nuclear (RMN) no estado sólido do núcleo <sup>27</sup> Al com rotação no ângulo mágico (MAS) .....	77
3.3.8 Espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR).....	78
3.3.9 Dessorção a temperatura programada de amônia (DTP-NH <sub>3</sub> ).....	79
<b>3.4 Avaliação catalítica</b> .....	<b>79</b>
3.4.1 Determinação da atividade catalítica .....	82
3.4.1.1 Cálculo da conversão dos reagentes a produtos.....	82
3.4.1.2 Cálculo do rendimento e seletividade a produtos. ....	83
<b>CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>84</b>
<b>4.1 Síntese de zeólita ZSM-5 utilizando carbono BP2000 como agente direcionador de mesoporos</b> .....	<b>84</b>
4.1.1 Difração de Raios X .....	84
4.1.2 Fisissorção de nitrogênio .....	86



4.1.3 Microscopia eletrônica de varredura .....	91
4.1.4 Espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX) .....	93
4.1.5 Ressonância magnética nuclear do <sup>27</sup> Al .....	94
4.1.6 Espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR).....	94
4.1.7 Dessorção a temperatura programada de amônia (DTP-NH <sub>3</sub> ).....	96
<b>4.2 Síntese de zeólita ZSM-5 utilizando organossilano comercial TPOAC como agente direcionador da formação de mesoporos .....</b>	<b>98</b>
4.2.1 Difração de raios X.....	98
4.2.2 Fisissorção de nitrogênio .....	101
4.2.3 Microscopia eletrônica de varredura e transmissão .....	106
4.2.4 Espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX) .....	109
4.2.5 Ressonância magnética nuclear de <sup>27</sup> Al .....	110
4.2.6 Espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR).....	111
4.2.7 Dessorção a temperatura programada de amônia (DTP-NH <sub>3</sub> ).....	112
<b>4.3 Síntese de zeólita ZSM-5 utilizando TPDAC e TPHAC sintetizados como moldes na formação de poros .....</b>	<b>114</b>
4.3.1 Difração de raios X.....	114
4.3.2 Fisissorção de nitrogênio .....	115
4.3.3 Microscopia eletrônica de varredura .....	119
4.3.4 Espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX) .....	121
4.3.5 Ressonância magnética nuclear do <sup>27</sup> Al .....	121
4.3.6 Espectroscopia na região do Infravermelho (FT-IR) .....	122
4.3.7 Dessorção a temperatura programada de amônia (DTP-NH <sub>3</sub> ).....	124
<b>4.4 Avaliação Catalítica.....</b>	<b>126</b>
4.4.1 Conversão do cicloexano sobre os materiais sintetizados com carbono como direcionador de mesoporos.....	126
4.4.1.2 <i>Rendimento e Seletividade</i> .....	128
4.4.2 Conversão do cicloexano sobre os materiais sintetizados com organossilano como direcionador da formação de mesoporos.....	131
4.4.1.2 <i>Rendimento e Seletividade</i> .....	133

<b>Capítulo V – Conclusões .....</b>	<b>137</b>
<b>Capítulo VI – Propostas para trabalhos futuros .....</b>	<b>139</b>
<b>Capítulo VII – Referências Bibliográficas.....</b>	<b>140</b>
<b>APÊNDICE .....</b>	<b>151</b>
<b>AP – A.1 – Caracterização da zeólita ZSM-5 comercial (Sn55).....</b>	<b>151</b>
<b>Apêndice B.....</b>	<b>153</b>
AP – B.1 – Caracterização do Carbono Negro de Fumo Black Pearls 2000.....	153
<b>Apêndice C.....</b>	<b>155</b>
AP – C.1 – Ajuste das curvas de conversão em função do tempo de reação como estimativa de conversão inicial.....	155
<b>ANEXOS .....</b>	<b>158</b>
<b>ANEXO A .....</b>	<b>158</b>
<b>AN – A.1 – Classificação das isotermas de adsorção e dessorção .....</b>	<b>158</b>
<b>ANEXO B .....</b>	<b>162</b>
AN – B.1 – Cálculo da composição usando RMR (Resposta Molar Relativa)...	162
AN – B.2 – Cálculo da conversão por balanço de carbono.....	164

## CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO

As zeólitas são largamente utilizadas como catalisadores em reações de catálise ácida, presentes nos processos da indústria do refino de petróleo em razão de sua elevada atividade catalítica e alta estabilidade térmica e hidrotérmica. Esses materiais geralmente exibem uma alta área superficial, que está diretamente relacionada à sua estrutura microporosa. Outro efeito positivo desse grupo de materiais é sua seletividade de forma, também ocasionada pela presença de microporos (MARCILLY, 2000), porém, os mesmos têm seu desempenho severamente limitado em reações que envolvem moléculas volumosas.

A descoberta dos Materiais Mesoporosos Ordenados (MMO) da família M41S, realizada pelos cientistas da Mobil Oil Corporation no início dos anos 90, possibilitou novas perspectivas para vários segmentos industriais. A peneira molecular mesoporosa MCM-41, por exemplo, atraiu interesse considerável por causa de sua elevada área superficial específica, além do arranjo hexagonal uniforme de seus mesoporos cilíndricos, que exibiam potencialidade para o uso como catalisadores no processamento de moléculas volumosas. Contudo, até o momento os materiais mesoporosos não conseguiram substituir os catalisadores zeolíticos na indústria de refino de petróleo e petroquímica, devido às propriedades únicas das zeólitas, como a acidez e a estabilidade hidrotérmica (TAGUCHI, SCHÜTH, 2005).

Atualmente, com a descoberta de novas e grandes jazidas de petróleo no Brasil, a indústria de refino do petróleo objetiva aproveitar cada vez mais as frações pesadas do petróleo, visando à obtenção de derivados de maior valor agregado, como os combustíveis e os insumos da indústria petroquímica, uma vez que a demanda por poliolefinas apresentou aumento considerável nos últimos anos. Para isso, a acessibilidade das moléculas volumosas, que compõem esse tipo de carga, aos sítios ativos do material zeolítico é de suma importância.

Durante a última década, os materiais que combinam micro e mesoporosidade tornaram-se alvo de muitos estudos e pesquisas. Esses trabalhos propõem diferentes metodologias para a síntese desses novos materiais (van DONK

et al., 2011), que de forma sucinta podem ser classificadas em duas classes: rotas pós-síntese (técnicas destrutivas) e rotas diretas (técnicas construtivas).

Nas rotas pós-síntese, primeiramente a zeólita é formada e posteriormente submetida a um tratamento adicional que pode ser de caráter básico ou ácido. Nesse caso, a mesoporosidade decorre da extração seletiva dos átomos de alumínio ou silício da estrutura microporosa, por isso, esta metodologia foi também denominada de desmetalização. Porém, a aplicabilidade desse método depende fortemente da estrutura da zeólita, assim como da sua razão silício/alumínio.

Várias técnicas inovadoras que exemplificam a rota direta têm sido desenvolvidas nos últimos anos. Esta estratégia de síntese é subdividida pelo uso ou não de moldes usados para direcionar ou simplesmente moldar os mesoporos. Em geral, é feita uma diferenciação entre os tipos de moldes segundo sua natureza física. Os moldes rígidos mais usados são as nanopartículas de carbonos, enquanto que os moldes moles são tipicamente sistemas moleculares organizados (MOS) e sistemas poliméricos organizados (POS), e mais recentemente outros surfactantes mais específicos têm sido desenvolvidos especificamente para a formação de materiais mesoporosos com caráter zeolítico.

A cristalização de materiais zeolíticos, na presença de uma matriz rígida como molde para a formação de mesoporos (por exemplo, nanopartículas de carbono, nanofibras, carbonos mesoporosos ordenados, carbono aerogel entre outros) é uma rota de síntese versátil e muito promissora para a criação de um cristal zeolítico mesoporoso. Após a cristalização, os mesoporos são originados pela remoção do molde por meio do tratamento térmico. Esse método gera zeólitas mesoporosas altamente cristalinas, embora os mesoporos resultantes sejam orientados aleatoriamente com larga distribuição de diâmetro.

Recentemente, Choi et al. (2006) desenvolveram uma estratégia inovadora para a preparação de zeólitas altamente cristalinas possuindo também uma estrutura mesoporosa. O enfoque foi adicionar uma molécula de surfactante anfifílico organossilano ao gel de síntese como agente direcionador de mesoporos. A ligação covalente entre o grupo silanol da molécula de organossilano e os cristais em crescimento, evita a expulsão dessa molécula surfactante durante a fase de cristalização da zeólita. Nesse procedimento os diâmetros dos mesoporos são

controlados pelo tamanho da cadeia alquil do surfactante (YANG et al., 2009) o qual após sua queima gera um material com elevada área específica, mesoporos interligados a estrutura zeolítica e com potencial ácido, sendo assim, altamente promissor na aplicação catalítica envolvendo moléculas volumosas.

Considerando o contexto apresentado, este trabalho teve por objetivo a síntese de zeólitas ZSM-5 com arranjo hierárquico de poros, utilizando-se de uma metodologia de preparação que faz uso de moldes para a obtenção de mesoporos. Neste trabalho foi utilizado como molde o carbono comercial Black Pearls 2000 (Cabot Corporation) e diferentes organossilanos. As zeólitas obtidas foram caracterizadas por difração de raios X, adsorção/dessorção de nitrogênio, microscopia eletrônica de varredura e transmissão, espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier e ressonância magnética nuclear de  $^{27}\text{Al}$ , fluorescência de raios X e dessorção a temperatura programada de amônia (TPD- $\text{NH}_3$ ). O potencial dos materiais sintetizados como catalisador ácido foi avaliado por meio da reação de craqueamento de cicloexano e os resultados comparados à zeólita ZSM-5 convencional, isenta de mesoporosidade.

## CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo aborda o estado da arte do tema estudado. Desta forma, estão descritas neste capítulo as características e propriedades das zeólitas e em particular da ZSM-5, além de destacar sua importância no processo de Craqueamento Catalítico Fluído (FCC). Essa revisão aborda algumas rotas de síntese promissoras na obtenção de zeólitas com arranjo hierárquico de poros, ou seja, uma estrutura com poros em diferentes escalas de tamanho: micro e mesométrica e a avaliação do potencial desses novos materiais como catalisadores ácidos na reação de craqueamento de cicloexano.

### 2.1 Zeólitas – Aspectos Gerais

#### 2.1.1 Introdução

O termo zeólita, inicialmente utilizado para designar uma família de minerais naturais com propriedades particulares, deriva do grego *zein* (ferver) e *lithos* (pedra) (GIANNETTO, 1990). Foi o mineralogista sueco Axel Fredrick Cronstedt que, em 1756, reportou a descoberta desses materiais, verificando que os mesmos perdiam água quando aquecidos (GUISNET; RIBEIRO, 2004). Todavia, duzentos anos de trabalhos científicos foram necessários, desde a descoberta das zeólitas, para que esses sólidos porosos fossem aplicados como catalisadores em reações químicas (LUNA; SCHUCHARDT, 2001).

Devido à propriedade particular das zeólitas, em reter seletivamente moléculas por meio da exclusão por tamanho, McBain criou, em 1923, o conceito de peneira molecular. No passado, esse termo foi utilizado para denominar uma classe de materiais com arranjo regular de microporos e com dimensões bem definidas, porém, atualmente, o mesmo abrange uma maior variedade de sólidos porosos (LUNA; SCHUCHARDT, 2001).

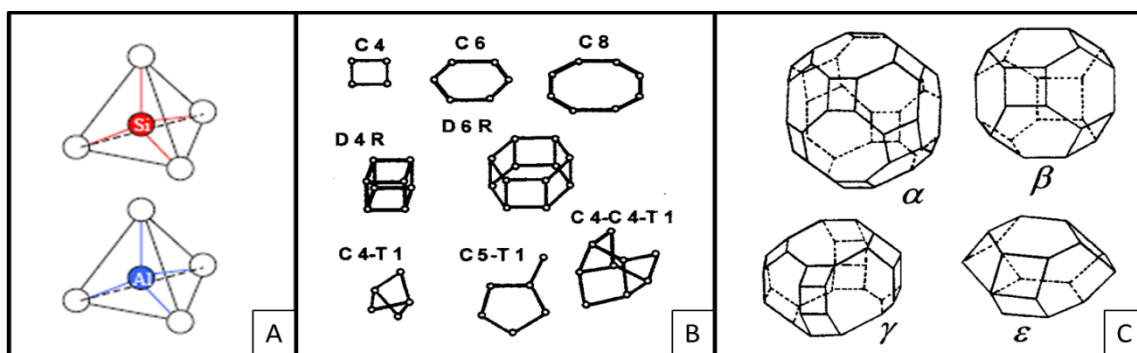
Atualmente as peneiras moleculares são classificadas pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) de acordo com o diâmetro de seus poros em: (i) peneiras moleculares microporosas, as quais abrangem sólidos

porosos com diâmetro de poro menor que 2 nm; (ii) peneiras moleculares mesoporosas, sólidos com diâmetro de poro entre 2 e 50 nm e (iii) peneiras moleculares macroporosas, sólidos com diâmetro de poro maior que 50 nm (IUPAC, 1994).

### 2.1.2 Estrutura das zeólitas

As zeólitas têm em sua composição átomos de silício e alumínio coordenados a quatro átomos de oxigênio e arranjados em uma estrutura cristalina pela combinação tridimensional de tetraedros  $TO_4$  ( $T = Si, Al$ ) (Figura 2.1 (A)). Os átomos T se unem pelos átomos de oxigênio resultando uma estrutura contínua, onde os átomos de silício ou alumínio ocupam os centros dos tetraedros e os átomos de oxigênio, os vértices, sendo estes denominadas Unidades Básicas de Construção (UBC). Como o átomo de alumínio é trivalente e está coordenado tetraedricamente na estrutura zeolítica, gera em torno de si uma carga negativa que deve ser balanceada por um contra-íon extraestrutural localizado em seus canais e cavidades de dimensões moleculares (GIANNETO, 1990).

**Figura 2.1** - (A) Unidades básicas de construção, (B) Unidades secundárias de construção e (C) alguns poliedros presentes em estruturas zeolíticas.

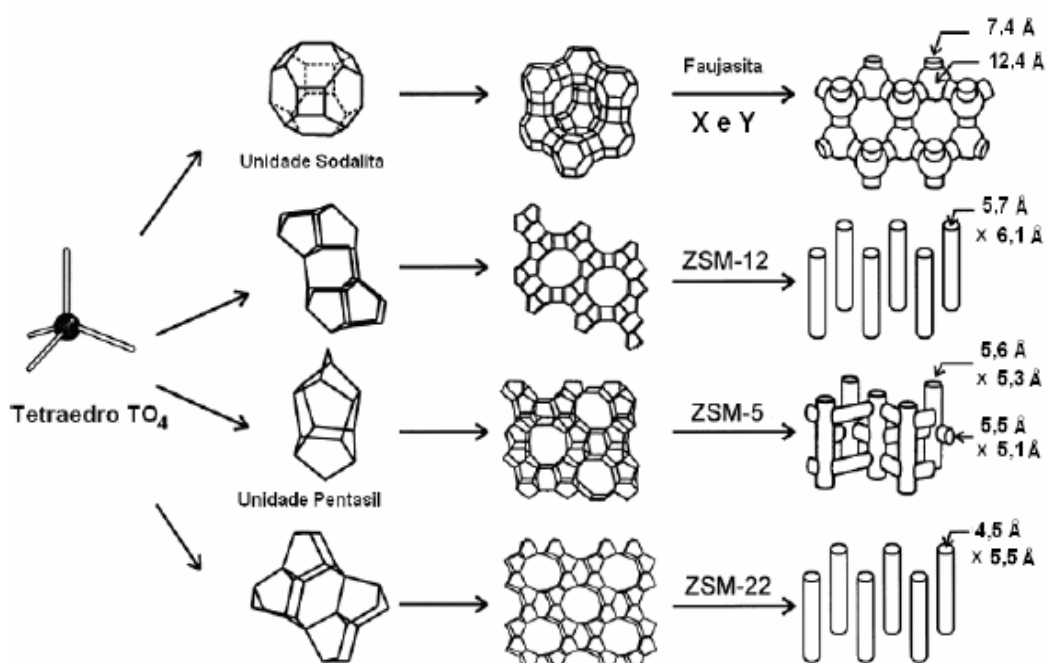


Fonte: GIANNETO, (1990)

Na Figura 2.1 (B), as letras C designam ciclos, as D significam anéis duplos, isto é, dois ciclos unidos, e, por fim, as letras T significam um tetraedro isolado, como em C5-T1, ou que completam outro ciclo, como em C4-T1 (GIANNETTO, 1990).

A maneira de encadear os tetraedros  $TO_4$  (UBC) gera as diferentes Unidades Secundárias de Construção (USC), que é o nível seguinte de organização de uma estrutura zeolítica (MEIER, 1968). Até o momento foram listados 20 tipos de USC, podendo se observar alguns exemplos destes na Figura 2.1 (B). A combinação dessas USC conduzirá à formação de diferentes poliedros (Figura 2.1 (C)), e pela combinação dos diversos poliedros se originam as estruturas cristalinas das zeólitas, como exemplo na Figura 2.2 (BARRER et al., 1959; GIANNETO, 1990).

**Figura 2.2** - Estruturas de algumas zeólitas e seus sistemas de microporos com suas respectivas dimensões.



Fonte: GIANNETO, (1990).

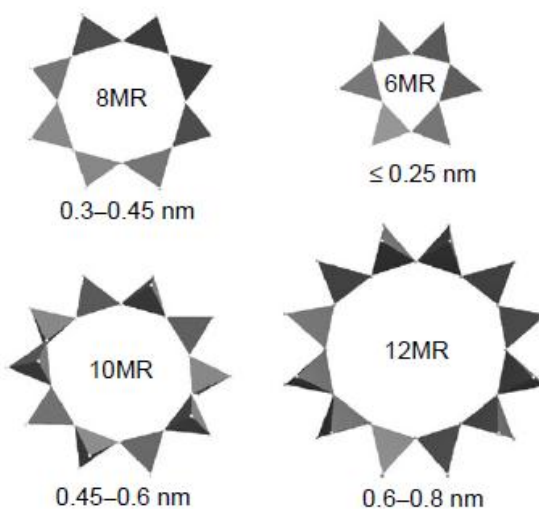
As interações tridimensionais levam às mais diferentes geometrias, formando desde grandes cavidades internas até uma série de canais que atravessam todo o material. Assim, cada tipo de zeólita possuirá uma estrutura cristalina bem definida com tamanhos de poros específicos (BRAGA; MORGON, 2007).

O tamanho dos poros das zeólitas depende fortemente de sua estrutura, podendo ser mais aberto ou mais fechado, dependendo do número de unidades  $TO_4$ . Esses poros podem ser classificados como: pequenos, médios e



grandes. Os poros pequenos possuem aberturas com oito átomos T e diâmetros entre 0,30 a 0,45nm; os poros intermediários possuem aberturas com 10 átomos T e diâmetro entre 0,45 a 0,60 nm; os poros largos possuem diâmetros em torno de 0,60 a 0,80 nm. A Figura 2.3 mostra um esquema de diâmetros típicos observados em zeólitas.

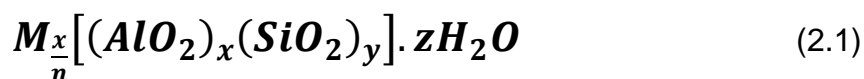
**Figura 2.3** - “Abertura” dos poros de diferentes zeólitas, conforme o número de tetraedros.



**Fonte:** SCHMIDT, (2006).

A IUPAC classifica as zeólitas com base na sua estrutura, independente da sua composição química, ao se utilizar de um código de três letras, por exemplo, FAU para as zeólitas com estrutura do tipo Faujasita (LUNA; SCHUCHARDT, 2001; CORMA, 1995). Para estruturas interrompidas, o código de três letras é precedido por um hífen, por exemplo, - CLO (cloverita), e, para materiais intercrescidos, o asterisco denota a estrutura de um hipotético membro final, por exemplo, \*BEA (beta) (McCUSKER; LIEBAU; ENGELHARDT, 2001). Assim, pode-se encontrar hoje no banco de dados da *International Zeolite Association* (IZA) mais de 190 tipos de códigos cadastrados, disponíveis em <http://www.iza-online.org>.

A composição química das zeólitas pode ser representada pela Equação 2.1 (BRECK, 1974):



Sendo que:

M: é o cátion de valência n;

x + y: é o número total de tetraedros na cela unitária de zeólitas;

z: representa a quantidade de água adsorvida.

É habitual se referir às zeólitas pelo seu teor de silício e alumínio na rede em base atômica, Si/Al, ou como razão molar dos óxidos, SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, conhecido como SAR (do inglês, *Silica / Alumina Ratio*).

Quanto à proporção Si/Al na estrutura, é usual utilizar-se dos termos baixa, intermediária ou alta sílica, assim como mostrado na Tabela 2.1. As zeólitas naturais são geralmente de baixa sílica, existindo, contudo, em algumas ocorrências minerais as de sílica intermediária (PAYRA; DUTTA, 2003). As zeólitas de alta sílica são obtidas sinteticamente, seja por síntese direta ou por modificação termoquímica da estrutura de zeólitas de menor razão Si/Al.

**Tabela 2.1.** Classificação das zeólitas quanto ao teor de sílica na rede.

Teor de sílica	Si/Al	Exemplo	
		Natural	Sintética
Baixa	1 a 1,5	A e X	A e X
Intermediária	~ 2 a 8	Mordenita	Y
Alta	~ 10 a ∞		ZSM-5

Fonte: PAYRA; DUTTA, (2003).

### 2.1.3 Propriedades das zeólitas

A partir de 1960, as zeólitas começaram a ser empregadas como catalisadores em distintas reações químicas. A sua primeira aplicação de importância ocorreu em 1962, no craqueamento catalítico de frações do petróleo (LUNA; SCHUCHARDT, 2001). A combinação das propriedades exibidas por esses materiais permite que esta classe de sólidos microporosos seja empregada em um

diversificado espectro de funções. A eficiência das zeólitas em catálise deve-se a algumas características peculiares desses materiais. As propriedades mais significativas das zeólitas são (BRECK, 1974):

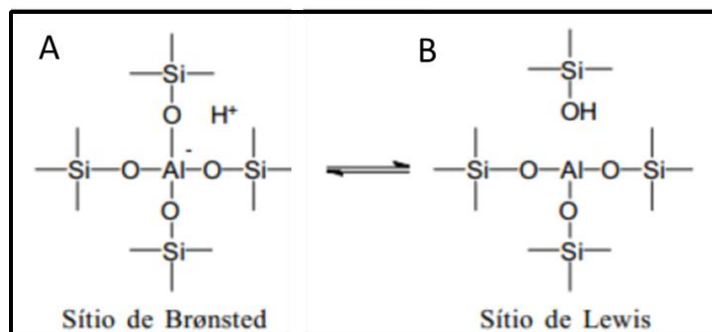
- Alta área superficial específica e grande capacidade de adsorção;
- Alta estabilidade térmica e hidrotérmica;
- Capacidade de troca iônica envolvendo os cátions compensadores de carga da rede inorgânica;
- Forte potencial para o desenvolvimento de acidez;
- Uma complexa rede de canais que lhes confere diferentes tipos de seletividade de forma ou peneiramento por tamanho ou forma das substâncias, sendo que a difusão intracristalina depende do tamanho do poro, da morfologia interna, das moléculas a serem transportadas, do meio e da temperatura.

### **2.1.3.1 Acidez em zeólitas**

As zeólitas possuem importância peculiar na indústria de refino de petróleo, química e petroquímica como catalisadores ácidos. Sua atividade catalítica está intimamente relacionada com o número e com o tipo de sítios ácidos de Brønsted e/ou Lewis, existentes na estrutura desses sólidos. Entretanto, em zeólitas, a acidez advém principalmente dos sítios ácidos de Brønsted (GROEN, MOULIJN, PEREZ-RAMIREZ, 2005).

As zeólitas constituídas apenas por unidades  $\text{SiO}_4$  são neutras, mas quando um átomo  $\text{Si}^{4+}$  é isomorficamente substituído pelo cátion trivalente  $\text{Al}^{3+}$ , na unidade tetraédrica  $\text{TO}_4$  resulta uma rede de carga negativa, que é balanceada por um contra-íon (por exemplo:  $\text{H}^+$ ,  $\text{NH}_3^+$ ,  $\text{Na}^+$  etc.). O sítio ácido de Brønsted nas zeólitas caracteriza-se, particularmente, pela ligação entre o próton e o átomo de oxigênio, em que este está conectado, também, aos átomos vizinhos silício e alumínio [ $\text{O-Al-OH-Si-O}$ ], originando sítios hidroxila, como ilustrado na Figura 2.4 (A) (PIETERSE, 1999).

**Figura 2.4** - Centros ácidos das zeólitas: sítios de Brønsted e sítios de Lewis.



Fonte: Bond, 1987.

Os sítios ácidos de Lewis são conhecidos como receptores de elétrons e estão associados aos átomos de alumínio com coordenação octaédrica localizada fora da rede cristalina ou podem ser formados, também, por defeitos na estrutura, que geram elementos receptores de um par de elétrons e caracterizam-se por apresentarem fraca acidez.

A presença de alumínios fora da rede zeolítica (*Extra Framework Aluminum* - EFAL), podem assumir diversas formas:  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{AlO}^+$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{AlO}(\text{OH})$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , etc. Devido à formação de tais espécies, a influência de EFAL no comportamento catalítico de uma zeólita é bem diversa, podendo, aumentar e diminuir a força de sítios ácidos de Brønsted; polarizar moléculas aumentando sua reatividade química; catalisar uma transformação química.

Estas espécies de alumínio fora da rede são classificadas principalmente como condensadas ou não condensadas e podem: bloquear um sítio ativo por troca iônica com o próton; aumentar a acidez de um sítio de Brønsted devido a efeitos de polarização (CORMA, 1995); ou bloquear o acesso aos microporos formando volumosas espécies oligoméricas (PIETERSE, 1999).

A correlação entre a atividade catalítica da zeólita e o número de centros protônicos, no entanto, não é linear, pois depende da força e da densidade dos centros protônicos (quanto maior for a razão Si/Al da estrutura, mais baixa será a densidade dos centros ácidos e maior será a força ácida) (TERAISHI; AKANUMA, 1997).

Existe também uma relação entre a força ácida e o ângulo da ligação, Si-(OH)-Al; quanto maior for o ângulo dessa ligação, mais fortes serão os centros ácidos. Em geral, quanto mais forte é um centro protônico, mais elevada é a sua

atividade, se tornando maior a propensão para se desativarem, normalmente por deposição do coque (espécies carbonáceas retidas nos poros ou adsorvidas nos centros ativos, que são responsáveis pela desativação dos catalisadores) (CORMA, 1995).

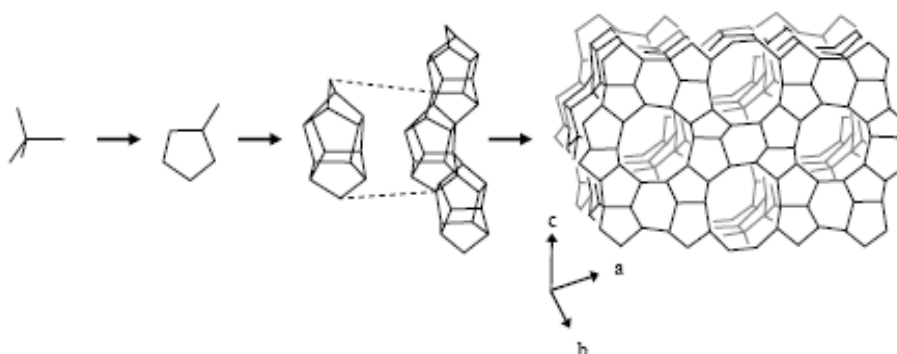
## 2.2 Zeólita ZSM-5

### 2.2.1 Estrutura

A zeólita ZSM-5 pertence à família MFI também conhecida como pentasil, da série *Zeolite Socony Mobil*, com abertura de poros médios de aproximadamente 0,5 nm e alto teor de silício ( $\text{Si/Al} > 15$ ) (GIANNETO, 1990).

Sua rede cristalina é composta por várias unidades pentasil, como observado na Figura 2.5, que são as unidades de construção secundária (UCS: C5-T1), ligadas entre si por átomos de oxigênio. Uma unidade pentasil é formada por oito anéis de cinco membros de átomos de silício e alumínio tetraédricos (MEIER, 1996).

**Figura 2.5** - Etapas da construção estrutural da zeólita MFI.

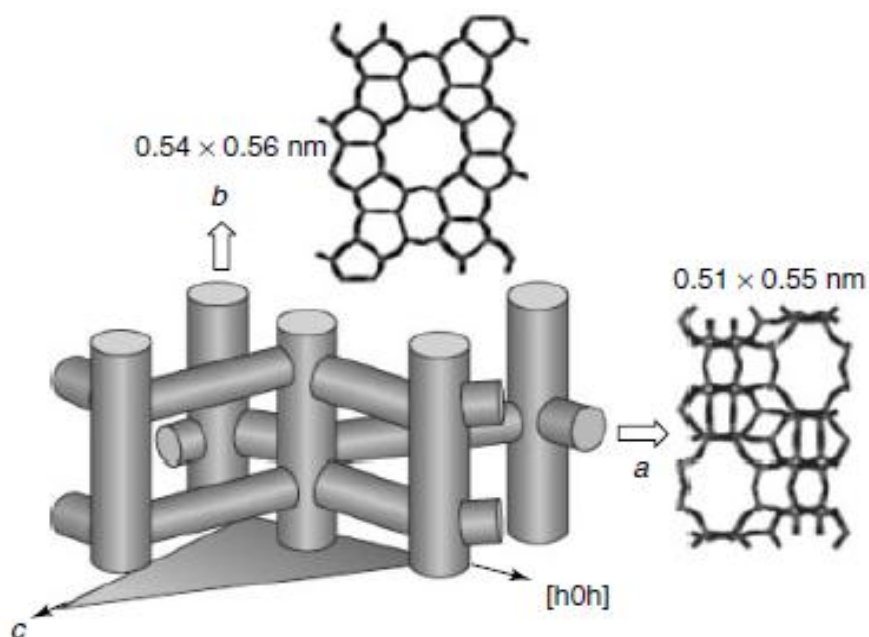


**Fonte:** MEIER et al., (1996).

Esta estrutura possui poros formados por anéis de 10 membros, divididos em dois sistemas de canais. O primeiro, formado por canais retos, paralelo ao plano [100], ligeiramente elíptico, com dimensões 0,51 x 0,55 nm. O segundo sistema possui canais sinuosos (plano [010]), é também elíptico, com poros de

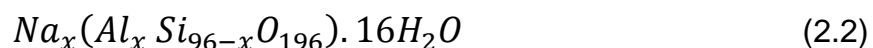
dimensões 0,53 x 0,56 nm. Uma representação esquemática do sistema de canais é demonstrada na Figura 2.6. Na ZSM-5 não há cavidades e o volume poroso é originado por seus canais (MASCARENHAS; OLIVEIRA; PASTORE, 2001).

**Figura 2.6** - Sistema tridimensional de canais em um cristal típico com estrutura MFI



Fonte: LAI et al. (2004).

A composição química da cela unitária da zeólita ZSM-5 apresenta a seguinte fórmula empírica (MEIER et al., 1996):



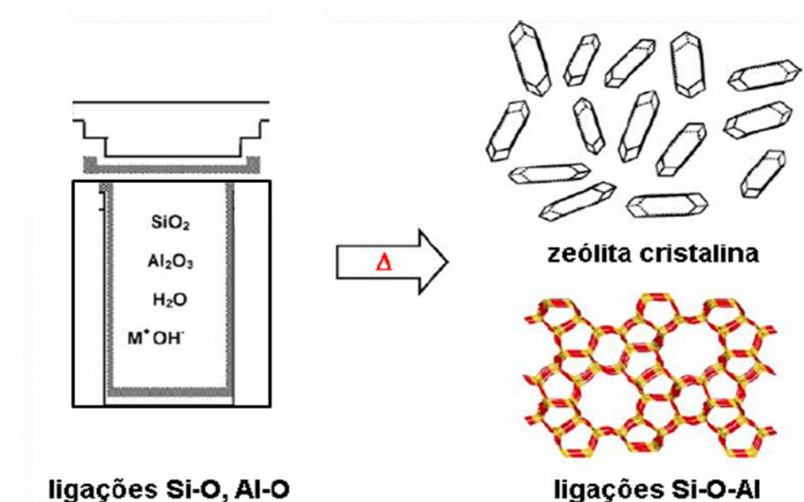
Com  $x < 27$ , sendo usualmente cerca de 3.

### 2.2.2 Síntese hidrotérmica de zeólitas ZSM-5

A zeólita ZSM-5 é sintetizada hidrotérmicamente a partir de uma mistura contendo uma fonte de sílica, uma fonte de alumínio, um agente mineralizante (como  $OH^-$  e/ou  $F^-$ ) e um agente direcionador de estrutura, podendo ser estes tanto cátions inorgânicos como orgânicos (Figura 2.7). Os sais de

tetraalquilamônio, especificamente tetrapropilamônio (TPA), são comumente usados como direcionadores dessa estrutura (ARAUJO et al., 1997).

**Figura 2.7** - Síntese hidrotérmica de zeólitas: as ligações Si-O e Al-O são convertidas por um meio aquoso mineralizante ( $\text{OH}^-$ ) em produto cristalino (ligações Si-O-Al), em que a microporosidade é definida pela estrutura.



Fonte: CUNDY; COX, (2003).

Do conhecimento atual no campo da síntese hidrotérmica de zeólitas, pode-se generalizar uma rotina básica, na qual a mistura reacional inicial é aquecida a temperaturas que variam de 130 °C a 180 °C em autoclave selada; durante as primeiras horas de tratamento os reagentes continuam amorfos, sendo este o período chamado de indução; em seguida, inicia-se um processo de ordenamento das espécies, que logo se tornará nucleação, na medida em que os núcleos vão ganhando estabilidade e crescendo, sendo que neste período os cristais da zeólita já são detectáveis por difratometria de raios X.

O material amorfo vai “alimentando” a fase cristalina formada, promovendo o crescimento dos cristais. É possível se fazer um acompanhamento cinético da reação, interrompendo-a no ponto em que a fase esperada está formada adequadamente, caso contrário, poderá ocorrer a formação de outra fase, em parte ou completamente (WICHTELOVÁ et al., 2003).

Após a síntese, o material cristalino resultante é filtrado, lavado e seco, podendo ainda necessitar de algumas etapas como troca-iônica e calcinação etc., de acordo com sua aplicação (LAGO et al., 1986).

### **2.2.3 Utilização da zeólita ZSM-5 nas refinarias de petróleo brasileiras**

É possível afirmar que, atualmente, as zeólitas constituem a classe de sólidos ácidos mais largamente utilizada como catalisadores na indústria. Isto se deve não só ao alto grau de uniformidade da estrutura microporosa, como também à elevada acidez intrínseca do material, devido à existência de sítios ácidos de Brønsted (van SANTEN; KRAMER, 1995). As zeólitas são altamente eficientes nas mais diversas áreas, tais como a de refino de petróleo, petroquímica e síntese orgânica envolvendo química fina e especialidades, particularmente quando esses processos se utilizam de moléculas que apresentam diâmetro cinético abaixo de 1 nm (CERUTTI, 2007).

Em particular, a ZSM-5 é um exemplo de zeólita que ganhou grande importância em diversas aplicações industriais. As aplicações mais relevantes estão nos processos de craqueamento catalítico fluido, hidrocraqueamento, isomerização, alquilação e reforma (ISMAIL et al., 2006). Esta zeólita foi colocada em operação em uma unidade industrial de craqueamento em 1983. Naquela época, os incentivos para o uso de tal zeólita se deu pela necessidade de eliminação do chumbo utilizado até, então, para aumentar a octanagem da gasolina, a produção de gasolina com baixos teores de enxofre e aromáticos e o aumento da demanda na produção de propileno (ADEWUYI et al., 1995; DEGNAN et al., 2000).

A zeólita ZSM-5 vem sendo amplamente utilizada como aditivo neste processo, por maximizar a obtenção de olefinas leves visando o aumento da octanagem da gasolina (den HOLLANDER et.al., 2002).

#### **2.2.3.1 O processo de Craqueamento Catalítico Fluido**

O Craqueamento Catalítico Fluido, muito conhecido como FCC (do inglês *Fluid Catalytic Cracking*) é a principal unidade de conversão do refino, existindo pelo menos uma unidade desse processo nas refinarias brasileiras. Apesar



de existirem diversas configurações de unidades de FCC, pois, em geral, cada empresa tem sua própria patente, o princípio de funcionamento de todas essas configurações é bem semelhante.

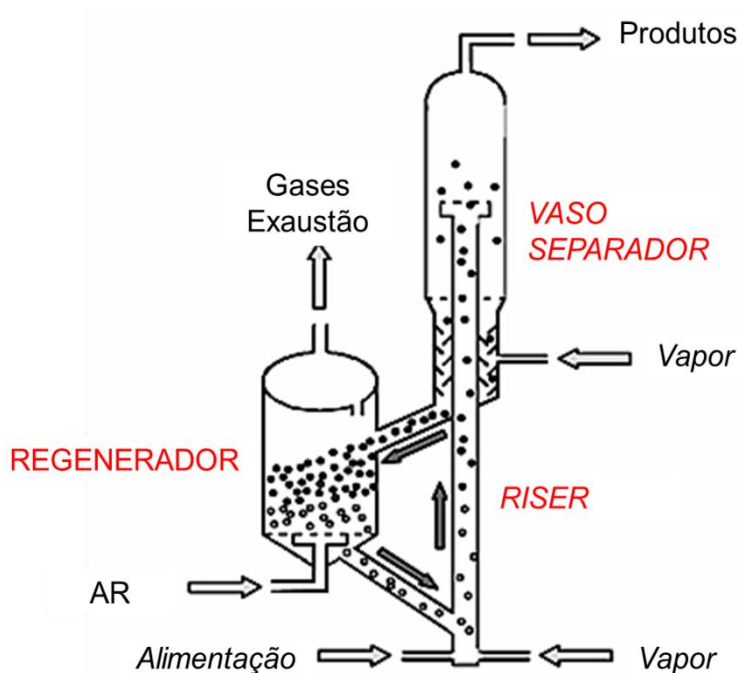
O processo de craqueamento ocorre em equipamentos chamados de conversores, que são compostos basicamente de um tubo vertical (*riser*), um vaso separador (*stripper*) e um regenerador. Esses equipamentos, por possuírem elevada interação entre suas variáveis de processo e, em função da complexidade da cinética química envolvida nas reações catalíticas, apresentam comportamento não linear e, conseqüentemente, dificuldades de operação e controle (WILSON, 1997). O esquema simplificado de uma unidade de FCC é mostrado na Figura 2.8.

O *riser* é o reator onde ocorre a reação de craqueamento da carga de hidrocarbonetos pesados (resíduo), proveniente do processo de destilação a vácuo do petróleo cru. Durante a operação da unidade, a carga é previamente aquecida (202 – 352 °C) e injetada na base do *riser* em fase líquida (RAWET, 1998), onde se encontra com o catalisador vindo do regenerador. A temperatura do catalisador (672 – 722°C) promove sua vaporização, fazendo com que a reação de craqueamento seja iniciada. No *riser* acontece uma expansão da corrente de gases devido ao aumento do número de mols, gerando um aumento na velocidade que pode chegar a 7,5 m. s<sup>-1</sup> (COSTA et al., 2004). O tempo de contato entre o catalisador e a carga é de 1 a 3 s (WILSON, 1997).

Em seguida, os produtos são separados do catalisador no vaso separador. O catalisador coqueificado, depositado no fundo do vaso, ainda possui vapores de hidrocarbonetos adsorvidos em seus poros ou nos espaços entre as suas partículas e, com a finalidade de recuperar estes produtos, é transferido por gravidade para o retificador (*stripper*). O vapor d'água que faz a operação de retificação se junta aos gases gerados no vaso de separação, evitando a queima destes no regenerador.

O catalisador coqueificado é transferido para o retificador por meio de um duto de grande porte, denominado *stand-pipe*, seguindo, posteriormente, para o regenerador, onde, por intermédio de uma injeção de ar e elevadas temperaturas, ocorre a queima do coque. Assim, com sua atividade restabelecida, o catalisador é novamente enviado à base do *riser* (WILSON, 1997).

**Figura 2.8** - Exemplo de um conversor catalítico de uma unidade de FCC.

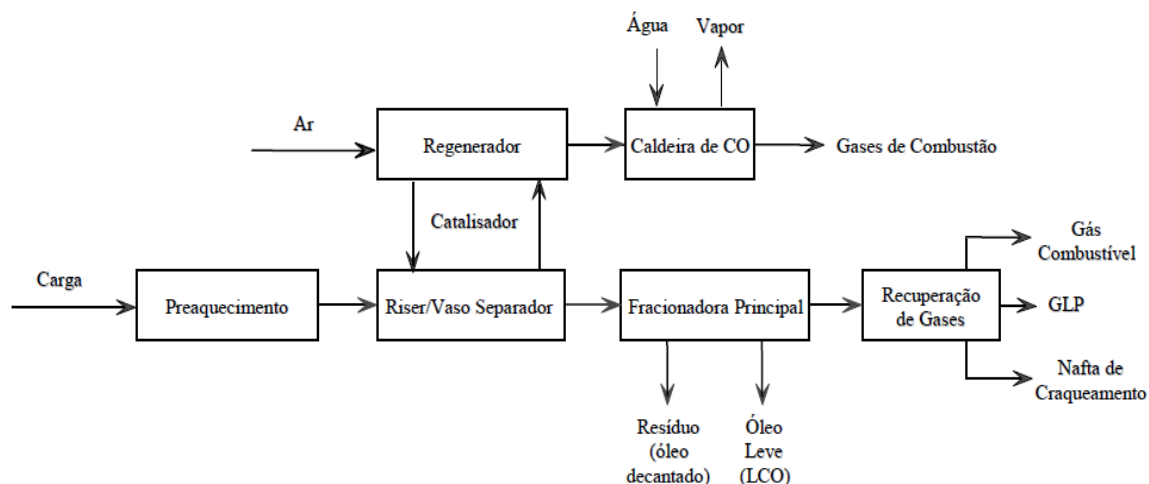


Fonte: Schimidt, (2006)

Os produtos do craqueamento, efluentes do vaso separador, são enviados à fracionadora principal da área quente, lugar em que é realizada a separação primária dos cortes obtidos. Pelo fundo da torre produz-se um óleo pesado e bastante denso, denominado de resíduo de craqueamento ou borra. Esta corrente também é chamada de óleo decantado ou óleo clarificado. A fracionadora produz como corte lateral um óleo leve de faixa de ebulição semelhante ao diesel, conhecido como óleo leve de reciclo ou *Light Cycle Oil* (LCO). Pelo topo da torre sai uma corrente gasosa composta da nafta de craqueamento ( $C_5-C_{12}$ ) e hidrocarbonetos leves ( $C_1-C_4$ ), que é enviada à seção de recuperação de gases.

