

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

**SÓLIDOS MICRO - MESOESTRUTURADOS TIPO
ZEÓLITA ZSM-5/PENEIRA MOLECULAR MCM-41 -
SÍNTESE E ESTUDO DE PROPRIEDADES**

Marli Lansoni Gonçalves

Orientador: Prof. Dr. Ernesto Antonio Urquieta-González

São Carlos-SP

2006

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

**SÓLIDOS MICRO - MESOESTRUTURADOS TIPO
ZEÓLITA ZSM-5/PENEIRA MOLECULAR MCM-41 -
SÍNTESE E ESTUDO DE PROPRIEDADES**

Marli Lansoni Gonçalves

Dissertação de Mestrado 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 Mestre em Engenharia Química, área de concentração em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos.

Orientador: Prof. Dr. Ernesto Antonio Urquieta-González

São Carlos-SP

2006

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

G635sm

Gonçalves, Marli Lansoní.

Sólidos micro-mesoestruturados tipo zeólita ZSM-5/peneira molecular MCM-41 - síntese e estudo de propriedades / Marli Lansoní Gonçalves. -- São Carlos : UFSCar, 2006.
107 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2006.

1. Catálise. 2. Compósitos. 3. Zeólita. 4. ZSM-5. 5. Peneira molecular. I. Título.

CDD: 660.2995 (20^a)

O caminho da Sabedoria é não
ter medo de errar.....

Brida

***Dedico este trabalho as minhas avós Helena (in memorian)
e Antônia (in memorian).....***

*Aos meus pais, **José e Guiomar**, aos meus **irmãos**,*

*aos meus **tios** e meu amado **avô**.*

Tudo devo a vocês: a vida, o saber amar,

minha fé e a educação...

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, essa força imensa que me guia em todos os momentos com esperança, coragem e amor.

Ao **Prof. Dr. Ernesto A. Urquieta-Gonzalez**, pela orientação no desenvolvimento deste trabalho, pelo seu profissionalismo, amizade e pela oportunidade de crescimento profissional.

Ao **Prof. Dr. Ljubomir D. Dimitrov** pela ajuda experimental indispensável durante as etapas iniciais deste trabalho, pelos ensinamentos, dedicação, entusiasmo e ajuda mesmo distante (através de e-mails).

Ao **Prof. Dr. Martin Wallau** pelos ensinamentos, conselhos, profissionalismo e apoio no desenvolvimento deste trabalho.

Aos Dr. **Eliezer Ladeia Gomes** e ao Prof. Dr. **José Assaf Mansur** por suas contribuições e sugestões no Exame de Qualificação.

Ao meu namorado **Altino** pelo amor, paciência, compreensão, carinho dispensados a mim e a sua família que me proporcionaram um ambiente familiar em São Carlos.

A **Renata** pela amizade durante todos esses anos, pelo convívio no apartamento e apoio em todos os momentos.

As minhas amigas **Cecília, Cilene, Cristiane, Érika, Larissa, Monique e Renata** que mesmo distante sempre estiveram presentes através de e-mails, telefonemas e encontros.

Aos amigos do Laboratório (**Adriana, Alcinéia, André, Antônio, Camila, Carlos, Cássia, Cristiane, Deise, Eduardo, Fabrício (Ramirez), Karina, Karla, Karolinny, Janete, Leandro, Lidiane, Lílian, Miriam, Natália, Patrícia, Paulo, Renata Uema, Romilda, Sânia e Wellington**) pela ajuda, conselhos e amizade, que propiciaram um ambiente agradável de trabalho.

Aos amigos do Departamento de Engenharia Química **Adriano, Ana Beatriz (Bia), Dasciana, Geisa, Joseane (secretária), Patrícia e Vanessa Moreira**, que estiveram presentes em todo o momento com apoio, carinho e amizade.

Aos técnicos (**Francisco** (Espanhol) e **Rômulo**) e à equipe do Laboratório de Catálise do Departamento de Engenharia Química.

Aos técnicos de outros departamentos **Helena, Militão** e **Presley** pela ajuda nas análises.

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

Marli Lansoní Gonçalves

PUBLICAÇÕES

Trabalho Completo em Anais de Congresso

M. L. Gonçalves, L. D. Dimitrov, M. Wallau, E. A. Urquieta-González. Sólidos micro-mesoporosos preparados por mesoestruturação de sementes de zeólitas ZSM-5. *Anais do 13° Congresso Brasileiro de Catálise e 3° Mercocat*, 3, p. 1763, Foz do Iguaçu-PR, Brasil, 2005.

Resumos em Anais de Congressos Nacionais

M. L. Gonçalves, L. D. Dimitrov, M. Wallau, E. A. Urquieta-González. Sólidos Micro-Mesoporosos Preparados por Mesoestruturação de Sementes de Zeólitas ZSM-5. *Anais em CD Rom III Congresso De Pós-Graduação*, 1, p. 1325, 2005.

M. L. Gonçalves, L. D. Dimitrov, M. Wallau, E. A. Urquieta-González. Síntese de Sólidos Mesoporosos contendo Zeólita ZSM-5. *Anais do VII Encontro Regional de Catálise - GRCAT3*, 1, p. 97, Lorena-SP, 2006.

Trabalhos Submetidos

M. L. Gonçalves, L. D. Dimitrov, M. Wallau, E. A. Urquieta-González. Síntese de Zeólitas ZSM-5 mesoporosas via cristalização de géis envelhecidos e na presença de cátions de cetiltrimetilamônio. *Anais do XX SICAT - Simpósio Ibero-Americano de Catálise*, 2006.

M. L. Gonçalves, L. D. Dimitrov, M. Wallau, E. A. Urquieta-González. Synthesis of mesoporous ZSM-5 by crystallisation of aged gels in the presence of cetyltrimethylammonium cations. *Catalysis Today*, 2006.

M. L. Gonçalves, L. D. Dimitrov, M. Wallau, E. A. Urquieta-González. Synthesis of mesoporous solids containing crystalline ZSM-5 from “seeding gels” and in the presence of cationic surfactant CTABr. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 2006.

M. L. Gonçalves, L. D. Dimitrov, M. Wallau, E. A. Urquieta-González. Mesoporous ZSM-5 synthesized by simultaneous mesostructuring and crystallization of ZSM-5 nuclei. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 2006.

RESUMO

No processamento de moléculas volumosas, é cada vez maior a necessidade de dispor-se de catalisadores que permitam a difusão para os sítios ativos localizados no interior do sistema poroso. A restrição à difusão desse tipo de molécula em zeólitas tem levado a comunidade a estudar rotas que tornem possível a obtenção de um sólido que permita a difusão nos mesoporos e que, ao mesmo tempo, possua as propriedades intrínsecas das zeólitas microporosas. Nesse contexto, este trabalho teve como objetivo a síntese de sólidos micro-mesoestruturados do tipo Zeólita ZSM-5/Peneira Molecular MCM-41. Estes sólidos foram preparados sob condições hidrotérmicas em duas etapas. Inicialmente preparou-se um gel de sementes da zeólita ZSM-5, sendo estas posteriormente cristalizadas na presença de brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr), agente mesoestruturante utilizado na síntese da peneira molecular MCM-41. Nessas sínteses, foram avaliadas as influências da relação Si/Al no gel de síntese e o efeito do tempo e da temperatura utilizados na etapa de preparação do gel e na de cristalização.

Dados de difração de raios-X em pequenos e altos ângulos, adsorção/dessorção de nitrogênio, espectroscopia no infravermelho e microscopia eletrônica de varredura e de transmissão evidenciaram a formação de materiais micro-mesoestruturados ZSM-5/MCM-41 a partir de “géis de sementes”, cristalizadas na presença do surfactante catiônico CTA⁺. Sugere-se que a formação da estrutura microporosa ocorre via um processo “sólido-sólido” intrapartícula, com a transformação das paredes dos mesoporos em estrutura cristalina. Durante o crescimento dos cristais, as micelas do surfactante ocluídas nas partículas são deslocadas, ocasionando perda de simetria do arranjo mesoporoso. Entretanto, as micelas permanecem inalteradas num arranjo aleatório, gerando após a calcinação mesoporos num arranjo irregular, mas possuindo diâmetros uniformes.

A cristalinidade da fase ZSM-5 formada, o volume de mesoporos e a área superficial específica do sólido final dependem da relação Si/Al no gel de sementes, do tempo e da temperatura usados durante o envelhecimento e na etapa de mesoestruturação/cristalização. A otimização desse conjunto de variáveis permitirá o controle da proporção entre as fases micro e mesoporosas possibilitando a preparação, sob medida, de novos adsorventes e catalisadores, para a separação e transformação de moléculas volumosas.

ABSTRACT

In the transformation of bulky molecules, the necessity of catalysts that allow the diffusion to and from the active sites located in the interior of the porous system has become of higher interest. The restriction for the diffusion of this type of molecule in zeolites has led the community to study routes that can make possible to obtain solids that allow the diffusion in mesoporous and simultaneously possess the intrinsic properties of microporous zeolites. In this context, the objective of this work was the synthesis of micro-mesostructured Zeolite ZSM-5/MCM-41 Molecular Sieve type solids. These solids were prepared under hydrothermal conditions in two stages. Initially was prepared a gel of ZSM-5 seeds, which was subsequently crystallized in the presence of cetyltrimethylammonium bromide (CTABr), used as structure directing agent in the synthesis of the MCM-41. The influence of the Si/Al ratio in the "seeding gel" and the effect of both the time and temperature used in the preparation of such gel and during crystallization were evaluated.

X-ray diffraction in the low and wide angle region, nitrogen adsorption/desorption, FTIR spectroscopy and scanning and transmission electron microscopy data evidenced the formation of micro-mesostructured ZSM-5/MCM-41 materials. It is suggested that the formation of the microporous structure occurs by an intraparticle "solid-to-solid" process through the transformation of the walls of the mesoporous into crystalline structure. During the growth of the crystals, the surfactant micelles are dislocated, causing loss of the symmetry of the mesoporous arrangement. However, the micelles remain unchanged in a random array, generating after calcination irregularly arranged mesoporous, but possessing uniform diameters.

The crystallinity of the formed ZSM-5 crystals, the volume of the mesoporous and the specific surface area of the final solid were influenced by the Si/Al ratio in the seeding gel and by the time and temperature used in the aging and during the stage of mesostructuration/crystallization. The optimization of this set of variables will allow the control of the ratio between the obtained microporous and mesoporous phases, thus making possible the preparation of tailor-made adsorbents and catalysts for the separation and transformation of bulky molecules.

SUMÁRIO

	Página
DEDICATÓRIA.....	iv
AGRADECIMENTOS.....	vi
PUBLICAÇÕES.....	viii
RESUMO.....	x
ABSTRACT.....	xi
SUMÁRIO.....	xii
LISTA DE FIGURAS.....	xv
LISTA DE TABELAS.....	xviii
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xix
 CAPÍTULO I	
1.1 - Introdução.....	1
 CAPÍTULO II	
2.0 - Revisão Bibliográfica.....	4
2.1 - Zeólitas.....	4
2.1.1 – Estrutura.....	9
2.1.2 - Zeólita ZSM-5.....	10
2.2 - Materiais Mesoporosos Ordenados.....	12
2.2.1 – Estrutura MCM-41.....	13
2.2.2 – Síntese da MCM-41.....	17

2.3 - Sólidos Micro-Mesoporosos.....	22
2.3.1 – Métodos de Síntese de Sólidos Micro-Mesoporosos.....	24
2.3.2 – Síntese de Sólidos Micro-Mesoporosos via Mesoestruturação de Precursores Zeolíticos.....	30
 CAPÍTULO III	
3.1 – Preparação.....	36
3.1.1 - Síntese das Sementes da Zeólita ZSM-5.....	36
3.1.2 - Mesoestruturação de sementes.....	37
3.1.3 - Nomenclatura das Amostras.....	38
3.1.4 – Remoção do Direcionador.....	38
3.2 - Caracterização das Amostras.....	39
3.2.1 Difração de Raios-X (DRX)	39
3.2.2 - Adsorção/Dessorção de N ₂	42
3.2.2.1 - Área Superficial Específica B.E.T. (S _{BET}).....	43
3.2.2.2 - Distribuição de Tamanho de Poros pelo Método de Barret-Joyner-Halenda (1951).....	44
3.2.3 - Análises Químicas.....	46
3.2.4 - Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	47
3.2.5 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	47
3.2.6 - Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	48
 CAPÍTULO IV	
4.1 – Difração de raios – X.....	49

4.2 – Adsorção/Dessorção de N ₂	59
4.3 - Espectroscopia no Infravermelho (IV).....	70
4.4 – Análises Químicas.....	74
4.5 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	75
4.6 – Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	80
4.7 – Discussão Final.....	85
 CAPÍTULO V	
5.1 – Conclusões.....	87
 Sugestões.....	89
Referências Bibliográficas.....	90
Anexo A.....	98
Anexo B.....	103
Anexo C.....	104
Anexo D.....	105
Anexo E.....	106
Anexo F.....	107

LISTA DE FIGURAS

	Página
2.1 (a) Moléculas lineares são adsorvidas pela zeólita A, mas o volume excessivo da molécula ramificada impede a penetração nos poros (b).....	5
2.2 Tipos de seletividade de forma em peneiras moleculares.....	6
2.3 Mecanismo de síntese de zeólitas.....	8
2.4 Rede de tetraedros TO ₄ e cátions [Na ⁺] compensando a carga da zeólita.....	9
2.5 Esquema da estrutura da zeólita ZSM-5.....	11
2.6 Estrutura tridimensional de poros na zeólita ZSM-5.....	12
2.7 Imagens de MET da ZSM-5 e VPI-5, representando os materiais microporosos e da MCM-41, respectivamente.....	14
2.8 Materiais M41S: imagens de MET e difratogramas de raios-X com os índices de Miler e as distâncias interplanares: (a) MCM-41, (b) MCM-48 e (c) MCM-50.....	16
2.9 Isoterma representativa de adsorção/dessorção de N ₂ para um material mesoporoso ordenado com poros com diâmetro de aproximadamente 40 Å.....	17
2.10 Esquema representativo do mecanismo LCT dos materiais mesoporosos ordenados – original com modificações adicionais..	18
2.11 Etapas da obtenção de um compósito micro-mesoestruturado: (A) é submetida ao tratamento com TPAOH formando a estrutura TPA-MCM-41; (B) Após a recristalização obtém-se o compósito (C).....	24

2.12	Modelo esquemático da transformação que ocorre durante recristalização: (A) arranjo hexagonal mesoporoso, (B) arranjo mesoporoso desordenado e (C) arranjo lamelar.....	27
2.13	Imagem de MET da amostra após 10 dias de cristalização.....	29
2.14	Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura de (a) compósito Beta/ MCM-41 e (b) Mistura Mecânica.....	33
2.15	Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ do sólido ZSM-5/MCM-48 obtida através de precursores zeolíticos de ZSM-5 envelhecidos a 100 °C por: (a) 2 h, (b) 3 h, (c) 4 h, (d) 6 h e (e) 8h....	34
2.16	Esquema possível para a mesoestruturação de precursores zeolíticos com a fase micelar do surfactante.....	35
4.1	Difratogramas de raios-X das amostras tipo A: (a) ângulos pequenos e (b) ângulos altos.....	52
4.2	Difratogramas de raios-X das amostras tipo B: (a) ângulos pequenos e (b) ângulos altos.....	55
4.3	Difratogramas de raios-X das amostras tipo C: (a) ângulos pequenos e (b) ângulos altos.....	58
4.4	a) Isotermas de adsorção (■)/dessorção (●) de N ₂ e b) distribuição de tamanho de poros para as amostras tipo A.....	62
4.5	a) Isotermas de adsorção (■)/dessorção (●) de N ₂ e b) distribuição de tamanho de poros para as amostras tipo B.....	64
4.6	a) Isotermas de adsorção (■)/dessorção (●) de N ₂ e b) distribuição de tamanho de poros para as amostras tipo C.....	67
4.7	Espectros no infravermelho das amostras tipo A.....	71
4.8	Espectros no infravermelho das amostras tipo B.....	73
4.9	Espectros no infravermelho das amostras tipo C.....	73

4.10	Micrografias obtidas por MEV das amostras A1 e A2.....	76
4.11	Micrografia obtida por MEV da amostras A3.....	77
4.12	Micrografias obtidas por MEV das amostras B1, B2 e B3.....	78
4.13	Micrografias obtidas por MEV das amostras C1, C2 e C3.....	79
4.14	Micrografias de MET da amostra A1 com Magnificação: A) 100k, b) 150k, c) 150k e d) 250k, respectivamente.....	82
4.15	Micrografias de MET da amostra A2 com Magnificação: a) 50k, b) 100k e c) 300k respectivamente.....	83
4.16	Micrografias de MET da amostra B2 com Magnificação: a) 100k, b) 150k e c) 150k, respectivamente.....	84
4.17	Mecanismo hipotético da formação de sólidos ZSM-5/MCM-41 a partir de “géis de sementes”	86

LISTA DE TABELAS

	Página
2.1 Classificação dos direcionadores supramoleculares de acordo com a carga do surfactante.....	20
3.1 Reagentes utilizados na preparação do gel de sementes da ZSM-5.....	37
4.1 Nomenclatura e condições de preparação das amostras tipo A.....	49
4.2 Propriedades estruturais dos sólidos tipo A.....	50
4.3 Nomenclatura e condições de preparação das amostras tipo B.....	53
4.4 Propriedades estruturais dos sólidos tipo B.....	53
4.5 Nomenclatura e condições de preparação das amostras tipo C....	56
4.6 Propriedades estruturais dos sólidos tipo C.....	56
4.7 Propriedades texturais das amostras tipo A.....	61
4.8 Propriedades texturais das amostras tipo B.....	63
4.9 Propriedades texturais das amostras tipo C.....	66
4.10 Composição química das amostras.....	74

SÍMBOLOS E ABREVIações

An	➤ Amostras que possuem relação Si/Al = 66,7.
a_0	➤ Área superficial média do agregado para o grupo hidrofílico da cabeça (eq. 2.2).
a_H	➤ Parâmetro de rede do arranjo mesoporoso hexagonal.
C (%)	➤ Cristalinidade relativa (estruturas zeolíticas).
Al-MCM-41	➤ Estrutura mesoporosa hexagonal contendo alumínio.
Al-MSU-S	➤ Estrutura mesoporosa hexagonal contendo alumínio desenvolvida pela Michigan State University.
Bn	➤ Amostras que possuem relação Si/Al = 33,3.
(hkl)	➤ Plano cristalográfico com Índices de Miller.
[hkl]	➤ Direção cristalográfica com Índices de Miller.
BET	➤ Brunnauer, Emmet e Teller – equação para o cálculo de área superficial específica de sólidos porosos.
BJH	➤ Barret, Joiner e Halenda – equações para determinação de parâmetros texturais de sólidos porosos.
Cn	➤ Amostras que possuem relação Si/Al = 16,7.
CTA ⁺	➤ Cátion cetiltrimetilamônio.
CTABr	➤ Brometo de cetiltrimetilamônio.
d_{100}	➤ Distância interplanar entre os planos (100).
D_p	➤ Diâmetro de poro.
DRX	➤ Difração de raios-X.
E_p	➤ Espessura de parede.
g	➤ Parâmetro de empacotamento local efetivo (eq. 2.2).

Goc	➤ Grau de organização das amostras calcinadas (DRX a ângulos pequenos).
HMS	➤ “Hexagonal molecular sieves” – peneiras moleculares hexagonais.
la3d	➤ Grupo espacial ao qual pertence a MCM-48 .
IV	➤ Infravermelho.
IUPAC	➤ “International Union of Pure and Applied Chemistry”: União Internacional de Química Pura e Aplicada.
IZA	➤ “International Zeolite Association” – entidade que procura normalizar e catalogar estruturas zeolíticas.
KBr	➤ Brometo de potássio.
LaB ₆	➤ Hexaboreto de lantânio.
LCT	➤ <i>Liquid Crystal Templating</i> .
M41S	➤ Família de materiais mesoporosos que agrega a MCM-41, MCM-48 e MCM-50.
MCM- <i>n</i>	➤ “Mobil Composition Matter of number <i>n</i> ”.
MET	➤ Microscopia Eletrônica de Transmissão.
MEV	➤ Microscopia Eletrônica de Varredura.
MFI	➤ “Mobil Five” – denominação topológica da IZA para a estrutura zeolítica à qual pertence a ZSM-5.
MSU-1	➤ Estrutura mesoporosa desenvolvida pela Michigan State University.
MSU _{Beta}	➤ Compósito cuja matriz é a MSU e a microestrutura é a Beta.
MSU _{MFI}	➤ Compósito cuja matriz é a MSU e a microestrutura é a MFI.
P123	➤ Copolímero desenvolvido pela BASF utilizado na

	preparação de estruturas micro/mesoporosas.
P6mm	➤ Grupo espacial ao qual pertence a MCM-41.
Pm3n	➤ Grupo espacial ao qual pertence a estrutura cúbica.
²⁷ Al RMN	➤ Ressonância Magnética Nuclear do núcleo de Alumínio.
MAS	
SBA-15	➤ Estrutura mesoporosa desenvolvida na Santa Barbara University, de número 15.
S _{BET}	➤ Área Específica do Sólido calculada pela equação de BET.
SBU	➤ “Secondary build unit” – unidade secundária de construção.
S _{ex}	➤ Área superficial externa.
S _{mp}	➤ Área superficial de mesoporos primários.
t _c	➤ Tamanho de cristalito.
TEAOH	➤ Hidróxido de tetraetilamônio.
TEOS	➤ Ortossilicato de tetraetila.
TPA ⁺	➤ Cátion tetrapropilamônio.
TPABr	➤ Brometo de tetrapropilamônio.
TPAOH	➤ Hidróxido de tetrapropilamônio.
UL-TS-1	➤ Compósito de titânio desenvolvido pela Universidade Laval-Canadá.
UL-ZSM-5	➤ Estrutura compósito desenvolvida na Universidade Laval (Canadá), com matriz hexagonal mesoporosa e fase zeolítica MFI.
V	➤ Volume efetivo da cadeia hidrofóbica (eq. 2.2).
V _{mi}	➤ Volume de microporos.
V _{mp}	➤ Volume de mesoporos primários.

- V_{ms} ➤ Volume de mesoporos secundários.
- V_t ➤ Volume total de poros.

CAPÍTULO I

Introdução

Devido à sua estrutura cristalina e à alta estabilidade térmica e hidrotérmica, as zeólitas vem apresentando um forte potencial para aplicação em processos de adsorção, troca iônica e em processos de catálise ácida, bifuncional e de oxidação. Entretanto, esses materiais microporosos (com diâmetro de poros tipicamente menores que 0,75 nm) limitam a difusão de moléculas com diâmetro cinético maior, as quais não conseguem atingir os sítios ativos no interior da estrutura porosa. Assim, o craqueamento catalítico de hidrocarbonetos de alto peso molecular utilizando zeólitas ocorrerá somente nos sítios ativos externos e conseqüentemente com baixo rendimento.

Na tentativa de superar esse inconveniente, na década de 90 pesquisadores da *Mobil Oil Corporation* (Beck et al. 1992) sintetizaram materiais com estrutura mesoporosa ordenada (família de sólidos denominada como M41S). A partir de então, tem sido reportada a síntese de diversos materiais mesoporosos com sistema de poros em arranjo hexagonal (MCM-41 e SBA-15) ou cúbico (MCM-48), possuindo diâmetro de poro entre 2 e 30 nm (Beck et al. 1992 e Zhao et al. 1998). No entanto, devido ao caráter amorfo de suas paredes esses materiais não têm apresentado propriedades catalíticas atraentes, o que tem limitado o seu uso. Além disso, as estabilidades química, térmica e hidrotérmica desses materiais são baixas, levando a restrição de sua aplicabilidade industrial (Beck et al. 1992, Corma et al. 1997 e Kresge et al. 1992).

Uma solução possível para minimizar essa restrição, seria dispor de um material que possua diâmetro de poros como o dos materiais mesoporosos e

atividade e estabilidade análoga à das zeólitas microporosas. O material ideal possuindo essas características deveria estar constituído por uma fase cristalina microporosa mesoestruturada. Esse tipo de material vem sendo comumente denominado na literatura como sólido micro-mesoestruturado. A partir de 1996, muitos trabalhos na literatura exploram a síntese desse tipo de material utilizando diferentes metodologias.

Kloetstra et al. (1997) propuseram um método de síntese que consistiu na troca iônica do cátion que compensava a carga da estrutura de um aluminossilicato mesoporoso (por exemplo, Na^+) por um cátion orgânico direcionador da estrutura microporosa, seguido de recristalização sob condições hidrotérmicas. Segundo esses autores, os sólidos resultantes apresentaram atividade catalítica superior no craqueamento do cumeno em relação ao material mesoporoso precursor. Karlsson et al. (1999), apresentaram uma metodologia de síntese empregando a adição simultânea dos agentes direcionadores das fases micro e mesoporosa. Esses autores obtiveram, entretanto, um sólido contendo as fases micro e mesoporosa segregadas, semelhante ao resultado que se obteria ao misturá-las mecanicamente. Huang et al. (2000), prepararam um compósito ZSM-5/MCM-41 utilizando a cristalização em duas etapas. A primeira etapa consistiu na formação da fase MCM-41 e a segunda envolveu a formação de núcleos da estrutura MFI. Os difratogramas de raios-X dos sólidos obtidos mostraram um aumento na intensidade dos picos da fase MFI em detrimento da diminuição dos da fase MCM-41. On e Kaliaguine, (2001), reportaram uma outra metodologia que consistiu na impregnação de um material mesoporoso, previamente calcinado, com o direcionador orgânico da estrutura de uma zeólita, seguido da recristalização sob condições hidrotérmicas. Foi observada uma estreita distribuição de tamanho de poros e os dados indicaram que as paredes amorfas progressivamente se transformaram em nanopartículas de zeólita. As imagens de MET mostraram que os compósitos eram compostos de partículas contendo poros com diâmetro uniforme em uma estrutura porosa altamente desordenada. Pinnavaia et al. (2001), apresentaram um método diferente dos apresentados acima. Esses autores numa primeira etapa

prepararam um gel de sementes da zeólita de interesse, as quais foram posteriormente mesoestruturadas e cristalizadas sob condições hidrotérmicas. Através dos espectros de infravermelho foi verificada a presença de unidades estruturais características da fase microporosa e os sólidos obtidos apresentaram mais de 90% do alumínio presente no gel de síntese incorporado em coordenação tetraédrica.

Apesar do número crescente de trabalhos dirigidos à obtenção de sólidos micro-mesoestruturados, não têm sido apresentadas evidências contundentes sobre mesoestruturas que apresentem paredes cristalinas. Sendo freqüentemente reportados materiais que apresentam as fases microporosa e mesoporosa segregadas ou fazendo parte de um compósito, os que resultam de uma combinação macroscópica de dois ou mais materiais constituintes distintos e possuem uma reconhecível interface entre eles. Os constituintes são combinados em um nível macroscópico e não são solúveis um no outro, oferecendo freqüentemente vantagens sobre os materiais convencionais.

Dentro do contexto apresentado, este trabalho teve como objetivo sintetizar sólidos micro-mesoestruturados do tipo Zeólita ZSM-5/Peneira Molecular MCM-41 usando géis de sementes de zeólita ZSM-5 preparadas em meios contendo diferentes relações Si/Al. Os géis obtidos foram envelhecidos e posteriormente submetidos à cristalização sob condições hidrotérmicas na presença de brometo de cetiltrimetilamônio, direcionador da estrutura mesoporosa da peneira molecular MCM-41. O efeito do tempo e da temperatura nas etapas de envelhecimento e cristalização/mesoestruturação foram verificados a partir de dados de difração de raios-X em pequenos e altos ângulos, adsorção/dessorção de nitrogênio, espectrofotometria de absorção atômica, espectroscopia na região do infravermelho, microscopia eletrônica de varredura e de transmissão de alta resolução.

CAPÍTULO II

Revisão Bibliográfica

Neste capítulo serão apresentadas primeiramente as características da zeólita ZSM-5 e da peneira molecular mesoporosa MCM-41, sendo em seguida apresentados trabalhos que visam à obtenção de materiais contendo propriedades das zeólitas microporosas e com o diâmetro típico dos materiais mesoporosos ordenados.

2.1 - Zeólitas

A palavra “zeólita” teve a sua origem do grego, onde *zeo* significa ebulir e *Lithos* pedra. As zeólitas representaram por muitos anos uma família de minerais naturais, as quais ao serem aquecidas pareciam “ebulir”, pela dessorção da água fisissorvida, quando se aumentava a temperatura. Passaram-se em torno de duzentos anos, a partir do conhecimento científico desses sólidos, para que McBain criasse em 1923 o conceito de *peneira molecular*. O termo se aplica aos sólidos porosos (zeólitas e zeotipos) capazes de adsorver seletivamente moléculas cujo tamanho permite sua entrada nos canais, conforme a Figura 2.1.

Desde os anos sessenta, zeólitas como a estilbita de Cronstedt (Luna e Schuchardt, 2001), começaram a ser empregada como catalisadores para as mais variadas reações químicas. A ação desse catalisador funciona como uma pinça molecular, imobilizando cada molécula de substrato na

posição apropriada para romper somente à ligação química necessária, a fim de formar o produto esperado com altíssima atividade e seletividade.

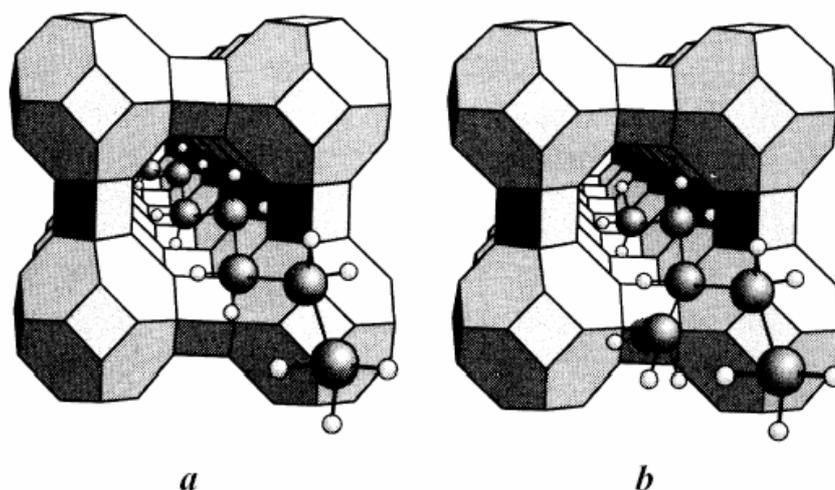


Figura 2.1: (a) Moléculas lineares são adsorvidas pela zeólita A, mas o volume excessivo da molécula ramificada impede a penetração nos poros (b), (Luna e Schuchardt, 2001).

