

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

**FORMAÇÃO DE MESOPOROS NA SÍNTESE DE ZEÓLITAS
ZSM-5 VIA NANOMOLDAGEM – AVALIAÇÃO NO
CRAQUEAMENTO DE *n*-DECANO**

Camila Ramos da Silva

Orientador: Prof. Dr. Ernesto Antonio Urquieta-González

São Carlos-SP

2008

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

**FORMAÇÃO DE MESOPOROS NA SÍNTESE DE ZEÓLITAS
ZSM-5 VIA NANOMOLDAGEM – AVALIAÇÃO NO
CRAQUEAMENTO DE *n*-DECANO**

Camila Ramos da Silva

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

2008

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

S586fm

Silva, Camila Ramos da.

Formação de mesoporos na síntese de zeólitas ZSM-5 via nanomoldagem – avaliação no craqueamento de n-decano / Camila Ramos da Silva. -- São Carlos : UFSCar, 2008. 126 f.

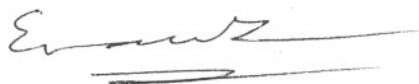
Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2008.

1. Catálise. 2. Compósitos. 3. Zeólita. 4. ZSM-5.
5. Craqueamento catalítico. 6. Peneira molecular. I. Título.

CDD: 660.2995 (20ª)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
CAMILA RAMOS DA SILVA APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE
SÃO CARLOS, EM 04 DE ABRIL DE 2008.

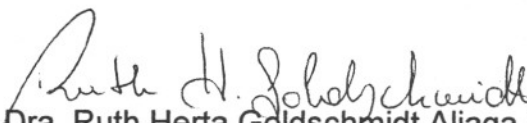
BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. Ernesto Antonio Urquieta-Gonzalez
Orientador, PPG-EQ/UFSCar



Prof. Dr. Wilhelm Martin Wallau
IQG/UFPeI



Profa. Dra. Ruth Herta Goldschmidt Aliaga Kiminami
DEMA/UFSCar



Prof. Dr. Dilson Cardoso
PPG-EQ/UFSCar

"A mente que se abre a uma nova idéia jamais
volta ao seu tamanho original."
(Albert Einstein)

***Dedico este trabalho primeiramente a Deus e, aos meus pais,
Valderesse e Joaquim por todo amor e incentivo.***

*Aos meus **pais**, ao meu **irmão Cássio**,
aos meus **mestres**, aos meus **amigos**
e a todos que me apoiaram nesta caminhada...*

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a todos que contribuíram, direta ou indiretamente, para realização deste trabalho, não somente no aspecto profissional, mas também pessoal através da amizade e companheirismo.

Ao **Prof. Dr. Ernesto A. Urquieta-González**, pela orientação, amizade e dedicação durante todo o trabalho de tese.

Ao **Prof. Dr. Martin Wallau** e ao **Prof. Dr. Marcelo Batista** pelos ensinamentos, ajudas experimentais, conselhos, amizade e apoio no desenvolvimento deste trabalho.

Ao **Grupo Virgolino de Oliveira S/A Açúcar e Álcool**, em especial ao meu chefe **Adilson Giacomelli**, que autorizou os meus afastamentos necessários para a conclusão deste trabalho.

À **Rita Karolinny Chaves de Lima, Edilene Deise da Silva, Antônio Vieira Lima Neto, Cristina Neves Passos e Eduardo Baston** pelos conselhos, ajudas experimentais e amizade que foram de grande importância.

Aos amigos do Laboratório de Catálise que propiciaram um ambiente agradável de trabalho.

Aos técnicos (**Francisco** (Espanhol) e **Rômulo**) e à equipe do Laboratório de Catálise do Departamento de Engenharia Química da UFSCar pelas ajudas e orientações técnicas.

Aos técnicos do Departamento de Engenharia de Materiais e do Departamento de Química pela ajuda nas análises de microscopia eletrônica de varredura e de transmissão, espectroscopia na região do infravermelho e ressonância magnética nuclear do núcleo ^{27}Al .

Aos meus amigos **Patrícia Nagliate, Patrícia Moreira, Marli Lanson, Laura Siqueira, Vanessa Oliveira, Fernanda Ferrari, Daniel Rosim, Luciana de Deus, Vanessa Santos, Eduardo Tanabe, Lucas Meili, Alexandre Bôscar, Elizabeth Fontoura, Karina Almeida, Ediane Scherer, Fabrício Barsi, Demian Fabiano, Carlos Minoru, André da Silva e Miriam Tokumoto** que estiveram presentes em todo o momento com apoio, carinho e amizade.

À FAPESP pela bolsa e apoio financeiro à aquisição de material de consumo e apresentação do trabalho em congressos.

PUBLICAÇÕES

Trabalhos Completos em Periódicos

SILVA, C. R.; WALLAU, M.; PRADO, E. P.; LIMA, R. K. C.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A. "Porous carbons cast from meso- or nonporous silica nanoparticles". *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 165, p. 337-380, 2007.

CAMPOS, A. A.; DIMITROV, L. D.; SILVA, C. R.; WALLAU, M.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A. "Recrystallisation of mesoporous SBA-15 into microporous ZSM-5". *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 95, p. 92-103, 2006.

SILVA, C. R.; WALLAU, M.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A. "Mesoporous carbons prepared by nano-casting with meso- or non-porous silica nanoparticles". *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 17, p. 1170-1180, 2006.

CAMPOS, A. A.; SILVA, C. R.; DIMITROV, L. D.; WALLAU, M.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A. "Secondary Crystallisation of SBA-15 in the presence of TPAOH and aqueous glycerol - influence of the water content". *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 162, p. 347-354, 2006.

WALLAU, M.; DIMITROV, L. D.; SILVA, C. R.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A. "Mesoporous ZSM-5 prepared by sequential nanocasting of MCM-41 nanospheres". *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 162, p. 409-416, 2006.

Trabalhos Completos em Anais de Congressos

SILVA, C. R.; LIMA, R. K. C.; WALLAU, M.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A. “Aplicação de Carbonos Porosos na Síntese de Zeólitas ZSM-5 contendo Mesoporos”. Anais CD do IV Congresso Brasileiro de Carbono, Gramado (RS), 2007.

SILVA, C. R.; BATISTA, M. S.; GONÇALVES, M. L.; WALLAU, M.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A. “Compósitos Zeólita ZSM-5/MCM-41 – Avaliação no Craqueamento do n-Decano”. Anais CD do 14º Congresso Brasileiro de Catálise, Porto de Galinha (PE), 2007.

SILVA, C. R.; CAMPOS, A. A.; DIMITROV, L.; WALLAU, M.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A. “Secondary crystallisation of SBA-15 in the presence of TPAOH and aqueous glycerol – Influence of the water content”. Anais do 9th International Symposium, Louvain-la-Neuve (Bélgica), 2006.

SILVA, C. R.; CAMPOS, A. A.; WALLAU, M.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A. “Formação de ZSM-5 durante a cristalização secundária de SBA-15 – Influencia do tempo de cristalização e do teor de água”. Anais CD do XX Simpósio Ibero-americano de Catálise, Gramado (RS), 2006.

SILVA, C. R.; WALLAU, M.; URQUIETA-GONZALEZ, E. A. “Zeólita ZSM-5 mesoporosa preparada por mano-moldagem sequencial a partir de microesferas de sílica com estrutura MCM-41”. Anais CD do XX Simpósio Iberoamericano de Catálise, Gramado (RS), 2006.

Resumos Expandidos em Anais de Congressos

SILVA, C. R.; WALLAU, M.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A. "Porous Carbons Cast from Meso- or non-porous silica nanoparticles". In: 5th International Mesostructured Materials Symposium, 2006, Shanghai (China). Books Of Abstracts: Fudan University, 2006. p. 563-564.

WALLAU, M.; SILVA, C. R.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A. "Sequentially nano-casting applied to synthesise MFI-zeotypes with high external surface area". In: International Symposium on Zeolites and Microporous Crystal, 2006, Yonago, (Japão). Book of Abstracts, 2006. p. 108.

RESUMO

A utilização de zeólitas no craqueamento de hidrocarbonetos é limitada devido a não permitir a difusão de moléculas de tamanho maior que o diâmetro de seus microporos ($< 0,74$ nm). Por outro lado, as peneiras moleculares mesoporosas, como a MCM-41, MCM-48 ou SBA-15 com diâmetro de poros de até 10 nm, no caso das duas primeiras, e de até 30 nm no caso da última, possuem baixas estabilidade hidrotérmica e atividade catalítica. Para superar essas restrições, estuda-se a preparação de materiais que combinem a elevada atividade catalítica das zeólitas com a melhor acessibilidade dos materiais mesoporosos. Dentre os métodos possíveis, a síntese de zeólitas em espaço confinado (nanomoldagem), surge como uma potencial alternativa. Nessa técnica: 1) uma sílica mesoporosa ou não porosa é impregnada com um composto orgânico precursor de carbono, sendo o sólido posteriormente carbonizado; 2) o carbono poroso é obtido após dissolução da sílica com ácido fluorídrico ou hidróxidos alcalinos; 3) os poros do carbono são preenchidos com o gel de síntese da zeólita, a qual se forma após cristalização; 4) finalmente o molde de carbono e o agente direcionador da microestrutura são eliminados via calcinação.

No presente trabalho, utilizou-se a técnica descrita para a síntese de zeólitas ZSM-5 nanomoldadas em carbonos porosos, os que foram obtidos utilizando como molde sílicas não porosas ou mesoporosas (MCM-41, MCM-48 e SBA-15). Os difratogramas de raios X das zeólitas preparadas não apresentaram picos de difração em ângulos menores que $5^\circ(2\theta)$, mostrando que o ordenamento das fases mesoporosas não foi replicado, porém, os resultados de fisissorção de nitrogênio indicaram a presença de mesoporos, sugerindo que nanotubos de carbono formados nos mesoporos dos moldes de sílica foram ocluídos nos cristais da ZSM-5. Os mesoporos observados nas zeólitas Z_{np} , nanomoldadas em carbono obtido da sílica não porosa, foram atribuídos aos espaços intercristalinos resultantes do empacotamento de cristais nanométricos da zeólita ZSM-5. A formação de mesoporos nas zeólitas ZSM-5 durante o processo de cristalização em espaço confinado (nanomoldagem) foi consideravelmente favorecida pelo envelhecimento do gel de síntese à temperatura ambiente e sem aplicação de agitação. Esse procedimento permitiu a obtenção a 180°C de zeólitas com alta cristalinidade e em menor tempo de cristalização. Entretanto, como verificado por ^{27}Al -RMN, o alumínio foi incorporado parcialmente na estrutura da zeólita, permanecendo como alumina na superfície dos cristais, o que provocou menor atividade para o craqueamento de *n*-decano quando comparado com uma zeólita ZSM-5 convencional com relação Si/Al próxima.

ABSTRACT

The use of zeolites in the cracking of hydrocarbons is limited because the molecules higher than 0.74 nm do not diffuse in their micropores. In the other hand, molecular sieves as MCM-41, MCM-48 ou SBA-15, whose diameters are up 10 nm for the two formers and up to 30 nm for the last, have low hydrothermal stability and catalytic activity. To overcome those limitations, many studies are devoted to prepare materials, which can combine the high activity of zeolites with the better accessibility of the mesoporous materials.

Among the possible methods, the synthesis of zeolites in confined spaces (nanocasting) it is seem as a powerful alternative. In this method: 1) a mesoporous or non-porous silica is impregnated with an organic compound, which act as a carbon precursor, after being carbonized; 2) the porous carbon is subsequently obtained by treatment with hydrofluoric acid or alkaline hydroxides; 3) the porous of the carbon are filled with the zeolite synthesis gel, which is formed after crystallization; 4) finally, the mold of the carbon and the template of the zeolite microstructure are eliminated by calcination.

In the present work, it was used the above described method for the synthesis of nanocasting ZSM-5 zeolites using porous carbon, which were prepared from non-porous or mesoporous silica moulds (MCM-41, MCM-48 e SBA-15). The XRD of the prepared zeolites did not show diffraction peaks in the low angle region ($< 5^\circ 2\theta$), showing that the inverse replica of the mesoporous silicas was not obtained. However, the nitrogen sorption measurements evidenced the presence of mesoporous, which resulted from the carbon nanotubes occluded during the ZSM-5 crystals formation. The mesopores observed in the Z_{np} , nanocast from non-porous silica, were attributed to the inter-crystalline spaces generated by the agglomeration of ZSM-5 nanocrystals. The mesoporous formation in the ZSM-5 zeolites during the crystallization in a confined space (nanocating) was considerably favored by the ageing of the synthesis gel at the laboratory temperature and without stirring. That procedure allows the preparation at 180 °C of ZSM-5 zeolites with high crystallinity and in a lower time. Nevertheless, as verified by $^{27}\text{Al-NMR}$, the aluminum was incorporated partially in the zeolite microstructure, remaining as alumina in the crystal surface, which leads to a lower activity in the n-decane cracking when compared with a conventional ZSM-5 zeolite with a similar Si/Al ratio.

SUMÁRIO

| | Página |
|---|---------------|
| DEDICATÓRIA..... | iv |
| AGRADECIMENTOS..... | vi |
| PUBLICAÇÕES..... | vii |
| RESUMO..... | x |
| ABSTRACT..... | xi |
| SUMÁRIO..... | xii |
| ÍNDICE DE FIGURAS..... | xvii |
| ÍNDICE DE TABELAS..... | xxiii |
| | |
| CAPÍTULO I | |
| 1.0. Introdução..... | 1 |
| | |
| CAPÍTULO II | |
| 2.0. Revisão Bibliográfica..... | 3 |
| 2.1. Peneiras Moleculares..... | 3 |
| 2.2. Peneiras Moleculares Microporosas..... | 4 |
| 2.2.1. A zeólita ZSM-5..... | 9 |
| 2.2.1.1. Síntese de zeólitas ZSM-5..... | 12 |

| | |
|--|----|
| 2.2.2. Peneiras moleculares microporosas e suas aplicações..... | 15 |
| 2.3. Peneiras Moleculares Mesoporosas..... | 17 |
| 2.3.1. Família M41S..... | 18 |
| 2.3.1.1. Mecanismo de formação das estruturas da família M41S..... | 23 |
| 2.3.2. Peneira molecular mesoporosa SBA-15..... | 25 |
| 2.3.2.1. Mecanismo de formação da SBA-15..... | 25 |
| 2.4. Materiais Micro- Mesoporosos..... | 29 |
| 2.4.1. Cristalização secundária..... | 31 |
| 2.4.2. Mesoestruturação de precursores zeolíticos | 32 |
| 2.4.3. Nanomoldagem..... | 35 |
| 2.5. Reação de Craqueamento de <i>n</i> -decano..... | 46 |
| CAPÍTULO III | |
| 3.0. Materiais e Métodos..... | 49 |
| 3.1 Materiais..... | 49 |
| 3.2. Preparação dos Moldes de Sílica..... | 50 |
| 3.2.1. Sílica não porosa..... | 50 |
| 3.2.2. Sílica MCM-41 e MCM-48..... | 50 |
| 3.2.3. Peneira Molecular Si-SBA-15..... | 51 |
| 3.3. Preparação dos Carbonos Porosos..... | 51 |

| | |
|--|----|
| 3.3. Preparação de Zeólitas ZSM-5..... | 52 |
| 3.5. Técnicas de Caracterização..... | 53 |
| 3.5.1. Difração de raios X..... | 53 |
| 3.5.2. Adsorção/Dessorção de nitrogênio..... | 57 |
| 3.5.3. Análise química..... | 60 |
| 3.5.4. Ressonância magnética nuclear do núcleo ^{27}Al (^{27}Al -RMN).... | 60 |
| 3.5.5. Espectroscopia na região do infravermelho..... | 61 |
| 3.5.6. Microscopia eletrônica de varredura..... | 62 |
| 3.5.7. Microscopia eletrônica de transmissão..... | 62 |
| 3.6. Avaliação Catalítica..... | 63 |
| 3.6.1. Determinação da atividade catalítica..... | 64 |
| CAPÍTULO IV | |
| 4.0. Resultados e Discussão..... | 66 |
| 4.1. Caracterização dos Moldes de Sílica..... | 66 |
| 4.1.1. Difração de raios X..... | 66 |
| 4.1.2. Adsorção/Dessorção de nitrogênio..... | 69 |
| 4.1.3. Microscopia eletrônica de varredura..... | 73 |
| 4.2. Caracterização dos Carbonos Porosos..... | 75 |
| 4.2.1. Difração de raios X..... | 75 |
| 4.2.2. Adsorção/Dessorção de nitrogênio..... | 79 |

| | |
|---|-----|
| 4.2.3. Microscopia eletrônica de varredura..... | 83 |
| 4.3. Caracterização das Zeólitas ZSM-5..... | 86 |
| 4.3.1. Difração de raios X..... | 86 |
| 4.3.2. Adsorção/Dessorção de nitrogênio..... | 90 |
| 4.3.3. Análise química..... | 96 |
| 4.3.4. Espectroscopia na região do infravermelho..... | 97 |
| 4.3.5. Ressonância magnética nuclear do núcleo 27Al..... | 98 |
| 4.3.6. Microscopia eletrônica de varredura..... | 100 |
| 4.3.7. Microscopia eletrônica de transmissão..... | 105 |
| 4.3.8. Avaliação catalítica..... | 105 |
| CAPÍTULO V | |
| 5.0. Conclusões..... | 108 |
| SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS..... | 109 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 110 |
| ANEXO A..... | 116 |
| ANEXO B..... | 117 |
| ANEXO C..... | 118 |
| ANEXO D..... | 119 |

| | |
|--------------|-----|
| ANEXO E..... | 120 |
| ANEXO F..... | 121 |
| ANEXO G..... | 122 |

ÍNDICE 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 em (b) (Luna et al., 2001)..... | 4 |
| 2.2 | Esquema ilustrativo de (a) uma unidade básica de construção de zeólitas e (b) cátions Na ⁺ compensando as cargas negativas geradas ao redor dos átomos de Al (Campos, 2004)..... | 5 |
| 2.3 | Algumas unidades secundárias de construção, USC. As letras C designam ciclos, D significam anéis duplos, isto é, dois ciclos unidos, e as letras T significam um tetraedro isolado, como em C5-T1, ou que completa um outro ciclo, como em C4-T1 (Mascarenhas et al., 2001)..... | 6 |
| 2.4 | Unidades poliédricas das zeólitas (a) A e (b) X ou Y (Gianneto, 1989)..... | 7 |
| 2.5 | Tipos de seletividade com peneiras moleculares (Luna et al., 2001)..... | 9 |
| 2.6 | Estrutura MFI. (a) anel pentasil (C5-T1); (b) União de dois anéis pentasil; (c) Formação de planos (Gomes, 2005)..... | 10 |
| 2.7 | (a) Sistema tridimensional de canais em um cristal típico com estrutura MFI (Gomes, 2005)..... | 11 |
| 2.8 | Imagem obtida através da microscopia eletrônica de transmissão da zeólita ZSM-5 (Vartuli et al., 2005)..... | 12 |
| 2.9 | Etapas chave para a nucleação da fase zeolítica cristalina (Cundy et al., 2003)..... | 14 |

| | | |
|------|--|----|
| 2.10 | Comparação entre as aberturas de poros de zeólitos aplicados em processos industriais e dos diâmetros cinéticos de substratos típicos..... | 16 |
| 2.11 | Esquema representativo das estruturas que compõem os sólidos da família M41S: (a) MCM-41; (b) MCM-48 e (c) MCM-50 (Vartuli et al., 2005)..... | 19 |
| 2.12 | Difratogramas de raios X: (a) MCM-41; (b) MCM-48 e (c) MCM-50 (Vartuli et al., 2005)..... | 20 |
| 2.13 | Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão dos sólidos da família M41S: (a) MCM-41; (b) MCM-48 e (c) MCM-50 (Vartuli et al., 2005)..... | 22 |
| 2.14 | Isoterma de adsorção/dessorção para um material mesoporoso com poros de aproximadamente 4 nm (Vartuli et al., 2005)..... | 22 |
| 2.15 | Esquema representativo da moldagem via cristal líquido dos materiais mesoporosos ordenados (Vartuli et al., 2005)..... | 24 |
| 2.16 | Difratograma de raios X de: (A) SBA-15 sintetizada e (B) calcinada (Zhao et al., 1998)..... | 27 |
| 2.17 | (a) Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ (Morey et al., 2000) e (b) Distribuição de poros BJH típicas de uma peneira molecular mesoporosa SBA-15 (Campos, 2004)..... | 28 |
| 2.18 | Esquema da organização estrutural da SBA-15 não calcinada (Morey et al., 2000)..... | 29 |
| 2.19 | Microscopia eletrônica de transmissão da SBA-15 com diâmetro de poros (A) 6,0 e (B) 8,9 (Zhao et al., 1998)..... | 30 |
| 2.20 | Idealização de materiais micro - mesoporosos hierarquicamente estruturados..... | 31 |

| | | |
|------|---|----|
| 2.21 | Microscopia eletrônica de varredura de partículas segregadas de ZSM-5 e SBA-15 obtidas por cristalização secundária (Campos et al., 2005)..... | 32 |
| 2.22 | Mecanismo hipotético da formação de sólidos ZSM-5/MCM-41 a partir de géis de sementes (Gonçalves, 2005)..... | 33 |
| 2.23 | Microscopia eletrônica de varredura dos sólidos ZSM-5/MCM-41 obtidos a partir de géis de sementes zeolíticas (Gonçalves et al., 2006)..... | 34 |
| 2.24 | Esquema representativo do principio da nanomoldagem seqüencial (Lu et al., 2005)..... | 35 |
| 2.25 | Esquema representativo do processo de síntese do carbono CMK-1 (Yang et al., 2005)..... | 36 |
| 2.26 | Imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão do CMK-1 (Yang et al., 2005)..... | 37 |
| 2.27 | Carbonos porosos (réplicas inversas) e seus respectivos moldes inorgânicos (Yang et al., 2005)..... | 37 |
| 2.28 | Mecanismo hipotético do principio da nanomoldagem para a preparação de zeólitas nanométricas no espaço confinado de carbonos porosos (Wallau et al., 2006)..... | 38 |
| 2.29 | Esquema representativo de cristais individuais de zeólitas TS-1 nanométricas formando mesoporos (Fang et al., 2007)..... | 39 |
| 2.30 | Isoterma de adsorção de nitrogênio da TS-1 contendo mesoporos (fang et al., 2007)..... | 40 |
| 2.31 | Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão da TS-1 e dos mesoporos (Fang et al., 2007)..... | 40 |

| | | |
|------|---|----|
| 2.32 | Difratogramas de raios X em ângulos: (a) pequenos e (b) altos (Ernst et al., 2006)..... | 42 |
| 2.33 | Esquema ilustrativo da preparação do óxido de magnésio mesoporoso ordenado via nanomoldagem seqüencial (Tiemann et al., 2005)..... | 43 |
| 2.34 | Esquema ilustrativo do processo de formação da alumina cristalina ordenada via nanomoldagem (Liu et al., 2006)..... | 43 |
| 2.35 | (a) Difratogramas de raios X em ângulos pequenos para a SBA-15, o CMK-3 e a OCMAS-1 e em ângulos altos para a OCMAS-1; (b) Isoterma de adsorção de N ₂ e distribuição de tamanho de poros para a OCAMS-1 (Liu et al., 2006)..... | 45 |
| 2.36 | Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão da OCAMS-1 (Liu et al., 2006)..... | 46 |
| 2.37 | Craqueamento protolítico de um alceno (Corma et al., 1985)..... | 47 |
| 2.38 | Craqueamento de um alceno via β-cisão (Corma et al., 1985)..... | 47 |
| 2.39 | Conversão do n-octano para uma H-ZSM-5 a 500 °C e 2 kPa (Lee et al., 2003)..... | 48 |
| 3.1 | Cálculo de a ₀ de acordo com o método de Debye-Scherrer (Cullity, 1967)..... | 56 |
| 3.2 | Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ do tipo (a) I (Groen, 2007), (b) IV (Campos et al., 2003) e (c) II (Wallau et al., 2006).... | 58 |
| 4.1 | Difração de raios X em ângulos pequenos dos moldes de sílica mesoporosos (a) S ₄₁ , (b) S ₄₈ e (c) S ₁₅ | 67 |
| 4.2 | Isotermas de adsorção (■)/dessorção(●) de nitrogênio e distribuição de tamanho de poros BJH da (a) S ₄₁ , (b) S ₄₈ , (c) S ₁₅ e (d) S _{np} | 71 |

| | | |
|------|--|-----|
| 4.3 | Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura das sílicas porosas (a) S ₄₁ , (b) S ₄₈ e (c) S ₁₅ e não porosas (d) S _{np} | 74 |
| 4.4 | Difração de raios X em ângulos pequenos dos carbonos porosos (a) C ₄₁ , (b) C ₄₈ e (c) C ₁₅ | 76 |
| 4.5 | Isotermas de adsorção (■)/dessorção(●) de nitrogênio e distribuição de tamanho de poros BJH dos carbonos porosos (a) C ₄₁ , (b) C ₄₈ , (c) C ₁₅ e (d) C _{np} | 80 |
| 4.6 | Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos carbonos porosos (a) C ₄₁ , (b) C ₄₈ , (c) C ₁₅ e (d) C _{np} | 84 |
| 4.7 | Difratogramas de raios X em ângulos pequenos das zeólitas: (a) Z ₄₁ (0S, y); (b) Z ₄₈ (0S,y); (c) Z ₁₅ (0S,y); (d) Z ₁₅ (xt,3) e (e) Z ₄₈ (24S,3)..... | 87 |
| 4.8 | Difratogramas de raios X das zeólitas nanomoldadas (a) Z ₄₁ (0S,y), (b) Z ₄₈ (0S,y), (c) Z ₁₅ (0S,y), (d) Z _{np} (0,y), (e) Z ₁₅ (xt,3) e (f) Z ₄₈ (24S,3)..... | 88 |
| 4.9 | Isotermas de adsorção(■)/dessorção(● ou ●) de nitrogênio e distribuição de tamanho de poros BJH das zeólitas (a) Z ₄₁ (0S,y) (b) Z ₄₈ (0S,y), (c) Z ₁₅ (0S,y), (d) Z _{np} (0S,y), (e) Z _{np} (12t,3), (f) Z _{np} (24t,3) e (g) Z ₄₈ (24S,3)..... | 92 |
| 4.10 | Espectro na região do infravermelho das zeólitas ZSM-5 nanomoldadas (a) Z ₄₁ (0S,y), (b) Z ₄₈ (0S,y), (c) Z ₁₅ (0S,y), (d) Z _{np} (0S,y) e .Zw (xt,3)..... | 97 |
| 4.11 | Espectros de ressonância magnética nuclear do núcleo ²⁷ Al dos sólidos Z ₁₅ (12S,3) e Z ₄₈ (24S,3)..... | 99 |
| 4.12 | Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura das zeólitas nanomoldadas (a) Z ₁₅ (0S,4), (b) Z ₁₅ (12C,3), (c) Z ₁₅ (12S,3), (d) Z ₁₅ (12S,3), (e) Z ₁₅ (24C,3), (f) Z ₁₅ (24S,3), (g) Z ₁₅ (24S,3), (h) Z ₄₈ (24S,3) e (i) Z ₄₈ (24S,3)..... | 104 |

| | | |
|------|--|-----|
| 4.13 | Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão das amostras Z ₁₅ (12S,3)..... | 105 |
| 4.14 | Conversões de n-decano para as zeólitas (a) Zw(0S,4) e (b) Z ₁₅ (xt,3)..... | 107 |
| A1 | Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio de uma (○,●) MCM-41 (diâmetro de poros de 2 nm); (□,■)MCM-41 (diâmetro de poros de 4 nm) e (Δ,▲)SBA-15 (diâmetro de poros de 8 nm) (Groen, 2007)..... | 116 |
| B1 | Imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão da sílica mesoporosa do tipo MCM-41 da região (a) central e (b) distante do centro (Lebedev et al.. 2004)..... | 117 |
| C1 | Esquema representativo das esferas de sílica mesoporosas obtida por Lebedev et al. (2004) onde a simetria cúbica é bastante pronunciada na região central e poros cilíndricos iniciam no centro e seguem radialmente para a superfície da partícula..... | 118 |
| D1 | Difratogramas de raios X das partículas de sílica mesoporosas do tipo MCM-41 e MCM-48 obtidas por Lebedev et al. (2004)..... | 119 |
| F1 | Difratogramas de raios X (a) da sílica mesoporosa do tipo MCM-48 e (b) do carbono poroso CMK-1 (Ryoo et al. 1999)..... | 121 |

ÍNDICE DE TABELAS

| | | Página |
|-----|---|---------------|
| 2.1 | Efeito da razão molar entre os reagentes no produto final (Chen et al., 1986 e Gervasini, 1999)..... | 14 |
| 2.2 | Peneiras moleculares (zeólitas e zeótipos) utilizadas em processos catalíticos..... | 16 |
| 2.3 | Condições de síntese e propriedades físico-químicas da SBA-15 preparadas com Pluronic P123 (Zhao et al., 1998)..... | 26 |
| 2.4 | Parâmetros texturais e estruturais dos óxidos obtidos por Kang et al. (2004)..... | 41 |
| 3.1 | Cálculo dos parâmetros da cela para cada plano da cela unitária (Cullity, 1967)..... | 56 |
| 4.1 | Distâncias interplanares e parâmetros de cela unitária dos moldes mesoporosos com arranjo hexagonal..... | 69 |
| 4.2 | Distâncias interplanares e parâmetros de cela unitária dos moldes mesoporosos com arranjo cúbico..... | 69 |
| 4.3 | Resultados das medidas de adsorção de nitrogênio dos moldes de sílica..... | 72 |
| 4.4 | Distâncias interplanares e parâmetros de cela unitários dos carbonos porosos com arranjo hexagonal..... | 78 |
| 4.5 | Distâncias interplanares e parâmetros de cela unitários do carbono porosos com arranjo cúbico..... | 78 |
| 4.6 | Resultados das medidas de adsorção de nitrogênio dos carbonos porosos..... | 82 |

| | | |
|-----|---|-----|
| 4.7 | Cristalinidade da estrutura MFI das zeólitas ZSM-5 nanomoldadas..... | 89 |
| 4.8 | Resultados das medidas de adsorção de nitrogênio das zeólitas ZSM-5 nanomoldadas..... | 95 |
| 4.9 | Composição química das zeólitas ZSM-5 nanomoldadas..... | 96 |
| G1 | Seletividade da zeólita $Z_{41}(0S,4)$ | 122 |
| G2 | Seletividade da zeólita $Z_{48}(0S,4)$ | 123 |
| G3 | Seletividade da zeólita $Z_{15}(0S,4)$ | 123 |
| G4 | Seletividade da zeólita $Z_{np}(0S,4)$ | 124 |
| G5 | Seletividade da zeólita $Z_{15}(12S,3)$ | 124 |
| G6 | Seletividade da zeólita $Z_{41}(12C,3)$ | 125 |
| G7 | Seletividade da zeólita $Z_{41}(24S,3)$ | 125 |
| G8 | Seletividade da zeólita $Z_{41}(24C,3)$ | 126 |
| G9 | Seletividade da zeólita ZSM-5 convencional (Si/Al = 23)..... | 126 |

CAPÍTULO I

Introdução

Devido as suas excelentes propriedades físicas e químicas, ou seja, elevada atividade catalítica e alta estabilidade térmica e hidrotérmica, as zeólitas têm seu uso consolidado em diversas aplicações industriais em processos de catálise, adsorção e troca iônica (Flanigen, 1991). Porém, as peneiras moleculares microporosas apresentam restrições no processamento de moléculas com diâmetro cinético maior que a abertura de seus canais, que no caso da zeólita Y é, por exemplo, de 0,74 nm, provocando uma forte queda na sua atividade (Meier, 2001).