A finalidade da seção de recuperação de gases é processar a corrente efluente, separando-a em três frações distintas: o gás combustível ( $C_1$  e  $C_2$ ), o gás liquefeito de petróleo (GLP –  $C_3$  e  $C_4$ ) e a nafta de craqueamento ( $C_5 - C_{12}$ ) por meio de operações de compressão, absorção, retificação e destilação. A Figura 2.9 mostra, de forma resumida, todas as interligações das várias seções de uma unidade típica de craqueamento.

**Figura 2.9** – Esquema de uma unidade de craqueamento catalítico.



Fonte: PEREIRA, 2009.

### 2.2.3.2 O catalisador do processo FCC

O catalisador é um elemento fundamental no processo de craqueamento, pois, por meio de suas propriedades catalíticas ocorrem as rupturas das moléculas de hidrocarbonetos (em condições menos severas de temperatura e pressão) e também os rearranjos das moléculas, aumentando os rendimentos e a qualidade dos produtos.

Na prática, os catalisadores comerciais contêm uma quantidade variável (3 a 40% em massa) de zeólita intensamente dispersa em uma matriz, podendo esta ser de três tipos diferentes: ativa, inerte e sintética, as quais possuem características e funções diferentes.

A matriz ativa é normalmente uma alumina (0 a 20% em massa) que, além de conter sítios ácidos de Lewis, contribui para o aumento da resistência mecânica do catalisador (CASSALI, 2005). Essa matriz é utilizada para o pré-craqueamento de moléculas pesadas, facilitando, dessa forma, o acesso de moléculas menores às zeólitas. Por outro lado, por ter ação catalítica, sua incorporação promove também o aumento da formação de coque.

A matriz inerte geralmente é uma caolinita de baixo tamanho de partícula, apresentando uma função específica de aumentar a resistência mecânica e dureza do catalisador, sem, contudo, interferir nas reações de craqueamento.

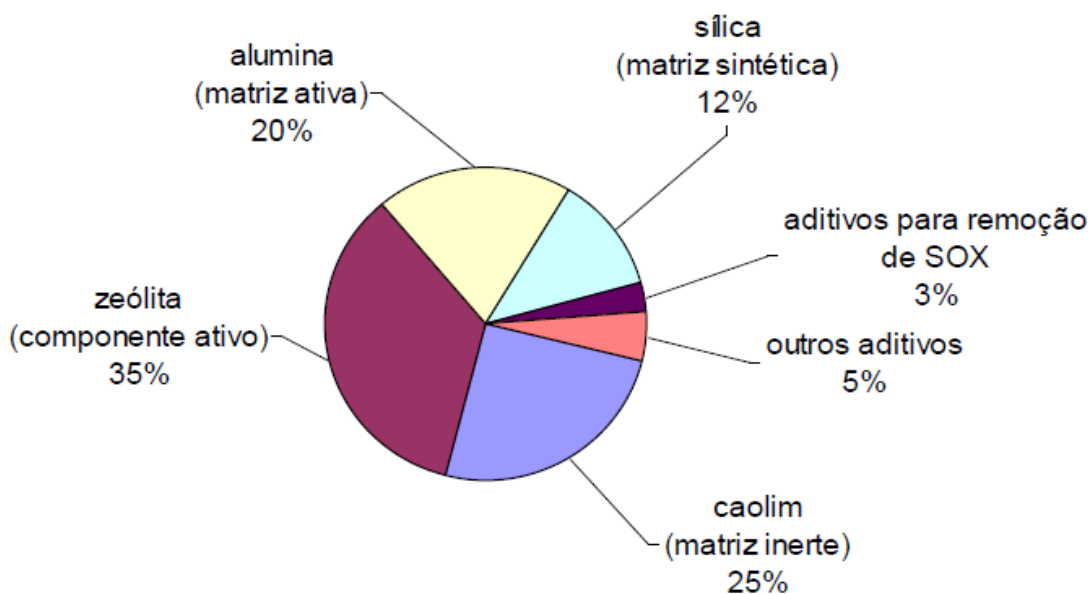
A matriz sintética tem como função principal a de atuar como um agente de coesão dos componentes do catalisador, servindo como suporte da matriz e ainda podendo modificar a sua acidez (MOTA, 2006; WILSON, 1997; WOJCIECHOWSKI; CORMA, 1986).

A zeólita USY, empregada como componente ativo do catalisador aumenta o rendimento do processo em gasolina, já que promove com facilidade as reações bimoleculares de transferência de hidrogênio, gerando a maior parte das parafinas da faixa da gasolina, e, conseqüentemente, aumentando o rendimento desta fração (BUCHANAN, 2000; DEGNAN et al., 2000).

Uma série de aditivos com diferentes finalidades são acrescentados ao catalisador, de forma a conferir propriedades interessantes ao processo, tais como: aumentar o índice de octano na gasolina e a formação de olefinas leves, craquear seletivamente os hidrocarbonetos pesados, passivar os venenos metálicos, Ni e V presentes nas cargas, obter uma combustão total do coque e reduzir as emissões de SO<sub>x</sub> e NO<sub>x</sub> (GUINET; RIBEIRO, 2004). Na Figura 2.10 é possível observar a composição típica dos catalisadores de craqueamento (PEREIRA, 2007).

O efeito principal de aditivos a base de zeólitas ZSM-5 é maximizar a obtenção de olefinas leves no processo de FCC, que ocorre pelo craqueamento de olefinas presentes na faixa da gasolina (olefinas com mais de 6 átomos de carbono), via mecanismo monomolecular (cisão beta), gerando eteno, propeno e butenos (MOREIRA et al., 2007).

**Figura 2.10** - Composição típica de um catalisador de FCC.



Fonte: PEREIRA, (2007).

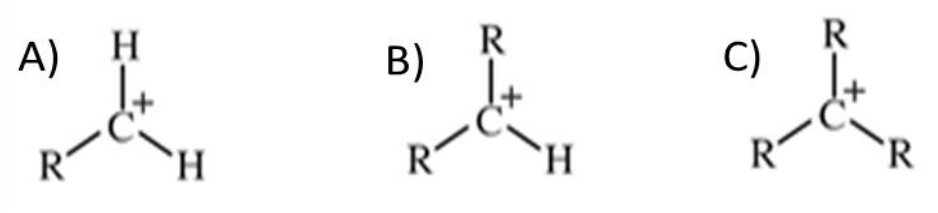
### **2.2.3.3 Mecanismo reacional do craqueamento catalítico**

É geralmente aceito que o mecanismo de reação de conversão de hidrocarbonetos sobre zeólitas ácidas envolve a formação de um intermediário denominado carbocátion (termo usado para denominar um íon carbono carregado positivamente). Estes íons apresentam em função das ligações C-H, estabilidade na seguinte ordem carbocátion terciário > secundário > primário > etil > metil (MOTA, 2000).

Os carbocátions gerados pela remoção de um íon hidreto ( $H^-$ ) de uma parafina, ao formarem íons de carbono tricoordenado, são denominados de íons carbênio (Figura 2.11), em que o R pode ser um grupo alquila.

A transformação de hidrocarbonetos via íons carbênio envolve um estado de transição bimolecular, necessitando que os poros da zeólita sejam suficientemente largos para que a mesma ocorra (MARTENS; JACOBS, 2001).

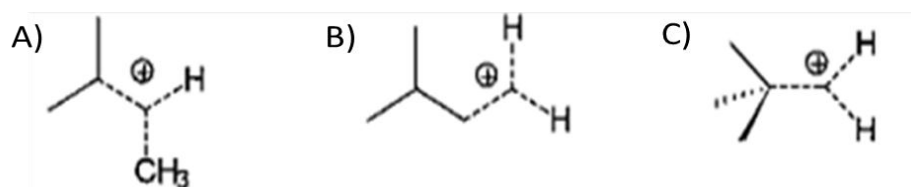
**Figura 2.11** – Íons carbênio: A: primário, B: secundário e C: terciário.



Fonte: MARTENS; JACOBS (2001).

Os íons carbênio (Figura 2.12) resultam da interação de uma molécula de um alcano com um próton, formando um íon carbono pentacoordenado. A protonação da molécula ocorrerá por meio do sítio de Brønsted. A transformação de um hidrocarboneto via íons carbênio é feita via uma reação unimolecular, ocorrendo predominantemente em zeólitas de poros médios, como é o caso da ZSM-5 (MARTENS; JACOBS, 2001).

**Figura 2.12** – Diferentes tipos configuracionais do íon carbênio.



Fonte: MARTENS; JACOBS (2001)

Uma vez pentacoordenados, os átomos de carbono sofrem ruptura nas ligações C-C, produzindo alcanos menores e íons carbênio (SHERTUKTE et al., 1992; ZHAO et al., 1993).

Segundo AYASSE et al. (1997); KUNG et al. (1999) e ADEWUYI et al. (1995), a principal evidência do craqueamento catalítico é a formação de alcanos de cadeia menor que o original e, também, as olefinas. Nas condições da reação de craqueamento (temperaturas acima de 400 °C), alguns alcanos e olefinas produzem uma grande variedade de produtos leves. A complexidade das misturas de produtos muitas vezes dificulta a suposição de modelos de mecanismos para o processo.

Dessa forma, alguns autores cogitam a formulação de certas hipóteses para explicar a ocorrência dessas reações.

#### **2.2.3.4 Reações envolvidas no craqueamento catalítico**

Os produtos formados pelo craqueamento catalítico são o resultado de reações primárias e secundárias. As reações primárias envolvem a quebra inicial de ligações C-C e a imediata neutralização do carbocátion (GARY; HANDWERK, 1994). Podem ser também citadas como reações primárias à ruptura da cadeia de n-parafinas, olefinas e naftênicos, assim como a desalquilação de aromáticos. Essas reações ocorrem a altas temperaturas e são endotérmicas (CORMA; ORCHILLÉS, 2000).

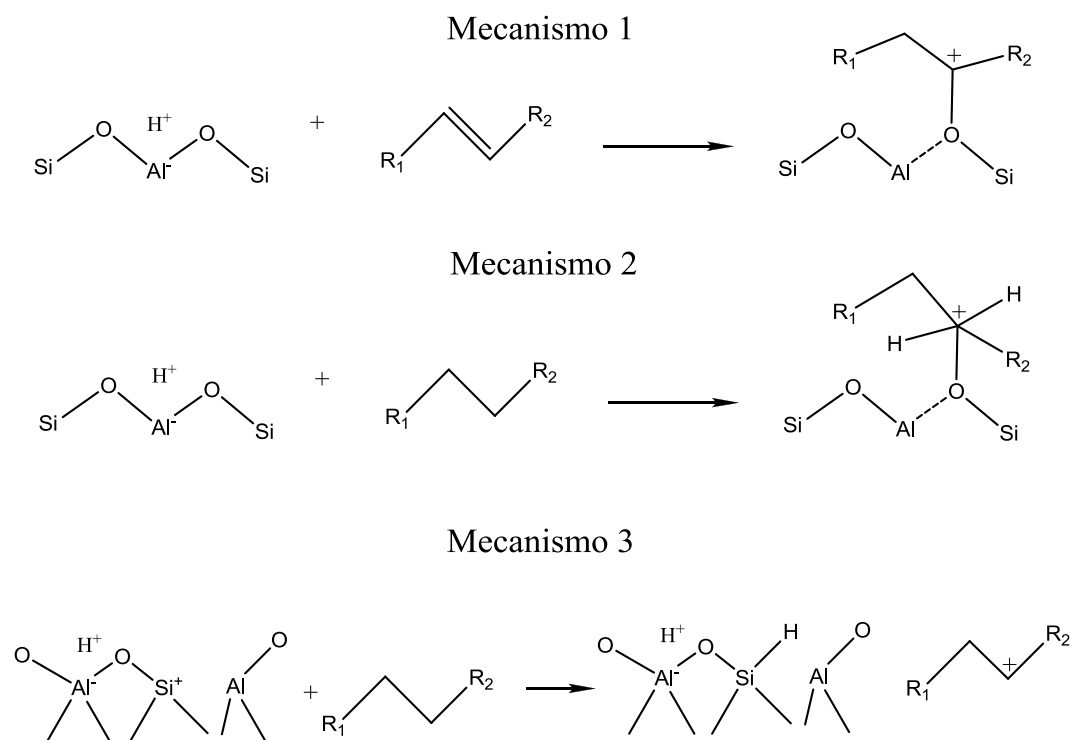
O mecanismo em cadeia do craqueamento envolve três etapas elementares: iniciação, propagação e terminação. A etapa de iniciação é representada pelo ataque de um sítio ativo sobre uma molécula reagente, para assim produzir um complexo ativado que corresponde à formação do carbocátion. A etapa da propagação é representada pela transferência de um íon hidreto, de uma molécula reagente, para um íon carbênio adsorvido. Finalmente, a fase de terminação corresponde à dessorção do íon carbênio, gerando uma olefina enquanto o sítio ativo é restaurado (CORMA; ORCHILLÉS, 2000).

##### **1- Iniciação**

A formação dos carbocátions pode ocorrer por diferentes mecanismos, dependendo da natureza do hidrocarboneto e das propriedades ácidas do catalisador. Na Figura 2.13 estão mostradas as propostas de mecanismos propostas por Martens e Jacobs em 2001.

De acordo com o mecanismo 1 da Figura 2.13, um próton do catalisador ácido é adicionado a uma olefina, levando à formação de um íon carbênio.

**Figura 2.13** - Diferentes mecanismos de iniciação da reação de craqueamento.



Fonte: MARTENS; JACOBS (2001).

No mecanismo 2 (Figura 2.13) ocorre a adição de um próton de uma zeólita de acidez forte a uma molécula saturada (parafina). A protonação dos alcanos leva à formação do íon carbônio. O íon carbônio pode ser transformado em um íon carbênio pela eliminação de uma molécula eletricamente neutra (um alcano ou um hidrogênio molecular), reação esta denominada craqueamento protolítico.

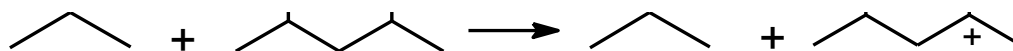
O Mecanismo 3, apresentado na Figura 2.13, consiste na eliminação de um hidreto da molécula de um alcano. Esse mecanismo envolve sítios ácidos de Lewis que se liga ao hidreto liberado.

## 2- Propagação

A propagação da reação envolve a transferência de um hidreto de uma parafina para um íon carbênio adsorvido (Figura 2.14). Essa reação é desfavorecida em zeólitas com poros menores, já que é uma reação bimolecular.



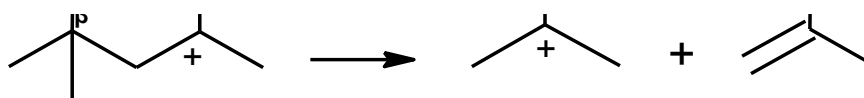
**Figura 2.14** - Representação da reação de transferência de hidreto na etapa de propagação.



Fonte: MARTENS; JACOBS (2001).

A seguir, ocorre a ruptura da ligação carbono-carbono na posição  $\beta$  em relação ao carbono que possui a carga positiva (Figura 2.15).

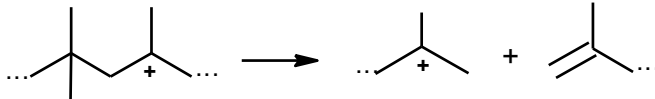
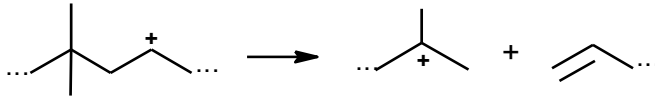
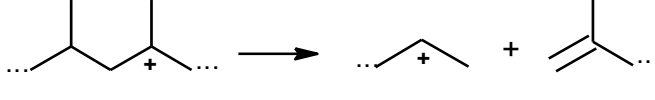
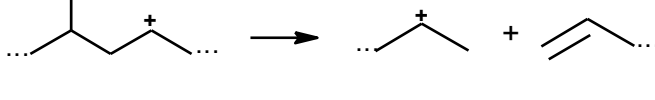
**Figura 2.15** - Representação da reação de craqueamento na etapa de propagação.



Fonte: MARTENS; JACOBS (2001).

Para íons carbênio de cadeias longas, contendo oito ou mais átomos de carbono, existem quatro modos de ocorrência da cisão  $\beta$ , apresentados no Quadro 2.1. A taxa de reação de cisão  $\beta$  decresce na seguinte ordem:  $A \gg B$ ,  $C > D$ . O íon carbênio formado de uma parafina de alta massa molar continua a reagir reduzindo seu tamanho.

**Quadro 2.1** – Possíveis mecanismos de cisão  $\beta$  em íons carbênio secundários e terciários.

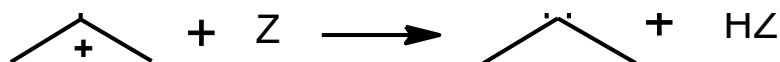
Tipo	Íons envolvidos	Exemplo
A	terc $\rightarrow$ terc	
B	sec $\rightarrow$ terc	
C	terc $\rightarrow$ sec	
D	sec $\rightarrow$ sec	

Fonte: MARTENS; JACOBS (2001).

### 3- Terminação

A reação termina quando o íon carbênio perde um próton para um sítio básico e se transforma numa olefina, etapa conhecida também como dessorção (Figura 2.16).

**Figura 2.16** – Representação da etapa de terminação.



Fonte: MARTENS; JACOBS (2001).

Outra forma de terminação ocorre quando um íon carbênio recebe um hidreto de uma molécula precursora de coque e se transforma em parafina, em uma reação conhecida como transferência de hidrogênio. Portanto, a reação de craqueamento se propaga pela formação de íons carbênio, levando à formação de parafinas e olefinas de baixa massa molar.

Além das reações primárias, outras reações ocorrem durante o craqueamento de hidrocarbonetos, denominadas de secundárias, de modo que estas envolvem a transferência de hidrogênio inter ou intramolecular e a formação de carbocátions intermediários. No Quadro 2.2 estão resumidas as possíveis reações primárias e secundárias que ocorrem no processo de craqueamento.

**Quadro 2.2 - Reações do processo de craqueamento catalítico.**

Hidrocarbonetos	Reações primárias e secundárias	Produto formado	Reações secundárias	Produto formado
Parafinas	Craqueamento	Parafinas + Olefinas		
Olefinas	Craqueamento	Olefinas leves		
	Ciclização	Naftênicos		
	Isomerização	Olefinas ramificadas	Transferência de Hidrogênio	Parafinas ramificadas
	Transferência de Hidrogênio	Parafinas		
	Ciclização, condensação e desidrogenação.	Coque		
Naftênicos	Craqueamento	Olefinas		
	Desidrogenação	Ciclo-olefinas	Desidrogenação	Aromáticos
	Isomerização, transalquilação e desproporcionamento.	Naftênicos com diferentes tamanhos de anéis		
Aromáticos	Craqueamento da cadeia lateral	Aromáticos não substituídos + olefinas		
	Transalquilação	Alqui aromáticos diferentes		
	Condensação e desidrogenação	Poliaromáticos	Alquilação, condensação e desidrogenação.	Coque

Fonte: SCHERER, (2009).

### **2.2.3.5 Novos desafios do processo de FCC**

Os monômeros eteno e propeno são utilizados na produção de produtos petroquímicos, entre os quais se destacam os polietilenos e o polipropileno. Eteno é tradicionalmente produzido no Brasil pelo processo de pirólise ou *Steam Cracking*, que se utiliza a nafta como principal matéria-prima. Já no processo de Craqueamento Catalítico Fluido, em que o gasóleo é utilizado como matéria prima, o propeno é produzido como subproduto em quantidades consideráveis.

Diante das perspectivas atuais, relacionados com o crescimento da demanda por poliolefinas derivados de eteno e propeno (PEREIRA et al., 2007), a indústria petroquímica brasileira se concentra para colocar em operação novos projetos, não significando apenas a construção de novas plantas industriais, mas também buscando uma integração com o refino de petróleo. Tal medida possibilitará uma elevação na produção de olefinas leves, a partir do máximo aproveitamento do petróleo extraído dentro do país (PEREIRA, 2010).

As tecnologias atuais utilizadas para aumentar a conversão de gasóleos em petroquímicos estão centradas, principalmente, nas variações do processo FCC convencional, em que, essencialmente, muda-se o catalisador, aumenta-se a severidade do processo ou promovem-se algumas modificações nas plantas (SANTOS, 2006).

O catalisador, por interferir no mecanismo de reação de craqueamento, é considerado o principal alvo de mudança do processo FCC. Assim, um novo catalisador de FCC deverá processar cargas mais pesadas e, ao mesmo tempo, atingir objetivos diferentes daqueles para os quais o processo foi originalmente projetado (SANTOS, 2006).

É neste contexto que surge a necessidade de se desenvolver catalisadores que apresentem características zeolíticas, como a acidez intrínseca e seletividade de forma, na presença de mesoporos para aumentar a difusão de moléculas volumosas aos sítios ativos desses materiais. Esforços consideráveis têm sido dedicados ao desenvolvimento de catalisadores com poros de diferentes escalas de tamanho: micro- e mesométrica com arranjo hierárquico de poros ou materiais mesoporosos com estrutura zeolítica, de modo que diversos métodos foram desenvolvidos e explorados. Algumas metodologias estão discutidas a seguir.

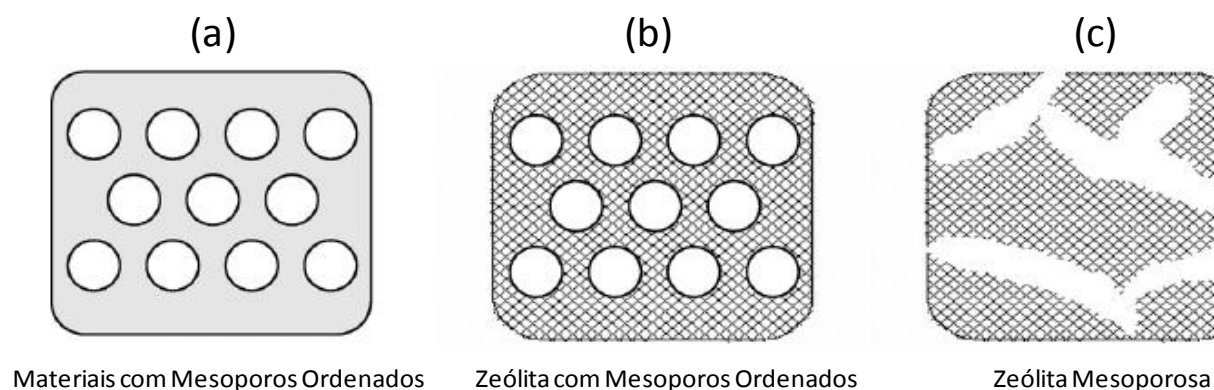
### 2.3 Criação de Mesoporosidade em Zeólitas ZSM-5

Os materiais zeolíticos possuem elevada atividade catalítica, seletividade e notável estabilidade (mecânica, hidrotérmica, térmica e química). No entanto, seus diâmetros de poros menores que 2 nm limitam sua aplicação em processos catalíticos que fazem uso de moléculas volumosas e fluidos viscosos. Possíveis soluções para esse problema difusional seriam: a diminuição do tamanho do cristal da zeólita ou o desenvolvimento de materiais com poros maiores.

A primeira opção tem o intuito de reduzir o caminho para a difusão intracristalina (TOSHEVA et al., 2005). Todavia, os nanocristais zeolíticos tendem a se agregar e a formar soluções coloidais. Além disso, muitas vezes eles apresentam propriedades diferentes quando comparados aos materiais convencionais, como, por exemplo, uma diminuição da cristalinidade, resultando na perda de atividade catalítica e menor estabilidade (TAO et al., 2006).

A segunda opção proporcionou uma forma de resolver o problema de limitação dos microporos, em razão do surgimento de materiais com mesoporos uniformes, alta área superficial, grande volume de poro e paredes mesoporosas versáteis, devido à síntese de materiais com mesoporos ordenados como MCM-41 (BECK et al., 1992) e SBA-15 (ZHAO et al., 1998), exemplificados na Figura 2.17 (a). Porém, esses materiais mesoporosos exibem baixa acidez e estabilidade hidrotérmica, se comparados com cristais zeolíticos convencionais. Tal fato é atribuído principalmente à natureza amorfa das paredes dos mesoporos (DAVIS, 1994).

**Figura 2.17** - Ilustração das formas de materiais mesoporosos.

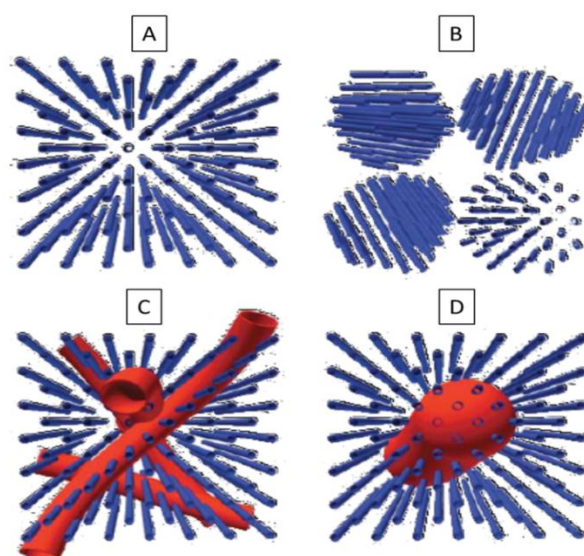


Fonte: TAO et al. (2006).

Portanto, na última década, o foco da comunidade científica tem sido a investigação da síntese de um novo material que seja capaz de combinar as vantagens das zeólitas (alta estabilidade térmica e hidrotérmica e acidez forte) com as apresentadas pelos aluminossilicatos mesoporosos ordenados (diâmetro de poros maiores que 2 nm). Tal material idealizado, esquematizado na Figura 2.17 (b), teria um sistema hierárquico de poros, ou seja, apresentaria dois sistemas de poros de dimensões diferentes interligados, para garantir assim: (i) elevada transferência de massa através dos mesoporos; (ii) elevada área superficial específica, disponível para a interação das moléculas com os sítios ativos e (iii) uso das propriedades intrínsecas dos microporos como a seletividade de forma (MEYNEN et al., 2007; van DONK et al., 2003).

PÉREZ-RAMÍREZ et al. (2008) discutiram os diferentes tipos de hierarquia que podem ser obtidas em um material que apresente a combinação de micro e mesoporos (Figura 2.18). Na Figura 2.18 (a) está representado o sistema de poros de uma zeólita convencional, o qual apresenta problemas de acessibilidade de moléculas volumosas. Na Figura 2.18 (b) é exemplificada a formação de aglomerados de nanocristais zeolíticos que geram vazios (mesoporosidade interpartículas). Nas Figuras 2.18 (c) e 2.18 (d), por outro lado, existem mesoporos intracristalinos em combinação com os microporos, sendo que, no caso da Figura 2.18 (d), os mesoporos são acessíveis apenas por meio dos microporos.

**Figura 1 18-** Ilustração das várias formas de combinações hierárquicas de micro e mesoporos.

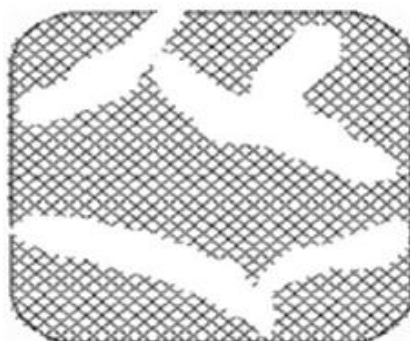


Fonte: PÉREZ-RAMÍREZ et al. (2008).

Muitos estudos foram realizados com o intuito de transformar as paredes amorfas dos materiais mesoporosos em zeólitas, utilizando a técnica de cristalização secundária (CAMPOS et al., 2005; TRONG et al., 2001) e, também, da mesoestruturação de precursores zeolíticos (GONÇALVES et al., 2006; LIU et al., 2001). Os materiais resultantes apresentaram maior estabilidade hidrotérmica, se comparados aos materiais de estrutura mesoporosa e paredes amorfas. Outro fator observado foi o aumento da difusão molecular, em comparação aos materiais microporosos. No entanto, estas rotas de síntese frequentemente originam misturas físicas de sólidos mesoporosos e zeólita.

Muitos pesquisadores têm se dedicado ao estudo da criação de mesoporos desordenados (5-50 nm) em cristais zeolíticos por tratamentos pós-síntese com vapor de água ou produtos químicos – ácido, alcalino, EDTA etc. – (Figura 2.19), sendo estes materiais micro-mesoporosos eficientes na transferência de massa e conversão catalítica de moléculas volumosas (LI et al., 2009).

**Figura 2.19** – Ilustração de material zeolítico com poros desordenados



**Fonte:** TAO et al. (2006).

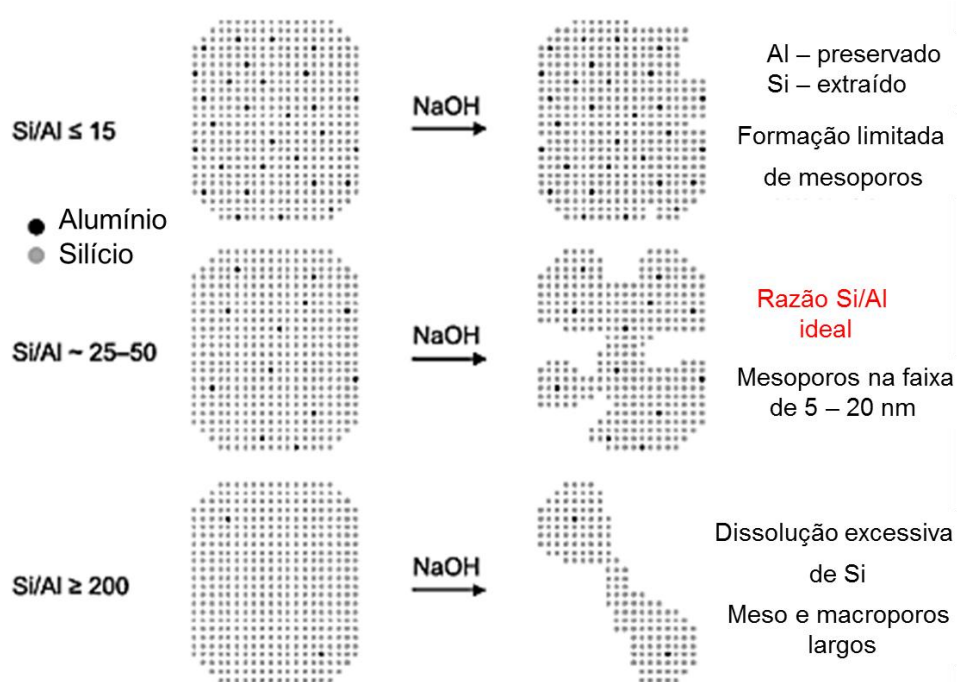
No caso da zeólita Y, a desaluminação por tratamento com vapor de água resulta na formação de mesoporosidade que varia entre 10 a 20 nm (LYNCH et al., 1987). Esse tratamento é usado, principalmente, para estabilizar a estrutura da zeólita ou criar acidez de Lewis. Esse material apresentou um desempenho catalítico superior no refino de petróleo, se comparado à zeólita Y convencional (CORMA, 1997).

As rotas de síntese que se utilizam do tratamento com um ácido ou uma solução alcalina, remove parcialmente o alumínio ou o silício da estrutura

zeolítica e são denominados métodos de desmetalização. O tratamento alcalino remove seletivamente da estrutura zeolítica os átomos de silício, por isso, recebeu a denominação de desilicalização. Este método é muito promissor e altamente reproduzível, levando a uma significativa formação de mesoporos com pouca diminuição na acidez intrínseca do material (GROEN et al., 2007; TAO et al., 2006).

Embora os métodos de desmetalização sejam adequados para um processo em larga escala, sua aplicabilidade depende fortemente da estrutura da zeólita, assim como, da sua razão Si/Al. Para a zeólita ZSM-5, Groen et al., (2004) demonstraram que a relação Si/Al ideal para a desilicalização está na faixa entre 25 e 30 nm (Figura 2.20).

**Figura 2.20** - Influência da razão Si/Al na formação de mesoporos em zeólita ZSM-5.



Fonte: GROEN et al.(2004).

Por outro lado, os métodos de síntese de aluminossilicatos cristalinos mesoporosos que fazem uso de moldes (*templates*) são adequados para a geração de materiais com mesoporos uniformes. Estritamente falando, o termo *template* refere-se ao molde utilizado para a formação de mesoporos os quais podem ser variados, e não ao direcionador utilizado para a formação da estrutura microporosa. Em geral, os moldes geradores de mesoporos podem ser classificados em dois



grupos: (1) moldes rígidos (*hard template*) e (2) moldes macios (*soft template*), o que, por sua vez, reflete a natureza física desses direcionadores (VERNIMMEN et al., 2011).

Os moldes rígidos mais usados são as nanopartículas de carbono (CHRISTENSEN et al., 2003; JACOBSEN et al., 2000; PAVLAČKOVÁ et al., 2006), as nanofibras (SCHMIDT et al., 2001), os polímeros (ZHU et al., 2008) e o carbono mesoporoso ordenado (RYOO et al., 2012; SILVA, 2008).

Os moldes *soft* são tipicamente sistemas moleculares organizados (SMO) e sistemas poliméricos organizados (SPO), quase idênticos às estruturas dos agentes direcionadores aplicados na formação dos materiais puramente mesoporosos. Outros surfactantes, como os organossilanos, estão sendo estudados especificamente para a formação de materiais mesoporosos com caráter zeolítico (CHOI et al., 2006; SRIVASTAVA et al., 2006; SHETTI et al., 2008).

Nos itens a seguir, serão discutidos com mais detalhes os métodos de preparação utilizando moldes rígidos, como as nanopartículas de carbono, e também, o uso de compostos organossilanos como direcionadores de mesoporosidade.

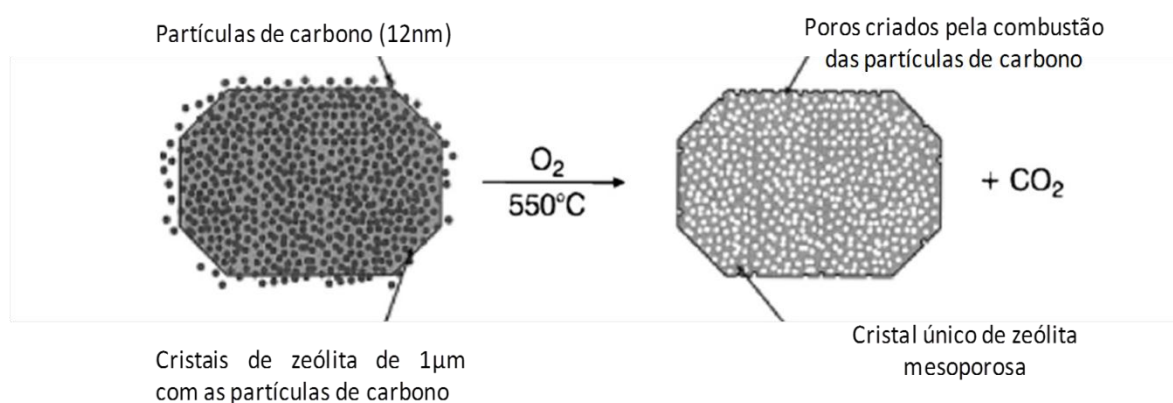
### **2.3.1 Síntese de zeólitas ZSM-5 utilizando carbono Negro de Fumo como direcionador de mesoporosidade**

Embora várias estratégias tenham sido propostas para sintetizar zeólitas com mesoporos, a síntese com a utilização de moldes rígidos é um método vastamente usado por causa de sua versatilidade, uma vez que o tamanho e a forma dos mesoporos podem ser diretamente controlados pelo uso de diferentes matrizes de carbono (JACOBSEN et al., 2000). O material zeolítico resultante consiste em cristais com intramesoporosidade, ao invés de mesoporosidade resultante de agregados de cristais zeolíticos nanométricos (JANSSEN et al., 2003).

Uma metodologia muito utilizada por pesquisadores, na formação de material micro e mesoporoso, que faz uso de um molde rígido, foi publicada por Jacobsen et al. (2000). Estes usaram como moldes partículas de carbono Negro de Fumo (*Black Pearls – 2000, Cabot Corporation*), com tamanho de partícula de

aproximadamente 12 nm. Essa rota de síntese consiste em dispersar os moldes rígidos no gel reacional, onde os mesmos são total ou parcialmente encapsulados pelos cristais de zeólitas em crescimento, originando, assim, cristais com partículas de carbono ocluídas em seu interior, como ilustrado na Figura 2.21. Após a cristalização da zeólita e da remoção da matriz de carbono, feita por calcinação, obtêm-se um material com poros de tamanhos diferentes. O material obtido por estes autores apresentou tamanho de cristais maiores que os da zeólita convencional e com distribuição de diâmetro de poro no intervalo entre 10 e 100 nm, atribuindo, dessa forma, mesoporosidade ao material zeolítico.

**Figura 2.21** - Ilustração esquemática da formação de mesoporosidade em zeólitas, utilizando-se de nano partículas de carbono como molde.



**Fonte:** JACOBSEN et al. (2000).

Christensen et al. (2003), também fizeram uso desta metodologia para comparar a zeólita ZSM-5 convencional com o mesmo material acrescido de mesoporos, no intuito de observarem seu comportamento na reação de alquilação de benzeno. O *template* rígido utilizado pelos autores foi, também, o negro de fumo (*Black Pearls – 2000, Cabot Corporation*), e os materiais obtidos foram caracterizados pelas técnicas de TPD-NH<sub>3</sub>, FT-IR, com adsorção de piridina e RMN MAS <sup>27</sup>Al. Os autores constataram a presença de mesoporos intracristalinos, por esta técnica, resultando um material com elevada porosidade e diâmetros de poros. Com isso, a difusão do reagente foi facilitada, possibilitando atividade e seletividade mais elevadas ao produto desejado, embora o catalisador convencional

apresentasse, aproximadamente, o dobro de sítios ácidos do catalisador zeolítico com mesoporos (CHRISTENSEN et al., 2003).

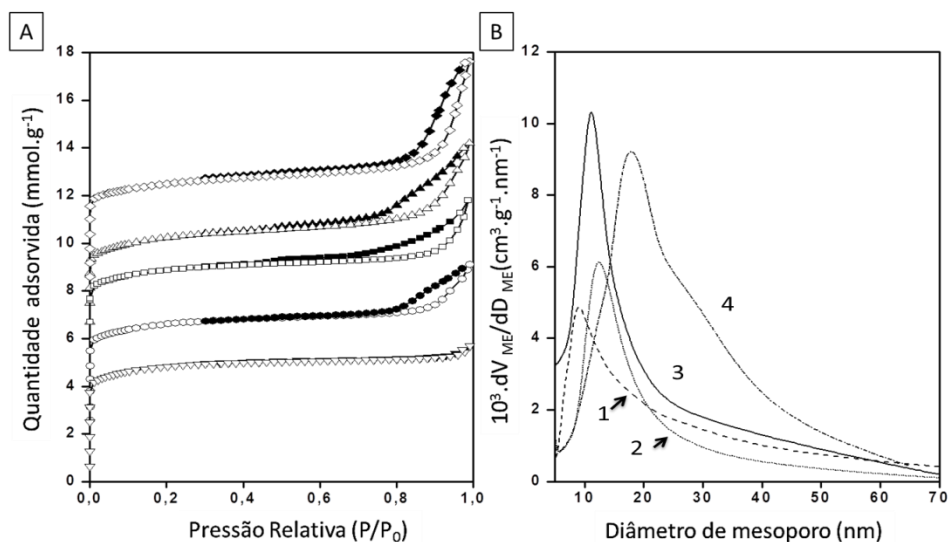
Kustova et al. (2004) expandiu a aplicação dessa metodologia ao sintetizar diferentes materiais mesoporosos com características zeolíticas, como a titanossilicalita-2, silicalita-2, e a zeólita ZSM-11, utilizando-se de partículas nanométricas de carbono.

Pavlačková et al. (2006) estudaram o efeito da quantidade de partículas de carbono (*Black Pearls* 2000) adicionadas ao gel de síntese da zeólita ZSM-5 na formação de mesoporos intracristalinos. Foram acrescentados ao gel de síntese 4,8 e 12% (m/m) de massa de carbono, sendo que outra amostra foi sintetizada impregnando-se 2 g de carbono com gel de síntese.