A eficiência de zeólitas e de outras peneiras moleculares em catálise se devem a algumas características peculiares desses materiais (Luna e Schuchardt, 2001):

- Alta área superficial (geralmente $> 350 \text{ m}^2/\text{g}$);
- Tamanho de poros bem definido e com diâmetro da ordem do tamanho das moléculas (0,2 – 1,2 nm);
- Alta estabilidade térmica e química
- Alta capacidade de adsorção, propriedade essa que varia num amplo espectro, desde altamente hidrofóbicas a altamente hidrofílicas;
- Uma estrutura que permite a criação de sítios ativos, tais como os ácidos, cuja força e concentração podem ser controladas de acordo com a aplicação desejada;

- Uma complexa rede de canais que lhe confere diferentes tipos de seletividade de forma, como por exemplo, seletividade aos reagentes, aos produtos ou ao estado de transição, como esquematizados na Figura 2.2. Portanto, as zeólitas conduzem à reação catalítica na direção do produto desejado, evitando reações paralelas indesejadas.

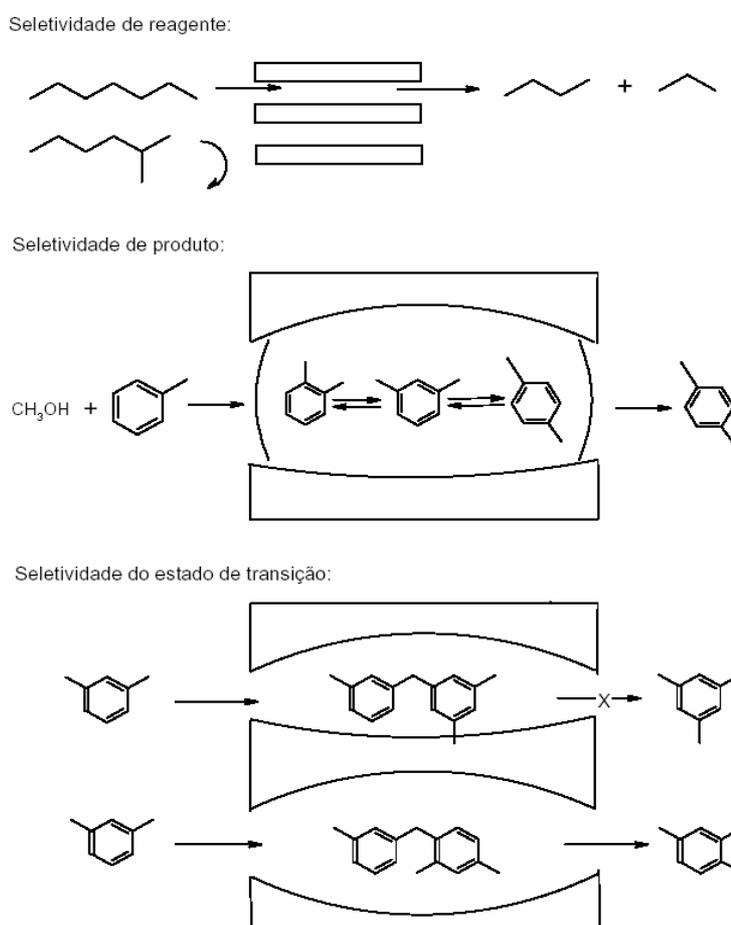


Figura 2.2: Tipos de seletividade de forma em peneiras moleculares (Luna e Schuchardt, 2001).

As zeólitas, em geral, podem ser modificadas segundo diversas estratégias, de forma a melhorar substancialmente sua atividade catalítica e seletividade.

Via de regra, as peneiras moleculares é sintetizada a partir de géis aquosos contendo fontes dos elementos estruturais (Al, Si, P, etc.), um agente mineralizante (F^- , OH^-) e um agente direcionador de estrutura desejado (uma amina orgânica ou um sal de amônio quaternário). Esses géis são cristalizados em autoclaves a temperaturas entre 100 e 200 °C, sob pressão autógena, por períodos que podem variar desde algumas horas até várias semanas. O sólido obtido, depois de lavado para eliminação de resquícios de gel não cristalizado, deve ser calcinado entre 500 e 600 °C para queima do direcionador de estrutura ainda presente no interior dos canais. Um dos prováveis mecanismos da síntese hidrotérmica da zeólita ZSM-5, está esquematizado na Figura 2.3 (Davis, 1996). Segundo essa Figura, inicialmente a esfera de hidratação hidrofóbica do TPA^+ é substituída parcial ou completamente por espécies de silicato. Por um lado, as forças de van de Waals entre os grupos alquil do TPA^+ e as espécies hidrofóbicas do silicato seriam as responsáveis pela entalpia necessária para a ocorrência desse processo, e por outro, a liberação da água fornece entalpia adicional, permitindo assim o agrupamento das espécies. É através dessas interações orgânica-inorgânicas que ocorre o efeito geométrico do direcionador orgânico que dá origem à arquitetura típica dos poros da zeólita, ou seja, as espécies inorgânicas são organizadas pelas moléculas orgânicas. A partir das nanoestruturas que se formam nesse processo inicia-se a nucleação e posterior crescimento do cristal. O direcionador de estrutura tem pelo menos duas funções na síntese de zeólitas. Além de definir a topologia específica, onde os fatores como densidade de carga, forma e volume da molécula são determinantes, o direcionador também atua como controlador do pH do gel de síntese (Davis, 1996).

Cada componente da mistura reacional contribui para as características específicas do gel e do material obtido. Durante a síntese há um grande número de variáveis que podem influenciar na estrutura final do material cristalino, entre elas destacam-se:

- A composição da mistura reacional;
- A natureza dos reagentes e a relação Si/Al;

- Temperatura de cristalização e tempo de reação;
- Uso de sementes.

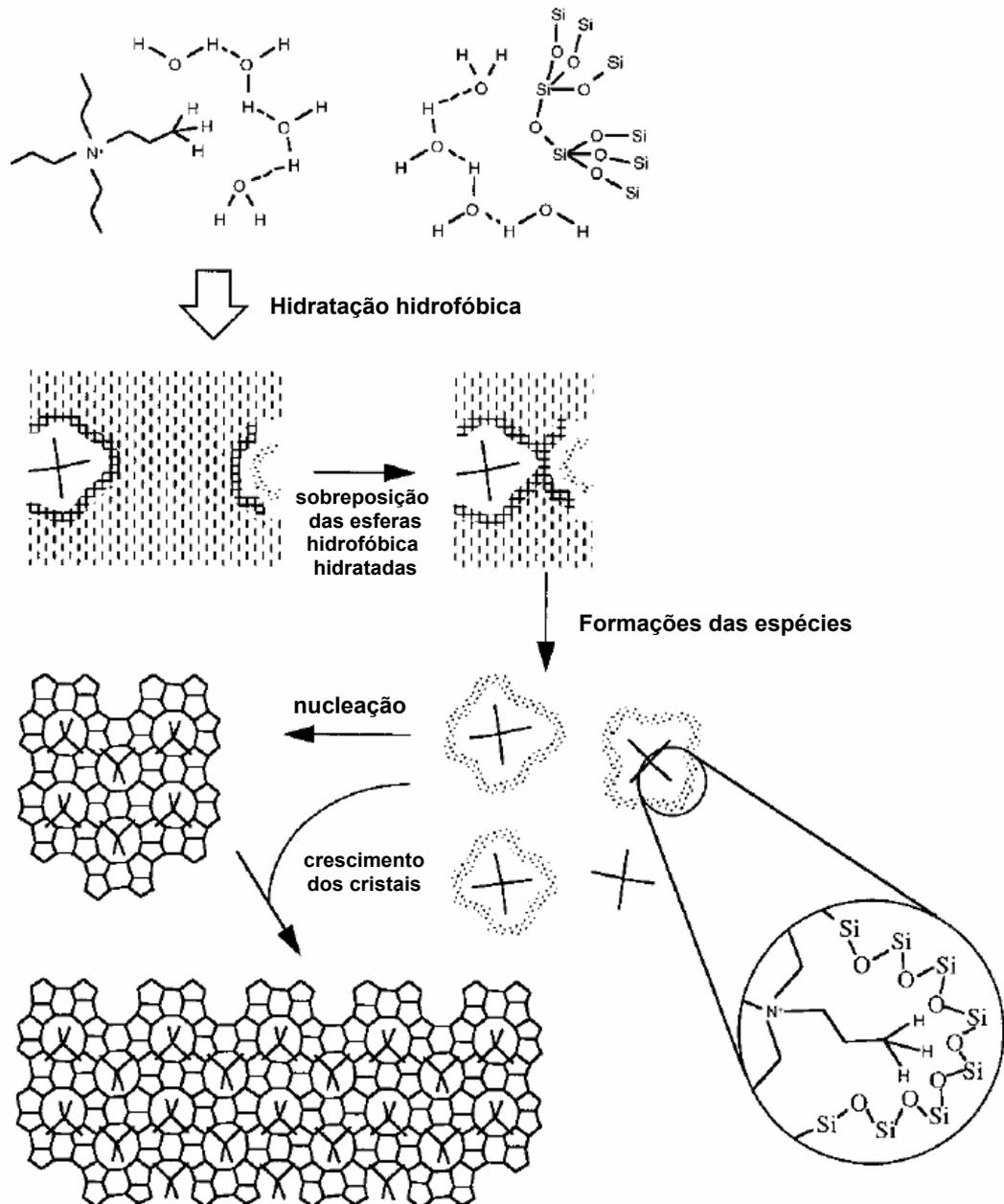


Figura 2.3: Mecanismo de síntese de zeólitas (Davis, 1996).

2.1.1 – Estrutura

A estrutura das zeólitas é baseada em tetraedros de TO_4 ($T = Si$ e Al) que se ligam entre si através de átomos de oxigênios comuns para formar unidades secundárias de construção, como mostrado na figura 2.4.

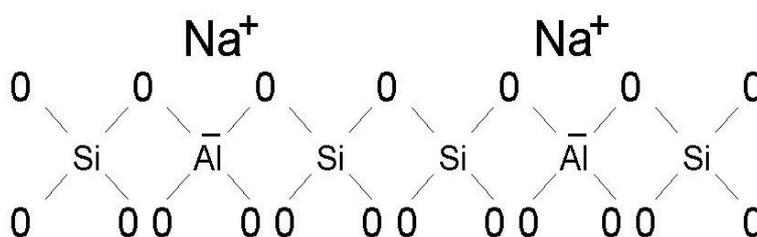


Figura 2.4: Rede de tetraedros TO_4 e cátions $[Na^+]$ compensando a carga da zeólita (Giannetto, 1990).

A estrutura dos aluminossilicatos apresenta carga negativa por causa do desbalanceamento entre os números de oxidação dos átomos de Al e Si . Essa carga negativa remanescente é compensada por cátions trocáveis, sendo possível introduzir espécies catiônicas desejadas por um simples processo de troca iônica. A troca iônica pode ser completa ou parcial (Luna e Schuchardt, 2001). Assim, quando na forma ácida, o número máximo de centros ácidos protônicos é igual ao número de átomos de alumínio (tetraédricos) na rede. Como os átomos de alumínio não podem estar adjacentes (segundo regra de Loewenstein, não existe $Al - O - Al$ na rede), o número máximo de centros protônicos obtém-se para uma razão Si/Al igual a 1 (Guisnet, 2004). Todavia, não tem sido possível preparar zeólitas puramente protônicas com valores tão baixos dessa relação na rede. Dessa maneira, para uma razão Si/Al igual a 1, como também para razões mais elevadas, o número real de centros protônicos é inferior ao número teórico, em virtude da permuta incompleta dos cátions, dos

fenômenos de desidroxilação e mesmo de desaluminação durante a ativação da zeólita em temperaturas elevadas (500 – 550 °C), antes de sua utilização em catálise.

A acidez nos aluminossilicatos pode ser controlada manipulando-se a razão Si/Al, sendo possível obter zeólitas com uma acidez de Brønsted comparável à do ácido sulfúrico (Luna e Schuchardt, 2001).

A utilização de direcionadores de estrutura orgânicos permitiu sintetizar numerosas zeólitas de razão Si/Al elevada, como por exemplo, a zeólita ZSM-5 (estrutura MFI), o que estimulou várias investigações e conduziu a aplicações em processos altamente seletivos (por exemplo, a conversão de metanol em gasolina sobre HZSM-5) (Guisnet, 2004).

A força ácida de um centro protônico e, por conseguinte a sua atividade depende de vários fatores, como:

- Ângulo de ligação entre Al-(OH)-Si;
- Distribuição/densidade dos centros;
- Interação Lewis-Brønsted;
- Natureza dos heteroátomos [Si(OH) < Si(OH)Ga < Si(OH)Al].

2.1.2 - Zeólita ZSM-5

A zeólita ZSM-5 (*Zeolite Socony Mobil*) pertence ao grupo pentasil, possui estrutura tipo MFI e se caracteriza pelo alto teor de silício na estrutura (relação Si/Al entre 11 e infinito). A MFI é uma estrutura cristalina com célula unitária ortorrômbica constituída por 96 tetraedros TO₄ (Giannetto, 1990). Essas zeólitas apresentam, quando hidratadas, a seguinte fórmula empírica por célula unitária (equação 2.1):



A estrutura da zeólita ZSM-5 forma-se a partir de unidades compostas por oito anéis de cinco tetraedros. A combinação destas unidades forma as lâminas características da zeólita ZSM-5, como mostrado na Figura 2.5 (Giannetto, 1990). A combinação destas lâminas dá origem à estrutura tridimensional da zeólita. Dependendo da razão Si/Al, os parâmetros de cela unitária poderão apresentar os seguintes valores:

$$a = 20,10 - 20,07\text{Å} \quad b = 19,90 - 19,86\text{Å} \quad c = 13,40 - 13,36\text{Å}$$

A estrutura porosa da zeólita ZSM-5 apresenta dois sistemas de canais interconectados: sendo um formado por canais sinusoidais com abertura de aproximadamente $5,3 \times 5,6 \text{ Å}$ paralelo à direção [100], e o outro perpendicular a este, que são canais retos com abertura de $5,1 \times 5,5 \text{ Å}$ paralelo à direção [010]. Esse sistema tridimensional de canais é apresentado na Figura 2.6.

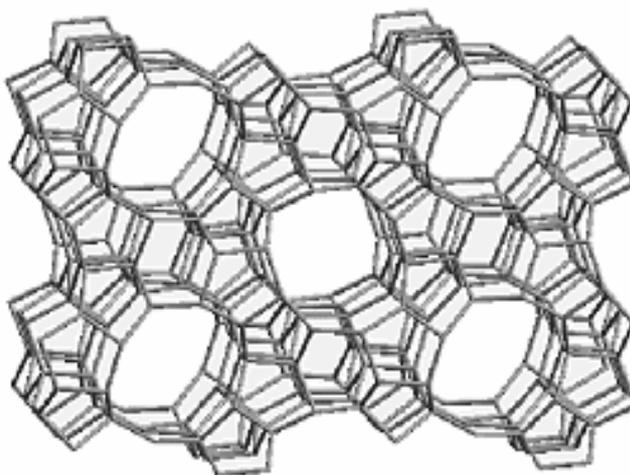


Figura 2.5: Esquema da estrutura da zeólita ZSM-5 (Kokotailo et al. 1978).

O tamanho de poros, sua alta resistência térmica e a forte acidez, quando os cátions de compensação são prótons, são as principais características deste tipo de zeólita. Como a superfície gerada pelos canais

internos é muito maior que a superfície externa, os sítios ativos em sua maioria estão localizados nos microporos. A razão entre a superfície interna e a externa afeta a atividade e a seletividade da zeólita, quando a mesma é usada como catalisador (Gervasini, 1999).

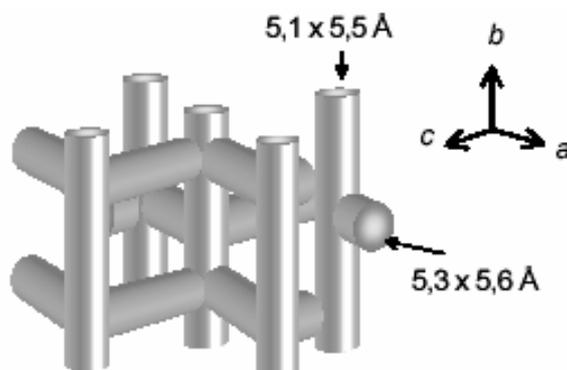


Figura 2.6: Estrutura tridimensional de poros na zeólita ZSM-5 (Kokotailo et al. 1978).

2.2 – Materiais Mesoporosos Ordenados

Vários estudos têm mostrado que a atividade e seletividade das zeólitas, quando utilizadas como catalisador, são fortemente afetadas pelo tamanho e pela geometria dos seus poros e em muitos casos, tem sido comprovado que a difusão é o fator limitante nesses materiais (Patarin et al. 2002).

Em 1992, uma nova família de materiais com mesoporos ordenados, denominada como M41S, foi anunciada pelos pesquisadores de *Mobil Oil Corporation*. Esse notável desenvolvimento de sólidos com estrutura mesoporosa inclui:

- MCM-41: arranjo mesoporoso hexagonal; sistema de poros unidimensional;
- MCM-48: arranjo mesoporoso cúbico; sistema de poros tridimensional;

- MCM-50: arranjo lamelar constituído por camadas de sílica alternadas por camadas duplas de surfactante.

Devido à ordem dos seus mesoporos, a estes materiais têm sido atribuídos grupos espaciais de simetria específicos. A MCM-41, pelo seu arranjo hexagonal de mesoporos, enquadra-se no grupo espacial **P6mm**. A MCM-48, pelo seu arranjo mesoporoso cúbico, no grupo espacial **la3d**. A MCM-50, por apresentar um arranjo bidimensional, não pode ser enquadrada em um grupo de simetria particular.

Apesar da estrutura mesoporosa desses materiais ser altamente periódica não há organização no curto alcance (suas paredes são amorfas), ou seja, é a ordem dos mesoporos que resulta na organização no longo alcance, sendo essa característica a principal diferença comparada com as zeólitas, que possuem organização no curto e longo alcance (paredes cristalinas).

A descoberta destes materiais abriu um novo campo na síntese de materiais via mecanismo supramolecular, dando origem aos materiais *HMS* (*Hexagonal Mesoporous Silica*), *TMS* (*Transition Metal Sieves*) e outras peneiras moleculares mesoporosas (Antonelli et al. 1996 e Cheng et al. 1997). Dentre essas, destaca-se a síntese da peneira molecular mesoporosa SBA-15, que foi sintetizada pela primeira vez por Zhao et al. (1998). Eles utilizaram como direcionador de estrutura um copolímero tribloco, denominado de Pluronic P123 (BASF). A SBA-15 possui uma estrutura mesoporosa com arranjo poroso hexagonal, geralmente tamanho de poro maior e paredes mais grossas que a MCM-41. Este copolímero conduz a formação de uma mesoestrutura altamente ordenada.

2.2.1 – Estrutura MCM-41

Na Figura 2.7, a estrutura porosa da peneira molecular MCM-41 pode ser visualizada por microscopia eletrônica de varredura juntamente com a

zeólita ZSM-5 e a VPI-5. Verifica-se que a MCM-41 possui uma estrutura de mesoporos com arranjo hexagonal semelhante a um “favo de mel” com diâmetro de poros de aproximadamente 40 Å, enquanto que a zeólita ZSM-5 e a VPI-5 possuem abertura de poros de aproximadamente 5 e 12 Å, respectivamente (Roth e Vartuli, 2005).

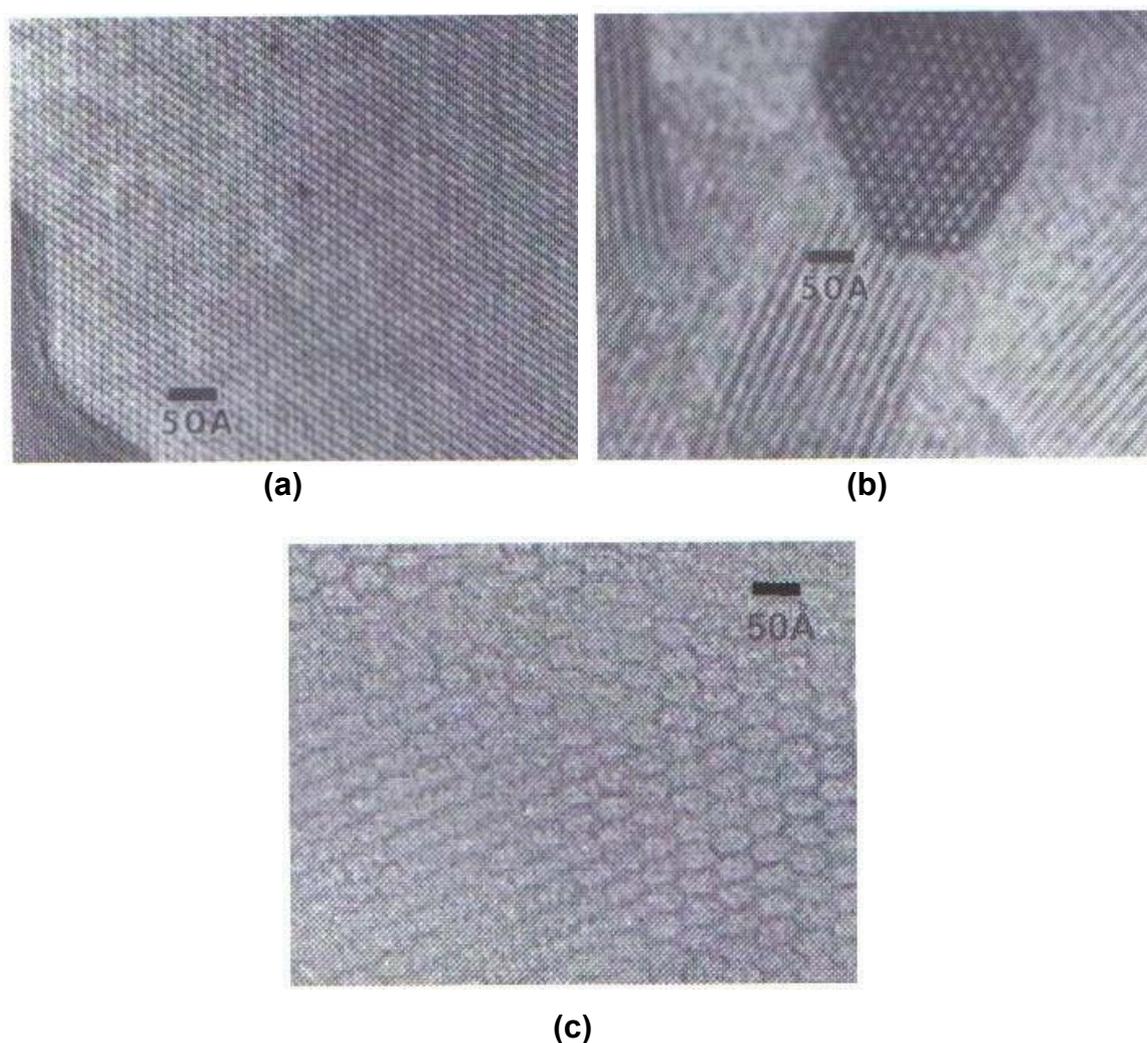


Figura 2.7: Imagens de MET da ZSM-5 (a) e VPI-5 (b), representando os materiais microporosos e da MCM-41 (c), respectivamente (Roth e Vartuli, 2005).

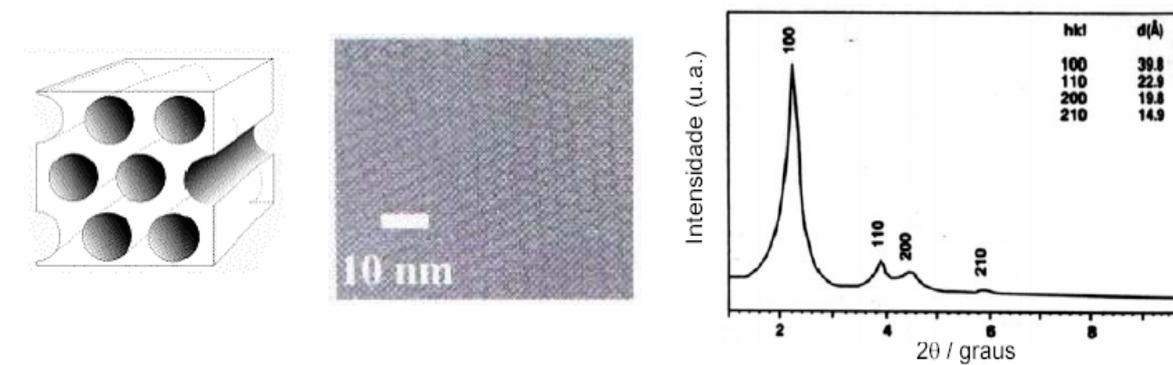
A Figura 2.8 apresenta o arranjo mesoporoso para os materiais da família M41S com os seus difratogramas típicos e suas respectivas imagens de MET. Juntamente ao difratograma de raios-X de cada material é apresentada à

indexação dos picos de difração e os respectivos planos da estrutura mesoporosa. As estruturas MCM-48 e MCM-50 formam-se normalmente em sistemas com alta relação surfactante/sílica. Nem sempre todos os produtos aparentemente mesoporosos, gerados na presença de surfactantes, podem ser enquadrados em uma estrutura específica. Muitos materiais exibem somente um ou dois picos de DRX, o que não é suficiente para uma adequada indexação e, por isso não é possível definir uma estrutura com segurança (Roth e Vartuli, 2005):

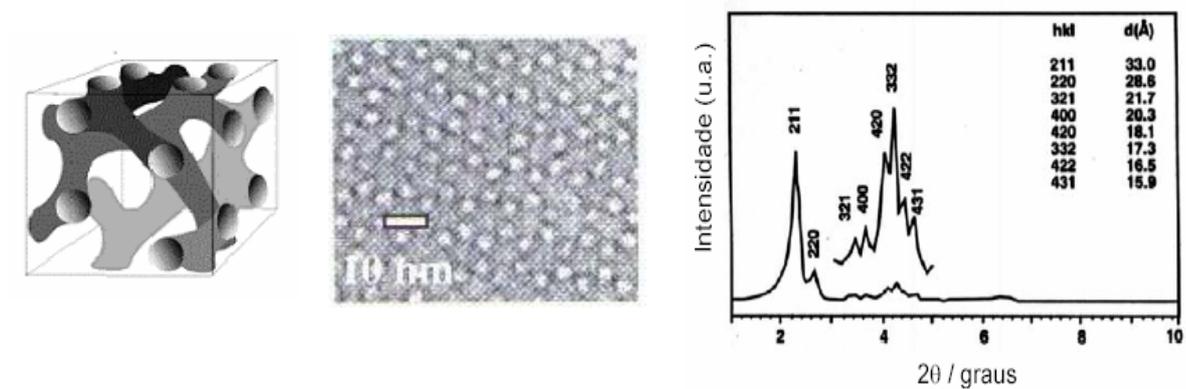
De maneira geral, essa nova classe de peneiras moleculares mesoporosas pode ser identificada pelas seguintes propriedades fundamentais (Roth e Vartuli, 2005):

- A presença de pelo um pico de difração em pequenos ângulos ($d_{100} = 18$ Å), mesmo depois da calcinação (Figura 2.8-a);
- A presença de uma isoterma do tipo IV, que apresenta a nítida condensação capilar pela inflexão na isoterma (Figura 2.9).

a)



b)



c)

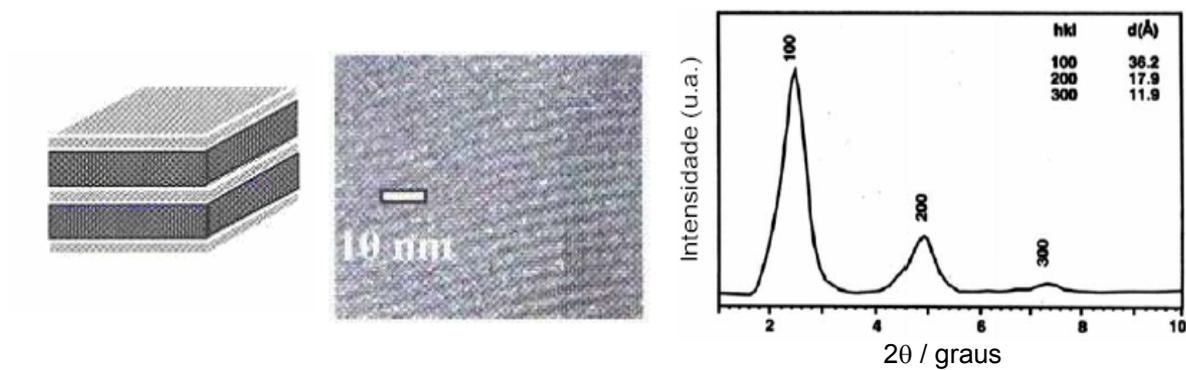


Figura 2.8: Materiais M41S: imagens de MET e difratogramas de raios-X com os índices de Miller e as distâncias interplanares: (a) MCM-41, (b) MCM-48 e (c) MCM-50 (Roth e Vartuli, 2005).

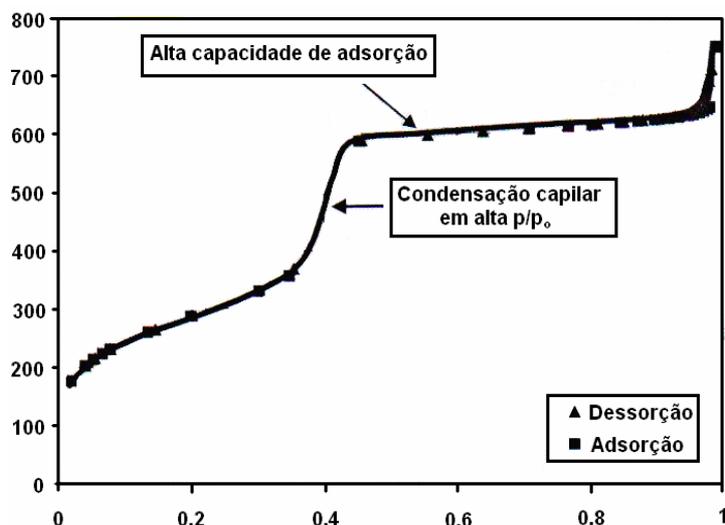


Figura 2.9: Isotherma representativa de adsorção/dessorção de N₂ para um material mesoporoso ordenado com poros com diâmetro de aproximadamente 40 Å (Roth e Vartuli, 2005).

2.2.2 – Síntese da MCM-41

Segundo Beck et al. (1992), a MCM-41 pode ser sintetizada com diâmetro de poros entre 15 e 100 Å, dependendo do tipo de surfactante utilizado em sua síntese. A variação no diâmetro deve-se ao mecanismo de formação do arranjo hexagonal de poros através de um agente direcionador de estrutura: os denominados íons amônio (surfactantes) de cadeia variável. O comprimento da cadeia lateral do surfactante determina as dimensões do domínio hidrofóbico e conseqüentemente a célula unitária do cristal líquido. Assim, poros de diferentes diâmetros podem ser obtidos pela mudança do tamanho da cadeia do surfactante. A MCM-41 com poros acima de 120 Å foi obtida com o mesitileno, como um auxiliar orgânico (expansor) na preparação com o direcionador hexadeciltrimetilamonio (Beck et al. 1992).