Na década de 90, cientistas da Mobil Oil Corporation descobriram os materiais mesoporosos da família M41S (MCM-41, MCM-48 e MCM-50) com diâmetro de poros variando de 2 a 10 nm (Vartuli et al., 2005), o que gerou uma grande expectativa para a difusão e conversão de moléculas volumosas, as quais não poderiam ser processadas nos materiais microporosos. A partir de então, outros silicatos mesoporosos foram descobertos, como a SBA-15 (Zhao et al., 1998), a qual, de maneira similar à MCM-41, possui um arranjo hexagonal de mesoporos, os quais encontram-se interconectados por microporos e possuem espessuras de parede superiores a 3 nm e diâmetro médio de poros na faixa de 5 a 30 nm. Devido à sua maior espessura de parede, a SBA-15 mostra maior estabilidade térmica e hidrotérmica do que a MCM-41, mas, pelo fato de serem sintetizadas em um meio fortemente ácido, a incorporação de metais, como o alumínio, nas suas paredes é dificultada. No entanto, as peneiras moleculares mesoporosas, por possuírem paredes amorfas (Kresge et al., 1992), possuem baixa estabilidade térmica e hidrotérmica, além de baixa atividade catalítica.

Com a finalidade de superar essas restrições, pesquisadores vêm estudando novos métodos de síntese na tentativa de se obter materiais que sejam capazes de combinar a elevada atividade catalítica das zeólitas com a melhor acessibilidade dos materiais mesoporosos. Essas pesquisas têm se concentrado na

transformação das paredes amorfas das peneiras moleculares mesoporosas em estrutura cristalina microporosa via cristalização secundária (Campos et al., 2005; Trong et al., 2001), na mesoestruturação de precursores zeolíticos (Gonçalves et al., 2006; Liu et al., 2001) ou na síntese de zeólitas no espaço confinado de carbonos mesoporosos através da nanomoldagem (Kim et al., 2003).

A síntese de zeólitas no espaço confinado de carbonos porosos via nanomoldagem consiste nas seguintes etapas: 1) um silicato mesoporoso ou não poroso é impregnado com um composto orgânico e, em seguida submetido a carbonização; 2) o carbono poroso é obtido através da dissolução da sílica com ácido fluorídrico ou com hidróxidos alcalinos; 3) os poros do carbono são preenchidos com um gel de síntese de uma estrutura zeolítica, o qual após tratamento hidrotérmico e combustão do carbono e das moléculas do agente direcionador da microestrutura, origina-se zeólitas contendo mesoporos (Wallau et al., 2006).

A nanomoldagem apresenta-se como uma técnica com potencial para a preparação de materiais contendo micro- e mesoporos hierarquicamente estruturados e, espera-se que esses sólidos permitam uma melhor transferência de massa e propriedades catalíticas desejadas para sua aplicação como catalisadores ou adsorventes no processamento de moléculas volumosas.

No contexto descrito, neste trabalho, estudou-se a formação de mesoporos em zeólitas ZSM-5 via nanomoldagem e, estes materiais foram avaliados através da reação de craqueamento de *n*-decano. Foram utilizados carbonos, os quais foram preparados usando sacarose como fonte de carbono e como molde as seguintes sílicas: i) MCM-41, ii) esferas de MCM-48, iii) SBA-15 e iv) esferas não porosas.

CAPÍTULO II

Revisão Bibliográfica

Neste capítulo serão apresentadas as características das zeólitas ZSM-5 e das peneiras moleculares mesoporosas da família M41S e SBA-15 e, a seguir, serão mostrados os métodos estudados para a síntese de materiais micro-mesoporosos, dando ênfase a técnica da nanomoldagem.

2.1. Peneiras Moleculares

O conceito de “peneira molecular” foi criado em 1923 por McBain e se aplica aos sólidos porosos capazes de adsorver seletivamente moléculas cujo diâmetro cinético permite sua entrada nos canais (Figura 2.1). Anteriormente, o termo “peneira molecular” era utilizado para denominar uma classe de materiais com arranjo regular de microporos e com dimensões bem definidas, porém, atualmente, este termo abrange uma maior variedade de sólidos porosos, com poros na faixa dos mesoporos, o que o torna muito importante para a catálise (Luna et al., 2001).

O diâmetro de poros é um parâmetro amplamente utilizado para a classificação de peneiras moleculares. Segundo a definição da IUPAC (1978), esses materiais porosos podem ser classificados como:

- Peneiras Moleculares Microporosas: $d_p \leq 2 \text{ nm}$
- Peneiras Moleculares Mesoporosas: $2 \text{ nm} < d_p \leq 50 \text{ nm}$
- Peneiras Moleculares Macroporosas: $d_p > 50 \text{ nm}$

onde d_p é o diâmetro de poros.

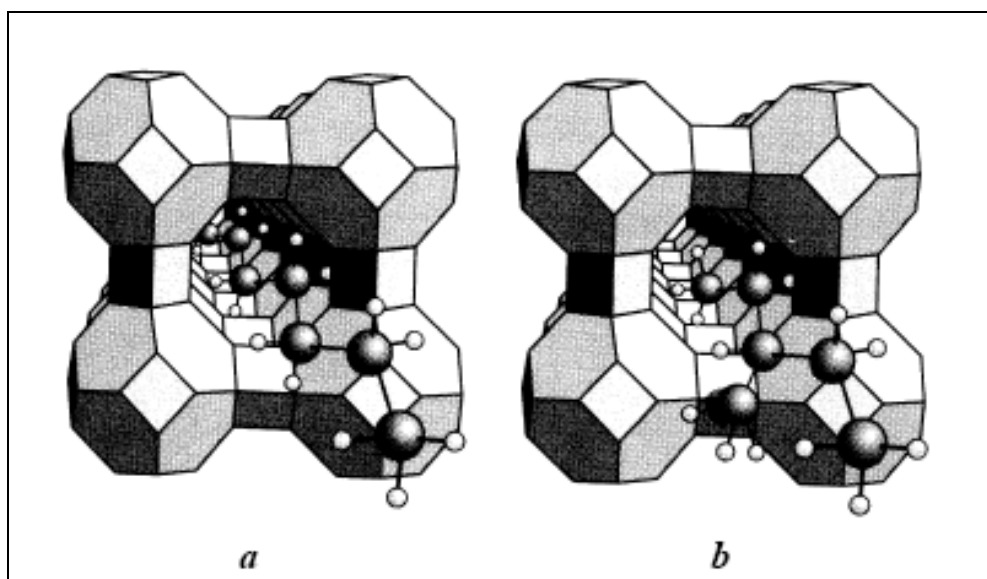


Figura 2.1. (a) moléculas lineares são adsorvidas pela zeólita A, mas o volume excessivo da molécula ramificada impede a penetração nos poros em (b) (Luna et al., 2001).

2.2. Peneiras Moleculares Microporosas

As peneiras moleculares microporosas mais conhecidas e de maior importância comercial são as zeólitas. A palavra “zeólita” teve sua origem do grego a partir dos termos *zeo* que significa ebulir e *Lithos* que significa pedra. Tais materiais representam um grupo de minerais naturais, os quais ao entrar em contato com água aumentam de temperatura, ou seja, entram em um certo estado de ebulição. O primeiro a reconhecer as zeólitas como um novo grupo de minerais foi Axel Fredrick Cronstedt ao descobrir a *Estilbita*, no ano de 1756. Desde 1960, as zeólitas começaram a ser empregadas como catalisadores para as mais variadas reações químicas. A primeira aplicação de importância das zeólitas ocorreu em 1962, no craqueamento catalítico do petróleo (Luna et al., 2001).

elevada superfície específica interna das zeólitas e pode ser uni-, bi- ou tridimensional. A dimensionalidade do sistema de canais pode determinar a susceptibilidade de uma zeólita à desativação. A mobilidade das moléculas reagentes no interior de uma zeólita contendo canais em todas as três direções é maior do que em um sistema unidimensional, e, portanto menor a possibilidade de bloqueio dos canais (Arends et al., 1997). Esse tipo de estrutura microporosa confere às zeólitas uma superfície interna muito grande, quando comparada à sua superfície externa. A estrutura da zeólita permite a transferência de massa entre os espaços intracristalinos, no entanto, essa transferência é limitada pelo diâmetro de seus poros. Dessa forma, só podem entrar ou sair do espaço intracristalino aquelas moléculas cujas dimensões são inferiores a um certo valor crítico, que varia de uma zeólita a outra (propriedade de seletividade de forma) (Gianneto, 1989)

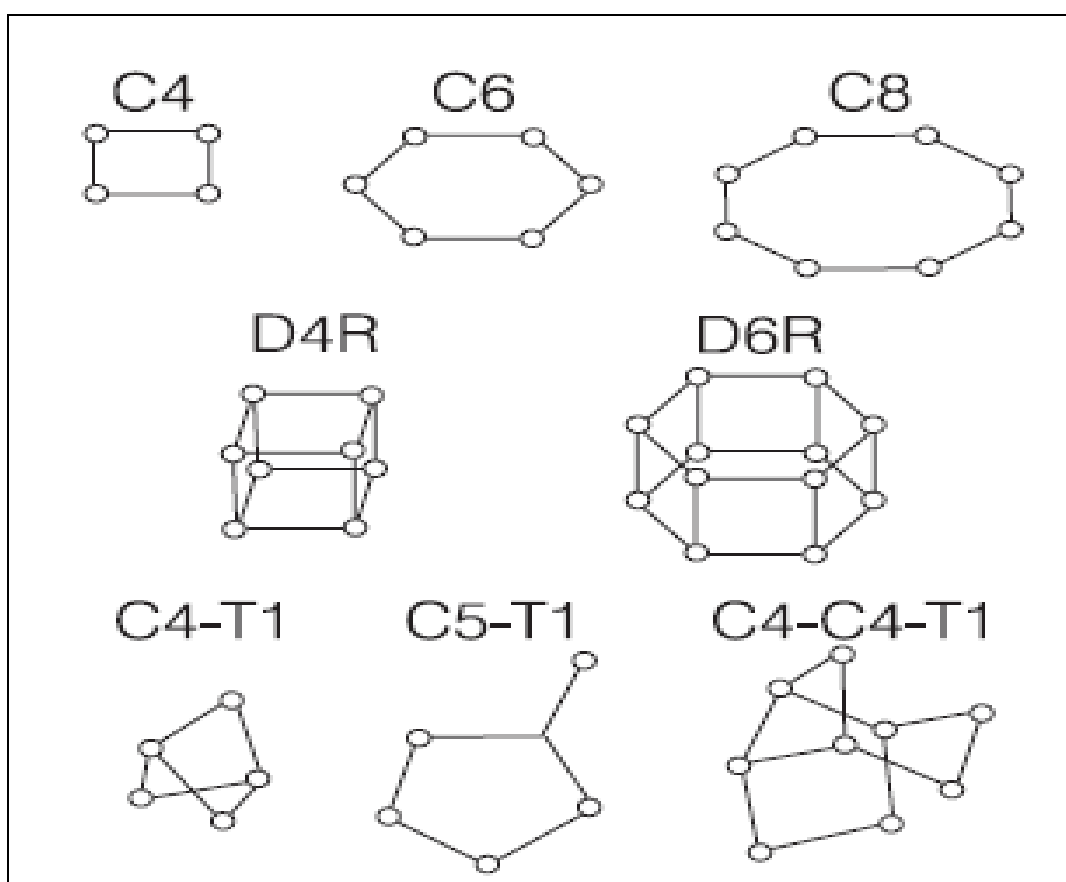


Figura 2.3. Algumas unidades secundárias de construção, USC. As letras C designam ciclos, D significam anéis duplos, isto é, dois ciclos unidos, e as letras T significam um tetraedro isolado, como em C5-T1, ou que completa um outro ciclo, como em C4-T1 (Mascarenhas et al., 2001).

Muitas vezes as estruturas zeolíticas são conhecidas através de unidades poliédricas que se formam pela combinação das unidades secundárias de construção, gerando as diferentes estruturas cristalinas das zeólitas contendo canais e cavidades regulares e uniformes. Estes possuem dimensões na ordem de alguns angstroms e no interior dos quais se situam os cátions de compensação e as moléculas de água. Na Figura 2.4 estão representadas as zeólitas A, X e Y que possuem unidades poliédricas.

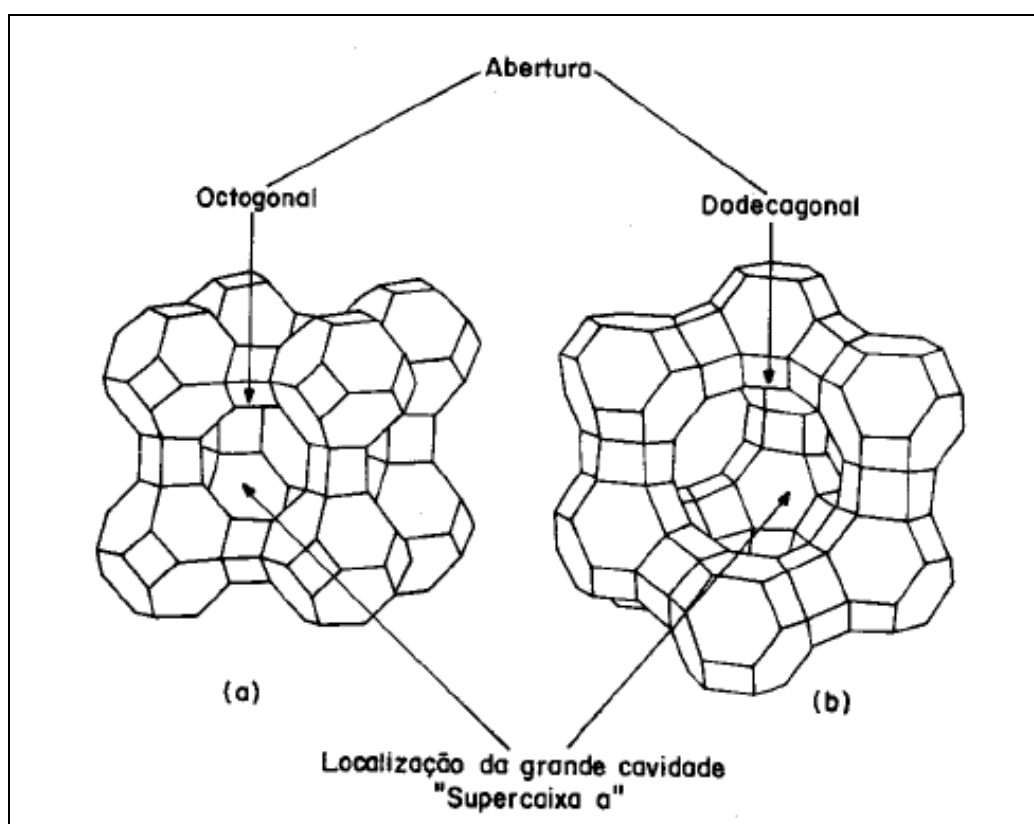


Figura 2.4. Unidades poliédricas das zeólitas (a) A e (b) X ou Y (Gianneto, 1989).

A composição química geral de zeólitas pode ser representada pela Equação (2.1):



onde z representa a quantidade de água adsorvida, M é o cátion de valência "n" e x+y é o número total de tetraedros na cela unitária de zeólitas (Luna et al. 2001).

Nas zeólitas naturais, o cátion M frequentemente é sódio, potássio, cálcio, magnésio ou bário. Nas zeólitas sintéticas, uma grande variedade de cátions podem ser encontrados, cátions esses provenientes diretamente da síntese ou por troca iônica posterior (Na^+ , K^+ , H^+ , NH_4^+ , La^{+3} , cátions orgânicos diversos, geralmente usados como direcionadores de estrutura como o cátion tetrapropilamônio) (Luna et al., 2001).

A eficiência das zeólitas em catálise deve-se a algumas características peculiares desses materiais. As propriedades mais significativas das zeólitas são (Luna et al., 2001):

- Alta área superficial e capacidade de adsorção;
- Alta estabilidade térmica e hidrotérmica;
- Intercâmbio seletivo de cátions;
- Adsorção seletiva de moléculas;
- Forte potencial para o desenvolvimento de acidez;
- Uma complexa rede de canais que lhes confere diferentes tipos de seletividade de forma, isto é, seletividade de reagente, de produto e de estado de transição, como esquematizados na Figura 2.5 e se descreve a seguir:

(a) Seletividade aos reagentes: dos diferentes substratos, somente os que podem penetrar no sistema poroso são transformados.

(b) Seletividade aos produtos: dos diferentes produtos que podem ser formados, somente os que podem sair do sistema poroso são obtidos.

(c) Seletividade ao estado de transição: o espaço oferecido nas cavidades do catalisador permite apenas certas conformações do estado de transição e, portanto, somente os produtos que resultam desse estado de transição são formados.

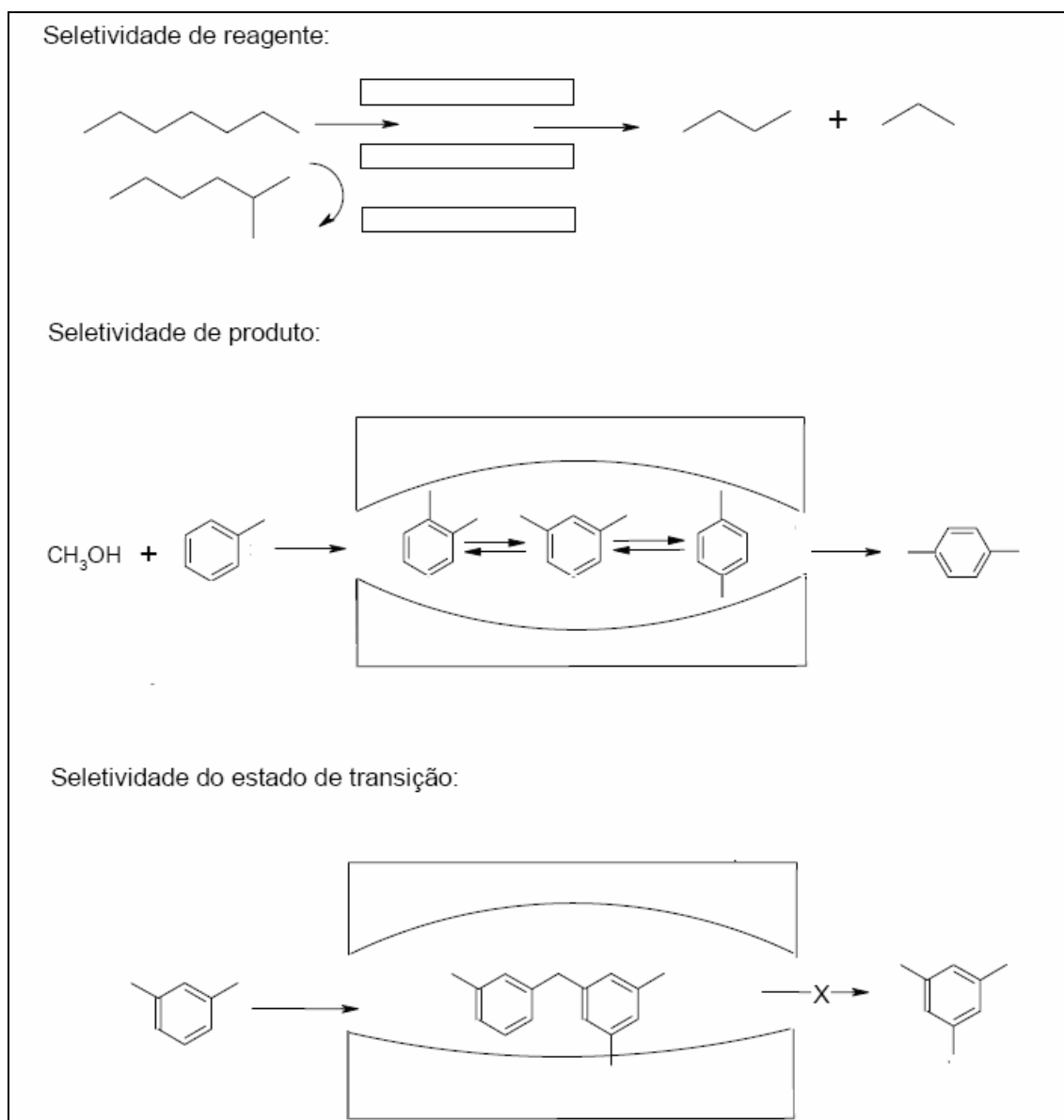


Figura 2.5. Tipos de seletividade com peneiras moleculares (Luna et al., 2001).

2.2.1. A zeólita ZSM-5

Argauer e Landolt (1972) patentaram uma nova zeólita, denominada ZSM-5 (“Zeolite Socony Mobil of number 5”), que logo demonstrou ser extremamente

útil na transformação de compostos orgânicos e no craqueamento catalítico. A Equação 2.2 apresenta a fórmula empírica destas zeólitas quando hidratadas.



A zeólita ZSM-5 possui estrutura do tipo MFI e se caracteriza pelo alto teor de silício na estrutura ($\text{Si}/\text{Al} > 15$). A estrutura MFI pertence ao grupo pentasil (USC: C5-T1) (Figura 2.6a), com cela unitária formada por 96 tetraedros. Estudos cristalográficos demonstraram que a MFI possui uma configuração característica de repetição formada por 12 tetraedros através da união de duas USC's C5-T1 (Figura 2.6b). Essas USC's podem se acoplar formando cadeias que se rearranjam gerando planos (Figura 2.6c) (Gomes, 2005).

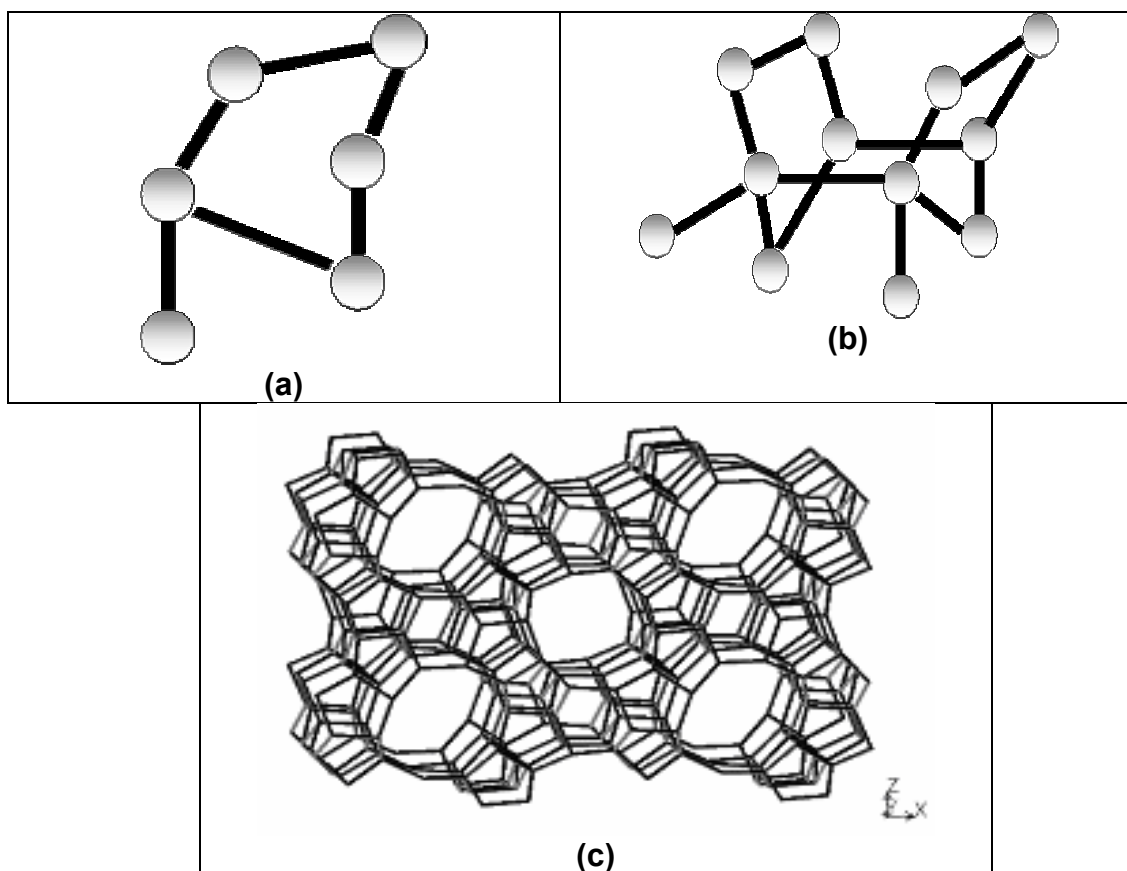


Figura 2.6. Estrutura MFI. (a) anel pentasil (C5-T1); (b) União de dois anéis pentasil; (c) Formação de planos (Gomes, 2005).

A ZSM-5 possui um sistema poroso constituído de dois tipos de canais interconectados (Figura 2.7):

- Canais retilíneos formados por anéis de 10 tetraedros, com abertura de 0,53 x 0,56 nm, paralelos à direção [010];
- Canais sinuosos formados por anéis de 10 tetraedros, com abertura de 0,51 x 0,55 nm, que ligam os canais retilíneos, paralelos à direção [100].