Os materiais obtidos foram caracterizados por difração de raios X, adsorção e dessorção de nitrogênio, microscopia eletrônica de varredura e adsorção de acetonitrila, esta última acompanhada por espectroscopia na região do infravermelho. As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio, de todas as amostras preparadas (Figura 2. 22 (A)), apresentaram características de materiais micro e mesoporosos. A ascensão quase vertical da quantidade adsorvida de nitrogênio até  $P/P_0 = 0,05$  corresponde ao volume de enchimento de microporos e as histerese em  $P/P_0 > 0,4$ , indicam a condensação capilar nos mesoporos. As curvas de distribuição do diâmetro dos poros analisadas no ramo da dessorção, pelo método BJH, são mostradas na Figura 2.22 (B).

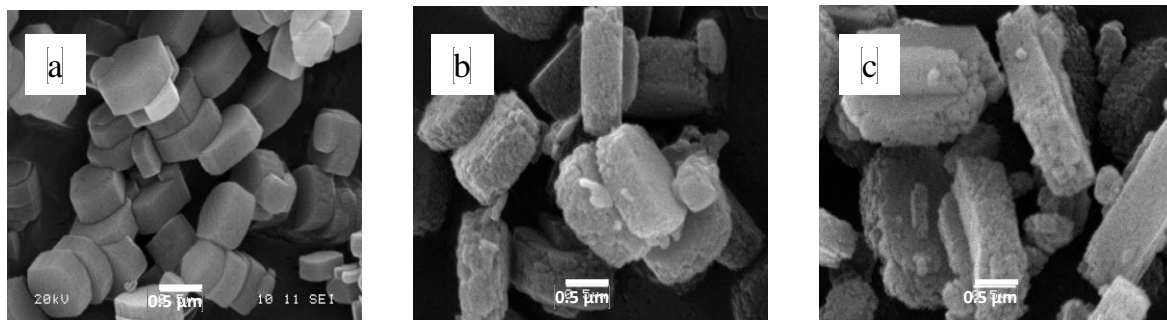
As micrografias das amostras calcinadas são mostradas na Figura 2.23. A superfície da amostra preparadas sem a presença de carbono é lisa (Figura 2.23 a), enquanto que os cristais das amostras preparadas com a adição de carbono mostraram significativa rugosidade na superfície (Figura 2.23 b, c). Os cristais de zeólita mesoporosos são maiores (1  $\mu\text{m}$ , Figura 2.23 b) do que os cristais de zeólita preparada na ausência de carbono (0,5  $\mu\text{m}$ , Figura 2.23 a). A amostra de ZSM-5/IMP, preparada pelo método do espaço confinado, contém cristais em uma ampla variedade de tamanho (Figura 2.23 c). A forma de prismas, que é a morfologia típica dos cristais de zeólitas ZSM-5, foi observada em todas as amostras.

**Figura 2.22** - Amostras sintetizadas com diferentes quantidades de carbono adicionadas ao gel de síntese: (A) Isotermas de adsorção de nitrogênio das amostras ZSM-5 convencional (X); ZSM-5/4 (–), ZSM-5/8 (□), e ZSM-5/12 (△) ZSM-5/IMP (◇); (B) Distribuição de diâmetro de mesoporo: ZSM-5/3 (1), ZSM-5/6 (2), ZSM-5/10 (3) e ZSM-5/IMP (4).



Fonte: PAVLAČKOVÁ et al. (2006).

**Figura 2.23** - Micrografias das amostras: (a) ZSM-5 convencional, (b) ZSM-5 preparada pela adição do carbono e (c) ZSM-5 preparada por impregnação.



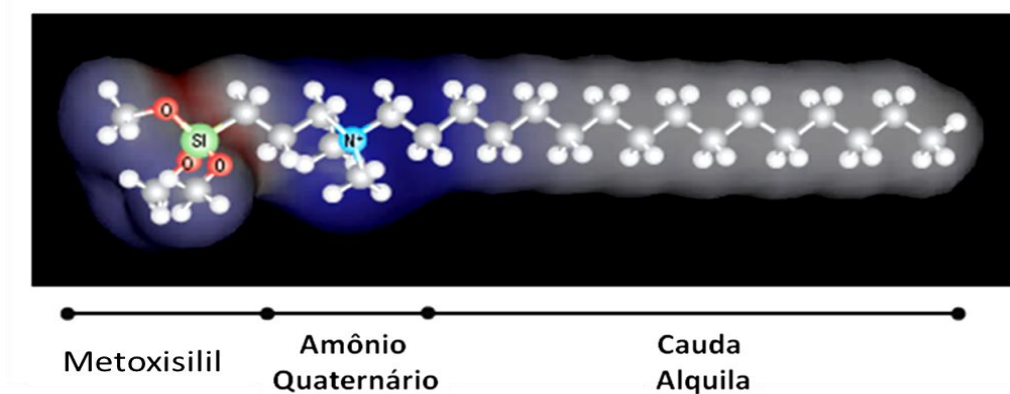
Fonte: PAVLAČKOVÁ et al. (2006).

### 2.3.2 Síntese de ZSM-5 utilizando organossilano como direcionador de mesoporos

Recentemente, uma estratégia muito promissora para a síntese de zeólitas mesoporosas hierárquicas, foi apresentada por CHOI et al. (2006). Seus resultados representaram um importante avanço para esta área de pesquisa, uma vez que o material foi obtido por síntese direta e combinou uma atividade catalítica melhorada e baixa resistência ao transporte de massa.

O método de síntese utilizado, o qual permite uma mesoporosidade ajustável (CHOI et al., 2006), faz uso de um surfactante multifuncional sintetizado pelos autores cuja estrutura é simplificada na Figura 2.24, sendo esta molécula de natureza anfifílica pertencente à família dos organossilanos. Esse molde de formação de mesoporos “não rígido” vem sendo denominado de *soft template*.

**Figura 2.24** - Estrutura da molécula de um organossilano.



Fonte: CHOI et al. (2006).

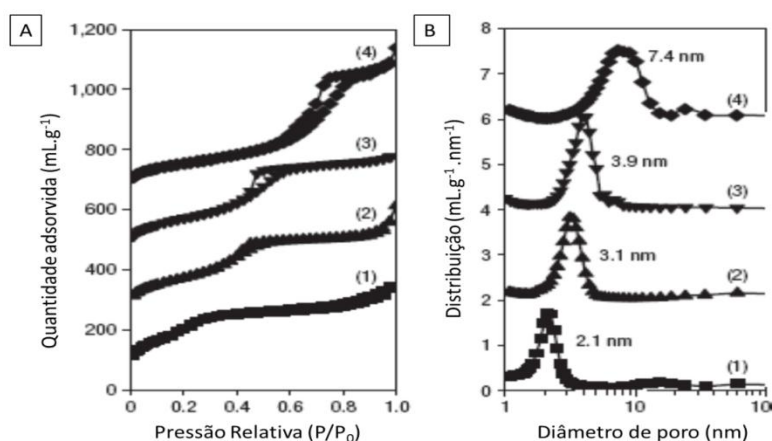
É possível observar na Figura 2.24 que a molécula é composta por três grupos diferentes: um amônio quaternário, um grupamento alquila e um metoxissilil. O amônio quaternário tem a função comparável a de um direcionador de microestrutura, pois facilita sua ordenação estrutural, esse grupo liga-se um grupo alquila, que torna a molécula anfifílica (ou seja, hidrofílica na parte do amônio e hidrofóbica na parte alquila), e que, pela outra extremidade, liga-se a um grupo metoxissilil que interage com os domínios cristalinos em crescimento por meio de

ligações covalentes, evitando a expulsão do surfactante da cristalização da fase zeolítica (YANG et al., 2009). A cauda alquila longa promove a formação de mesoporos de tamanho relativamente uniforme. Assim, a síntese permite o controle hierárquico das dimensões dos mesoporos.

CHOI et al. (2006) usaram os organossilanos anfífilos  $(((\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiC}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_n\text{H}_{2n+1})\text{Cl})$  com  $n = 12, 16$  e  $18$ , como agente direcionador de mesoporos na síntese de aluminossilatos cristalinos. Dependendo da estrutura molecular dos silanos mesodirecionadores e das condições de síntese hidrotérmica utilizadas os autores sintetizaram aluminossilatos combinando micro e mesoporosos com diâmetro dos mesoporos, na faixa de 2 e 7,5 nm.

As amostras de 1 a 3 apresentadas na Figura 2.25 foram sintetizadas hidrotérmicamente por 5 dias, a  $130\text{ }^\circ\text{C}$ , utilizando organossilanos com diferentes comprimentos de cadeia  $(((\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiC}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_n\text{H}_{2n+1})\text{Cl})$ , sendo  $n = 12, 16$  e  $18$ , respectivamente. A amostra 4 foi sintetizada por 2 dias, a  $170\text{ }^\circ\text{C}$ , com  $n = 16$ . Segundo os autores, os diâmetros dos mesoporos do material resultante foram uniformes, assim como ocorre com os diâmetros da MCM-41 e SBA-15.

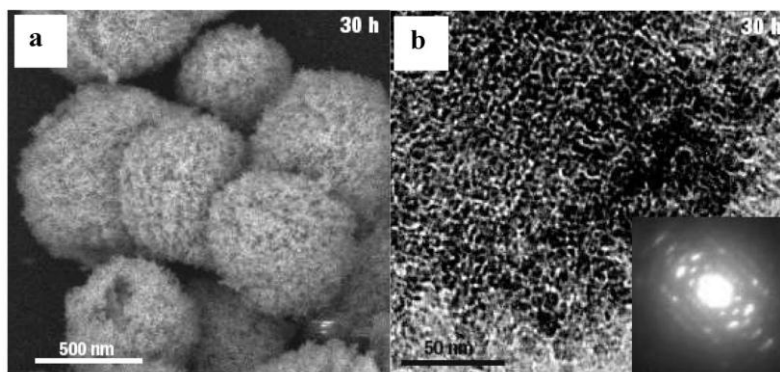
**Figura 2.25** - Zeólitas ZSM-5 com variação do diâmetro de mesoporos. (A) isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio e (B) distribuição de diâmetro poros (BJH).



Fonte: CHOI et al. (2006).

As micrografias da zeólita mesoporosa, sintetizada por esses autores, mostraram partículas com morfologia esférica e superfície rugosa, como pode ser observado na Figura 2.26.

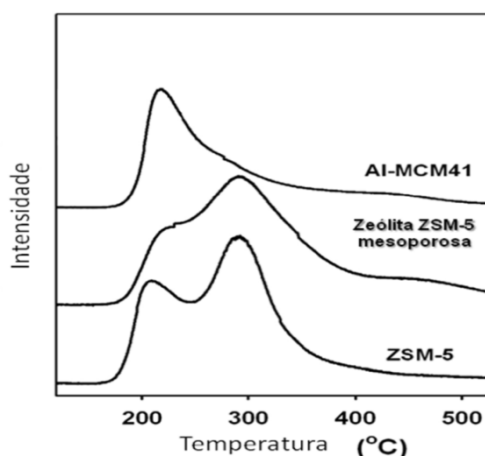
**Figura 2.26** – Análise de microscopia eletrônica da zeólita ZSM-5 mesoporosa (a) MEV e (b) MET.



Fonte: CHOI et al. (2006).

Suzuki et al. (2008) relataram um estudo da acidez e da atividade catalítica no craqueamento do n-octano da zeólita HZSM-5 mesoporosa, preparada utilizando uma molécula anfifílica organossilano como molde. Os materiais exibiram sítios ácidos de Brønsted, porém, em menor concentração quando comparada ao material zeolítico convencional. O perfil da dessorção de amônia a temperatura programada está apresentado na Figura 2.27.

**Figura 2.27** - Perfis de TPD de amônia dos diferentes aluminossilicatos.



Fonte: CHOI et al. (2006).

## 2.4 Avaliação Catalítica dos Materiais Zeolíticos com Moléculas Modelos Naftênicas

No estudo das reações de craqueamento catalítico foram utilizadas as seguintes moléculas modelos: n-parafinas, parafinas ramificadas, moléculas naftênicas e alquil aromáticas. Como exemplo das n-parafinas relatadas na literatura, podem citar-se: n-hexano, n-octano, n-decano, n-dodecano, n-tetradecano. Para citar exemplificações das parafinas ramificadas, utilizadas como moléculas modelo, têm-se as seguintes: 2 metil pentano, 3 metil pentano (SANTOS et al., 2006).

Entretanto, essas moléculas não representam uma carga típica naftênica (ABBOT; WOJECIECHOWSKI, 1987; ZHAO et al., 1993; CORMA et al., 1994; WILLIAMS et al., 2000; FĂRCAȘIU; LEE, 2003). As moléculas naftênicas mais frequentemente empregadas como modelos são: cicloexano, ciclopentano, decalina e tetralina (ABBOT, 1990; MOSTAD et al., 1990; CORMA et al., 2001; FĂRCAȘIU; LEE, 2003).

ROSSINSKII et al. (1985) e outros autores estudaram o craqueamento do cicloexano em zeólitas HY e LaHY. Os autores argumentaram que o cicloexano é interessante em estudos de mecanismos, pelo fato de que todas as ligações C-C e C-H possuem reatividades iguais, além de ser um composto estável e encontrado em diversos compostos naftênicos. Os resultados encontrados pelos autores evidenciaram a formação de dois tipos de hidrocarbonetos: acíclicos (parafinas e olefinas) e cíclicos (metilciclopentano, ciclohexano e benzeno), que são produtos resultantes da abertura do anel (craqueamento) e da isomerização-desidrogenação, respectivamente.

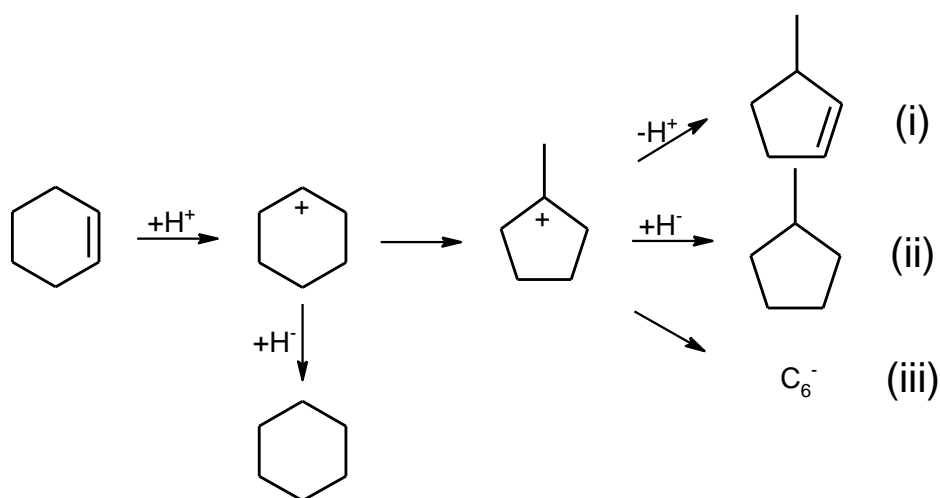
RUICHI; ZAITING (1992) estudaram o craqueamento de alcanos lineares e cíclicos (C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>), utilizando como catalisador a zeólita HZSM-5, com uma relação Si/Al igual a 60 e na faixa de temperatura entre 440 a 620 °C. Os autores verificaram que a atividade e a seletividade estavam relacionadas com o número de sítios ácidos. Um modelo proposto para o craqueamento do cicloexano, segundo esses autores, como etapa inicial ocorre a ruptura da molécula de cicloexano para formar pequenas moléculas olefínicas. Isso pode ser devido a polimerização das



moléculas maiores, que possivelmente eram convertidas em compostos aromáticos e alcanos, por meio de reações de transferência de hidrogênio.

Segundo DE LA PUENTE e SEDRAN (2000), um possível mecanismo de reação proposto para o cicloexeno é apresentado na Figura 2.28. Os ensaios foram realizados utilizando catalisadores comerciais contendo zeólita Y, com teores variados de terras raras e com variação da temperatura de reação entre 200 e 400 °C. O reagente inicialmente é adsorvido num sítio de Brønsted, transformando-se num íon cicloexila, que pode receber um hidreto e transformar-se num cicloexano, restaurando o sítio. Ou também, o íon cicloexila pode rapidamente isomerizar-se num íon metilciclopentenila, que é mais estável e, portanto, considerado caminho preferencial. Este por sua vez, pode: (i) desorver como metilciclopenteno; (ii) receber um hidreto e desorver como metilciclopentano; ou (iii) sofrer abertura do anel e posterior craqueamento produzindo moléculas menores.

**Figura 2.28** – Principal rota da conversão do cicloexeno.



Fonte: DE LA PUENTE, SEDRAN (2000).

## 2.5 Análise Crítica do Estado da Arte e Objetivos

A síntese de materiais zeolíticos é um importante campo de pesquisa devido ao potencial de aplicação desses materiais em catálise, separação e processos de adsorção. As zeólitas são frequentemente aplicadas em conversões

catalíticas em que a acidez e a seletividade de forma são necessárias, no entanto, embora estes materiais sejam aplicados em muitos processos catalíticos, ainda existem muitos desafios para adaptar e melhorar as suas propriedades.

Com o uso da seletividade de forma, é possível conduzir uma reação química para um determinado produto pela exclusão causada por impedimento estérico ou por causa do confinamento dos reagentes nos microporos. Entretanto, o caráter puramente microporoso das zeólitas frequentemente apresenta dificuldades de acesso aos sítios ativos e causa limitações significativas no transporte molecular de reagentes e produtos. Um desempenho mais eficiente do uso das zeólitas como catalisadores pode ser alcançado com o aumento da acessibilidade aos sítios ativos e/ou redução do percurso de difusão nos microporos.

Este estudo é recente e grandes avanços podem ser acompanhados em publicações de 2008 até os dias atuais, ganhando a atenção da comunidade científica.

O desenvolvimento desses novos materiais é impulsionado pela necessidade de se desenvolver catalisadores com capacidade para o processamento de frações pesadas do petróleo, uma vez que novas e grandes jazidas de petróleo foram descobertas no Brasil e um aumento considerável na demanda por poliolefinas é observado, exigindo uma elevação na produção de insumos petroquímicos, principalmente, eteno e propeno. Este fato ainda é associado à falta de disponibilidade de matéria-prima para a Indústria Petroquímica, uma vez que, atualmente 30% da nafta utilizada nos processos são importadas.

A síntese de zeólitas que contenham também poros de diâmetros maiores, para utilização no processamento de moléculas mais volumosas, tem sido um dos principais desafios enfrentados por pesquisadores na última década.

Muitos trabalhos relatam a preparação de materiais que apresentam micro e mesoporos interligados por diferentes metodologias de síntese. Dentre os apontados, o método que faz uso da adição de moldes é versátil e de excelente reprodutibilidade.

Diante disso, o objetivo geral desse trabalho foi sintetizar e caracterizar zeólita ZSM-5 com arranjo hierárquico de poros utilizando moldes para a formação de mesoporos e avaliá-los como catalisadores ácidos utilizando a reação de craqueamento de cicloexano.

Para tal procedimento foi utilizado como molde na formação de mesoporos o carbono comercial Black Pearls 2000 (Cabot Corporation) com diâmetro de partícula de 12 nm. Para verificar o aparecimento efetivo do volume de mesoporo foi variada a quantidade de carbono acrescentada ao gel de síntese, mantendo a temperatura de síntese em 170 °C. A influência do aumento do tempo de síntese de 5 para 9 dias, nas propriedades do material resultante também foi estudada.

O mesmo material também foi sintetizado por uma metodologia emergente que faz uso de uma molécula supramolecular de um organossilano anfifílico comercial denominado TPOAC - [cloreto de [3-(trimetoxisilil) propil] octadecil dimetilamônio]. Neste procedimento foi avaliada a influência do tempo, temperatura e quantidade de organossilano acrescentado à síntese na formação da estrutura desejada.

Buscando-se variar o diâmetro do mesoporo formado, duas outras moléculas foram sintetizadas, TPHAC e TPDAC, as quais diferem apenas, no tamanho da cadeia alquila em 16 e 12 átomos de carbono, respectivamente. Os materiais sintetizados com TPHAC e TPDAC também tiveram o tempo de cristalização variado, uma vez que a temperatura foi fixada em 150 °C.

As zeólitas obtidas foram caracterizadas por difração de raios X, adsorção/dessorção de nitrogênio, espalhamento de raios X a baixo ângulo, microscopia eletrônica de varredura e transmissão, espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier e ressonância magnética nuclear de  $^{27}\text{Al}$ , fluorescência de raios X e dessorção a temperatura programada de amônia (TPD-NH<sub>3</sub>).

## CAPÍTULO III – MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritos os procedimentos experimentais empregados para sintetizar a zeólita ZSM-5 mesoporosa, assim como as técnicas de caracterização para a determinação de suas propriedades físicas e químicas e o procedimento usado na avaliação catalítica das zeólitas no craqueamento do cicloexano.

### 3.1 Materiais e Procedências

#### 3.1.1 Gases

- Ar Medicinal, Linde;
- Hélio, He, Linde, AP;
- Hidrogênio, H<sub>2</sub>, Linde, AP;
- Nitrogênio, N<sub>2</sub>, Linde, AP.
- Amônia, NH<sub>3</sub>, Linde, mistura padrão calobração 15% v/v He.

#### 3.1.2 Líquidos

- Água desionizada;
- Álcool Isopropílico, QHEMIS, 99,5%;
- Cicloexano, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>, Sigma – Aldrich (99%, A.C.S. reagent);
- Cloreto de 3-(trimetoxisilil) propil octadecildimetilamônio (TPOAC), Sigma – Aldrich, 72 % em metanol;
- Etanol, Sigma – Aldrich, 99,95 %;
- Hidróxido de Tetrapropilamônio (TPAOH), Sigma – Aldrich (dissolução aquosa 40 %), PM = 203,37;
- Metanol, Merck, 99,5%;
- N,N-dimetildodecilamina (DMDDA), Sigma – Aldrich;
- N,N-dimetilhexadecilamina (DMHDA), Sigma – Aldrich;
- Tetraetilortossilicato (TEOS), Sigma – Aldrich, 99 %;
- 3-(cloropropil)-trimetoxisilano (CPTMS), Sigma – Aldrich, 97%.

### 3.1.3 Sólidos

- Aluminato de sódio, (54%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 41% $\text{Na}_2\text{O}$ ), Riedel-de Haën;
- Brometo de tetrapropil amônio, TPABr, Sigma – Aldrich;
- *Carbono Black Pearls 2000, Cabot Corporation*;
- Cloreto de amônio,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , pureza  $\geq 99\%$ , Sigma – Aldrich
- Hidróxido de Sódio,  $\text{NaOH}$ , Sigma - Aldrich (99,9 %);
- Isopropóxido de Alumínio (IPA). Sigma – Aldrich, (99,9 %)

## 3.2 Sínteses das zeólitas ZSM-5

Na síntese da zeólita ZSM-5 com mesoporosos foram utilizados métodos de preparação, nos quais se faz uso de diferentes moldes direcionadores da formação de mesoporos. A principal diferença entre os moldes utilizados é seu estado físico, um sólido e, por isso, denominado *hard* e o outro líquido, ou *soft*, cujos procedimentos estão descritos a seguir.

### 3.2.1. Síntese de zeólita ZSM-5 utilizando Negro de Fumo como molde na formação de mesoporos

Neste procedimento de síntese fez-se uso do carbono comercial *Black Pearls 2000 (Cabot Corporation)*, denominado BP2000, com tamanho de partículas de 12 nm utilizado como molde de mesoporos e suas caracterizações estão apresentadas no apêndice B. Esta metodologia foi adaptada da técnica utilizada por Pavlačková et al. (2006).

Inicialmente, duas soluções (A e B) foram preparadas. Para a obtenção da solução (A), 0,38 g de  $\text{NaAlO}_2$  foi dissolvido em 12,69 g de água. Em seguida, 25,25 g de tetraetil ortosilicato (TEOS) e 6,56 g de etanol (EtOH) foram acrescentados à mistura, e esta permaneceu sob agitação por 90 min. Logo após, foi preparada a solução (B), na qual 52,55 g de hidróxido de tetrapropilamônio (TPAOH) foram diluídos em 52,3 g de água e, em seguida, homogeneizada sob agitação por 90 min. Depois da dissolução completa dos sólidos, as soluções A e B

foram misturadas e o gel resultante agitado durante 90 min. A composição molar do gel formado foi:



É neste ponto que o carbono BP2000 (previamente seco a 90 °C, por 24 h) foi acrescentado. A quantidade de carbono adicionada foi variada em 10, 13 e 23% em massa ( $m_{\text{carbono}}/m_{\text{gel}}$ ). A mistura resultante (gel + carbono) foi agitada durante 3 h. Após esse período, a mistura de gel e carbono foi transferida para um recipiente de teflon acomodado no interior de uma autoclave de aço inoxidável e submetida a tratamento hidrotérmico a 170 °C, sob condições estáticas durante diferentes tempos (Tabela 3.1).

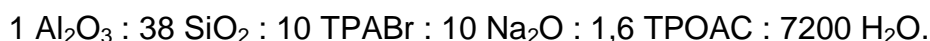
**Tabela 3.1** – Nomenclatura e condições utilizadas na síntese das zeólitas ZSM-5 usando molde rígido (carbono BP2000).

<b>Nomenclatura das amostras</b>	<b>Quantidade carbono <math>m_{\text{Carbono}}/m_{\text{Gel}}</math> (%)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Tempo (dias)</b>
HZ-6	0	170	6
HZC10-6	10	170	6
HZC13-6	13	170	6
HZC13-8	13	170	8
HZC23-6	23	170	6

Os sólidos obtidos foram filtrados, lavados com água destilada, secados a 100 °C por 8 h e calcinados em mufla sob fluxo de ar a 600 °C por 6 h (taxa de aquecimento de 2 °C. min<sup>-1</sup>).

### 3.2.2 Síntese de zeólita ZSM-5 utilizando o organossilano TPOAC comercial como molde na formação de mesoporos

Nesta rota de síntese foi utilizado como direcionador da formação de mesoporos o organossilano anfifílico [cloreto de [3-(trimetoxisilil)propil] octadecil dimetilamônio (TPOAC)] comercial. A metodologia empregada foi adaptada de Choi et al. (2006). Em uma síntese típica da zeólita ZSM-5, 0,41 g de NaOH, 0,12 g de NaAlO<sub>2</sub> e 1,57 g de TPABr (agente direcionador de microporos) foram dissolvidos em 76,37 g de água deionizada. Uma segunda solução preparada pela mistura de 4,67 g de TEOS com 0,65 g de TPOAC (72% m/m em metanol) foi adicionada lentamente à primeira. A composição molar final da mistura reacional foi:



Essa mistura foi agitada por 2 h a temperatura ambiente e, em seguida, transferida para o copo de teflon de uma autoclave de aço inoxidável e submetida a tratamento hidrotérmico sob condições estáticas.

Buscou-se, então, verificar a influência da temperatura do tratamento hidrotérmico, do tempo de cristalização e da quantidade de TPOAC adicionado (variando a razão TPOAC / Si). O material resultante de cada síntese foi filtrado, lavado e seco a 100 °C. As amostras foram calcinadas sob o fluxo de ar, à temperatura de 550 °C por 8h, com taxa de aquecimento de 2 °C. min<sup>-1</sup>.

A nomenclatura das zeólitas sintetizadas sob diferentes condições é apresentada na Tabela 3.2.

**Tabela 3.2** – Nomenclatura e condições de síntese das zeólitas ZSM-5 usando o organossilano TPOAC comercial como molde direcionador na formação de mesoporosos.

Nomenclatura das amostras	Temperatura (°C)	Tempo (dias)	TPOAC/Si (%)
Z <sub>TPOAC</sub> 130 – 5 – A	130	5	4,2
Z <sub>TPOAC</sub> 130 – 9 – A	130	9	4,2
Z <sub>TPOAC</sub> 150 – 5 – A	150	5	4,2
Z <sub>TPOAC</sub> 150 – 5 – B	150	5	5,5
Z <sub>TPOAC</sub> 150 – 9 – A	150	9	4,2
Z <sub>TPOAC</sub> 180 – 5 – A	180	5	4,2

### 3.2.3. Síntese de zeólita ZSM-5 utilizando organossilanos TPHAC e TPDAC sintetizados como moldes na formação de mesoporos

#### 3.2.3.1 Preparação dos organossilanos TPHAC e TPDAC

Dois outros organossilanos foram preparados para serem utilizados como direcionadores de mesoporos. Foi utilizada na síntese desses moldes uma metodologia descrita por Kim et al. (2010). Nestes casos, procurou-se variar o tamanho da cadeia alquila de cada composto.

O composto cloreto de 3-(trimetoxisilil)propil hexadecildimetil amônio - **TPHAC** foi sintetizado por meio da reação do 3-(cloropropil)-trimetoxissilano (CPTMS), com a N,N-dimetilhexadecilamina (DMHDA), em metanol. No procedimento, 10,93 g (0,055 mol) de CPTMS e 13,4757 g (0,05 mol) de DMHDA foram dissolvidos em 32,04 g (1,0 mol) de metanol. A mistura resultante foi submetida ao aquecimento a 110 °C, por 36 h, sob agitação (300 rpm) em um reator Parr.

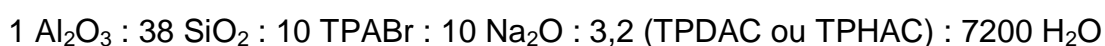


Para o composto cloreto de 3-(trimetoxisilil)propil dodecildimetil amônio, **TPDAC** utilizou-se o mesmo procedimento, modificando apenas a amina de N,N-dimetilhexadecilamina para N,N-dimetildodecilamina, de modo que, no procedimento, 10,93 g (0,055 mol) de CPTMS e 10,67 g (0,05 mol) de DMHDA foram dissolvidos em 32,04 g (1,0 mol) de metanol. A mistura resultante foi submetida a aquecimento a 110 °C por 36 h, sob agitação (300 rpm) em um reator Parr.

Após o resfriamento, o produto de cada caso, foi concentrado em rotaevaporador a 100 °C, para ser posteriormente diluído em uma solução de metanol a uma razão próxima a 72% m/m, valor este que se equivale ao produto comercial, e, em seguida, foram utilizados sem purificação adicional.

### **3.2.3.2 Síntese das amostras de zeólita ZSM-5 com o organossilano TPDAC e o TPHAC**

A metodologia utilizada na síntese, empregando os surfactantes TPDAC e o TPHAC, foi semelhante à descrita na seção 3.2.2, para o surfactante TPOAC. Para a melhor condição de síntese foi encontrada a seguinte composição molar da mistura reacional:



Sendo assim, 0,41 g de NaOH, 0,11 g de NaAlO<sub>2</sub> e 1,58 g de TPABr foram dissolvidos em 76,35 g de água deionizada. Em seguida, uma solução preparada pela mistura de 4,66 g de TEOS com 1,07 g de TPDAC, ou 1,23 g de TPHAC (72% m/m em metanol) foi adicionada lentamente à primeira solução. O material resultante de cada síntese foi filtrado, lavado e seco em estufa, a 100 °C. As amostras foram calcinadas sob o fluxo de ar, a temperatura de 550 °C, por 8 h (taxa de aquecimento de 2 °C. min<sup>-1</sup>).

A Tabela 3.3 apresenta as condições de síntese utilizadas na rota com TPDAC e TPHAC.

**Tabela 3.3** – Nomenclatura e condições de síntese das zeólitas ZSM-5 usando os organossilanos TPDAC ou TPHAC como direcionador da formação de mesoporosos

<b>Nomenclatura das amostras</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Tempo (dias)</b>	<b>Surfactante</b>
Z <sub>TPDAC</sub> 150 – 5	150	5	TPDAC
Z <sub>TPDAC</sub> 180 – 5	180	5	TPDAC
Z <sub>TPHAC</sub> 150 – 5	150	5	TPHAC

### 3.2.4 Obtenção da forma protônica das zeólitas sintetizadas

Após a calcinação o material resultante de cada síntese foi submetido a três trocas iônicas de 1 h, a 80 °C com cloreto de amônio (1 mol/L), utilizando-se uma razão de 1 g de catalisador por 50 mL de solução. Em seguida, as amostras sintetizadas foram submetidas ao tratamento térmico, a temperatura de 550 °C (taxa de aquecimento de 2 °C/min), durante 6h, sob o fluxo de ar, resultando em um material protônico.

### 3.3 Técnicas usadas na caracterização das zeólitas

As zeólitas sintetizadas foram caracterizadas para a determinação de suas propriedades físico-químicas. Nesta seção foram descritas brevemente as técnicas de caracterização utilizadas, mencionadas a seguir: difração de raios X, fisissorção de nitrogênio, microscopia eletrônica de varredura e de transmissão, fluorescência de raios X, ressonância magnética nuclear <sup>27</sup>Al e espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) e dessorção da amônia a temperatura programada (TPD-NH<sub>3</sub>).

### 3.3.1 Difração de raios X

As zeólitas possuem padrões característicos de difração de raios X, já que são sólidos cristalinos. Por isso, torna-se possível utilizar esses difratogramas qualitativamente para que se possa identificar a estrutura zeolítica e detectar a existência de outras formas cristalinas.

As análises de DRX foram realizadas no Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo (IFSC/USP) pelo método do pó utilizando-se um difratômetro Rigaku Multiflex equipado com tubo de cobre e filtro de níquel operando com radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 0,15406 \text{ nm}$ ), tensão de 40 kV e corrente de 40 mA. A velocidade do goniômetro foi de  $2^\circ(2\theta)\cdot\text{min}^{-1}$ , no intervalo de 5 a  $50^\circ(2\theta)$ .

A determinação da cristalinidade dos materiais foi realizada utilizando a Equação 1 (MOKRZYCKI, SULIKOWSKI, OLEJNICZAK, 2009):

$$CR(\%) = \left( \frac{\sum I_{\text{amostra}}}{\sum I_{\text{referência}}} \right) \times 100$$

Em que:

$I_{\text{amostra}}$  = Intensidade dos picos de difração da amostra em análise ( $2\theta \sim 7,4; 8,8; 20,8$  e  $23,2$ );

$I_{\text{referência}}$  = Intensidade dos picos de difração da amostra com maior intensidade ( $2\theta \sim 7,4; 8,8; 20,8$  e  $23,1$ ).

### 3.3.2 Espalhamento de raios X a ângulos pequenos (SAXS)

Os experimentos de espalhamento de raios X a ângulos pequenos foram realizados em um equipamento nanoStar U Bruker instalado no Laboratório de Caracterização Estrutural do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (LCE/DEMa/UFSCar). O comprimento de onda dos raios X incidentes foi fixado em 0,15406 nm e o ângulo de espalhamento variou de 0 a  $5^\circ(2\theta)$ . A distância entre o detector e a amostra foi de 373,6 mm. Um tubo de vácuo posicionado entre o monocromador e o detector foi utilizado pra reduzir a absorção de espalhamento de raios X do ar.

### 3.3.3 Fisissorção de nitrogênio

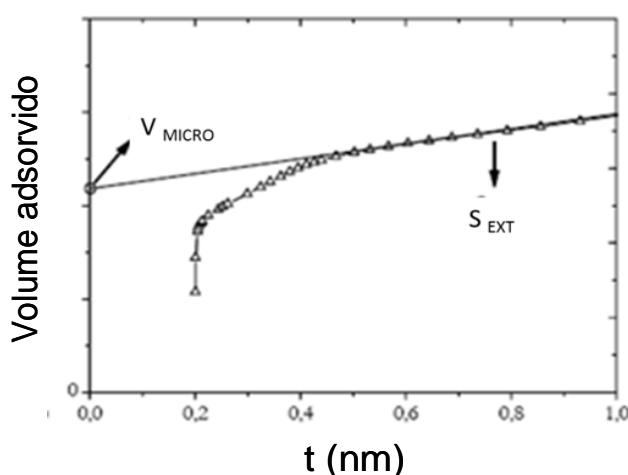
Estas medidas foram realizadas no Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa/UFSCar) utilizando um equipamento denominado Asap 2020 Micromeritics, operado com nitrogênio, a  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  instalado. Antes da análise, as amostras foram mantidas sob vácuo, a uma temperatura de  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , por 2 h, com o objetivo de remover a água e gases fisicamente adsorvidos na superfície da amostra.

A IUPAC (1978) classifica as isotermas de adsorção física de gás em seis tipos característicos (apresentados no anexo A), sendo que cada isoterma é característica da estrutura do poro nos materiais.

A distribuição de tamanho dos mesoporos foi determinada pelo método de Barret-Joyner-Halenda (BJH) (BARRET et al., 1951) e o volume de microporos ( $\text{m}^3.\text{g}^{-1}$ ) e a área superficial externa ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ) foram determinados pelo método t-plot (Figura 3.1). Nesse método, o volume de microporos é calculado por uma curva de volume de gás adsorvido *versus* t (espessura estatística da camada de  $\text{N}_2$  adsorvido). Os valores de t podem ser estimados pela equação de Harkins e Jura (Equação 3.1).

$$t(\text{\AA}) = \left[ \frac{13,99}{0,034 - \log(P_0 / P)} \right]^{0,5} \quad 3.1$$

**Figura 3.1** - Curva t - plot de uma amostra típica da zeólita ZSM-5.



Fonte: MUÑOZ, (2006).

O volume total de poros das amostras foi calculado pelo volume máximo adsorvido ( $V_{adsn}$ ), na pressão relativa de  $P/P_0 = 0,98$ . Esse volume foi convertido para o volume líquido correspondente ao do adsorbato ( $V_{liq}$ ), por meio da Equação 3.2.

$$V_{liq} = \frac{PV_m}{RT} V_{adsn} \cong 1,547 \times 10^{-3} V_{adsn} \quad (3.2)$$

Sendo que:

- P e T representam a pressão e a temperatura para o nitrogênio adsorvido a  $-196$  °C;
- $R = 0,082057$  atm.dm<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> constante dos gases;
- $V_m$  correspondente ao volume molar do adsorbato líquido ( $V_m(N_2) = 34,68$  cm<sup>3</sup>/mol);
- $V_{adsn}$  representa o volume de nitrogênio adsorvido, para um determinado ponto, na pressão relativa ( $P/P_0$ ) crescente.

### 3.3.4 Microscopia eletrônica de varredura

Nesta análise foi utilizada aproximadamente 10 mg de amostra que foram dispersas em álcool isopropílico e, em seguida, submetidas a um tratamento por ultrassom durante 20 min, provocando a desaglomeração das partículas. Com o auxílio de um conta-gotas, a amostra foi depositada sobre o porta-amostra de alumínio, previamente polido e, após a evaporação do isopropílico, o porta-amostra foi recoberto com uma fina camada de ouro para propiciar condutividade elétrica à amostra. Essa análise foi realizada em um microscópio eletrônico Philips XL 30 FEG, localizado no Laboratório de Caracterização Estrutural do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (LCE/DEMa/UFSCar).

### 3.3.5 Microscopia eletrônica de transmissão

As amostras foram suspensas em metanol e colocadas em banho de ultrassom por 2 h. Gotas do sobrenadante destas suspensões foram depositadas em grades de cobre com 3 mm de diâmetro, cobertas por um filme de carbono para a análise por microscopia eletrônica de transmissão. Os experimentos de microscopia eletrônica de transmissão foram realizados em um microscópio eletrônico *Philips CM-120*, com unidade detectora *EDAX CM-120*, operado entre 100 a 200 keV, no Laboratório de Caracterização Estrutural do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (LCE/DEMa/UFSCar).

### 3.3.6 Espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX)

A Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (*Energy-dispersive X-ray fluorescence* – FRX/EDX) é uma técnica instrumental utilizada para a determinação da composição elementar de uma substância. Ao se utilizar desta técnica, é possível determinar em pós, sólidos e líquidos a existência de elementos do sistema periódico, do sódio ao urânio.

Neste trabalho, utilizou-se dessa técnica para a determinação da relação Si/Al das zeólitas sintetizadas. O equipamento utilizado foi um espectrômetro de FRX/EDX da Shimadzu, modelo EDX-720 instalado no Laboratório de Caracterização Estrutural do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (LCE/DEMa/UFSCar), que analisa a faixa de elementos que vai do sódio ( $_{11}\text{Na}$ ) ao urânio ( $_{92}\text{U}$ ), com tubo de raios X com alvo de ródio (Rh). O equipamento detecta linhas de energia  $K_{\alpha}$ ,  $K_{\beta}$ ,  $L_{\alpha}$  e  $L_{\beta}$  de cada elemento presente nas amostras (que estejam presentes na faixa Na-U).

### 3.3.7 Ressonância magnética nuclear (RMN) no estado sólido do núcleo $^{27}\text{Al}$ com rotação no ângulo mágico (MAS)

Em geral, os espectros de RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  de aluminossilicatos mostram picos que fornecem o ambiente de coordenação em que se encontra o núcleo  $^{27}\text{Al}$ . Geralmente os picos mais comuns são:

- Al em simetria octaédrica (normalmente alumínio extra-estrutural em material zeolítico), com pico em torno de 0 ppm;
- Al em coordenação tetraédrica (normalmente alumínio estrutural em material zeolítico), com pico em torno de 50 a 65 ppm.

Os espectros de ressonância magnética nuclear do núcleo  $^{27}\text{Al}$  foram obtidos na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás (IQ/UFG), em um espectrômetro *Bruker Avance III 500*. Utilizando uma solução de nitrato de alumínio como referência, pulsos de  $0,6 \mu\text{s}$  ( $\pi/18$ ), tempo de repetição de 0,8 segundos e frequência de MAS de 14,8 KHz.

### 3.3.8 Espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR)

Coudurier et al. (1982) apresentaram a proposta que foi corroborada por dados experimentais, que, por meio da espectroscopia no infravermelho, na faixa de  $1200$  a  $400 \text{ cm}^{-1}$ , existiria a possibilidade de distinção de uma estrutura zeolítica da estrutura de outros silicatos. As bandas de absorção próximas a  $1100$ ,  $700$  e  $450 \text{ cm}^{-1}$  são atribuídas a vibrações internas dos tetraedros  $\text{SiO}_4^-$  e  $\text{AlO}_4^-$ , comumente observados também em sílica e quartzo. Porém, as vibrações no intervalo entre  $650$  a  $550 \text{ cm}^{-1}$  são semelhantes devido à presença de anéis duplos de tetraedros na estrutura cristalina.