A combinação de surfactantes e sílica têm levado à produção de materiais mesoporosos com poros uniformes e estrutura definida. Essa estrutura assemelha-se a algumas das fases de cristal líquido liotrópico,

observadas em soluções dos surfactantes correspondentes (Roth e Vartuli, 2005), cujo processo de formação tem sido denominado como moldagem via cristal líquido, do inglês *Liquid Crystal Templating* (LCT). Esse fenômeno tem sido explicado através de dois caminhos possíveis, como mostrado na Figura 2.10. Como pode ser observado nessa Figura, aumentando-se a concentração de surfactante no meio reacional, pode levar a uma mudança no arranjo mesoporoso, ou seja, formando-se a estrutura cúbica (MCM-48) e se for realizado o tratamento com o ortossilicato de tetraetila (TEOS) ocorre à formação da estrutura lamelar (MCM-50).

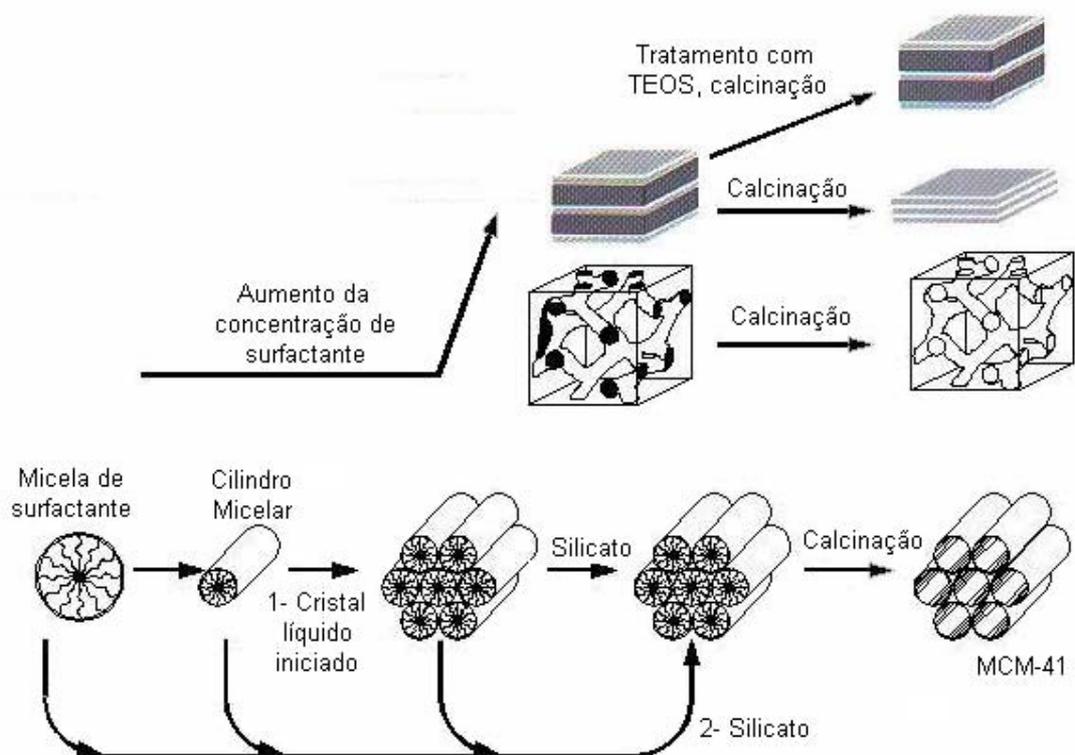


Figura 2.10: Esquema representativo do mecanismo LCT dos materiais mesoporosos ordenados – original com modificações adicionais (Roth e Vartuli, 2005).

Segundo a Figura 2.10, a rota 1 (1-Cristal Líquido Iniciado) descreve um mecanismo ocorrendo na região contínua do solvente para criar paredes inorgânicas entre as estruturas de cristal líquido formado pelo surfactante. O

encapsulamento ocorre porque as espécies inorgânicas aniônicas penetram a região do solvente para balançar as superfícies hidrofílicas das micelas. Neste caso, o fator limitante é uma organização prévia das moléculas do surfactante em uma estrutura que servirá de molde para a rede de silicato, ou seja, a formação da estrutura é iniciada pelo arranjo do cristal líquido do direcionador. A rota 2 (2-Silicato) descreve um mecanismo onde ocorre uma auto-organização dos ânions de silicato através da atração entre eles e os íons surfactantes (Roth e Vartuli, 2005).

Os surfactantes têm sido agrupados de acordo com a carga da cabeça da sua molécula e são representadas por um sistema específico de notação (Huo et al. 1994):

- Surfactante: **S**
- Componente inorgânico: **I**
- Haletos: **X**
- Metais alcalinos: **M**

Os surfactantes não-iônicos como aminas e poliéteres também produzem estruturas mesoporosas e foram usados ultimamente com alcóxidos como componentes inorgânicos. Maiores detalhes estão sumarizados na Tabela 2.1.

A Tabela 2.1 apresenta alguns exemplos de surfactantes e materiais mesoporosos, classificados segundo a carga, o tipo do surfactante e o tipo de interação. A seguir são apresentada cada uma das rotas de síntese possíveis:

Tabela 2.1: Classificação dos direcionadores supramoleculares de acordo com a carga do surfactante (Roth e Vartuli, 2005).

Carga do Surfactante	Tipo de Surfactante	Tipo de Interação	Exemplos de Estruturas
Catiônicos	Alquil-NR ₃ ⁺	S ⁺ I ⁻	M41S: MCM-41, -48, -50 e FSM-16
	Alquil-NR ₃ ⁺	S ⁺ X ⁻ I ⁺	SBA-3
	Alquil-NR ₃ ⁺ , R=Et	S ⁺ X ⁻ I ⁺	SBA-1
Aniônicos	Alquil-OPO ₃ H ₂ ⁻ e Alquil-OPO ₃ H ₂ ⁻	S ⁻ I ⁺ , S ⁻ M ⁺ I ⁻	Principalmente lamelar ou desordenada
	R-CO ₂ H	S ⁻ I ⁺	Al(sec-OBu) ₃ Alumina mesoporosa organizada
Neutro	Amina	S ^o I ^o	HMS e sílica MSU – estruturas com caminhos tortuosos,
	Óxido de polietileno		similares a M41S e
	Alquil-(EO) _n EO=óxido de etileno	S ^o I ^o	podem ser modificadas similarmente.

- Rota (S⁺ I⁻): os surfactantes catiônicos (S⁺) são usados como direcionadores de estruturas para as espécies inorgânicas (I⁻). Este mecanismo de síntese é atribuído para a MCM-41 e a MCM-48 (Beck et al. 1992).

- Rota (S⁺ X⁻ I⁺): neste caso, as espécies de surfactante e inorgânicas são catiônicas. O agrupamento é auxiliado por contra-íons (X⁻), como exemplo, Cl⁻ e Br⁻ de carga oposta ou ligada a moléculas de surfactantes. A viabilidade deste mecanismo foi verificada, também, na síntese da MCM-41 com cátions de amônio quaternários sob condições fortemente ácidas (soluções HCl ou HBr, 5 a 10 M) para gerar e agrupar precursores de rede positivamente carregados (Huo et al. 1994).

- Rota ($S^- I^+$): no caso de carga reversa, o surfactante aniônico (S^-) é usado para dirigir o auto-agrupamento de espécies inorgânicas catiônicas (I^+) através de pares iônicos $S^- I^+$.
- Rota ($S^- M^+ I^-$): aqui as espécies surfactantes e inorgânicas são aniônicas e os contra-íons positivos (M^+), como por exemplo, Na ou K, auxiliam na formação da estrutura (Brinker, 1996).
- Rota ($S^0 I^0$): é baseada em pontes de hidrogênio e auto-agrupamento entre micelas de aminas primárias neutra (S^0) e precursores inorgânicos neutros (I^0). Esta rota produz mesoestruturas com maiores espessuras de paredes, menor espalhamento de diâmetro de poros e melhor mesoporosidade textural que as rotas ($S^+ I^-$) e a ($S^+ X^- I^+$). As paredes de poros mais espessas melhoram a estabilidade térmica e hidrotérmica da rede de mesoporos e os domínios de tamanho de cristalito menores introduz mesoporosidade textural. A última rota apresentada também permite a fácil recuperação do solvente, o que não ocorre para as outras, devido a forte interação surfactante-estrutura (Cheng et al. 1997).

A observação da transição de fases é atribuída a mudanças que ocorrem na curvatura da superfície do surfactante, resultando na diminuição do fator de empacotamento, g , que está relacionado à geometria da molécula de surfactante, tal como o número de carbonos na cadeia hidrofóbica e ao grau de saturação da cadeia e é definido como na equação 2.2 (Firouzi et al. 1997):

$$g = \frac{V}{(a_0 l)} \quad (2.2)$$

onde:

V : volume efetivo da cadeia hidrofóbica;

a_0 : área superficial média do agregado para o grupo hidrofílico cabeça;

l : comprimento crítico da cadeia hidrofóbica.

Os valores de g em que indica a transformação de fase são:

- Fase lamelar: 1
- Fase cúbica ($Ia3d$): entre 1/2 e 2/3
- Fase hexagonal ($P6mm$): 1/2
- Fase cúbica ($Pm3n$): 1/3

2.3 - Sólidos Micro-Mesoporosos

Como mencionado no item 2.2, as aplicações dos sólidos microporosos são limitadas pela difusão de moléculas volumosas em seus microporos e as aplicações dos sólidos mesoporosos são limitadas pelo caráter amorfo de suas paredes.

Para as zeólitas microporosas podem-se citar uma série de vantagens e também, algumas desvantagens como esquematizado a seguir (Notari, 1996; On e Kaliaguine, 2001):

Vantagens:

- Substituição isomórfica;
- Estrutura cristalina bem definida – diversidade de aplicações catalíticas;
- Sítios ativos moderados a forte;
- Alta atividade e especificidade catalítica;
- Aplicações industriais definidas e bem consolidadas.

Desvantagens:

- Diâmetro de poros máximo em torno de 0,75 nm (Cejka, 2005). Não podem ser aplicadas a reações que envolvem moléculas de grande diâmetro cinético;
- Alta resistência à transferência de massa;
- Síntese a altas temperaturas.

De maneira semelhante, para as peneiras moleculares mesoporosas tem-se (Notari, 1996; On e Kaliaguine, 2001):

Vantagens:

- Substituição isomórfica;
- Diâmetro de poros ajustável (>1,5 nm);
- Grande volume de poros e área superficial específica;
- Síntese em temperaturas moderadas;
- Aplicações catalíticas para moléculas com grande diâmetro cinético;
- Baixa resistência à transferência de massa.

Desvantagens:

- Baixa atividade e especificidade catalítica;
- Sítios catalíticos de força fraca ou moderada;
- Baixa estabilidade térmica e hidrotérmica;
- Estabilidade estrutural depende do método de síntese.

Assim, uma solução possível para contornar estas restrições e aproveitar as vantagens de cada tipo de peneira seria dispor de um material que possua um diâmetro de poros como o dos materiais mesoporosos ordenados e, atividade e estabilidade análoga à das zeólitas microporosas. Um material ideal possuindo essas características deveria ser constituído por uma fase cristalina mesoestruturada. Esse tipo de material vem sendo comumente denominado pelos pesquisadores como sólido micro-mesoestruturado. Muitos trabalhos na literatura a partir de 1996 exploram a síntese desses materiais utilizando diferentes metodologias.

Uma série de estruturas tem sido combinada na tentativa de obtenção de materiais mais eficientes cataliticamente. Os exemplos mais importantes são os sólidos que combinam a formação do arranjo mesoporoso da MCM-41 com formação das estruturas FAU, MFI e BEA (Notari, 1996; On e Kaliaguine, 2001).

2.3.1 – Métodos de Síntese de Sólidos Micro-Mesoporosos

A metodologia empregada por Kloetstra et al. (1997) consistiu na preparação de materiais micro-mesoestruturados utilizando a troca iônica com uma solução de tetrapropilamônio (TPAOH), agente direcionador da estrutura MFI, a partir das peneiras moleculares mesoporosas Al-MCM-41 e Al-HMS (Si/Al = 30). A síntese desses sólidos é baseada na troca iônica dos cátions compensadores de carga da estrutura pelos cátions tetrapropilamônio (TPA⁺), que se posicionam na superfície dos mesoporos da MCM-41 (ou HMS). Durante a recristalização estes cátions induzem a formação de núcleos MFI nas paredes dos poros da MCM-41 via nucleação heterogênea. As etapas do processo são apresentadas na Figura 2.11.

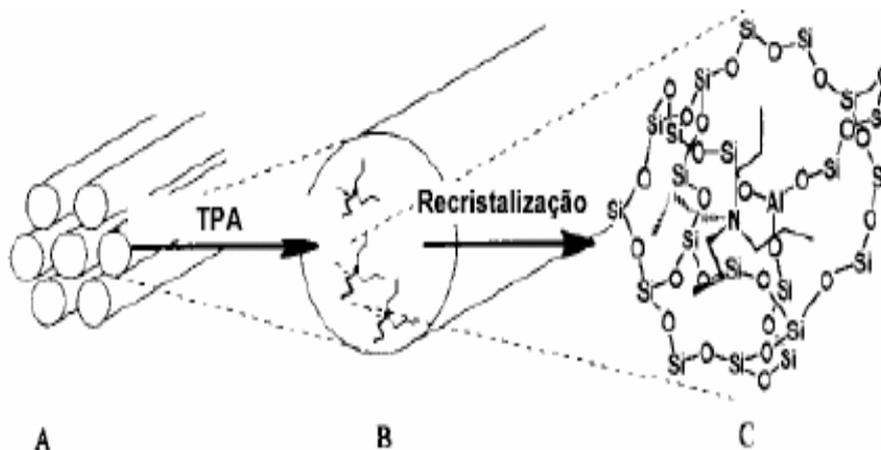


Figura 2.11: Etapas da obtenção de um composto micro-mesoestruturado: (A) é submetida ao tratamento com TPAOH (troca iônica) formando a estrutura TPA-MCM-41 (B) Após a recristalização obtém-se o composto (C) (Kloetstra et al. 1997).

Os sólidos mesoporosos na forma sódica, previamente calcinada, foram tratados durante 20 h à temperatura ambiente (chamados de TPA-MCM-41 e TPA-HMS) e o meio de recristalização foi o glicerol, que segundo Dougherty et

al. (1995), devido à sua viscosidade, propiciam um crescimento moderado dos cristais da zeólita. Os autores afirmam, também, que a presença do glicerol estabiliza a estrutura mesoporosa evitando o seu colapso.

Os difratogramas de raios-X revelaram para as amostras MCM-41 modificadas uma diminuição da intensidade da reflexão relacionada ao plano (100) e um completo desaparecimento dos picos localizados entre 4 e 7 °(2 θ), demonstrando a ocorrência, durante a modificação, de uma parcial desorganização da estrutura mesoporosa da MCM-41. Estes dados foram confirmados pelo decréscimo da área superficial específica de 1267 m²/g na MCM-41 precursora para 796 m²/g na MCM-41 modificada. Segundo Kloetstra et al. (1997), a análise dos sólidos por microscopia eletrônica de transmissão (MET) revelou a presença de uma única fase.

Karlsson et al. (1999), utilizaram uma metodologia que consistiu na adição simultânea dos agentes direcionadores da estrutura microporosa MFI e o da estrutura mesoporosa MCM-41. A mistura resultante, com pH igual a 10, foi levada para tratamento hidrotérmico em autoclave de 6 a 12 dias em temperatura entre 150 e 175 °C. O objetivo desse estudo foi encontrar a concentração ideal de cada direcionador e verificar o efeito da temperatura e do tempo no processo de cristalização de ambas as fases. Através dos difratogramas de raios-X foi possível verificar que as amostras apresentaram ambas as fases, quando a síntese era realizada utilizando uma proporção dos agentes direcionadores de 15 % (fase MCM-41) e 85 % (fase ZSM-5). A fase MCM-41 foi evidenciada pelo pico relativo ao plano (100) e a fase ZSM-5 pelas reflexões características em ângulos altos. Para a mistura contendo 5 % do direcionador da fase MCM-41 e 95 % do da fase MFI, ambas as fases foram formadas também, mas, apresentando uma reflexão de menor intensidade para o plano (100), indicando a presença de mesoporosidade. As isotermas de adsorção/dessorção de N₂ foram do tipo IV, apresentando inflexões à baixa pressão relativa, o que indica a presença de microporos. Porém, as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostraram que as fases estavam segregadas, ou seja, foi distinguível a presença separada de cristais da zeólita. Portanto, o procedimento apresentado por

Karlsson et al. (1999) apesar de ter conduzido à formação das fases micro e mesoporosas como verificadas por DRX e pelas isotermas de adsorção de N₂, não conduziu a formação de um compósito.

O método utilizado por Huang et al. (2000), consistiu na preparação de um compósito ZSM-5/MCM-41 realizando a cristalização em duas etapas. Este método não emprega a troca iônica, mas utiliza a recristalização como tática para a formação das estruturas zeolíticas. Inicialmente foi realizada a etapa de pré-tratamento que consistia na pré-mistura das fontes inorgânicas com uma solução de TPABr, seguida por um período de envelhecimento antes da adição de CTABr à solução. Através deste processo as interações entre os cátions TPA⁺ e os precursores aluminossilicato poderiam ser preservadas durante a formação da MCM-41, e a recristalização seria mais efetiva em termos de formação de núcleos MFI. Assim, o procedimento proposto não envolve uma troca iônica, mas sim o uso de um precursor contendo núcleos de MFI que será mesoestruturado, com posterior tratamento térmico imposto à mistura reacional: a cristalização em duas etapas é realizada a temperaturas moderadas, de forma a não ocorrer à dissolução da fase MCM-41 na recristalização. A primeira etapa de cristalização (formação da fase MCM-41) foi realizada a 100 °C e pH 11 por 2 dias e a segunda etapa de cristalização (recristalização e formação dos núcleos MFI) a 125 °C e pH 9,5 por 1 a 12 dias, controlando-se o pH desta etapa com ácido acético. O objetivo foi avaliar o efeito do tempo (2 a 12 dias) utilizado na etapa de recristalização.

Foi observado que com o aumento do tempo de recristalização algumas ligações adicionais eram formadas nas paredes amorfas da MCM-41, resultando na mudança de simetria da fase mesoporosa (Figura 2.12). Os resultados de difração de raios-X mostraram que a primeira etapa de cristalização forneceu a fase MCM-41 bem estruturada. Na segunda etapa, os diferentes tempos de cristalização utilizados, levaram ao crescente aumento na intensidade dos picos da fase MFI em detrimento à diminuição da fase MCM-41.

Nas medidas de adsorção/dessorção de N₂ foi notado que houve uma redução da área superficial específica com o aumento do tempo. As análises

de microscopia de varredura e transmissão mostraram partículas de morfologia irregular (MEV) e partículas com poros da mesofase (MET).

Os resultados apresentados por Huang et al. (2000) mostraram que a presença da fase ZSM-5 foi evidente após o sexto dia de recristalização, e que a fase mesoporosa se desorganiza proporcionalmente aos dias de recristalização, conforme o esquema da Figura 2.12.

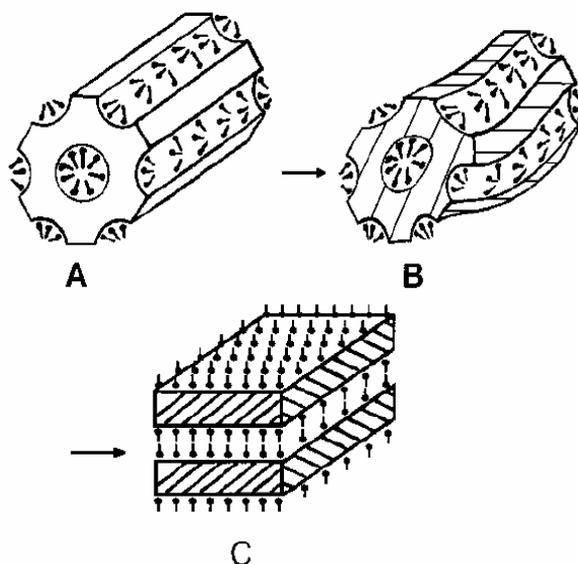


Figura 2.12: Modelo esquemático da transformação que ocorre durante recristalização: (A) arranjo hexagonal mesoporoso, (B) arranjo mesoporoso desordenado e (C) arranjo lamelar (Huang et al. 2000).

Nesse esquema verifica-se que conforme a recristalização prossegue, algumas ligações adicionais são produzidas na parede amorfa da MCM-41, tendo como resultado mudanças na simetria da fase mesoporosa. Inicialmente, as ligações orientadas conduzem a mesoestrutura hexagonal da MCM-41 e com o aumento da recristalização torna-se desordenada ao invés do colapso estrutural (Figura 2.12-B). Prosseguindo com esta recristalização mais ligações são formadas na estrutura e ocorre a transformação da mesofase desordenada para a mesofase lamelar com menor curvatura (Figura 2.12-C).

Um outro método apresentado por Verhoef et al. (2001), consistiu na impregnação da MCM-41 com TPAOH na tentativa de obter um sólido MFI/MCM-41 através da recristalização parcial das paredes da MCM-41 a cristaltos de ZSM-5. Neste caso, a recristalização seria induzida pela impregnação da MCM-41 com TPAOH. Os procedimentos de síntese em meio aquoso altamente alcalino levaram ao colapso da MCM-41 para tempos de tratamento térmico a 170 °C maiores que 1 h. Com objetivo de evitar o colapso estrutural, em um dos procedimentos foi adicionada a hexadecilamina no meio reacional, de forma a preservar a estrutura MCM-41 durante a recristalização. Mas este procedimento provou ser ineficiente, pois após 2 h de tratamento térmico, ocorreu o colapso da estrutura. Os autores chegaram à conclusão que as condições de elevado pH e alta temperatura durante a síntese provocaram o colapso estrutural e que o glicerol (Kloetstra et al. 1997) é o solvente mais eficiente na formação do sólido, apesar de inibir a formação de cristaltos de ZSM-5. A adição de uma pequena quantidade de água juntamente com o glicerol ao meio reacional provavelmente melhoraria a formação de nanocristais zeolíticos.

On e Kaliaguine (2001) sintetizaram um material zeolítico mesoestruturado contendo titânio, chamada de UL-TS-1. A UL-TS-1 foi sintetizada através da cristalização em duas etapas: primeiro preparou-se o precursor mesoporoso amorfo empregando-se o copolímero Pluronic P123 como agente mesoestruturante seguido pela impregnação deste com o TPAOH no estado sólido e tratamento térmico a 120 °C por vários dias, para a transformação das paredes amorfas em paredes cristalinas. Neste trabalho, os autores utilizaram o SiCl_4 ou TEOS como fontes de sílica. O objetivo da incorporação de titânio na rede dos materiais por síntese direta está na obtenção de materiais mais eficientes para as reações catalíticas de oxidação. Os resultados revelaram que os materiais sintetizados por essas rotas apresentaram as fases micro e mesoporosa, e os íons titânio foram incorporados na estrutura. As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) dos precursores mesoporosos sintetizados com o SiCl_4 apresentaram arranjo de poros altamente desordenados, enquanto as

amostras preparadas com TEOS apresentaram estrutura de poros bem ordenada. As imagens de MET da UL-TS-1 após 10 dias de cristalização, mostram nanopartículas de TS-1 com até 100 Å, que se apresentaram aglomeradas. As paredes dos poros mostraram uma estrutura descontínua comparada ao precursor mesoporoso, sugerindo que a nucleação da TS-1 inicia-se nestas paredes como apresentado na Figura 2.13.

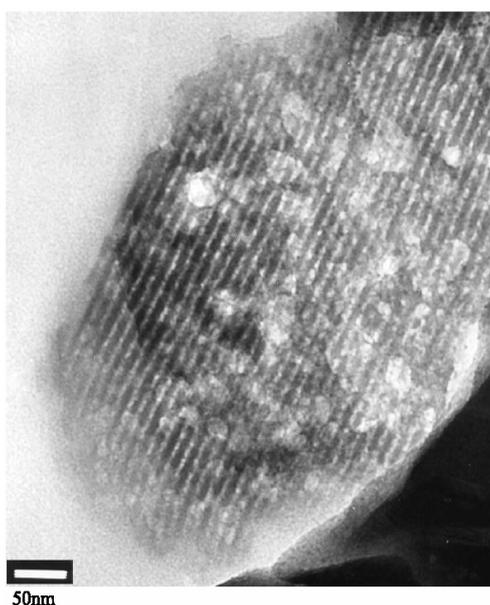


Figura 2.13: Imagem de MET da amostra após 10 dias de cristalização (On e Kaliaguine, 2001).

Campos et al. (2005) tentaram preparar sólidos micro-mesoestruturados ZSM-5/SBA-15 através do método da cristalização secundária, onde a SBA-15 é transformada em estrutura MFI. A SBA-15 foi inicialmente impregnada com uma solução aquosa de hidróxido de tetrapropilamônio (TPAOH) e aluminato de sódio (NaAlO_2) em meio de glicerol/água. Os dados de difração de raios-X e adsorção/dessorção de N_2 confirmam a preservação parcial da estrutura mesoporosa após a cristalização secundária com a formação da estrutura microporosa da zeólita ZSM-5, embora a cristalinidade aumente com o aumento do tempo de cristalização, como evidenciado pelos difratogramas. O

volume de microporos e a área de superfície específica são aparentemente independentes da cristalinidade da ZSM-5. Uma explicação possível para esse comportamento dada pelos autores, seria que a SBA-15 não se transforma somente em ZSM-5, mas também em uma outra fase de sílica amorfa, a qual possui densidade maior que a ZSM-5 e a SBA-15. A presença dessa sílica poderia justificar a redução do volume específico de microporos e ainda estar reduzindo a acessibilidade a eles. As imagens de microscopia eletrônica de varredura mostraram a segregação das fases SBA-15 e ZSM-5, evidenciando que a transformação direta das paredes dos poros da fase mesoporosa em microporosa é improvável.

2.3.2 – Síntese de Sólidos Micro-Mesoporosos via Mesoestruturação de Precursores Zeolíticos

Pinnavaia et al. (2000) apresentaram a síntese da zeólita Y mesoestruturada com propriedades melhoradas de acidez, estabilidade hidrotérmica e ordenamento estrutural. Este sólido foi sintetizado através do ordenamento dos precursores que normalmente nucleiam a cristalização das zeólitas, que se assemelham às conhecidas SBU's (unidades secundárias de construção) e que auxiliam na construção da fase zeolítica. O acoplamento destes precursores em uma mesoestrutura utilizando o brometo de cetiltrimetilamônio, conferiu acidez e estabilidade hidrotérmica, o que aproximou esse material as zeólitas, embora as paredes da mesoestrutura não estivessem completamente ordenadas. Este material foi nomeado de Al-MSU-S (corresponde a "*Michigan State University*", local onde o material foi desenvolvido) e mesmo após o tratamento com vapor a 800 °C reteve a organização estrutural hexagonal bem ordenada, em contraste do que ocorreu com a Al-MCM-41 sintetizada pelo método convencional.

Zhang et al. (2001) realizaram a mesoestruturação de precursores aluminossilicatos com o surfactante brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr). Os

aluminossilicatos mesoporosos foram denominados de MAS-5. Os materiais obtidos apresentaram elevada área superficial ($1170 \text{ m}^2/\text{g}$), diâmetro de poros de 27 \AA e exibiram extraordinária estabilidade hidrotérmica e alta acidez, comparável a zeólita Beta e superior à maioria dos materiais mesoporosos. Os resultados indicaram que esses materiais MAS-5 apresentaram ambas as fases, micro e mesoporosas, e que as paredes mesoporosas continham unidades de construção primárias e secundárias similares as zeólitas microporosas. As imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão apresentaram arranjo mesoporoso hexagonal ordenado, com tamanho de poros uniformes e a presença de somente uma fase, ou seja, não havia a presença de fases segregadas.

Pinnavaia et al. (2001) sintetizaram sementes de zeólitas ZSM-5 e Beta em meio aquoso utilizando como direcionador de estrutura, o hidróxido de tetrapropilamônio (TPAOH) e o hidróxido de tetraetilamônio (TEAOH), respectivamente. A mesoestruturação foi realizada pela a adição de brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr) e posterior tratamento hidrotérmico. Os sólidos modificados foram chamados de $\text{MSU}_{\text{ZSM-5}}$ e MSU_{Beta} . Os valores do parâmetro do arranjo hexagonal mesoporoso (a_H) obtido a partir de dados da difração de raios-X, mostraram que os compósitos foram mais estáveis ao tratamento com vapor de água em relação a MCM-41 convencional, que sofreu o colapso total da sua estrutura no tratamento com vapor a $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Os compósitos obtidos apresentaram alta área superficial específica. De acordo com os autores, o espectro de ^{27}Al RMN MAS mostrou que mais de 90 % do alumínio presente no gel de síntese foi incorporado na estrutura em coordenação tetraédrica.

Guo et al. (2001) prepararam compósitos de zeólita Beta/MCM-41 com diferentes valores de cristalinidade da zeólita Beta. As sínteses foram realizadas hidrotérmicamente através do método da cristalização em duas etapas combinando a preparação do gel da zeólita Beta com a solução de CTABr. A primeira etapa de cristalização foi realizada a $140 \text{ }^\circ\text{C}$ e a segunda a $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Os compósitos sintetizados apresentaram distribuições de tamanho de poros com caráter bimodal e estrutura microporosa análoga a da zeólita Beta. Foram obtidos materiais com paredes mesoporosas espessas entre 19,1 a

22,4 Å, e o número médio de sítios ácidos no compósito aumentou com o aumento da cristalinidade relativa da zeólita Beta. Esse aumento de acidez no compósito obtido gerou um aumento na atividade do craqueamento do n-heptano. As conversões do n-heptano foram entre 51 e 84 % sobre o compósito Beta/MCM-41 em comparação com 95 % da zeólita Beta, nas mesmas condições de reação. As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura revelaram um conjunto de partículas aglomeradas e esferoidais. Ao aumentar-se a cristalinidade da Beta, no entanto, observa-se que há um crescimento das partículas em contraste com a diminuição da quantidade de aglomerados como esquematizado na Figura 2.14-a.

Em trabalho posterior Guo et al. (2001) procuraram comprovar a formação do compósito Beta/MCM-41 comparando-o com uma mistura mecânica Beta/MCM-41. A espessura de parede no compósito foi excepcionalmente maior (21,7 Å) em comparação a obtida pela mistura mecânica (13,7 Å). Isso pode ser atribuído ao fato que uma grande quantidade de unidades de construção secundárias características da zeólita Beta foram introduzidas nas paredes do compósito, o que foi comprovado por termogravimetria. Comparado com a mistura mecânica (Figura 2.14-b), o compósito apresentou mais sítios ácidos médios e fortes, e exibiu melhor atividade catalítica para o craqueamento do n-heptano em relação à mistura mecânica.