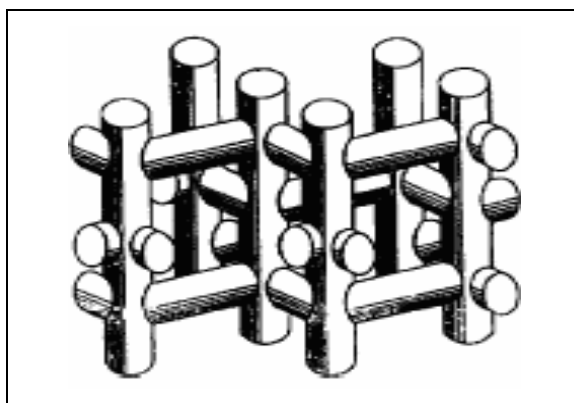


Figura 2.7. Sistema tridimensional de canais em um cristal típico com estrutura MFI (Gomes, 2005).

O arranjo poroso bem ordenado da zeólita ZSM-5 pode ser visualizado por microscopia eletrônica de transmissão (Figura 2.8). Neste caso, a ZSM-5 apresentou abertura de poros de aproximadamente 0,5 nm (Vartuli et al., 2005).

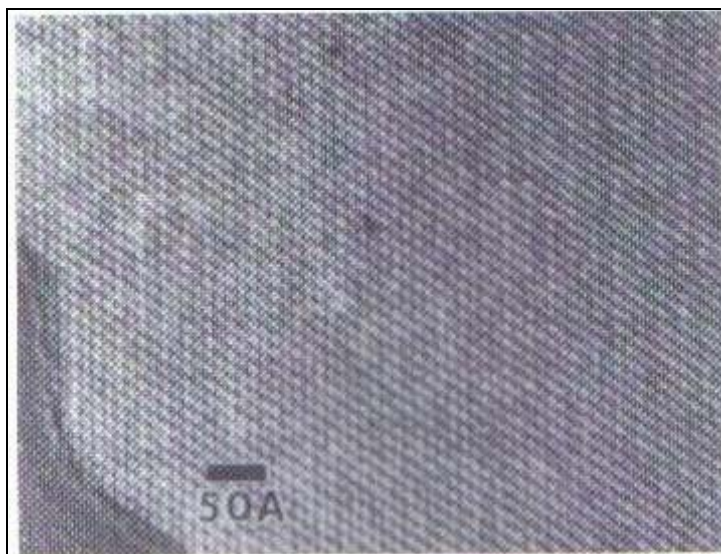


Figura 2.8. Imagem obtida através da microscopia eletrônica de transmissão da zeólita ZSM-5 (Vartuli et al., 2005).

2.2.1.1. Síntese de zeólitas ZSM-5

A zeólita ZSM-5 é preparada a partir de um gel aquoso básico obtido pela combinação de espécies dos elementos estruturais (Al e Si), cátion metálico de compensação das cargas negativas e direcionador de estrutura, como por exemplo, o hidróxido de tetrapropilamônio (TPAOH). Além das variáveis de composição da mistura reacional, têm-se as variáveis físicas que agem diretamente sobre a formação da estrutura, como o tempo, a temperatura e agitação do meio reacional. Os géis são cristalizados em autoclaves, sob pressão autógena, com temperaturas variando entre 100 e 200 °C, 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 a queima do direcionador de estrutura presente no interior dos canais (Gonçalves, 2006).

Na Figura 2.9 encontra-se um esquema representativo das etapas chave para a nucleação da fase zeolítica cristalina (Cundy et al., 2003).

Etapa 1: Inicialmente ocorre a hidrólise do tetraetilortossilicato (TEOS - fonte de sílica) catalisada pela hidroxila. As reações que ocorrem são complexas e geram uma gradual perda dos grupos etóxi, aumentando a formação de ligações Si-O-Si. Há a formação de uma sílica sol na qual as partículas básicas têm cerca de 3 nm de diâmetro.

Etapa 2: O TPAOH presente no gel aquoso reage com a sílica formando um novo composto, que é o silicato de tetrapropilamônio. Neste material o cátion orgânico e as espécies silicato formam um complexo orgânico-inorgânico no qual surgem algumas características grosseiras da estrutura MFI, mas que é desprovido de uma rede periódica e regular.

Etapa 3: Nesta etapa há a nucleação do produto cristalino. Sob a ação contínua do processo catalisado por OH^- na construção e quebra de ligações, ordem suficiente é estabelecida para a replicação ocorrer e se iniciar o processo de crescimento de cristal. Após um período de tempo determinado, o processo de nucleação alcança um quase-equilíbrio, pois parece haver um limite para o número de cristais que se formam.

Portanto, é através dessas interações orgânica-inorgânicas que ocorre o efeito geométrico do direcionador orgânico dando origem à arquitetura típica dos poros da zeólita. 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 fatores como densidade de carga, forma e volume da molécula são determinantes, o direcionador também atua como controlador do pH do gel de síntese.

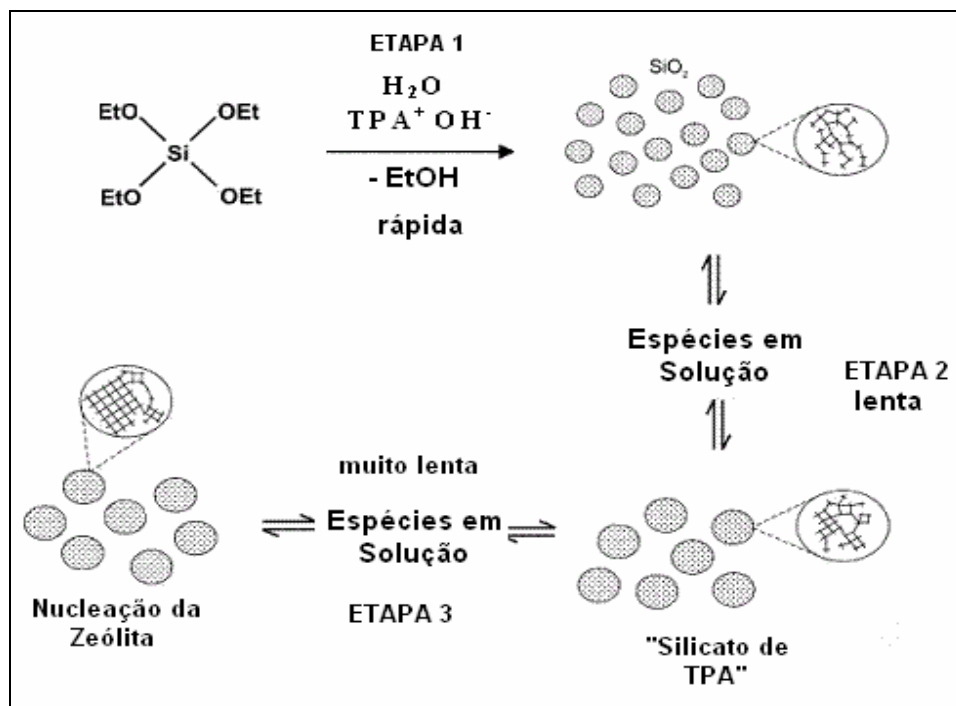


Figura 2.9. Etapas chave para a nucleação da fase zeolítica cristalina (Cundy et al., 2003).

Cada componente contribui para as características específicas do gel e do material final. A Tabela 2.1 mostra o efeito da composição dos reagentes na mistura reacional no sólido resultante (Chen et al., 1986 e Gervasini, 1999).

Tabela 2.1. Efeito da razão molar entre os reagentes no produto final (Chen et al., 1986 e Gervasini, 1999).

| <i>Razão molar</i> | <i>Influência</i> |
|--------------------------------------|---|
| $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ | Composição da estrutura |
| $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ | Velocidade e mecanismo de cristalização |
| OH^-/SiO_2 | Tamanho de cristalito |
| Cátion Inorgânico/ SiO_2 | Estrutura e distribuição de cátions |
| Direcionador/ SiO_2 | Estrutura e conteúdo de alumínio |

2.2.2. Peneiras moleculares microporosas e suas aplicações

A IUPAC (1978) classifica as zeólitas utilizando um código de três letras para denominar o tipo de estrutura, independente da composição química, como exemplificado na Tabela 2.2. Os microporos das zeólitas são classificados de acordo com o tamanho: poros pequenos ($< 0,4$ nm), médios ($0,4 - 0,6$ nm), grandes ($0,6 - 0,8$ nm), ou supergrandes ($> 0,8$ nm) (Meier et al., 1992).

Catalisadores ácidos com estrutura zeolítica (aluminossilicatos) são indispensáveis no processamento de petróleo nas refinarias e em outros processos petroquímicos. As zeólitas e outros zeótipos mais utilizados em processos catalíticos estão apresentados na Tabela 2.2. Essas peneiras moleculares possuem microporos inerentes à sua estrutura cristalina e aberturas de acesso ao sistema poroso, de interesse comercial, na faixa de $0,4$ a $0,76$ nm (Meier et al., 1996).

Na Figura 2.10 mostram-se as faixas de tamanho das aberturas dos poros das peneiras moleculares citadas na Tabela 2.2, em comparação com os diâmetros cinéticos de substratos típicos. Esta Figura revela que as moléculas ramificadas, aqui representadas pelas triaquilaminas, não conseguem penetrar no sistema poroso das peneiras moleculares microporosas e, portanto, não podem ser processadas por estes catalisadores. Essa limitação das zeólitas vem afetando o processamento de hidrocarbonetos de alto peso molecular, pois, devido à escassez crescente de jazidas, as frações de petróleo processadas nas refinarias contêm cada vez mais moléculas volumosas.

Tabela 2.2. Peneiras moleculares (zeólitas e zeótipos) utilizadas em processos catalíticos.

| Peneira Molecular | Código da estrutura [IUPAC] | Diâmetro de poros [nm] | Processo |
|-------------------|-----------------------------|------------------------|----------------------------------|
| Zeólita Y | FAU | 0,74 | Craqueamento e outros |
| ZSM-5 | MFI | 0,51 – 0,56 | Diversos |
| Mordenita | MOR | 0,26 – 0,70 | Isomerização de alcanos |
| Linde tipo L | LTL | 0,71 | Isomerização de alcanos |
| Zeólita β | BEA | 0,55 – 0,76 | Alquilação de aromáticos |
| MCM-22 | MWW | 0,40 – 0,55 | Alquilação de aromáticos |
| Ferrierita | FER | 0,42 – 0,54 | Isomerização de <i>n</i> -buteno |
| SAPO-34 | CHA | 0,38 | Processo MTO |
| SAPO-11 | AEL | 0,39 – 0,63 | Isomerização de parafinas |
| ZSM-22 | TON | 0,44 – 0,55 | |

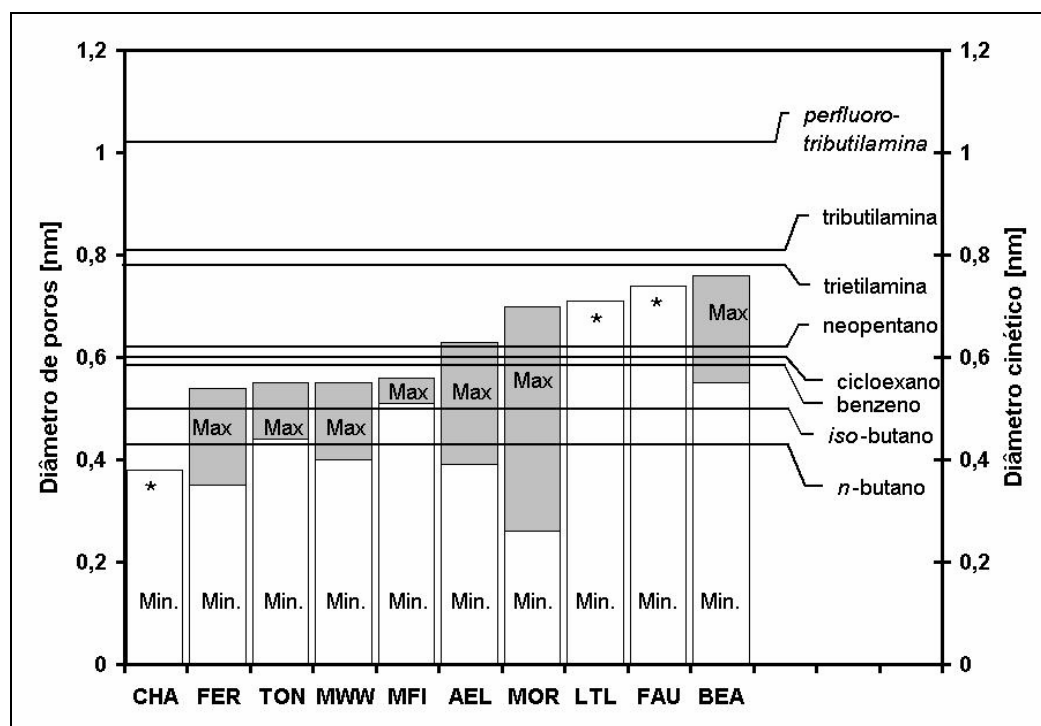


Figura 2.10. Comparação entre as aberturas de poros de zeótipos aplicados em processos industriais e dos diâmetros cinéticos de substratos típicos.

Na busca por peneiras moleculares com abertura ao sistema de poros maior que a da zeólita Y (Figura 2.9), pesquisadores vêm estudando, desde os anos 80, a síntese de novas estruturas como a VPI-5, a Cloverita e o UTD-1, as que possuem aberturas de até 1,21, 1,32 e 0,82 nm, respectivamente. Embora estas peneiras moleculares sejam capazes de permitir a difusão de moléculas ramificadas, como a trietilamina, a tributilamina e até a perfluorotributilamina, elas possuem baixa estabilidade térmica e/ou hidrotérmica ou sua síntese necessita de agentes direcionadores caros, o que inviabiliza sua aplicação em processos industriais por razões técnicas ou econômicas.

2.3. Peneiras Moleculares Mesoporosas

Devido à necessidade de processamento de moléculas volumosas, cientistas da Mobil Oil Corporation, na década de 90, sintetizaram uma nova classe de materiais porosos, sendo estes denominados silicatos ou (alumino)silicatos mesoporosos ordenados da família M41S. Esta nova classe de materiais, como será descrito no item a seguir, é composta pela MCM-41, MCM-48 e MCM-50. Estes sólidos possuem poros uniformes, como o das zeólitas, e com diâmetro variando de 2 a 10 nm, o que gerou grande expectativa para a difusão e conversão de moléculas volumosas, as quais não podem ser processadas pelos materiais microporosos. Posteriormente, foi sintetizado um outro silicato com mesoporos ordenados, denominado de SBA-15 (Zhao et al., 1998), o qual, de maneira similar à MCM-41, possui um arranjo hexagonal de mesoporos, espessuras de parede superiores a 3 nm e diâmetro médio de poros na faixa de 5 a 30 nm. Devido à sua maior espessura de parede, a SBA-15 mostra maior estabilidade térmica e hidrotérmica do que a MCM-41 porém, pelo fato da SBA-15 ser sintetizada em um meio fortemente ácido, a incorporação nas suas paredes de metais, como o alumínio é dificultada e, portanto, a sílica SBA-15 não apresenta atividade catalítica intrínseca, podendo ser aplicada somente como suporte para materiais cataliticamente ativos. Entretanto vários

autores têm reportado metodologias para a preparação de aluminossilicatos-SBA-15 por medição pós-síntese (Sumiya et al., 2001) ou síntese direta (Wu et al., 2003).

2.3.1 Família M41S

A família M41S, como já citado, é composta por três tipos de sólidos:

- MCM-41 que possui arranjo mesoporoso hexagonal com sistema de poros unidimensional;
- MCM-48 que possui arranjo mesoporoso cúbico interconectado com sistema de poros tridimensional;
- MCM-50 que possui arranjo lamelar constituído por dupla camada de surfactante alternada por camadas de sílica com sistema de poros bidimensional.

Estes materiais, por serem ordenados, podem se enquadrar em grupos espaciais de simetria. A MCM-41, com seu arranjo hexagonal, pertence ao grupo $P6mm$, e a MCM-48, com arranjo cúbico, ao grupo $la3d$. Como a MCM-50 apresenta um arranjo bidimensional não pode ser enquadrada em um grupo de simetria (Gomes, 2005).

A Figura 2.11 mostra um esquema representativo do arranjo mesoporoso dos sólidos da família M41S.

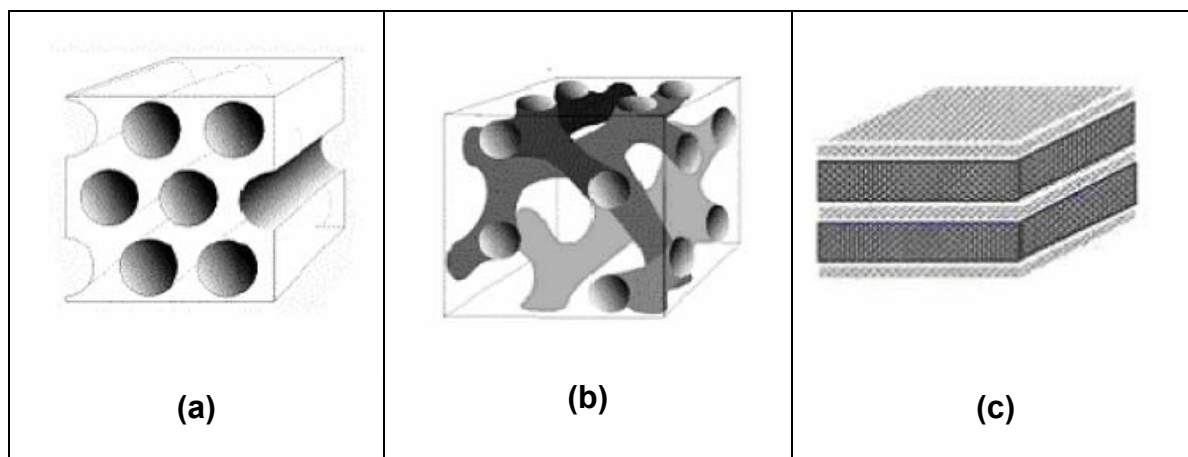


Figura 2.11. Esquema representativo das estruturas que compõem os sólidos da família M41S: (a) MCM-41, (b) MCM-48 e (c) MCM-50 (Vartuli et al., 2005).

Uma das principais diferenças entre os materiais mesoporosos e as zeólitas é a ordem de seus poros, pois os materiais mesoporosos apresentam um ordenamento a longo alcance de seus poros e, por isso, suas paredes são amorfas, o que não ocorre com os sólidos microporosos, os quais possuem uma organização a curto alcance, tornando-os cristalinos.

Os difratogramas de raios X destes sólidos mesoporosos da família M41S, apresentados na Figura 2.12, mostram picos de difração em $2\theta < 10^\circ$. Juntamente com os difratogramas de raios X de cada material é apresentada a indexação dos picos de difração e os respectivos planos da estrutura mesoporosa. Essas reflexões são derivadas do ordenamento a longo alcance de seus poros, visto que estes sólidos são amorfos. Muitos materiais mesoporosos apresentam apenas um ou dois picos, o que não é suficiente para definir uma estrutura porosa com segurança (Vartuli et al., 2005).

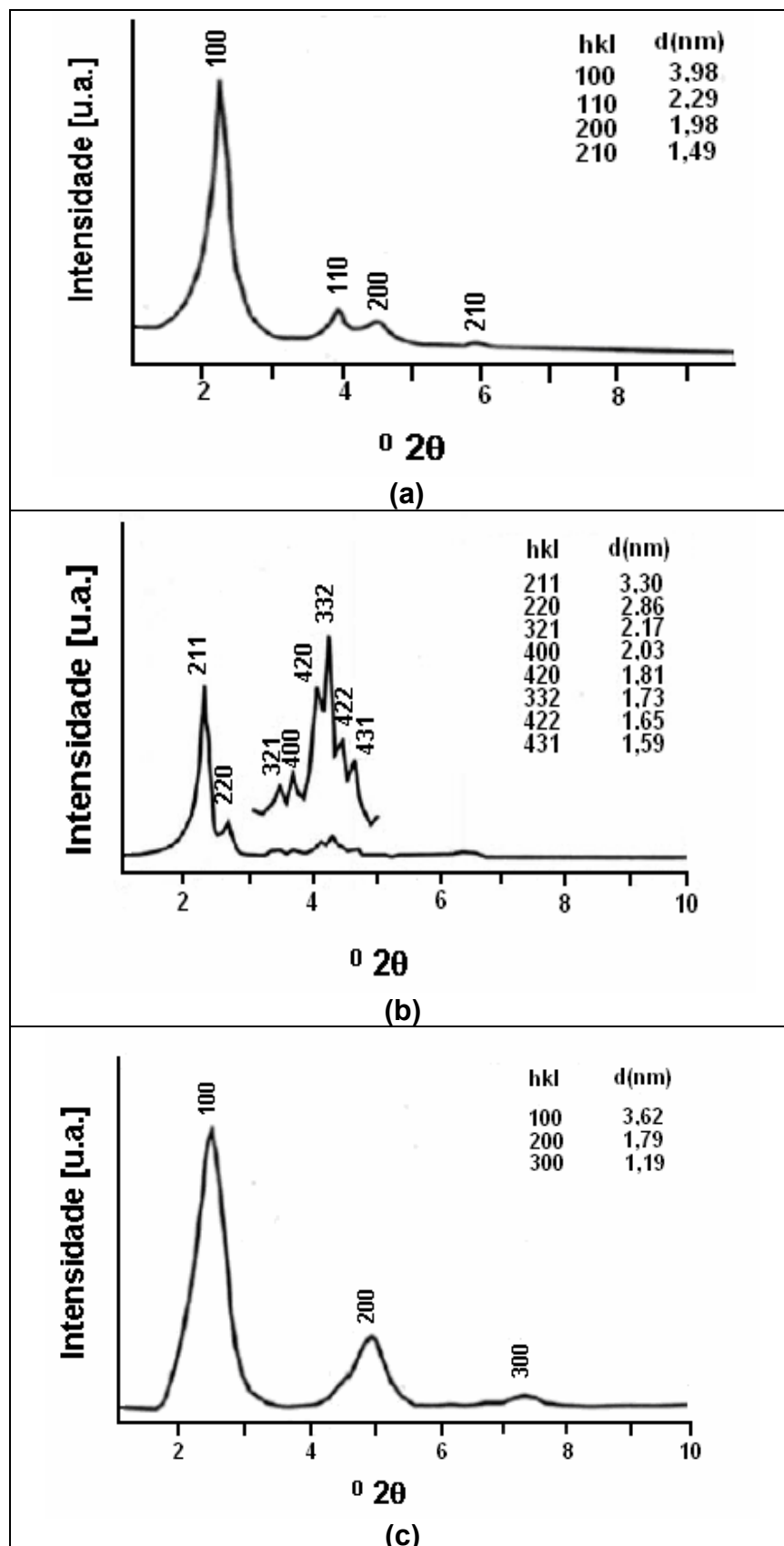
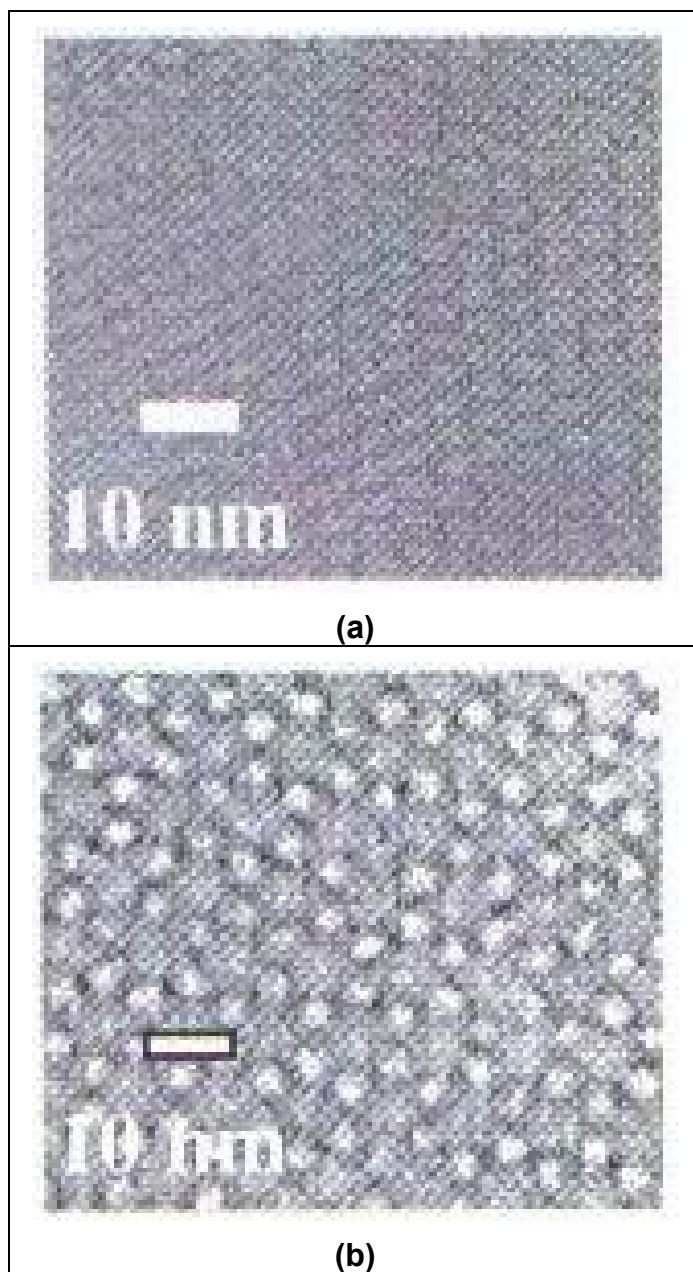


Figura 2.12. Difratoogramas de raios X: (a) MCM-41; (b) MCM-48 e (c) MCM-50 (Vartuli et al., 2005).

A Figura 2.13 revela as estruturas porosas regulares dos sólidos da família M41S visualizadas através das imagens obtidas pela microscopia eletrônica de transmissão.



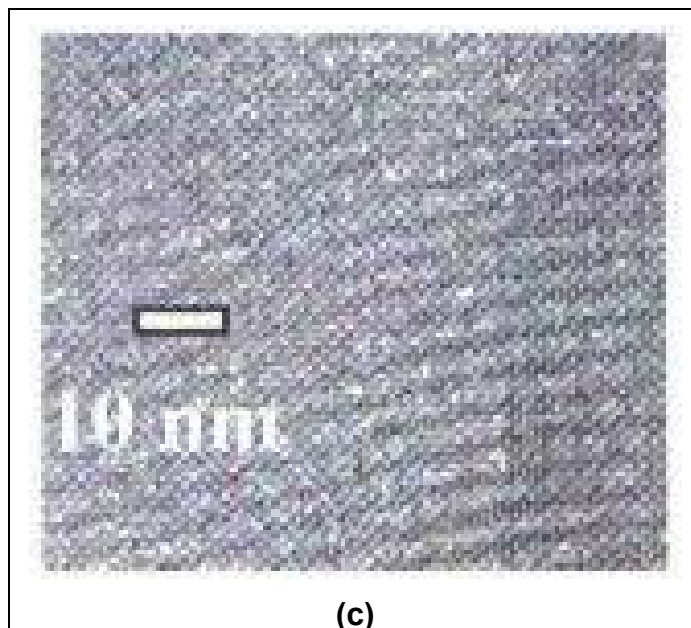


Figura 2.13. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão dos sólidos da família M41S: (a) MCM-41; (b) MCM-48 e (c) MCM-50 (Vartuli et al., 2005).

De acordo com a IUPAC (1978), existem seis tipos de isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio, cada uma caracterizando um tipo particular de sólido poroso. No caso dos materiais mesoporosos a isoterma é classificada como sendo do tipo IV e apresenta o formato mostrado na Figura 2.14.