Segundo Coudurier et al. (1982), a razão da absorbância entre as bandas em  $550$  e  $450 \text{ cm}^{-1}$  é um critério de cristalinidade e identificação das zeólitas. Um valor em torno de  $0,7$  identifica a zeólita ZSM-5, sendo que outros silicatos, não zeolíticos, apresentam valores abaixo de  $0,7$ , uma vez que a presença de sílica amorfa reduz esse valor.

Para esta análise, preparou-se uma mistura de cerca de  $1 \text{ mg}$  de zeólita com  $100 \text{ mg}$  de KBr, que foi alocada em um porta amostra específico. As análises foram realizadas em um equipamento Equinox/55 – Bruker, na região de  $4000$  a  $400 \text{ cm}^{-1}$ , no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos (LIEC/DQ/UFSCar).

### 3.3.9 Dessorção a temperatura programada de amônia (DTP-NH<sub>3</sub>).

A técnica de TPD-NH<sub>3</sub> é provavelmente a técnica mais utilizada para a caracterização de acidez nas zeólitas. Existem muitas variações de métodos, mas a técnica tipicamente envolve a saturação dos sítios ácidos com amônia, seguida de uma rampa de temperatura sob fluxo de gás inerte. Alternativamente, a rampa de temperatura pode seguir até um valor fixo, após o qual a dessorção é realizada isotermicamente. A concentração de amônia dessorvida foi calculada por um método de calibração realizado previamente.

Primeiramente cerca de 100 mg da amostra passaram por um tratamento térmico sob vazão de He (30 mL/min) a 550 °C, por 30 min, utilizando-se uma taxa de aquecimento de 10 °C /min. Em seguida, foram resfriados a 120 °C a uma taxa de 30 °C /min. Posteriormente foi realizada a saturação do catalisador com NH<sub>3</sub> por uma mistura com 15% de NH<sub>3</sub> em He (10 mL/min) a 120 °C por 30 min. Após o período reservado à saturação, durante 1 h, o fluxo de He passou através do leito da amostra para a remoção de amônia adsorvida com fraca interação. Em seguida, elevou a temperatura de 120 para 550 °C/min para que ocorresse a dessorção a uma taxa de 15 °C/min. O detector utilizado foi o TCD. As análises de TDP-NH<sub>3</sub> foram realizadas em um equipamento da Micromeritic 2920 AutoChem II 2920 Chemisorption Analyzer instalado no Laboratório de análises térmicas do Laboratório de Catálise do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos.

### 3.4 Avaliação catalítica

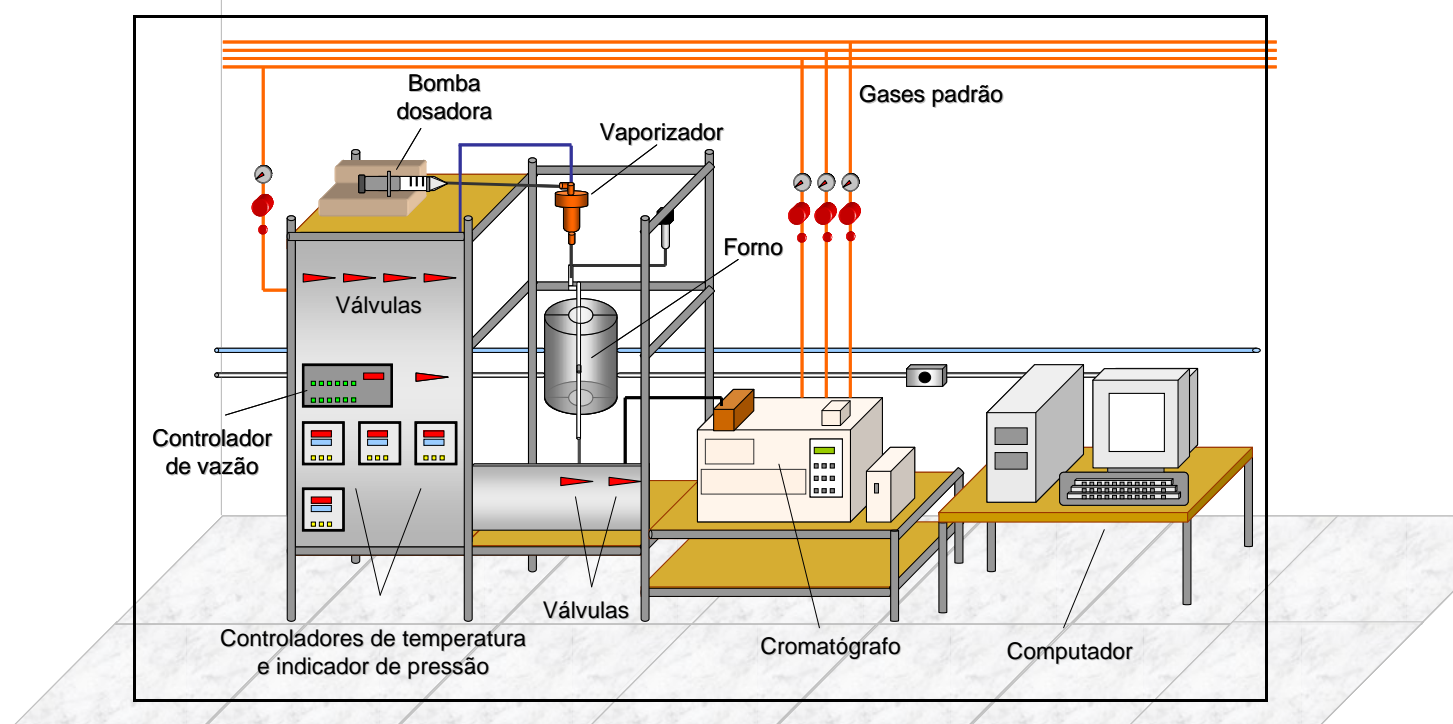
A reação de craqueamento do cicloexano foi realizada em uma linha de teste especialmente montada no Laboratório de Reatores e Catálise do Departamento de Engenharia Química da UFSCar (DEQ/UFSCar). Os produtos obtidos da reação foram analisados por cromatografia gasosa. Esta unidade (Figura 3.2) é composta pelos seguintes elementos: fontes alimentadoras de gases, um reator de laboratório com sistema de aquecimento e até meados de 2011, um cromatógrafo a gás



Shimadzu, modelo CG-17A, operado por computador gerenciado por um *software* que permite o cálculo da área dos produtos no gás efluente do reator.

Utilizou-se um microrreator borossilicato que possui uma placa de vidro sinterizado, soldada às paredes, com a finalidade de suportar o catalisador. Os ensaios foram realizados com 200 mg de catalisador, misturados a 200 mg de quartzo (70/80 mesh).

**Figura 3.2** – Desenho esquemático do sistema de avaliação de catalisadores utilizada.



Fonte: Acervo pessoal.

O ciclohexano era alimentado em um vaporizador por meio de uma bomba dosadora (KdScientific – 781100 – H<sub>2</sub> 50/60), e arrastado por um fluxo controlado de nitrogênio. A vazão utilizada foi de 40 mL/min para o nitrogênio e 4,4 mL/h para o reagente, o que resultou um tempo espacial ( $\tau = 1/WHSV$ ) de 0,54 h<sup>-1</sup>.

A mistura (reagente/nitrogênio) passava através do leito catalítico, que era mantido aquecido por um forno elétrico a 400 °C. Na saída do reator, uma válvula de seis vias permitia a alimentação de uma alíquota do efluente ao sistema de cromatografia gasosa, o qual estava acoplado em linha com o reator. A saída do

reator e a referida válvula permaneceram aquecidas por um conjunto de resistências, de modo que não houvesse condensação dos vapores efluentes.

A mistura efluente foi separada por uma coluna capilar de Alumina/KCl de 0,53 mm de diâmetro e 50 m de comprimento, e analisada em um detector de ionização de chama (FID).

As condições utilizadas no cromatógrafo foram:

- Temperatura do injetor: 150 °C;
- Temperatura do detector: 180 °C.

A coluna era estabilizada inicialmente a 90 °C e, depois de transcorridos 4,5 minutos da injeção da amostra, a coluna era aquecida a uma taxa de 6 °C.min<sup>-1</sup> até 150 °C, temperatura na qual permanecia por mais 2 minutos. Desse modo, cada análise tinha duração de 15 minutos.

Os produtos efluentes da reação de craqueamento do cicloexano foram também identificados por um detector de massas Shimadzu modelo Q-Plus 2010, instalado no mesmo laboratório substituindo o FID. Nesse sistema, que entrou em operação no segundo semestre de 2011, a coluna empacotada utilizada foi a de Alumina/KCl de 0,53 mm de diâmetro e 50 m de comprimento acoplada a uma RTX de 0,25 mm de diâmetro e 10 m de comprimento, com a finalidade de reter a fase estacionária da coluna Alumina/KCl que poderia se desprender, devido ao vácuo gerado na câmara de detecção, e chegar até o detector, denominada por isso de coluna de guarda.

As condições utilizadas no cromatógrafo neste sistema foram:

- Temperatura do injetor: 150 °C.
- Temperatura do detector: 180 °C.
- Temperatura da Interface: 150 °C.

A coluna estabilizada inicialmente a 60 °C permaneceu inalterada por 4,5 minutos depois da injeção da amostra, em seguida a coluna foi aquecida a uma taxa de 6 °C.min<sup>-1</sup> até 150 °C, e permaneceu por mais 2 minutos. Desse modo, cada análise demorou cerca de 25 minutos.

### 3.4.1 Determinação da atividade catalítica

A atividade catalítica foi expressa em termos de conversão total de reagente, rendimento e seletividade aos produtos de craqueamento.

#### 3.4.1.1 Cálculo da conversão dos reagentes a produtos

Para que se pudesse calcular a conversão dos catalisadores em determinado tempo da reação, inicialmente era calculada a composição molar das substâncias presentes no efluente gasoso do reator, utilizando-se do método de Resposta Molar Relativa (RMR), segundo a Equação 3.3 (CIOLA, 1973):

$$f_i = \frac{\left( \frac{A_i}{RMR_i} \right)}{\sum \left( \frac{A_i}{RMR_i} \right)} \quad (3.3)$$

Sendo que:

$f_i$  – fração molar do componente  $i$ ;

$A_i$  – área do pico referente ao componente  $i$ ;

$RMR_i$  – Resposta Molar Relativa do componente  $i$ ;

Mais detalhes sobre o método de cálculo empregado encontram-se no Anexo B.

Com os dados das frações molares e por meio de um balanço de carbono, calculou-se a conversão do reagente a produtos do craqueamento utilizando a Equação 3.4.

$$X\% = \frac{\text{mols de } C_p}{\text{mols de } C_p + \text{mols de } C_R} \times 100 \quad (3.4)$$

Em que:

$X\%$  – Conversão;

$C_p$  – mols totais de carbono nos produtos;

$C_R$  – mols de carbono no reagente não convertido;

É importante destacar que o cálculo da conversão pela equação 3.4 representa uma aproximação, visto que não se considera a formação de coque.

### 3.4.1.2 Cálculo do rendimento e seletividade a produtos.

O rendimento molar a produtos com “i” átomos de carbono foi obtido pela Equação 3.5.

$$Re_{C_i} \% = \frac{\text{mols de } C_i}{\text{mols de } C_P + \text{mols de } C_R} \times 100 \quad (3.5)$$

Sendo que:

$Re_{C_i} \%$  – Rendimento ao produto com “i” átomos de carbono (% molar);

$C_i$  – mols de carbono no produto com “i” átomos de carbono;

$C_P$  – mols totais de carbono nos produtos ( $\sum C_i$ );

$C_R$  – mols de carbono no reagente não convertido.

A seletividade a produtos com “i” átomos de carbono foi obtido pela Equação 3.6.

$$Se_{C_i} \% = \frac{\text{mols de } C_i}{\text{mols de } C_P} \times 100 \quad (3.6)$$

Sendo que:

$Se_{C_i} \%$  – Seletividade ao produto com “i” átomos de carbono (% molar);

$C_i$  – mols de carbono no produto obtido com “i” átomos de carbono;

$C_P$  – mols totais de carbono nos produtos ( $\sum C_i$ ).

## CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo estão apresentados, analisados e discutidos os resultados referentes à caracterização dos materiais zeolíticos sintetizados, assim como sua avaliação catalítica no craqueamento do hidrocarboneto naftênico cicloexano.

### 4.1 Síntese de zeólita ZSM-5 utilizando carbono BP2000 como agente direcionador de mesoporos

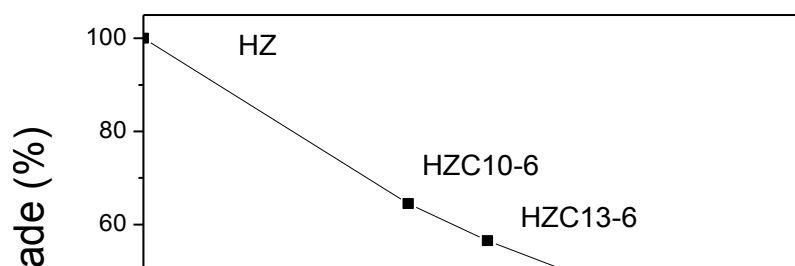
#### 4.1.1 Difração de Raios X

Na Figura 4.1 estão apresentados os difratogramas de raios X das amostras de zeólitas ZSM-5 sintetizadas, na presença do carbono BP – 2000 como direcionador de mesoporos. Verifica-se dessa figura que todos os materiais sintetizados são cristalinos e apresentam estrutura MFI, além de não ser identificada a presença de nenhuma outra fase cristalina na comparação dos difratogramas com os dados do *International Center for Diffraction Data* (ICDD) (TREACY; HIGGINS, 2001). É possível observar picos intensos e característicos da zeólita ZSM-5 em 7,9; 8,9; 23,3; 23,9 e 24,4 °(2 $\theta$ ) (TREACY; HIGGINS, 2001).

De modo geral, se observa que todas as amostras exibem picos de difração em posições semelhantes, porém os difratogramas das amostras sintetizadas com acréscimo de carbono BP2000 apresentaram menor intensidade do pico principal, próximo a 23,30 °(2 $\theta$ ), em relação a amostra de ZSM-5 sintetizada na ausência do carbono (HZ) indicando que a cristalinidade foi efetivamente reduzida com o aumento da quantidade de carbono adicionado ao gel de síntese como pode ser observado na Figura 4.2.

**Figura 4.1** – Difratogramas de raios X das amostras de zeólita ZSM-5 sintetizadas na presença de diferentes quantidades de carbono BP2000 como direcionador de mesoporosidade.

**Figura 4.2** – Influência da adição de carbono na cristalinidade da estrutura MFI das zeólitas ZSM-5 sintetizadas.

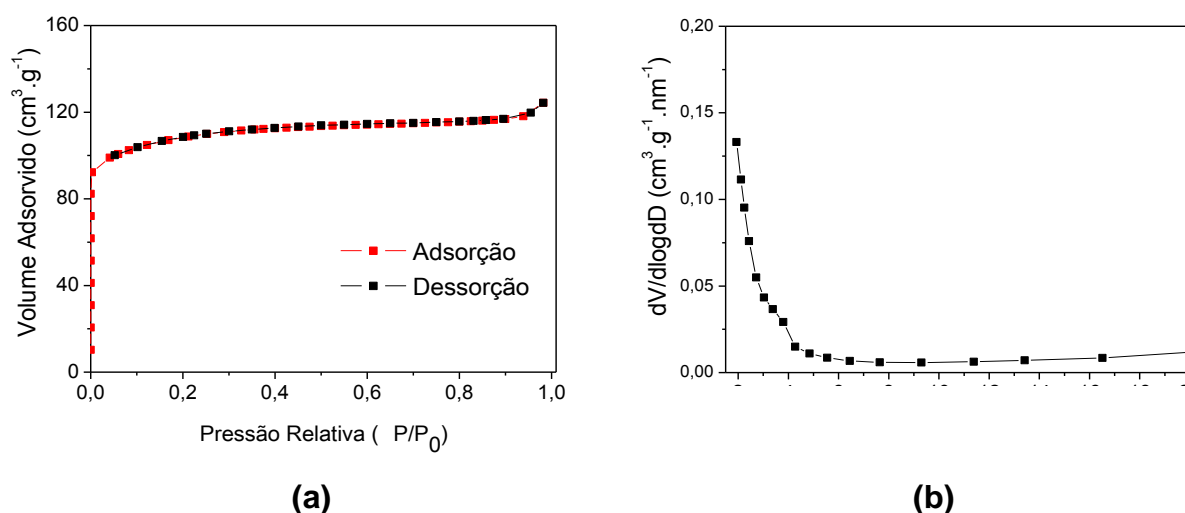


#### 4.1.2 Fisissorção de nitrogênio

Nas Figuras 4.3, 4.5, 4.6, 4.7 e 4.8 são apresentadas as isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio (a) e a distribuição de diâmetro de poros BJH (b) das amostras sintetizadas, na presença ou não de carbono BP2000 como direcionador de mesoporos. A área superficial externa ( $S_{ext}$ ), o volume total de poros ( $V_{total}$ ), o volume de mesoporos ( $V_{meso}$ ) e o volume de microporos ( $V_{micro}$ ) correspondentes às zeólitas em análise estão apresentados na Tabela 4.1.

Na Figura 4.3 (a) é apresentada a isoterma da amostra HZ sintetizada na ausência de carbono BP 2000, podendo-se observar uma isoterma classificada, segundo a IUPAC (1978), como do tipo I, em razão da ascensão vertical da isoterma, relacionada à quantidade de nitrogênio adsorvido no preenchimento dos microporos do material, que se limita às baixas pressões relativas. A pequena contribuição de mesoporos ( $0,034 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ), observado na Tabela 4.1 pode ser associado aos vazios entre os cristais da zeólita.

**Figura 4.3** – (a) Isotherma de adsorção/dessorção de nitrogênio e (b) Distribuição do diâmetro de poro da amostra HZ sintetizada na ausência de carbono.

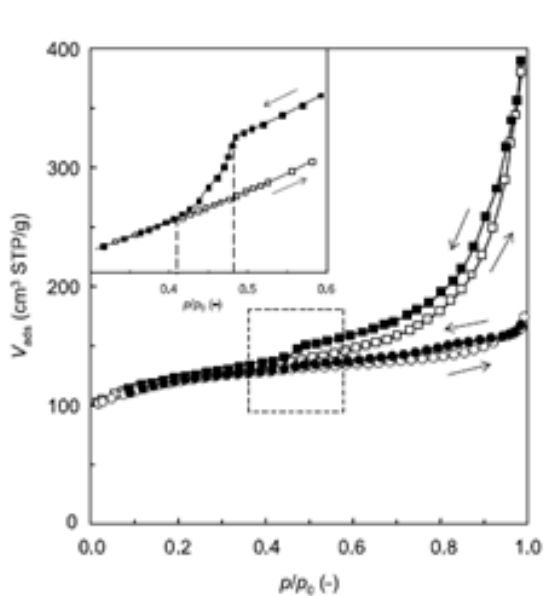


Para todas as amostras sintetizadas na presença de carbono a isoterma resultante foi uma combinação de isotermas do Tipo I e Tipo IV, que é decorrência da contribuição dos mesoporos criados após a remoção das partículas

de carbono, pois as malhas de histereses, em pressões relativas maiores que 0,4, indicam a presença de condensação capilar nos mesoporos intracristalinos dos materiais. De modo que, na distribuição de diâmetro de poro BJH, pode ser observada a presença de mesoporos com uma larga faixa de diâmetro, porém centrados em aproximadamente 12 nm, o mesmo diâmetro da partícula de carbono utilizada como molde.

Também são observados picos estreitos centrados em 4 nm que, de acordo com GROEN et al. (2003), estão relacionados a um fato denominado Efeito de Tensão Superficial (ETS) observado em torno de  $P/P_0 = 0,45$ , no ramo de dessorção, exemplificado na Figura 4.4. Na presença de mesoporos, a condensação capilar na adsorção é precedida por um estado metaestável do nitrogênio a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$ . Porém na evaporação capilar ocorre uma separação da fase vapor da fase condensada resultando em histerese. De forma que resulta em um fechamento abrupto dos ramos da isoterma.

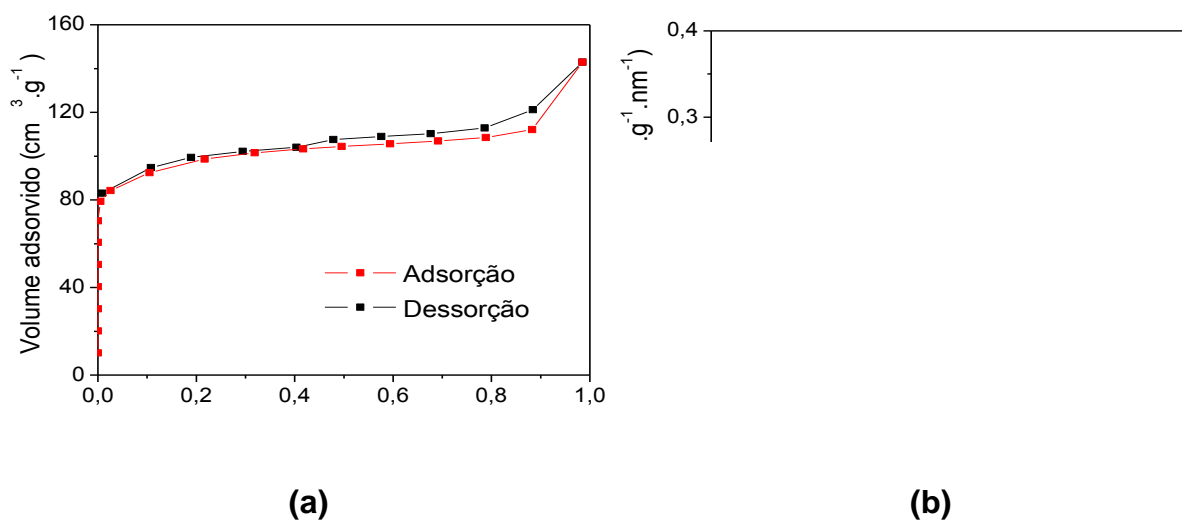
**Figura 4.4** – Ilustração de uma isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$ , enfatizando o ETS na dessorção.



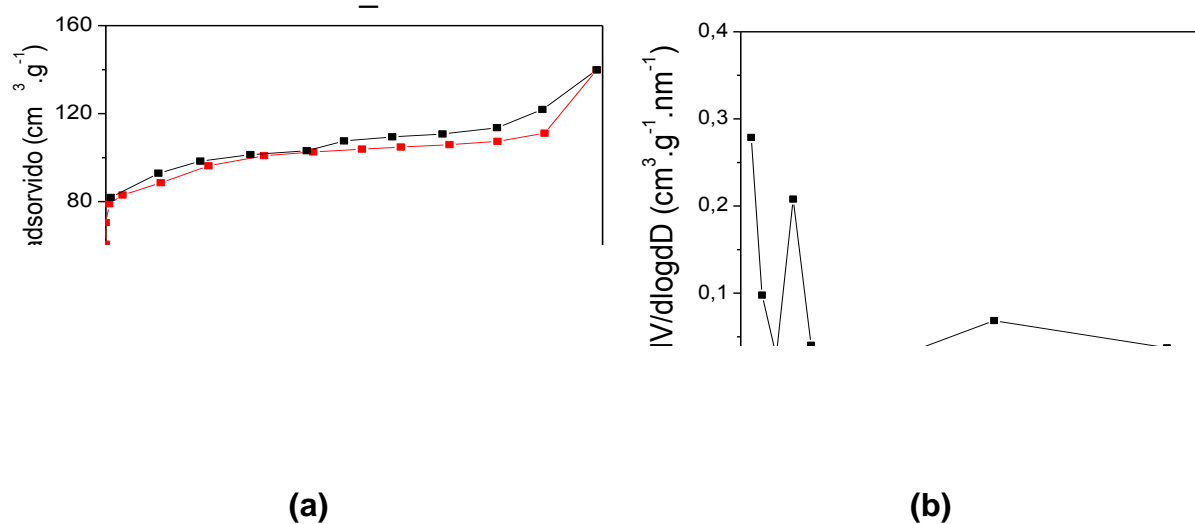
FONTE: GROEN et al. (2003)



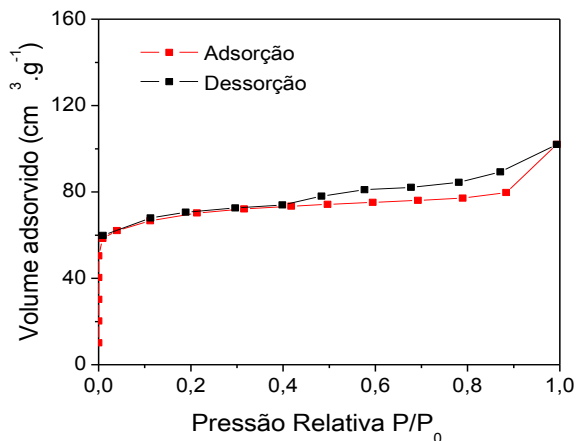
**Figura 4.5** – (a) Isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio e (b) Distribuição do diâmetro de poro da amostra sintetizada com adição de 10% em massa de carbono ao gel de síntese, tratada hidrotermicamente por 6 dias – HZC10\_6



**Figura 4.6** – (a) Isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio e (b) Distribuição do diâmetro de poro da amostra sintetizada com adição de 13% em massa de carbono ao gel de síntese, tratada hidrotermicamente por 6 dias – HZC13\_6



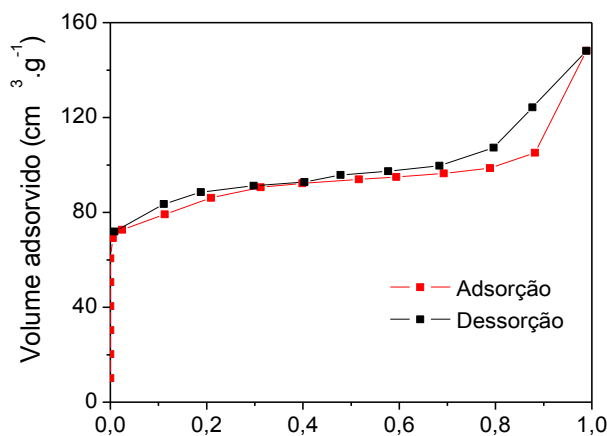
**Figura 4.7** – (a) Isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio e (b) Distribuição do diâmetro de poro da amostra sintetizada com adição de 13% em massa de carbono ao gel de síntese, tratada hidrotermicamente por 8 dias – HZC13\_8.



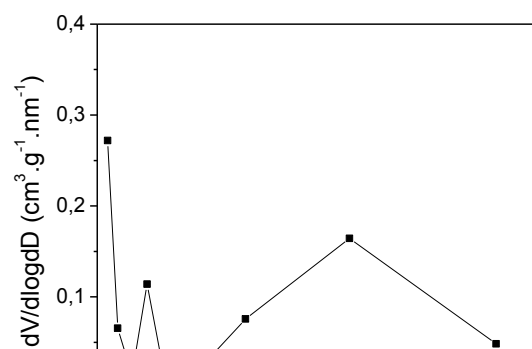
(a)

(b)

**Figura 4.8** – (a) Isoterma de Adsorção/Dessorção de nitrogênio e (b) Distribuição do diâmetro de poro da amostra sintetizada com adição de 23% em massa de carbono ao gel de síntese, tratada hidrotermicamente por 6 dias HZC23\_6



(a)



(b)

Nas Figuras 4.5 (a) e 4.7 (a) é observada com mais clareza uma histerese em  $P/P_0 = 0,2$ , sendo este fato relatado várias vezes por pesquisadores, como a influência das peculiaridades da estrutura MFI (como ZSM-5 e silicalita), (GROEN, 2003; JANSENN, 2003). Esse evento se deve ao modo pelo qual o nitrogênio adsorvido nos microporos pode ligar-se. Na primeira etapa da adsorção,

as moléculas de nitrogênio ocupam as posições energeticamente mais favoráveis nos microporos. Com o aumento da pressão relativa, as moléculas se reorientam para permitir que ocorram interações do tipo quadrupolo-quadrupolo entre elas, interagindo mais fortemente com a estrutura zeolítica. Na isoterma de adsorção de nitrogênio isto é visível como uma adsorção súbita, em pressões relativas entre 0,1 e 0,2.

É possível observar que os gráficos de distribuição de diâmetro de poros de todas as amostras sintetizadas (Figuras 4.5, 4.6, 4.7 e 4.8 – (b)) apresentam concordância entre os diâmetros de mesoporos encontrados, próximos a 12 nm, pela análise BJH no ramo da dessorção e os diâmetros das partículas de carbonos, utilizadas como molde durante a síntese.

As propriedades texturais derivadas da adsorção de nitrogênio estão apresentadas na Tabela 4.1. É possível observar que a amostra sintetizada na ausência de carbono apresentou volume de microporos de  $0,16 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , típico da estrutura MFI, porém, o volume de microporos dos materiais sintetizados na presença de carbono é menor do que o da amostra HZ convencional e, ainda, ocorre uma diminuição de  $0,144 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  para  $0,125 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  com o aumento da quantidade de carbono de 10 para 23%, em massa adicionada ao gel de síntese. É possível observar também, uma influência direta do aumento dos mesoporos intracristalinos na área superficial externa do material.

**Tabela 4.1** – Resultados das medidas de adsorção de nitrogênio das zeólitas sintetizadas na presença de carbono comercial.

<b>Amostra</b>	<b>A<sub>Externa</sub></b> <b>(m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>V<sub>meso</sub></b> <b>(cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>V<sub>micro</sub></b> <b>(cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>V<sub>Total</sub></b> <b>(cm<sup>3</sup>/g)</b>
HZ_6	24,4	0,034	0,159	0,193
HZC10_6	25,3	0,069	0,144	0,213
HZC13_6	26,9	0,073	0,143	0,216
HZC13_8	20,6	0,056	0,101	0,157
HZC23_6	29,4	0,103	0,125	0,228

$V_{\text{total}}$  foi calculado em  $P/P_0 = 0,984$ ;  $V_{\text{meso}} = V_{\text{total}} - V_{\text{micro}}$ .

### 4.1.3 Microscopia eletrônica de varredura

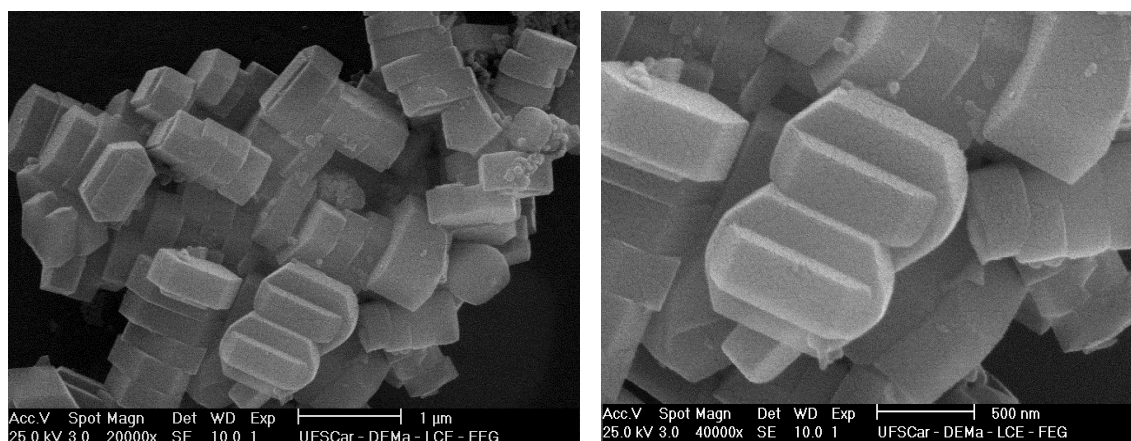
A morfologia dos cristais das zeólitas sintetizadas na presença ou não de molde rígido, para formação de mesoporos, se encontra nas Figuras 4.9, 4.10, 4.11, 4.12 e 4.13.

As micrografias apresentadas na Figura 4.9 são da amostra sintetizada HZ sem adição de carbono e no apêndice A pode ser observada a caracterização da amostra ZSM-5 comercial (Zeolyst). Nessas imagens são observados cristais bem formados, na forma de prismas hexagonais típicos dessa zeólita, medindo aproximadamente 1  $\mu\text{m}$ .

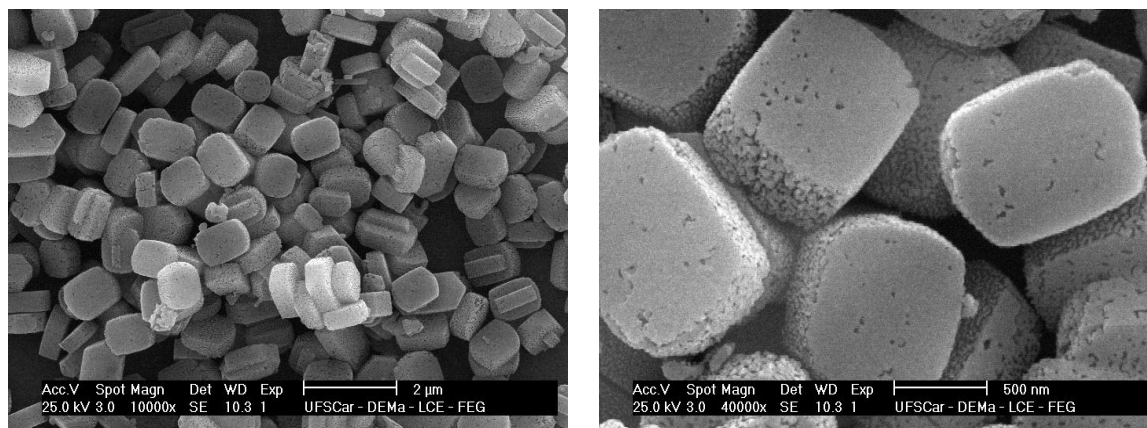
Nas amostras sintetizadas com diferentes quantidades de carbono, pode-se observar que, com o aumento da quantidade de carbono adicionado ao gel de síntese, aumenta-se a heterogeneidade no tamanho dos cristais, sendo este fato bem evidenciado na Figura 4.13, para a amostra HZC23\_6. Isto está de acordo com o encontrado por PAVLAČKOVÁ et al. (2006).

O aumento no tempo de cristalização influenciou na ampliação do tamanho médio dos cristais na amostra HZC13\_8, apresentada na Figura 4.12. Além disso, pode-se observar que ocorre uma modificação na superfície do material quando o carbono é adicionado, causando uma visível rugosidade nos cristais que, convencionalmente, apresentam superfícies lisas. Dessa forma, verifica-se que os cristais zeolíticos mesoporosos contêm microporos e mesoporos interligados, como as isotermas desses materiais indicaram.

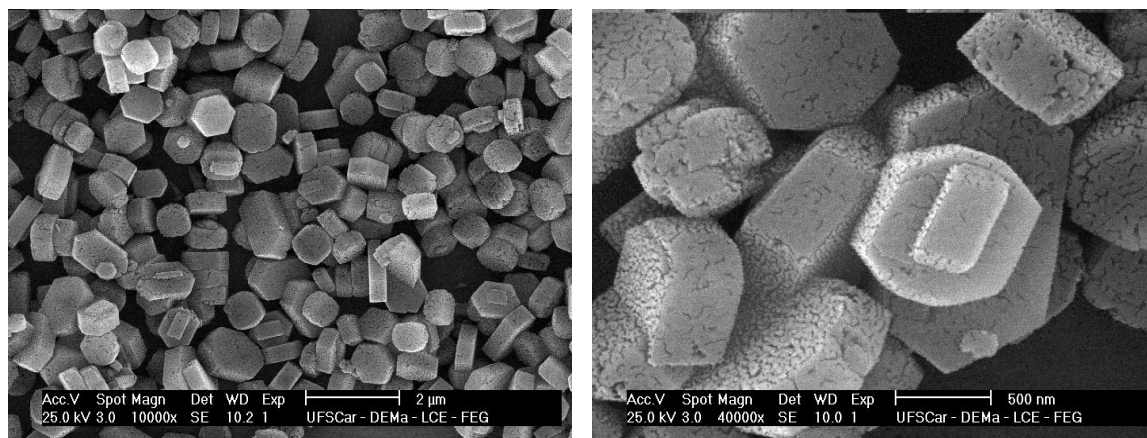
**Figura 4.9** – Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra HZ\_6



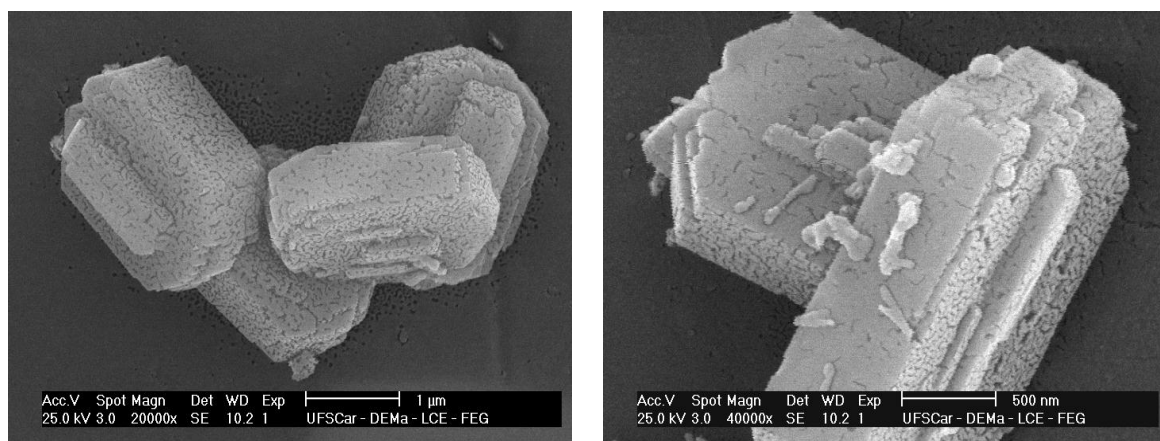
**Figura 4.10** – Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra HZC10-6



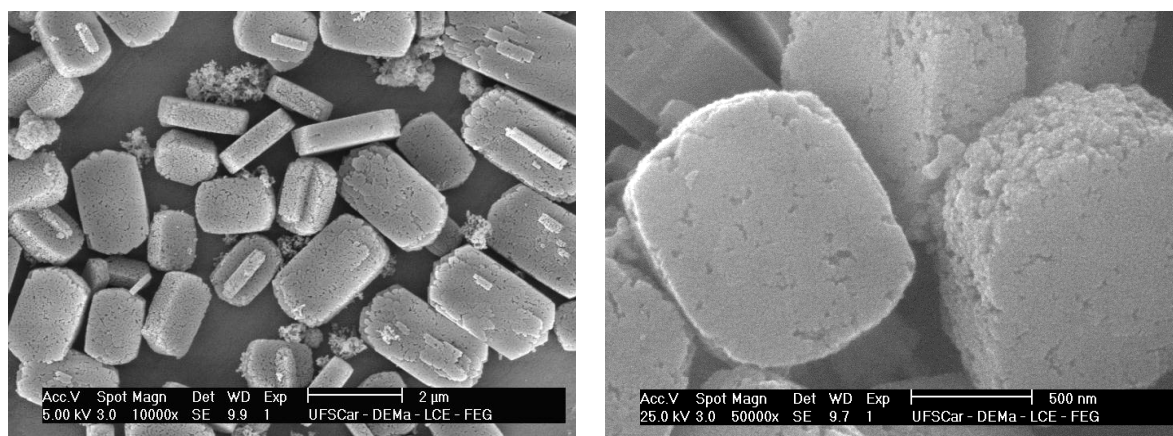
**Figura 4.11** – Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra HZC13-6



**Figura 4.12** – Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra HZC13-8



**Figura 4.13** – Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra HZC23-6



#### 4.1.4 Espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX)

Na Tabela 4.2 são apresentados os resultados da relação Si/Al das zeólitas sintetizadas.

**Tabela 4.2** – Composição química das zeólitas ZSM-5 preparadas.

Amostras	Si/Al*	Si/Al **
HZ_6	30	22,4
HZC10_6	30	33,3
HZC13_6	30	34,8
HZC13_8	30	28,6
HZC23_6	30	35,4

\*relação nominal; \*\*relação determinada por FRX.

Verifica-se que a relação Si/Al experimental, obtida por FRX para as zeólitas sintetizadas na presença ou não de carbono BP 2000, apresenta boa correlação na comparação com a razão nominal. O carbono influencia na incorporação do alumínio na estrutura zeolítica, de modo que o aumento da quantidade de carbono eleva a razão Si/Al.

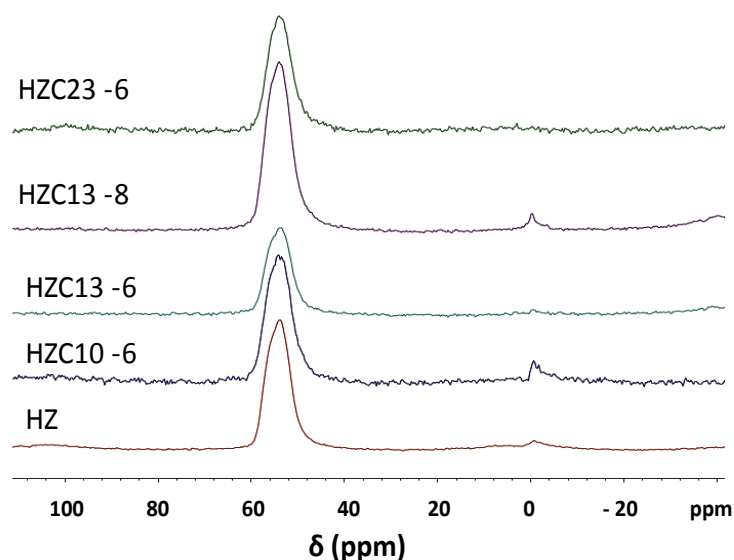
#### 4.1.5 Ressonância magnética nuclear do $^{27}\text{Al}$

A incorporação do alumínio nas estruturas zeólitas das amostras sintetizadas foi confirmada pelos espectros de RMN MAS  $^{27}\text{Al}$ , como mostrado na Figura. 4.14.