Prokesová et al. (2003), reportaram a preparação de sementes da zeólita Beta e posterior tratamento térmico da solução precursora, contendo o agente mesoestruturante CTABr sob condições hidrotérmicas, a 100 °C durante 40 h. Os dados de adsorção/dessorção de N₂ sugeriram a presença de microporos, mesoporos e alta porosidade interpartícula, devido à presença de partículas nanométricas. O sólido micro-mesoestruturado apresentou morfologia homogênea, com partículas de aproximadamente 90nm, enquanto que a zeólita Beta e a peneira molecular MCM-41, partículas com tamanho em torno de 50 e 230 nm, respectivamente. O diâmetro de mesoporos foi significativamente maior nas amostras micro-mesoestruturadas comparadas Al-MCM-41. Foi também verificada grande estabilidade térmica do material obtido.

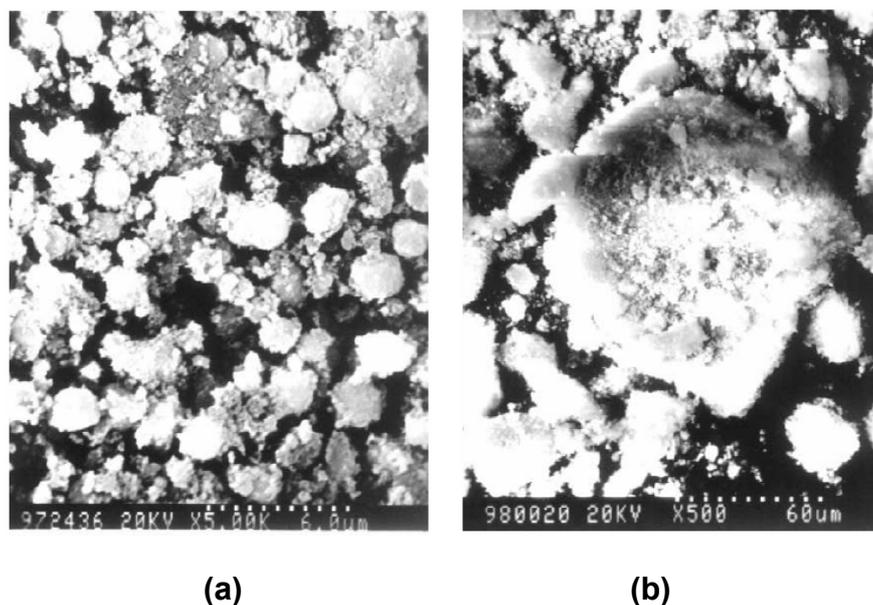


Figura 2.14: Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura: (a) compósito Beta/MCM-41 e (b) Mistura Mecânica Beta/MCM-41 (Guo et al. 2001).

Mokaya et al. (2004) prepararam sólidos ZSM-5/MCM-48 utilizando a metodologia da cristalização em duas etapas e o brometo de cetiltrimetilamônio, como agente mesoestruturante. O processo de síntese envolveu a mesoestruturação das espécies precursoras zeolíticas, contendo unidades de ZSM-5 em vários estágios da cristalização. Segundo esses autores, variando o tempo de cristalização das espécies zeolíticas (entre 2 e 8 h) foi possível modificar a composição do material no sólido obtido, por exemplo, a razão zeólita/MCM-48. Sendo possível, também, obter forma relativamente pura da fase ZSM-5 e da MCM-48 dependendo das condições de envelhecimento. Através dos difratogramas de raios-X foi possível verificar que a formação da fase MCM-48 ocorreu em baixos tempos de cristalização e aumentando-se este tempo, a fase ZSM-5 começa a surgir. Entretanto, conforme aumenta a intensidade dos picos de difração referentes à fase ZSM-5 em virtude de períodos mais longos de cristalização, os picos de difração característicos da MCM-48 tornam-se menos intensos. Os dados de adsorção/dessorção de N_2 confirmaram os resultados de DRX, sendo que os materiais preparados com tempos de envelhecimentos mais longos não

exibiram características mesoporosas, apresentando isotermas típicas de materiais microporosos, como pode ser observado na Figura 2.15. A acidez e a estabilidade hidrotérmica do material compósito foram verificadas como parâmetros dependentes do grau de zeolitização, ou seja, a razão zeólita/MCM-48.

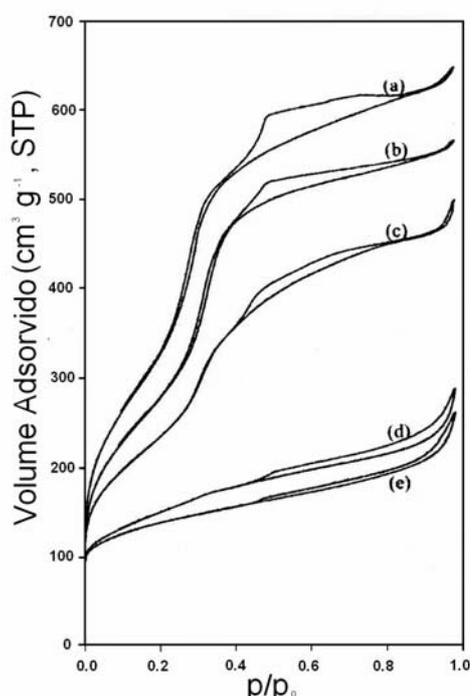


Figura 2.15: Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 do sólido ZSM-5/MCM-48 obtida através de precursores zeolíticos de ZSM-5 envelhecidos a $100\text{ }^\circ\text{C}$ por: (a) 2 h, (b) 3 h, (c) 4 h, (d) 6 h e (e) 8 h, (Mokaya et al. 2004).

Pariante et al. (2005) discutiram a capacidade para formar os materiais mesoporosos ordenados partindo de precursores zeolíticos, nomeados de nanoblocos (“nanoslabs”). Segundo esses autores, a curvatura da micela de CTABr não favorece o empacotamento geométrico desse tipo de nanoblocos, com dimensões da ordem de $1,3 \times 4,0 \times 4,0\text{ nm}$. Assim, em materiais como a MCM-41 com espessura de parede do poro em torno de 1 nm, seria muito

difícil acomodar aqueles nanoblocos altamente estruturados para formar as paredes cristalinas altamente condensadas (Figura. 2.16-a). Por outro lado, propõe-se que o agrupamento de agregados de sílica/direcionador, que conduzem a unidades primárias amorfas de 1 a 3 nm ajusta-se melhor nesse sistema (Figura 2.16-b).

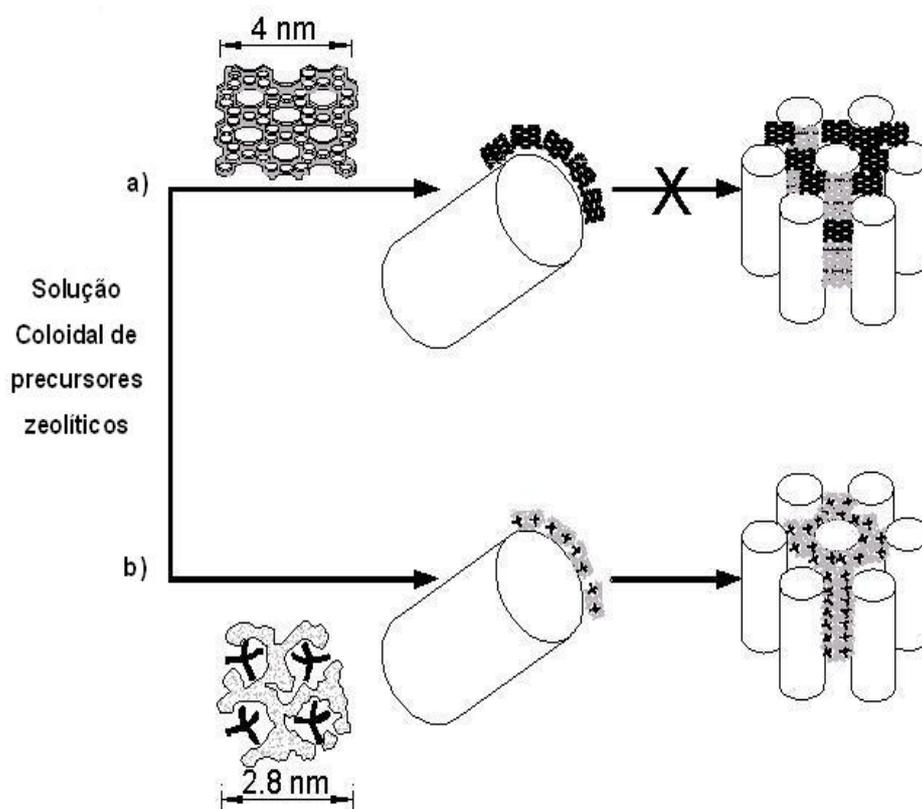


Figura 2.16: Esquema possível para a mesoestruturação de precursores zeolíticos com a fase micelar do surfactante, adaptado das referências Pariente et al. (2005).

CAPÍTULO III

Materiais e Métodos

Neste capítulo estão descritos os procedimentos experimentais realizados para a obtenção de sólidos micro-mesoestruturados tipo Zeólita ZSM-5/Peneira Molecular MCM-41 com diferentes relações Si/Al nos géis de sementes. Descrevem-se também, as técnicas de caracterização utilizadas na determinação das propriedades físicas e químicas dos materiais obtidos.

3.1 – Preparação

As condições de síntese foram determinadas com o objetivo de formar sementes na etapa de envelhecimento e evitar a formação de cristais de ZSM-5 que impossibilitariam a formação das mesoestruturas. Na etapa de cristalização as condições foram estabelecidas para a formação do arranjo mesoporoso e da zeólita ZSM-5.

3.1.1 - Síntese das Sementes da Zeólita ZSM-5

Os materiais micro-mesoestruturados foram sintetizados em duas etapas. Inicialmente foi preparado o gel de sementes de zeólita ZSM-5 e submetido à etapa de envelhecimento.

Na preparação do gel de sementes foi utilizada uma mistura reacional com composição 1 SiO₂: x NaAlO₂: 0,20 TPAOH: 38 H₂O. Esta composição foi baseada na metodologia empregada por Pinnavaia et al. (2001), sendo que as proporções molares de Si/Al utilizada, neste trabalho, foi variada entre 16,7, 33,3 e 66,7. O nitrato de alumínio nonahidratado (Al(NO₃)₃.9H₂O) foi adicionado, na mesma proporção que o NaAlO₂ no meio reacional, com o objetivo de ajustar a relação Si/Al desejada. Os reagentes utilizados na preparação das sementes, com os seus respectivos fornecedores estão listados na Tabela 3.1.

Na preparação das sementes dissolveu-se o aluminato de sódio, a sílica pirolisada em hidróxido de tetrapropilamônio (TPAOH) até a formação de uma suspensão leitosa e em seguida, adicionou-se o nitrato de alumínio nonahidratado. A mistura resultante foi agitada vigorosamente para a completa dissolução dos reagentes e submetida às condições apresentadas nas Tabelas 4.1, 4.3 e 4.5.

Tabela 3.1: Reagentes utilizados na preparação do gel de sementes da ZSM-5.

Reagente	Fornecedor
Sílica Pirolisada	Degussa (Aerosil 380)
Aluminato de Sódio (NaAlO ₂)	Riedel-de Häen
Nitrato de Alumínio Nonahidratado (Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O)	Riedel-de Häen
Hidróxido de Tetrapropilamônio (TPAOH)	Aldrich

3.1.2 - Mesoestruturação de sementes

Após a preparação do gel de sementes de zeólita ZSM-5 foi adicionado o brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr) (Riedel-deHäen) no estado sólido, utilizando a relação Si/CTABr de 3,85, que é o agente direcionador da

mesoestruturação. A mistura foi agitada vigorosamente até a completa dissolução do CTABr, sendo posteriormente submetida tratamento hidrotérmico, conforme as condições apresentadas nas Tabelas 4.1, 4.3 e 4.5. O sólido resultante foi separado por filtração e lavado com água desionizada e seco em estufa em duas etapas, a primeira a 60 °C e a segunda a 110 °C, ambas durante um período de 24 h. A secagem é realizada em duas etapas com a intenção de preservar a estrutura formada e não submeter o sólido a condições hidrotérmicas. As baixas temperaturas dessorvem a maior parte da água presente no meio e evita a ocorrência de hidrólise das ligações Si-O-Si, como aconteceria em temperaturas mais altas.

3.1.3 – Nomenclatura das Amostras

As amostras preparadas neste trabalho foram identificadas como X_n, onde X representa a relação Si/Al utilizada na preparação do gel de sementes, sendo A para a relação Si/Al = 66,7, B para a relação Si/Al = 33,3 e C para a relação Si/Al = 16,7; e *n* é um número que identifica uma amostra particular, sob condições de preparação pré-determinada.

Para facilidade e acompanhamento da discussão dos resultados, a nomenclatura das amostras preparadas, será apresentada no Capítulo IV, nas Tabelas 4.1, 4.3 e 4.5.

3.1.4 - Remoção do Direcionador

Os sólidos ZSM-5/MCM-41 foram sintetizadas utilizando como direcionador da estrutura da ZSM-5 e MCM-41, o hidróxido de tetrapropilamônio (TPAOH) e o brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr), respectivamente. Estes direcionadores, após a síntese, ficam ocluídos no

interior do sistema micro-mesoporoso. Para utilizar estes materiais como catalisadores, é necessário desobstruir estes canais, ou seja, realizar a remoção total desses compostos orgânicos, permitindo que reagentes possam difundir no interior do catalisador. Neste trabalho, a remoção desses compostos orgânicos foi realizada através de calcinação a 550 °C, utilizando uma taxa de aquecimento de 2 °C.min.⁻¹ sob fluxo de ar (80 mL.min.⁻¹) durante 10 h.

3.2 - Caracterização das Amostras

A seguir são apresentadas as técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho, sendo elas corriqueiramente utilizadas no estudo de sólidos micro-mesoestruturados.

3.2.1 Difração de Raios-X (DRX)

O fenômeno de difração ocorre quando a radiação eletromagnética é espalhada por um arranjo periódico de centros espalhadores (rede cristalina) com um espalhamento da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda da radiação utilizada. O método de difração de raios-X (DRX) é descrito pela relação entre a radiação utilizada e o comprimento de onda λ e, ainda, pelo material composto de átomos com distribuição própria, cujos planos cristalinos com distância interplanar d funcionam como rede de difração produzindo máximos de interferência de ordem n para os ângulos θ que satisfaçam a Lei de Bragg, como apresentado na equação 3.1 (Cullity, 1967).

$$n\lambda = 2d\text{sen}(\theta) \quad (3.1)$$

onde:

λ : comprimento de onda;

d : distancia entre os planos cristalinos;

θ : ângulo de Bragg;

n : 1.

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

As principais informações que podem ser obtidas por DRX são as seguintes:

- Determinação dos arranjos atômicos;
- Identificação das fases presentes na amostra;
- Análise quantitativa de fases;
- Determinação do tamanho dos grãos dos cristalitos;
- Orientação cristalina;
- Identificação de distorção na rede cristalina.

A verificação da formação das fases dos sólidos preparados neste trabalho foi realizada empregando-se o método do pó em um equipamento Rigaku Multiflex, com as condições operacionais descritas a seguir.

Os difratogramas típicos para a peneira molecular mesoporosa MCM-41 possuem picos em ângulos pequenos ($< 5^\circ$). Para a identificação deste material no sólido micro-mesoestruturado obtido, o equipamento foi operado com radiação $\text{CuK}\alpha$, tensão 40 KV e corrente 40 mA. A velocidade do goniômetro foi de $0,5^\circ/\text{min}$ com ângulo percorrido entre 1 e $10^\circ(2\theta)$.

A confirmação da estrutura MFI da zeólita ZSM-5 foi realizada com o mesmo equipamento e condições. Porém, a velocidade do goniômetro foi de $2,0^\circ/\text{min}$ com ângulo percorrido entre 4 a $40^\circ(2\theta)$.

O grau de organização relativo para as amostras calcinadas, parâmetro obtido para amostras mesoporosas e compósito, foi definido como a

relação entre a intensidade da reflexão do plano (100) da amostra em análise e a intensidade dessa reflexão da amostra considerada como padrão, representada pela equação 3.2.

$$Goc(\%) = \left[\frac{I_{100, amostra}}{I_{100, padrão}} \right] * 100 \quad (3.2)$$

onde:

$I_{100, amostra}$: intensidade obtida para a amostra em análise;

$I_{100, padrão}$: intensidade obtida para a amostra padrão, sendo a amostra definida como padrão, a que possuía maior valor de intensidade.

A cristalinidade da estrutura MFI da zeólita ZSM-5 foi obtida a partir da somatória das intensidades dos picos dos difratogramas entre 22 e 25 °(2 θ), e foi definida de acordo com a equação 3.3:

$$C(\%) = \left[\frac{I_{amostra}}{I_{padrão}} \right] * 100 \quad (3.3)$$

onde:

$I_{amostra}$: intensidade obtida para a amostra em análise;

$I_{padrão}$: intensidade obtida para a amostra padrão, sendo a amostra definida como padrão, a que possuía maior valor de intensidade.

A determinação do tamanho dos cristalitos de ZSM-5 foi realizada através da equação de Scherrer (Cullity, 1967), equação 3.4:

$$t_c = \frac{k * \lambda}{\beta * \cos(\theta)} \quad (3.4)$$

onde:

t_c : tamanho médio dos cristalitos perpendicular ao plano relativo ao pico de difração (nm);

k : constante de proporcionalidade que depende da forma das partículas (geralmente assumidas como esférica igual a 0,94);

λ : comprimento de onda da radiação (nm);

β : largura a meia altura (rad).

A largura a meia altura dos picos utilizada está compreendida entre 23 a 24 °(2 θ) e foi calculada pela equação 3.5:

$$\beta = \left(B_a^2 - B_p^2 \right)^{1/2} \quad (3.5)$$

onde:

B_a : largura a meia altura relativa à amostra (rad);

B_p : largura a meia altura relativa ao padrão (rad).

3.2.2 - Adsorção/Dessorção de N₂

A adsorção de nitrogênio em sólidos ocorre espontaneamente ($\Delta G < 0$). Nesse processo, as moléculas do adsorbato ao serem adsorvidas na superfície do sólido liberam energia, como num processo exotérmico. Assim, de acordo com o princípio de Lê Chatelier-Van't Hoff, a quantidade do gás adsorvido diminuirá com o aumento da temperatura (Ciola, 1981).

Diferentes adsorbatos podem ser usados para qualificar e quantificar o fenômeno de adsorção, como o nitrogênio, criptônio, argônio e xenônio, sendo, entretanto, usada como padrão à temperatura de nitrogênio líquido (-196 °C). As baixas temperaturas aumentam as forças de Van der Waals, facilitando as

medidas experimentais de adsorção.

Numerosos resultados experimentais permitiram classificar as isotermas de adsorção física de gás em seis tipos característicos, onde cada isoterma apresenta informações aproximadas da estrutura do poro em materiais porosos (Gregg e Sing, 1982, Schneider, 1995). O aumento do volume adsorvido de nitrogênio na isoterma de adsorção em função do aumento da pressão relativa (p/p_0) ocorre devido a uma maior distribuição do tamanho dos poros, que fazem parte da estrutura porosa. Em sólidos mesoporosos as isotermas da adsorção/dessorção na maioria das vezes, é caracterizada pela presença de histerese, a que está associada à condensação de líquido nos mesoporos primários e secundários.

3.2.2.1 – Cálculo da Área Superficial Específica pela equação de B.E.T.(S_{BET})

A área superficial de um sólido irregular é de difícil estimativa por inspeção visual através do microscópio ótico ou eletrônico, sendo por esse motivo determinada através da fisissorção de gases. Este princípio consiste em determinar o número de moléculas necessárias para recobrir a superfície do sólido em uma camada do adsorbato.

Brunauer, Emmett e Teller, em 1938, elaboraram um método para determinar a área superficial específica, baseado na adsorção física, que foi denominado de método BET; onde cada espécie é adsorvida numa monocamada superficial e atua como um sítio absorvente de uma segunda molécula, permitindo uma adsorção em multicamadas, ocorrendo a diversas pressões e temperaturas. Sua equação na forma linearizada é expressa pela fórmula 3.6:

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m} + \frac{(C - 1)}{V_m C p_0} p \quad (3.6)$$

sendo:

V : volume de gás adsorvido na pressão p/p_0 ;

V_m : volume adsorvido por grama de sólido para a formação da monocamada completa ($\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$);

C : constante física característica do sistema. $C = \text{Exp} (L_1 - L_2 / RT)$ onde L_1 é o calor de adsorção e L_2 o calor latente de liquefação.

A partir do gráfico $p/V(p_0 - p)$ em função de p/p_0 , determina-se V_m e o valor de C . Conhecendo-se V_m , a superfície específica (S_{BET}) pode ser calculada pela seguinte equação 3.7:

$$S = \frac{\tau N V_m}{V_M} (\text{m}^2 / \text{g}) \quad (3.7)$$

onde:

τ : área ocupada por uma molécula de nitrogênio na temperatura de -196°C ;

N : número de Avogadro;

V_m/V_M : correspondente à capacidade da monocamada (quantidade de adsorbato para cobrir uma monocamada ($\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)).

3.2.2.2 - Distribuição de Tamanho de Poros pelo Método de Barret-Joyner-Halenda (1951)

A distribuição do tamanho dos poros nas amostras obtidas através da isoterma de dessorção é calculada pelo modelo de Barret-Joyner-Halenda (BJH) (Barret et al. 1951), assumindo uma geometria de poros cilíndricos a partir da equação de Kelvin (3.8).

Antes de ocorrer à condensação completa do nitrogênio no poro, uma quantidade de nitrogênio é adsorvida formando um filme de espessura t ,

originando um raio livre de poro denominado raio de Kelvin (R_K). O raio do poro será então a soma do raio de Kelvin e a espessura t .

$$R_K = \frac{2YV^L}{RT \ln\left(\frac{p_0}{p}\right)} \cos(\theta) = \frac{K_{ads}}{\ln\left(\frac{p_0}{p}\right)} \cos(\theta) \quad (3.8)$$

onde:

R_K : representa o raio de *Kelvin* para uma pressão relativa p/p_0 ;

Y : tensão superficial na temperatura de -196 °C ($Y = 8,88 \times 10^{-3} \text{ N.m}^{-1}$);

V^L : representa o volume molar líquido do nitrogênio = $34,68 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$;

R : constante universal dos gases ideais;

T : temperatura absoluta;

p, p_0 : pressão de vapor de equilíbrio e pressão de vapor de saturação do adsorbato nitrogênio respectivamente;

K_{Ads} : constante de adsorção = 9,4.

A determinação da distribuição do diâmetro do poro baseado no modelo BJH e na equação de *Kelvin* não é válida para poros de raios menores que 19 Å (Gregg e Sing, 1982). No entanto, esse método é universalmente utilizado na caracterização de estruturas mesoporosas com tamanho de poro menor que 38 Å, facilitando a comparação dos resultados obtidos com os já existentes na literatura (Kaliaguine et al. 1998 e Ocelli et al. 1998). O uso do método BJH também, permite um significativo monitoramento da tendência da variação do diâmetro em sólidos com poros acima de 38 Å.

As medidas foram realizadas na temperatura do nitrogênio líquido utilizando um equipamento da Quantachrome Corporation (Nova-1200). Antes de cada análise, as amostras eram tratadas sob vácuo, a uma temperatura de 200 °C por 2 h.

3.2.3 - Análises Químicas

A composição química global das amostras foi determinada por espectrofotometria de absorção atômica. Esta análise permitiu quantificar o teor global de alumínio na amostra.

Uma massa de aproximadamente 100 mg de amostra foi colocada em cadinho de porcelana e calcinada em mufla a 700 °C (10 °C.min⁻¹), durante 2 h, sendo posteriormente resfriada em dessecador. A abertura das amostras calcinadas foi realizada em recipientes de teflon. Inicialmente foi adicionado 1 mL de água desionizada para evitar-se o contato direto da amostra com os ácidos, em seguida adicionou-se 5 gotas de ácido sulfúrico concentrado (Synth, 98 % p/p) e 1 mL de ácido fluorídrico (F. Maia, 50 % p/p). Após a abertura, as amostras foram submetidas ao aquecimento em banho de areia a 150 °C, ocorrendo rapidamente à eliminação do silício na forma de SiF₄ e, também, o excesso de ácido fluorídrico. A função da adição de ácido sulfúrico é evitar perdas de alumínio na forma de AlF₃. Após um período de aproximadamente 24 h, os precipitados brancos, constituídos de sulfato de alumínio e sulfato de sódio, foram dissolvidos em água desionizada e diluídos para concentrações próximas à faixa de trabalho do equipamento.

Os resultados das análises são expressos em concentração de alumínio em mg.L⁻¹, o qual permite obter a massa desse elemento na amostra e com esses dados determinar a relação Si/Al global da amostra, considerando a seguinte composição da cela unitária:



Esta análise foi realizada num equipamento INTERLAB 1475 – EAA no Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos (DQ/UFSCar).

3.2.4 - Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de espectroscopia no infravermelho é amplamente usada em estudos de superfície. Uma radiação no infravermelho ocorre na região entre o visível e microondas, numa faixa compreendida entre 4000 a 500 cm^{-1} .

O objetivo dessa técnica é determinar os grupos funcionais contidos em um determinado material. Cada grupo funcional absorve em uma frequência característica no infravermelho. Portanto, um gráfico de intensidade da radiação versus frequência (espectro de infravermelho) constitui a impressão digital dos grupos identificáveis da amostra desconhecida.

A espectroscopia no infravermelho pode ser usada para o estudo de catalisadores do mesmo modo que para o estudo de qualquer substância sólida. Se não houver a necessidade de caracterizar-se a superfície, a técnica de empastilhamento com KBr pode ser usada. Este tipo de caracterização tem sido muito útil na distinção dos diferentes tipos de zeólitas, uma vez que a região mediana do infravermelho (1200 - 300 cm^{-1}) é a região em que ocorrem às vibrações fundamentais dos tetraedros TO_4 , refletindo a estrutura do retículo cristalino (Martins, 2001).

As pastilhas foram preparadas com 200 mg de KBr e 1 mg de amostra. As análises foram realizadas em um equipamento Equinox/55 – Bruker na região de 4000 a 400 cm^{-1} no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC/UFSCar).

3.2.5 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi empregada com a finalidade de observar a morfologia, homogeneidade e o tamanho das partículas das amostras. Na preparação da amostra, aproximadamente 10 mg de amostra foram dispersos em acetona e em seguida submetidos a tratamento por ultra-

som, que provoca a desaglomeração das partículas. Com o auxílio de um conta gotas, a amostra foi depositada sobre um porta-amostra de alumínio, previamente polido. Após a evaporação da acetona, o porta-amostra foi recoberto com uma fina camada de ouro para propiciar condutividade elétrica à amostra.

As análises de MEV foram realizadas em diferentes microscópios eletrônicos como o MEV Philips XL 30 FEG localizado no Departamento de Engenharia de Materiais e no FE SEM LEO modelo Supra 35, no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC/UFSCar).

3.2.6 - Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A formação da estrutura micro-mesoporosa e a morfologia das partículas obtidas podem ser estudadas através desta técnica. A amostra em pó foi suspensa em isopropanol e colocada em banho de ultra-som por 10 min. Gotas do sobrenadante desta suspensão foram colocadas em grades de cobre recobertas com filme de carbono amorfo apropriadas para MET.

As análises foram realizadas em um equipamento JEM 3010, operando a 300 kV e com filamento de LaB₆, no laboratório Nacional da Luz Síncrotron (LNLS).

CAPÍTULO IV

Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados os resultados da caracterização dos sólidos preparados a partir de diferentes teores de alumínio no gel de sementes e condições de envelhecimento e cristalização/mesoestruturação.

4.1 – Difração de raios-X

Nas Figuras 4.1-a e 4.1-b são apresentados os difratogramas de raios-X em ângulos pequenos e altos, respectivamente, para as amostras calcinadas, que foram preparadas com uma relação de Si/Al igual a 66,7 no gel de sementes. Na Tabela 4.1 são apresentadas às nomenclaturas e as condições utilizadas na preparação do gel de sementes e na sua cristalização/mesoestruturação. As propriedades obtidas a partir dos dados de raios-X estão esquematizadas na Tabela 4.2.

Tabela 4.1: Nomenclatura e condições de preparação das amostras tipo A.

Nomenclatura	Si/Al	Condições de envelhecimento	Condições de mesoestruturação
A1	66,7	60°C, 24h	120°C, 48h
A2	66,7	60°C, 24h	150°C, 48h
A3	66,7	90°C, 18h	150°C, 72h

Tabela 4.2: Propriedades estruturais dos sólidos tipo A.

	A1	A2	A3
2θ(graus)	2,5	2,1	0,0
d₁₀₀	35,1	43,1	0,0
a_H (nm)	4,1	5,0	0,0
C (%)	4,0	84,0	100,0
Goc(%)	100,0	12,0	0,0
t_c*(nm)	24,0	79,0	65,0

*Tamanho de cristalito determinado pela equação de Scherrer (Cullity, 1967).

De acordo com a Figura 4.1-a, o difratograma em ângulos pequenos para a amostra A1 permite a observação de picos de difração em 2,50, 4,25 e 4,81 °(2 θ), que são atribuídos às reflexões dos planos (100), (110) e (200) da cela unitária hexagonal da estrutura mesoporosa da MCM-41 (Beck et al. 1992), com parâmetro de rede do arranjo hexagonal a_H igual a 4,1 nm (Tabela 4.2). Além das reflexões atribuídas à estrutura mesoporosa hexagonal MCM41, o difratograma em ângulos pequenos para a amostra A1 mostra em ângulos maiores que 6 °(2 θ) reflexões pouco resolvidas em torno de 8 e 9 °(2 θ). Estas reflexões foram confirmadas através do difratograma em ângulos altos (Figura 4.1-b), obtido com velocidade do goniômetro de 2,0 °(2 θ)/min e atribuídas à estrutura da zeólita ZSM-5 (Treacy e Higgins, 2001). Nesta amostra, a melhor preservação da estrutura mesoporosa e a baixa formação da fase MFI foram atribuídas a menor temperatura (120 °C) utilizada durante a cristalização, a qual não favorece a cinética de crescimento dos cristais (Jahn, 1987).