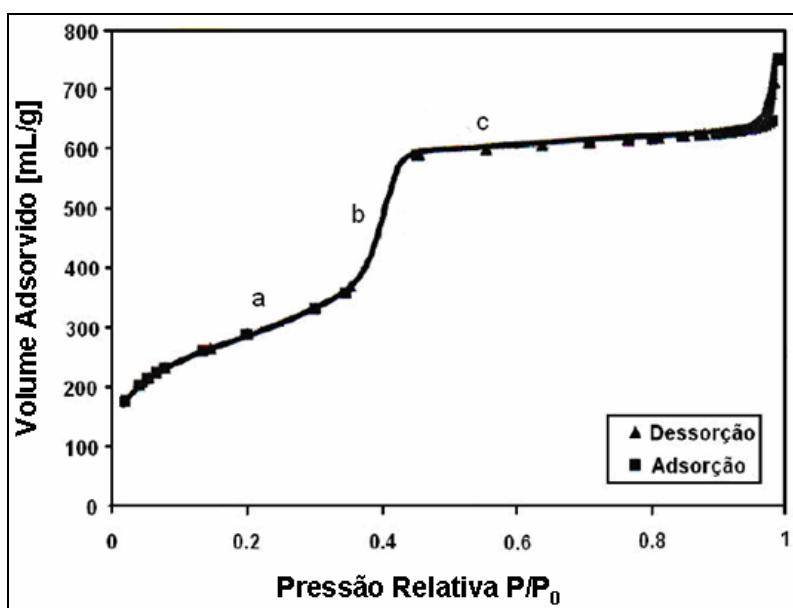


Figura 2.14. Isotherma de adsorção/dessorção para um material mesoporoso com poros de aproximadamente 4 nm (Vartuli et al., 2005).

A isoterma do tipo IV se caracteriza por apresentar 3 regiões distintas: (a) inicialmente ocorre um aumento linear do volume adsorvido a baixa pressão devido a adsorção na monocamada e multicamada sobre a parede dos poros, (b) o aumento no volume adsorvido a uma pressão relativa intermediária é atribuído a condensação nos mesoporos primários de 3 a 4 nm, (c) o aumento do volume adsorvido a pressão relativa alta está associada a adsorção na multicamada sobre a superfície externa e/ou a condensação do líquido nos mesoporos secundários. (Trong, 1998). A presença de histerese é observada apenas em poros razoavelmente grandes ($d > 4$ nm) e, estes poros mostram condensação capilar e evaporação para valores de $P/P_0 > 0,45$, como é o caso por exemplo da SBA-15 que será mostrada mais adiante. No entanto, em poros com diâmetros menores que 4 nm não é observado a presença de histerese e são completamente preenchidos e esvaziados em pressões similares resultando em uma isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio reversível (Groen, 2007). No Anexo A encontram-se as isotermas mostradas por Groen (2007) para explicar melhor a presença ou ausência de histerese em alguns sólidos mesoporosos.

2.3.1.1 Mecanismo de formação das estruturas da família M41S

A combinação de condições adequadas de surfactante com uma fonte de sílica pode conduzir a formação de materiais mesoporosos com poros uniformes e estruturas bem definidas. Os sólidos MCM-41 e MCM-48 possuem elevadas áreas superficiais, muitas vezes próximas a $1400 \text{ m}^2/\text{g}$ e podem ser sintetizados com diâmetros de poros variando entre 2 a 10 nm, dependendo do tipo de surfactante utilizado em sua síntese (Beck et al., 1992). A variação do diâmetro de poro deve-se ao mecanismo de formação do arranjo poroso através do agente direcionador de estrutura, os denominados íons alquil amônio (surfactante) de cadeia variável. Assim, poros de diferentes tamanhos podem ser obtidos pela mudança do tamanho da cadeia do surfactante (Beck et al., 1992).

Os surfactantes são moléculas que possuem uma cabeça hidrofílica e uma cadeia hidrofóbica e, quando em solução aquosa, formam as micelas, como mostrado na Figura 2.15. Segundo Vartuli et al. (2005), há duas possíveis rotas para a formação do silicato mesoporoso.

Na primeira rota, denominada moldagem via cristal líquido, ocorre a formação da mesoestrutura via cristal líquido através da organização das moléculas de surfactante formando um molde de cristal líquido, onde as espécies aniônicas de silicato irão se depositar. 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. A segunda rota, conhecida como rota do silicato, a formação da mesoestrutura é gerada via auto agrupamento surfactante-íons silicatos (Vartuli et al., 2005).

Pela Figura 2.15, nota-se que o aumento da concentração de surfactante no meio reacional ocasiona em uma transformação do arranjo mesoporoso, ou seja, muda-se de uma estrutura hexagonal (MCM-41) para uma estrutura cúbica (MCM-48) ou lamelar (MCM-50) e, se nesta última for realizado tratamento com o tetraetilortossilicato (TEOS) seguido de uma calcinação, obtém-se uma estrutura lamelar estável.

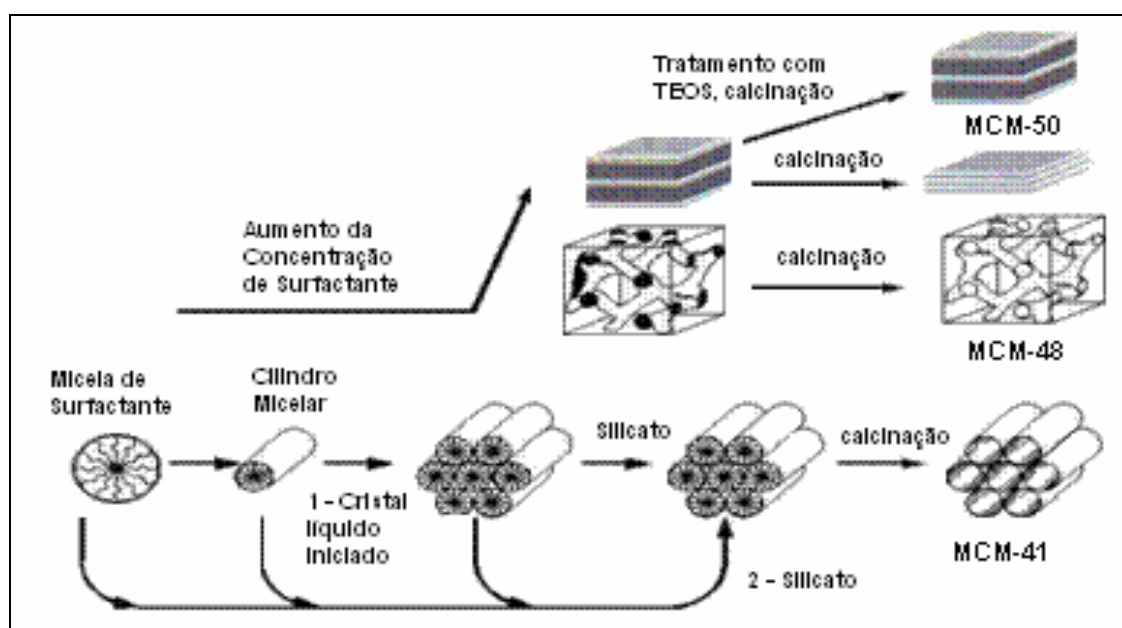


Figura 2.15. Esquema representativo da moldagem via cristal líquido dos materiais mesoporosos ordenados (Vartuli et al., 2005).

2.3.2. Peneira molecular mesoporosa SBA-15

A SBA-15 possui tamanho de poros de até 30 nm e espessura de parede entre 3 e 6,5 nm, sendo esta última maior que as observadas para a MCM-41 (0,8 – 0,9 nm). Esta maior espessura das paredes resulta em uma melhor estabilidade térmica da SBA-15 em relação à MCM-41, o que certamente aumenta o seu potencial para uso em catálise ou outros processos (Zhao et al., 1998).

2.3.2.1. Mecanismo de formação da SBA-15

A SBA-15 foi primeiramente sintetizada por Zhao et al. (1998), utilizando um surfactante orgânico do tipo Pluronic P123, tribloco copolímero do óxido de etileno (EO) e do óxido de propileno (PO) com a fórmula geral $EO_{20} PO_{70} EO_{20}$. Esses autores utilizaram concentrações diluídas do Pluronic P123 e um meio ácido ($pH < 1$), gerando uma estrutura (SBA-15) com poros em arranjo hexagonal semelhante à da MCM-41.

O tamanho dos poros e a espessura das paredes foram ajustados variando-se a temperatura da mesoestruturação (35 a 80 °C) e o tempo de condensação da sílica (11 a 72 horas).

Nas sínteses de SBA-15 realizadas por Zhao et al. (1998) foram utilizadas uma série de condições e composições, porém, quando usaram concentrações maiores que 6 % (em massa) do tribloco copolímero não houve a precipitação da sílica ou formou-se sílica amorfa e, em concentrações menores que 0,5 % (em massa) formou-se apenas sílica amorfa. No caso da temperatura de mesoestruturação, observaram que abaixo de 35 °C e acima de 80 °C formou-se apenas sílica amorfa ou produto pouco ordenado.

Como fonte de silício são utilizados tetraetilortossilicato (TEOS), tetrametilortossilicato (TMOS), tetrapropilortossilicato (TPOS) e usa-se, normalmente, os ácidos HCl, HBr, HI, HNO₃, H₂SO₄ ou H₃PO₄ para manter o meio ácido (pH < 1), pois quando o pH assume valores acima de 1 não há precipitação ou forma-se sílica amorfa.

A utilização de surfactantes com estrutura análoga ao Pluronic P123 como EO_m PO_n EO_m (m = 5, 13, 26, 80, 106 e n = 30, 39, 70, 85) conduziu, também, à formação de estruturas mesoporosas, sendo que relações EO/PO menores favoreceram a morfologia hexagonal (Zhao et al., 1998).

A Tabela 2.3 resume como as propriedades físico-químicas de sílicas mesoporosas preparadas com Pluronic P123 variam com a temperatura.

Tabela 2.3. Condições de síntese e propriedades físico-químicas da SBA-15 preparadas com Pluronic P123 (Zhao et al., 1998).

| | Temperatura de reação (°C) | Área Superficial específica (m ² /g) | Diâmetro de Poros (nm) | Volume de Poros (mL/g) | Espessura da Parede (nm) |
|---------------|----------------------------|---|------------------------|------------------------|--------------------------|
| Pluronic P123 | 35* | 690 | 4,7 | 0,56 | 6,4 |
| | 35 – 100** | 850 | 8,9 | 1,17 | 3,1 |
| | 35 – 80** | 820 | 7,7 | 1,03 | 3,8 |
| | 35 – 90** | 920 | 8,5 | 1,23 | 3,6 |
| | 38 – 80** | 780 | 6,0 | 0,80 | 5,3 |

* A SBA-15 formou-se após 48 hs a 35 °C; ** O material foi sintetizado primeiramente em uma menor temperatura por 24 hs e, em seguida, elevou-se esta temperatura onde permaneceu por mais 24 hs.

A Figura 2.16 apresenta o difratograma de raios X em ângulos pequenos típico de SBA-15 preparada com Pluronic P123 (EO₂₀PO₇₀EO₂₀). Este apresenta quatro picos bem definidos que são indexados aos planos (100), (110), (200) e (210), indicativos de simetria hexagonal da SBA-15 com elevado grau de

organização. Após a calcinação em ar a 500 °C por 6 h, o difratograma de raios X mostrou que a simetria hexagonal foi preservada (Zhao et al., 1998).

Na Figura 2.17a tem-se uma isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio (Morey et al. 2000) e na 2.17b uma distribuição de poros (Campos et al., 2005) típicas de uma peneira mesoporosa do tipo SBA-15.

Assim como os materiais da família M41S, a Si-SBA-15 apresenta uma isoterma do tipo IV, que é típica de material mesoporoso. Nota-se nas isotermas dos materiais do tipo SBA-15 a presença de histerese que, como já foi citado anteriormente, é observada em materiais que apresentem poros razoavelmente grandes ($d > 4$ nm) e estes poros mostram condensação capilar e evaporação para valores de $P/P_0 > 0,45$ (Groen, 2007).

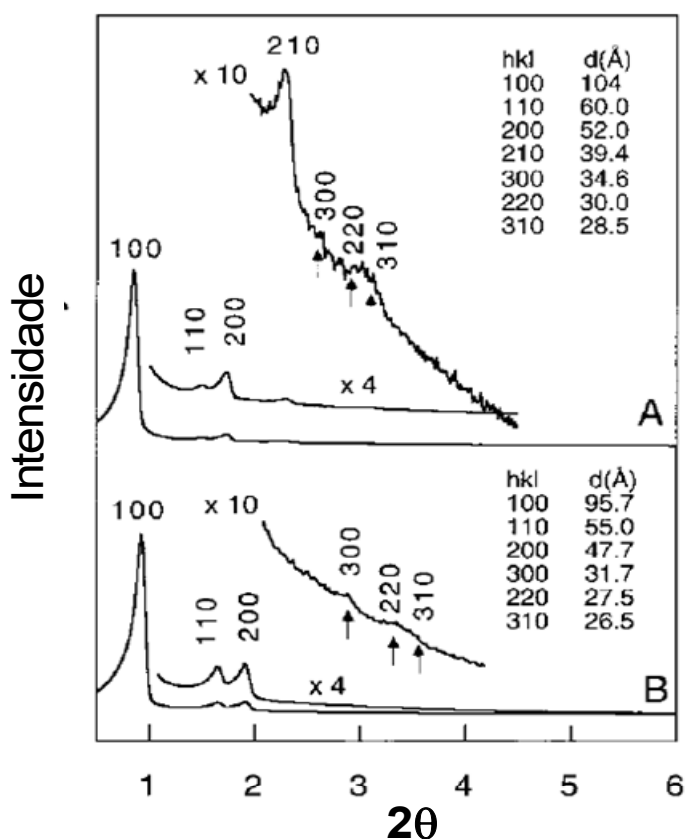


Figura 2.16. Difratograma de raios X de: (A) SBA-15 sintetizada e (B) calcinada (Zhao et al., 1998).

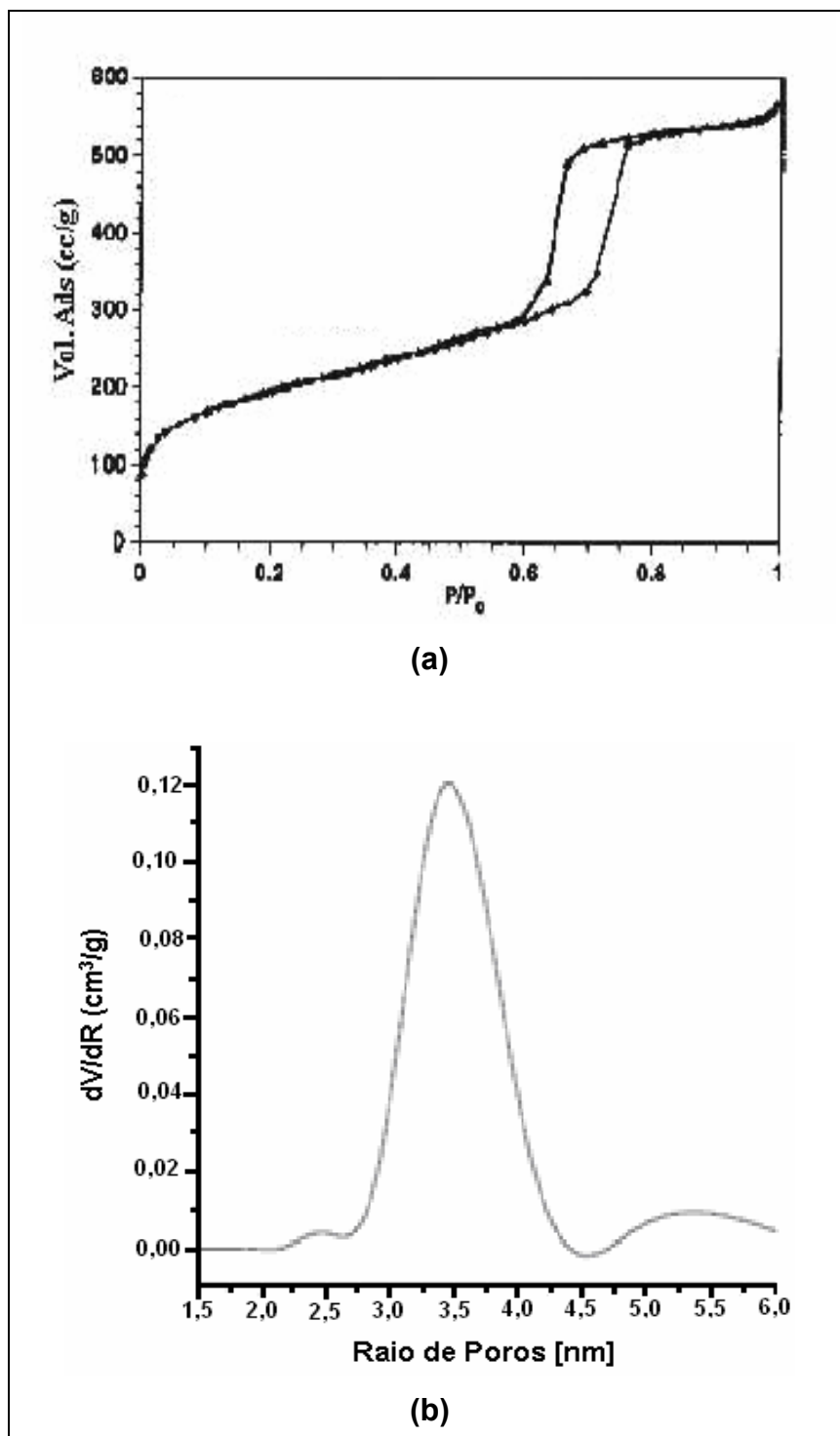


Figura 2.17. (a) Isotherma de adsorção/dessorção de N₂ (Morey et al., 2000) e (b) Distribuição de poros BJH típicas de uma peneira molecular mesoporosa SBA-15 (Campos, 2004).

Como já mencionado, a SBA-15 pode ser primeiramente sintetizada utilizando como surfactante o Pluronic P123 EO₂₀PO₇₀EO₂₀ (Zhao et al., 1998), sendo que as cadeias do polímero óxido de etileno (EO) são hidrofílicas, enquanto

que as cadeias do polímero óxido de propileno (PO) são hidrofóbicas, o que leva a formação direta de micelas cilíndricas com as cadeias de óxido de etileno no lado de fora das micelas. Neste caso, as cadeias de óxido de etileno do Pluronic podem ocluir-se dentro das paredes do silicato e a densidade das paredes pode tornar-se não uniforme (Figura 2.18). Após a calcinação, o sólido obtido mostra não apenas os mesoporos (diâmetro de poro $> 2\text{nm}$) do arranjo hexagonal das micelas cilíndricas, mas também microporosidade (diâmetro de poro $< 2\text{nm}$) formada devido a liberação do óxido de etileno. Isto resulta em uma estrutura complexa em que uma coroa de sílica microporosa envolve os mesoporos.

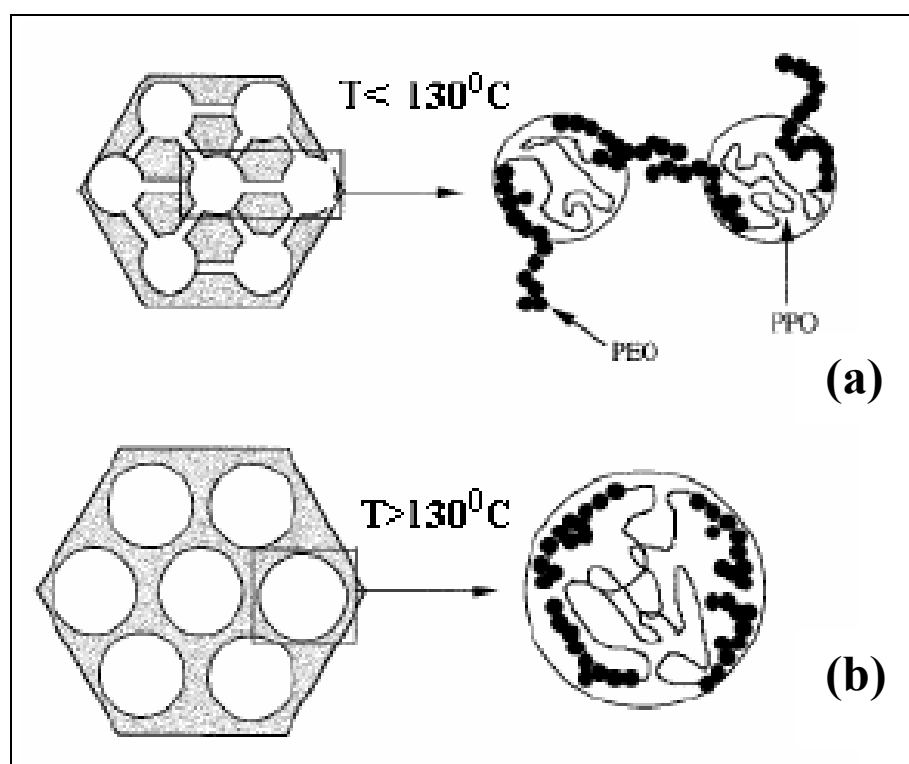


Figura 2.18. Esquema da organização estrutural da SBA-15 não calcinada (Morey et al., 2000).

Nota-se através da Figura 2.18 (a) que o óxido de etileno é ocluído na parede da SBA-15 quando a temperatura utilizada na mesoestruturação é menor que 130°C . Após calcinação, há a formação de uma estrutura tridimensional de poros, onde os mesoporos estão interconectados através de microporos. De acordo com Garlneau et al. (2001), quando se utiliza temperatura maior que 130°C não ocorre a formação de microporos (Figura 2.18 (b)).

Através da Figura 2.19 pode-se observar o arranjo mesoporoso altamente ordenado em sólidos SBA-15 (Zhao et al., 1998).

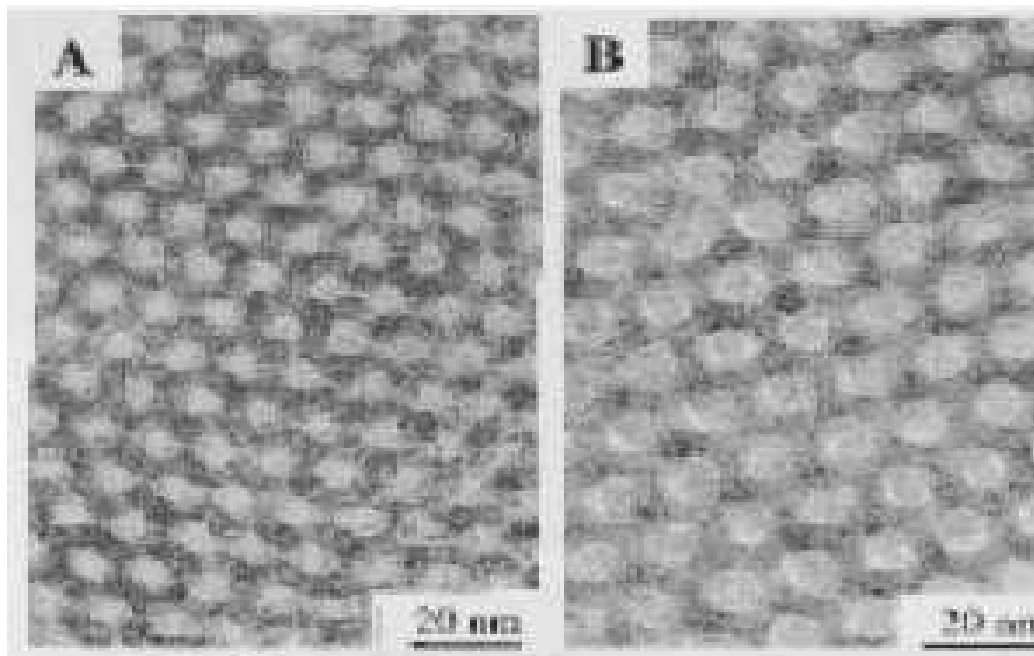


Figura 2.19. Microscopia eletrônica de transmissão da SBA-15 com diâmetro de poros (A) 6,0 e (B) 8,9 (Zhao et al., 1998).

2.4. Materiais Micro- Mesoporosos

Como já discutido, os materiais microporosos possuem elevada atividade catalítica e estabilidade térmica, porém, como seus diâmetros de poros são menores que 2 nm, a aplicação de zeólitas em processos catalíticos é limitada. No entanto, aluminossilicatos mesoporosos, como a MCM-41 ou MCM-48, apesar de possuírem diâmetros de poros maiores, apresentam estabilidade térmica e hidrotérmica insuficientes, além de uma menor acidez e atividade catalítica quando comparados com as zeólitas. Diversos grupos vêm estudando a síntese de um novo material que seja capaz de combinar as vantagens das zeólitas (alta estabilidade térmica e hidrotérmica e acidez forte) com as dos aluminossilicatos mesoporosos

ordenados (diâmetro de poros com possibilidade de processamento de compostos volumosos). Estes estudos têm se concentrando na transformação das paredes amorfas de materiais mesoporosos em estruturas cristalinas de zeólitas através da cristalização secundária (Campos et al., 2005; Trong et al., 2001), na mesoestruturação de precursores zeolíticos (Gonçalves et al., 2006; Liu et al., 2001) ou na síntese de zeólitas no espaço confinado de carbonos porosos via nanomoldagem (Kim et al., 2003).

2.4.1. Cristalização secundária

Campos et al (2005) estudaram a transformação das paredes de materiais mesoporosos em estruturas cristalinas de zeólitas. Nesse trabalho, o composto tetrapropilamônio, que é o agente direcionador da estrutura da zeólita ZSM-5, foi introduzido nos mesoporos da SBA-15 (Zhao et al., 1998). Em seguida, o material mesoporoso foi transferido para autoclaves e tratado a temperaturas elevadas na presença de diferentes quantidades de água e de glicerol. Depois desse tratamento, denominado recristalização ou cristalização secundária, esperava-se a formação de um material micro- mesoporoso hierarquicamente estruturado, onde as paredes dos mesoporos seriam formadas pela estrutura microporosa da zeólita ou suas subunidades, como é idealizada na Figura 2.20.

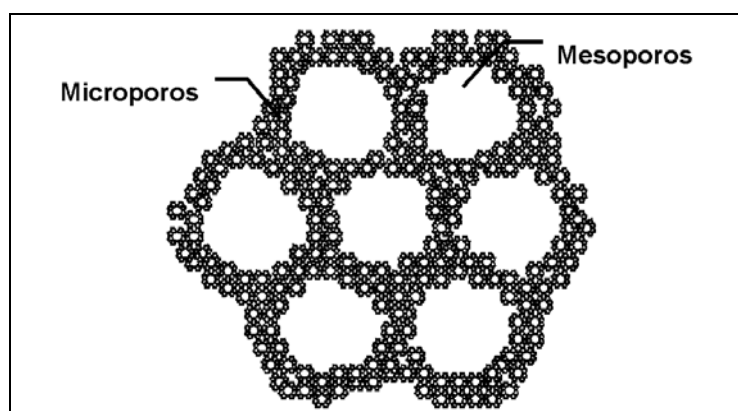


Figura 2.20. Idealização de materiais micro- mesoporosos hierarquicamente estruturados.

Embora os materiais micro- mesoporosos preparados por cristalização secundária apresentaram uma maior atividade catalítica que o aluminossilicato mesoporoso de partida, as evidências experimentais obtidas por microscopia eletrônica de varredura indicaram, que ao invés de uma estrutura hierarquicamente estruturada, como ilustrado na Figura 2.20, as fases microporosa e mesoporosa apresentaram-se como partículas segregadas (Figura 2.21).

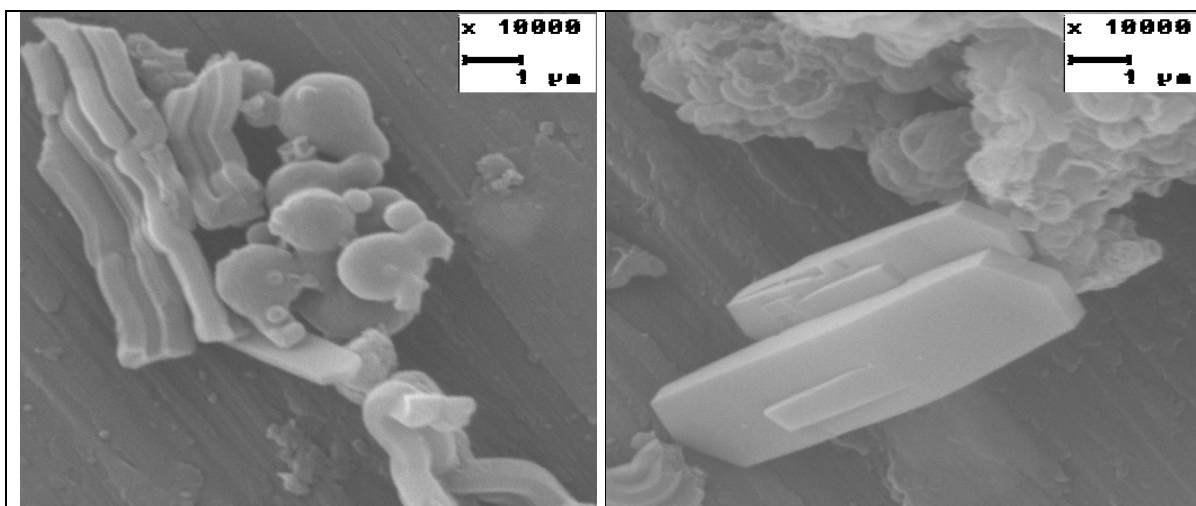


Figura 2.21. Microscopia eletrônica de varredura de partículas segregadas de ZSM-5 e SBA-15 obtidas por cristalização secundária (Campos et al., 2005).