O espectro da zeólita sintetizada na ausência de carbono HZ, apresentou um pico intenso centrado em 56,3 ppm, atribuído ao alumínio coordenado tetraedricamente ( $\text{Al}_T$ ) na estrutura cristalina da zeólita, indicando que existe alumínio incorporado à estrutura zeolítica.

Nas amostras sintetizadas na presença de carbono, além do pico dominante observado em torno de 56 ppm, observa-se outro pico de baixa intensidade, centrado em aproximadamente 0 ppm para as amostras HZC10\_6 e HZC13\_8, indicando assim a presença de espécies de alumínio em ambiente octaédrico (JACOBSEN et al., 2000; KANELLOPOULOS et al., 2006).

**Figura 4.14** – Espectro de RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  das zeólitas ZSM-5 sintetizadas na presença de carbono comerciais.



#### 4.1.6 Espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR)

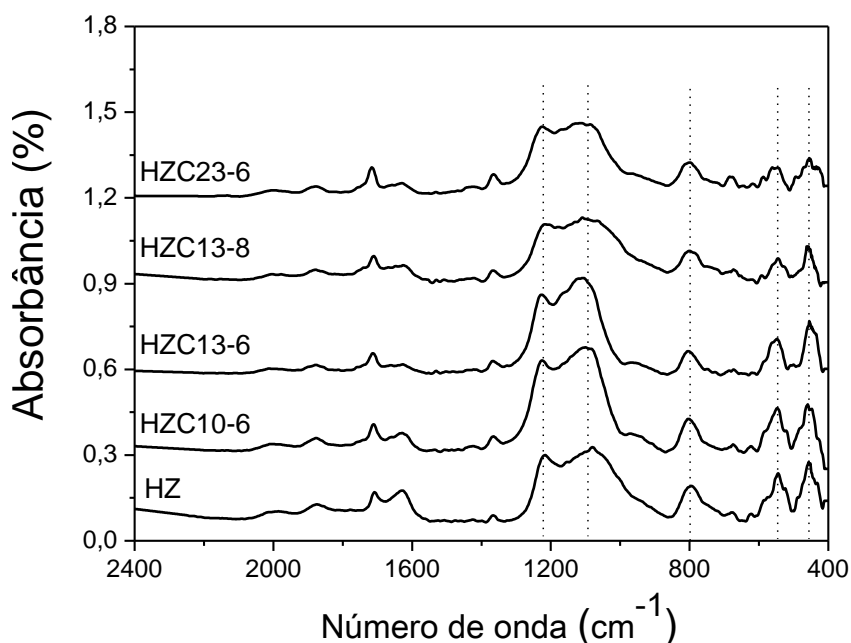
Na análise de espectroscopia ocorrida na região do infravermelho as zeólitas sintetizadas apresentam bandas que podem ser atribuídas aos tetraedros

internos, que não são sensíveis à estrutura e bandas relativas às ligações externas, que são sensíveis à estrutura. Essa análise pode ser verificada na Figura 4.15. Em resumo, os resultados são apresentados na Tabela 4.3.

A banda de absorção, observada próxima a  $1220\text{ cm}^{-1}$ , relaciona-se ao estiramento assimétrico interno dos tetraedros  $\text{SiO}_4$  e a banda próxima a  $1100\text{ cm}^{-1}$  ao estiramento assimétrico entre tetraedros. As vibrações relacionadas ao estiramento simétrico das ligações entre tetraedros revelam bandas próximas a  $800\text{ cm}^{-1}$ .

A zeólita ZSM-5 possui banda de absorção característica, observada na região espectral entre  $500$  e  $650\text{ cm}^{-1}$  e atribuída à vibração dos anéis duplos de cinco membros, que compõem a estrutura MFI. Essa banda foi observada para todas as amostras sintetizadas, em torno de  $543\text{ cm}^{-1}$ . Já a banda em torno de  $445\text{ cm}^{-1}$  está relacionado à deformação interna das ligações T-O dos tetraedros.

**Figura 4.15** – Espectro no infravermelho das zeólitas ZSM-5 sintetizadas



A relação entre as intensidades dessas duas bandas fornece uma estimativa do grau de cristalinidade da amostra segundo Coudurier et al. (1982). A razão entre a absorbância destas duas bandas encontra-se na faixa entre 0,70 e



0,80. Esses valores estão em correlação com os dados obtidos por Koekkoeka et al. (2011). Dessa forma, o FT-IR confirmou que com o aparecimento dos mesoporos a cristalinidade das amostras diminuiu, corroborando os resultados de DRX.

**Tabela 4.3** – Dados relativos das frequências vibracionais e suas atribuições para zeólitas sintetizadas

Identificação	Atribuições	Faixa (cm <sup>-1</sup> )
<b>Tetraedros internos</b>		
1	Estiramento assimétrico Si – O	1220
2	Deformação da ligação Si – O	445
<b>Ligações externas</b>		
3	Anel duplo	543
4	Estiramento simétrico das ligações T – O <sub>4</sub> (T = Si ou Al)	800
5	Estiramento assimétrico	1100

#### 4.1.7 Dessorção a temperatura programada de amônia (DTP-NH<sub>3</sub>).

Os valores quantitativos das análises de DTP-NH<sub>3</sub> estão apresentados na Tabela 4.4 e o gráfico é apresentado na Figura Ap.C.1 do apêndice C.

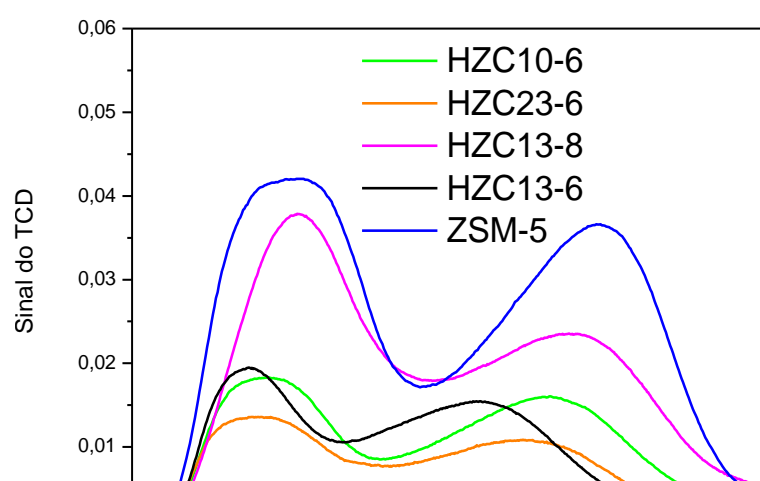
Os picos em temperaturas mais baixas são referentes aos sítios de força fraca, enquanto que os em temperaturas superiores a 350 °C são referentes aos sítios de força forte. A técnica de DTP-NH<sub>3</sub> não permite que sejam identificados os sítios de Brønsted e os de Lewis, podendo existir ambos nos picos de menor ou maior temperatura, desta forma, a técnica apenas fornece informação da força ácida destes sítios (LÓNYI, VALYON, 2001).

Para as amostras sintetizadas na presença de carbono observa-se que o aumento da quantidade de carbono no gel de síntese propicia o aumento do volume de mesoporos, verificado por análise de fisissorção de nitrogênio e apresentadas na Tabela 4.1, contudo, o aumento do volume dos mesoporos implicou uma redução da força ácida dos sítios, com razões de Si/Al próximas.

Tabela 4.4 - Resultados da análise de DTP-NH<sub>3</sub>.

Catalisadores	Temperatura (°C)	NH <sub>3</sub> Dessorvida (μmol/g)	NH <sub>3</sub> Total Dessorvida (μmol/g)
<b>ZSM-5 comercial</b> (Si/Al = 24)	217	624,58	1305
	427	680,87	
<b>HZC10_6</b> (Si/Al = 33,3)	194	232,38	574
	391	341,37	
<b>HZC13_6</b> (Si/Al = 34,8)	182	198,15	532
	342	334,32	
<b>HZC13_8</b> (Si/Al = 28,6)	200	298,08	663
	395	364,85	
<b>HZC23_6</b> (Si/Al = 35,4)	187	175,16	407
	374	232,15	

**Figura 4.16** – Análises de TPD-NH<sub>3</sub> das zeólitas ZSM-5 hierárquicas sintetizadas na presença de carbono CB – 2000.



HSn55  
HZC10  
HZC23

## 4.2 Síntese de zeólita ZSM-5 utilizando organossilano comercial TPOAC como agente direcionador da formação de mesoporos

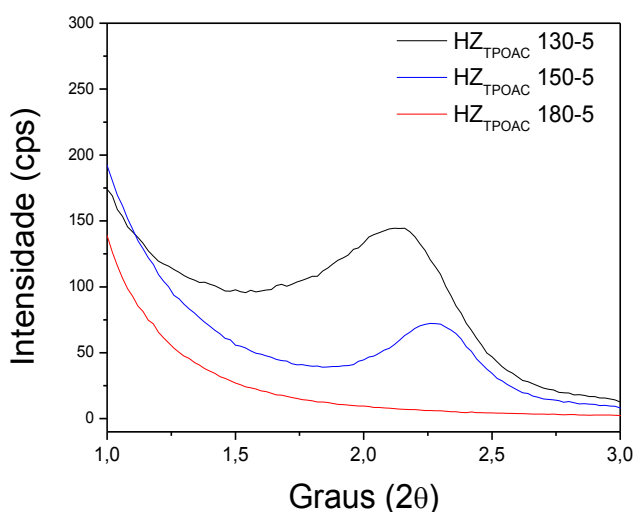
### 4.2.1 Difração de raios X

Nas Figuras 4.17 e 4.18 são apresentados os resultados obtidos por difração de raios X a ângulos pequenos, para as amostras sintetizadas na presença do organossilano TPOAC.

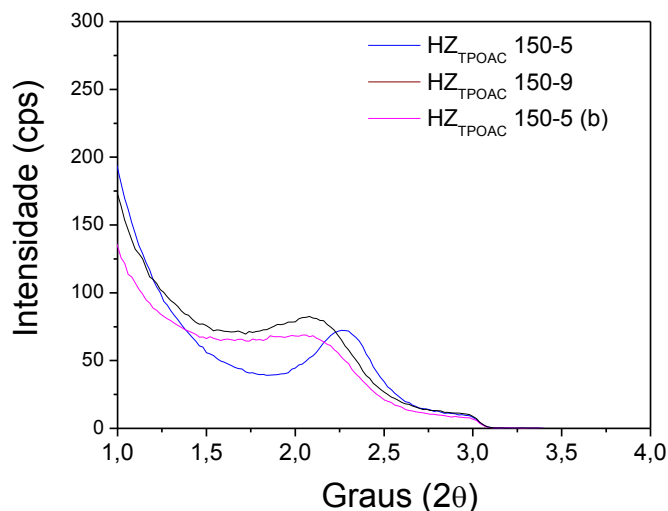
As reflexões observadas na Figura 4.16 para as amostras calcinadas que foram sintetizadas com TPOAC em diferentes temperaturas de tratamento são atribuídas ao aluminossilicato mesoporoso amorfo, formado inicialmente, sendo que esse material apresenta-se sob a forma estrutural típica de sílica mesoporosa ordenada, com picos característicos em  $2\theta = 2,3$  (KOEKKOEK et al., 2011).

Essas reflexões gradualmente diminuem à medida que a temperatura de tratamento foi aumentada, fazendo com que o material atinja um maior grau de cristalinidade, chegando a não ser mais observado, como o verificado na Figura 4.17, para a amostra  $Z_{TPOAC}180-5$ , tratada hidrotérmicamente por 5 dias a 180 °C, que mostrou ter a maior cristalinidade dentre elas.

**Figura 4.17** – Digratogramas obtidos em ângulos pequenos das amostras de zeólitas ZSM-5 sintetizadas na presença do organossilano TPOAC em diferentes temperaturas por 5 dias.



**Figura 4.18** – Difractogramas obtidos em ângulos pequenos das amostras de zeólitas ZSM-5 sintetizadas na presença do organossilano TPOAC a 150 °C com diferentes tempos de tratamento hidrotérmico.



Nas Figuras 4.19, 4.20 e 4.21 são apresentados os difratogramas de raios X das zeólitas ZSM-5 obtidas. Pode-se observar na Figura 4.19 que a cristalinidade das amostras preparadas aumenta com o aumento da temperatura de 130 para 180 °C e nas Figuras 4.20 e 4.21 observa-se o mesmo comportamento quando o tempo do tratamento hidrotérmico é elevado de 5 para 9 dias.

Verificou-se que todos os materiais sintetizados são cristalinos e apresentaram a estrutura MFI, não sendo identificada a presença de nenhuma outra fase cristalina na comparação dos difratogramas das amostras sintetizadas com os dados do *International Center for Diffraction Data* (ICDD), (TREACY; HIGGINS, 2001). É possível observar picos intensos e característicos da zeólita ZSM-5 (TREACY; HIGGINS, 2001) em torno de 7,8; 8,8; 23,1; 23,8 e 24,4 ( $^{\circ}$  2θ) para todas as amostras sintetizadas.

**Figura 4.19** – Difratoograma das amostras de zeólitas ZSM-5 sintetizadas na presença do organossilano TPOAC em diferentes temperaturas por 5 dias.

**Figura 4.20** – Difratoograma das amostras de zeólitas ZSM-5 sintetizadas na presença do organossilano TPOAC a 130 °C por diferentes tempos de tratamento hidrotérmico.



**Figura 4.21** – Difratoograma das amostras de zeólitas ZSM-5 sintetizadas na presença do organossilano TPOAC a 150 °C por diferentes tempos de tratamento hidrotérmico.

4000

#### 4.2.2 Fisissorção de nitrogênio

Nas Figuras 4.22, 4.23, 4.24, 4.25, 4.26 e 4.27 são apresentadas as isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio e a distribuição de diâmetro de poros BJH das zeólitas, obtidas quando o organossilano TPOAC foi adicionado à mistura de síntese. As propriedades texturais desses materiais em análise estão apresentadas na Tabela 4.5.

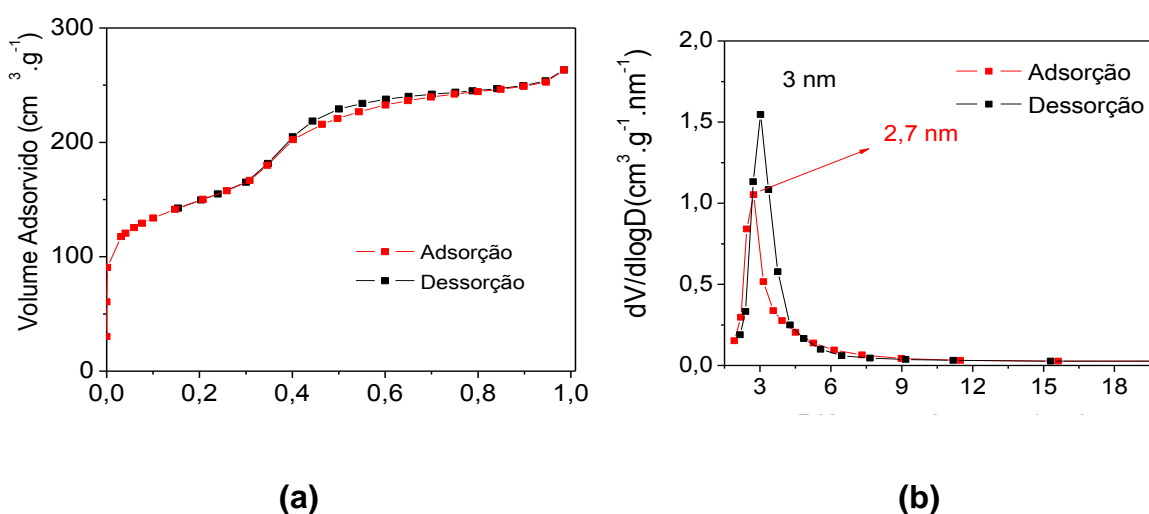
A isoterma da zeólita ZSM-5 convencional (apenas microporosa) é do tipo I, segundo a IUPAC, uma vez que a adsorção de nitrogênio ocorre em baixas pressões relativas, correspondente ao preenchimento dos microporos (ver anexo A). No entanto, as isotermas da série das amostras  $Z_{TPOAC}T - 5$ , sendo que  $T = 130, 150$  e  $180$  °C, que foram cristalizadas por 5 dias na presença do direcionador de mesoporos TPAOC, observadas nas Figuras 4.22, 4.24 e 4.27 (a), possuem duas regiões distintas de adsorção. A primeira, em baixas pressões relativas, está relacionada aos microporos do material (isoterma do Tipo I) e, em seguida, verifica-se uma mudança na inclinação da isoterma ( $p/p_0 = 0,4$ ) referente à presença de mesoporos (isoterma do Tipo IV). A associação das isotermas do Tipo I e IV em um

mesmo perfil de isoterma indica a coexistência de micro e mesoporos nesses materiais. Nas Figuras 4.22, 4.24 e 4.27 (b) são apresentadas a distribuição de diâmetro de poro, que se apresenta relativamente estreita e centralizada na faixa entre 2 e 3 nm.

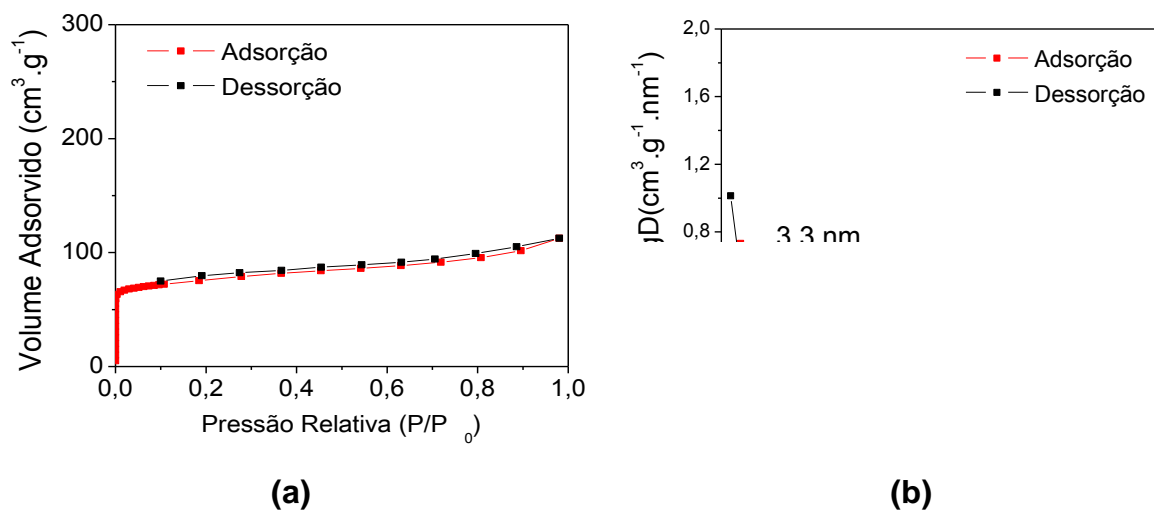
Na série de amostras  $Z_{TPOAC130-t}$ , sendo que  $t = 5$  ou  $9$  dias, apresentadas nas Figuras 4.21 (a) e 4.22 (a), respectivamente, observa-se que, com o aumento da cristalinidade, influenciado este pelo tempo de síntese observado na análise de difratometria de raios X, mudou-se substancialmente o tipo da isoterma da amostra  $Z_{TPOAC130-9}$  (sintetizada hidrotermicamente a  $130\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 9 dias), quando comparada com a amostra cristalizada em 5 dias, uma vez que esta se mostrou mais semelhante a do tipo I, segundo a IUPAC, porém, a discreta histerese do tipo H4 indica a presença de mesoporosidade neste material também.

Essa diferença significativa no tipo da isoterma não ocorreu para a série de amostras  $Z_{TPOAC150-y}$ , sendo que  $y = 5$  ou  $9$ , onde ambos os materiais tiveram perfis semelhantes, porém, a amostra cristalizada por 5 dias apresentou uma histerese mais significativa, o que resultou em um volume maior de mesoporos, como exposto na Tabela 4.5.

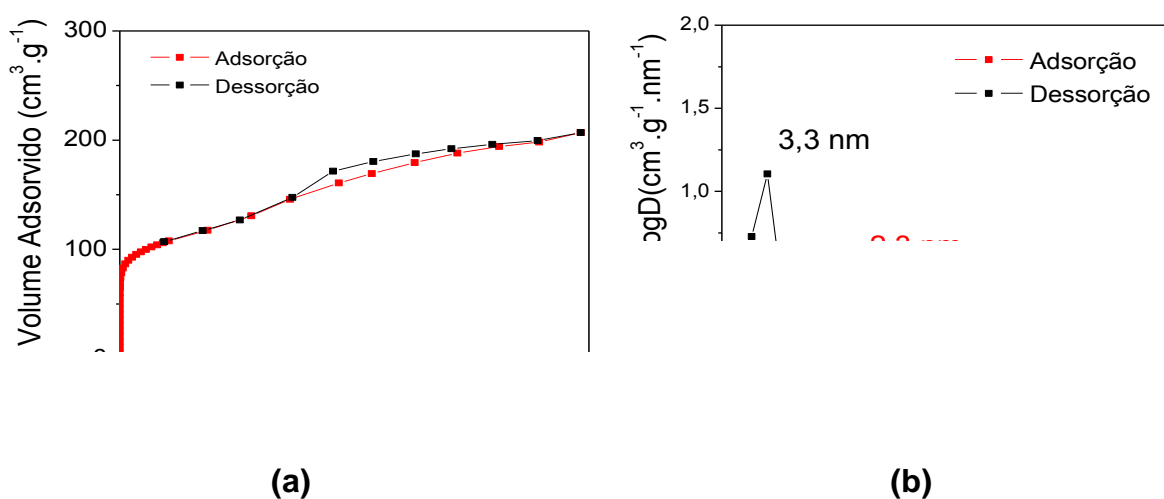
**Figura 4.22** – (a) Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio e (b) Distribuição do diâmetro de poros da amostra sintetizada com organossilano TPOAC a  $130\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 5 dias.



**Figura 4.23** – (a) Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio e (b) Distribuição do diâmetro de poros da amostra sintetizada com organossilano TPOAC a 130 °C por 9 dias.

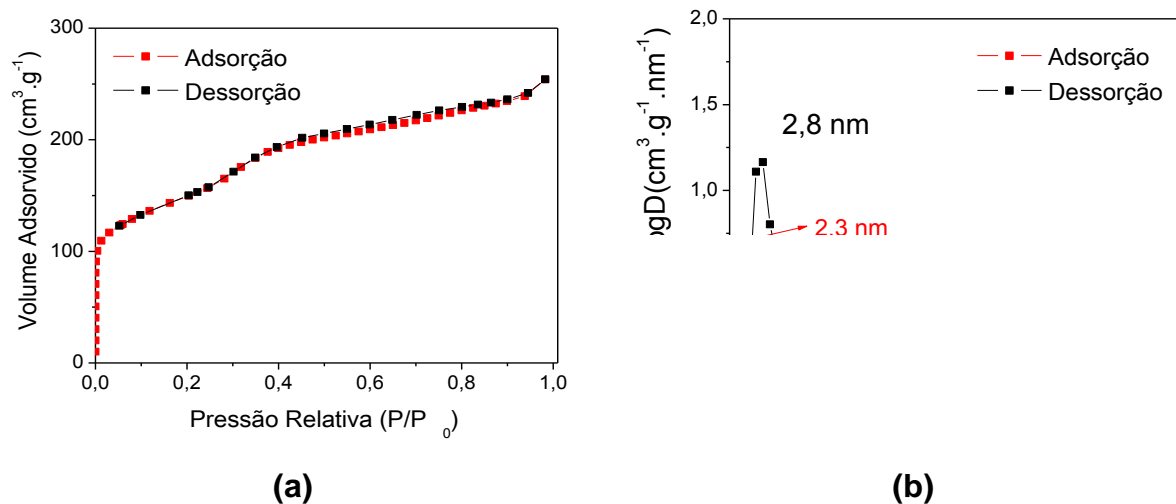


**Figura 4.24** – (a) Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio e (b) Distribuição do diâmetro de poro da amostra sintetizada com organossilano TPOAC a 150 °C por 5 dias.

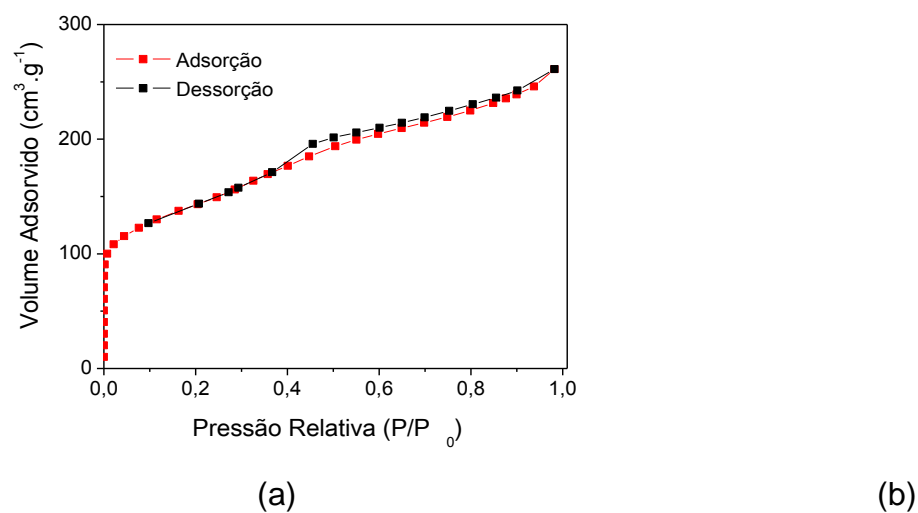




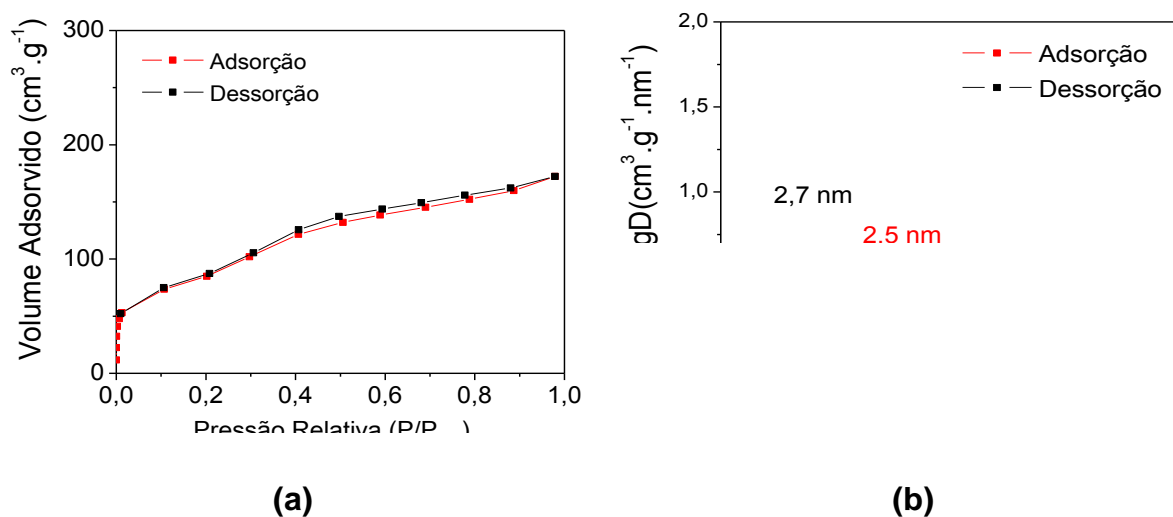
**Figura 4.25** – (a) Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio e (b) Distribuição do diâmetro de poro da amostra sintetizada com organossilano TPOAC a 150 °C por 9 dias.



**Figura 4.26** – (a) Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio e (b) Distribuição do diâmetro de poro da amostra sintetizada com organossilano TPOAC a 150 °C por 5 dias com razão Si/TPOAC igual a 5,08.



**Figura 4.27** – (a) Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio e (b) Distribuição do diâmetro de poro da amostra sintetizada com organossilano TPOAC a 180 °C por 5 dias.



Quanto à influência da quantidade de organossilano acrescentado ao gel de síntese, esta não foi positiva no sentido de aumentar o volume de mesoporos dos materiais, porém, as isotermas apresentadas nas Figuras 4.23 e 4.25 são bem semelhantes e classificadas como do tipo IV. Além disso, a distribuição BJH de diâmetro de mesoporos exibiu poros de tamanho semelhante, em torno de 3 nm.

**Tabela 4.5** – Propriedades texturais das amostras sintetizadas com TPOAC.

Amostras	$A_{\text{Externa}}$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_{\text{meso}}$ (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	$V_{\text{Micro}}$ (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	$V_{\text{Total}}$ (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )
Z <sub>TPOAC</sub> 130-5-A	344,2	0,368	0,042	0,410
Z <sub>TPOAC</sub> 130-9-A	269,7	0,233	0,033	0,266
Z <sub>TPOAC</sub> 150-5-A	302,5	0,316	0,054	0,370
Z <sub>TPOAC</sub> 150-9-A	396,1	0,333	0,060	0,393
Z <sub>TPOAC</sub> 150-5-B	354,4	0,337	0,066	0,403
Z <sub>TPOAC</sub> 180-5-A	91,90	0,097	0,077	0,174

Após a análise dos dados apresentados, conclui-se que o tempo e a temperatura, de acordo com a difratometria de raios X, aumentam o grau de

cristalinidade do material e, conseqüentemente, o volume de microporos, também se verificando que, de maneira simultânea, o volume de mesoporos e a área superficial específica apresentam uma diminuição gradual.

#### 4.2.3 Microscopia eletrônica de varredura e transmissão

As micrografias apresentadas nas Figuras 4.28 a 4.30 e 4.32 a 4.34 revelam claramente a presença de partículas em formato esférico de vários micrometros. A morfologia dessas partículas é muito semelhante à descrita para as zeólitas ZSM-5 hierárquicas sintetizadas por Choi et al. (2006), utilizando outro molde de organossilano, o cloreto de [3-(tri-metoxisilil) propil] hexadecildimetilamônio (TPHAC). Koekkoek et al., (2011) propuseram que estas esferas sejam constituídas de domínios de material cristalino.

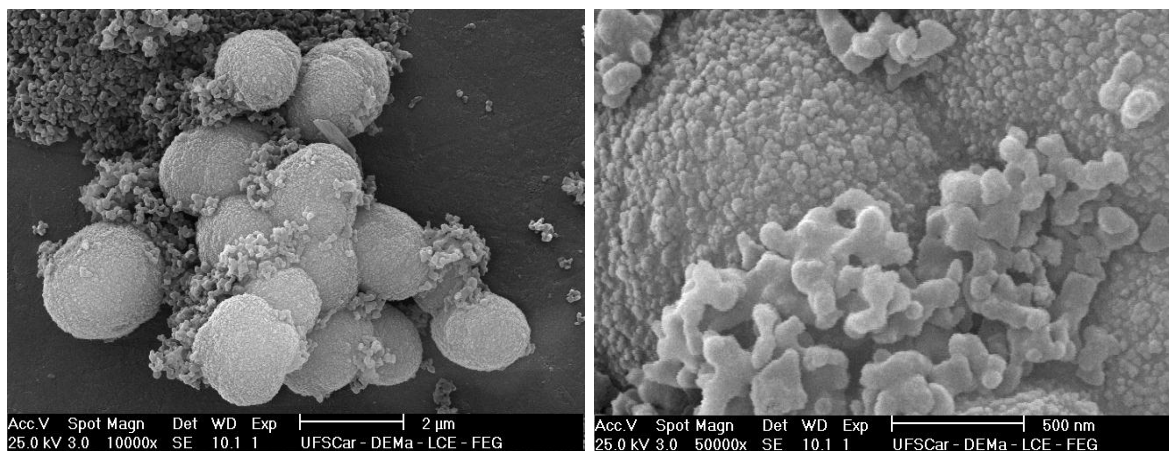
O tempo de cristalização afeta diretamente o tamanho médio dessas esferas, claramente observado na comparação das Figuras 4.30 e 4.32 da série das amostras  $Z_{TPOAC150-t}$ , onde  $t = 5$  e 9 dias. Já a influência da temperatura e da quantidade de organossilano mostrou alterar significativamente a rugosidade das esferas, porém, na morfologia não é observada tal diferença, como visto nas Figuras 4.32 e 4.33.

A amostra  $Z_{TPOAC150-5-B}$  sintetizada com razão  $Si/TPOAC = 5,08$ , ou seja, aumento de quase 30% na quantidade de TPOAC empregado na síntese tem sua micrografia exibida na Figura 4.33. A mesma apresentou cristais zeolíticos intercrescidos e fragmentos possivelmente de aluminossilicato amorfo, assemelhando-se a uma mistura física.

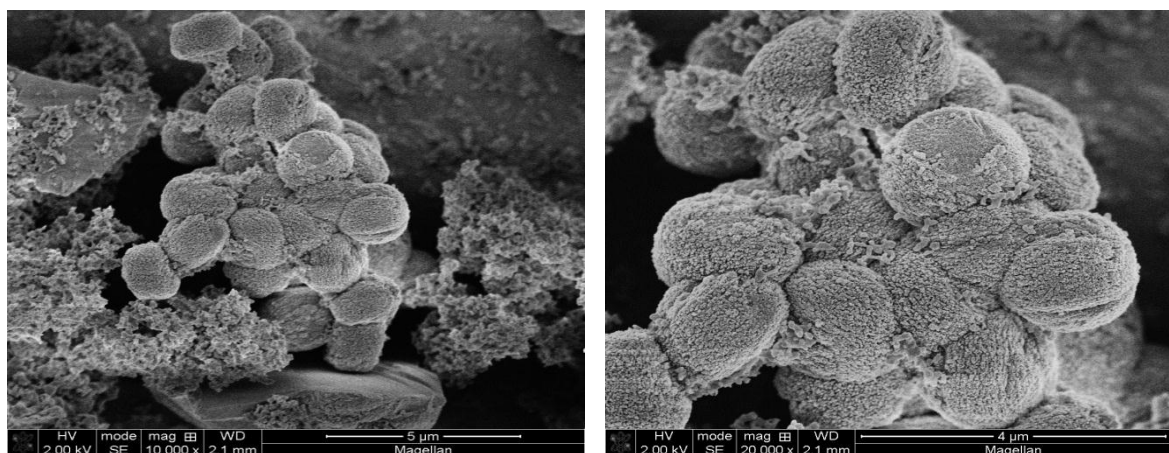
Na Figura 4.31 estão apresentadas as micrografias de MET da amostra  $Z_{TPOAC150-5}$ , em que é possível identificar grandes partículas esféricas e outro material identificado possivelmente como aluminossilicato amorfo mesoporoso, sendo isso já esperado, uma vez que na análise de espalhamento de raios X a ângulos pequenos apresentaram-se indícios do mesmo e, estes não estão presentes nas imagens da amostra  $Z_{TPOAC180-5}$ .

O molde TPOAC empregado nesta síntese é estruturalmente semelhante ao brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), que demonstrou ser eficaz para a síntese de silicatos mesoporosos do tipo TS-1 (ZHAO et al., 2010).

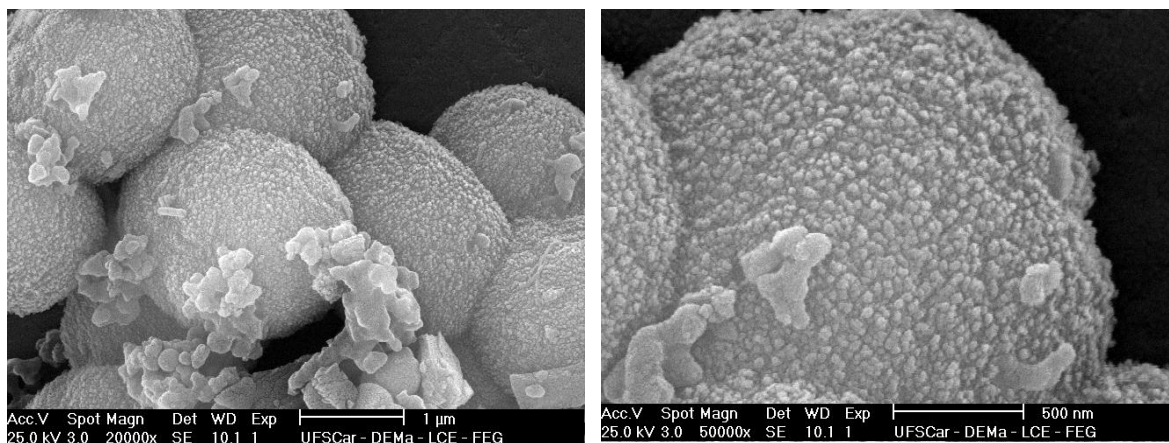
**Figura 4.28** – Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra  
Z<sub>TPOAC130-5</sub>



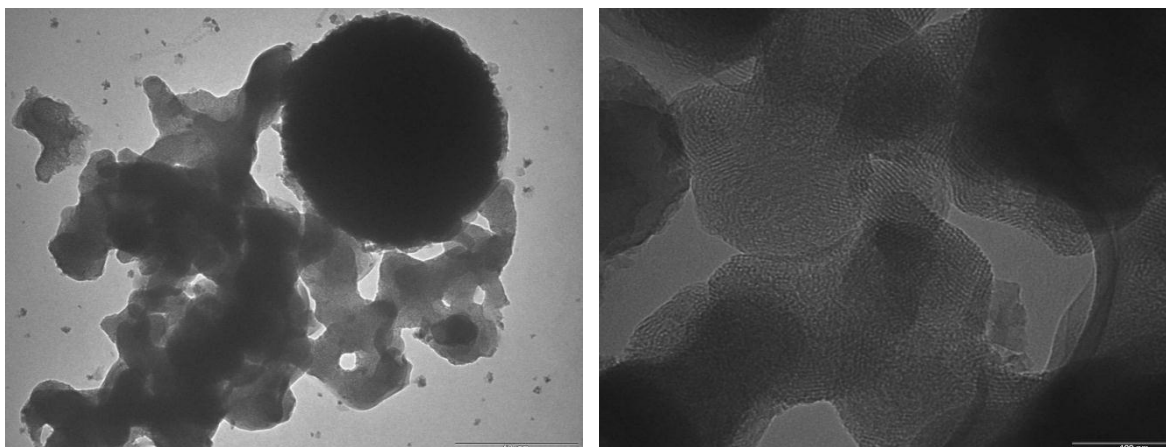
**Figura 4.29** – Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra  
Z<sub>TPOAC130-9</sub>



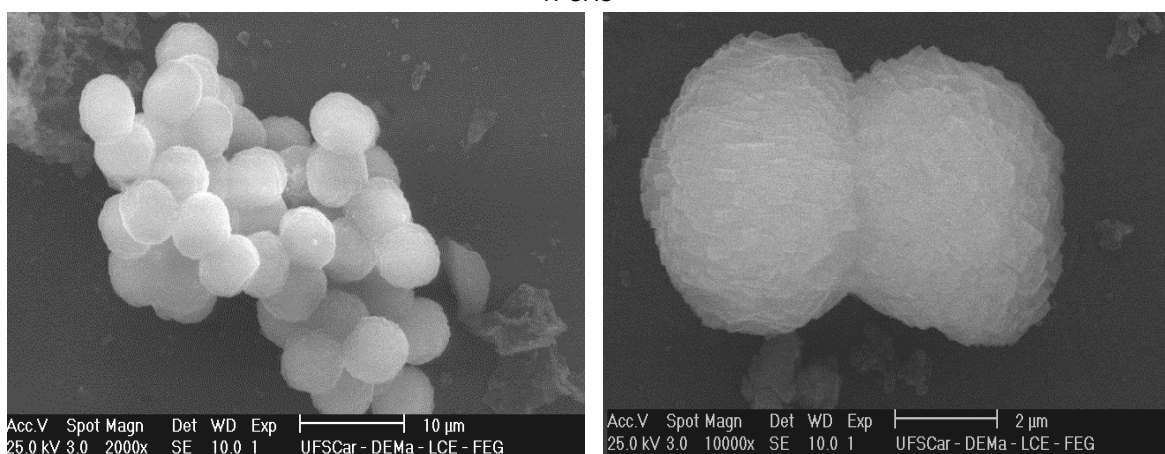
**Figura 4.30** – Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra  
Z<sub>TPOAC150-5</sub>



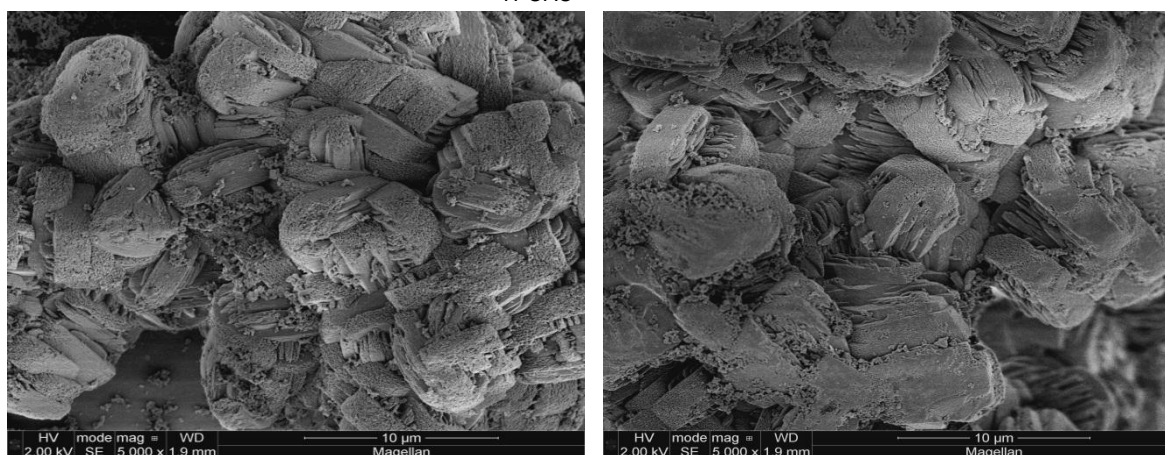
**Figura 4.31** – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra HZ<sub>TPOAC</sub>150-5

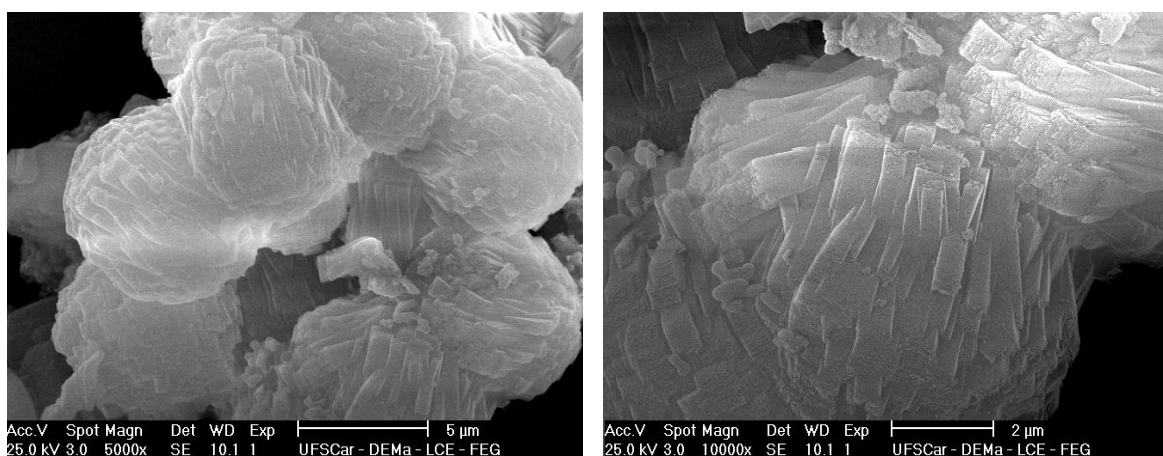


**Figura 4.32** – Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra HZ<sub>TPOAC</sub>150-9



**Figura 4.33** – Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra Z<sub>TPOAC</sub>150-5 – B



**Figura 4.34** – Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostraZ<sub>TPOAC</sub>180-5

Os materiais sintetizados a 180 °C apresentaram um maior volume de microporos como apresentado na Tabela 4.5. Na Figura 4.34 podem ser observados aglomerados de cristais. Para este fato, uma possível explicação seria a expulsão do molde da fase zeolítica em crescimento nessa temperatura de síntese.