Já o difratograma em ângulos pequenos da amostra A2 apresenta em torno de 2,02 °(2 θ), o pico de difração principal da estrutura mesoporosa hexagonal, atribuído à difração no plano (100) (Beck et al. 1992). Porém, com arranjo mesoporoso bastante distorcido em virtude da formação da fase cristalina e apresentando parâmetro de rede a_H de 5,0 nm (Tabela 4.1). Além da reflexão atribuída à estrutura mesoporosa MCM-41, o difratograma

apresenta em ângulos maiores que $6^\circ(2\theta)$ reflexões correspondentes à estrutura microporosa MFI da zeólita ZSM-5. A formação desta estrutura na amostra A2 foi confirmada pelo difratograma obtido entre 4 e $40^\circ(2\theta)$ (Figura 4.1-b) e pode relacionar-se às condições usadas na preparação do gel de sementes (etapa de envelhecimento) e à temperatura de 150°C usada durante a cristalização que favoreceu a formação dos cristais da fase ZSM-5 (Jahn, 1987 e Batista, 1997). Para a amostra A3, obtida a partir de um gel de sementes envelhecido a temperatura de 90°C por um período de 18 h e cristalizada em 150°C e 72 h observam-se a formação da fase zeolítica com alta cristalinidade (Figura 4.1-b), entretanto, com a ausência da fase mesoporosa (Figura 4.1-a). Isso pode ser atribuído ao fato, das sementes terem crescido suficientemente, de forma que quando submetidas à cristalização, as mesmas já possuíam tamanho inviável para a formação da fase mesoporosa. Conforme comentado no item 2.3.2, as unidades primárias devem possuir dimensões em torno de 1 a 3 nm, para que seja possível a sua acomodação em torno das micelas de surfactante, que atuam como um molde na formação da MCM-41 (Pariante et al. 2005).

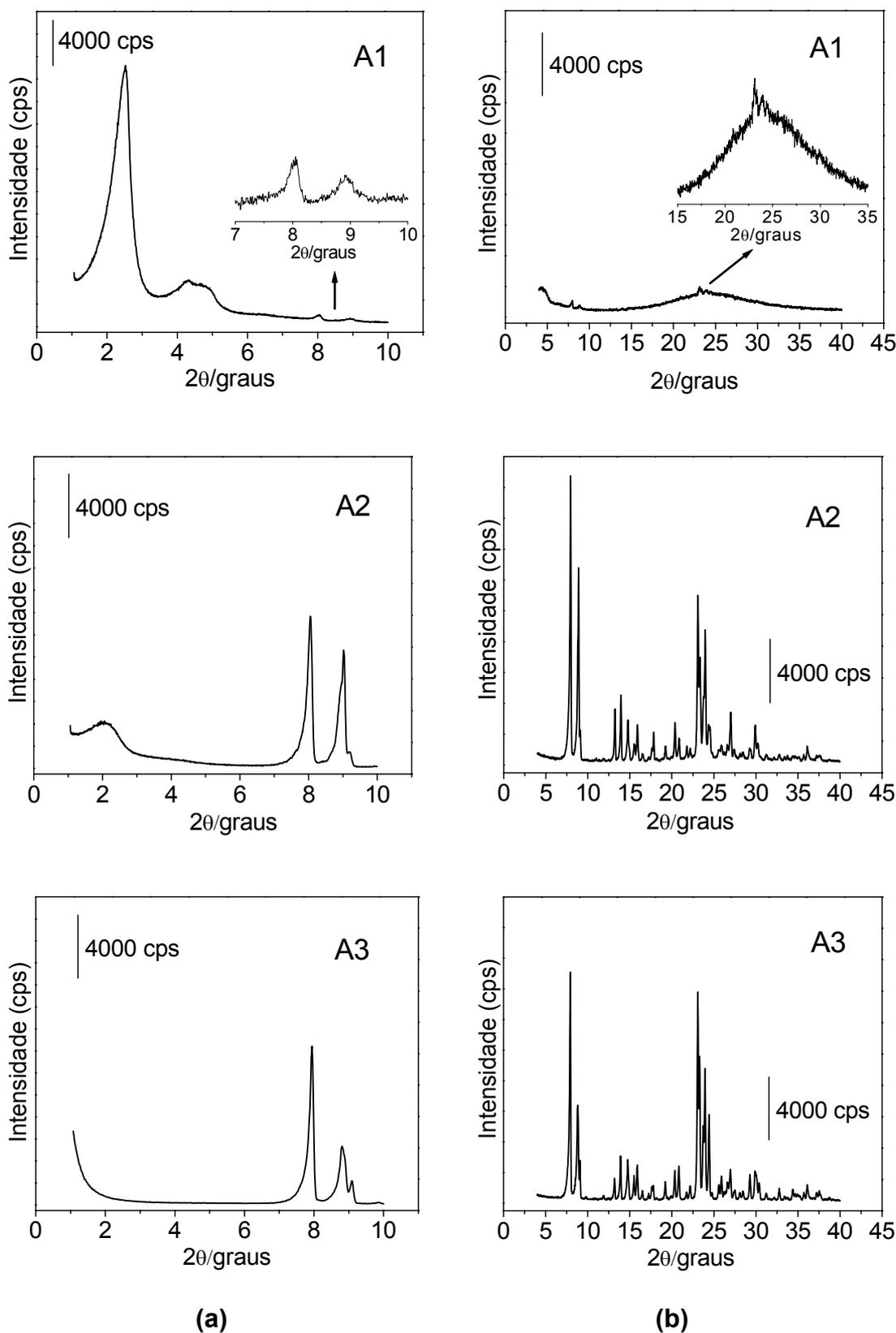


Figura 4.1: Difratogramas de raios-X das amostras tipo A calcinadas: (a) ângulos pequenos e (b) ângulos altos.

Nas Figuras 4.2-a e 4.2-b são apresentados os difratogramas de raios-X em ângulos pequenos e altos, respectivamente, para as amostras calcinadas, que foram preparadas com uma relação Si/Al igual a 33,3 no gel de semente. Na Tabela 4.3 são apresentadas às nomenclaturas e as condições utilizadas na preparação do gel de sementes e na sua cristalização/mesoestruturação. As propriedades obtidas a partir dos dados de raios-X estão sumarizadas na Tabela 4.4.

Tabela 4.3: Nomenclatura e condições de preparação das amostras tipo B.

Nomenclatura	Si/Al	Condições de envelhecimento	Condições de mesoestruturação
B1	33,3	30°C, 48h	150°C, 72h
B2	33,3	60°C, 24h	150°C, 48h
B3	33,3	90°C, 12h	120°C, 48h

Tabela 4.4: Propriedades estruturais dos sólidos tipo B.

	B1	B2	B3
2θ(graus)	2,3	2,0	2,5
d₁₀₀	38,1	43,7	36,2
a_H (nm)	4,4	5,1	4,2
C (%)	25,0	48,0	9,0
Goc(%)	27,0	53,0	29,0
t_c*(nm)	27,5	50,3	23,5

*Tamanho de cristalito determinado pela equação de Scherrer (Cullity, 1967).

As amostras B1 e B3 foram preparadas sob diferentes condições de envelhecimento e cristalização (Tabela 4.3), entretanto, apresentam

características bem semelhantes para a fase mesoporosa como para a fase microporosa (Figura 4.2-a e 4.2-b). Nessas amostras (B1 e B3) observam-se à presença da estrutura mesoporosa hexagonal, porém com baixo grau de organização, com picos de difração em 2,16 e 4,17 °(2 θ) para amostra B1 e em 2,39 e 4,46 °(2 θ) para a amostra B3, característicos das reflexões dos planos (100) e (200). Os parâmetros de rede do arranjo mesoporoso hexagonal a_H dessas amostras são apresentados na Tabela 4.4. Para estas amostras, a menor formação da estrutura zeolítica deve ser atribuída ao maior teor de alumínio presente no gel de sementes, o qual aumenta a nucleação, mas desfavorece o crescimento dos cristais da fase ZSM-5 (Cundy et al. 1993). Como também, a menor temperatura de envelhecimento do gel (30 °C) utilizada na síntese da amostra B1, o que não favorece o crescimento das sementes e à menor temperatura utilizada na etapa de cristalização (120 °C) para a amostra B3 que não contribui para a cinética de crescimento dos cristais.

Da Figura 4.2-a pode-se observar que a amostra B2 apresenta picos de difração em 2,05 e 4,10 °(2 θ) que são atribuídos ao arranjo mesoporoso hexagonal, com maior organização que as amostras B1 e B3, característicos das reflexões dos planos (100) e (200) com parâmetro a_H de 5,1 nm (Tabela 4.4). Observam-se em ângulos maiores que 6 °(2 θ) reflexões da estrutura microporosa MFI da zeólita ZSM-5 e estas reflexões foram confirmadas através do difratograma em ângulos altos (Figura 4.2-b). Porém, esta amostra apresenta menor cristalinidade da fase MFI comparada à amostra A2, que foi preparada nas mesmas condições de envelhecimento e cristalização, entretanto, com menor relação Si/Al no gel de sementes. Conforme já comentado, o aumento no teor de alumínio faz com que ocorra um aumento na formação de núcleos, mas este aumento desfavorece o crescimento dos cristais da fase ZSM-5. Fato evidente quando se observa a menor cristalinidade (48 %) para a amostra B2 (Tabela 4.4) em relação à obtida para a amostra A2 que foi de 84 % (Tabela 4.2).

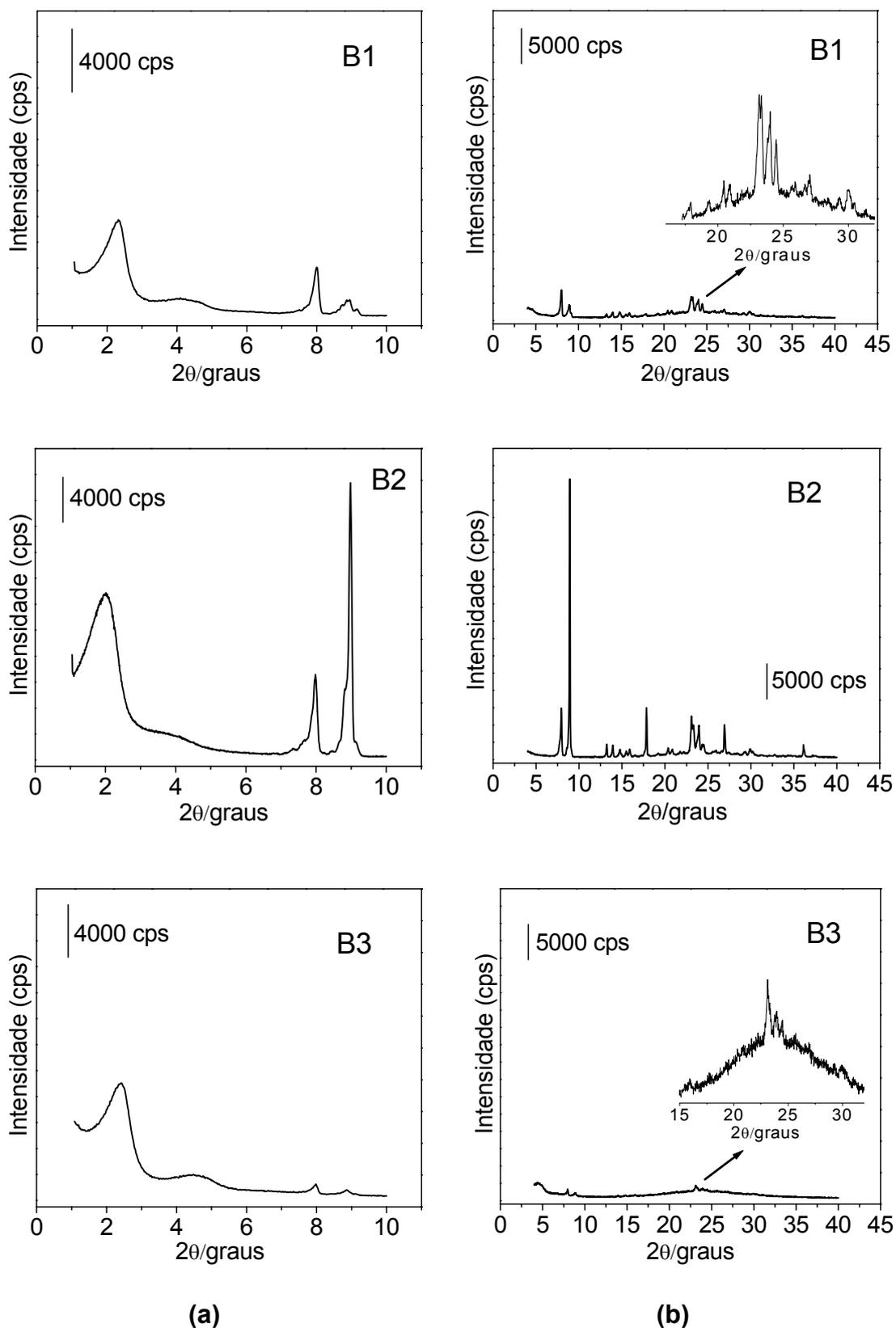


Figura 4.2: Difractogramas de raios-X das amostras tipo B calcinadas: (a) ângulos pequenos e (b) ângulos altos.

Na Figura 4.3-a e 4.3-b são apresentados os difratogramas de raios-X em ângulos pequenos e altos, respectivamente, para as amostras calcinadas que foram preparadas com uma relação de Si/Al igual a 16,7 no gel de sementes. Na Tabela 4.5 são apresentadas às nomenclaturas e as condições utilizadas na preparação do gel de sementes e na sua cristalização/mesoestruturação. As propriedades obtidas a partir dos dados de raios-X estão esquematizadas na Tabela 4.6

Tabela 4.5: Nomenclatura e condições de preparação das amostras tipo C.

Nomenclatura	Si/Al	Condições de envelhecimento	Condições de mesoestruturação
C1	16,7	60°C, 24h	150°C, 48h
C2	16,7	60°C, 24h	120°C, 48h
C3	16,7	60°C, 72h	150°C, 24h

Tabela 4.6: Propriedades estruturais dos sólidos tipo C.

	C1	C2	C3
2θ(graus)	2,2	2,5	2,2
d₁₀₀	40,5	36,4	40,2
a_H (nm)	4,7	4,5	4,6
C (%)	29,0	6,0	31,0
Goc(%)	73,0	98,0	38,0
t_c*(nm)	77,9	29,0	66,7

*Tamanho de cristalito determinado pela equação de Scherrer (Cullity, 1967).

De acordo com a Figura 4.3-a, para a amostra C1 são observados picos de difração em 2,18, 3,56 e 4,30 °(2 θ) que evidenciam um arranjo mesoporoso

mais regular e que podem ser atribuídos às reflexões dos planos (100), (110) e (200) com parâmetro de rede do arranjo mesoporos hexagonal a_H de 4,7 nm (Tabela 4.6). Além das reflexões atribuídas à estrutura mesoporosa MCM-41, a amostra C1 mostra reflexões em ângulos maiores que $6^\circ(2\theta)$ correspondentes à estrutura microporosa MFI da zeólita ZSM-5, cuja formação foi confirmada pelo difratograma obtido entre 4 e $40^\circ(2\theta)$ (Figura 4.3-b). A formação da zeólita ZSM-5 nessa amostra pode relacionar-se às condições de envelhecimento do gel de sementes e à temperatura de 150°C usada durante a cristalização, que possibilita o maior crescimento dos núcleos da fase ZSM-5. A menor cristalinidade da zeólita ZSM-5 e a maior ordem do sistema de mesoporos desta amostra (C1), comparada com as amostras A2 e B2, que foram preparadas sob as mesmas condições de envelhecimento e cristalização, podem ser atribuídas ao maior teor de alumínio presente no gel de sementes, que torna a cinética de crescimento mais lenta e com isso reduz o crescimento dos cristais (Cundy et al. 1993), preservando a estrutura mesoporosa. Um arranjo mesoporoso regular também é evidenciado para a amostra C2, onde são observados picos de difração em $2,44$ e $4,62^\circ(2\theta)$ que podem ser atribuídas às reflexões dos planos (100) e (200) com parâmetro a_H de 4,2 nm (Tabela 4.6). Porém, nesta amostra não se observam às reflexões em ângulos maiores que $6^\circ(2\theta)$. A não formação da estrutura MFI pode ser relacionada à baixa temperatura utilizada na cristalização (120°C), na qual a cinética de crescimento das sementes zeolíticas é menor e, também, à influência do maior teor de alumínio (Cundy et al. 1993). Já para a amostra C3, que foi envelhecida por um período de tempo (72 h), três vezes maior que o utilizado para a amostra C1, e menor tempo de cristalização (24 h), apresenta cristalinidade da fase MFI semelhante à amostra C1 e reflexões típicas da estrutura da MCM-41, com picos de difração em $2,20$ e $3,97^\circ(2\theta)$ atribuídos às reflexões dos planos (100) e (110) com parâmetro a_H de 4,6 nm (Tabela 4.6), porém com menor intensidade que a amostra C1. Esse menor grau de organização pode ser atribuído ao maior tempo de envelhecimento (72 h) quando comparado ao tempo usado para a amostra C1 (24 h), o qual deve ter conduzido a um maior crescimento das sementes zeolíticas.

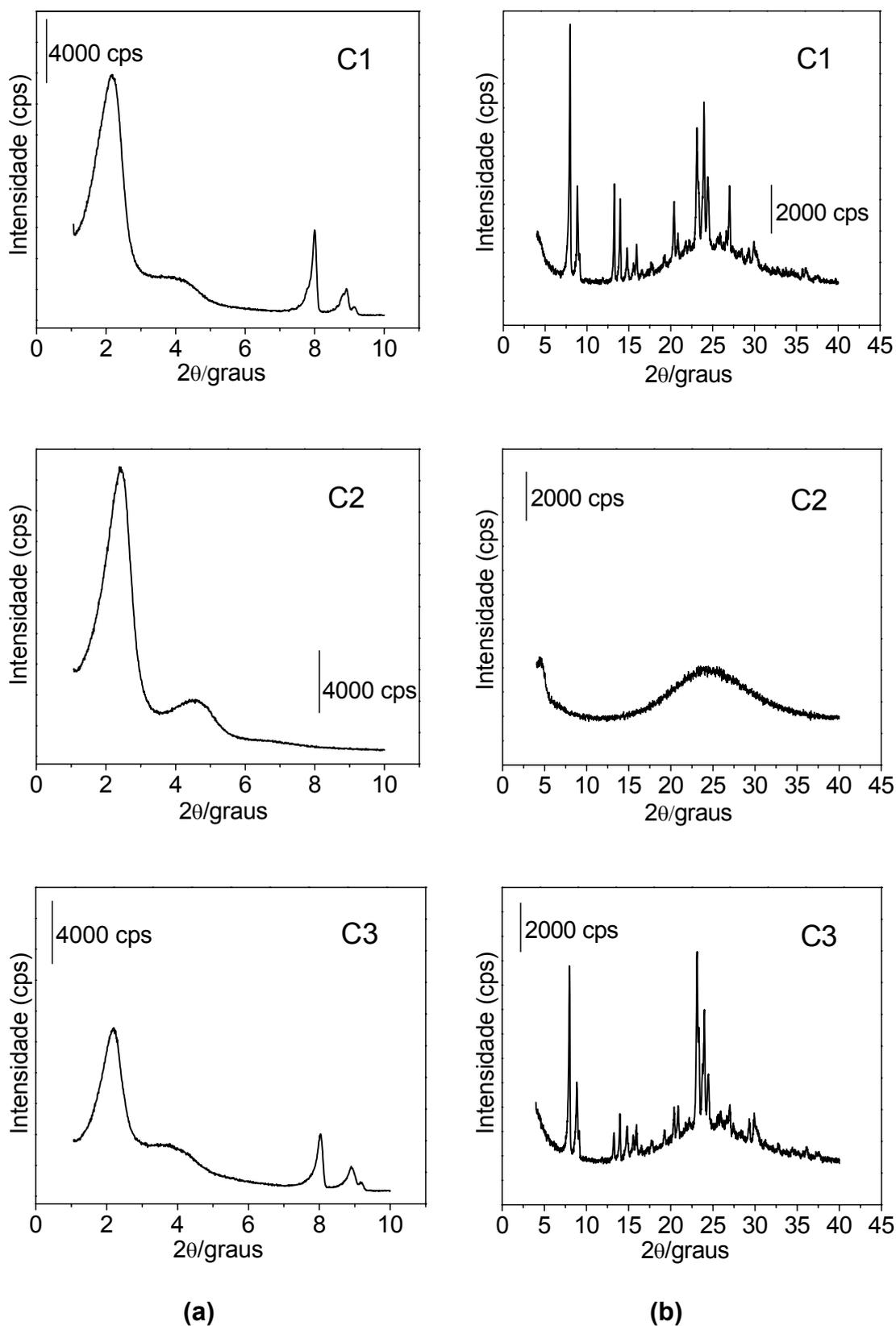


Figura 4.3: Difratogramas de raios-X das amostras tipo C calcinadas: (a) ângulos pequenos e (b) ângulos altos.

Os valores obtidos para o parâmetro de rede do arranjo hexagonal a_H neste trabalho (Tabela 4.2, 4.4 e 4.6) são ligeiramente menores que os dos materiais obtidos por Pinnavaia et al. (2001), esse resultado foi atribuído às diferentes condições utilizadas na etapa de envelhecimento (50°C, 18 h) por esses autores.

Como esperado, observa-se também das Tabelas 4.2, 4.4 e 4.6 que o maior grau de organização (Goc) obtido para a fase mesoporosa hexagonal corresponde para as amostras que apresentam menor cristalinidade da fase MFI. Uma vez que, como discutido nos resultados de difração de raios-X, a maior formação da fase ZSM-5 distorce a estrutura mesoporosa, ou seja, cristais maiores tornam-se inviáveis para acomodar-se em torno das micelas cilíndricas do surfactante. Já que a MCM-41 possui espessura de parede em torno de 1 nm (Pariente et al. 2005), ocasionando dessa forma, o desarranjo da estrutura mesoporosa.

4.2 – Adsorção/Dessorção de N_2

De maneira geral, as isotermas dos sólidos sintetizados (Figuras 4.4 a 4.6) foram classificadas seguindo as recomendações da IUPAC (Sing 1982), como isotermas do tipo I ou IV, típicas de materiais microporosos ou mesoporosos, respectivamente. Entretanto, isotermas com características simultâneas das do tipo I e IV aparecem quando se verifica um aumento na cristalinidade da fase microporosa no sólido (Sing 1982).

Condizente com o resultado apresentado pelo difratograma de raios-X em ângulos pequenos (Figura 4.1-a), a amostra A1 apresenta isoterma tipo IV, observando a típica ocorrência de condensação capilar a pressões relativas entre 0,2 e 0,4. Em consequência das diferentes pressões de saturação para a condensação (adsorção) e a evaporação (dessorção), ocorre o fenômeno de histerese, isto é, as isotermas de adsorção e de dessorção não são coincidentes.

Coerentemente, com a ordem do seu sistema mesoporoso, o sólido A1 apresentou uma estreita distribuição de tamanho de poros, com diâmetro médio em torno de 2,5 nm (Figuras 4.4-b).

Como se observam da Figura 4.4-a, as amostras A2 e A3 apresentam isotermas mais próximas à do tipo I, que se define a partir de pressões relativas baixas e correspondem ao mecanismo de adsorção em microporos. Esse patamar inicial corresponde ao enchimento completo dos microporos, e portanto, a sua altura é proporcional ao volume de microporos. A isoterma de adsorção do tipo I, no entanto, é melhor visualizada para a amostra A3, a qual não apresentou formação da fase mesoporosa como evidenciado através do difratograma de raios-X em ângulos pequenos (Figura 4.1-a). Para a amostra A2, além da presença de mesoporos em torno de 2,5 nm observa-se à presença de um pico com máximo em 1,6 nm (também observado para a amostra A3). Este pico em 1,6 nm, porém, não deve ser atribuído à presença de microporos reais. Mas, como resultado da transição de fase do nitrogênio adsorvido (solidificação) nos microporos da zeólita ZSM-5, conforme foi evidenciado por Groen e Ramírez, 2004.

Na Tabela 4.7 apresentam-se para as amostras tipo A, a área superficial específica (S_{BET}) calculada através do método BET, o volume de poros total (V_t), a área superficial externa (S_{ex}), a área superficial de mesoporos primários (S_{mp}), o volume de microporos (V_{mi}), o volume dos mesoporos primários (V_{mp}) e o volume dos mesoporos secundários (V_{ms}) calculados através do método alfa-s (Sing, 1968). O valor da espessura de parede (E_p) foi calculado através da diferença entre parâmetro de rede do arranjo hexagonal obtido através de dados de difração de raios-X e o diâmetro de poros obtidos a partir de dados de adsorção/dessorção de N_2

De acordo com os dados apresentados nessa Tabela, verifica-se que os valores para S_{BET} , S_{mp} , D_p , V_t , V_{ms} , são condizentes com os valores reportados na literatura para sólidos com estrutura MCM-41 (Beck et al. 1992). Observa-se também, que a formação da fase ZSM-5 leva a uma diminuição desses valores e a um aumento de volume de microporos (amostras A2 e A3).

Tabela 4.7: Propriedades texturais das amostras tipo A.

	A1	A2	A3
a_H (nm)	4,1	5,0	0
D_p (nm)	2,5	2,7	--
E_p (nm)	1,6	2,3	--
S_{BET} (m²/g)	934,0	529,0	410,0
S_{ex} (m²/g)	142,0	126,0	45,0
S_{mp} (m²/g)	1311,0	310,0	311,0
V_t (cm³/g)	0,92	0,43	0,22
V_{mi} (cm³/g)	0,02	0,10	0,15
V_{mp} (cm³/g)	0,74	0,26	0,16
V_{ms} (cm³/g)	0,16	0,05	0,00

a_H = parâmetro de rede do arranjo hexagonal (anexo F); D_p = diâmetro de poros; E_p = espessura de parede (anexo F); S_{BET} = Área superficial específica; S_{ex} = área superficial externa (macroporos + mesoporos secundários); S_{mp} = Área superficial de mesoporos primários; V_t = volume de poros total; V_{mi} = volume de microporos; V_{mp} = volume de mesoporos primários; V_{ms} = volume de mesoporos secundários. Consulte o anexo A para maiores detalhes.

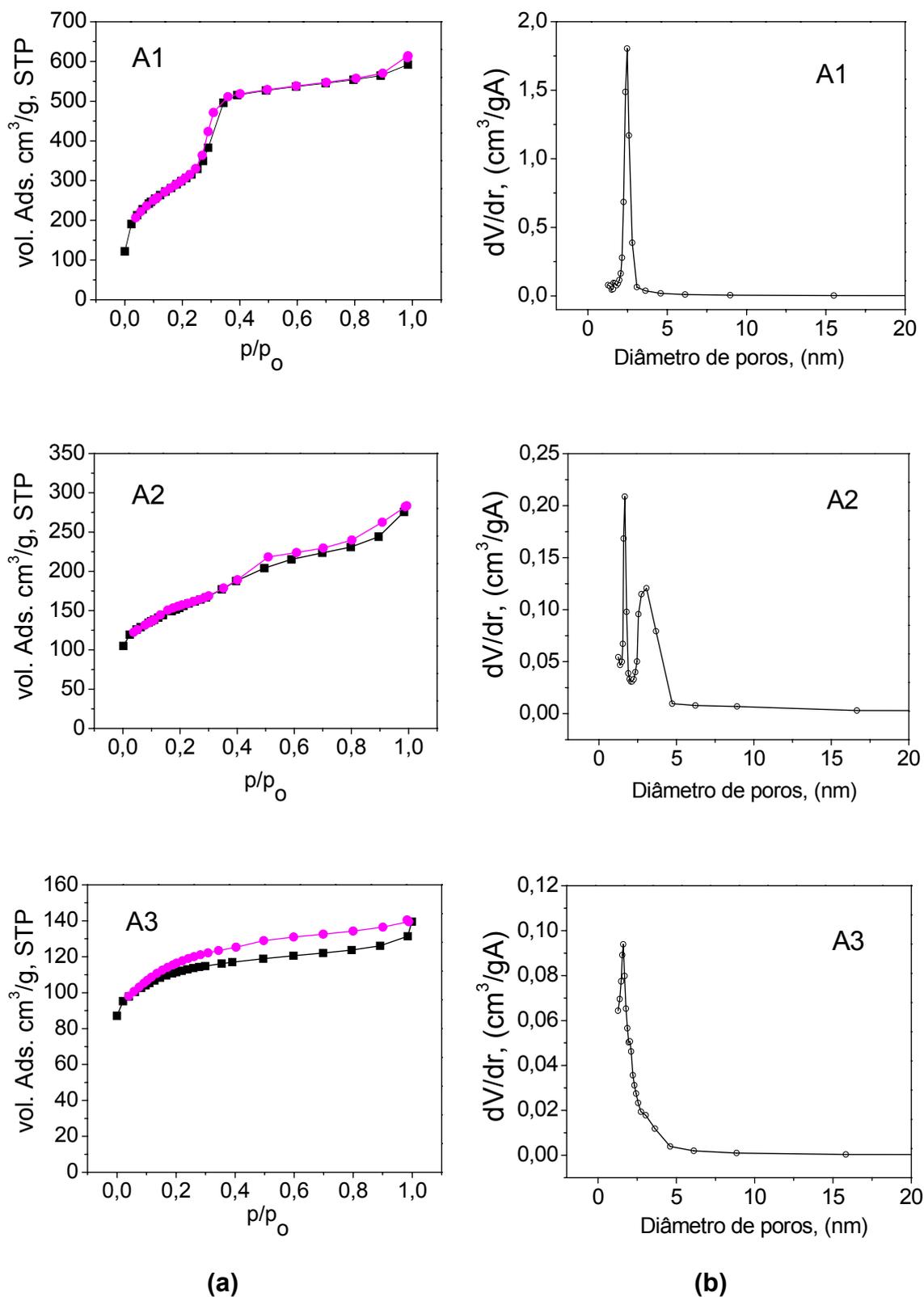


Figura 4.4: a) Isothermas de adsorção (■)/dessorção (●) de N₂ e b) distribuição de tamanho de poros para as amostras tipo A.

As isotermas da Figura 4.5-a correspondentes às amostras tipo B apresentam características de isotermas tipo IV, mostrando em pressões relativas em torno de 0,30 à condensação capilar, indicativa da presença de mesoporos. A amostra B2 apresenta características simultâneas das do tipo I e IV devido à sua maior cristalinidade (Tabela 4.4). Na Figura 4.5-b pode ser visto, para as amostras B1, B2 e B3 que além do pico em torno de 2,5 nm, a presença de um outro pico em torno de 1,6 nm, o qual não pode ser atribuído à presença de microporos reais, mas como resultado da transição de fase do nitrogênio adsorvido (solidificação) nos microporos da ZSM-5 (Groen e Ramírez, 2004), conforme comentado para as amostras A2 e A3 (Figura 4.4-b).

Na Tabelas 4.8 são apresentadas as características texturais para os sólidos tipo B.

Tabela 4.8: Propriedades texturais das amostras tipo B.