2.4.2. Mesoestruturação de precursores zeolíticos

Gonçalves et al. (2006), pesquisaram a preparação de materiais micro-mesoestruturados através da mesoestruturação de precursores zeolíticos. Primeiramente foi preparado o gel de sementes de zeólitas ZSM-5. Após envelhecimento, foi adicionado CTAB, que é o direcionador da estrutura mesoporosa MCM-41, sendo a mistura resultante submetida a cristalização.

Na Figura 2.22 está representado um esquema ilustrativo do formação do sólido ZSM-5/MCM-41 a partir de géis de sementes (Gonçalves, 2005).

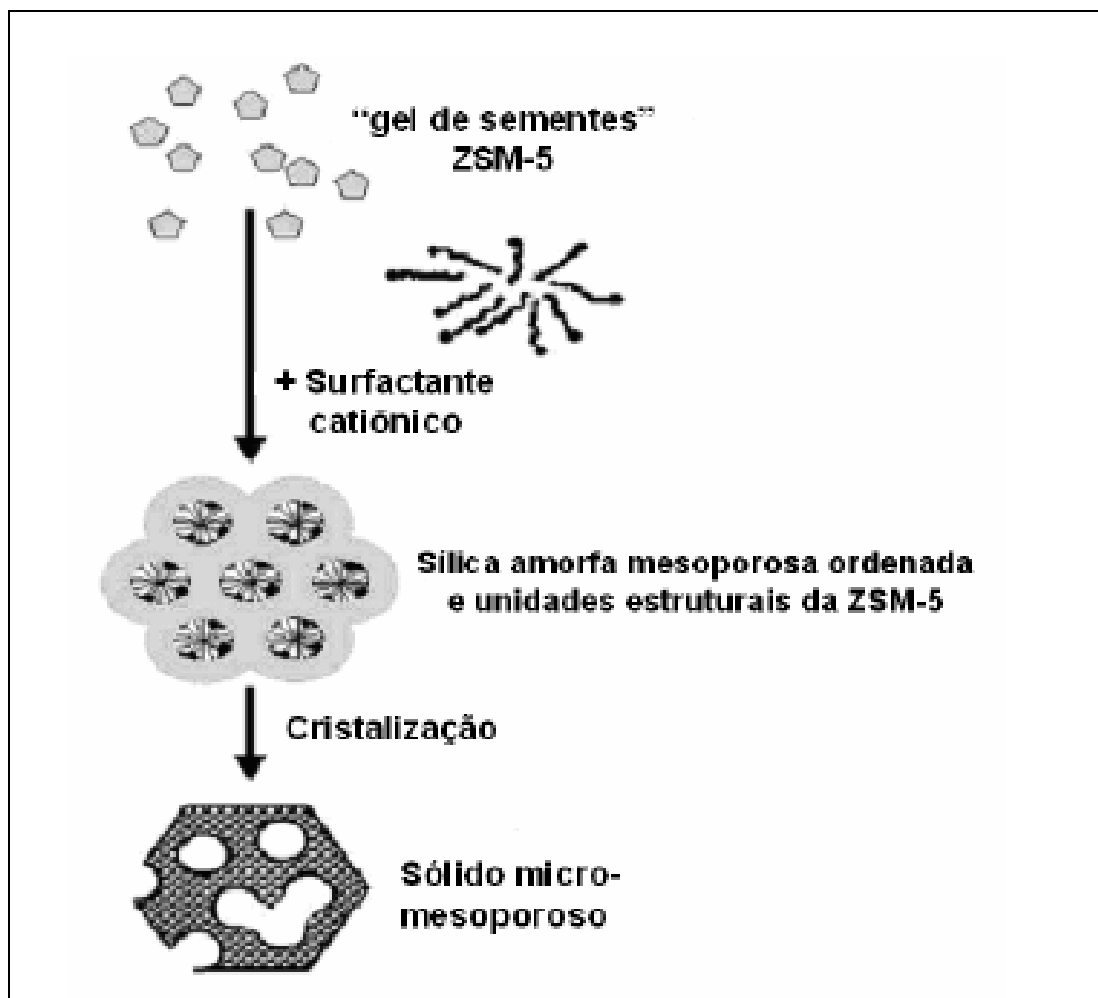


Figura 2.22. Mecanismo hipotético da formação de sólidos ZSM-5/MCM-41 a partir de géis de sementes (Gonçalves, 2005).

Segundo Gonçalves (2005), a idéia é que o gel de sementes de zeólita ZSM-5 se organize ao redor do surfactante catiónico, direcionador da estrutura mesoporosa, formando-se uma sílica amorfa mesoporosa ordenada misturada a unidades estruturais de sementes ZSM-5 e, após cristalização esperar-se-ia a formação do sólido micro-mesoporoso. Os autores observaram que não houve a presença de cristais de ZSM-5 isolados ou outras fases segregadas, indicando a formação de um único tipo de sólido (Figura 2.23).

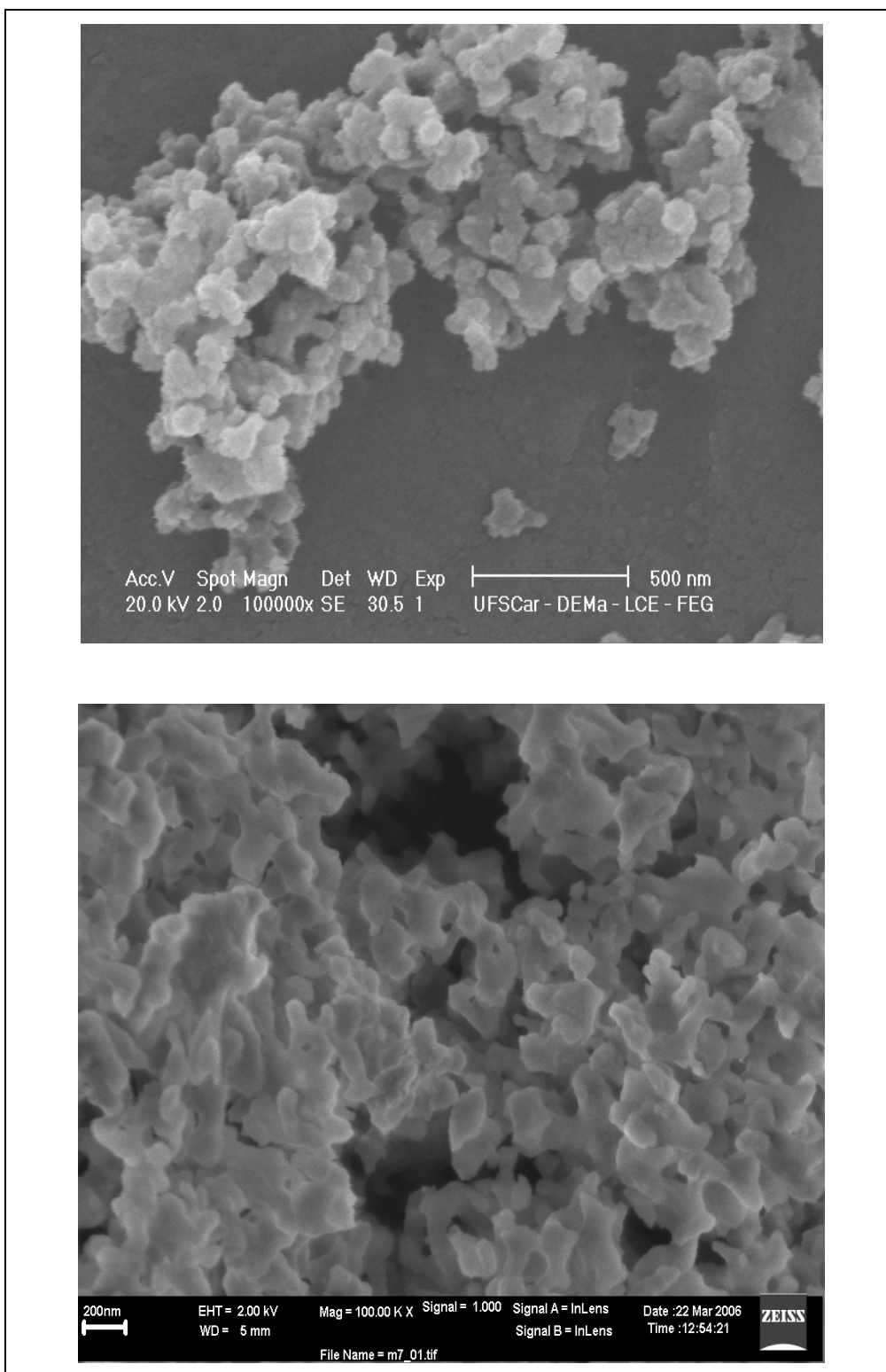


Figura 2.23. Microscopia eletrônica de varredura dos sólidos ZSM-5/MCM-41 obtidos a partir de géis de sementes zeolíticas (Gonçalves et al., 2006).

2.4.3. Nanomoldagem

Na Figura 2.24 encontra-se um esquema representativo do princípio da nanomoldagem que foi descrito por Lu et al. (2005). Segundo esses autores, a nanomoldagem consiste basicamente de três etapas:

- 1) Síntese de um molde;
- 2) Etapa da moldagem;
- 3) Formação da réplica inversa.

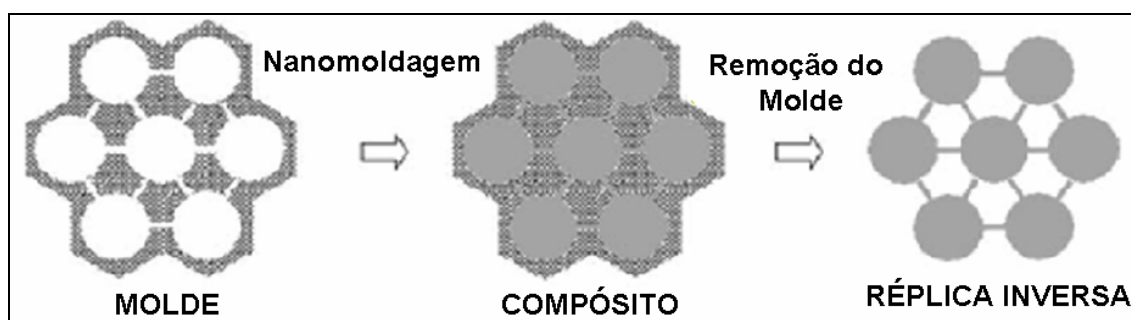


Figura 2.24. Esquema representativo do princípio da nanomoldagem (Lu et al., 2005).

Assim, em uma primeira etapa sintetiza-se um molde que pode ser um material orgânico ou inorgânico. Em seguida, este molde é impregnado com um precursor, que pode ser orgânico caso o molde seja inorgânico ou vice-versa. A seguir é feita a remoção do molde, sendo que, se este for inorgânico, sua remoção é feita com ácido fluorídrico ou em meio hidroxila, ou através de uma simples combustão no caso do molde ser um material orgânico, formando-se uma réplica inversa do molde utilizado e a sua porosidade passa a ser a réplica do esqueleto original (Lu et al., 2005).

Para se criar uma réplica inversa estável via nanomoldagem, é necessário partir de um molde que possua canais interligados e, além disso, é muito importante que o molde seja total e facilmente removido (Lu et al., 2005).

Ryoo et al. (1999), sintetizaram, pela primeira vez, um material carbonáceo mesoestruturado, conhecido por CMK-1 (Figura 2.25). Eles utilizaram como molde uma peneira molecular do tipo MCM-48 e sacarose como precursor de carbono. O carbono CMK-1 obtido apresentou área superficial específica de 1380 m²/g e diâmetro de poros de 3 nm. A imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão (Figura 2.26) mostrou que o material carbonáceo possui um arranjo regular de poros, indicando que houve a obtenção da réplica inversa do molde MCM-48.

Yang et al. (2005), descreveram a síntese de estruturas mesoporosas obtidas através da replicação de outras estruturas que foram relatadas por diversos autores. A Figura 2.27 mostra um esquema geral dos vários carbonos micro-mesoporosos produzidos a partir de peneiras moleculares inorgânicas.

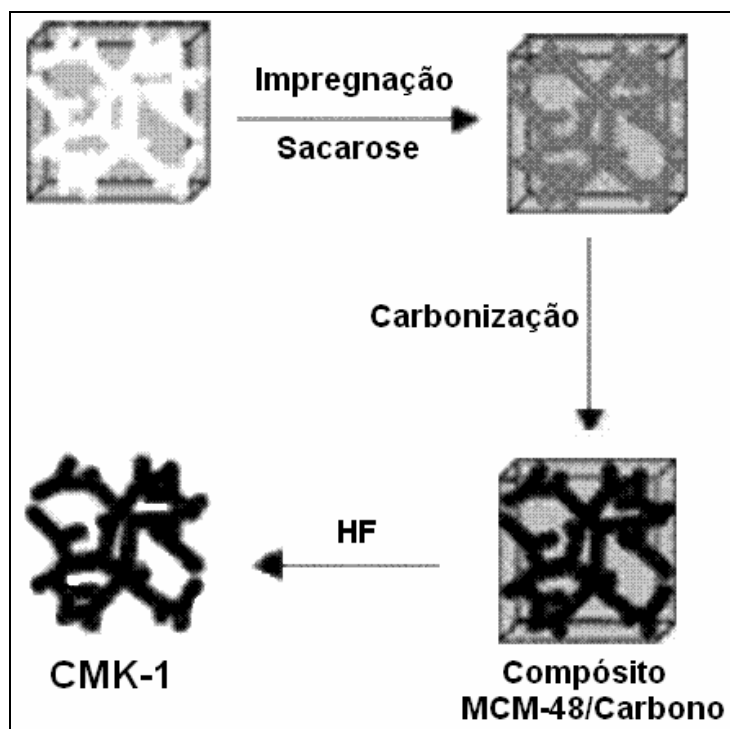


Figura 2.25. Esquema representativo do processo de síntese do carbono CMK-1 (Yang et al., 2005).

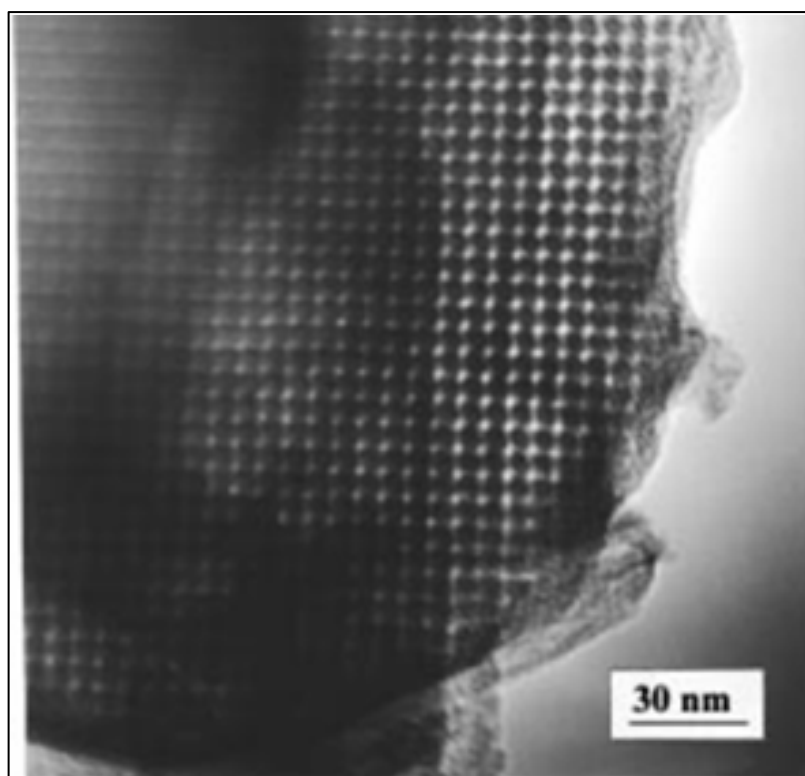


Figura 2.26. Imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão do CMK-1 (Yang et al., 2005).

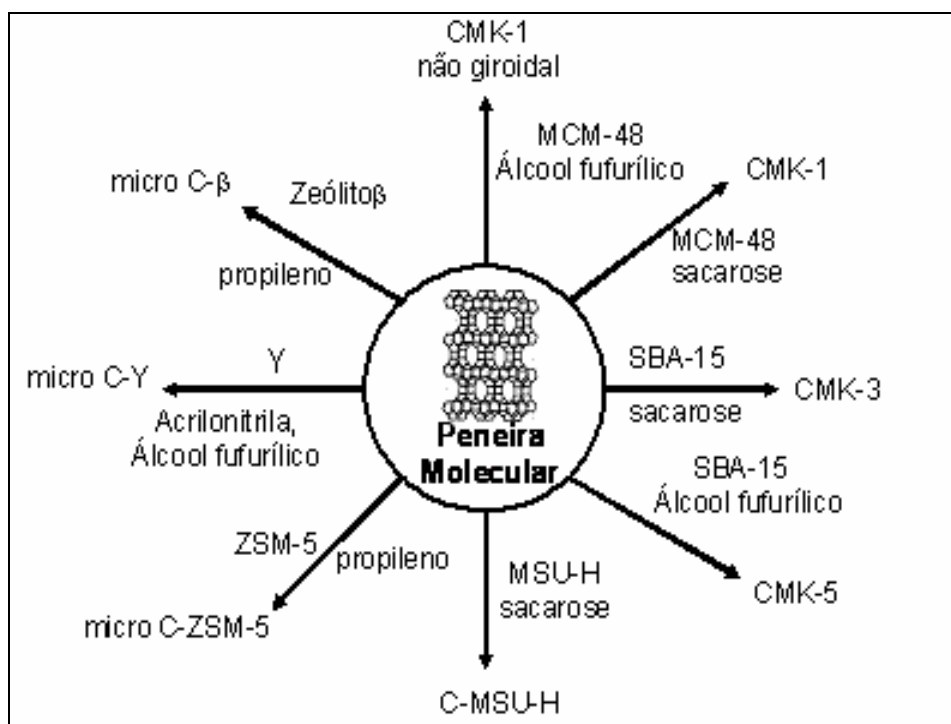


Figura 2.27. Carbonos porosos (réplicas inversas) e seus respectivos moldes inorgânicos (Yang et al., 2005).

A nanomoldagem vem sendo estudada para a preparação de zeólitas no espaço confinado de carbonos porosos. A Figura 2.28 mostra um mecanismo hipotético da formação de zeólitas confinadas nos carbonos via nanomoldagem.

Em uma primeira etapa, um silicato mesoporoso ou não poroso, utilizado como molde (no esquema apresentado tem-se partículas esféricas de sílica que podem ser porosas ou não porosas), é impregnado com um composto orgânico. Este precursor deve permanecer durante um tempo suficiente para que haja sua completa difusão pelos poros dos moldes e, também, ao redor das partículas. Após, é feita a carbonização, resultando num compósito sílica/carbono e o carbono poroso (réplica inversa) é obtido pela dissolução da sílica com ácido fluorídrico ou com hidróxidos alcalinos. No caso dos carbonos porosos formados a partir de um silicato mesoporoso interligado é esperado a formação da réplica inversa desse molde de sílica. Posteriormente, os poros desse carbono são preenchidos com um gel de síntese de uma zeólita, o qual após tratamento hidrotérmico, dá origem a um compósito carbono/zeólita. Pode haver também a formação de poros devido aos espaços interpartículas (Wallau et al., 2006).

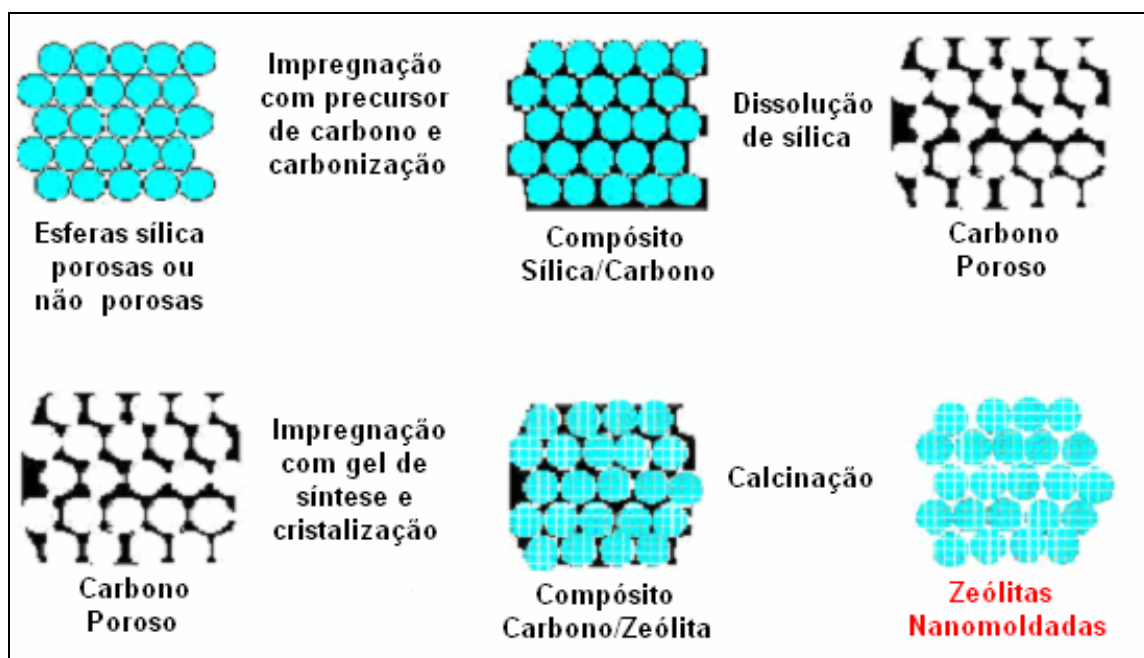


Figura 2.28. Mecanismo hipotético do princípio da nanomoldagem para a preparação de zeólitas nanométricas no espaço confinado de carbonos porosos (Wallau et al., 2006).

Fang et al. (2007) sintetizaram zeólitas TS-1 no espaço confinado de um carbono do tipo CMK-3. Eles obtiveram zeólitas TS-1 nanométricas com mesoporos formados através do empacotamento desses nanocristais, como esquematizado na Figura 2.29.

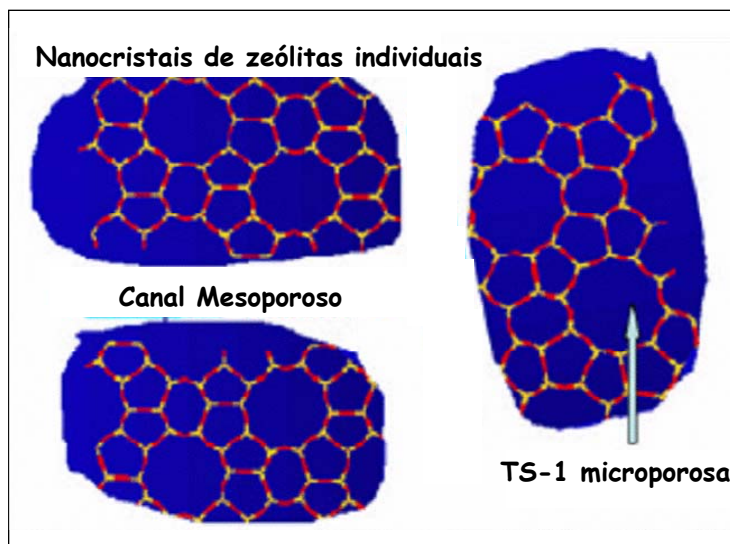


Figura 2.29. Esquema representativo de cristais individuais de zeólitas TS-1 nanométricas formando mesoporos (Fang et al., 2007).

O difratograma de raiosX da TS-1 não apresentou picos em ângulos pequenos indicando que o arranjo mesoporoso ordenado do carbono CMK-3 não foi preservado. Sua isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio apresentou características de materiais zeolíticos e mesoporosos, devido a alta adsorção em baixa pressão parcial e a existência de histerese em P/P_0 em torno de 0,4 (Figura 2.30). Estes sólidos apresentaram área superficial específica de $313 \text{ m}^2/\text{g}$, volume de mesoporos interpartículas de $0,17 \text{ cm}^3/\text{g}$ e diâmetro de mesoporos em torno de 4 nm.

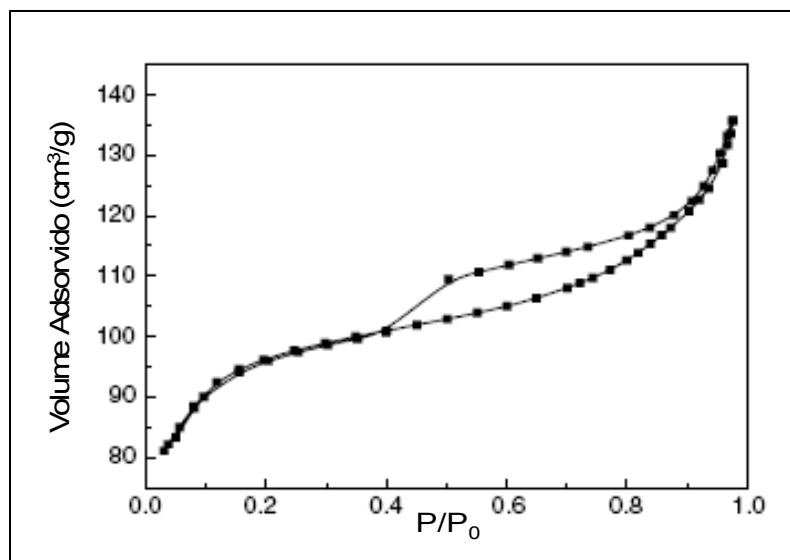


Figura 2.30. Isotherma de adsorção de nitrogênio da TS-1 contendo mesoporos (Fang et al., 2007).

Os mesoporos criados pelo empacotamento dos nanocristais e a estrutura MFI da TS-1, que prova a alta cristalinidade deste material, puderam ser visualizados através da microscopia eletrônica de transmissão (Figura 2.31).

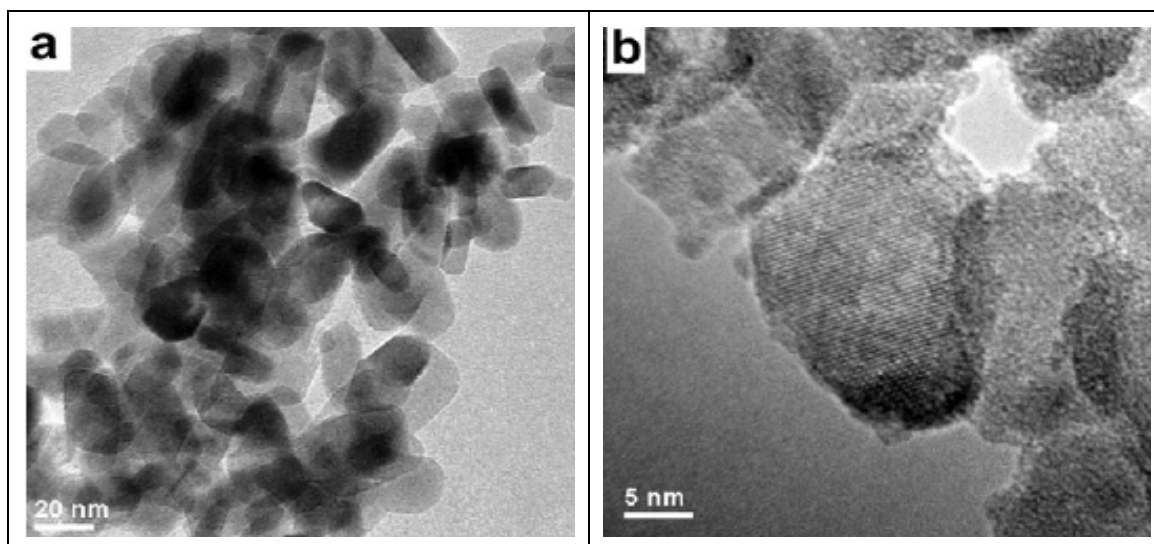


Figura 2.31. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão da TS-1 e dos mesoporos (Fang et al., 2007).