#### 4.2.4 Espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX)

Na Tabela 4.6 são apresentadas as razões Si/Al obtidas por FRX das amostras sintetizadas. É possível observar que os materiais cristalizados a 150 e 180 °C apresentaram razão Si/Al muito semelhante ao gel de síntese.

**Tabela 4.6** – Composição química das zeólitas MFI preparadas.

Amostras	Si/Al *	Si/Al **
HZ <sub>TPOAC</sub> 130-5-A	19	17,3
HZ <sub>TPOAC</sub> 130-9-A	19	17,7
HZ <sub>TPOAC</sub> 150-5-A	19	18,7
HZ <sub>TPOAC</sub> 150-9-A	19	18,9
HZ <sub>TPOAC</sub> 150-5-B	19	17,9
HZ <sub>TPOAC</sub> 180-5-A	19	18,9

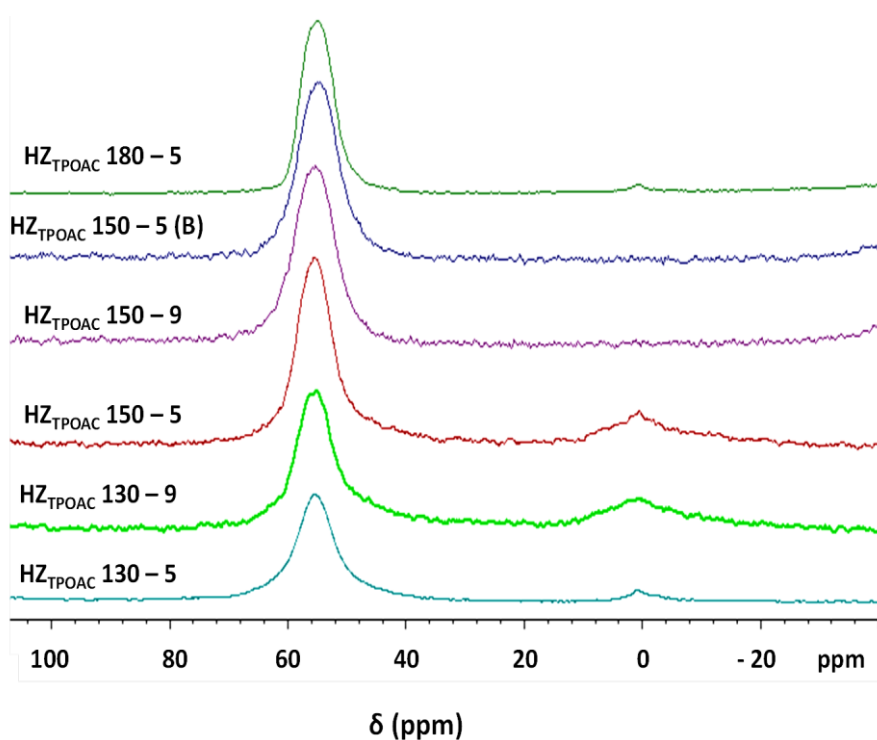
\*relação nominal; \*\*relação determinada FRX;

#### 4.2.5 Ressonância magnética nuclear de $^{27}\text{Al}$

Na Figura 4.35 são mostrados os espectros de ressonância magnética do núcleo  $^{27}\text{Al}$ , das amostras preparadas na presença de TPOAC.

Os espectros de RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  dessas zeólitas exibem picos de ressonância próximos a 56 e 0 ppm, relacionados às espécies de alumínio tetraédrico ( $\text{Al}_{\text{TET}}$ ) e octaédrico ( $\text{Al}_{\text{OCT}}$ ), respectivamente.

**Figura 4.35** – Espectros de RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  das amostras de zeólitas ZSM-5 sintetizadas com organossilano TPOAC.

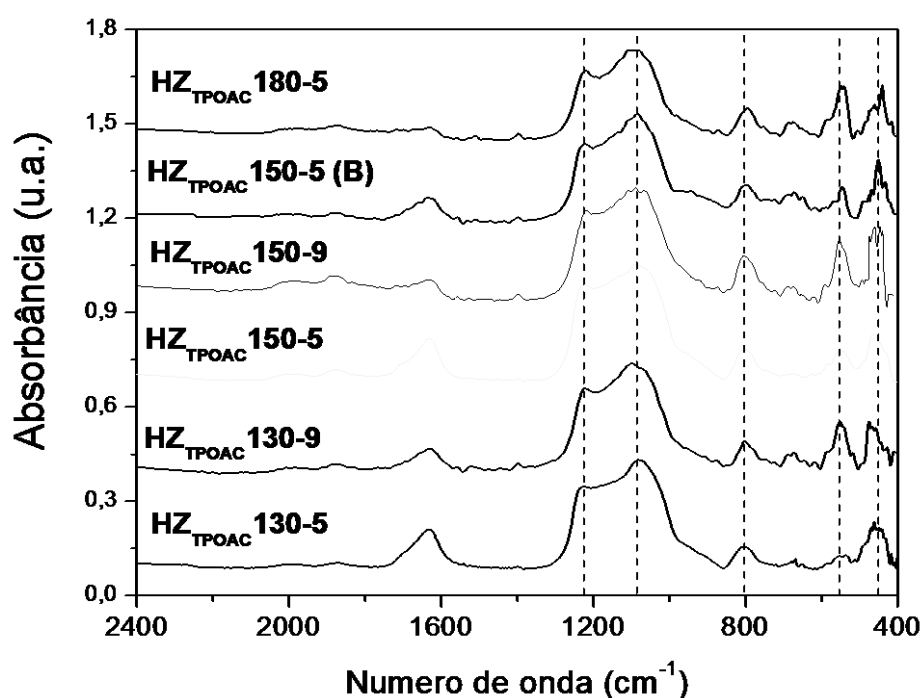


É notória a intensidade do pico relacionado às espécies de alumínio tetraédrico ( $\text{Al}_{\text{TET}}$ ), propondo que quase a totalidade dos átomos de alumínio estejam coordenados tetraedricamente (CORMA et al., 2000). Embora uma parte substancial do alumínio esteja em coordenação tetraédrica, isso não implica que o alumínio esteja localizado na rede zeolítica (HENSEN et al., 2010). Ao invés disso, uma parte do alumínio pode estar presente nos materiais aluminossilacos amorfos, de modo que esses possam vir a ter sua acidez diminuída em relação aos materiais puramente microporosos.

#### 4.2.6 Espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho têm origem nos diferentes modos de vibração e deformação de moléculas e grupos funcionais. Na Figura 4.36 apresenta-se a região espectral que compreende o intervalo entre 400 a 2400  $\text{cm}^{-1}$ , no qual são observadas as bandas referentes aos modos vibracionais, relativos à estrutura da zeólita ZSM-5. E os mesmos são apresentados na Tabela 4.7.

**Figura 4.36** – Espectros de IR das amostras sintetizadas: (a)  $\text{HZ}_{\text{TPOAC}}130-5$ , (b)  $\text{HZ}_{\text{TPOAC}}150-5$ , (c)  $\text{HZ}_{\text{TPOAC}}180-5$ , (d)  $\text{HZ}_{\text{TPOAC}}130-9$ .



As bandas de absorção próximas a 800, 1080 e 1220  $\text{cm}^{-1}$  são características de unidades tetraédricas  $\text{SiO}_4$  (SHIRAZI et al. 2008). As bandas de absorção nas regiões de 1223 e 1080  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas, respectivamente, aos estiramentos assimétricos internos e externos dos tetraedros. A banda próxima a 800  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída à deformação simétrica Si-O externo.

As bandas observadas em 551  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas à vibração dos anéis duplos de cinco membros (DR5; DR = *double ring*). Esses anéis são unidades



de construção secundária (UCS), típicas da fase MFI (JACOBS et al., 1981). As bandas em  $460\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas às vibrações tetraedrais internas.

Tomando a relação entre as intensidades dessas duas bandas como estimativa do grau de cristalinidade das amostras, é possível relacionar esses dados com os dados de difratometria de raios X, em que também se verifica que a amostra sintetizada a  $130\text{ °C}$  apresenta-se menos cristalina, por esta apresentar picos menos intensos.

**Tabela 4.7** – Dados relativos das frequências vibracionais e suas atribuições das zeólitas ZSM-5 sintetizadas

Identificação	Atribuições	Faixa ( $\text{cm}^{-1}$ )
<b>Tetraedros internos</b>		
1	Estiramento assimétrico Si – O	1220
2	Deformação da ligação Si – O	445
<b>Ligações externas</b>		
3	Anel duplo	543
4	Estiramento simétrico das ligações T – O <sub>4</sub> (T = Si ou Al)	800
5	Estiramento assimétrico	1100

#### 4.2.7 Dessorção a temperatura programada de amônia (DTP-NH<sub>3</sub>).

Os valores quantitativos das análises de DTP-NH<sub>3</sub> estão apresentados na Tabela 4.8. Os picos em temperaturas mais baixas são referentes aos sítios de força fraca, enquanto que os em temperaturas superiores a  $350\text{ °C}$  são referentes aos sítios de força forte.

Em relação à zeólita ZSM-5 comercial estes materiais hierárquicos apresentam uma diminuição da força ácida, uma vez que a temperatura de dessorção ocorre em temperaturas mais baixas, assim como para os sítios fortes.

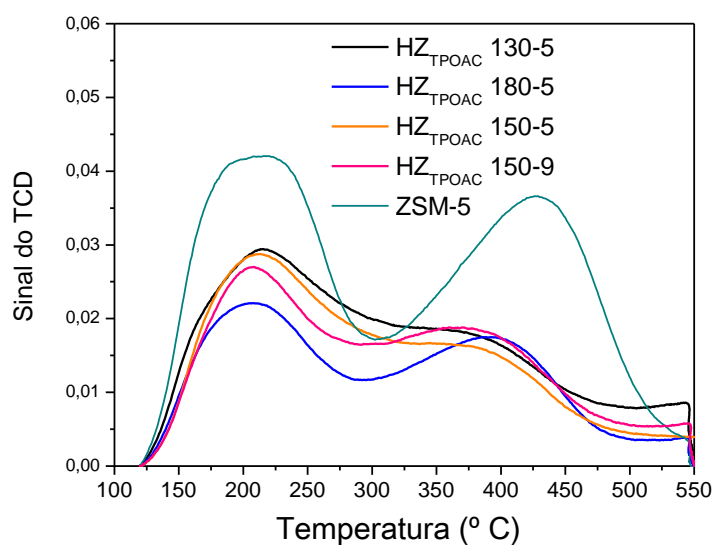
De forma geral, os sítios fracos em temperaturas mais baixas, ocorrem para todas as amostras sintetizadas em temperaturas entre  $205 - 215\text{ °C}$ . O diferencial observado é a quantidade de amônia dessorvida que diminui com o aumento da cristalinidade e volume de microporos. Isto sugere que a quantidade de

átomos de alumínio incorporados na zeólita é limitada e uma fração considerável permanece na fase aluminossilicato amorfa.

**Tabela 4.8** – Resultados da análise de TDP-NH<sub>3</sub>.

Catalisadores	Temperatura (°C) (Máximo)	NH <sub>3</sub> Dessorvida (µmol/g)	NH <sub>3</sub> Total Dessorvida (µmol/g)
<b>Sn55</b> (Si/Al = 24)	217	624,58	1305
	427	680,87	
<b>H<sub>TPOAC</sub>130-5</b> (Si/Al = 17,3)	213	471,18	847
	313	376,16	
<b>H<sub>TPOAC</sub>150-5</b> (Si/Al = 18,7)	213	472,65	790
	327	316,86	
<b>H<sub>TPOAC</sub>150-9</b> (Si/Al = 18,9)	207	291,95	713
	272	420,59	
<b>H<sub>TPOAC</sub>180-5</b> (Si/Al = 18,9)	207	308,24	658
	388	349,93	

**Figura 4.37** – Gráfico das análises de TDP-NH<sub>3</sub> das zeólitas ZSM-5 hierárquicas sintetizadas na presença de TPOAC com variação de temperatura e tempo.



### 4.3 Síntese de zeólita ZSM-5 utilizando TPDAC e TPHAC sintetizados como moldes na formação de poros

#### 4.3.1 Difração de raios X

Nas Figuras 4.38 e 4.39 estão apresentados os difratogramas de raios X das amostras sintetizadas por síntese direta, na presença de três organossilanos com comprimento de cadeia alquila diferentes ( $[(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiC}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_n\text{H}_{2n+1}]\text{Cl}$ ), com  $n = 12, 16$  e  $18$  denominados de TPDAC, TPHAC e TPOAC, respectivamente.

Nos difratogramas apresentados na Figura 4.38 é possível observar que a cristalinidade das amostras não é mantida quando diferentes organossilano são empregados, uma vez que o tempo e a temperatura de cristalização foram os mesmos para todas as amostras, porém a estrutura MFI está presente em todas as amostras sintetizadas.

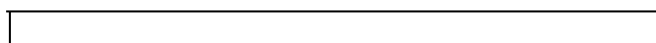
**Figura 4.38** – Difratograma das amostras de zeólita ZSM-5 sintetizadas na presença de diferentes organossilanos a  $150\text{ }^\circ\text{C}$  por 5 dias.

Verificam-se em ambas as figuras que todos os materiais sintetizados são cristalinos e apresentaram a estrutura MFI, sendo que a presença de nenhuma outra fase cristalina foi identificada na comparação dos difratogramas das amostras sintetizadas com os dados do *International Center for Diffraction Data* (ICDD)

(TREACY; HIGGINS, 2001). É possível observar picos intensos e característicos da zeólita ZSM-5 próximos a 7,9; 8,9; 23,1; 24,0 e 24,6 ( $^{\circ} 2\theta$ ) para todas as amostras sintetizadas.

Na Figura 4.39 são apresentados os difratogramas das amostras sintetizadas com o molde organossilano TPDAC variando a temperatura do tratamento hidrotérmico. Assim como para o molde TPOAC, na síntese a 180  $^{\circ}\text{C}$  ocorre um desfavorecimento das ligações entre o molde e os cristais em crescimento, de modo que o mesmo não atue de forma eficaz na formação da partícula mesoporosa de forma que domínios da estrutura microporosa prevaleçam no material sintetizado.

**Figura 4.39** – Difratograma das amostras sintetizadas na presença do organossilano TPDAC em diferentes temperaturas por 5 dias.



### 4.3.2 Fisissorção de nitrogênio

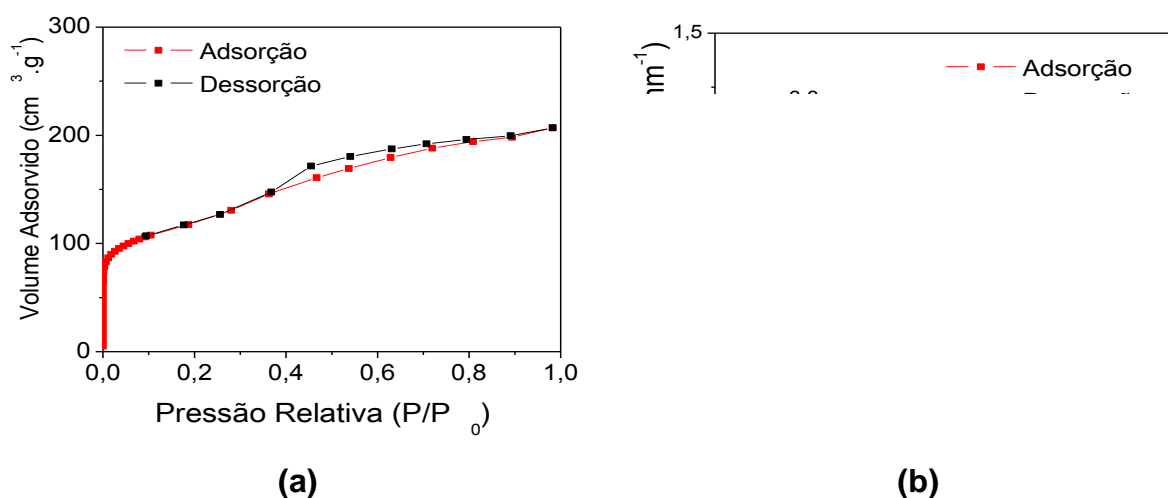
Nas Figuras 4.40, 4.41, 4.42 e 4.43 estão apresentadas as isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio e a distribuição de diâmetro de poros BJH das zeólitas, estas obtidas quando o organossilano TPDAC, TPHAC e TPOAC, respectivamente, foram adicionados à mistura de síntese.

Independente do tamanho da cadeia alquila presente na estrutura do organossilano utilizado como direcionador de mesoporos, a isoterma das amostras sintetizadas possuem duas regiões distintas de adsorção: a primeira faz menção aos microporos presentes e a segunda aos mesoporos, portanto, são uma combinação de isotermas do Tipo I e Tipo IV, segundo a IUPAC, resultado da contribuição dos mesoporos criados em adição com a microporosidade intrínseca da zeólita. Nestes sólidos primeiramente ocorre o preenchimento dos microporos em baixa pressão relativa e, em seguida, o preenchimento dos mesoporos em pressões intermediárias (iniciando em  $P/P_0 = 0,4$ ).

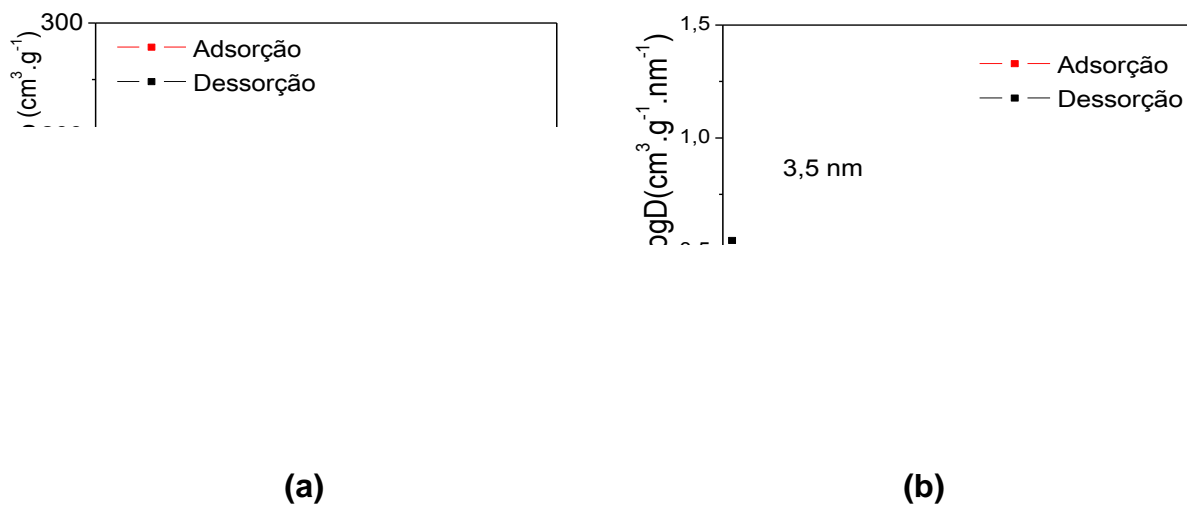
Com o aumento da temperatura do tratamento hidrotérmico, verificou-se que a isoterma de adsorção tende a ser decorrente do tipo I, indicando a presença de microporos, porém, uma discreta histerese reforça a presença de mesoporos.

Não foi possível observar variação significativa na distribuição BJH de diâmetro de poros nas temperaturas de síntese estudadas, contudo, CHOI et al. (2006) observaram tal variação utilizando uma temperatura de síntese mais amena ( $130\text{ }^\circ\text{C}$ ). Para todas as amostras sintetizadas, observou-se uma distribuição de diâmetro de mesoporo estreita, em torno de 3 nm.

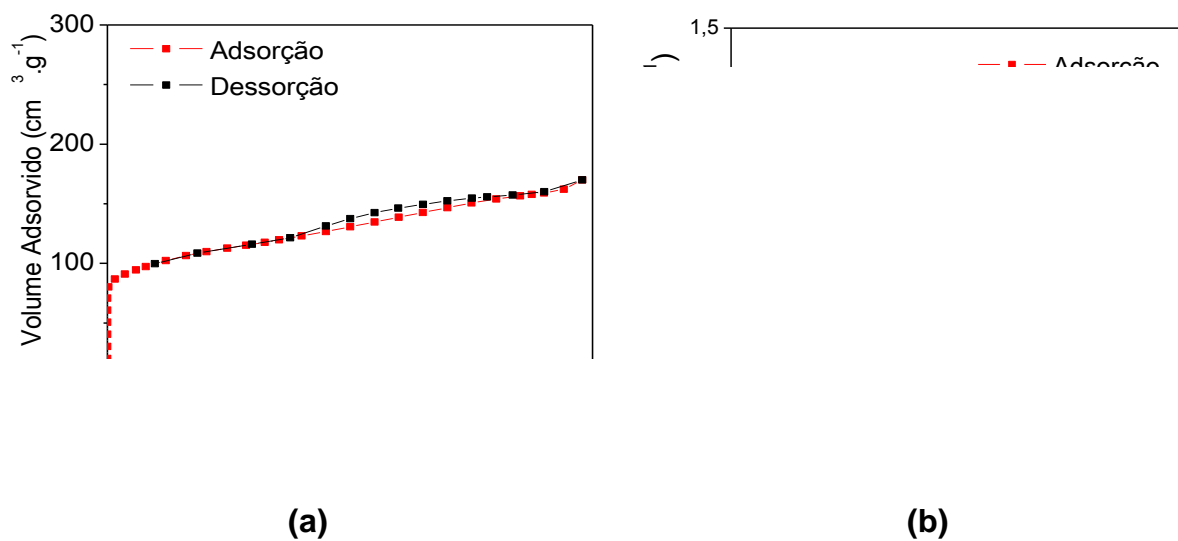
**Figura 4.40** – (a) Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio e (b) Distribuição do diâmetro de poro da amostra sintetizada com organossilano TPOAC a  $150\text{ }^\circ\text{C}$  por 5 dias.



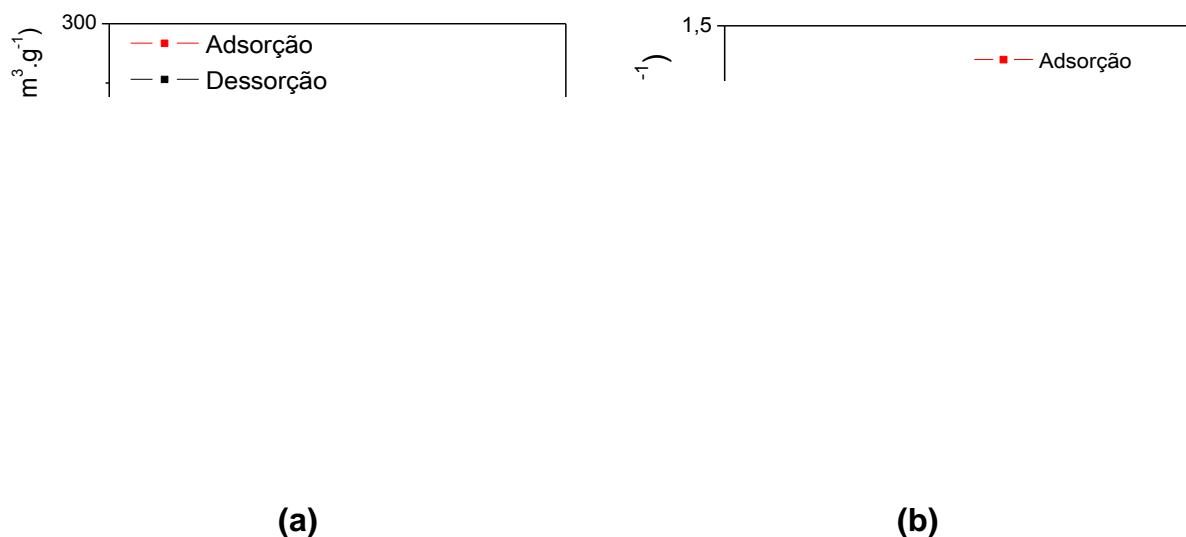
**Figura 4.41** – (a) Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio e (b) Distribuição do diâmetro de poro da amostra sintetizada com organossilano TPDAC a 150 °C por 5 dias



**Figura 4.42** – (a) Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio e (b) Distribuição do diâmetro de poro da amostra sintetizada com organossilano TPDAC a 180 °C por 5 dias



**Figura 4.43** – (a) Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio e (b) Distribuição do diâmetro de poro da amostra sintetizada com organossilano TPHAC a 150 °C por 5 dias



A área externa ( $S_{ext}$ ), o volume total de poros ( $V_{total}$ ), o volume de mesoporos ( $V_{meso}$ ), o volume de microporos ( $V_{micro}$ ) e o diâmetro médio de poros ( $d_{poros}$ ), correspondentes às zeólitas em análise, estão apresentados na Tabela 4.9. Nela pode-se observar uma influência pouco significativa dos diferentes direcionadores na criação de mesoporosidade no material sintetizado, na temperatura de 150 ° C. Porém, o aumento dessa temperatura causa diminuição da área externa e do volume de mesoporos, concomitantemente ao aumento do volume de microporos dessas amostras é observado.

**Tabela 4.9** – Propriedades texturais das amostras sintetizadas com os organossilanos TPOAC, TPHAC e TPDAC.

<b>Amostras</b>	<b><math>A_{Externa}</math> (<math>m^2/g</math>)</b>	<b><math>V_{meso}</math> (<math>cm^3 \cdot g^{-1}</math>)</b>	<b><math>V_{Micro}</math> (<math>cm^3 \cdot g^{-1}</math>)</b>	<b><math>V_{Total}</math> (<math>cm^3 \cdot g^{-1}</math>)</b>
Z <sub>TPOAC</sub> 150-5	302,5	0,220	0,054	0,320
Z <sub>TPHAC</sub> 150-5	117,0	0,195	0,093	0,288
Z <sub>TPDAC</sub> 150-5	241,7	0,231	0,085	0,316
Z <sub>TPDAC</sub> 180-5	160,1	0,163	0,100	0,263

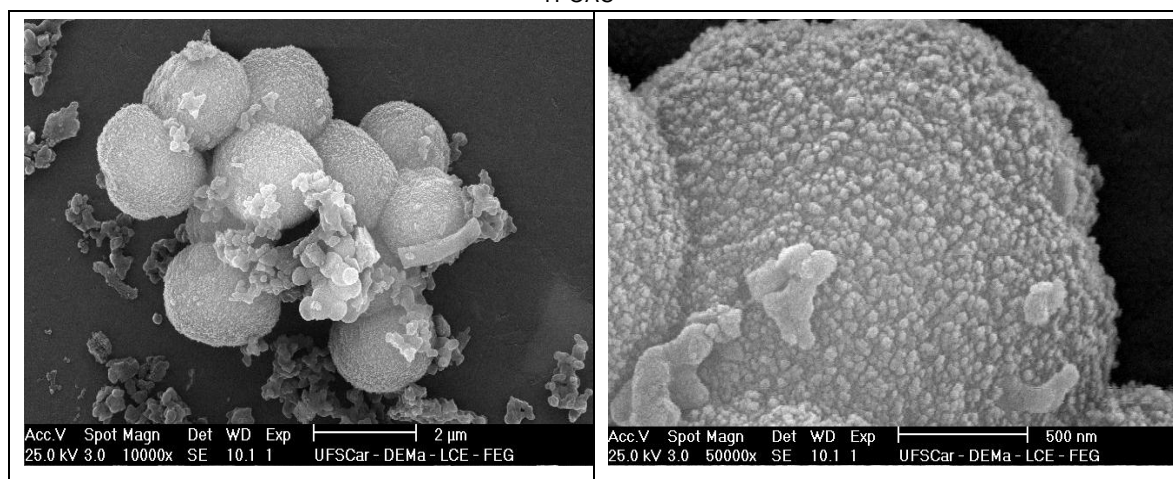
### 4.3.3 Microscopia eletrônica de varredura

A análise da morfologia das zeólitas sintetizadas na presença de diferentes organossilanos foi realizada pela utilização da técnica de microscopia eletrônica de varredura e estão apresentadas nas Figuras 4.44, 4.45, 4.46 e 4.47.

Todos os materiais analisados apresentaram partículas com formato esférico. Um resultado similar foi apresentado por CHOI et al. (2006) que sintetizaram a zeólita ZSM-5 mesoporosa na presença do organossilano [3-(trimetoxisilil)propil]hexadecildimetilamônio (TPHAC), a 130 °C, por 5 dias. O tipo de direcionador empregado demonstrou influenciar fortemente a superfície dos materiais.

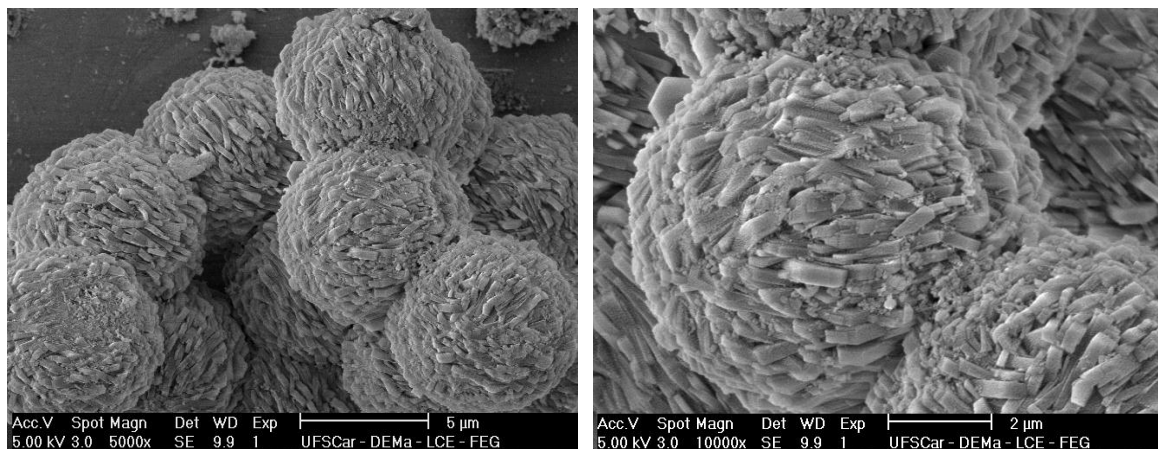
O aumento da temperatura de síntese proporcionou à amostra Z<sub>TPDAC</sub>180-5 cristais que, apesar de terem o formato arredondado, remetem aos cristais da zeólita ZSM-5 puramente microporosa. Confirmando os resultados encontrados para a amostra HZ<sub>TPOAC</sub>180-5 sintetizada na mesma temperatura (180 °C), possivelmente o molde utilizado sofre expulsão da fase em crescimento, de forma que a fase microporosa seja a mais evidenciada.

**Figura 4.44** – Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra HZ<sub>TPOAC</sub>150-5

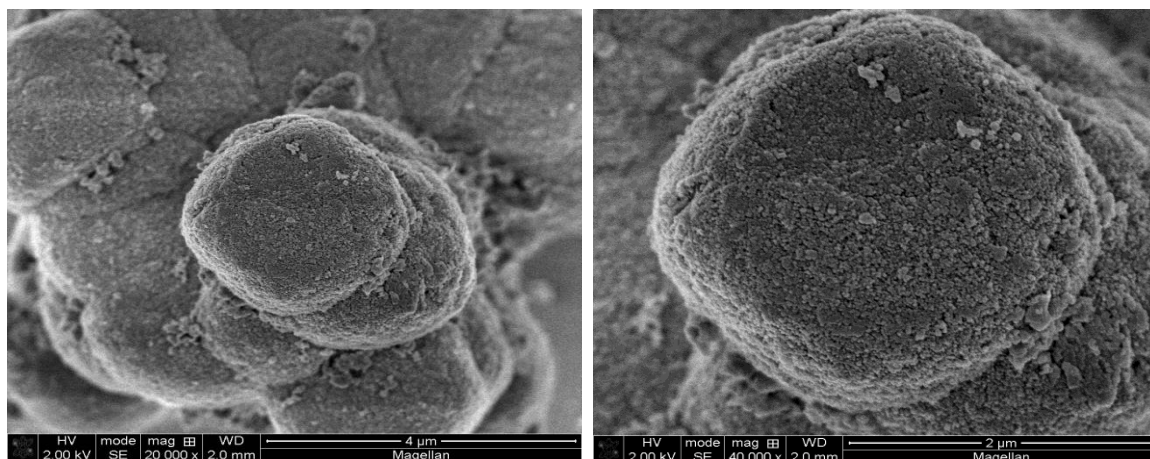




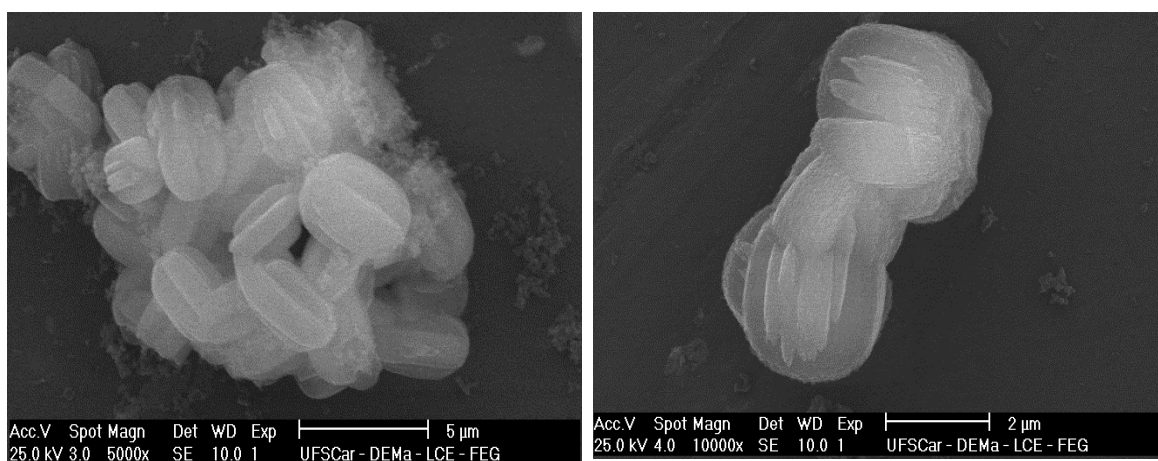
**Figura 4.45** – Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra  $HZ_{TPHAC150-5}$



**Figura 4.46** – Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra  $HZ_{TPDAC150-5}$



**Figura 4.47** – Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra  $HZ_{TPDAC180-5}$



#### 4.3.4 Espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX)

Na Tabela 4.10 são apresentados os resultados da relação Si/Al experimental das zeólitas sintetizadas, obtidos por espectroscopia de fluorescência de raios X. Observa-se na tabela que a razão Si/Al, determinada experimentalmente está em concordância com a razão nominal do gel de síntese.

**Tabela 4.10** – Composição química das zeólitas preparadas.

Amostras	Si/Al *	Si/Al *
HZ <sub>TPOAC</sub> 150-5	19	18,7
HZ <sub>TPHAC</sub> 150-5	19	19,6
HZ <sub>TPDAC</sub> 150-5	19	20,2
HZ <sub>TPDAC</sub> 180-5	19	19,0

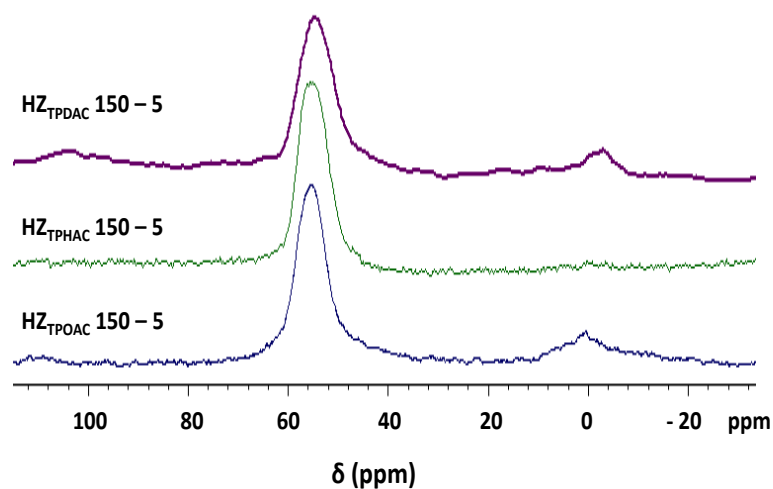
\*relação nominal; \*\*relação determinada FXR.

#### 4.3.5 Ressonância magnética nuclear do <sup>27</sup>Al

Na Figura 4.48 são mostrados os espectros de ressonância magnética do núcleo <sup>27</sup>Al das preparadas.

Todos os espectros de RMN MAS <sup>27</sup>Al apresentaram sinais intensos em torno de 57 ppm, indicando a presença de alumínio tetraédrico (Al<sub>TET</sub>). Além disso, um sinal menos intenso em 0 ppm, característico de alumínio octaédrico (Al<sub>OCT</sub>), é observado para as amostras sintetizadas com TPOAC e TPDAC (CORMA et al. 2000). Embora uma parte substancial do alumínio esteja em coordenação tetraédrica, isso não implica que o alumínio se encontre localizado na estrutura zeolítica, assim como para a série de catalisadores sintetizados com TPOAC uma vez que pode, também, estar coordenado octaedricamente no aluminossilicato amorfo.

**Figura 4.48** – Resultado de RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  das zeólitas ZSM-5 sintetizadas com organossilano



#### 4.3.6 Espectroscopia na região do Infravermelho (FT-IR)

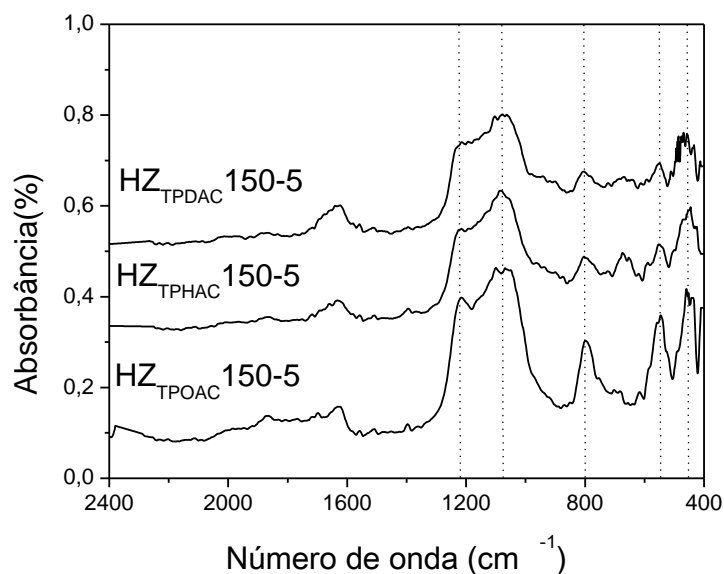
Os espectros no infravermelho das zeólitas foram analisados na região de 2400 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , sendo apresentados na Figura 4.49. Na Tabela 4.11 estão apresentados os dados.