	B1	B2	B3
a_H (nm)	4,4	5,1	4,2
D_p (nm)	2,6	2,7	2,5
E_p (nm)	1,8	2,4	1,7
S_{BET} (m²/g)	733,0	597,0	746,0
S_{ex} (m²/g)	118,0	127,0	185,0
S_{mp} (m²/g)	948,0	495,0	1110,0
V_t (cm³/g)	0,73	0,53	0,77
V_{mi} (cm³/g)	0,02	0,09	0,01
V_{mp} (cm³/g)	0,57	0,37	0,56
V_{ms} (cm³/g)	0,12	0,06	0,21

a_H = parâmetro de rede do arranjo hexagonal (anexo F); D_p = diâmetro de poros; E_p = espessura de parede (anexo F); S_{BET} = Área superficial específica; S_{ex} = área superficial externa (macroporos + mesoporos secundários); S_{mp} = Área superficial de mesoporos primários; V_t = volume de poros total; V_{mi} = volume de microporos; V_{mp} = volume de mesoporos primários; V_{ms} = volume de mesoporos secundários. Consulte o anexo A para maiores detalhes.

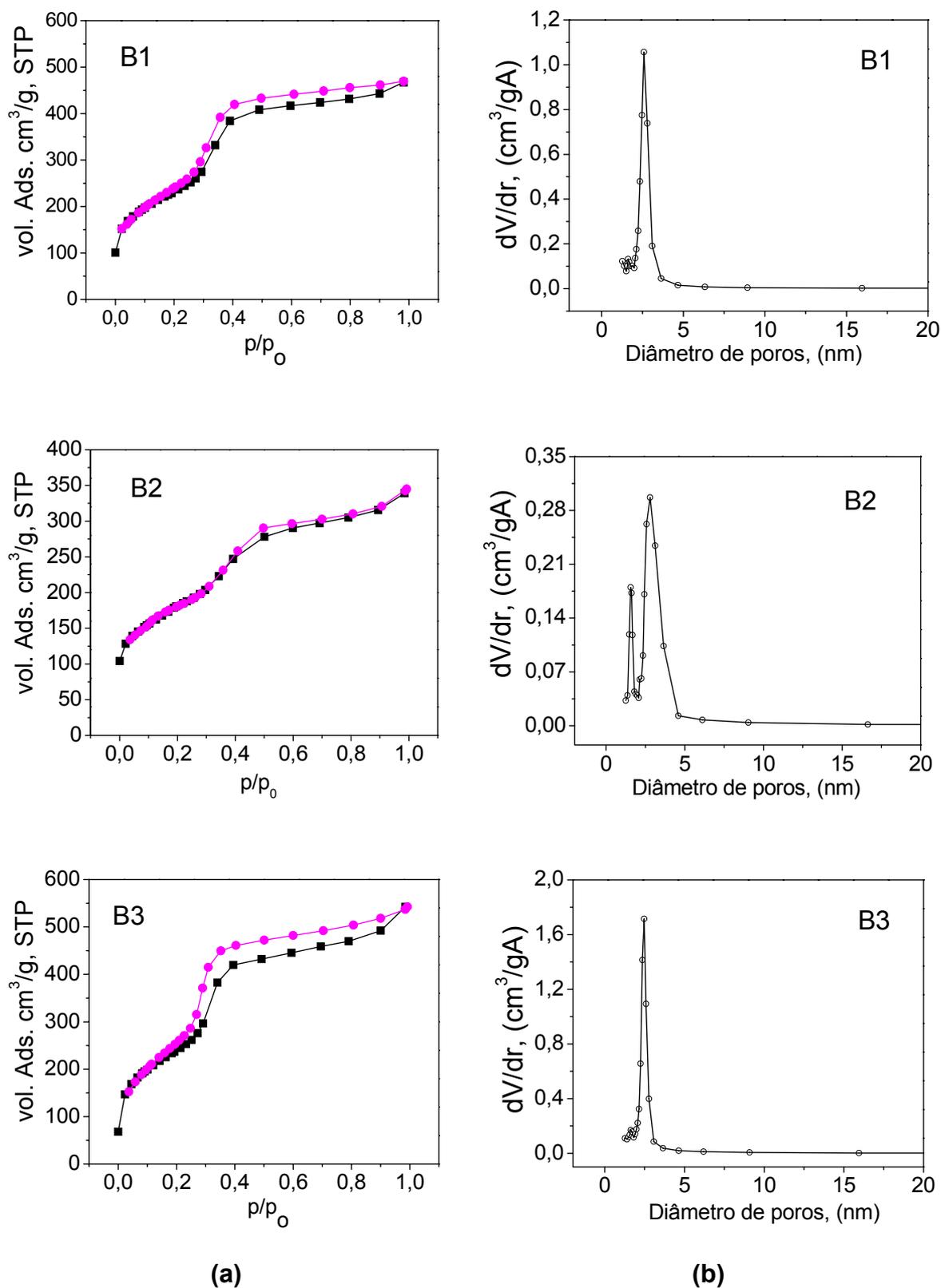


Figura 4.5: a) Isothermas de adsorção (■)/dessorção (●) de N₂ e b) distribuição de tamanho de poros para as amostras tipo B.

Os sólidos tipo B apresentam comportamento semelhante aos sólidos tipo A, sendo observado também a diminuição dos valores S_{BET} e V_{mp} com a maior formação da fase ZSM-5 (Figura 4.2). Como pode ser observado para a amostra B2, que apresenta maior volume de microporos.

A Figura 4.6-a mostra para as amostras tipo C isotermas do tipo IV, ratificando a presença de sólidos mesoporosos, conforme observado por difração de raios-X em ângulos pequenos (Figuras 4.3-a). Nestas amostras é também observada a presença da fase ZSM-5 (C1 e C3) através dos difratogramas em ângulos maiores que $6^\circ(2\theta)$ (Figura 4.3-b), porém, a cristalinidade obtida não interfere no tipo da isoterma. Observa-se para estas amostras uma estreita distribuição de tamanho de poros, com mesoporos em torno de 2,5 nm (Figura 4.6-b).

Na Tabela 4.9 são apresentadas às características texturais para os sólidos tipo C e estes dados são condizentes com os já discutidos para as amostras tipo A e B, com base na presença de maior ou menor teor das fases micro e/ou mesoporosa.

Tabela 4.9: Propriedades texturais das amostras tipo C.

	C1	C2	C3
a_H (nm)	4,7	4,2	4,6
D_p (nm)	2,6	2,4	2,7
E_p (nm)	2,1	1,8	1,9
S_{BET} (m²/g)	698,0	826,0	635,0
S_{ex} (m²/g)	141,0	219,0	373,0
S_{mp} (m²/g)	796,0	1134,0	574,0
V_t (cm³/g)	0,68	0,84	0,76
V_{mi} (cm³/g)	0,08	0,01	0,05
V_{mp} (cm³/g)	0,49	0,56	0,33
V_{ms} (cm³/g)	0,12	0,25	0,38

a_H = parâmetro de rede do arranjo hexagonal (anexo F); D_p = diâmetro de poros; E_p = espessura de parede (anexo F); S_{BET} = Área superficial específica; S_{ex} = área superficial externa (macroporos + mesoporos secundários); S_{mp} = Área superficial de mesoporos primários; V_t = volume de poros total; V_{mi} = volume de microporos; V_{mp} = volume de mesoporos primários; V_{ms} = volume de mesoporos secundários Consulte o anexo A para maiores detalhes.

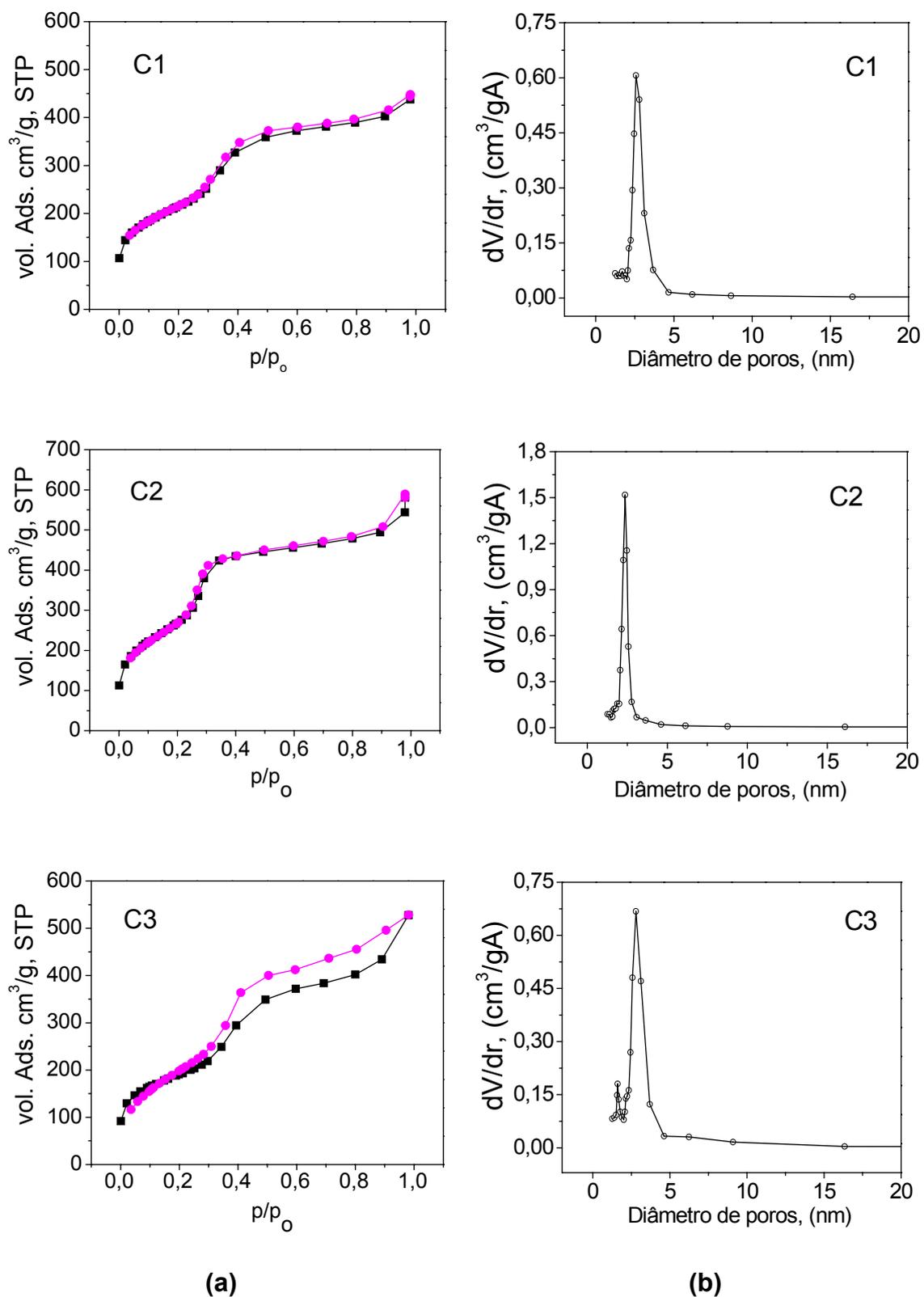


Figura 4.6: a) Isothermas de adsorção (■)/dessorção (●) de N₂ e b) distribuição de tamanho de poros para as amostras tipo C.

Os resultados apresentados por difração de raios-X e adsorção/dessorção de N_2 mostram a viabilidade de se preparar sólidos contendo as fases micro e mesoporosa, possuindo alta área superficial específica, alto volume específico de poros e mesoporos com diâmetros uniformes, a partir de géis de síntese envelhecidos, que são cristalizados na presença de um surfactante catiônico como o CTABr. É importante comentar, que no trabalho de Pinnavaia et al. (2001), esses autores usaram a mesma composição do gel, mas não observou por difração de raios-X em ângulos altos a formação de ZSM-5 cristalina. Sendo, que seus espectros no IV indicaram que somente uma pequena quantidade de precursores da zeólita ZSM-5 foi incorporada na estrutura mesoporosa.

Neste trabalho, diversos fatores podem ter contribuído para a formação da ZSM-5. Em primeiro lugar, é conhecido que na síntese de materiais zeolíticos, a fonte de sílica é um dos fatores chave na formação da estrutura microporosa (Wallau, 1991) e/ou de precursores durante o envelhecimento do gel e que, a área superficial específica da fonte de sílica pode ser responsável pelo sucesso de um processo de síntese (Wallau, 1990). Pinnavaia et al. (2001), utilizaram como fonte de sílica, a “*fumed silica, Aldrich Chemicals*” sem especificação adicional e no catálogo da Aldrich 2000/2001, época da preparação do trabalho de Pinnavaia et al. (2001), ofereciam diversas sílicas pirogênicas com áreas superficiais variando entre 200 e 380 m^2/g . O uso por parte desses autores de sílica com área menor que a sílica utilizada neste trabalho (Aerosil 380 com 380 m^2/g), poderia ser responsável pelo menor número de precursores da ZSM-5 formados durante a síntese.

A influência da fonte de sílica é também observada pelos resultados de Frunz et al. (2006), que usaram ortossilicato de tetraetila (TEOS). Essa fonte de sílica resulta na formação de monômeros de sílica e, portanto, é mais ativo que a sílica pirogênica usada neste trabalho e por Pinnavaia et al. (2001), o que poderia explicar no trabalho de Frunz et al. (2006) a formação de ZSM-5 cristalina. Embora esses autores tenham realizado o envelhecimento de seus géis e a sua cristalização em 25 e 100 °C, respectivamente, essas temperaturas são menores que as usadas por Pinnavaia et al. (2001) nas

etapas de envelhecimento e a cristalização, 50 e 150 °C, respectivamente. Esses resultados ilustram a relação da temperatura e do tempo de envelhecimento com a fonte de sílica utilizada e, como esta influencia na formação da ZSM-5.

A influência do tempo de envelhecimento na formação de núcleos da estrutura zeolítica é melhor observada quando se compara os resultados de Huang et al. (2000) e Frunz et al. (2006). Os primeiros autores cristalizaram, na presença de CTABr, géis envelhecidos a 25 °C por 1 a 4 h, obtendo cristais de zeólita ZSM-5 com tamanhos em torno de alguns micrômetros. Frunz et al. (2006) obtiveram, sob condições de síntese semelhantes e após envelhecimento dos géis a 25 °C por 24 a 48 h, cristais menores de 0,1 μm . Essa diminuição do tamanho dos cristais com o aumento do tempo de envelhecimento pode ser explicado, pelo aumento no número de sementes no meio reacional.

Além da influência dos parâmetros discutidos neste trabalho, ficou evidente que o teor de alumínio tem, também, uma influência importante na formação da microestrutura zeolítica e na formação da mesoestrutura.

Pelos resultados apresentados, observa-se que ao manter inalterados o tempo e a temperatura nas etapas de envelhecimento e cristalização, a cristalinidade da fase ZSM-5 aumenta com o aumento da relação Si/Al, como foi observado para as amostras A2 (Si/Al = 66,7), B2 (Si/Al = 33,3) e C1 (Si/Al = 16,7), obtendo-se valores de cristalinidade relativa de 84, 48 e 29 %, respectivamente. O tamanho de cristais, conseqüentemente, decresce nessa ordem conforme pode ser verificado nas Tabelas 4.2, 4.4 e 4.6.

De uma maneira geral, observa-se que um aumento da cristalinidade relativa da ZSM-5 ($C\%$) leva a um aumento da espessura das paredes (E_p) e do parâmetro de rede do arranjo hexagonal a_H (Tabelas 4.2, 4.4 e 4.6). Como a sílica amorfa e a ZSM-5 cristalina possuem densidades de 2,25 g/mL (Giesche, 1994) e 1,79 g/mL (Meier et al. 2001) respectivamente, a transformação no estado sólido das paredes amorfas da estrutura hexagonal da MCM-41 em zeólita ZSM-5 expandiria o volume das paredes, explicando dessa maneira o aumento observado.

4.3 - Espectroscopia no Infravermelho (IV)

Embora cada estrutura zeolítica apresente um espectro típico, encontram-se características espectrais comuns entre as zeólitas e silicatos, contendo o mesmo tipo de subunidades estruturais, tais como anéis duplos, grupamentos poliédricos de tetraedros e cavidades e aberturas de poro (Nagy et al. 1998 e Giannetto, 1990). As bandas observadas são classificadas em dois grupos: (i) vibrações internas dos tetraedros TO_4 , que são insensíveis às modificações estruturais e (ii) vibrações externas, relacionadas principalmente às ligações entre tetraedros, as quais são sensíveis à topologia estrutural e a presença de grupos simétricos. O tetraedro TO_4 liga-se de diversas maneiras, formando SBU's (do inglês *Secondary Building Units*: unidades secundárias de construção) que vibram de maneiras distintas, específicas de cada subunidade. Estas bandas tornam-se referência para a comprovação da formação de estruturas constituídas por estas SBU's. Podemos citar as bandas em 570 cm^{-1} , característica de anéis D6R na estrutura FAU, em 550 cm^{-1} para os anéis de 5 membros (MFI), em 550 e 580 cm^{-1} para os anéis de 5 membros mais 1 TO_4 (MOR) e em 612 cm^{-1} para a zeólita L (Nagy et al. 1998 e Giannetto, 1990).

Os espectros no infravermelho entre 1800 e 400 cm^{-1} das amostras preparadas e calcinadas são mostrados nas Figuras 4.7 a 4.9, de acordo com a relação Si/Al utilizada no gel de síntese. Nessas Figuras, observam-se bandas largas entre 1200 e 1000 cm^{-1} e bandas em torno de 450 cm^{-1} , que correspondem a vibrações internas dos tetraedros e, portanto, insensíveis à estrutura do aluminossilicato. Entretanto, a banda em 800 cm^{-1} pode ser atribuída tanto a vibrações internas como externas dos tetraedros e, portanto, dependente da estrutura do aluminossilicato (Flanigen et al. 1971 *apud* Karge et al. 2001). O ombro observado em 960 cm^{-1} , com exceção nas amostras A2 e A3 (Figura 4.7), pode indicar a presença de grupos silanóis na superfície das paredes dos poros (Pariente et al. 1993). Além dessas bandas, observa-se uma banda em torno de 550 cm^{-1} , atribuída a vibrações externas dos tetraedros (Flanigen et al. 1971 *apud* Karge et al. 2001). Esta banda, sensível à estrutura

do aluminossilicato, indica à presença de anéis de cinco membros, típicos da estrutura microporosa da ZSM-5 (Jansen et al. 1984).

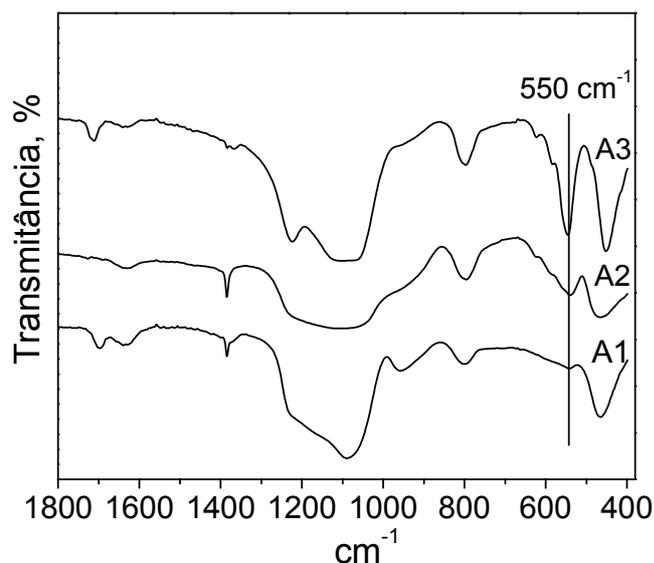


Figura 4.7: Espectros no infravermelho das amostras tipo A.

Freqüentemente, a relação entre as intensidades das bandas em torno de 550 cm^{-1} , sensível à estrutura e em torno de 450 cm^{-1} , independente da estrutura do aluminossilicato, é utilizada como medida da cristalinidade de zeólitas com estrutura ZSM-5 (Mohamed et al. 2005). Como determinado a partir da Figura 4.7, essa relação é aproximadamente igual para as amostras A2 e A3, embora a amostra A3, possua uma cristalinidade maior (Tabela 4.2). Esse resultado indica que os sólidos possuem um alto número de precursores da estrutura zeolítica, como por exemplo, anéis de 3 a 5 membros incorporados nas paredes dos mesoporos (Ravishankar et al. 1999).

Para a amostra A1 (Figura 4.7) e para as amostras tipo B (Figura 4.8), ambas calcinadas, observa-se uma banda de baixa intensidade em torno de 550 cm^{-1} , indicando que somente uma pequena quantidade dos precursores zeolíticos foram incorporados na estrutura mesoporosa. Ravishankar et al.

(1999) investigaram a formação e agregação de precursores de Silicalita-1 (*nanoslabs*) usando a técnica de espectroscopia no infravermelho. Esses autores atribuíram uma banda em 600 cm^{-1} à vibração de anéis formados por cinco átomos coordenados tetraedricamente, enquanto que uma banda em 570 cm^{-1} à presença de precursores (*nanoslabs*) com dimensões de $1.3 \times 4 \times 4\text{ nm}$ (Ravishankar et al. 1999). Segundo esses autores, quando esses nanoblocos se agregam em partículas coloidais de Silicalita-1 com tamanho entre 18 e 100 nm, além da banda em 570 cm^{-1} , surge uma outra em 550 cm^{-1} (Ravishankar et al. 1998). Essa banda em 550 cm^{-1} é atribuída a vibrações de anéis compostos de cinco átomos tetraédricos, típicos da estrutura da zeólita ZSM-5 (Nagy et al. 1998 e Giannetto, 1990). Essa evidência foi também apresentada por Pinnavaia et al. (2001) para justificar a presença no material mesoporoso de unidades estruturais correspondentes à estrutura da zeólita ZSM-5.

Para as amostras tipo C que foram preparadas com uma relação Si/Al igual a 16,7 no gel de sementes e calcinadas (Figura 4.9). Foi observada uma banda em torno de 550 cm^{-1} , no entanto, não tão pronunciada como as bandas nos espectros das amostras A2 e A3. Dentre essas amostras, amostra C3 foi a que apresentou maior resolução da banda em 550 cm^{-1} . Isso foi atribuído à maior formação de unidades estruturais da fase ZSM-5, sendo essa formação confirmada através do difratograma de raios-X em ângulos maiores que $6^\circ(2\theta)$ (Figura 4.3-b). Embora, os espectros das amostras C1 e C2 apresentem somente a presença de um ombro em 550 cm^{-1} , a amostra C1 apresenta em seu difratograma de raios-X em ângulos altos a formação da fase microporosa, atribuída a ZSM-5.

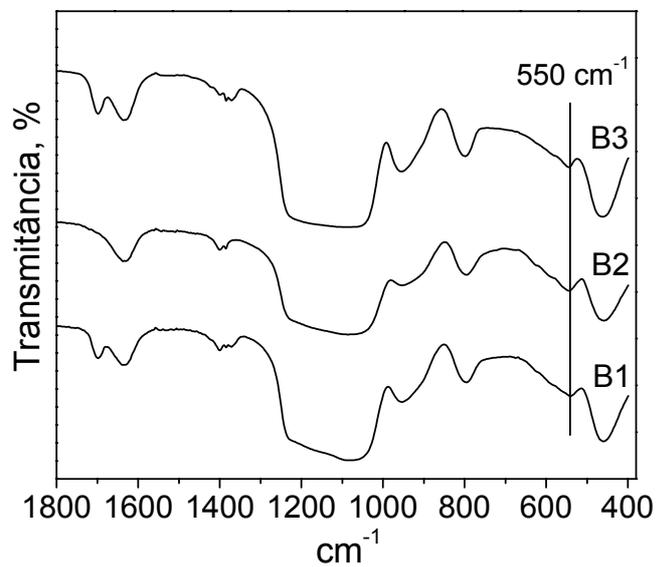


Figura 4.8: Espectros no infravermelho das amostras tipo B.

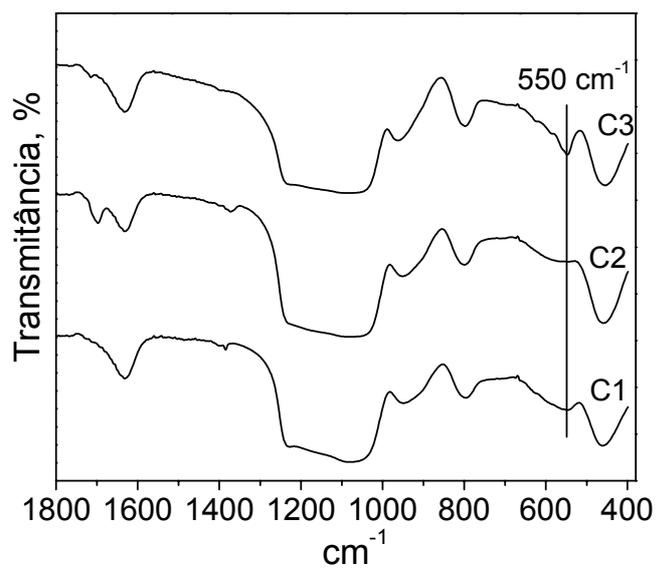


Figura 4.9: Espectros no infravermelho das amostras tipo C.

4.4 – Análise Química

Na Tabela 4.10 são apresentados os resultados da determinação por espectrofotometria de absorção atômica da relação Si/Al global nos sólidos obtidos.

A partir dos resultados, pode observar-se que os sólidos sintetizados a partir de géis com baixo teor de alumínio apresentam uma relação Si/Al menor do que a empregada na mistura reacional, mostrando nessa condição uma cinética de incorporação mais favorável para o alumínio. Essa tendência, entretanto, se modifica ao aumentar-se o teor de alumínio no gel de síntese. Como pode ser visto, os sólidos preparados em meios com maior de teor de alumínio no gel de sementes, mostram relações Si/Al no sólido final superior à relação à utilizada no meio reacional.

Tabela 4.10: Composição química das amostras.

Amostra	Si/Al *	Si/Al **
A1	66,7	53
A2	66,7	63
A3	66,7	60
B1	33,3	35
B2	33,3	36
B3	33,3	35
C1	16,7	19
C2	16,7	21
C3	16,7	18

*relação presente no gel da mistura reacional;

**relação determinada por Análise Química no sólido obtido;

Segundo Gomes (1991), de maneira geral as zeólitas apresentam razões Si/Al menores que aquela presente no gel de síntese. Para Debras et al (1985) e Gaag et al (1985) isto se deve a inclusão preferencial do alumínio durante a cristalização.

4.5 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias obtidas através do microscópio eletrônico de varredura (MEV) para as amostras calcinadas, são apresentadas nas Figuras 4.10 a 4.12.

A Figura 4.10 mostra as micrografias das amostras A1 e A2 obtidas com ampliação de 100.000 vezes. Como podem ser visto, essas amostras consistem de partículas em forma de placa e com geometria próxima à de um prisma hexagonal com tamanhos de até 200 nm. Esse formato tem sido observado para materiais com estrutura mesoporosa da peneira molecular MCM-41 (Liu et al. 2005). Deve-se enfatizar que a morfologia das partículas não mudou apesar da maior formação da estrutura microporosa na amostra A2 que foi evidenciada através das análises de adsorção/dessorção de N₂, difração de raios-X em ângulos altos e espectroscopia no infravermelho. Além disso, é importante destacar que a observação das micrografias das amostras A1 e A2 (Figura 4.10) não permite identificar cristais isolados que poderiam ser atribuídos à formação da fase ZSM-5 microporosa independente da fase mesoporosa, como foi observado para silicatos mesoporosos recristalizados após a impregnação com um direcionador zeolítico (Campos et al. 2005). Na Figura 4.11 observa-se a micrografia da amostra A3 e como podem ser observadas, as partículas correspondem a cristais com formato típico da zeólita ZSM-5 (Batista, 2002 e Martins et al. 2006). A nítida formação da fase ZSM-5 na amostra A3 (Figura 4.11), como já discutido, foi verificada através do seu difratograma em ângulos maiores que 6 °(2θ) e através da isoterma de adsorção/dessorção de N₂. A formação somente da estrutura microporosa na amostra A3 foi atribuída às condições de síntese utilizadas para essa amostra,

que foi envelhecida em temperatura de 90 °C durante 18 h e cristalizada a 150 °C por 72 h, o que levou a formação de cristais da ZSM-5, impossibilitando a formação da fase mesoporosa.

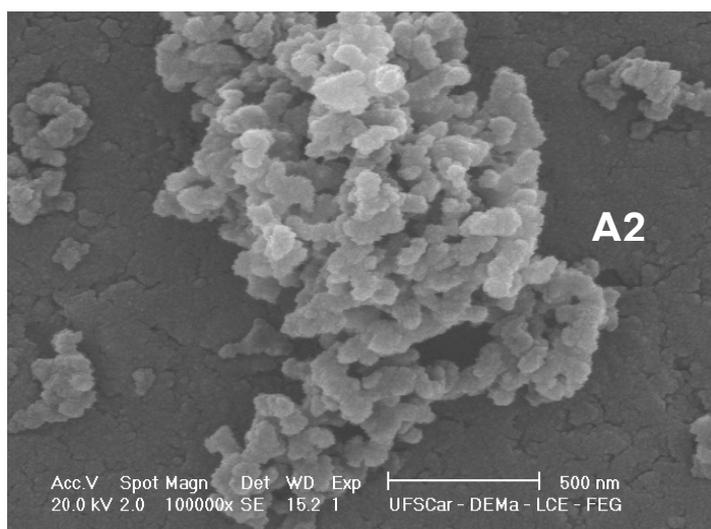
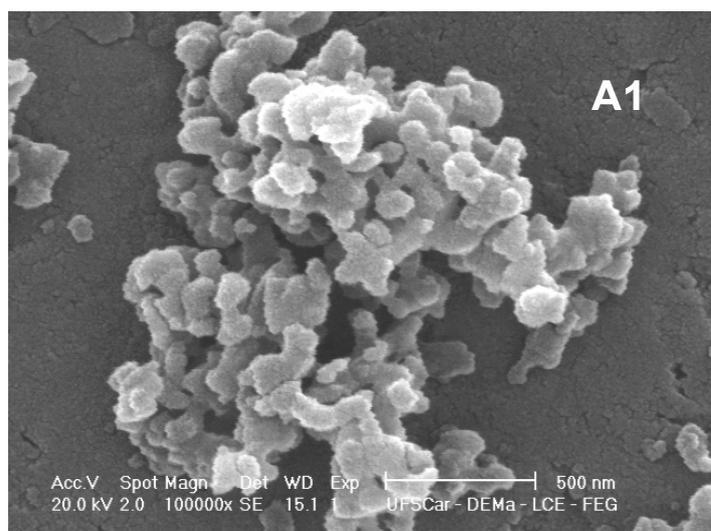


Figura 4.10: Micrografias obtidas por MEV das amostras A1 e A2.