A nanomoldagem está sendo muito estudada para a obtenção de óxidos mesoporosos ordenados. Kang et al. (2004) produziram óxidos metálicos

mesoporosos ordenados a partir da replicação inversa do CMK-1. A tabela 2.4 mostra a estrutura de rede e os parâmetros texturais dos óxidos mesoporosos formados.

Tabela 2.4. Parâmetros texturais e estruturais dos óxidos obtidos por Kang et al. (2004).

| Materiais | Estrutura de rede | $S_{\text{BET}}^{\text{a}}$ (m^2/g) | V_{p}^{b} (cm^3/g) | D_{p}^{c} (nm) |
|-------------------------|--------------------------------|---|--|--------------------------------|
| Al_2O_3 | $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 368 | 0,79 | 5,4 |
| TiO_2 | Rutilo | 142 | 0,71 | 8,8 |
| ZrO_2 | Tetragonal | 74 | 0,21 | 11,4 |
| V_2O_5 | Ortorrômbico | 248 | 0,99 | 2,4 |
| MoO_3 | Ortorrômbico | 320 | 0,23 | 2,4 |
| WO_3 | Ortorrômbico | 146 | 0,66 | 3,6 |
| Fe_2O_3 | Cúbico | 130 | 0,77 | 3,1 |
| MnO_2 | Tetragonal | 64 | 0,30 | 2,4 |

^a S_{BET} = área superficial específica, ^b V_{p} = volume de poros, ^c D_{p} = diâmetro de poros.

Ernst et al. (2006) sintetizaram óxidos de zinco mesoporosos ordenados utilizando o processo de nanomoldagem partindo de um carbono mesoporoso do tipo CMK-3. A Figura 2.32a mostra os difratogramas de raios X em ângulos pequenos do óxido de zinco mesoporoso em comparação com a SBA-15 e o CMK-3 e observou-se que, apesar da redução da intensidade dos picos, o óxido de zinco apresentou uma estrutura hexagonal, assim como o CMK-3 e a SBA-15, porém não tão bem estruturada. Já os difratogramas de raios X em ângulos altos do óxido de zinco mesoporoso em comparação com o óxido de zinco convencional (Figura 2.32), apresentaram reflexões com intensidades até cinco vezes menores, revelando a formação de um sólido com dimensões nanométricas. Este material apresentou área superficial de $85 \text{ m}^2/\text{g}$, volume de poros de $0,11 \text{ cm}^3/\text{g}$ e diâmetro de poros de 3,8 nm.

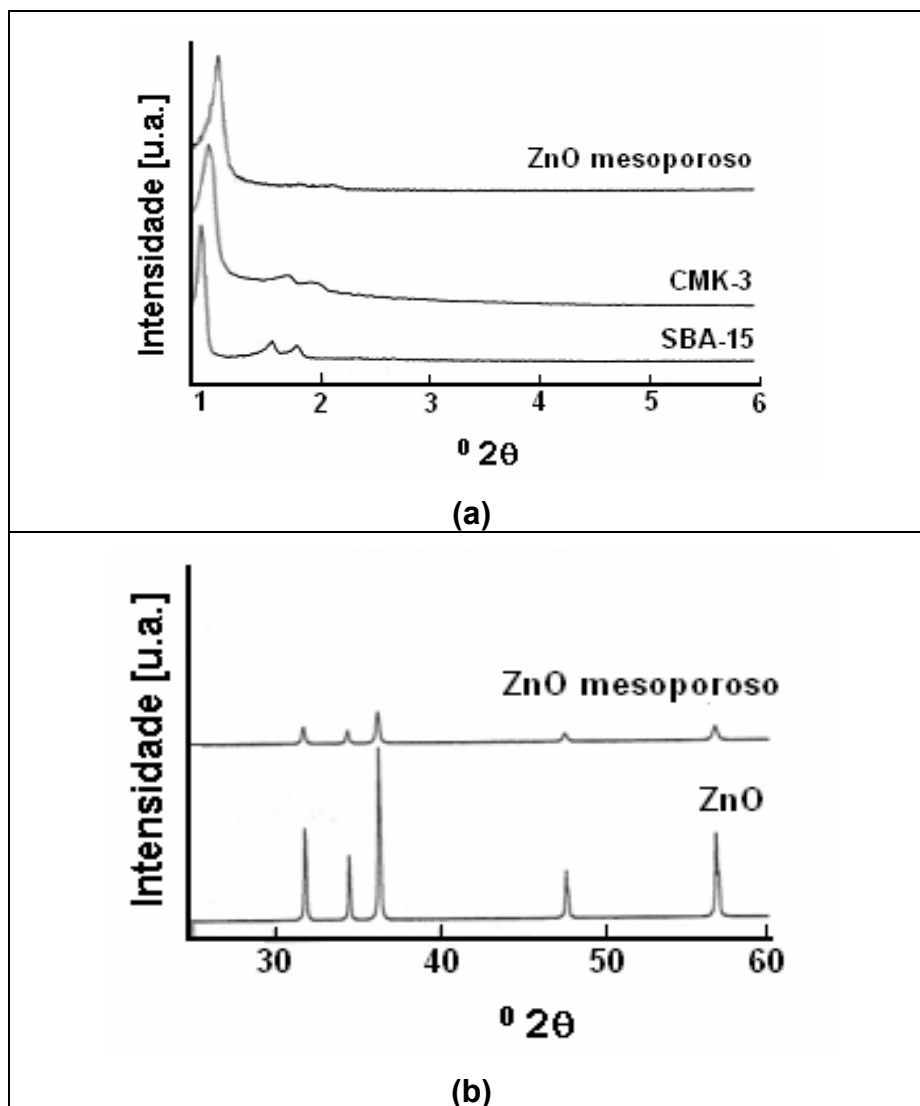


Figura 2.32. Difratoigramas de raios X em ângulos: (a) pequenos e (b) altos (Ernst et al., 2006).

Tiemann et al. (2005), utilizaram o CMK-3 como molde para sintetizar óxido de magnésio mesoporoso ordenado. O sólido MgO formado revelou estreita distribuição de poros (em torno de 5,6 nm) e alta estabilidade térmica, com área superficial específica de 306 m²/g e volume de poro de 0,51 mL/g (Figura 2.33).

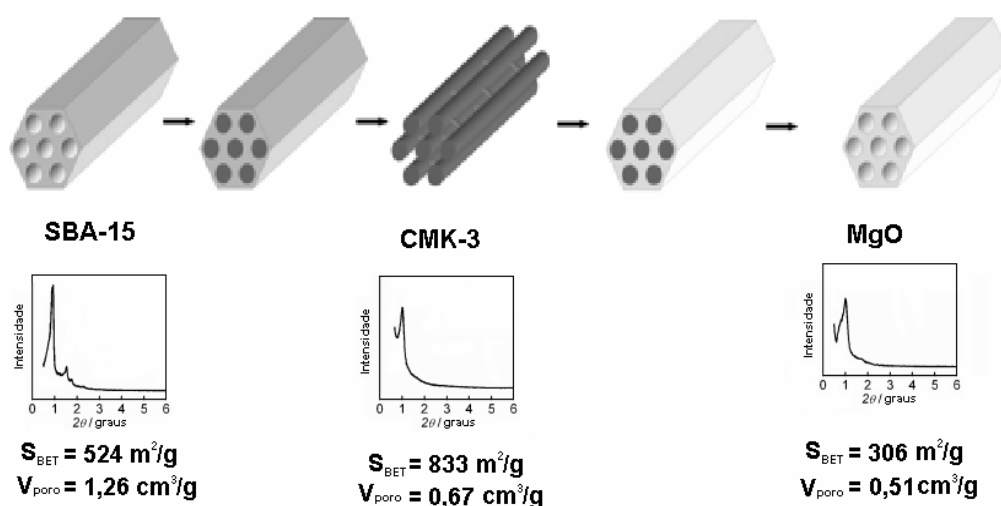


Figura 2.33. Esquema ilustrativo da preparação do óxido de magnésio mesoporoso ordenado via nanomoldagem seqüencial (Tiemann et al., 2005).

Liu et al. (2006), prepararam alumina cristalina ordenada, denominada OCAMS-1, partindo de um carbono CMK-3. O material formado apresentou uma estrutura mesoporosa altamente ordenada, similar ao do molde original SBA-15, e paredes formadas por γ -alumina cristalina. A Figura 2.34 mostra um esquema ilustrativo do processo de formação da alumina cristalina ordenada via nanomoldagem.

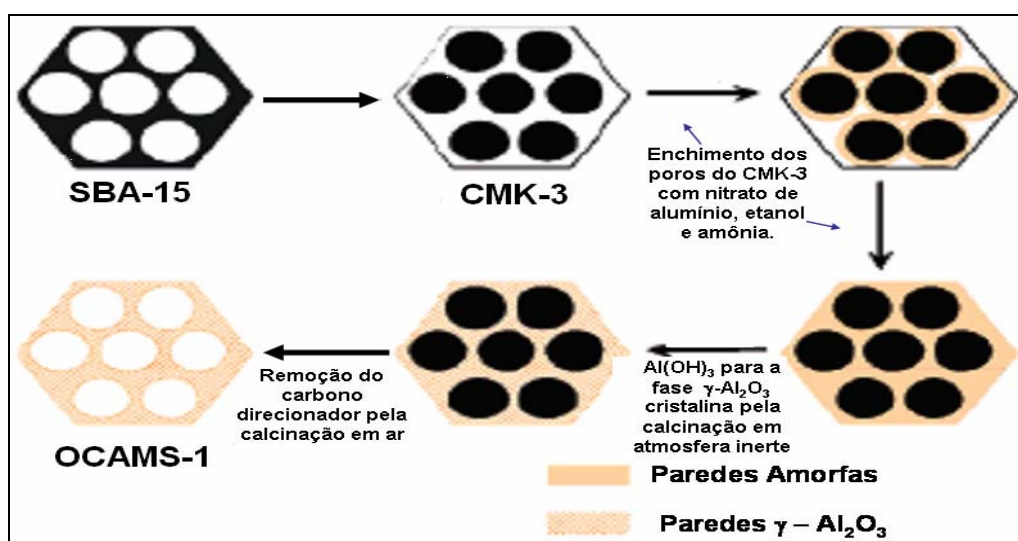
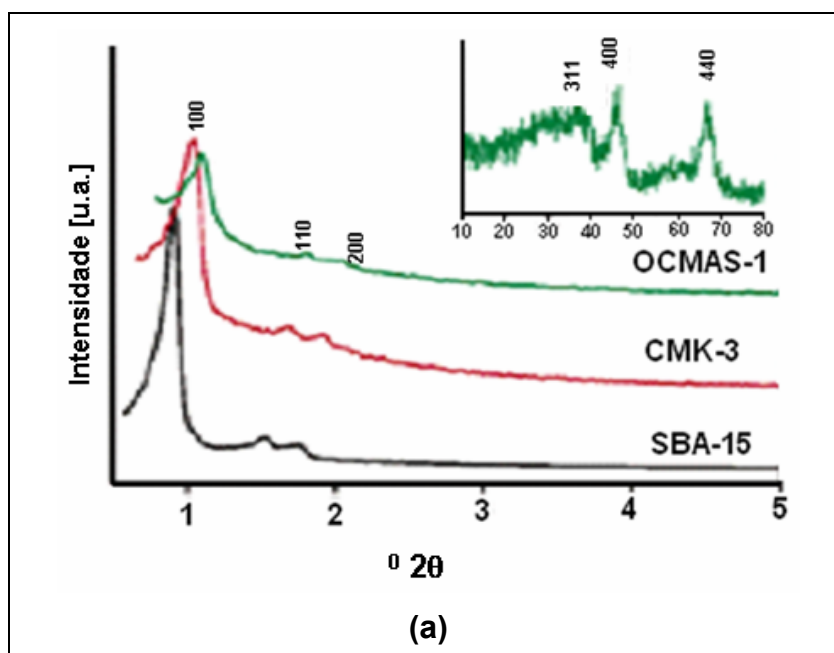


Figura 2.34. Esquema ilustrativo do processo de formação da alumina cristalina ordenada via nanomoldagem (Liu et al., 2006).

O OCAMS-1 mostrou uma área superficial específica de $396 \text{ m}^2/\text{g}$, volume de mesoporos de $0,46 \text{ cm}^3/\text{g}$ e diâmetro médio de mesoporos em torno de $4,7 \text{ nm}$, como pode ser observado pela distribuição de tamanho de poro mostrada na Figura 2.35b. Nessa mesma Figura, encontra-se a isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio, sendo esta do tipo IV que é similar as isotermas obtidas para a SBA-15 e para o carbono CMK-3.

Na Figura 2.35a, tanto o difratograma de raios X em ângulos pequenos da OCAMS-1, assim como o da SBA-15 e do carbono CMK-3 apresentaram reflexões que são típicas de uma estrutura mesoporosa hexagonal, porém, devido à diminuição da intensidade dos picos, houve um decréscimo do ordenamento durante as etapas da nanomoldagem. Na Figura 2.35a, encontra-se, também, o difratograma de raios X da OCAMS-1, que mostra quatro picos, os quais confirmam a presença da estrutura cristalina da fase γ -alumina.



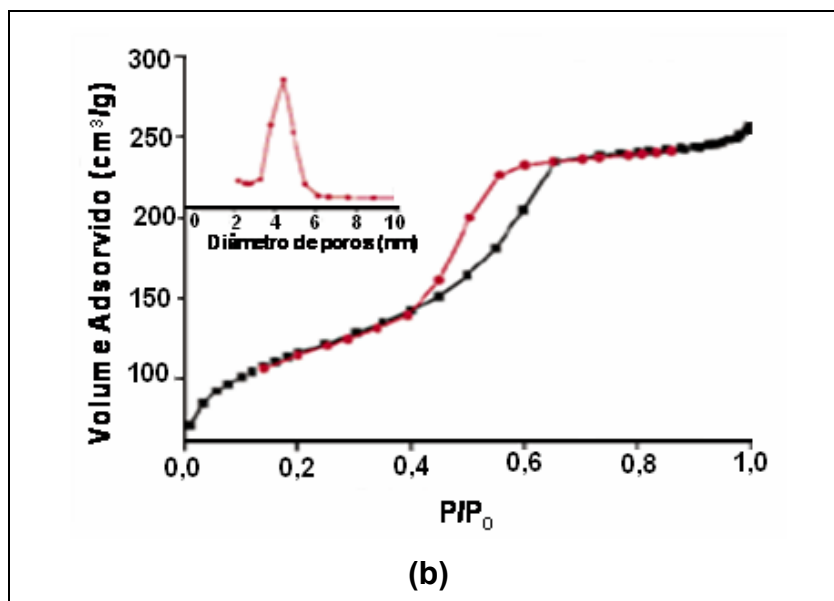
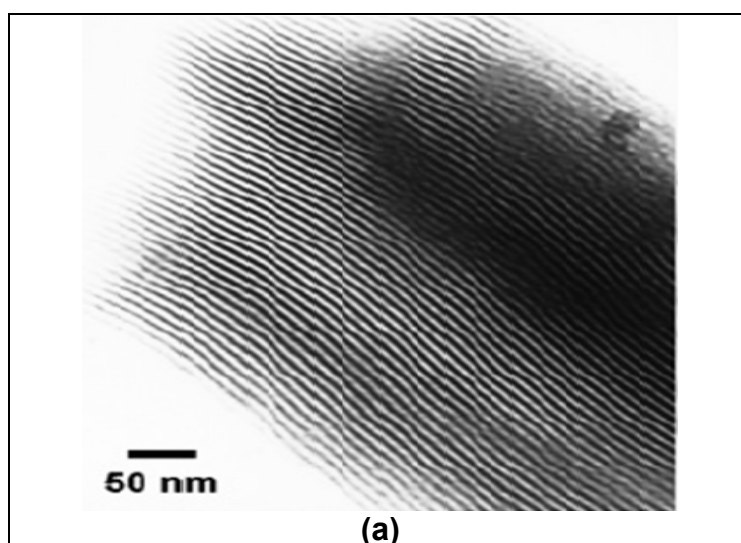


Figura 2.35. (a) Difractogramas de raios X em ângulos pequenos para a SBA-15, o CMK-3 e a OCMAS-1 e em ângulos altos para a OCMAS-1; (b) Isotherma de adsorção de N₂ e distribuição de tamanho de poros para a OCAMS-1 (Liu et al., 2006).

Os canais ordenados da OCAMS-1 podem ser observados através das micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (Figura 2.36), onde pode se visualizar os canais paralelos e os mesoporos ordenados hexagonalmente, indicando que o sólido formado é uma réplica do silicato SBA-15 utilizado como molde.



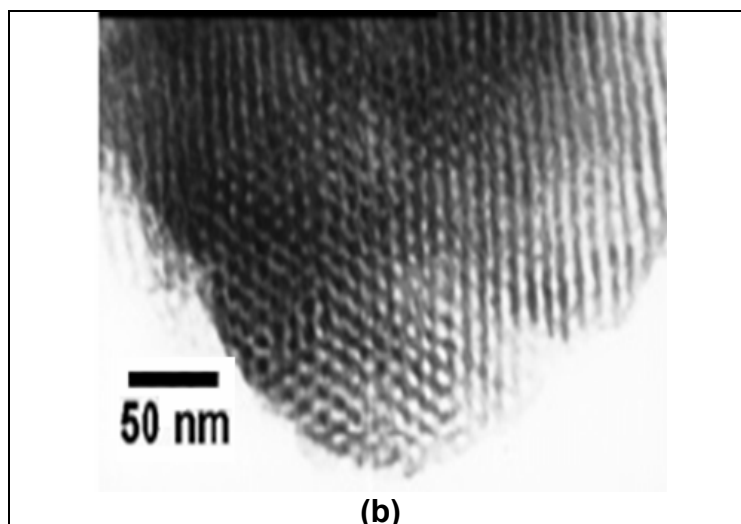


Figura 2.36. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão da OCAMS-1 (Liu et al., 2006).

Estes resultados revelam que a nanomoldagem apresenta-se como uma técnica com potencial para a preparação de peneiras moleculares contendo microporos e mesoporos hierarquicamente estruturados e, espera-se que esses sólidos permitam uma melhor transferência de massa e propriedades catalíticas desejadas para sua aplicação como catalisadores ou adsorventes no processamento de moléculas volumosas.

2.5.Reação de Craqueamento de *n*-decano

Neste trabalho, as zeólitas contendo mesoporos foram avaliadas como catalisadores utilizando a reação de craqueamento do *n*-decano.

As parafinas (por exemplo *n*-hexano, *n*-octano, *n*-decano, *n*-dodecano) geralmente são utilizadas como moléculas modelo para a caracterização de materiais com propriedades ácidas, sendo que o craqueamento desses compostos está relacionado aos sítios ácidos de força expressiva e à sua acessibilidade em um determinado catalisador. O processo de craqueamento é endotérmico e é favorecido por altas temperaturas de reação.

Segundo Corma et al. (1985), o craqueamento pode ser iniciado em um sítio ácido de Bronsted via craqueamento protolítico (Figura 2.37), ou em um sítio de Lewis através do mecanismo clássico de β -cisão (Figura 2.38).

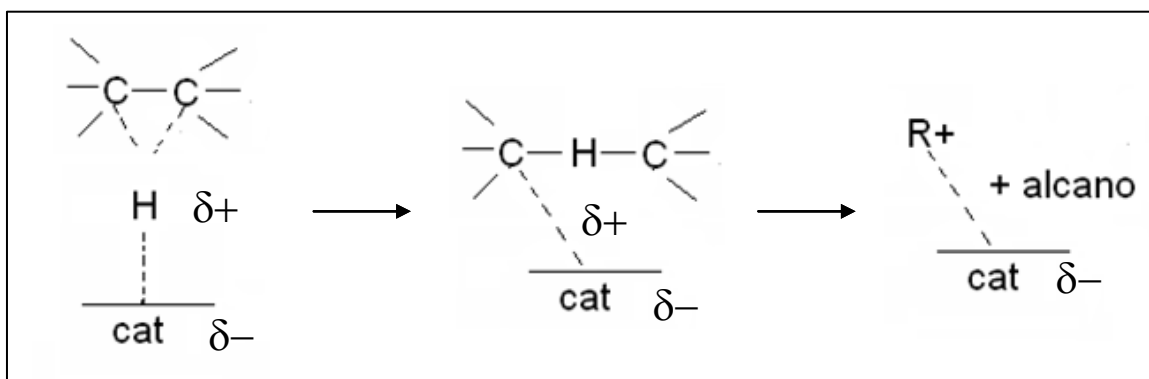


Figura 2.37. Craqueamento protolítico de um alcano (Corma et al., 1985).

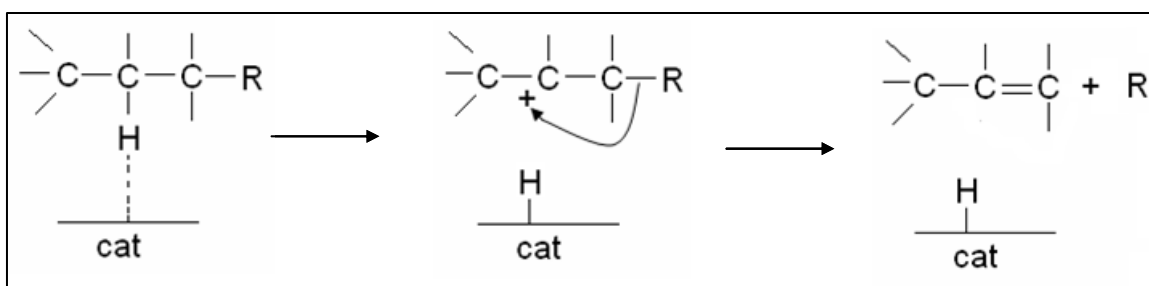


Figura 2.38. Craqueamento de um alcano via β -cisão (Corma et al., 1985).

Lee et al. (2003) realizaram a reação de craqueamento com *n*-octano em uma zeólita ZSM-5 (Si/Al = 13) e observaram que houve uma conversão elevada em torno de 90%, sendo preservada durante as 8 horas de reação (Figura 2.39).

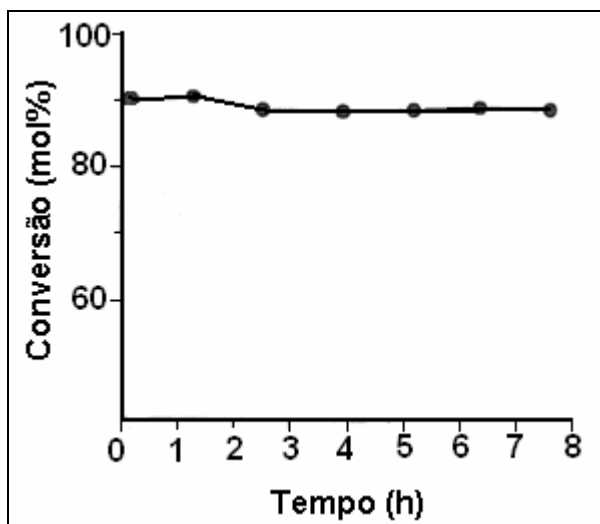


Figura 2.39. Conversão do *n*-octano para uma H-ZSM-5 a 500 °C e 2 kPa (Lee et al., 2003).

Para zeólitas que apresentem mesoporos, é previsto que ocorra uma melhor difusão das moléculas volumosas de *n*-decano até os sítios ácidos e, com isso, uma maior atividade deverá ser esperada quando comparada à mesma zeólita apresentando somente microporos.

A atividade catalítica é dependente de vários fatores como, por exemplo, o tipo de estrutura, força dos sítios e sítios externos. Em zeólitas convencionais com tamanho de cristais na ordem de microns prevalecerá o número de sítios e, nestas zeólitas o processamento das moléculas volumosas será prejudicado. Um aumento da atividade poderá ser conseguido a partir de zeólitas com tamanho de cristais menores ou com a introdução de mesoporos. Entretanto, quando se deseja efeitos de seletividade de forma a ultima opção deverá ser a mais interessante.

CAPÍTULO III

Materiais e Métodos

Neste capítulo estão descritos os procedimentos experimentais realizados para a obtenção dos moldes de sílica, dos carbonos porosos e das zeólitas ZSM-5 nanomoldadas. Descrevem-se também, a avaliação catalítica e as técnicas de caracterização utilizadas na determinação das propriedades físicas e químicas dos materiais obtidos.

3.1. *Materiais*

Os reagentes utilizados foram: hidróxido de amônio (NH_3 , 25% m/m, Merck); tetraetilortossilicato (TEOS, 98% m/m, Aldrich); etanol (EtOH, 99,94% m/m, J.T. Backer); brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB, Aldrich); pluronic P123 ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$, BASF); ácido sulfúrico (H_2SO_4 , 95-98% m/m, Synth); hidróxido de tetrapropilamônio (TPAOH, 40% m/m, Aldrich), isopropóxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OiPr})_3$, 98% m/m, Aldrich), ácido fluorídrico (HF, 40% m/m, Vetec), sacarose ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) e água desionizada (H_2O).

3.2. Preparação dos Moldes de Sílica

3.2.1. Sílica não porosa

As esferas de sílica não porosas (S_{np}) foram sintetizadas seguindo o método descrito por Stöber et al. (1968). Primeiramente, hidróxido de amônio e água foram misturadas em etanol e a mistura agitada por 15 min. A seguir, mantendo-se a agitação, adicionou-se TEOS de forma a obter uma mistura com composição molar de 1 TEOS: 1,4 NH_3 : 104 EtOH: 65 H_2O , sendo a mistura agitada por mais 15 min e a reação realizada sem agitação e interrompida após 24 horas. O sólido obtido foi separado por centrifugação a 3000 rpm durante 3 horas e o agregados por meio de sinterização a 700 °C por 2 horas.

3.2.2. Sílica MCM-41 e MCM-48

Sílicas mesoporosas análogas à MCM-41 (S_{41}) e MCM-48 (S_{48}) foram preparadas seguindo o método descrito por Lebedev et al. (2004), dissolvendo-se CTAB em uma mistura de água, etanol e hidróxido de amônio. Após agitação por 15 min à temperatura ambiente, adicionou-se tetraetilortossilicato (TEOS) de maneira a se obter uma composição de 1 TEOS: 0.3 CTAB: 11 NH_3 : X EtOH: 144 H_2O (X= 0 para a MCM-41 e X=20 para a MCM-48) e a agitação foi continuada por mais 2 horas. Finalmente, o material precipitado foi filtrado, lavado com água desionizada, seco a 60 °C e calcinados a 550 °C durante 8 horas sob fluxo de ar (taxa de aquecimento de 2°C/min).

3.2.3. Peneira molecular Si-SBA-15

O sólido mesoporoso Si-SBA-15 (S_{15}) foi sintetizado seguindo o procedimento descrito por Campos (2005).

Primeiramente, dissolveu-se em ácido sulfúrico diluído o Pluronic P123, um tribloco copolímero que contém óxido de etileno (EO) e óxido de propileno (PO) na razão empírica de $EO_{20}PO_{70}EO_{20}$ e a mistura mantida sob agitação por 24 horas à temperatura ambiente. Após a completa dissolução do Pluronic P123, adicionou-se a fonte de silício (TEOS) e deixou-se sob agitação por 10 min. A composição molar da mistura reacional utilizada foi de 1 SiO_2 : 0,02 P123 : 3,1 H_2SO_4 : 200 H_2O . A mistura foi mantida sob condições de refluxo a 35 °C por 24 horas e, posteriormente, a 100 °C durante 24 horas. O sólido precipitado foi retirado da suspensão por filtração, lavado com água desionizada, seco em estufa a 60 °C por 24 horas e tratado termicamente em uma primeira etapa a 120 °C por 4 horas sob atmosfera de nitrogênio (para a retirada da água adsorvida nos poros do material) e, numa segunda etapa, a temperatura de 550 °C, onde o sólido foi mantido por 20 horas sob fluxo de ar para queima do surfactante ocluído no interior dos poros da Si-SBA-15. A taxa de aquecimento adotada em ambas as etapas do tratamento foi de 2 °C/min.