Na região do espectro de 400 a 1300  $\text{cm}^{-1}$  são observados os modos vibracionais relativos à rede estrutural desses materiais pela formação da zeólita ZSM-5. Os estiramentos assimétricos internos e externos dos grupos siloxanos ( $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ ) são caracterizados pela aparição de bandas em 1230 e 1080  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. Bandas próximas a 800  $\text{cm}^{-1}$  são características do estiramento simétrico Si-O externo.

A absorção em 541  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída aos modos de vibração dos tetraedros relacionados à estrutura zeolítica, ou seja, à presença de anéis duplos de cinco membros (DR5; DR = *double ring*) referente à estrutura MFI da zeólita ZSM-5. Esses anéis são as unidades de construção secundária (UCS), típicas da fase MFI (JACOBS et. al., 1981). A presença da absorção nesse número de onda indica a estruturação cristalina da ZSM-5 e, diante disso, pode-se observar a ocorrência de uma diminuição gradativa dessa banda, relacionada à menor cristalinidade da mesma. A amostra sintetizada com TPDAC na temperatura de 150 °C apresenta-se como a menos cristalina, fato este comprovado também por MEV, que evidenciou o

material pouco organizado, e na análise de difratometria de raios X observou-se também picos menos intensos, (HOFFMANN; LOBO, 2007).

**Figura 4.49** – Espectros no IR das amostras sintetizadas: HZ<sub>TPDAC</sub>150-5, HZ<sub>TPHAC</sub>150-5 e HZ<sub>TPOAC</sub>150-5.



**Tabela 4.11** – Dados relativos das frequências vibracionais e suas atribuições para zeólitas sintetizadas

Atribuições	Faixa (cm <sup>-1</sup> )
<b>Tetraedros internos</b>	
Estiramento assimétrico Si – O	1230
Deformação da ligação Si – O	450
<b>Ligações externas</b>	
Anel duplo	541
Estiramento simétrico das ligações T – O <sub>4</sub> (T = Si ou Al)	800
Estiramento assimétrico	1080

#### 4.3.7 Dessorção a temperatura programada de amônia (DTP-NH<sub>3</sub>).

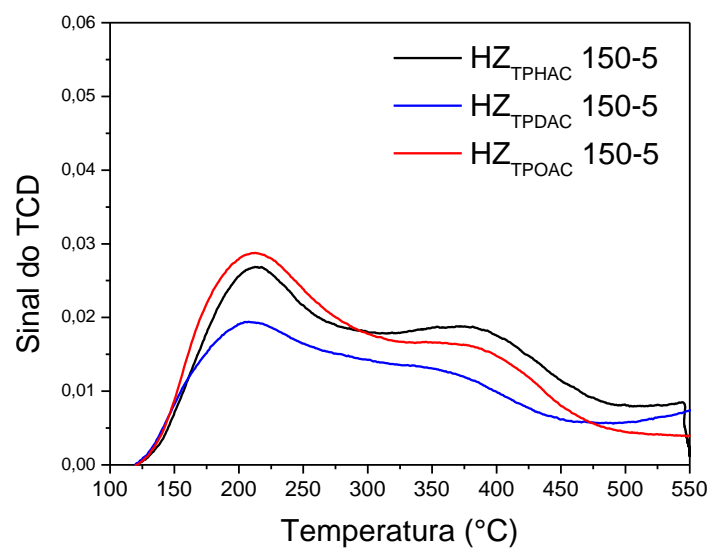
Os valores quantitativos das análises de DTP-NH<sub>3</sub> estão apresentados na Tabela 4.12.

Para as amostras sintetizadas na presença de diferentes organossilanos observa-se que em uma mesma faixa de relação Si/Al ocorre um aumento da quantidade total de amônia dessorvida. Observando valores menores para os materiais sintetizados com moldes com menor número de carbono.

**Tabela 4.12** - Resultados da análise de TDP-NH<sub>3</sub>.

<b>Catalisadores</b>	<b>Temperatura (°C) (Máximo)</b>	<b>NH<sub>3</sub> Dessorvida (μmol/g)</b>	<b>NH<sub>3</sub> Total Dessorvida (μmol/g)</b>
<b>Sn55</b> (Si/Al = 24)	217	624,58	1305
	427	680,87	
<b>H<sub>TPOAC</sub>150-5</b> (Si/Al = 18,7)	213	472,65	790
	327	316,86	
<b>H<sub>TPHAC</sub>150-5</b> (Si/Al = 19,6)	213	367,87	774
	370	406,26	
<b>H<sub>TPDAC</sub>150-5</b> (Si/Al = 20,2)	208	349,90	710
	345	359,90	

**Figura 4.50**– Gráfico das análises de TDP-NH<sub>3</sub> das zeólitas ZSM-5 hierárquicas sintetizadas na presença de TPOAC, TPDAC e TPHAC com variação de temperatura e tempo.



## 4.4 Avaliação Catalítica

### 4.4.1 Conversão do cicloexano sobre os materiais sintetizados com carbono como direcionador de mesoporos

Na Figura 4.51 são apresentadas as curvas de conversão de cicloexano, em função do tempo de reação. Os valores de conversão foram calculados assim como apresentado no item 3.4.1.1 (Equação 3.4).

**Figura 4.51** – Curvas de conversão do cicloexano a 400 °C em função do tempo de reação para as zeólitas ZSM-5 sintetizadas na ausência e na presença de diferentes quantidades de carbono.

A porcentagem de cicloexano convertido, observada na Figura 4.51 varia entre 4 e 8%, o que mostra que todas as amostras sintetizadas foram ativas no craqueamento do cicloexano, de acordo com as condições operacionais empregadas. Observa-se também que a zeólita Sn-55 – ZSM-5 comercial, devido ao sistema de canais, não sofre desativação por conta da formação de coque, este produzido durante o processo de craqueamento. As amostras hierárquicas sintetizadas exibem desativação, principalmente, no início da reação, causada pela formação de moléculas maiores precursoras de coque. Tal fato pode ser correlacionado com o comportamento observado para zeólitas com abertura maiores que 0,5 nm, como o caso da USY (SCHERER, 2009).

Na Figura Ap.D.1 do apêndice D pode ser observado um ajuste matemático para as curvas de conversão do tipo exponencial de decaimento de primeira ordem. Dessa forma, uma extrapolação para tempos iniciais próximos a zero apontam valores de conversão superior ao encontrado para a amostra comercial Sn55 mostrados na Tabela Ap.D.1 do apêndice D.

Na Tabela 4.13 é possível verificar os compostos obtidos durante os testes catalíticos na amostra comercial Sn 55 e nas amostras sintetizadas na presença de carbono utilizado como molde para a formação de mesoporos, identificados pelo GC-MS.

**Tabela 4.13** - Produtos gerados no craqueamento do cicloexano sobre uma zeólita comercial e zeólitas sintetizadas utilizando carbono como direcionador de mesoporos

<b>Compostos</b>	<b>SN55</b>	<b>Zeólitas Hierárquicas</b>
Etano	X	X
Eteno	X	X
Propano	X	X
Propeno	X	X
Isobutano	X	X
Butano	X	X
Buteno	X	X
Ciclopentano	X	-
Metil Butano	X	-
Pentano	X	X
Ciclopenteno	X	X
Metil Buteno	X	X
Metil ciclopentano	X	X
Dimetil Ciclopropano	X	-
Metil pentano	X	-
Hexano	X	-
Metil Ciclopenteno	X	X



O desempenho catalítico das zeólitas nas reações de craqueamento é dependente do número, distribuição e força dos sítios ácidos, os quais estão diretamente relacionados com a razão Si/Al e as propriedades texturais. Dessa forma, nos catalisadores sintetizados com mesoporos, por conta da perda no volume de microporos, houve uma diminuição da acidez do material, tendo em vista que a molécula sofre pouco ou nenhum impedimento estérico, assim, a diminuição da acidez causou uma diminuição da conversão.

Quanto menor a razão Si/Al, maior o teor de alumínio na rede cristalina, e por conseguinte, maior será a capacidade da zeólita na geração de sítios ácidos (CERQUEIRA et al. 2001; RUICHI e ZAITING, 1992), o que pode levar a uma maior densidade de sítios (por área externa) e, conseqüentemente, menor força ácida, o que poderia prejudicar a atividade catalítica para essas reações.

#### **4.4.1.2 Rendimento e Seletividade**

As curvas de rendimento aos hidrocarbonetos com  $i$  átomos de carbono ( $C_i$ ) da transformação do cicloexano sobre as zeólitas estudadas, em função do tempo de reação, são apresentadas na Figura 4.52. Já as curvas de seletividade aos  $C_i$  são abordadas na Figura 4.53.

Como discutido no item 2.2.3.4, as reações de craqueamento e isomerização ocorrem com a participação de carbocátions, os quais podem ser íons carbônio ou carbênio (MARTENS; JACOBS, 2001), que se formam a partir de sítios de Brønsted e de Lewis. Os carbocátions podem isomerizar-se nas formas mais estáveis e, em sequência sofrer o craqueamento protolítico (por meio dos íons carbônio), e/ou a cisão  $\beta$  (íons carbênio) (CORMA et al., 2001).

O craqueamento protolítico gera íons carbênio e estes, além da cisão  $\beta$ , podem receber hidretos de outras moléculas parafínicas, presentes no meio reacional (Figura 2.15), porém, essa etapa é desfavorecida em zeólitas de poros pequenos, em razão de ser uma reação bimolecular.

Inicialmente ocorre a protonação da molécula do reagente, resultando um íon carbônio que pode se rearranjar pelo processo de craqueamento-realquilação. O íon ciclohexila rapidamente isomeriza no íon metilciclopentenila, que é mais estável e, portanto, caminho preferencial da reação. Este por sua vez, pode:

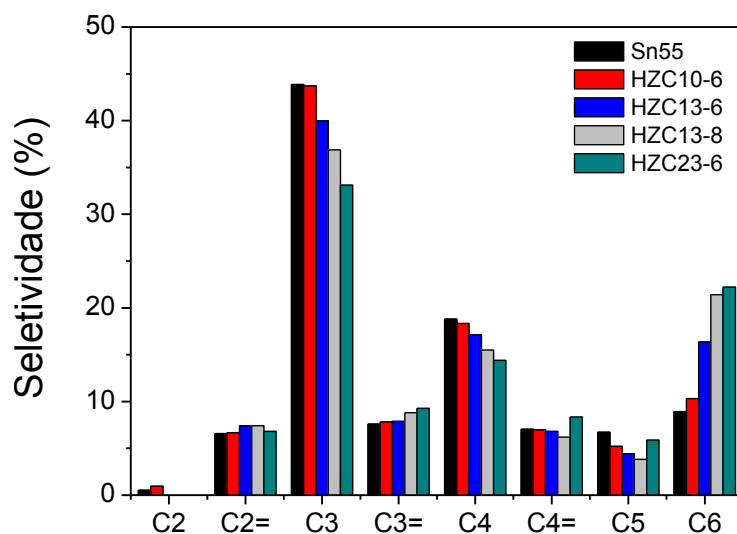
(i) desorver como metilciclopenteno; (ii) receber um hidreto e desorver como metilciclopentano; ou (iii) sofrer abertura do anel e posterior craqueamento produzindo moléculas menores.

A última etapa é a dessorção do íon carbênio do sítio ácido por meio da perda de um próton, transformando-se numa olefina e restaurando o sítio (Figura 2.16), ou então, pode ocorrer o recebimento de um hidreto, proveniente de uma molécula precursora do coque, pelo íon carbênio, resultando uma parafina (MARTENS; JACOBS, 2001).

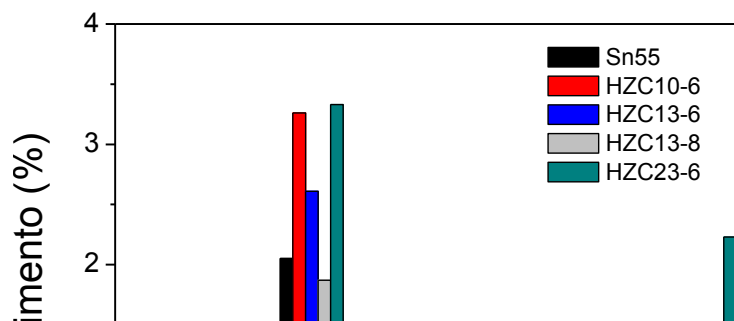
Avaliando a distribuição dos produtos formados da reação, observa-se que tanto a zeólita ZSM-5 convencional, quanto às amostras sintetizadas na presença de direcionador de mesoporos, apresentaram alta seletividade e maior rendimento ao propano, sendo este, um produto de craqueamento.

Para a zeólita convencional, o butano (C<sub>4</sub>) desponta como o segundo produto com seletividade em torno de 20%, porém, para as amostras mesoporosas, os produtos formados em sequência ao propano foram os hidrocarbonetos com seis átomos de carbono (C<sub>6</sub>), as olefinas, com 2, 3 e 4 átomos de carbono e o C<sub>5</sub>. Ao se considerar a ordem de rendimento dos produtos formados, a mesma indica que o aparecimento dos mesoporos possibilita que reações de isomerização ocorram por não apresentarem restrições estéricas à quebra do anel do cicloexano, seguida de reações de transferência de hidrogênio, com a formação predominante de ciclopentenos.

**Figura 4.52** – Curvas de seletividade a  $C_i$  em função do tempo de reação para as zeólitas sintetizadas.



**Figura 4.53** – Curvas de rendimento a  $C_i$  em função do tempo de reação para as zeólitas sintetizadas.



Dessa forma, é evidente que as sínteses de zeólitas contendo mesoporos facilitam as reações de craqueamento de moléculas naftênicas mais volumosas que o cicloexano, pois nesses materiais os sítios ácidos ficam mais acessíveis apresentando menor impedimento estérico.

#### 4.4.2 Conversão do cicloexano sobre os materiais sintetizados com organossilano como direcionador da formação de mesoporos

As zeólitas sintetizadas com micro e mesoporos foram testadas na reação de craqueamento do cicloexano e os resultados de conversão estão mostrados na Figura 4.54. A amostra  $Z_{TPOAC}150-5$  (Si/Al = 19) apresentou conversão inicial (tempo de reação = 10 min) de 6,2%, com comportamento muito similar à zeólita comercial Sn-55 – ZSM-5 (Si/Al = 24), com conversão de 6%. Essa zeólita, em consequência dos seus microporos, normalmente apresenta baixa desativação (SCHERER, 2009) e, para as amostras modificadas  $Z_{TPOAC}150-5$ , pode-se verificar que ocorre discreta desativação no início da reação.

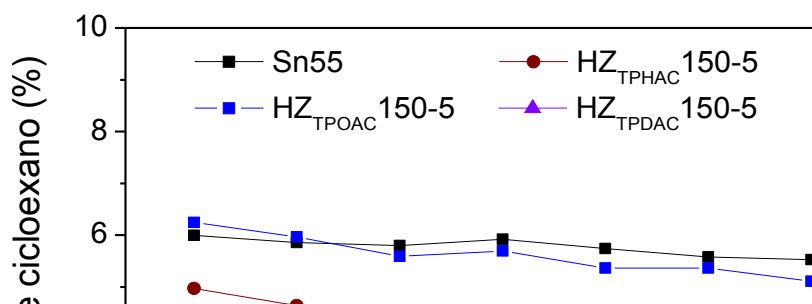
**Figura 4.54** – Curvas de conversão do cicloexano a 400 °C em função do tempo de reação para as zeólitas ZSM-5 sintetizadas com o organossilano TPOAC como direcionador de mesoporosidade.

Para os demais catalisadores sintetizados as desativações observadas são mais acentuadas. Na Figura Ap.D.2 do apêndice D são apresentados valores de conversões próximas à zero obtida por um ajuste matemático a equação de decaimento

de primeira ordem de modo que todas as amostras em tempos iniciais de reação apresentam valores próximos aos da amostra ZSM-5 comercial.

Os materiais sintetizados com diferentes organossilanos têm seus resultados de conversão apresentados na Figura 4.55.

**Figura 4.55** – Curvas de conversão do cicloexano a 400 °C em função do tempo de reação para as zeólitas ZSM-5 sintetizadas com os organossilanos TPOAC, TPHAC e TPDAC como direcionadores de mesoporosidade.



A baixa conversão apresentada por esses materiais pode ser relacionada ao fato do alumínio tetraédrico não estar, de fato, na estrutura zeólita, desfavorecendo assim a acidez deste material, propriedade esta de importante influência na conversão de hidrocarbonetos.

Na Tabela 4.14 abaixo consta - se os compostos obtidos durante os testes catalíticos, identificados pelo GC-MS. Dentre eles, o composto metilciclopenteno foi o que apresentou maior rendimento entre os C6 formados.

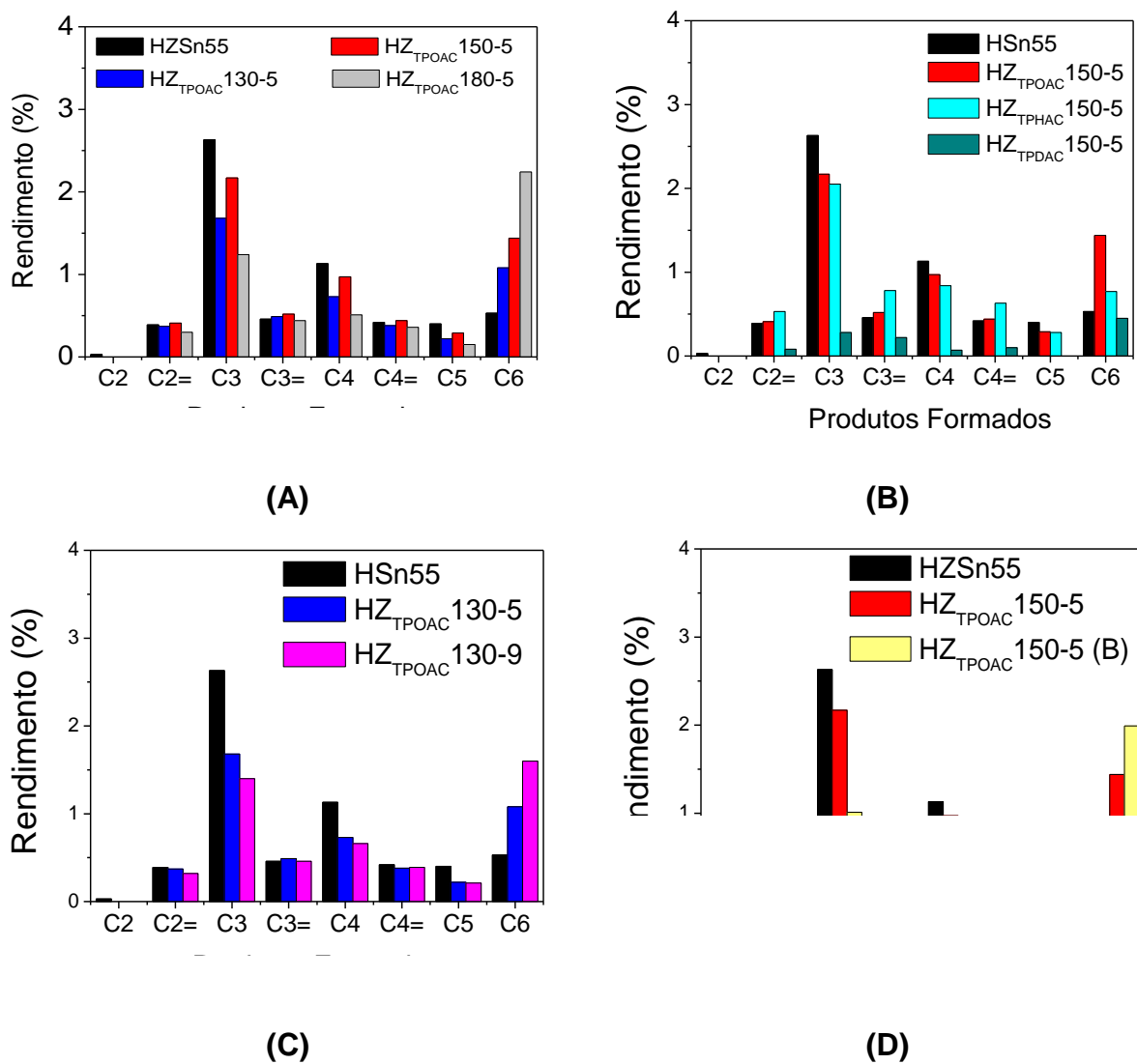
**Tabela 4 14** - Produtos gerados no craqueamento do cicloexano sobre as zeólitas sintetizadas com organossilano como direcionadores de mesoporos

<b>Compostos</b>	<b>Zeólitas Hierárquicas</b>	<b>Sn55</b>
Etano	X	X
Eteno	X	X
Propano	X	X
Propeno	X	X
Isobutano	X	X
Butano	X	X
Buteno	X	X
Ciclopentano	X	X
Metil-Butano	-	X
Pentano	X	X
Ciclopenteno	X	X
Metil-Buteno	X	X
Metil-ciclopentano	X	X
Dimetil-Ciclopropano	-	X
Metil-pentano	-	X
Hexano	X	X
Metil-Ciclopenteno	X	X

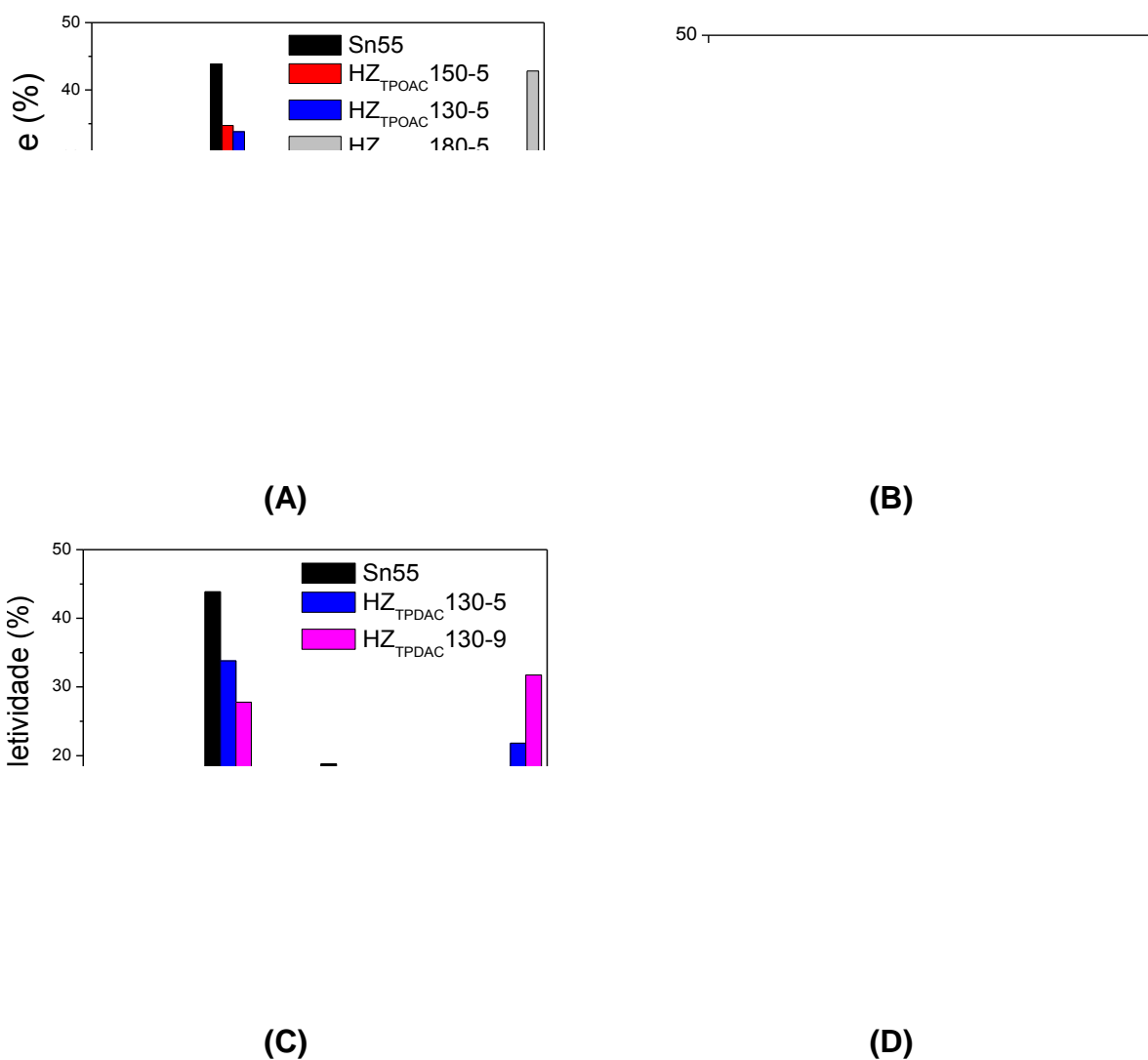
#### **4.4.1.2 Rendimento e Seletividade**

As curvas de rendimento aos hidrocarbonetos com  $i$  átomos de carbono ( $C_i$ ) da transformação do cicloexano sobre as zeólitas estudadas, em função do tempo de reação, são apresentadas na Figura 4.56, já as curvas de seletividade a  $C_i$  podem ser vistas na Figura 4.57.

**Figura 4.56** – Curvas de rendimento a  $C_i$  em função do tempo de reação para as zeólitas sintetizadas: (A) em diferentes temperaturas, (B) com diferentes organossilano, (C) em diferentes tempos de síntese e (D) em diferentes razões Si/organossilano.



**Figura 4.57** – Curvas de seletividade a  $C_i$  em função do tempo de reação para as zeólitas sintetizadas (A) em diferentes temperaturas, (B) com diferentes organossilano, (C) em diferentes tempos de síntese e (D) em diferentes razões Si/organossilano.



As amostras sintetizadas com o organossilano TPOAC, em diferentes temperaturas (amostras Z<sub>TPOAC</sub>130-5, Z<sub>TPOAC</sub>150-5 e Z<sub>TPOAC</sub>180-5 – Figura 4.56 (A)) apresentaram elevada seletividade ao propano. Porém, a presença da mesoporosidade intracristalina proporcionou a formação de produtos mais volumosos, com seis átomos de carbonos (C<sub>6</sub>), oriundos possivelmente do processo de isomerização, exibindo seletividade entre 20 e 40% e de aproximadamente 45 % para a amostra Z<sub>TPOAC</sub>180-5 e Z<sub>TPOAC</sub>150-5-(B).



A zeólita ZSM-5 convencional apresentou seletividade de 10% aos produtos com seis ou mais átomos de carbono, isso porque a restrição imposta pelos microporos à reação de transferência de hidrogênio aumenta a formação de hidrocarbonetos leves.

## Capítulo V – Conclusões

Tanto o carbono comercial negro de fumo quanto a molécula anfifílica de surfactante organossilano foram moldes efetivos na formação de zeólitas ZSM-5 com estrutura hierárquica de poros. Os materiais sintetizados com a molécula de organossilano apresentaram valores mais expressivos de volume de mesoporos, mas força ácida similar aos sintetizados com carbono. Dessa forma, a utilização do surfactante organossilano como molde se configura como mais viável, uma vez que a metodologia de síntese é simples e direta. Entretanto, aspectos de custo de reagentes devem, também, ser considerados.

As metodologias de síntese levaram à formação de cristais de zeólita ZSM-5 contendo a microporosidade intrínseca da estrutura MFI combinada à presença intracristalina de mesoporos. O carbono *Black Pearls 2000* gerou mesoporos que foram uma replica inversa das partículas desse material com diâmetro médio de 12 nm e o surfactante anfifílico mesoporos com diâmetros em torno de 4 nm.

Nas zeólitas ZSM-5 sintetizadas utilizando como molde as nanopartículas de carbono comercial (BP – 2000) se mostraram catalisadores ativos na reação de craqueamento do cicloexano. A existência de mesoporos facilitou a difusão do cicloexano, entretanto, pelo tamanho maior de mesoporos permitiu ocorrer uma desativação nos primeiros minutos de reação que foi devido à formação de moléculas de alta massa molar precursoras de coque. Essa desativação não ocorreu na zeólita ZSM-5 isenta de mesoporosidade.

Nas sínteses utilizando o surfactante organossilano como molde, as zeólitas ZSM-5 resultantes foram constituídas de domínios zeolíticos integrados a uma partícula altamente mesoporosa. A presença desse tipo de molde durante a síntese hidrotérmica foi determinante na formação da zeólita com estrutura hierárquica de poros, acarretando mudanças em sua morfologia, assim como nas propriedades texturais e acidez. A síntese envolve inicialmente a formação de uma fase mesoporosa amorfa ordenada de aluminossilicato com subsequente cristalização de partículas de zeólita ZSM-5 altamente mesoporosas. Estes materiais mostraram-se ativos na reação de craqueamento do cicloexano. A curva de

conversão em função do tempo foi similar à da zeólita ZSM-5 convencional, porém, a presença de mesoporos diferenciou o perfil da seletividade a produtos, uma vez que os mesoporos possibilitam maior espaço para as reações bimoleculares de transferência de hidrogênio acarretando a formação de produtos não originados no craqueamento.

## Capítulo VI – Propostas para trabalhos futuros

Na continuidade do estudo apresentado, sugere-se:

Aprimorar os procedimentos experimentais de forma a obter resultados que permitam compreender melhor os mecanismos de reação envolvidos e sua relação com as propriedades físico-químicas das zeólitas estudadas, uma vez que o laboratório dispõe atualmente de um detector de massas e um equipamento para medidas de acidez.

Avaliar o craqueamento catalítico dos materiais micro-mesoporosos utilizando uma molécula modelo com maior diâmetro cinético que o cicloexano para ficar clara, também, a contribuição da mesoporosidade do material no craqueamento.

A temperatura de reação, vazões de reagentes e gás de arraste e massa de catalisador devem ser, também, variáveis a serem consideradas em estudos posteriores.

Com o avanço alcançado nos últimos anos, nessa linha de pesquisa, é possível encontrar na literatura corrente técnicas recentes e eficazes na obtenção de materiais hierarquicamente estruturados. Dessa forma, cabe uma avaliação custo – benefício do método a ser aplicado, tomando como base sua aplicação. E o mesmo pode ser expandido para diferentes estruturas zeolíticas de interesse.

## Capítulo VII – Referências Bibliográficas

- ABBOT, J., Active sites and intermediates for isomerization and cracking of cyclohexane on HY. **Journal of Catalysis**, v. 123, p. 383-395, 1990.
- ABBOT, J.; WOJCIECHOWSKI, B. W. Hydrogen transfer reactions in the catalytic cracking of paraffins. **Journal of Catalysis**, v.107, p. 451-462, 1987.
- ADEWUYI, Y. G.; KLOCKE, D. J.; BUCHANAN, J. S. Effects of high-level additions of ZSM-5 to a fluid catalytic cracking (FCC) RE/USY catalyst. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam: Elsevier, v. 131 (1), p. 121-133, 1995.
- ARAUJO, A. S.; CARVALHO, J. M.; ARAUJO, A. K. C.; SOUZA, M. J. B. Cristalização hidrotérmica da zeólita ZSM-5 usando tetrapropilamônio como direcionador estrutural. **Anais da Associação Brasileira de Química**, São Paulo: ABQ, v. 45 (3), p.117-125, 1997.
- AYASSE, A. R.; NAGAISHI, H.; CHAN, E. W.; GRAY, M. R. Lumped kinetics of hydrocracking of bitumen. **Fuel**, England: Elsevier, 76 (11), 1025-1033, 1997.
- BARRER, R. M. T., BAYNHAM, J. W., BULTITUDE, F. W.; MEIER, W, M. Hydrothermal chemistry of the silicates. Part VIII. Low-temperature crystal growth of aluminosilicates, and of some gallium and germanium analogues. **Journal Chemical Society**, 195- 208, 1959.
- BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. "The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms". **Journal of the American Chemical Society**, 73 (1), 373-380, 1951.
- BECK J. S., VARTULI J. C., LEONOWICZ M. E., KRESGE C. T., SCHMITT K. D., CHU C. T., OSON D. H., SHEPARD 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** 114, 10834-10843, 1992.
- BRAGA, A. A. C.; MORGON, N. H. Descrições estruturais cristalinas de zeólitos. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 1, p. 178-188, 2007.
- BRECK, D. *Zeolite molecular sieves. Structure, Chemistry and Use*. New York: J.

Wiley, 1974.

BUCHANAN J. S. The Chemistry of Olefins Production by ZSM-5 Addition to. Catalytic Cracking Units. **Catalysis Today**. 55: 207-212 2000

CAMPOS A. A., SILVA C. R., WALLAU M., DIMITROV L. D., URQUIETA-GONZÁLEZ E.A. Recrystallisation of SBA-15 into ZSM-5/SBA-15 Composites. **Studies in Surface Science and Catalysis** 158, 573-580, 2005.

CASSALI, L. A. S. Simulação do desempenho de catalisadores de equilíbrio de craqueamento catalítico em leito fluidizado utilizando a desativação hidrotérmica. 2005. 158 f. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Escola de Engenharia da UFMG, Universidade de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2005

CERUTTI, E. L. Separação de Compostos Petroquímicos em Unidades de Leito Móvel Simulado. Dissertação de mestrado. UFSC; Florianópolis – SC; 2003.

CHO H. S., RYOO R. Synthesis of ordered mesoporous MFI zeolite using CMK carbon templates. **Microporous and Mesoporous Materials** 151, 107–112, 2012.

CHOI M., CHO H.S., SRIVASTAVA R., VENKATESAN C., CHOI D., RYOO R. Amphiphilic organosilane-directed synthesis of crystalline zeolite with tunable mesoporosity, **Nature Materials** 5, 718-723, 2006.

CHRISTENSEN, C. H., JOHANNSEN, K., SCHMIDT I, CHRISTENSEN C. H. Catalytic benzene alkylation over mesoporous zeolite single crystals: improving activity and selectivity with a new family of porous materials. **Journal of the American Chemical Society** 125, 13370-13371, 2003.

CIOLA, R. *Introdução à cromatografia em fase gasosa*. Editora Egard Blücher Ltda: São Paulo, 1973.

CORMA, A., ORCHILLÉS, A.V. Current views on the mechanism of catalytic cracking. **Microporous and Mesoporous Material**, 35-36, 21-30, 2000.

CORMA, A.; MIGUEL, P. J.; ORCHILLÉS, A. V. Influence of hydrocarbon chain length and zeólita structure on the catalyst activity and deactivation for n-alkanes cracking. **Journal of Catalysis**, 117, 29-40, 1994.

CORMA, A.; GONZÁLES-ALFARO, V.; ORCHILLÉS, A. V. Decalin and Tetralin as Probe Molecules for Cracking and Hydrotreating the Light Cycle Oil. **Journal of**

**Catalysis**, 200 (1), 34-44, 2001.

CORMA, A., CORELL, C., PÉREZ-PARIENTE, J., Synthesis and characterization of the MCM-22 zeolite, **Zeolites**, 15, 2-8, 1995.

COSTA, A. F., PINTO, J. C., SALIM, V. M. M., KARAM, J.C. Preparo de catalisadores de FCC modificados com siloxanos para redução do índice de atrito e aumento da acessibilidade. Boletim técnico. Petrobrás, Rio de Janeiro, Brasil, 47, 255 - 265, 2004.

COUDURIER G., NACCACHE C., VEDRINE J.C., Use of I.R. Spectroscopy in Identification ZSM-5 Zeolites Structures; **Journal of Chemical Society, Chemical Communication**, 1413, 1982.

CUNDY, C. S. e COX, P. A. The hydrothermal synthesis of zeolites: History and Development from the earliest days to the present time. **Chemical Review**, 103, p. 663, 2003.

DAVIS M.E., Introduction to large pore molecular sieves, **CatalysisToday**, 19, p. 1 – 6, 1994.

DEGNAN, T.F., CHITNIS, G.K., SHIPPER, P.H. History of ZSM-5 fluid catalytic cracking additive development at Mobil. **Microporous and Mesoporous Materials**, 35-36, 245-252, 2000.

de la PUENTE, G.; SEDRAN, U. Evaluation of hydrogen transfer in FCC catalysts. A new approach for cyclohexene as a test reactant. **Chemical Engineering Science**, v. 55, p. 759-765, 2000.

den HOLLANDER, M.A., WISSINK, M., MAKKEE, M., MOULIJN, J.A., Gasoline conversion: reactivity towards cracking with equilibrated FCC and ZSM-5 catalyst. **Applied Catalysis** 223, 85–102, 2002.

FĂRCAȘIU, D; LEE, K. Reactions of hexane isomers on H-mordenite at moderate temperatures in liquid and gas phases: the effect of cyclic hydrocarbons. **Journal of Catalysis**, 219, 186-196, 2003.

GARY, H. G., HANDWERK, G. E. *Petroleum Refining Technology and Economics*. New York: Marcel Dekker, Inc., 3 ed, 465, 1994.

GIANNETO, G. *Zeolitas: Características, propiedades Y Aplicaciones Industriales*, Editorial Innovación Tecnológica. Caracas, 170, 1990.

GONÇALVES, V. L. C. Acidez de Brønsted de sólidos ácidos: Um estudo de correlação linear de energia livre para a troca H/D. Rio de Janeiro, UFRJ, IQ, 2006. xvi, 122p. Tese: Mestre em Ciências (Química Orgânica).

GROEN, J. C.; MOULIJN, J. A.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Decoupling mesoporosity formation and acidity modification in ZSM-5 zeolites by sequential desilication-dealumination. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 87, n. 2, p. 153-161, 2005.

GROEN, J. C., PEFFER, L. A. A., MOULIJN, J. A., PÉREZ-RAMÍREZ, J. Mechanism of hierarchical porosity development in MFI zeolites by desilication: The role of aluminium as a pore-directing agent. **Chemistry - A European Journal**, v. 11, n. 17, p. 4983-4994, 2005.

GROEN, J. C., JANSEN, J. C., MOULIJN, J. A., PEREZ-RAMIREZ, J. Optimal aluminium-assisted mesoporosity development in MFI zeolites by desilication. **Journal of Physical Chemistry B**, 108, 13062-13065, 2004.

GROEN, J. C.; PEFFER, L. A. A.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Pore size determination in modified micro- and mesoporous materials. Pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 60, n. 1-3, p. 1-17, 2003.

GUISNET, M.; RIBEIRO, F. R. *Zeólitos, um nanomundo ao serviço da catálise*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 220, 2004.

HENSEN, E.J.M., PODUVAL, D.G., LIGTHART, D.A.J.M., VEEN, J.A.R. van; RIGUTTO, M.S. Quantification of strong Brønsted acid sites in aluminosilicates. **Journal of Physical Chemistry C**, 114 (18), 8363-8374, 2010.

HOFFMANN P., LOBO J. A. Identification of diverse silanols on protonated ZSM-5 zeolites by means of FTIR spectroscopy, **Microporous and Mesoporous Materials** 106, 122-128, 2007.

ISMAIL, A. A., MOHAMED, R. M., FOUAD, O. A., IBRAHIM, I. A. Synthesis of nanosized ZSM-5 using different alumina sources. **Crystal Research and Technology**, 2, 145-149, 2006.

IUPAC *Manual of Symbols and Terminology, Pure and Applied Chemistry*, 31, 578, 1978;



IUPAC *Recommendations, Pure and Applied Chemistry*, 5, 66, 1077-1184, 1994.

JACOBS, P. A., BEYER, H. J., VALYON, J. Properties of the end members in the Pentasil-family of zeolites: characterization as adsorbents. **Zeolites**, 1, 161, 1981.

JACOBSEN C.J.H., MADSEN C., HOUZVICKA J., SCHMIDT I., CARLSSON A., Mesoporous Zeolite Single Crystals. **Journal of the American Chemical Society** 122, 7116, 2000.

JANSSEN A.H., SCHMIDT I., JACOBSEN C.J.H., KOSTER A.J., JONG K.P., Exploratory study of mesopore templating with carbon during zeolite synthesis. **Microporous Mesoporous Materials**. 65, 59, 2003.

KANELLOPOULOS J, UNGER A, SCHWIEGER W, FREUDE D: Catalytic and multinuclear MAS NMR studies of a thermally treated zeolite ZSM-5. **Journal of Catalysis** 237, 416–425, 2006.

KIM J.; CHOI M., RYOO R.; Effect of mesoporosity against the deactivation of MFI zeolite catalyst during the methanol-to-hydrocarbon conversion process. **Journal of Catalysis** 269, 219–228, 2010.

KOEKOEKA A. J. J., TEMPELMANA C. H.L., DEGIRMENCIA V., GUOB M., FENGB Z, LIB C., HENSEN E. J.M. Hierarchical zeolites prepared by organosilane templating: A study of the synthesis mechanism and catalytic activity. **Catalysis Today**, 2011.

KOO J.-B., JIANG N., SARAVANAMURUGAN S., BEJBLOVÁ M., MUSILOVÁ Z., ČĚJKA J, PARK S.-E. Direct synthesis of carbon-templating mesoporous ZSM-5 using microwave heating. **Journal of Catalysis** 276, 327–334, 2010.

KUNG ,H.H., WILLIAMS, B.A., BABITZ. S.M., MILLER, J.T., SNURR, R.Q. Towards understanding the enhanced cracking activity of steamed Y zeolites. **Catalysis Today** 52, 91-98, 1999.