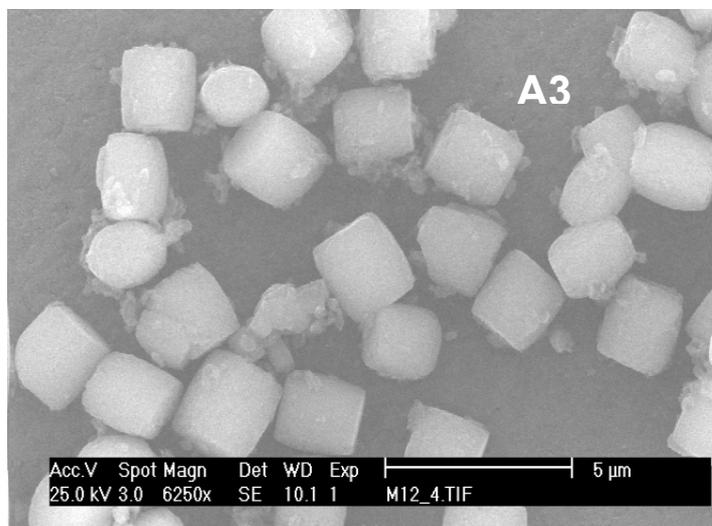


Figura 4.11: Micrografia obtida por MEV da amostras A3.

As imagens apresentadas na Figura 4.12, correspondem às amostras B1, B2 e B3, que foram sintetizadas com uma relação Si/Al igual a 33,3 no gel de sementes. Como se observam dessa Figura, as partículas apresentam formato muito semelhante ao das amostras A1 e A2 (Figura 4.10), embora as amostras B1 e B3 tenham sido sintetizadas em diferentes condições de envelhecimento e cristalização. Já a amostra B2 (Figura 4.12) foi sintetizada nas mesmas condições que as amostras A1 e A2, com exceção da relação Si/Al. Esse resultado deixa em evidência que, a relação Si/Al utilizado no gel de sementes, não interferiu na morfologia dos sólidos obtidos. Os difratogramas em ângulos altos (Figura 4.2-b) dessas amostras mostraram a formação da fase ZSM-5 microporosa, sendo a amostra B2 mais cristalina que a amostra B1 e B3 (Tabela 4.4). A isoterma obtida para a amostra B2, apresentou característica de material contendo as fases micro e mesoporosa.

Nessas amostras (tipo B) também não foi observada a presença de fases segregadas, ou seja, a presença da fase microporosa independente da estrutura mesoporosa.

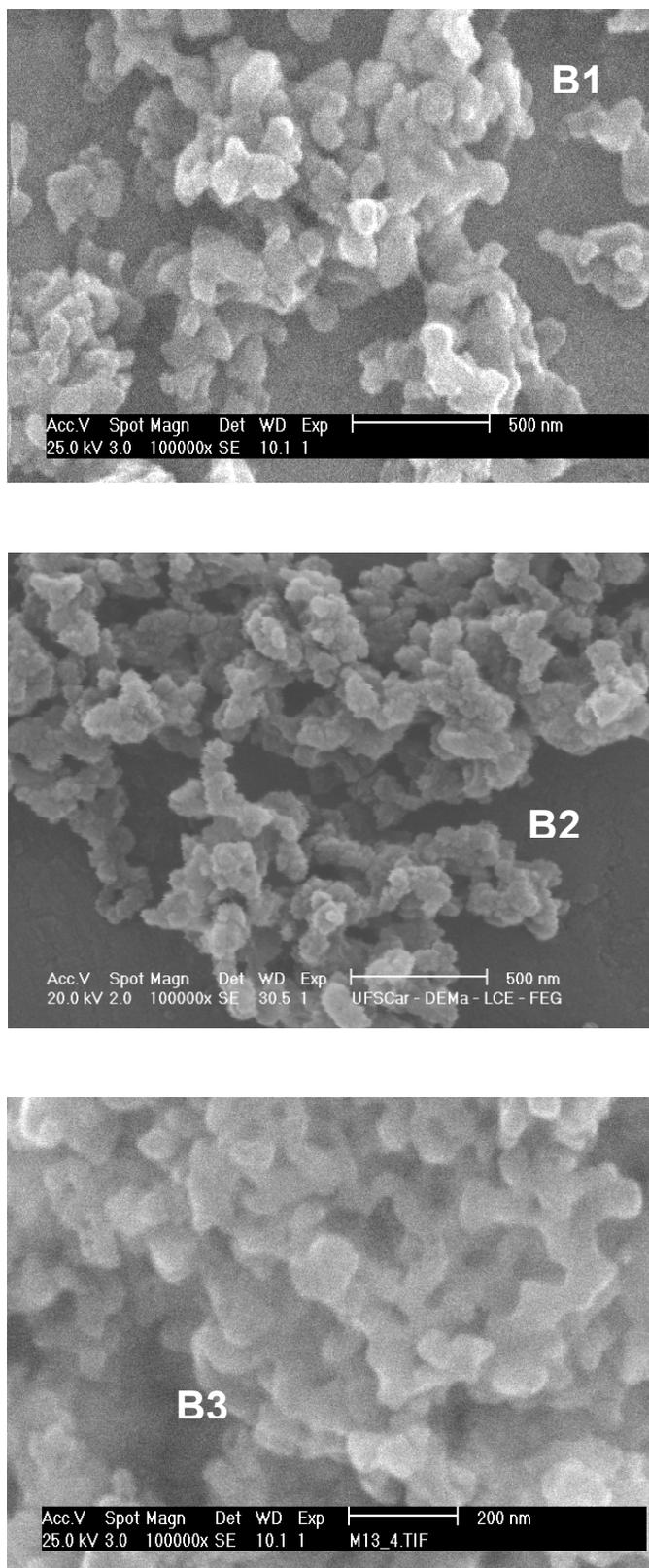


Figura 4.12: Micrografias obtidas por MEV das amostras B1, B2 e B3.

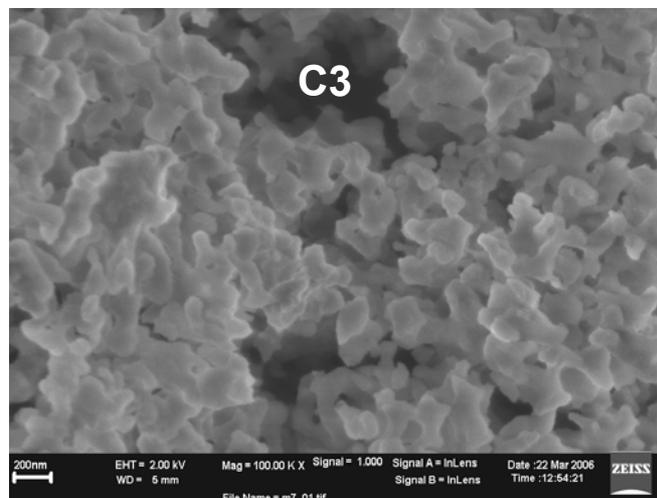
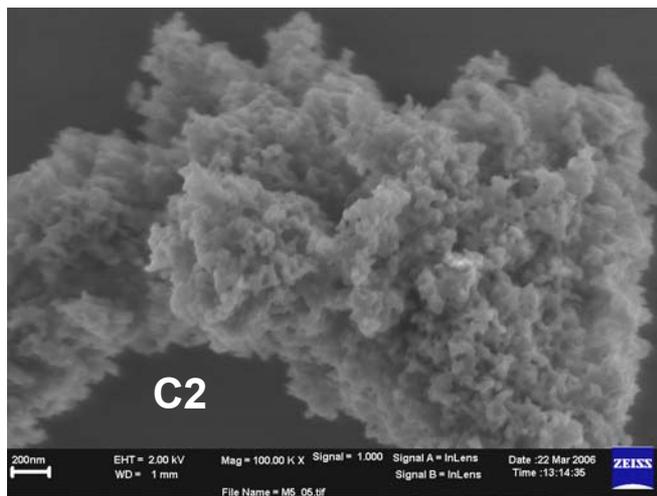
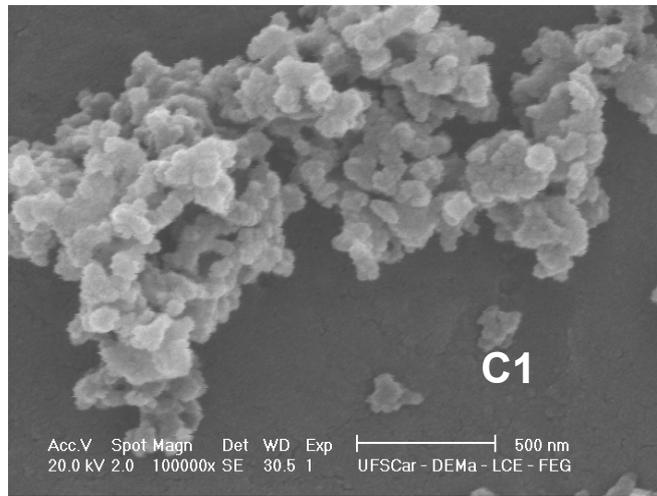


Figura 4.13: Micrografias obtidas por MEV das amostras C1, C2 e C3.

As imagens das amostras C1, C2 e C3, que foram sintetizadas com uma relação Si/Al igual a 16,7 no gel de semente (Figura 4.13), apresentam morfologia semelhante à das amostras A1, A2 e às do tipo B. Entretanto, a amostra C2 apresenta partículas menores, esse tamanho pode ser atribuído ao efeito conjunto da menor relação Si/Al utilizada no gel de síntese e a menor temperatura utilizada no processo de cristalização/mesoestruturação que não favoreceu a cinética de crescimentos dos cristais.

Similarmente ao observado nas amostras anteriores com exceção da amostra A3, também não há presença das fases micro e mesoporosa segregadas, como foi observado por Campos et al. 2005.

4.6 – Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As análises por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução foram realizadas nas amostras A1, A2 e B2, com o objetivo de verificar o arranjo dos poros e a espessura das paredes nos sólidos.

Como pode ser observado nas Figuras 4.14 (amostra A1), 4.15 (amostra A2) e 4.16 (amostra B2), essas micrografias mostram de fato, a presença de sólidos contendo mesoporos.

Coincidente, com os resultados da análise de difração de raios-X em ângulos pequenos (Figura 4.1), a amostra A1 apresenta a ordem da fase mesoporosa hexagonal parcialmente preservada em virtude da formação de ZSM-5 com baixa cristalinidade, como pode ser observado na Figura 4.14-d. Na Figura 4.14-a verificam-se os planos na direção (100) característicos da MCM-41 e esses planos podem ser melhor visualizados quando aumenta-se a magnificação da imagem, conforme apresentado na Figura 4.14-b.

Já a amostra A2 apresenta o arranjo mesoporoso menos ordenado (Figura 4.15-a e 4.15-b), que se justifica pela presença da fase ZSM-5 e pela sua alta cristalinidade (Tabela 4.2). A maior formação da zeólita ZSM-5 no sólido A2, conforme foi evidenciado por difração de raios-X em ângulos altos,

pode ser vista através da imagem obtida com magnificação de 300k que permite a observação de planos atômicos relativos a essa fase (ZSM-5), como indicado pela seta na Figura 4.15-c.

A amostra B2 mostra o arranjo hexagonal de mesoporos parcialmente preservado, conforme indicado pela seta na Figura 4.16-b. Este arranjo pode ser melhor visualizado na imagem da Figura 4.16-c, que além do arranjo mesoporoso hexagonal mostra, também, a espessura da parede do poro em torno de 1,2 nm. A visualização da espessura parede nessa amostra se justifica pela menor cristalinidade apresentada pela fase ZSM-5, conforme evidenciado no difratograma de raios-X em ângulos altos (Figura 4.2-b).

Conforme se observam dessas micrografias, as amostras possuem poros com diâmetros em torno de 2 a 3 nm, confirmando a distribuição de tamanho de poro determinada pelo método BJH (Tabelas 4.4, 4.6 e 4.8).

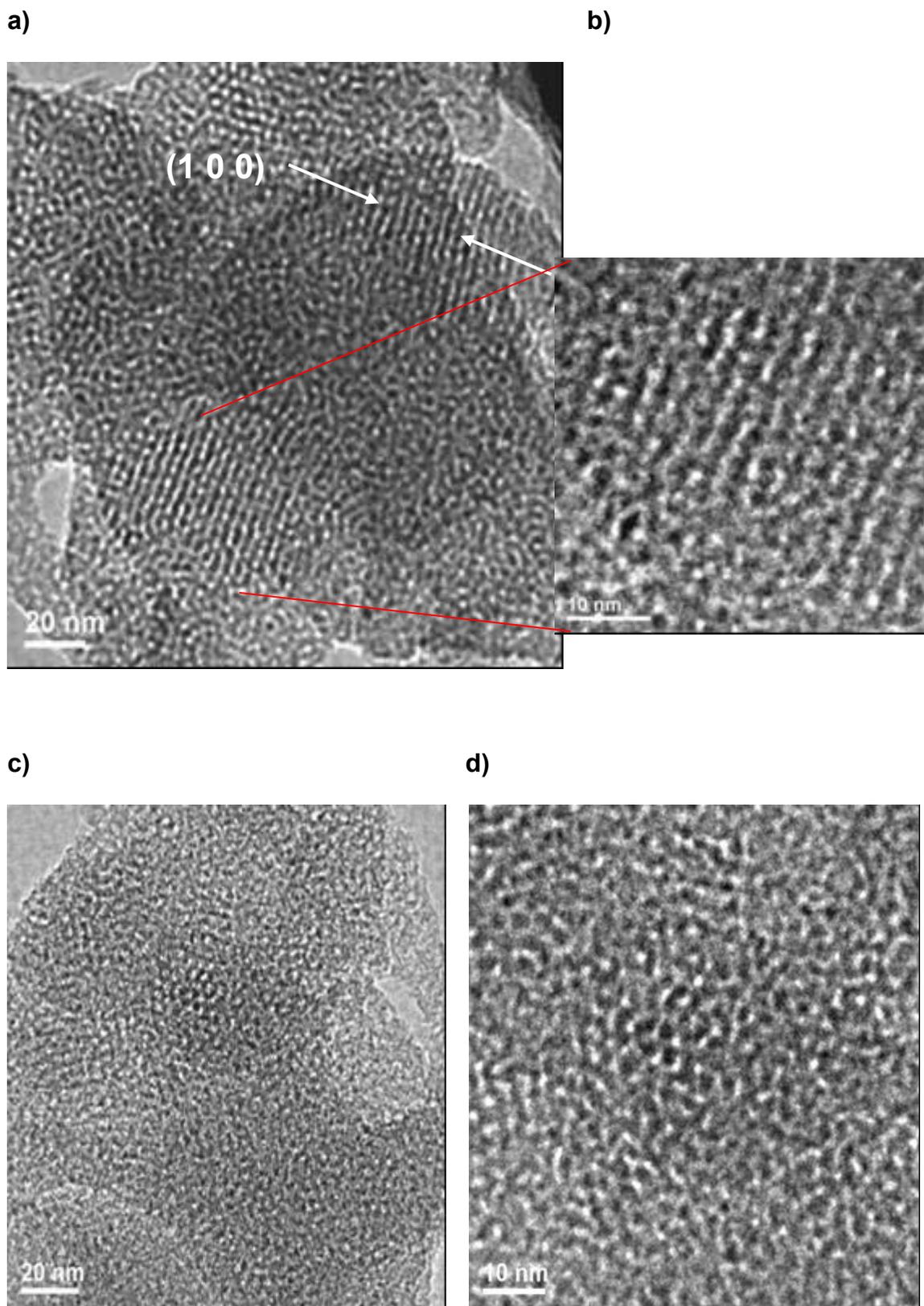
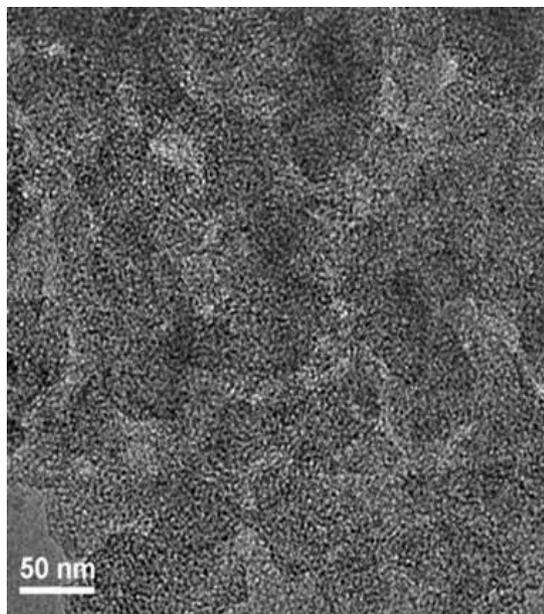
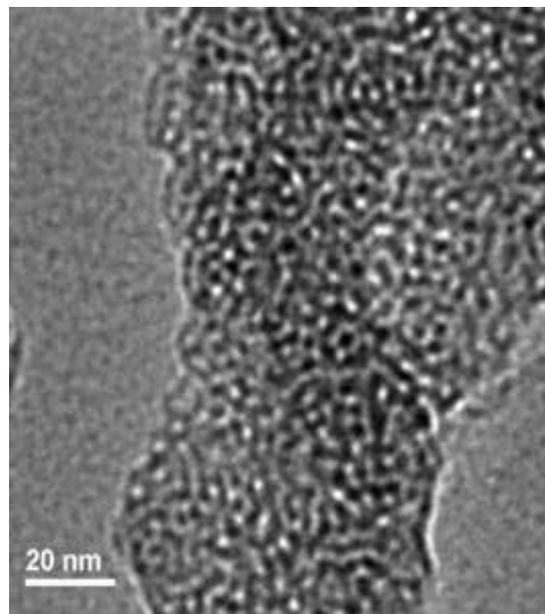


Figura 4.14: Micrografias de MET da amostra A1 com magnificação: a) 100k, b) 400k, c) 150k e d) 250k, respectivamente.

a)



b)



c)

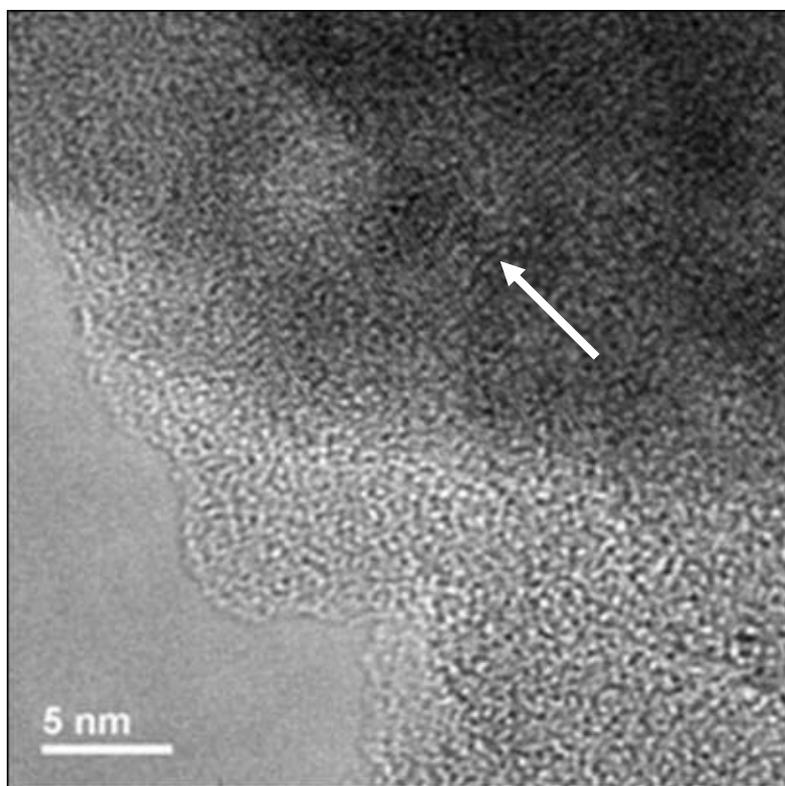


Figura 4.15: Micrografias de MET da amostra A2 com magnificação: a) 50k, b) 100k e c) 300k respectivamente.

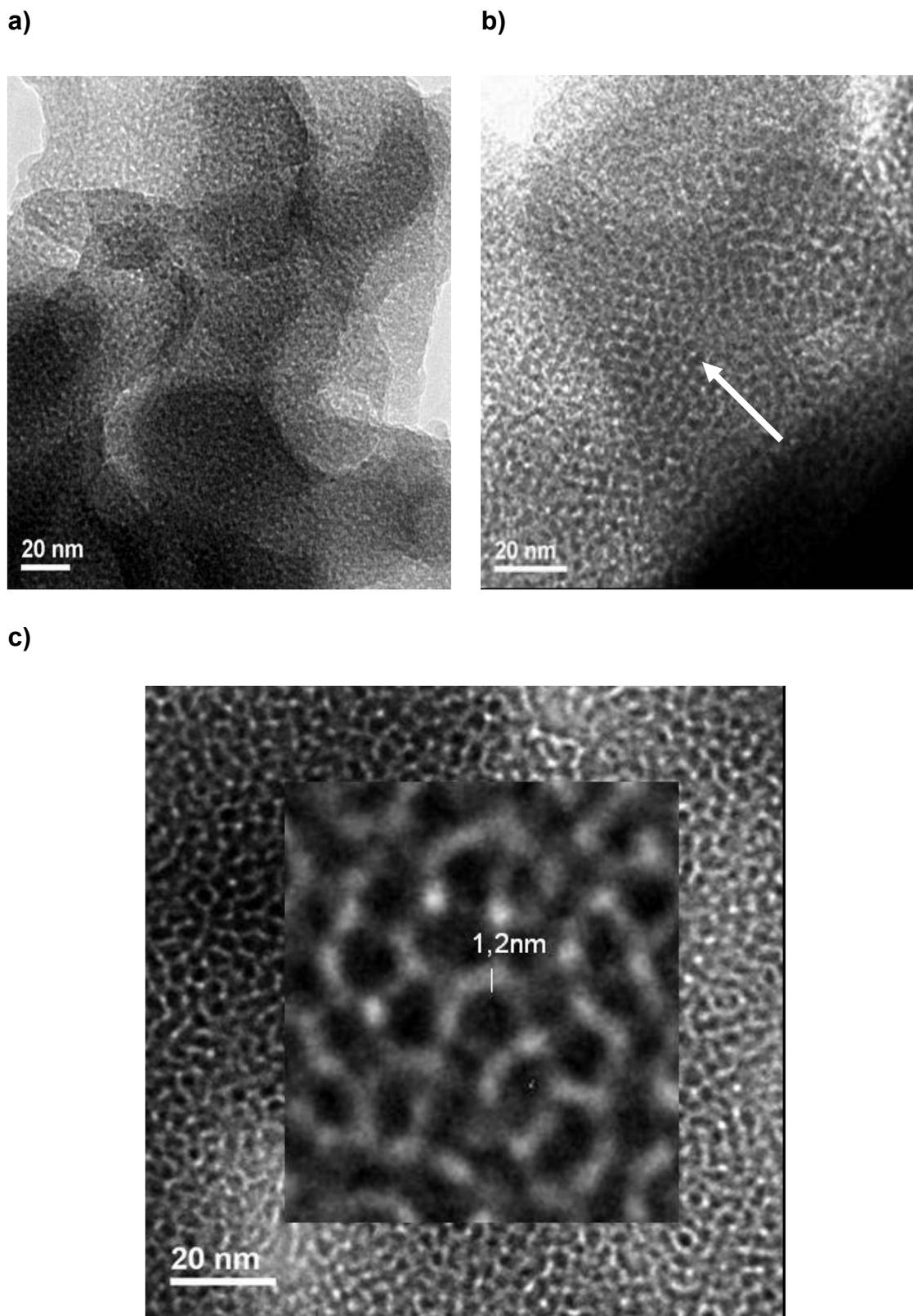


Figura 4.16: Micrografias de MET da amostra B2 com magnificação: a) 100k, b) 150k e c) 150k, respectivamente.

4.7 – Discussão Final

De acordo com os dados apresentados, a Figura 4.17 mostra um possível mecanismo para a formação da zeólita ZSM-5 a partir da mesoestruturação de “géis de sementes”. Considerando o procedimento experimental utilizado, após o envelhecimento do gel, este contém os precursores da estrutura zeolítica e com a adição do surfactante, forma-se a estrutura mesoporosa ordenada da sílica, mesmo a temperatura ambiente e dentro de poucos minutos (Lindén et al, 1998). Durante a formação da estrutura mesoporosa, os precursores da estrutura ZSM-5, como os detectados por Kirschhock et al. (1999) com dimensões de 1,3 x 1,3 x 1,0 nm e/ou anéis pequenos de 3 a 5 membros, são incorporados nas paredes dos mesoporos. A incorporação de tais precursores nas estruturas formadas é confirmada pela banda larga que aparece entre 550 e 700 cm^{-1} nos espectros no infravermelho das amostras (Figuras 4.7, 4.8 e 4.9) indicativa da presença de anéis pequenos de sílica (Kirschhock et al. 1999 e Ravishankar et al. 1999). Esses precursores agem como núcleos para a formação da ZSM-5 e não, na formação de cristais isolados de ZSM-5 (ou segregados), o que indica que seu número na fase líquida é muito pequeno para promover o crescimento de cristais. Por outro lado, eles promovem a transformação da sílica amorfa das paredes de mesoporos em estrutura microporosa (ZSM-5), resultando na expansão das paredes (Tabelas 4.7, 4.8 e 4.9).

No decorrer da cristalização, podem formar-se unidades estruturais da ZSM-5 com dimensões de aproximadamente 1,3 x 4,0 x 4,0 nm (Ravishankar et al. 1999), esse tamanho é inviável de ser acomodado na curvatura das micelas de surfactante (Pariante et al. 2005), não sendo, portanto, incorporadas nas paredes dos mesoporos. Esse fenômeno provocará, conseqüentemente, o desarranjo da ordem da estrutura mesoporosa e o crescimento dos cristais da ZSM-5.

Entretanto, a presença de mesoporos num arranjo hexagonal distorcido com diâmetros em torno de 2,5 nm, sugere que as condições de síntese das sementes da zeólita ZSM-5 na presença de CTA⁺, que foram aplicadas neste

estudo, provoca interações entre moléculas orgânicas do surfactante maiores que as interações entre as unidades estruturais inorgânicas (Stucky et al. 1997). Portanto, as micelas continuam intactas durante o desarranjo da ordem hexagonal de mesoporos provocado pelo crescimento dos cristais. Dessa maneira, durante a cristalização, as micelas que agem como um molde rígido (*hard template*) e somente se “deslocam” do eixo de simetria do arranjo mesoporoso regular (Li et al. 2005). Esse deslocamento das micelas resulta em poros com estreita distribuição de tamanho, como observado para sólidos MCM-41, mas com arranjo distorcido como se observam claramente nas micrografias MET apresentados nas Figuras 4.14, 4.15 e 4.16.

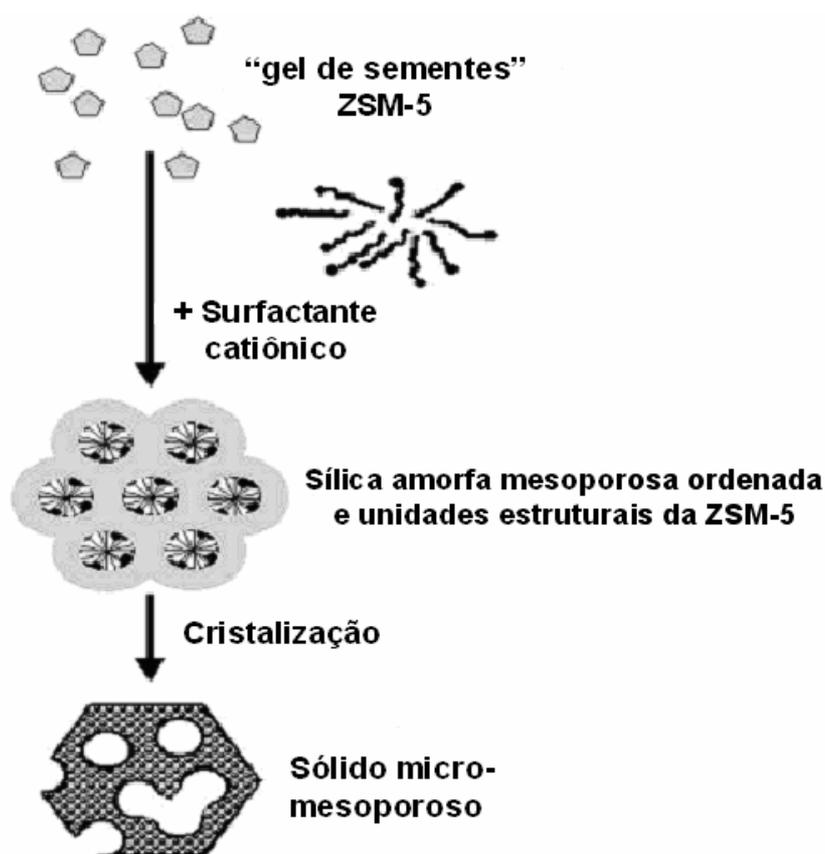


Figura 4.17: Mecanismo hipotético da formação de sólidos ZSM-5/MCM-41 a partir de "géis de sementes".

CAPÍTULO V

Conclusões

As análises por difração de raios-X em ângulos pequenos e altos mostraram a formação da fase mesoporosa em arranjo hexagonal (MCM-41) e dependendo das condições de síntese utilizadas nas etapas de envelhecimento e de cristalização/mesoestruturação, a presença também, da fase microporosa (zeólita ZSM-5). Entretanto, espectroscopia no infravermelho permitiu confirmar a presença de unidades estruturais da fase ZSM-5, mesmo quando estas não eram identificadas por difração de raios-X. Coerentemente, as isotermas de adsorção/dessorção de N₂ dos sólidos preparados apresentaram características das do tipo I (fase microporosa), do tipo IV (fase mesoporosa) e tipo I e IV (fases micro e mesoporosa). Sendo que as isotermas do tipo I e IV foram mais evidentes, nos materiais que apresentaram maior cristalinidade da fase ZSM-5. Os sólidos micro-mesoestruturados resultantes apresentaram alta área superficial específica, alto volume específico de poros e mesoporos com diâmetros entre 2 a 3 nm.

A observação dos sólidos por microscopia eletrônica de varredura mostrou uma morfologia comum para as partículas constituintes, sendo essa similar à encontrada em sólidos como a peneira molecular MCM-41. As imagens MEV evidenciaram que as fases microporosa e mesoporosa constituíam um único sólido, não estando, portanto, segregadas. A observação dessas fases foi também verificada por microscopia eletrônica de transmissão, que permitiram confirmar a presença de mesoporos em arranjo hexagonal distorcido, com diâmetros entre 2 e 3 nm e paredes com espessura da ordem das encontradas na MCM-41.

Os resultados apresentados mostram, por conseguinte, a viabilidade de se preparar sólidos micro-mesoporosos tipo Zeólita ZSM-5/Peneira Molecular MCM-41 e sugerem que a formação da estrutura microporosa procede via um processo de transformação “sólido-sólido” intrapartícula, no qual ocorre a transformação das paredes dos mesoporos em estrutura cristalina. Durante o crescimento dos cristais, as micelas do surfactante ocluídas no interior das partículas são deslocadas, ocasionando perda de simetria do arranjo mesoporoso. Entretanto, as micelas permanecem ocluídas entre os cristais formados da zeólita ZSM-5, num arranjo aleatório, resultando após a calcinação em mesoporos num arranjo irregular, mas, com diâmetros uniformes.