3.3. Preparação dos Carbonos Porosos

Os carbonos porosos formados a partir das sílicas não porosas S_{np} foram preparados, seguindo o método descrito por Yu et al. (2001), misturando-se as esferas de sílica agregadas com uma solução de sacarose (60 % m/m). Após a homogeneização, a mistura foi seca a 100 °C por 24 horas (taxa de aquecimento de 1 °C/min). Este procedimento foi repetido, porém, adicionando-se uma solução de sacarose (60 % m/m) contendo ácido sulfúrico na relação 0,1 g H_2SO_4 para cada 1g de sacarose. Posteriormente, os compósitos sílica/sacarose foram carbonizados por 5 horas sob fluxo de nitrogênio a 800 °C (taxa de aquecimento 1 °C/min).

Já os carbonos porosos obtidos a partir das sílicas porosas S₄₁ e S₄₈ calcinadas (Lebedev et al., 2004) e da peneira molecular mesoporosa S₁₅ calcinada (Campos, 2005) também foram preparados seguindo o procedimento descrito por Yu et al. (2001), porém com algumas modificações. Primeiramente, as sílicas porosas foram submersas numa solução de sacarose (60 % m/m) por aproximadamente 48 horas até os aglomerados tornarem-se transparentes. Posteriormente, os aglomerados foram separados por filtração e lavados com uma pequena quantidade de etanol para a remoção da sacarose da superfície. Em seguida, os compósitos sílica/sacarose foram secos a 100 °C por 24 horas (taxa de aquecimento de 1 °C/min). Repetiu-se este procedimento, porém adicionando-se às amostras de sílica uma solução de sacarose (60 % m/m) contendo ácido sulfúrico na relação 0,1 g H₂SO₄ para cada 1 g de sacarose e, neste caso, os aglomerados não foram lavados com etanol, seguindo direto para a etapa de secagem. Os sólidos resultantes foram carbonizados sob fluxo de nitrogênio a 800 °C por 5 horas (taxa de aquecimento de 1 °C/min).

Após a carbonização, a sílica foi dissolvida em ácido fluorídrico (40 % m/m) e os carbonos porosos obtidos retirados da suspensão por filtração, lavados com água desionizada e secos a 110 °C. Os carbonos formados foram denominados C_{np}, C₄₁, C₄₈ e C₁₅, de acordo com a sílica utilizada como molde.

3.4. Preparação das Zeólitas ZSM-5

As zeólitas ZSM-5 foram preparadas seguindo o método descrito por Wallau et al. (2005). Em uma primeira etapa, o carbono poroso seco foi impregnado até umidade incipiente com uma solução aquosa de hidróxido de tetrapropilamônio (TPAOH, 1 mol/L). Posteriormente, quantidades calculadas de TEOS e isopropóxido de alumínio foram adicionadas a fim de se obter uma mistura com composição molar de 1 SiO₂ : 0,025 Al₂O₃ : 0,36 TPAOH. A suspensão obtida foi primeiramente homogeneizada e fez-se um estudo variando o tempo de envelhecimento em 0, 12 ou 24 horas com ou sem agitação e a cristalização realizada durante 3 ou 4 dias a

180 °C. Para assegurar uma atmosfera saturada de água, uma microampola contendo 2 mL de água foi posicionada dentro da autoclave de tal forma a se evitar o contato direto com a água. Após a síntese, o carbono poroso e as moléculas do agente direcionador ocluídas no compósito carbono/zeólita ZSM-5 foram queimadas sob fluxo de ar a 550 °C por 12 horas. As amostras formadas foram denominadas Zw (xt,y), onde w representa o índice de molde de sílica utilizado na preparação do carbono, x o tempo de envelhecimento, t pode ser S indicando que a síntese foi realizada sem agitação ou C com agitação e y os dias de cristalização.

3.5. Técnicas de Caracterização

Os sólidos formados foram caracterizados por difração de raios X em pequenos e altos ângulos, fisissorção de nitrogênio, espectroscopia na região do infravermelho, análise química, ressonância magnética nuclear, microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão.

3.5.1. Difração de raios X

Utilizou-se a difração de raios X em ângulos pequenos para investigar o arranjo de poros das sílicas mesoporosas, dos carbonos porosos e das zeólitas ZSM-5 contendo mesoporos e, a difração em ângulos altos, para determinar a cristalinidade das zeólitas ZSM-5 nanomoldadas e convencional.

A difração de raios X é um fenômeno físico, onde ocorre o espalhamento da radiação eletromagnética em centros espalhadores, os que possuem um espaçamento da mesma ordem de grandeza de um comprimento de onda da radiação. O método de difração de raios X é descrito pela relação entre a

radiação utilizada, de comprimento de onda λ característico, e o material de planos cristalográficos com distância interplanar “d”. Como a difração produz um máximo de interferência de ordem n para ângulos que satisfaçam a Lei de Bragg (Cullity, 1967). Essa relação considera apenas a distância interplanar entre planos (hkl) que perfazem um ângulo θ com o feixe incidente e que é igual ao ângulo do feixe refratado.

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

Sendo:

λ : comprimento de onda;

d : distância interplanar;

θ : ângulo de Bragg.

As principais informações que podem ser obtidas por esta técnica são:

- determinação dos arranjos atômicos;
- identificação das fases presentes na amostra;
- análise quantitativa das fases;
- orientação cristalina e sua distorção;
- determinação do tamanho do cristalito;
- cálculo das distâncias interplanares;
- estimativa das espessuras de paredes em sólidos mesoporosos ordenados.

A identificação das fases foi baseada na comparação dos difratogramas com padrões que podem ser de amostras disponíveis ou a partir de dados colecionados.

Os difratogramas típicos dos materiais mesoporosos possuem picos em ângulos pequenos ($< 5^\circ$) e mostram reflexões características dependendo da estrutura porosa do material analisado. O parâmetro a_0 do arranjo mesoporoso é

obtido a partir dos valores de distância interplanar e esse parâmetro é calculado através das seguintes equações:

(a) Para sólidos com simetria hexagonal

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = 4 \left(\frac{h^2 + hk + l^2}{3a_0^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.2)$$

Sendo:

d_{hkl} : distância interplanar relativa ao plano (hkl);

a_0 : parâmetro de cela unitária.

(b) Para sólidos com simetria cúbica

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \left(\frac{h^2 + k^2 + l^2}{a_0^2} \right) \quad (3.3)$$

Sendo:

d_{hkl} : distância interplanar relativa ao plano (hkl);

a_0 : parâmetro de cela unitária.

Após o cálculo das distâncias interplanares e dos parâmetros para cada plano das celas unitárias, utilizou-se o método de Debye-Scherrer para o cálculo do parâmetro de arranjo de cada material mesoporoso. Plotou-se um gráfico de a_0 (determinado anteriormente para cada plano da cela unitária) versus $\sin^2(\theta)$ e, após fez-se um ajuste linear, sendo a_0 o ponto onde a reta cruza o eixo das ordenadas. Este método pode ser melhor visualizado através do exemplo da Tabela 3.1 e da Figura 3.1.

Tabela 3.1. Cálculo dos parâmetros da cela para cada plano da cela unitária (Cullity, 1967).

| Hkl | θ | $\text{sen}^2(\theta)$ | a_0 (Å) |
|-----|----------|------------------------|-----------|
| 400 | 61,71 | 0,7754 | 3,162 |
| 321 | 65,91 | 0,8334 | 3,160 |
| 411 | 69,05 | 0,8722 | 3,162 |
| 400 | 76,73 | 0,9473 | 3,166 |
| 400 | 77,48 | 0,9530 | 3,164 |
| 420 | 79,67 | 0,9678 | 3,164 |

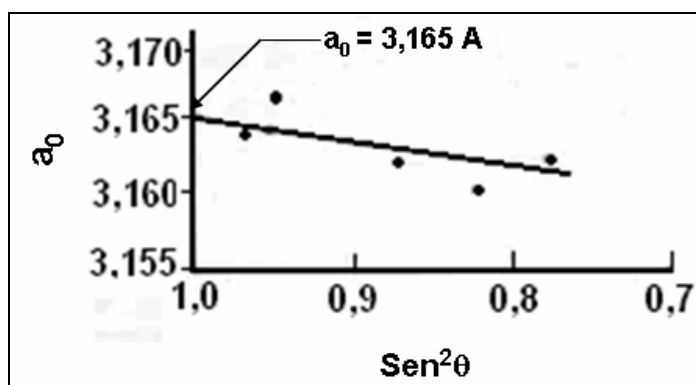


Figura 3.1. Cálculo de a_0 de acordo com o método de Debye-Scherrer (Cullity, 1967).

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 $^\circ(2\theta)$, e foi definida de acordo com a equação 3.4:

$$C(\%) = \left[\frac{I_{amostra}}{I_{padrão}} \right] \times 100 \quad (3.4)$$

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 análise de difração de raios X foi realizada através do método do pó e utilizado radiação $CuK\alpha$ ($\lambda_{CuK\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$), tensão de 33 KV, corrente de 50 mA. A velocidade do goniômetro foi de $1^\circ(2\theta)/\text{min}$, com ângulo percorrendo de $0,85$ a $10^\circ(2\theta)$ (ângulos pequenos) e de 5 a $45^\circ(2\theta)$ (ângulos altos). Foi utilizado um difratômetro Rigaku Multiflex instalado no Laboratório de Catálise do Departamento de Engenharia Química da UFSCar (DEQ/UFSCar).

3.5.2. Adsorção/Dessorção de nitrogênio

A adsorção de nitrogênio em sólidos é um processo espontâneo, ou seja, $\Delta G_{ads} < 0$ e, quando adsorvidas na superfície do sólido, as moléculas do adsorbato liberam energia. Portanto, de acordo com o princípio de Lê Chatelier-Van't Hoff, há uma diminuição da quantidade do gás adsorvido com o aumento da temperatura (Ciola, 1981). Vários 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 ($-196 \text{ }^\circ\text{C}$). As baixas temperaturas aumentam as forças de Van der Waals, facilitando as medidas experimentais de adsorção. Através de resultados experimentais foi possível classificar as isotermas de adsorção física de gás em seis tipos característicos (IUPAC, 1978), sendo que cada isoterma apresenta informações aproximadas da estrutura do poro em materiais porosos.

Neste trabalho as isotermas de interesse são as do tipo I (materiais microporosos), do tipo IV (materiais mesoporosos) e II (materiais não porosos) que estão representadas na Figura 3.2.

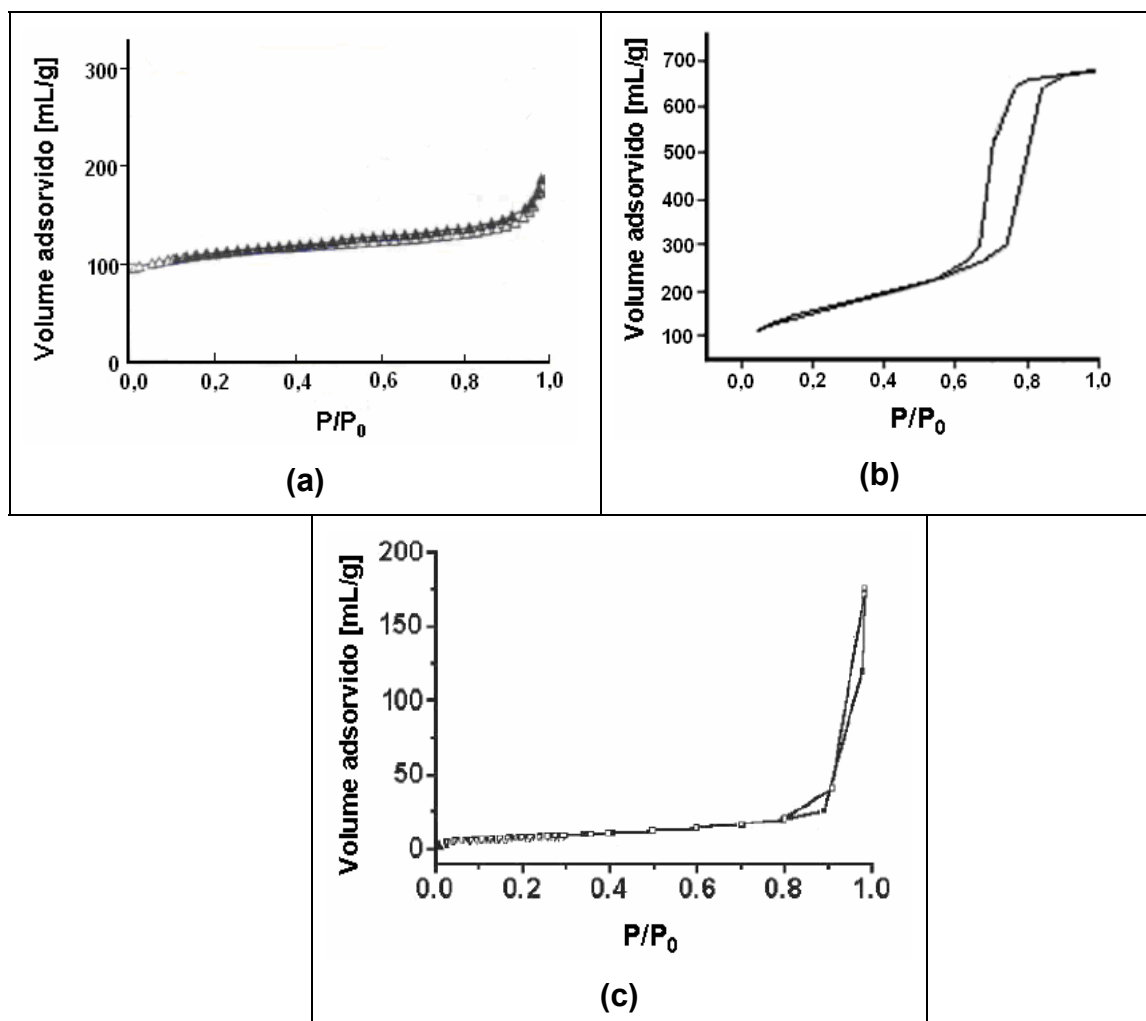


Figura 3.2. Isothermas de adsorção/dessorção de N₂ do tipo (a) I (Groen, 2007), (b) IV (Campos et al., 2003) e (c) II (Wallau et al., 2006).

A isoterma do tipo I, característica de sólidos microporosos, possui uma inflexão em baixas pressões parciais. Esta característica é atribuída à condensação capilar do nitrogênio durante o processo de adsorção, ocorrendo um aumento no volume do gás adsorvido com baixa variação de pressão parcial. Nas isothermas do tipo II a adsorção tende a uma saturação a pressões intermediárias, crescendo, porém, rapidamente à medida que a pressão se aproxima da pressão de vapor do gás à temperatura da isoterma (P_0). A quantidade adsorvida cresce com a pressão sendo típica de sólidos não porosos. Em sólidos mesoporosos do tipo IV as isothermas de adsorção/dessorção de nitrogênio possuem uma inflexão em pressões

maiores e na maioria das vezes, é caracterizada pela presença de histerese, que está associada à condensação de líquido nos mesoporos primários e secundários.

A análise por medidas de adsorção/dessorção de nitrogênio foi realizada no DEQ/UFSCar em um equipamento *Quantachrome Corporation* (Nova - 1200). Antes da análise, aproximadamente 0,05 g de amostra foram colocados em um reator de vidro e ativados sob vácuo a 190 °C por 2 horas (remoção da água fisicamente adsorvida). A área superficial específica foi determinada pelo método de Brunauer, Emmett & Teller (BET), sendo seu cálculo realizado utilizando a região de pressão relativa de 0 a 0,3 (Brunauer et al, 1938), a distribuição de tamanho dos mesoporos foi determinada pelo método de Barret-Joyner-Halenda (BJH) (Barret et al., 1951) e o volume dos poros pelo método *t-plot* (Lippens et al., 1964).

O volume de poros total das amostras foi calculado pelo volume máximo adsorvido (V_{adsn}) na pressão relativa de $P/P_0 = 0,98$. Este volume foi convertido para o correspondente volume líquido do adsorbato (V_{liq}), através da equação 3.4.

$$V_{liq} = \frac{PV_m}{RT} V_{adsn} \cong 1,547 \times 10^{-3} V_{adsn} \quad (3.4)$$

P e T representam a pressão e temperatura para o nitrogênio adsorvido a -196 °C;

R constante dos gases;

V_m correspondente ao volume molar do adsorbato líquido ($V_m(N_2) = 34,68 \text{ cm}^3/\text{mol}$);

V_{adsn} representa o volume de nitrogênio adsorvido, para um determinado ponto, na pressão relativa (P/P_0) crescente.

3.5.3. Análise química

O teor global de alumínio das amostras foi determinado por espectrofotometria de absorção atômica.

Uma massa de aproximadamente 100 mg de amostra foi colocada em cadinho de porcelana e calcinada em mufla a 700 °C (10 °C/min) durante 2 horas, sendo posteriormente resfriada em dessecador. A abertura das amostras calcinadas foi realizada em recipientes de teflon. Inicialmente adicionou-se 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 e 1 mL de ácido fluorídrico. Após a abertura, as amostras foram submetidas a um aquecimento em um banho de areia a 150 °C, ocasionando 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 horas, 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.

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

3.5.4. Ressonância magnética nuclear do núcleo ²⁷Al (²⁷Al-RMN)

A ressonância magnética nuclear é uma técnica capaz de dar informações sobre o caráter estrutural e dinâmico dos núcleos tais como ¹H, ²³Na, ²⁹Si, ²⁷Al, etc.

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

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

Os espectros de ressonância magnética nuclear do núcleo ^{27}Al foram obtidos no Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos, num espectrometro *Bruker* MSL 400p utilizando uma solução de nitrato de alumínio como referência e pulsos de $0,6 \mu\text{s}$ ($\pi/18$), tempo de repetição de 0,8 segundos e frequência de MAS de 14,8 KHz.

3.5.5. Espectroscopia na região do infravermelho

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 300 cm^{-1} . Um dos objetivos 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. Este tipo de caracterização tem sido muito útil na distinção dos diferentes tipos de zeólitas, uma vez que a região mediana do

infravermelho ($1200 - 300 \text{ cm}^{-1}$) é a região em que ocorrem às vibrações fundamentais dos tetraedros TO_4 , refletindo a estrutura do retículo cristalino.

Para esta análise misturou-se cerca de 1 mg de amostra com 200 mg de KBr e esta mistura foi prensada formando-se pastilhas. As análises foram realizadas em um equipamento Equinox/55 – Bruker na região de 4000 a 400 cm^{-1} no Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos.

3.5.6. Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada com o objetivo de se observar a morfologia, homogeneidade e o tamanho das partículas das amostras sintetizadas. Para esta análise utilizou-se aproximadamente 10 mg de amostra que foram dispersas em etanol e, em seguida, submetidas a um tratamento por ultra-som durante 10 min, provocando a desaglomeração das partículas. Com o auxílio de um conta-gotas, a amostra foi depositada sobre um porta-amostra de alumínio, previamente polido e, após a evaporação do etanol, o porta-amostra foi recoberto com uma fina camada de ouro para propiciar condutividade elétrica à amostra.

Esta análise foi realizada em um microscópio eletrônico Philips XL 30 FEG localizado no Departamento de Engenharia de Materiais.

3.5.7. Microscopia eletrônica de transmissão

A presença de micro- ou mesoestrutura das zeólitas obtidas poderá ser verificada através desta técnica. A amostra em pó foi suspensa em etanol e colocada em banho de ultra-som por 10 min. Gotas do sobrenadante desta

suspensão foram colocadas em grades de cobre e recobertas com filme de carbono amorfo apropriado para a análise por microscopia eletrônica de transmissão.

A microscopia eletrônica de transmissão foi realizada num microscópio eletrônico *Philips CM-120*, com unidade detectora *EDAX CM-120* no Departamento de Materiais da Universidade Federal de São Carlos.

3.6. Avaliação Catalítica

A atividade das zeólitas ZSM-5 contendo mesoporos e de uma ZSM-5 convencional foi avaliada através da reação de craqueamento do *n*-decano numa linha especialmente montada no Laboratório de Reatores do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos, com análise de produtos em linha por cromatografia gasosa. Esta unidade é composta por fontes alimentadoras de gases, um reator de laboratório com sistema de aquecimento e um cromatógrafo a gás *Shimadzu* modelo CG-17A, operado por computador através de software, o qual permite o cálculo da concentração dos produtos no gás efluente do reator. O detector disponível no cromatógrafo é do tipo ionização de chama (FID).

Para tal reação, utilizou-se um micro-reator de vidro borossilicato possuindo uma placa de vidro sinterizado soldado às paredes, sendo que esta placa tem a finalidade de suportar o catalisador.

A alimentação do reagente (*n*-decano) foi feita diretamente ao reator através de uma bomba dosadora, utilizando-se nitrogênio como gás de arraste, controlando sua vazão por meio de um fluxímetro de massa digital.

A mistura passava através do leito catalítico, que era mantido aquecido por um forno elétrico. Na saída do reator acoplou-se uma válvula de seis vias que permitia a alimentação dos efluentes ao sistema de cromatografia gasosa, o qual estava acoplado em linha com o reator. A saída do reator e a referida válvula estavam aquecidas por um conjunto de resistências, de modo que não houvesse condensação dos vapores efluentes.

Os ensaios foram realizados com 200 mg de amostra, previamente seca em estufa a 110 °C durante 12 horas e, posteriormente, resfriada em dessecador. Todas as zeólitas ZSM-5 nanomoldadas foram submetidas a 3 trocas iônicas numa solução 0,1 molar de HCl, sendo a duração de cada troca de 8 horas à temperatura ambiente.

O craqueamento do *n*-decano foi realizado em uma temperatura de 400°C utilizando uma vazão de nitrogênio de 40 mL/min e de *n*-decano de 1,0 mL/h. A mistura efluente do reator foi separada por uma coluna capilar Alumina/KCl de 0,32 mm de diâmetro com 30 m de comprimento e analisada através de um detector de ionização de chama (FID). A temperatura do injetor foi de 150°C, do detector de 180 °C e para a coluna fez-se uma rampa que variou de 50 até 180 °C.

3.6.1. Determinação da atividade catalítica

A atividade catalítica foi expressa em termos da conversão total e seletividade aos produtos da reação de craqueamento do *n*-decano.

Os dados de conversão foram calculados utilizando a equação 3.5.

$$\%X_{n-C_{10}} = \frac{\sum X_{C_i}}{\sum X_{C_i} + X_{C_{10}}} \times 100 \quad (3.5)$$

Onde:

$\%X_{n-C_{10}}$: conversão do *n*-decano;

$\sum X_{C_i}$: soma das frações molares dos produtos obtidos com “i” átomos de carbono.

$X_{C_{10}}$: fração molar de *n*-decano não transformado.

A seletividade foi obtida pela equação 3.6.

$$\%S_i = \frac{X_i}{\Sigma X_{C_i}} \times 100 \quad (3.6)$$

Onde:

$\%S_i$: Seletividade (% molar).

X_i : fração molar de um produto obtido com i átomos de carbono.

ΣX_{C_i} : soma das frações molares dos produtos obtidos com “ i ” átomos de carbono.

CAPÍTULO IV

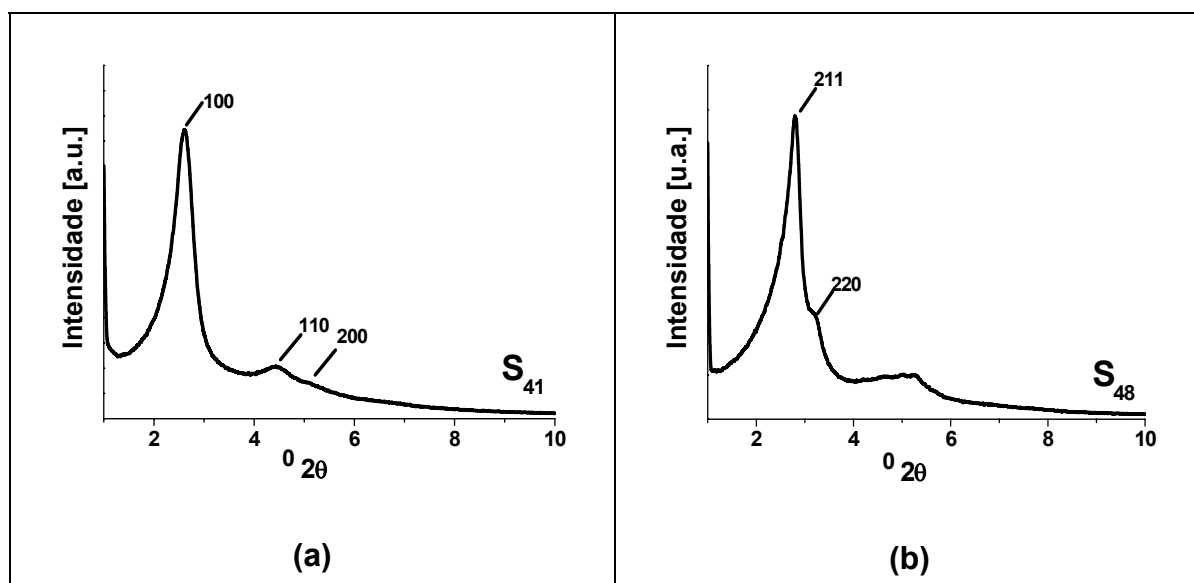
Resultados e Discussão

4.1. Caracterização dos Moldes de Sílica

Neste capítulo são apresentados os resultados da caracterização dos moldes de sílica, carbonos porosos e zeólitas ZSM-5 nanomoldadas. Descrevem-se também os resultados do craqueamento de *n*-decano sobre as zeólitas nanomoldadas.

4.1.1. Difração de raios X

Na Figura 4.1 são apresentados os difratogramas de raios X em ângulos pequenos dos moldes de sílica mesoporosos S₄₁, S₄₈ e S₁₅.



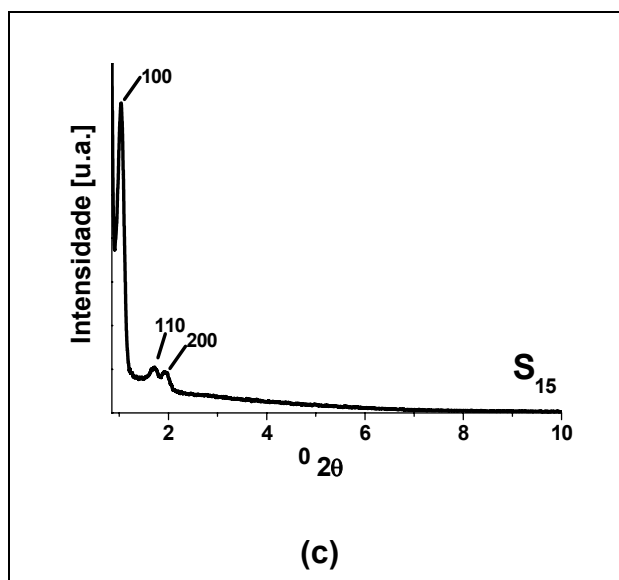


Figura 4.1. Difração de raios X em ângulos pequenos dos moldes de sílica mesoporosos (a) S_{41} , (b) S_{48} e (c) S_{15} .

Cada material sintetizado apresenta um difratograma de raios X típico com reflexões características que depende da estrutura da amostra analisada.

O difratograma de raios X em ângulos pequenos da amostra S_{41} (Figura 4.1a) apresentou picos de difração bem definidos em $2,61^\circ$ e $4,43^\circ$ (2θ) que são atribuídos às reflexões dos planos (100) e (110) da cela unitária hexagonal da estrutura mesoporosa da MCM-41 (Figura 2.12a). Como citado no item 3.1.1, este sólido foi sintetizado seguindo o método descrito por Lebedev et al. (2004), sendo que estes autores relataram que as partículas do tipo MCM-41 mostram um claro ordenamento dos poros hexagonais na região central da partícula, porém ao se distanciar do centro ocorre uma leve distorção da simetria hexagonal e, também foi observado que estes materiais apresentam poros com orientação radial e não paralela como em uma MCM-41 convencional. No Anexo B encontram-se as imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão demonstradas por Lebedev et al. (2004). No entanto, notou-se através das imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura, mostradas mais adiante no item 4.1.3 (Figura 4.3a), que as partículas de S_{41} sintetizadas apresentaram formatos irregulares, diferindo dos resultados obtidos por Lebedev et al. (2004).

A síntese de sílica mesoporosas S_{48} que também foi preparada de acordo com o método desenvolvido por Lebedev et al. (2004) mostrou ser de difícil reprodutibilidade e notou-se que a sua formação só foi possível quando realizadas em pequenas quantidades, porém a difícil síntese deste tipo de material já havia sido observada por outros autores na literatura (Vartuli et al., 2005). Após diversas sínteses em pequenas quantidades deste material, verificou-se, através dos difratogramas de raios X em ângulos pequenos, quais apresentaram a estrutura análoga a MCM-48, sendo estas, posteriormente, misturadas.