KUSTOVA M., HASSELRIIS P., CHRISTENSEN C.H., Mesoporous MEL-type zeolite single crystal catalysts. **Catalysis Letter**, 96, 205, 2004.

LAGO, R. M.; HAAG, W. O.; MIKOVSKY, R. J.; OLSON, D. H.; HELLRING, S. D.; SCHMITT, K. D.; KERR, G. T. The nature of the catalytic sites in HZSM-5- activity enhancement. **Studies in Surface Science and Catalysis** 28, 677-684, 1986.

LAI Z.P., TSAPATSIIS M., NICOLICH J.P., Siliceous ZSM-5 membranes by secondary

- growth of b-oriented seed layers, **Advanced Functional Materials** 14, 716-729, 2004.
- LIU, Y., ZHANG, W., PINNAVAIA, T.J. Aluminosilicate Mesostructure-Assembled from Zeolite ZSM-5 and Zeolite Beta Seeds, **Angewandte Chemie International Edition**, 40, p. 1255, 2001.
- LÓNYI, F.; VALYON, J. On the interpretation of the NH<sub>3</sub>-TPD patterns of H-ZSM-5 and H-mordenite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 47, n. 2-3, p. 293-301, 2001. ISSN 1387-1811.
- LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Modificação de zeólitas para o uso em catálise, **Química Nova**, 24, 885-892, 2001.
- LYNCH J., RAATZ F., DUFRESNE P. Characterisation of the Textural Properties of Dealuminated HY Forms, **Zeolites** 7, 333, 1987.
- MACEDO, J. L. Preparação e caracterização de materiais com base zeolítica para aplicação em catálise. 2007. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Departamento de Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília - DF, 2007.
- MARCILLY, C., Where and how shape selectivity of molecular sieves operates in refining and petrochemis- try catalytic processes. **Topics in Catalysis**. 2000, 13, 357 – 366.
- MARTENS, J.A.; JACOBS, P.A. "Introduction to Acid Catalysis with Zeolites in Hydrocarbon Reactions". In: BEKKUM, H.; FLANIGEN, E. M. V.; JACOBS P. A.; JANSEN, J. C. Introduction to Zeolite Science and Practice, **Studies in Surface Science and Catalysis**, 633-671, 2001.
- MASCARENHAS A. J; OLIVEIRA E. C.; PASTORE H. O. *Peneiras moleculares*. Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola. Edição especial, 2001.
- MCCUSKER L.B., LIEBAU F., ENGELHARDT G., Nomenclature of structural and compositional characteristics of ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts. **Pure and Applied Chemistry** 73, 381-394, 2001.
- MEIER, W. M.; OLSON, D. H.; BAERLOCHER, C. Atlas of Zeolite Structure Types, New York: Elsevier, 1996.
- MEIER, W.M. *Molecular Sieves*. Londres: Society of Chemical Industry, p. 10, 1968.
- MEYNEN, V.; COOL, P.; VANSANT, E. F. Deposition of vanadium silicalite-1

nanoparticles on SBA-15 materials. Structural and transport characteristics of SBA-VS-15 Microporous Mesoporous Materials. 104, 26–38, 2007.

MIRODATOS, C.; BARTHOMÉUF, D. Superacid sites in zeolites, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* 1, 39-40, 1981.

MOREIRA F. S.; SEIDL P.R., M. GUIMARÃES J. O.C. O papel da inovação tecnológica na integração refino petroquímica no Brasil. **4° PDPETRO**, Campinas, São Paulo, 2007.

MOTA D.A. P. Estudo da Influência de algumas variáveis no colapso da zeólita em catalisadores de unidades de FCC por técnicas de análise térmica 2006. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Química da Universidade Federal Fluminense, Niterói, Rio de Janeiro, 2006.

MOSTAD, H. B.; RIIS, T. U.; ELLESTAD, O. H. Catalytic cracking of naphthenes and naphtho-aromatics in fixed bed micro reactors. **Applied Catalysis**, 63, 345-364, 1990.

MUÑOZ J.M.R. Nuevos métodos de síntesis de zeolitas nanocristalinas como catalizadores de craqueo de poliolefinas Universidad Rey Juan Carlos (2006).

OGURA, M.; SHINOMIYA, S.; TATENO, J.; NARA, Y.; NOMURA, M.; KIKUCHI, E.; MATSUKATA, M. Alkali-treatment technique-New method for modification of structural and acid-catalytic properties of ZSM-5. **Applied Catalysis. A: General** 219, 33, 2001.

OLSON, D. H.; KOKOTAILO, G. T.; LAWTON, S. L.; MEIER, W. M. Crystal structure and structure-related properties of ZSM-5. **Journal of Physical Chemistry** 85, 2238-2243, 1981.

PAVLAČKOVÁ Z., KOSOVA G, ZILKOVA N., ZUKAL A., CEJKA J. Formation of Mesopores in ZSM-5 by Carbon Templating , **Studies in Surface Science and Catalysis**. 162, 905, 2006.

PEREIRA R. A., ALVES T. B., FURTADO L. R., ANTUNES A. M. SÁ S., L. G.. Tendências Tecnológicas e Mercadológicas dos Principais Produtos Petroquímicos Básicos: Eteno e Propeno. **4° PDPETRO**, Campinas, São Paulo 2007.

PEREIRA I. S. Remoção Se SOX e NOX nas Unidades se FCC: Uso de Aditivos a base de espinélios de cobre e manganês. Dissertação. COOPE/Universidade Federal

do Rio De Janeiro. 2009.

PEREIRA, H. B., Avaliação de aditivos para remoção de SO<sub>x</sub> em unidades FCC. Tese de Dissertação, Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2007.

PEREIRA, R. A. Análise dos principais processos críticos para produção de insumos petroquímicos e sua evolução tecnológica. Dissertação. Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2010.

PÉREZ-RAMÍREZ, J.; CHRISTENSEN, C. H.; EGEBLAD, K.; CHRISTENSEN, C. H.; GROEN, Hierarchical zeolites: enhanced utilisation of microporous crystals in catalysis by advances in materials design. **Chemical Society Reviews** 37, 2530–2542, 2008.

PIETERSE, J. A. Z.; Low temperature alkane activation over zeolites. Ph.D. Thesis, Universiteit Twente, Netherlands, 1999.

RAWET, R.. Modelagem do Craqueamento Catalítico em Leito Fixo: Obtenção da Curva de Desativação por Coque. Dissertação. Rio de Janeiro: COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1998.

RIBEIRO, F. R.; RODRIGUES, A. E.; ROLLMAN, L. D. *Zeolites: Science and Technology*, Matins Nijhoff, Amsterdam, 1984.

ROSSINSKII, A.M., GAIRBEKOV, T.M., KHADZIEV, S.N., Some Peculiarities of Cyclohexane Conversion on Zeolite Catalysts, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 28 (2): 347-352, 1985.

RUICHI Z.; ZAITING L, *Shiyou Lianzhi*. 9, 12–17, 1992.

RYOO R.; CHOI M. Method of the preparation of microporous crystalline molecular sieve possessing mesoporous frameworks. Patente US 2009/0156389 A1.

RYOO R, JOO SH, KRUK M, JARONIEC M. Ordered mesoporous carbons. **Advanced Materials** 13 (9): 677, 2001.

SADEGHBEIGI, R. *Fluid Catalytic Cracking Handbook, Design, Operation and Troubleshooting of FCC facilities*. Second Edition, Gulf Professional Publishing, 2000.

SAINI V. K., ANDRADE M., PINTO M. L., CARVALHO A. P., PIRES J. How the adsorption properties get changed when going from SBA-15 to its CMK-3 carbon

replica. **Separation and Purification Technology**. (2010),

SANTOS, P. C., SEIDL, P. R., BORSCHIVER, S., 2006. Desafios para a Implantação de uma Refinaria Petroquímica no Brasil. **Rio Oil & Gas Expo and Conference**. Rio Centro, Rio de Janeiro, 2006.

SCHERER, E. K, Transformação de cicloexano e metilcicloexano sobre as zeólitas HMCM-22, HZSM-5 e HUSY – Rendimento e seletividade a hidrocarbonetos leves. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, São Carlos. 2009.

SCHMIDT, W. Microporous and Mesoporous Catalysts. In: RICHARDS, R. (Ed.). *Surface and nanomolecular catalysis*. Boca Raton, FL: CRC Press - Taylor & Francis Group, 2006. cap. 4, p.95-139.

SCHMIDT I., BOISEN A., GUSTAVSSON E., STÅHL K., PEHRSON S., DAHL S., CARLSSON A., JACOBSEN C.J.H., Carbon Nanotube Templated Growth of Mesoporous Zeolite Single Crystals, **Chemistry of Materials**. 13, 4416, 2001.

SHERTUKTE, P. V.; MARCELIN, G.; SILL, G. A.; HALL, W. K. Study of the mechanism of the cracking of small alkane molecules on HY zeolites. **Journal of Catalysis**, New York: Academic Press, 136 (2), 446, 1992.

SHIRAZI L., JAMSHIDI E., GHASEMI M. R. The effect of Si/Al ratio of ZSM-5 zeolite on its morphology, acidity and cristal size. **Crystal Research and Technology**. 34. 2008.

SILVA, C. R., Formação de Mesoporos na Síntese de Zeólitas ZSM-5 via Nanomoldagem – Avaliação no Craqueamento de n-Decano. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, São Carlos, 126, 2008.

SLAGTERN, A.; DAHL I. M., JENS K. J. MYRSTAD T. Cracking of cyclohexane by high Si HZSM-5. **Applied Catalysis A: General**, 375, 213-221, 2010.

SRIVASTAVA R., CHOI M., RYOO R., Mesoporous materials with zeolite framework: remarkable effect of the hierarchical structure for retardation of catalyst deactivation. **Chemical Communication** 4489, 2006.

SUZUKI K., AOYAGI Y., KATADA N., CHOI M., RYOO R., NIWA M. Acidity and

catalytic activity of mesoporous ZSM-5 in comparison with zeolite ZSM-5, Al-MCM-41 and silica–alumina. **Catalysis Today**, 132, 38–45, 2008.

TAGUCHI A., SCHUTH F., Ordered mesoporous materials in catalysis. **Microporous and Mesoporous Materials** 77, 1, 2005.

TAO Y., KANO H., ABRAMS L., KANEKO K., Mesopore-Modified Zeolites: Preparation, Characterization, and Applications. **Chemical Reviews**. 106, 896, 2006.

TERAISHI K.; AKANUMA K., Zeolite acidity ranking by the framework-sorbate interaction energy simulation. **Microporous and Mesoporous Materials** 11 (3), 185-194, 1997.

TOSHEVA, L.; VALTCHEV, V. P. Nanozeolites: Synthesis, Crystallization Mechanism, and Applications. **Chemistry of Materials**, 17, 2494–2513, 2005.

TREACY, M. M. J.; HIGGINS, J. B., *Collection of Simulated XRD powder patterns for zeolites*, 4<sup>a</sup> Edição. Elsevier, Amsterdam, 2001.

TRONG ON D., KALIAGUINE S., Large-Pore Mesoporous Materials with Semi-Crystalline Zeolitic Frameworks. **Angewandte Chemie International Edition** 40, 3248, 2001.

van DONK, S., JANSSEN A.H., BITTER J.H., JONG K.P. Generation, characterization, and impact of mesopores in zeolite catalysts, **Catalysis Review** 45, 297, 2003.

van DONK S., CHAL R., GÉRARDIN C., BULUT M., Overview and Industrial Assessment of Synthesis Strategies towards Zeolites with Mesopores. **ChemCatChem**, 3, 67–81, 2011.

van SANTEN, R. A.; KRAMER, G. J. Reactivity theory of zeolitic Brønsted acidic sites, **Chemical Reviews** 95, 637-660, 1995.

VERNIMMEN J., MEYNEN V.; COOL P. Synthesis and catalytic applications of combined zeolitic/mesoporous materials. **Beilstein Journal of Nanotechnology** 2, 785–801, 2011.

WICHTELOVÁ, B., SOBALÍK, Z.; DĚDEČEK, J., Redox catalysis over metallo-zeolites: Contribution to environmental catalysis. **Applied Catalysis B: Environmental** 41, 97-114, 2003.

WILLIAMS, B. A.; JI, W.; MILLER, J. T.; SNUR, R. Q. Evidence of different reaction

mechanisms during the cracking of n-hexane on H-USY zeólita. **Applied Catalysis**, 203, 179-190, 2000.

WILSON, J. W. *Fluid Catalytic Cracking – Technology and Operation*. Tulsa: PennWell, 2 ed, 323, 1997.

WOJCIECHOWSKI, B. W.; CORMA, A. *Catalytic cracking. Catalysts, Chemistry and Kinetics*, M. Dekker, New York, 1986.

YANG H., ZHAO D. Synthesis of replica mesostructures by the nanocasting strategy. **Journal of Materials Chemistry** 15, 1217, 2005.

YANG Z., XIA Y., MOKAYA R. Zeolite ZSM-5 with Unique Supermicropores Synthesized Using Mesoporous Carbon as a Template. **Advanced Materials** 16, 727, 2004.

YANG X. Y., LI Y., LEMAIRE A., YU J.G., SU B. L.; Hierarchically structured functional materials: Synthesis strategies for multimodal porous networks, **Pure and Applied Chemistry** 81, 2265–2307, 2009.

ZHAO, D.; FENG, J.; HUO, Q.; MELOSH, N.; FREDRICKSON, G. H.; CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. **Science**, 279, 548-552, 1998.

ZHAO Z.; LIU Y.; WU H.; LI X.; HE M.; WU P.. Hydrothermal synthesis of mesoporous titanosilicate with the aid of amphiphilic organosilane. **Journal of Porous Materials** 17, 399–408, 2010.

ZHAO, Y.; BAMWENDA, G. R.; WOJCIECHOWSKI, B. W. Cracking selectivity patterns in the presence of chain mechanisms. The cracking of 2-methylpentane. **Journal of Catalysis**, 142, 465-489, 1993.

ZHU H., LIU Z., KONG D., WANG Y., XIE Z., Synthesis and catalytic performances of mesoporous zeolites templated by polyvinyl butyral gel as the mesopore directing agent. **The Journal of Physical Chemistry C** 112, 17257-17264, 2008.

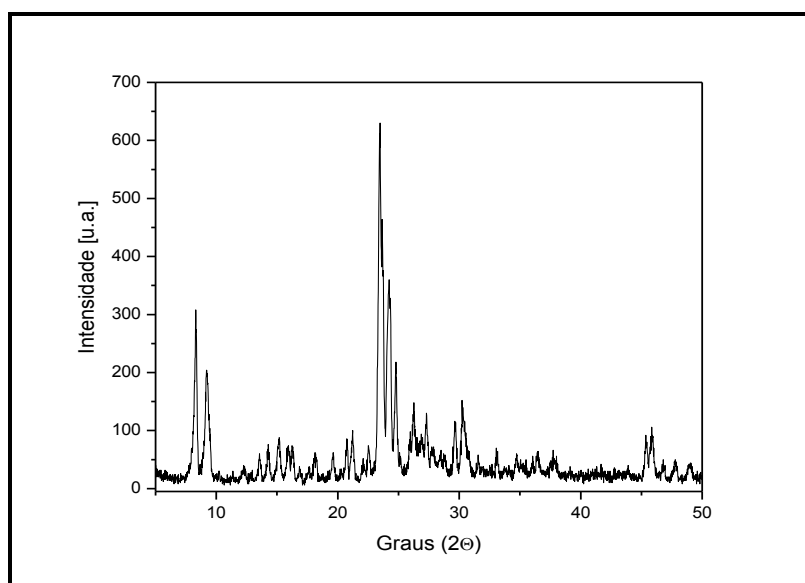
## APÊNDICE

### Apêndice A

#### AP – A.1 – Caracterização da zeólita ZSM-5 comercial (Sn55)

Difratograma da zeólita HZSM-5 comercial (Zeolyst) utilizada como referência.

Figura Ap.A.1 – Difratograma de raios X da zeólita HZSM-5 (SN-55).

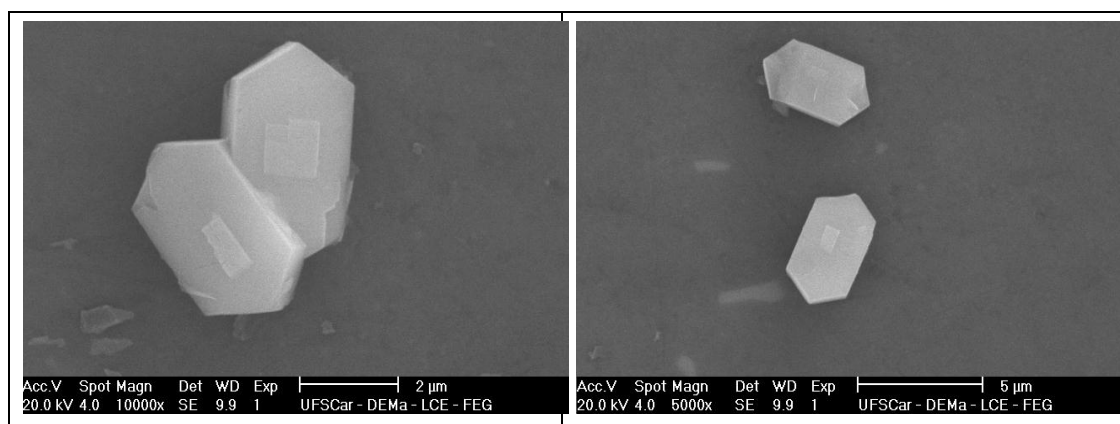


A identificação das fases foi realizada com base na comparação do difratograma da zeólita em estudo com dados da literatura (TREACY e HIGGINS, 2001), tendo o difratograma obtido o correspondente perfil característico da estrutura MFI, não se identificando a presença de outra fase cristalina.

A partir das micrografias da zeólita HZSM-5, observa-se que os cristais apresentam-se isolados e em forma de prismas irregulares. A amostra HZSM-5 (SN-55) apresenta cristais de tamanhos mais homogêneos, de aproximadamente 5 µm de comprimento.

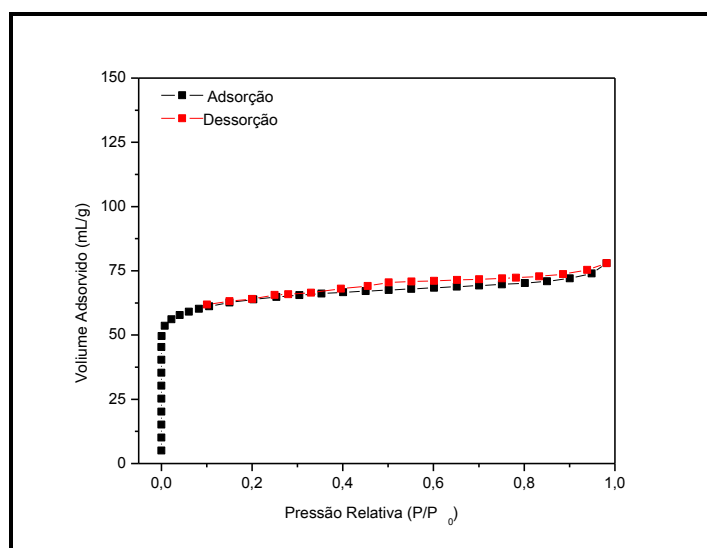


Figura Ap.A.2 – Imagens obtidas por MEV da zeólita ZSM-5 (SN-55).



A Figura Ap.A.3 apresenta a isoterma de adsorção e dessorção da zeólita HZSM-5 (SN 55), na qual se pode observar que apresenta perfil típico ao do tipo I (segundo a classificação da IUPAC), característico de sólidos contendo apenas microporos.

Figura Ap.A.3 – Isotherma de fisissorção de N<sub>2</sub> da zeólita HZSM-5 (SN 55).



Os dados de adsorção de N<sub>2</sub> tratados de acordo com o método t-plot (LIPPENS e BÔER, 1965), forneceram valores de área externa ( $A_{ext}$ ) e volume de microporos ( $V_{mic}$ ) das zeólitas utilizadas.

## Apêndice B

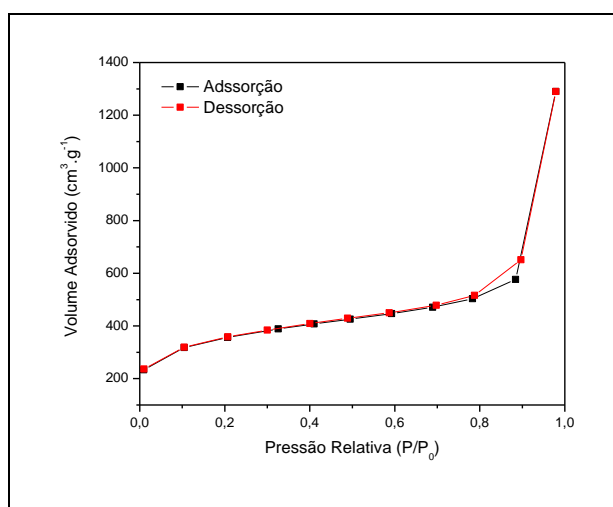
### AP – B.1 – Caracterização do Carbono Negro de Fumo Black Pearls 2000

O carbono comercial negro de fumo Black Pearls 2000 ( $C_{BP}$ ), fornecidos pela Cabot Corporation, foi o molde utilizado na preparação das zeólitas hierárquicas.

A isoterma de adsorção/dessorção de  $N_2$  obtida desse material é apresentada na Figura Ap.B.1 e suas propriedades texturais podem ser encontradas na Tabela Ap.B.1.

De acordo com os dados de caracterização divulgados pela empresa fornecedora desse material, a área superficial específica do negro de fumo Black Pearls 2000 é de  $1500 \text{ m}^2/\text{g}$ . No entanto, medidas de adsorção/dessorção de  $N_2$  realizadas no Laboratório de Catálise do Departamento de Engenharia Química (DEQ-UFSCar) identificou área superficial específica de  $1242 \text{ m}^2/\text{g}$  para o Black Pearls 2000.

**Figura Ap.B.1** – Isotermas de adsorção/dessorção de  $N_2$  do carbono Black Pearls 2000 (Cabot Corporation).

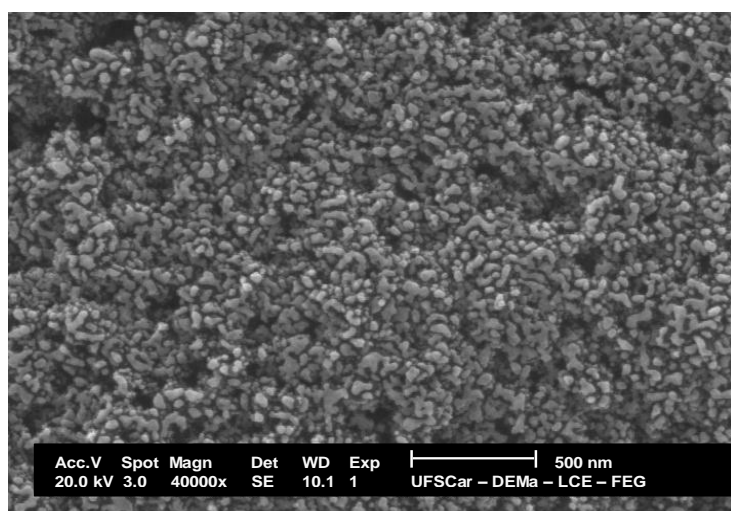


**Tabela Ap.B.2** – Resultados das medidas de adsorção de nitrogênio dos carbonos

<b>Amostra de Carbono</b>	<b>A<sub>BET</sub> (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>V<sub>Total</sub> (cm<sup>3</sup>/g)</b>
BP2000	1242	1,996

A Figura Ap.B.2 apresenta a micrografia obtida por MEV do carbono Black Pearls 2000 (C<sub>BP</sub>). Na imagem obtida observa-se que este é formado por partículas com dimensões nanométricas e forma irregular.

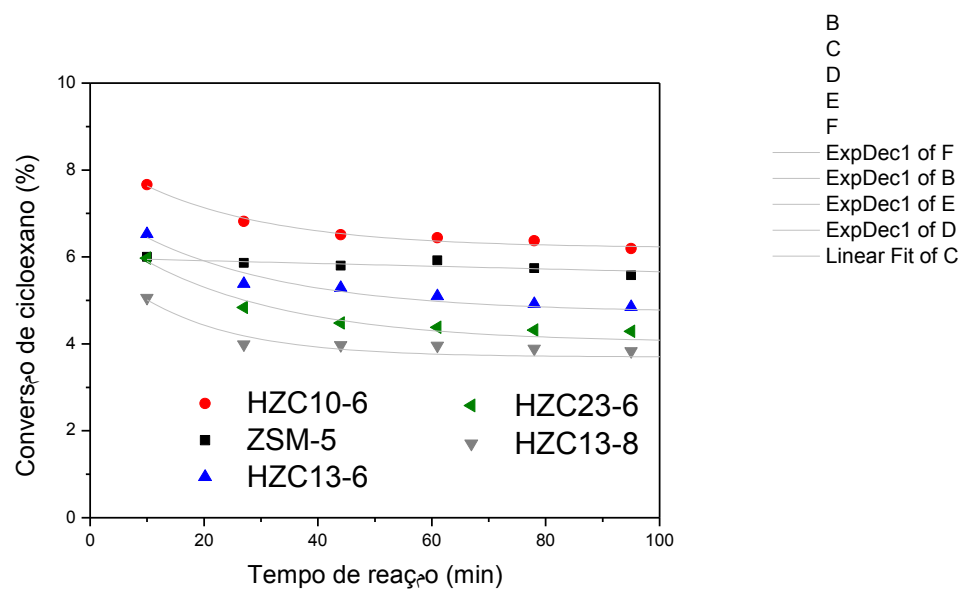
**Figura Ap.B.2** – Imagem obtida por MEV do carbono CBP.



## Apêndice C

### AP – C.1 – Ajuste das curvas de conversão em função do tempo de reação como estimativa de conversão inicial

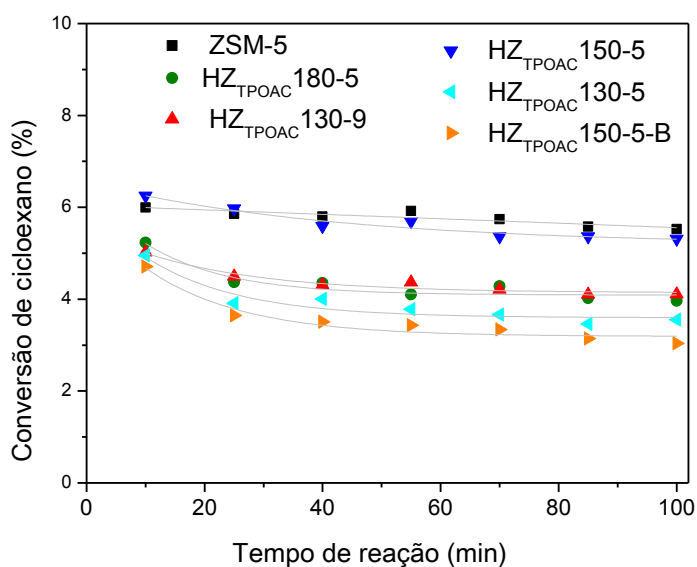
Figura Ap.C.1 – Ajuste das curvas de conversão do cicloexano a 400 °C em função do tempo de reação para as zeólitas ZSM-5 sintetizadas na ausência e na presença de diferentes quantidades de carbono.



**Tabela Ap.C.1 – Valores dos parâmetros e das conversões iniciais encontrados pelo ajuste.**

Zeólitas Sintetizadas	Parâmetros			$R^2$	Conversão inicial ( $x = 0$ )
	$y = A_1 * \exp(-x/t_1) + y_0$				
	$A_1$	$y_0$	$t_1$		
HZC10_6	2,2	6,0	23,3	0,93	<b>8,2</b>
HZC13_6	2,5	4,7	26,9	0,94	<b>7,2</b>
HZC13_8	2,7	3,7	17,1	0,83	<b>6,4</b>
HZC23_6	2,7	4,0	26,4	0,92	<b>6,7</b>

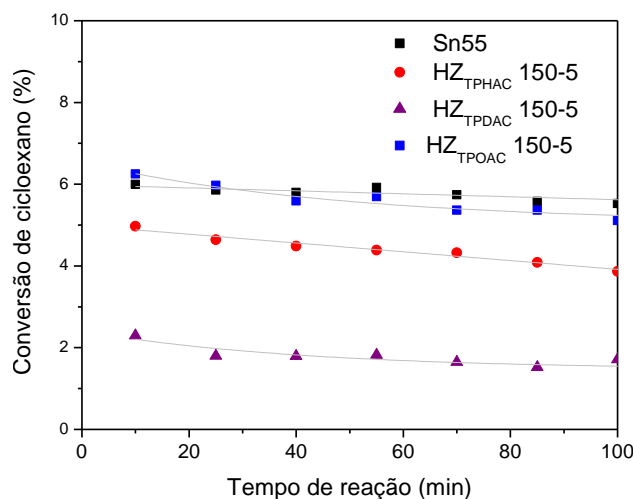
Figura Ap.C.2 – Ajuste das curvas de conversão do cicloexano a 400 °C em função do tempo de reação para as zeólitas ZSM-5 sintetizadas com o organossilano TPOAC como direcionador de mesoporosidade.



**Tabela Ap.C.2** – Valores dos parâmetros e da conversão iniciais encontrados pelo ajuste.

Zeólitas Sintetizadas	Parâmetros			R <sup>2</sup>	Conversão inicial (x = 0)
	$y = A_1 * \exp(-x/t_1) + y_0$				
	A <sub>1</sub>	y <sub>0</sub>	t <sub>1</sub>		
HZ <sub>TPOAC</sub> 130-5-A	3,2	2,7	16,5	0,92	<b>5,9</b>
HZ <sub>TPOAC</sub> 130-9-A	3,6	2,5	15,9	0,88	<b>6,1</b>
HZ <sub>TPOAC</sub> 150-5-A	1,3	5,2	42,1	0,92	<b>6,5</b>
HZ <sub>TPOAC</sub> 150-5-B	1,4	4,1	20,4	0,93	<b>5,5</b>
HZ <sub>TPOAC</sub> 180-5-A	2,3	4	13,9	0,89	<b>6,3</b>

Figura Ap.C.3 – Ajuste das curvas de conversão do cicloexano a 400 °C em função do tempo de reação para as zeólitas ZSM-5 sintetizadas com os organossilanos TPOAC, TPHAC e TPDAC como direcionadores de mesoporosidade.



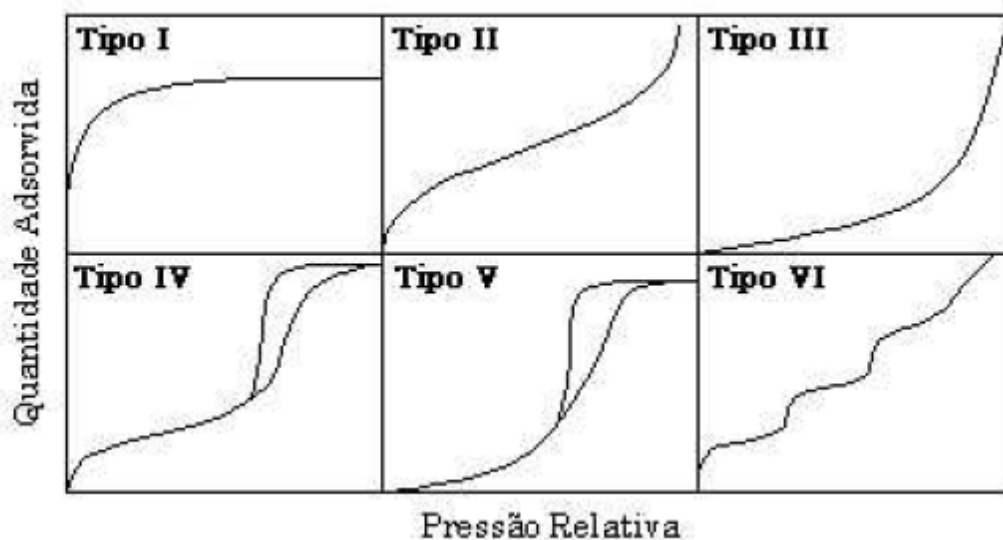
**Tabela Ap.C.3** – Valores dos parâmetros e da conversão iniciais encontrados pelo ajuste.

Zeólitas Sintetizadas	Parâmetros			R <sup>2</sup>	Conversão inicial (x = 0)
	y = A <sub>1</sub> * exp (-x/t <sub>1</sub> ) + y <sub>0</sub>				
	A <sub>1</sub>	y <sub>0</sub>	t <sub>1</sub>		
HZ <sub>TPOAC</sub> 150-5	5,2	1,3	42,1	0,92	<b>6,5</b>
HZ <sub>TPOAC</sub> 150-5	0,9	1,5	41,5	0,76	<b>2,4</b>
Parâmetros					
y = a + b*x					
	a	b			
HZ <sub>TPHAC</sub> 150-5	5,1	-0,01	0,98		<b>5,1</b>

**ANEXOS****ANEXO A****AN – A.1 – Classificação das isotermas de adsorção e dessorção**

Segundo a IUPAC, as isotermas de equilíbrio são classificadas em seis tipos característicos, sendo que cada isoterma apresenta informações aproximadas da estrutura do poro dos materiais porosos. Essa classificação foi possível através da análise de numerosos resultados experimentais.

**Figura An.A.1** – Representação esquemática dos seis tipos de isotermas de adsorção (García et al.; 2003)



A isoterma representada pelo tipo I é a mais comum. Sua configuração é característica de materiais microporosos na qual a superfície exposta reside somente dentro dos microporos, os quais uma vez cheios de adsorbato deixam pouco ou nenhuma superfície para adsorção adicional. (CIOLA, 1981), devido ao tamanho dos poros do sólido, os quais não são muito maiores que o diâmetro molecular do adsorbato. Essa isoterma possui uma inflexão em baixas pressões

parciais, característica atribuída à condensação capilar do nitrogênio durante o processo de adsorção, ocorrendo um aumento no volume do gás adsorvido com baixa variação de pressão parcial.

Nas isotermas do tipo II a adsorção tende a uma saturação a pressões intermediárias, crescendo, porém, rapidamente à medida que a pressão se aproxima da pressão de vapor do gás à temperatura da isoterma ( $P_0$ ). A quantidade adsorvida cresce com a pressão sendo típica de sólidos não porosos.

Na isoterma do tipo III a adsorção sempre cresce com a pressão do gás, sem formação de joelho. Típica para sólidos não porosos quando a interação gás – sólido é baixa.

A isoterma do tipo IV apresenta dois patamares, o primeiro devido à formação de uma monocamada de gás adsorvido e a segunda devido ao preenchimento de gás condensado em mesoporos e macroporos. A quantidade adsorvida tende para um valor máximo finito, correspondente ao enchimento completo dos capilares no estado líquido. Quando se trata de um sólido que contém além da sua microporosidade, uma porção importante de mesoporos, a isoterma resultante é uma combinação das isotermas do tipo I e IV, com uma histerese relevante, indicando a presença de mesoporos (YUNES, 2001).

A isoterma do tipo V, igualmente a isoterma do tipo III, é característica de sólidos porosos com fracas interações do gás com o sólido. A isoterma do tipo VI é pouco frequente. Este tipo de adsorção em degrau ocorre somente em sólidos com uma superfície não porosa quase uniforme.

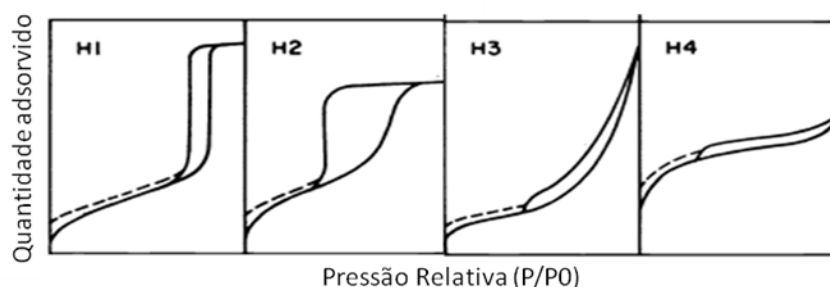
Com esta classificação fica claro que o tipo de isoterma é função do efeito do tamanho do poro sobre o fenômeno de adsorção.

As histereses que podem aparecer nas isotermas de fisissorção multicamada são geralmente associadas à condensação capilar em estruturas mesoporosas. Como pode ser observada na Figura An.A.2.

Na histerese tipo H1 os dois ramos (adsorção e dessorção) são verticais e paralelos ao longo de um intervalo considerável do consumo de gás, enquanto que na histerese tipo H4 esses ramos aparecem quase horizontais e paralelos ao longo do intervalo de  $P/P_0$ .



**Figura An.A.2** – Representação esquemática dos quatro tipos de histerese.



A histerese tipo H1 é freqüentemente associada a materiais porosos compostos por aglomerados ou compactamento de esferas mais ou menos uniforme no conjunto bastante regular e, portanto, têm estreita distribuição de tamanho de poros.

Em certos aspectos tipos H2 e H3 podem ser considerados como intermediários entre esses dois extremos. Uma característica comum a muitos ciclos de histerese é que a região íngreme do ramo de desadsorção que conduz ao ponto mais baixo ocorre o encerramento (para um dado de adsorção a uma dada temperatura), a uma pressão relativa, que é quase independente da natureza do adsorvente poroso, mas depende principalmente da natureza da adsorção.

Muitos materiais porosos tendem a dar histerese tipo H2, mas em sistemas com a distribuição de tamanho dos poros e a forma não está bem definido. Na verdade, a histerese do tipo H2 é especialmente difícil de interpretar: no passado, foi atribuído a uma diferença no mecanismo de condensação e evaporação entre processos que ocorrem nos poros com gargantas estreitas e órgãos de largura (muitas vezes referida como 'tinta garrafa poros), mas é agora que esta proporciona uma imagem mais simplificada e o papel dos efeitos de rede devem ser tidos em conta.

A histerese tipo H3 não apresenta adsorção limite a alta pressão relativa, este fato é observado em agregados de partículas na forma de chapa dando origem de poros em forma de fenda.

Da mesma forma, a histerese tipo H4 é freqüentemente associada com poros na forma de fendas estreitas, mas neste caso o caráter da isoterma do tipo I é um indicativo de microporosidade.

Em muitos sistemas, especialmente aqueles que contêm microporos, pode-se observar que a histerese em baixa pressão (indicados pelas linhas tracejadas na Figura An.A.2), se prorroga a menor pressão possível. A remoção do material residual adsorvido é então possível apenas se o adsorvente é degaseificado em altas temperaturas. Este fenômeno pode estar associado com o inchaço da estrutura porosa não-rígida ou com a captação irreversível das moléculas nos poros de cerca de largura idêntica à da molécula de adsorbato ou em alguns casos, com uma interação química irreversível do adsorbato com o adsorvente.

## ANEXO B

### AN – B.1 – Cálculo da composição usando RMR (Resposta Molar Relativa)

Seja o cromatograma de uma mistura de S1, S2, S3,..., Si, substâncias para as quais se obtiveram, respectivamente, as áreas experimentais A1, A2, A3,..., Ai.

A composição percentual em mols ou em volume gasoso será, portanto,

$$P_i^n = \frac{A_i / (RMR)_b^i}{\sum \frac{A_i}{(RMR)_b^i}} \cdot 100 \quad (\text{An.B.1})$$

As áreas corrigidas para o cálculo da composição em massa serão:

$$A_{ci} = \frac{A_i M_i}{(RMR)_b^i} \quad (\text{An.B.2})$$

Que usadas na expressão da normalização interna darão à composição em massa por cento:

$$P_i^n = \frac{A_{ci}}{\sum A_{ci}} \cdot 100 \quad (\text{An.B.3})$$

O emprego da RMR com detectores de ionização de chama constitui talvez o método mais preciso de análise com esse detector.

A Tabela An.B.1 apresenta a RMR de alguns hidrocarbonetos utilizados neste trabalho. (CIOLA, 1973).

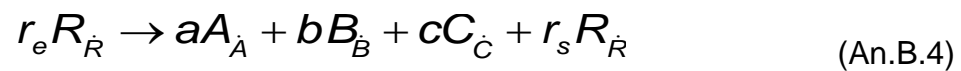
**Tabela An.B.1** – RMR para diversos compostos relativa ao heptano utilizando detector FID (CIOLA, 1973).

<b>Componente</b>	<b>Número de Átomos de Carbono</b>	<b>RMR</b>
Metano	1	90
Etano	2	189
Propano	3	284
n-butano	4	378
2-metilpropano	4	378
n-pentano	5	524
2-metilbutano	5	529
n-hexano	6	620
2,3-dimetilbutano	6	620
2,2-dimetilbutano	6	626
3-metilpentano	6	626
2-metilpentano	6	632
2,3-dimetilpentano	7	693
n-heptano	7	700
2-metilexano	7	700
3-metilhexano	7	714
2,2-dimetilpentano	7	714
2,4-dimetilpentano	7	714
3-etilpentano	7	714
metilciclopentano	6	558
cicloexano	6	558
metilcicloexano	7	657

**AN – B.2 – Cálculo da conversão por balanço de carbono.**

O cálculo da conversão foi possível através de um balanço de carbono. Um exemplo empírico é mostrado a seguir.

Seja a reação:



Sendo que:

R, A, B, C, – componentes da reação

$r_e, a, b, c, r_s$  – coeficientes estequiométricos dos componentes.

$\dot{R}, \dot{A}, \dot{B}, \dot{C}$  – número de carbono de cada componente.

A conversão a produtos é então calculada da seguinte maneira (Equação An.B.5):

$$X_R \% = \frac{a \cdot \dot{A} + b \cdot \dot{B} + c \cdot \dot{C}}{a \cdot \dot{A} + b \cdot \dot{B} + c \cdot \dot{C} + r_s \dot{R}} \cdot 100 \quad (\text{An.B.5})$$