A otimização do conjunto de variáveis envolvidas na síntese desse tipo de sólido micro-mesoestruturado, permitirá o controle da proporção entre as fases microporosa e mesoporosa, possibilitando a preparação sob medida de novos adsorventes e catalisadores para a separação e transformação de moléculas volumosas.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Caracterizar o gel de sementes antes da adição do CTABr para verificar a natureza e as dimensões das sementes zeolíticas formadas.
- Preparar sólidos micro-mesoestruturados utilizando diferentes fontes de sílica e analisar sua influência no tempo e temperatura de envelhecimento para a formação da fase zeolítica.
- Otimizar o conjunto de variáveis envolvidas na síntese de sólidos micro-mesoestruturados com o objetivo de controlar a proporção entre as fases microporosa e mesoporosa.
- Avaliar a acidez e a atividade dos sólidos micro-mesoestruturados no processamento de moléculas volumosas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANTONELLI, D. M.; YING, J. Y. Synthesis of a stable hexagonally packed mesoporous niobium oxide molecular sieve through a novel ligand-assisted templating mechanism. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 35, 4, p. 426, 1996.
- BAERLOCHER, C. H., MEIER, W. M., OLSON, D. H., *Atlas of Zeolite Framework Types*. 5th ed., Elsevier: Amsterdam, 2001.
- BARRET, E. P., JOYNER, L. G. & HALENDA, P. P., *J. Am. Chem. Soc.*, 73, p. 373, 1951.
- BATISTA, M. S. Desproporcionamento de Alqui-Aromáticos sobre Zeólitas. *Dissertação de Mestrado*, UFSCar, 132 p, 1997.
- BATISTA, M. S. Catalisadores Cu/ZSM-5 e Fe/ZSM-5 – Avaliação na redução do NO a N₂ com hidrocarbonetos. Tese de Doutorado. Universidade Federal de São Carlos, 190 p, 2002.
- BECK, J. S., VARTULLI, J. C., ROTH, W. J., LEONOWICZ, M. E.; KRESGE, C. T., SCHMITT, K. D., CHU, C. T-W., OLSON, D.H., SHEPPARD, E.W., McCULLEN, S.B., HIGGINS, J.B., SCHLENKER, J. L. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templating. *J. Am. Chem. Soc.*, 114, p. 10834, 1992.
- BRINKER, C. J. Porous inorganic materials. *Current Opin. Sol. State & Mater. Sci.*, 1, p. 798, 1996.
- BRUNAUER, S., EMMETT, P. H. & TELLER, E. J., Adsorption of Gases in Multimolecular Layers., *J. Am. Chem. Soc.*, 60, p. 309, 1938.
- CAMBLOR, M. A., CORMA, A., PARIENTE J. P. Infrared spectroscopic investigation of titanium in zeolites. A new assignment of the 960 cm⁻¹ band. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* p. 557, 1993.
- 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*, Holanda, 158A, p. 573, 2005.
- CAMPOS, A. A., SILVA, C. R., WALLAU, M., DIMITROV, L., GONZÁLEZ, E. A. U. Sólidos Micro-Mesoestruturados ZSM-5/SBA-15 obtidos por Cristalização Secundária. *Anais 13° CBCat*, 3, p. 1757, 2005.

- CEJKA, J. Recent trends in the Synthesis of molecular sieves. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 157, p. 111, 2005.
- CHENG, C. F.; HO, D.; KLINOWSKI, J. Optimal parameters for the synthesis of the mesoporous molecular sieve [Si]-MCM-41. *J. Chem. Soc. – Faraday Trans.*, 93, 1, p. 193, 1997.
- CIOLA, R. *Fundamentos da Catálise*, 1º ed., Editora USP, 1981.
- CORMA, A. From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis. *Chemical Reviews*, 97, p. 2373, 1997.
- CULLITY, B. D. Elements of X-ray diffraction. 2. ed. EUA: Ed. Addison-Wesley Pub. Comp. Inc., 555 p. ISBN 0-201-01174-3, 1978.
- CUNDY, C. S., LOWE, B. M., SINCLAIR, D. M., Crystallisation of zeolitic molecular sieves: direct measurements of the growth behaviour of single crystals as a function of synthesis conditions. , *Faraday Discuss*, 95, p. 235, 1993.
- DAVIS, M. E., KATZ, A. E., AHMAD, W. R. Rational Catalyst Design via Imprinted Nanostructured Materials. *Chem. Mater.*, 8, p. 1820, 1996.
- DEBRAS, G., GOURGUE, A., NAGY, J. B., DE CLIPPELEIR, G. Physico-chemical characterization of pentasil type materials. I. Precursors and calcined zeolites. *Zeolites*, 5, p. 369, 1985.
- DOUGHERTY J., ITON L. E., WHITE, J. W., Room-Temperature Aging of a ZSM-5 Preparation Detected by Small-Angle X-Ray And Neutron-Scattering and Nmr-Spectroscopy, *Zeolites*, 15, p. 640, 1995.
- FIROUZI, A., ATEF, F., OERTLI, A. G., STUCKY, G. D., CHMELKA, B. F. Alkaline lyotropic silicate – Surfactant liquid crystals. *J. Am. Chem. Soc.*, 119, p. 3596, 1997.
- FLANIGEN, E. M., KHATAMI, H., SEYMENSKI, A., in *Adv. Chemistry Series 101*, E. M. FLANIGEN, L.B. SAND Eds. American Chemical Society, Washington, D.C. 1971, p. 201-228 “*apud*” KARGE, H. G., Characterization by IR spectroscopy in Verified Syntheses of Zeolitic Materials. 2nd Revised Edition, Harry Robson, editor, Elsevier, Amsterdam, p. 69, 2001.
- FRUNZ, L., PRINS, R., PIRNGRUBER, G.D. ZSM-5 precursors assembled to a mesoporous structure and its subsequent transformation into a zeolitic phase-from low to high catalytic activity. *Microporous Mesoporous Mater.* , 88, p. 152, 2006.

- GAAG, F. J. V. D., JANSEN J. C., BEKKUN, H. V. Template variation in the synthesis of zeolites ZSM-5. *Applied Catalysis*, 17, p. 261, 1985.
- GERVASINI, A., Characterization of the textural Properties of Metal Loaded ZSM-5 Zeolites, *Appl. Catal. A: General*, 180, p. 71, 1999.
- GIANNETTO, G. P. Zeolitas – Características, Propriedades y Aplicaciones Industriales. Caracas, Editorial Inovación Tecnológica, 170p, 1990.
- GIESCHE, H., Synthesis of Monodispersed Silica Powders I. Particle Properties and Reactions Kinetics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 14, p. 189, 1994.
- GOMES, E. L. Influência do tamanho dos cristalitos da zeólita ZSM-5 com razão Si/Al constante no desproporcionamento do etilbenzeno. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, 199p. 1991.
- GREGG, S. J., SING, K. S. W., Adsorption, Surface Área and Porosity. *Academic Press*, New York, 1982.
- GROEN, J. C., RAMÍREZ, J. P. Critical appraisal of mesopore characterization by adsorption analysis. *Applied Catalysis A: General*, 268, p. 121, 2004.
- GUINET, M., RIBEIRO, R., F., Zeólitos um Nanomundo ao Serviço da Catálise. Ed. Fundação Calouste Gulbenkian, p. 25, ISBN 972-31-1071-7, 2004.
- GUO, W., XIONG, C., HUANG, L., LI, Q. Synthesis and characterization of composite molecular sieves comprising zeolite Beta with MCM-41 structures. *J. Mater. Chem.*, 11, p. 1886, 2001.
- GUO W., HUANG, L., DENG, P., XUE, Z., LI, Q. Characterization of Beta/MCM-41 composite molecular sieve compared with the mechanical mixture. *Microp. Mesop. Mater.*, 44 - 45, p. 427, 2001.
- JAHN, S. L., Síntese da Zeólita ZSM-5 e Avaliação da Seletividade a Para-Xileno. *Dissertação de Mestrado*, UFSCar, 118p., 1987.
- JANSEN, J. C., VAN DER GAG, F. J., VAN BEKKUM, H., The Surfactant control of phases in the synthesis Zeolites, 3, p. 369, 1984.
- HUANG, L., GUO, W. DENG, P., XUE, Z., LI, Q. Investigation of synthesizing MCM-41 / ZSM-5 composites. *J. Phys. Chem. B*, 104, p. 2817, 2000.
- HUO, Q., MARGOLESE, D. L., CIESLA, U., LEONOWICZ, M. E., FENG, P., GIER, T., SIEGER, P., FIROUZI, A., CHEMELKA, B. F., SCHÛTH, F., STUCKY, G. D. Organization of organic molecules with inorganic

- molecular species into nanocomposite biphasic arrays. *Chem. Mater.*, 6, p. 1176, 1994.
- KARLSSON, A., STÖCKER, M., SCHIMIDT, R., Composites of Micro and Mesoporous Materials: Simultaneous Syntheses of MFI/MCM-41 Like Phases by a Mixed Templates Approach. *Microporous Mesoporous Materials*, 27, p. 181, 1999.
- KIRSCHHOCK, C. E. A., RAVISHANKAR, R., VAN LOOVEREN, L., JACOBS, P. A., MARTENS, J. A. Mechanism of Transformation of Precursors into Nanoslabs in the Early Stages of MFI and MEL Zeolite Formation from TPAOH-TEOS-H₂O and TBAOH-TEOS-H₂O Mixtures, *J. Phys. Chem. B*, 103, p. 4972, 1999.
- KLOETSTRA, K. R., JANSEN, J. C., VAN BEKKUM, H. Mesoporous material containing framework tectosilicate by pore-wall recrystallization. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2281, 1997.
- KOKOTAILO, G. T., LAWTON, S. L., OLSON, D. H. Structure of synthetic zeolite ZSM-5. *Nature*, 272, p. 437, 1978.
- KRESG, C. T., LEONOWICZ, M. E., ROTH, W. J., VARTULI, J. C., BECK, J. S., Ordered mesoporous Molecular Sieves Synthesized by a Liquid-Crystal Template Mechanism. *Nature*, 359, p. 710, 1992.
- KRUK, M., JARONIEC, M., SAYARI, A. Application of Large Pore MCM-41 Molecular Sieves to Improve Pore Size Analysis Using Nitrogen Adsorption Measurements. *Langmuir*, 13, p. 6267, 1997.
- LINDEN, M., SCHUNK, S. A., SCHUTH, F. In situ x-ray diffraction study of the initial stages of formation of MCM-41 in a tubular reactor. *Angewandte Chemie, Int. Ed.*, 37, 6, p. 821, 1998.
- LIU, Y., ZHANG, W., PINNAVAIA, T. J. Steam-stable aluminosilicate mesostructures assembled from zeolite type seeds. *J. Am. Chem. Soc.*, 122, p. 8791, 2000.
- LIU, Y., ZHANG, W., PINNAVAIA, T.J., Steam-Stable MSU-S Aluminosilicate Mesostructure-Assembled from Zeolite ZSM-5 and Zeolite Beta Seeds, *Angew. Chem. Int.*, 40, p. 1255, 2001.
- LIU, S., KONG, L., YAN, X., HE, A. Synthesis of hierarchically structured MCM-41 with high hydrothermal stability and its application in environmental catalysis. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 156, p. 379, 2005.
- LUNA, J. F., SCHUCHARDT, U., Modificação de zeólitas para o uso em catalise. *Química Nova*, v. 24, n° 6, p. 885, 2001.

- MARTINS, R. L., Espectroscopia ao Infravermelho – Acidez de Catalisadores. *2º Curso Ibero-Americano sobre Caracterização de Catalisadores e Adsorventes*, p. 218, 2001.
- MARTINS, L., PEGUIN, R. P. S., URQUIETA-GONZÁLEZ E. A. Cu AND Co EXCHANGED ZSM-5 ZEOLITES – ACTIVITY TOWARDS NO REDUCTION AND HYDROCARBON OXIDATION. *Química. Nova*, 29, 2, p. 223, 2006.
- MEIER, W. M.; OLSON, D. H. Atlas of zeolite structure types. 3ª Ed. Revis., Ed. Butterworth-Heinemann (Reed Publishing – USA, Inc.), 1992. 201 p. ISBN 0-7506-9331-2.
- MOHAMED, R. M., FOUAD, O. A., ISMAIL, A. A., IBRAHIM, I. A. Influence of crystallization times on the synthesis of nanosized ZSM-5. *Materials Letters*, 59, p. 3441, 2005.
- MOKAYA, R., XIA, Y. On the Synthesis And Characterization of ZSM-5/MCM-48 Aluminosilicate Composite Materials. *J. Mater. Chem.*, 14, p. 863, 2004.
- NAGY, J. B., BODART, P., HANNUS, I., KIRICSI, I. Synthesis, chacterization and use of zeolitic microporous materials. 1. ed., Hungria, Ed. DecaGen Ltd., 1998. 192 p. ISBN 963-04-9750-6.
- NOTARI, B. Microporous Crystalline titanium silicates. *Adv. Catal.*, 41, p. 253, 1996.
- OCCELLI, M. L., BIZ, S., AUROUX, A., RAY, G. J., Effects of the Nature of the Aluminum Source on the Acidic Properties of same Mesostructured Materials., *Microporous and Mesoporous Materials*, 26, p. 193, 1998.
- ON, D. T., ZAIDI, S. M. S., KALIAGUINE, S., Stability of Mesoporous Aluminosilicate MCM-41 under Vapor Treatment, Acidic and Basic Conditions., *Microporous and Mesoporous Materials*., 22, p. 211, 1998.
- ON, D. T.; KALIAGUINE, S. Large-pore mesoporous materials with semi-crystalline zeolítica frameworks. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40, 17, p. 3248, 2001.
- PARIENTE, J. P., DÍAZ, I., AGÚNDEZ , J. Organising Disordered Matter: Strategies for Ordering the network of mesoporous Materials. *Chimie*, 8, p. 569, 2005.
- SCHNEIDER, P. Adsorption isotherms of microporous-mesoporous solids revisited. *Applied Catalysis General*, 129, p. 157, 1995.

- PATARIN J., LEBEAU B., ZANA R., "Recent advances in the formation mechanisms of organized mesoporous materials". *Current Opinion in Colloid Interface Science*, 7, p. 107, 2002.
- PROKEŠOVÁ, P., MINTOVA, S., CEJKA, J., BEIN, T. Preparation of nanosized micro/ mesoporous composites. *Mater. Sci. Eng. C*, 23, p. 1001, 2003.
- RAVISHANKAR, R., KIRSCHHOCK, C. E. A , KNOPS-GERRITS, P. P., FEIJEN, E. J. P., GROBET, P. J., VANOPPEN, P., DE SCHRYVER, F. C., MIEHE, G., FUERS, H., SCHOEMAN, B. J., JACOBS P. A., MARTENS, J. A. Characterization of Nanosized Material Extracted from Clear Suspensions for MFI Zeolite Synthesis. *J. Phys. Chem. B*, 103, p. 4960, 1999.
- ROTH, W. J., VARTULI, J. C. Synthesis of Mesoporous Molecular Sieves. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 157, p. 91, 2005.
- SHOOG, D. A. Principles of Instrumental Analysis, 3 ed., Philadelphia, *Saunders College Publishing*, 879p., 1985.
- SING, K. S. W., EVERETT, D. H. HAUL, R. A. W., Moscou. L., Pierotti, R. A., Rouquérol, J., Siemieniowska, T., *Pure Appl. Chem.*, 57, 603, 1985.
- SING, K. S. W. Empirical method for analysis of adsorption isotherms. *Chem. Ind.*, 44, p. 1520, 1968.
- STUCKY, G. D., HUO, Q., FIROUZI, A., CHMELKA, B. F., SCHACHT, S., VOIGT-MARTIN, I. G., SCHÜTH, F. Directed synthesis of organic/inorganic composite structures. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 105, p. 3, 1997.
- TREACY, M. M. J., HIGGINS, J. B., Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites. Elsevier, 4th Revised Edition, 2001.
- VERHOEF, M. J.; KOOYMAN, P. J.; VAN DER WAAL, J. C.; RIGUTTO, M. S.; PETERS, J. A.; VAN BEKKUM, H. Partial transformation of MCM-41 material into zeolites: formation of nanosized MFI type crystallites. *Chem. Mater.*, 13, p. 683, 2001.
- WALLAU, M., TISSLER, A., THOME, R., UNGER, K., "Verfahren zur Herstellung von Gallosilikaten und ihre Verwendung zur herstellung von Katalysatoren und/oder Adsorbentien" Ger. Patent 4005613 , 1990.
- WALLAU M., Zeolithanaloge Gallosilikate mit MFI Struktur -Synthese und Eigenschaften. Tese de Doutorado, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 1991.

- 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, p. 547, 1998.
- ZHANG, Z., HAN, Y., XIAO, F. S., QIU, S., ZHU, L., WANG, R., YU, Y., ZHANG, Z., WANG, Y., SUN, H., ZHAO, D., WEI, Y., Mesoporous Aluminosilicates with Ordered Hexagonal Structure, Strong Acidity, and Extraordinary Hydrothermal Stability at High Temperatures, *J. Am. Chem. Soc.* 123, p. 5014, 2001.

ANEXOS

ANEXO A

Método Alfa-s (α_s) para Adsorção/Dessorção de N₂

Nos cálculos de parâmetros texturais como volume de poros total (V_t), o volume de microporos (V_{mi}), o volume dos mesoporos primários (V_{mp}), o volume dos mesoporos secundários (V_{ms}), a área superficial externa (S_{ex}) e a área superficial de mesoporos primários (S_{mp}) foram empregado o método comparativo alfa- α_s . Este método foi proposto por Sing em 1968 e é em vários aspectos muito similar ao Método t-plot de Bøer et al. (1965), o qual se baseia na atribuição de que a adsorção que ocorre nos mesoporos de um adsorvente sob estudo, segue essencialmente o mesmo curso da adsorção em um material de referência não poroso ou macroporoso, que possua propriedades superficiais similares. O material empregado como referência para este método foi a sílica macroporosa Fluka Chemika (CPG 10 – 500 Å) com área superficial específica de 50 m²/g, volume de poros de 1,15 cm³/g e diâmetro médio de poros de 50,5 nm.

No método α_s a isoterma de adsorção, $v(p)$, do adsorvente que está sob estudo, é expressa como uma função do volume adsorvido no sólido de referência. Uma isoterma fornece a relação necessária entre a pressão e o volume adsorvido neste padrão. A adsorção na referência é escrita como uma adsorção padrão reduzida na forma α_s como a equação A.1:

$$\alpha_s = \frac{v_{ref}(P)}{v_{0,4ref}} \quad (A.1)$$

onde:

$v_{ref}(P)$ e $v_{0,4ref}$ são as quantidades adsorvidas pelo sólido padrão como uma função da pressão e da quantidade adsorvida em $p/p_0 = 0,4$, respectivamente.

A Figura A.1 representa um exemplo de gráfico α_s obtida neste trabalho.

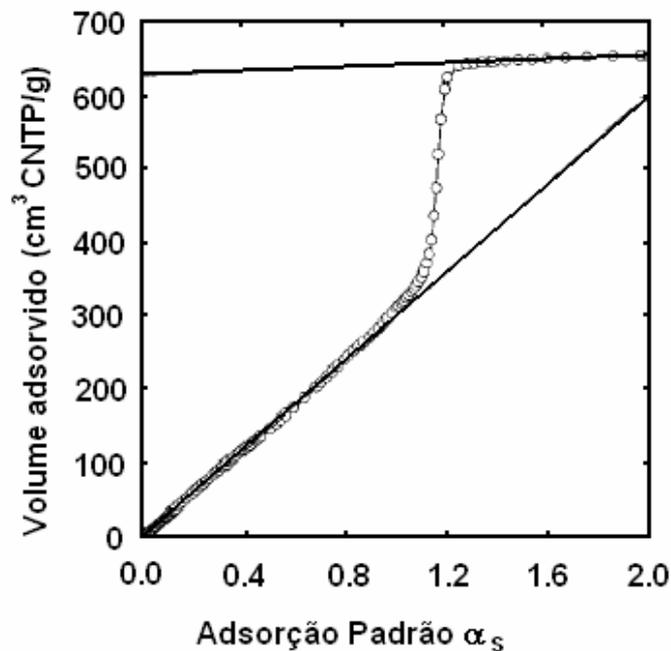


Figura A.1: Gráfico α_s representativo das amostras obtidas, onde são observadas as regiões linearizadas em baixas e altas pressões relativas.

Os dados de adsorção em baixas pressões podem ser empregados para avaliar a área superficial (S_T) e o volume de microporos (V_{mi}), de acordo com a seguinte expressão A.2:

$$V = V_{mi} + \eta_1 \alpha_s \quad (\text{A.2})$$

onde:

η_1 : inclinação da reta da região de baixa pressão no gráfico α_s ;

V_{mi} : intercepto no eixo das ordenadas e fornece a quantidade adsorvida nos microporos;

O limite inferior dessa região corresponde à pressão relativa na quais possíveis microporos estejam completamente preenchidos pelo adsorbato. Quando não existem microporos em uma dada amostra, o intercepto ocorre na origem. O limite superior também é imposto para excluir a pressão onde se inicia o processo de condensação capilar nos mesoporos primários, usualmente, α_s de 0,7 é apropriado.

O intercepto V_{mi} pode ser utilizado para o cálculo do volume de microporos V_{mi} (equação A.3):

$$V_{mi} = V_{mi} K \quad (\text{A.3})$$

onde:

K : fator de conversão entre o volume do gás e do adsorbato líquido ($K = 0,0015468$ para o N_2 a 77 K);

V_{mi} e V_{mi} : são expressos em cm^3/g e cm^3 CNTP /g, respectivamente.

O coeficiente angular η_1 está relacionado à área superficial total (S_T), através da expressão (A.4):

$$S_T = \eta_1 S_{BET,ref} / V_{0,4,ref} \quad (\text{A.4})$$

onde:

$S_{BET,ref}$: área BET

$V_{0,4,ref}$: volume adsorvido na pressão relativa 0,4 para o adsorvente de referência.

A região de pressão mais alta, onde α_s é maior do que 0,7 pode ser empregada para o cálculo do volume de mesoporos primários, (V_{mp}), e no cálculo da área superficial externa, (S_{ex}) que é a área superficial de mesoporos secundários e macroporos. Esta região pode ser descrita pela expressão (A.5):

$$V = V_{mp} + \eta_2 \alpha_s \quad (\text{A.5})$$

onde

η_2 : inclinação da reta da região de alta pressão no gráfico α_s ;

V_{mp} : intercepto no eixo das ordenadas; fornece a quantidade adsorvida nos mesoporos e pode ser utilizado para calcular o volume de mesoporos primários V_{mp} .

O volume de mesoporos primários (V_{mp}) é calculado através da fórmula (A.6):

$$V_{mp} = V_{mp} K \quad (\text{A.6})$$

O coeficiente angular η_2 , o qual está relacionado à área superficial externa (S_{ex}) através da relação (A.7):

$$S_{ex} = \eta_2 S_{BET,ref} / V_{0,4,ref} \quad (\text{A.7})$$

Assim, a área superficial de mesoporos primários (S_{mp}) é obtida a partir da diferença entre a área superficial total e a área superficial externa (equação A.8):

$$S_{mp} = S_T - S_{ex} \quad (\text{A.8})$$

O volume total de poros, (V_t), foi calculado em um único ponto de adsorção, onde a pressão relativa é máxima, considerando-se que o poro estava cheio com o nitrogênio no estado líquido. Neste caso, empregou-se o fato de conversão entre os estados gasoso e líquido do nitrogênio, K a 77 K que equivale a $0,0015468 \text{ cm}^3$ nas CNPT, de acordo com a expressão (A.9):

$$V_t = V_{0,98} K \quad (\text{A.9})$$

Conhecendo-se o valor total de volume poros, o valor do volume de microporos e o valor de mesoporos primários, calculou-se o volume de mesoporos secundários, (V_{mp}), através da seguinte equação (A.10):

$$V_{sec} = V_T - V_{mp} - V_{mi} \quad (\text{A.10})$$

ANEXO B

Difratograma de raios-X da estrutura hexagonal MCM-41 utilizado como referência.

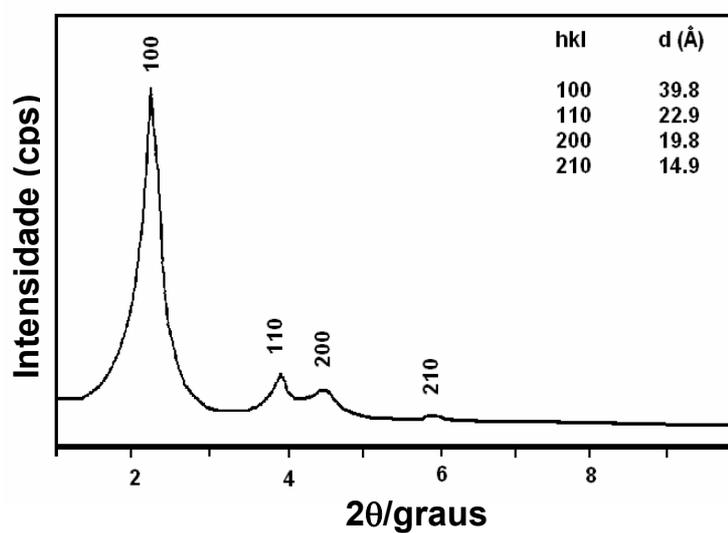


Figura B.1: Difratograma de raios-X típico da MCM-41 (Roth e Vartuli, 2005).

ANEXO C

Difratograma de raios-X da estrutura microporosa ZSM-5 utilizado como referência.

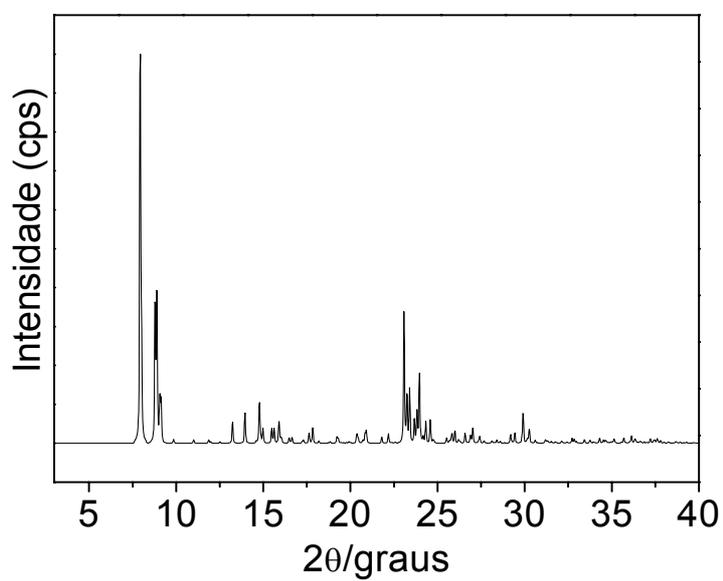


Figura C.1: Difratograma de raios-X típico da zeólita ZSM-5 (Treacy e Higgins, 2001).

ANEXO D

Imagem de microscopia eletrônica de varredura da estrutura hexagonal MCM-41.

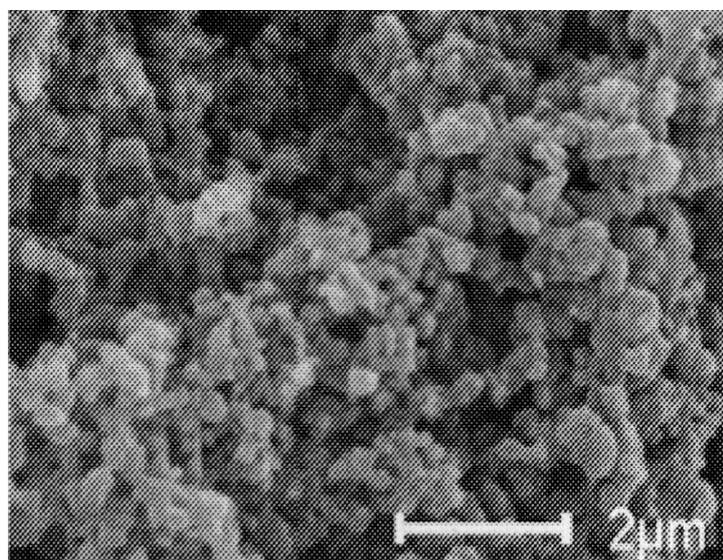


Figura D.1: Imagem de MEV estrutura hexagonal MCM-41, (Liu et al. 2005).

ANEXO E

Imagem de microscopia eletrônica de varredura da estrutura microporosa ZSM-5.

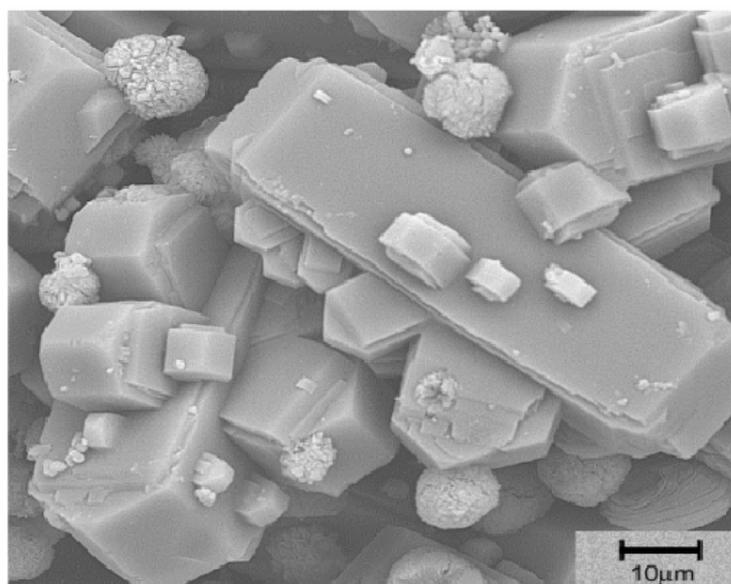


Figura E.1: Imagem de MEV da estrutura microporosa ZSM-5 (Martins et al. 2006).

ANEXO F**Fórmulas utilizadas:**

◀ Cálculo do parâmetro de rede do arranjo hexagonal (a_H) (Cullity, 1978):

- estrutura com arranjo hexagonal:

$$a_H = d_{hkl} \sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)} \quad \text{F.1}$$

onde:

(hkl): igual 100.

◀ Cálculo da espessura de parede (E_p):

- estrutura com arranjo hexagonal (Grün et al. 1999):

$$E_p = (a_0) - (D_p) \quad \text{F.2}$$

onde:

a_H = parâmetro de rede do arranjo hexagonal

D_p = diâmetro de poros.