No difratograma de raios X em ângulos pequenos do molde S_{48} (sólidos misturados - Figura 4.1b) nota-se a presença de dois picos distintos em $2,79^\circ$ e $3,20^\circ$ (2θ) referentes aos planos (211) e (220) e, também, reflexões menores entre 4° e 5° (2θ) que representam a fase cúbica da estrutura mesoporosa MCM-48 (Figura 2.12b). De acordo com a Figura 4.3b, as partículas de MCM-48 possuem formas esféricas. A reprodutibilidade na síntese desse tipo de material deve estar relacionada a que a simetria cúbica para esse formato de partícula é bastante pronunciada na região central da partícula e poros cilíndricos iniciam no centro e seguem radialmente para a superfície da partícula. No Anexo C encontra-se um esquema representativo do ordenamento dos canais das esferas de sílica mesoporosas do tipo MCM-48 (Lebedev et al., 2004).

Estes difratogramas de raios X das sílicas S_{41} e S_{48} calcinadas quando comparados com os obtidos por Lebedev et al. (2004), mostrados no Anexo D, apresentam-se condizentes.

A formação da peneira molecular mesoporosa S_{15} pode ser comprovada através do difratograma de raios X apresentado na Figura 4.1c, o qual é similar ao obtido por Zhao et al. (1998) (Figura 2.16). O difratograma deste material apresenta três picos bem definidos em ângulos entre $0,5$ e 2° (2θ) correspondentes aos planos (100), (110) e (200), o que indica a formação de um material com uma estrutura porosa hexagonal (Figura 2.16).

As distâncias interplanares e os parâmetros de cela unitária calculados dos moldes mesoporosos com arranjo hexagonal estão representados na Tabela 4.1 e com arranjo cúbico estão mostrados na Tabela 4.2. Os cálculos de a_0 foram realizado utilizando as equações e o método de Debye-Scherrer apresentadas no

item 3.4.1. Os valores das distâncias interplanares foram comparados com as distâncias interplanares obtidas por outros autores (indicados no rodapé das tabelas) que também sintetizaram este tipo de materiais e observou-se que estes valores foram similares, confirmando, portanto, a formação dos materiais mesoporosos ordenados desejados.

Tabela 4.1. Distâncias interplanares e parâmetros de cela unitária dos moldes mesoporosos com arranjo hexagonal.

| Amostra | d₁₀₀ (nm) | d₁₁₀ (nm) | d₂₀₀ (nm) | a₀ (nm) |
|----------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|---------------------------|
| S ₄₁ | 3,38 | 1,99 | 1,73 | 3,62 |
| MCM-41 [*] | 3,17 | - | - | 3,66 ^{***} |
| S ₁₅ | 8,58 | 5,20 | 4,53 | 9,13 |
| SBA-15 ^{**} | 10,40 | 6,00 | 5,20 | 12,00 ^{***} |

^{*} Lebedev et al (2004); ^{**} Zhao et al. (1998); ^{***} Referente apenas ao plano (100).

Tabela 4.2. Distâncias interplanares e parâmetros de cela unitária dos moldes mesoporosos com arranjo cúbico.

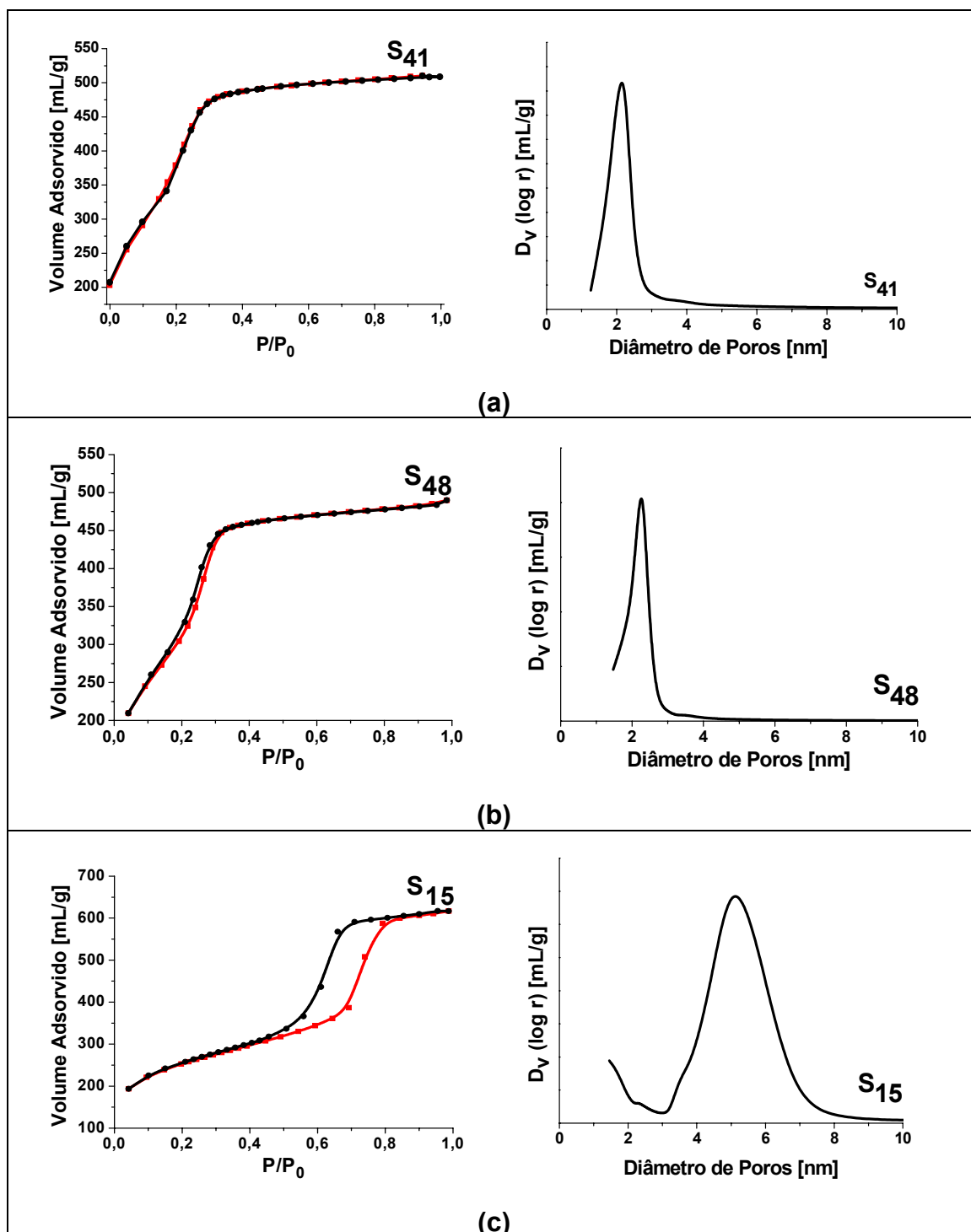
| Amostra | d₂₁₁ (nm) | d₂₂₀ (nm) | d₃₂₁ (nm) | a₀ (nm) |
|---------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|---------------------------|
| S ₄₈ | 3,15 | 2,75 | 2,10 | 7,64 |
| MCM-48 [*] | 3,17 | 2,92 | 1,74 | 8,71 |

^{*} Lebedev et al (2004)

4.1.2. Adsorção/Dessorção de nitrogênio

A isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio e a distribuição de tamanho de poros BJH dos moldes de sílica porosos (S₄₁, S₄₈ e S₁₅) e não porosos

(S_{np}) são mostradas na Figura 4.2. A Tabela 4.3 apresenta para essas sílicas a área superficial total (S_{BET}), a área de microporos (S_{micro}), a área superficial de microporos (S_{micro}), o volume total de poros (V_{total}), o volume de mesoporos (V_{meso}), o volume de microporos (V_{micro}), o diâmetro de poros médio (d_{poros}) e espessura de parede estimada (h).



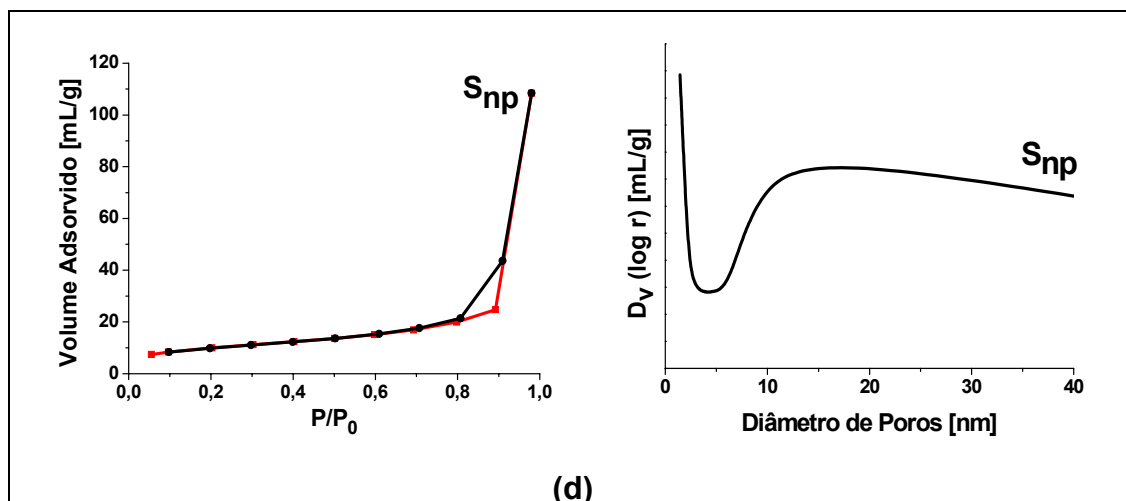


Figura 4.2. Isotermas de adsorção (■)/dessorção(●) de nitrogênio e distribuição de tamanho de poros BJH da (a) S₄₁, (b) S₄₈, (c) S₁₅ e (d) S_{np}.

As isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio das partículas de sílica mesoporosas S₄₁ e S₄₈, que se encontram nas Figuras 4.2a e 4.2b, respectivamente, podem ser classificadas, seguindo a recomendação da IUPAC (1978), como isotermas do tipo IV, sendo estas típicas de materiais mesoporosos. Além das isotermas, nestas figuras são mostradas a distribuição de tamanho de poro BJH destes materiais, sendo que ambas revelam a presença de mesoporos uniformes com um diâmetro médio em torno de 2,4 nm, valor esse típico para materiais mesoporosos com estrutura do tipo MCM-41 e MCM-48, que se encontram na faixa entre 2 e 10 nm. Observou-se, também, através da distribuição de tamanho de poro destas sílicas mesoporosas, a ausência de microporos, que foi confirmada pelo volume de microporos nulo relatados na Tabela 4.3. Não notou-se a presença de histerese nas suas isotermas, estando de acordo com Groen (2007), pois em sólidos com poros menores que 4 nm ocorre o completo preenchimento e esvaziamento em pressões similares resultando em uma isoterma de adsorção/dessorção reversível (Anexo A). A elevada área superficial específica (Tabela 4.3) destas amostras é da ordem das encontradas por Lind et al. (2003), que também sintetizaram sílicas mesoporosas do tipo MCM-41 e MCM-48 a temperatura ambiente.

A Figura 4.2c mostra a isoterma de adsorção/dessorção de N₂ e a distribuição de tamanho de poro BJH da peneira molecular mesoporosa S₁₅. A isoterma observada é típica de sólidos mesoporosos (tipo IV) e, quando comparada

com a isoterma obtida por Morey et al. (2000), os quais também sintetizaram este tipo de material, nota-se que ambas possuem o mesmo formato com inflexões e histerese na mesma faixa de pressão relativa. A presença de histerese era previsto (Anexo A - Groen 2007), pois o material formado revelou poros uniformes com diâmetro médio em torno de 5,2 nm ($d > 4$ nm), como pode ser visto através da sua distribuição de tamanho de poro. A área superficial específica (Tabela 4.3) encontra-se na faixa esperada e, este material, apresentou microporos (volume de microporos e área de microporos), pelo fato conhecido de possuir microporos interconectando os mesoporosos do arranjo hexagonal (Zhao et al., 1998).

A isoterma observada para as esferas de sílica não porosas S_{np} (Figura 4.2d) é, de acordo com a IUPAC (1978), do tipo II, indicando um material não poroso ou macroporoso. Através da Tabela 4.3, nota-se que este material não possui microporosidade e revelou área superficial específica e volume de poros muito baixos, pois a porosidade é originada pela aglomeração das esferas de sílica não porosas. Observou-se uma larga distribuição de tamanho de poros (Figura 4.2d) e a presença de poros com diâmetro em torno de 20 nm (Tabela 4.3), os que estão relacionados à porosidade interpartícula.

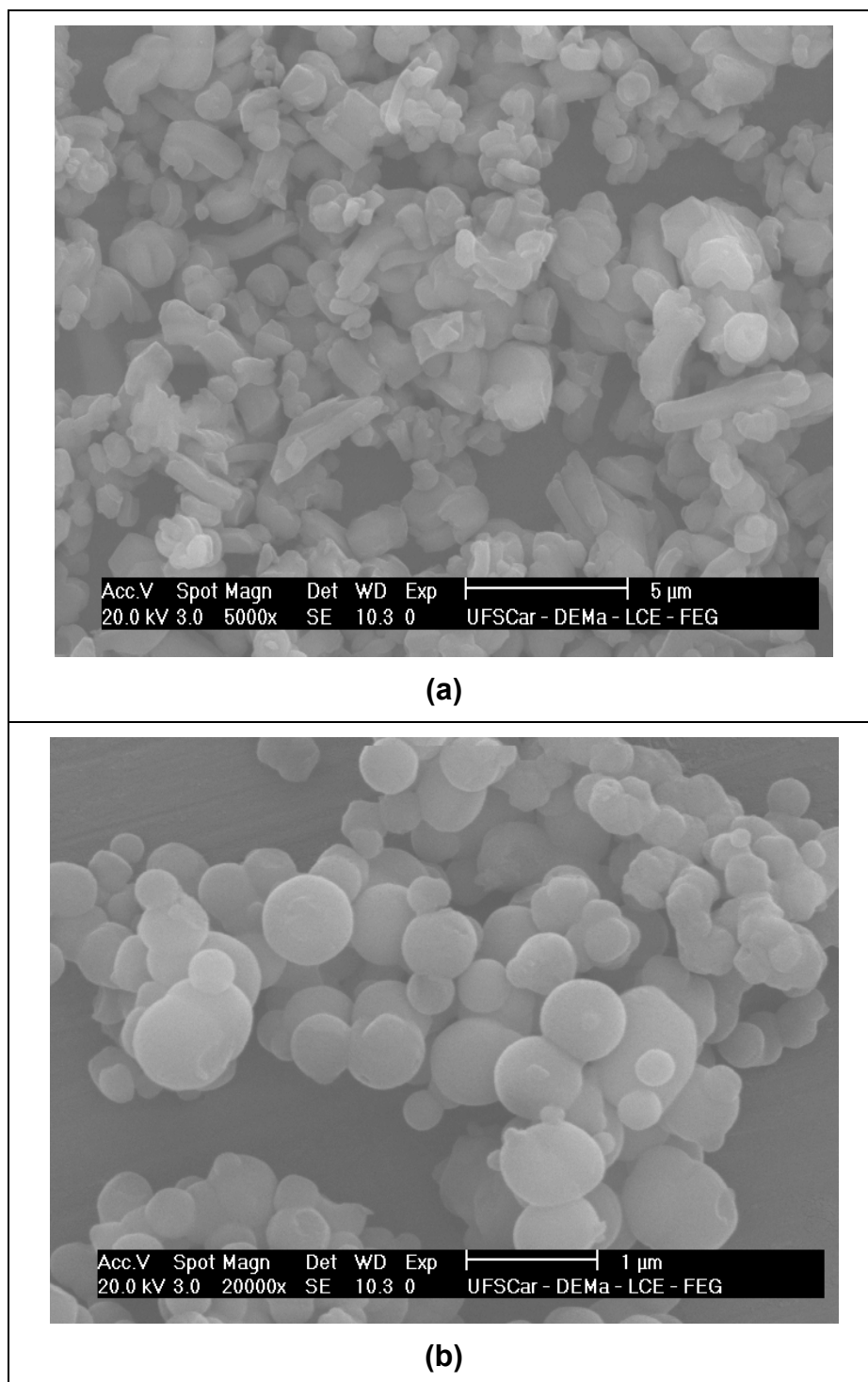
Tabela 4.3. Resultados das medidas de adsorção de nitrogênio dos moldes de sílica.

| Amostras | S_{BET} [m²/g] | S_{micro} [m²/g] | V_{total} [mL/g] | V_{meso} [mL/g] | V_{micro} [mL/g] | d_{poro} [nm] | H [nm] * |
|-----------------|---|---|--|---|--|---------------------------------------|---------------------|
| S ₄₁ | 1302 | - | 0,789 | 0,789 | --- | 2,4 | 1,2 |
| S ₄₈ | 1155 | - | 0,758 | 0,758 | --- | 2,4 | 0,8 |
| S ₁₅ | 894 | 376 | 0,954 | 0,775 | 0,179 | 5,2 | 3,9 |
| S_{np} | 35 | - | 0,168 | 0,168 | --- | 19,2 | --- |

Para S_{41} e S_{15} a espessura das paredes pode ser estimada como: espessura de parede (h) = ($a_0 - d_{poro}$). Para a S_{48} utilizou-se cálculos descritos por Ravikovitch et al. (2000), mostrados no Anexo E.

4.1.3. Microscopia eletrônica de varredura

As imagens obtidas através da microscopia eletrônica de varredura das partículas de sílica porosas S_{41} , S_{48} e S_{15} e das não porosas S_{np} encontram-se na Figura 4.3.



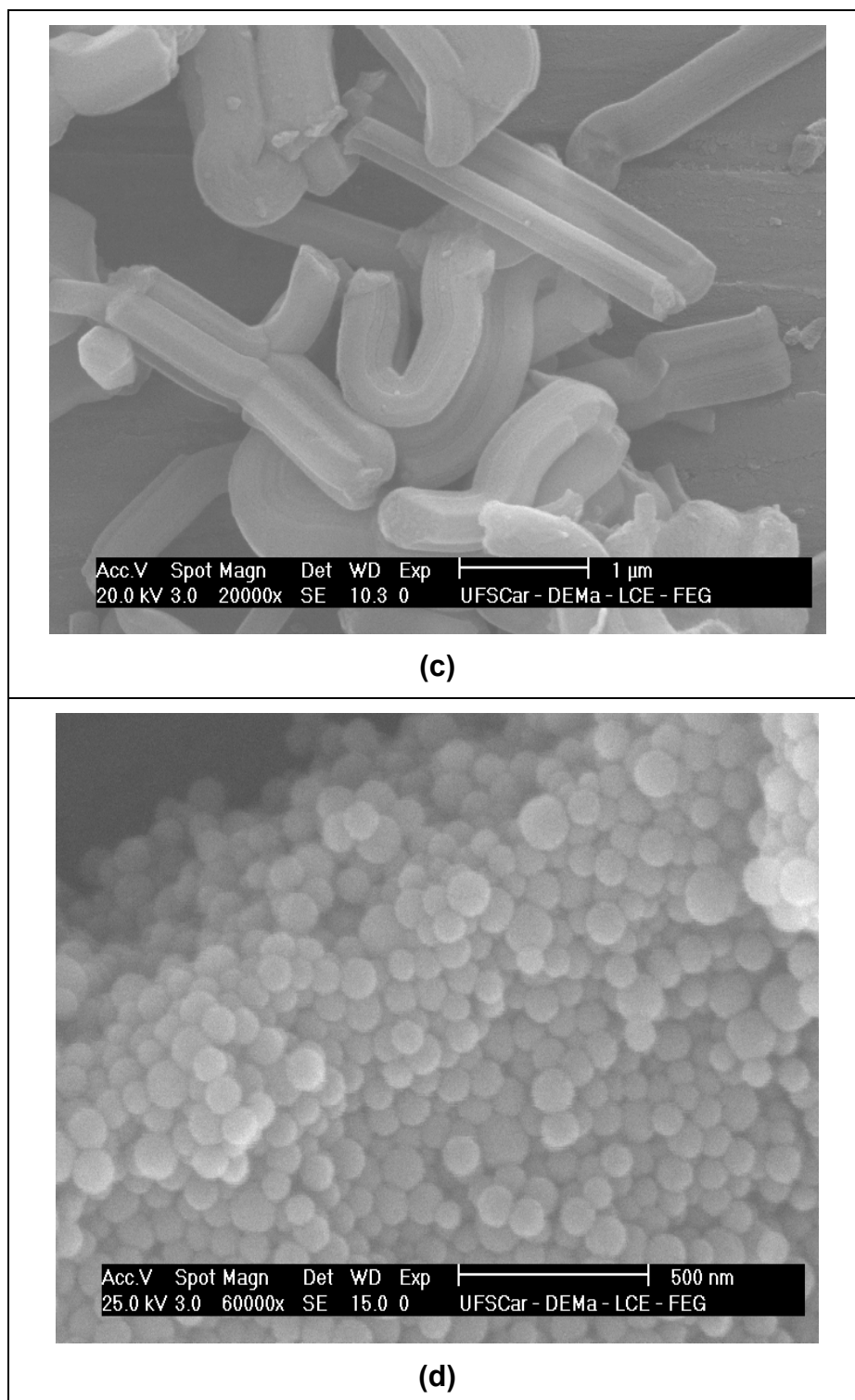


Figura 4.3. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura das sílicas porosas (a) S₄₁, (b) S₄₈ e (c) S₁₅ e não porosas (d) S_{np}.

Nota-se, através das imagens das sílicas mesoporosas S₄₁ e S₄₈ (Figuras 4.3a e 4.3b, respectivamente), que as partículas de sílica mesoporosa S₄₈

preparadas utilizando etanol apresentam formato esférico com tamanho variados podendo chegar até em torno de 500 nm, porém, o mesmo não foi notado para as partículas de sílica mesoporosa S₄₁ preparadas na ausência de etanol, as quais apresentam formato irregular. Estes resultados são condizentes com os obtidos por Lebedev et al. (2004), os quais observaram que as amostras com maiores quantidades de etanol apresentaram partículas com formatos esféricos e regulares.

Os tamanhos variados das esferas de sílica S₄₈ podem ser explicados, pelo fato destes sólidos terem sido sintetizados diversas vezes em pequenas quantidades e, após, misturados.

Na Figura 4.3c são mostradas as partículas de Si-SBA-15 que possuem forma de vermes, sendo semelhante aos resultados obtidos por Campos (2005).

As micrografias da S_{np} relatam que esferas muito uniformes com diâmetro em torno de 100 nm foram obtidas, sendo estes resultados similares aos obtidos por Ferreira (2004).

4.2. Caracterização dos Carbonos Porosos

4.2.1. Difração de raios X

A Figura 4.4 mostra os difratogramas de raios X em ângulos pequenos dos carbonos porosos obtidos por nanomoldagem a partir dos diferentes moldes de sílica.

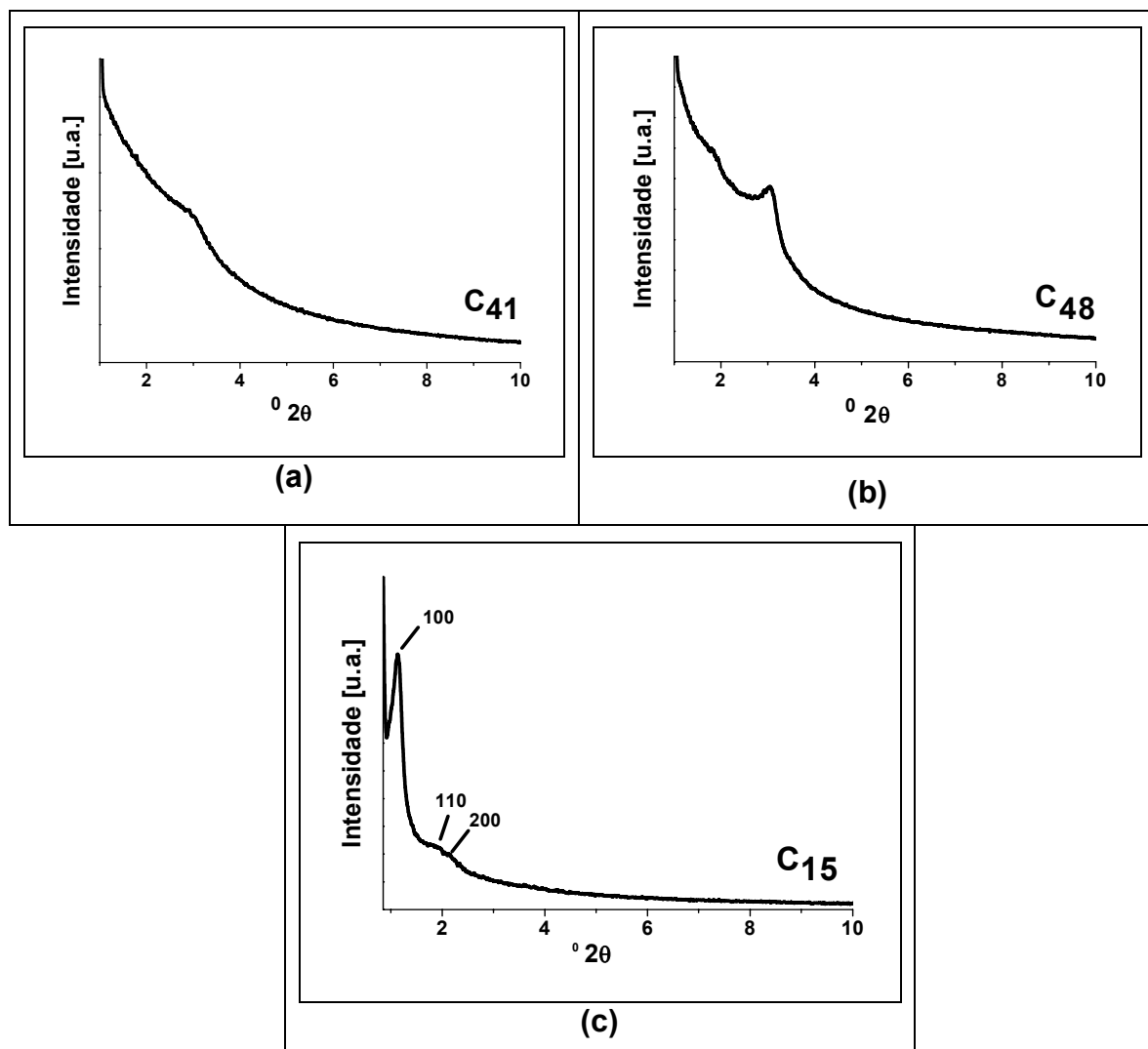


Figura 4.4. Difração de raios X em ângulos pequenos dos carbonos porosos (a) C₄₁, (b) C₄₈ e (c) C₁₅.

O difratograma de raios X do carbono C₄₁ (Figura 4.4a) mostra somente um ombro em torno de $3,01^{\circ}$ (2θ), que corresponde a uma simetria hexagonal distorcida, indicando que houve uma preservação parcial da estrutura hexagonal da sílica S₄₁, sendo que o esperado era um colapso total da estrutura após a eliminação da sílica, pois a MCM-41 é constituída por poros unidimensionais e uma das exigências para se criar uma réplica inversa estável via nanomoldagem é partir de um molde que possua canais interligados (Lu et al. 2005). Wallau et al. (2006) sintetizaram carbonos porosos partindo de partículas de sílica com estrutura MCM-41, porém os moldes do tipo MCM-41 foram sintetizados seguindo o método descrito por Lind et al. (2003) que é similar ao desenvolvido por Lebedev et al.

(2004). Nos carbonos obtidos por Wallau et al. (2006) também foi observado uma preservação parcial da estrutura hexagonal e eles concluíram que os mesoporos dos moldes de sílica encontravam-se ligados. Foi sugerido que a preservação parcial da estrutura hexagonal no C₄₁ deve-se a existência de mesoporos interligados devido a presença de defeitos gerados durante a formação da mesoestrutura.

No difratograma de raios X em ângulos pequenos do C₄₈ (Figura 4.4b) observa-se que após a remoção das paredes de sílica surgiu um pequeno ombro em torno de 1,81° (2θ), sendo este resultado também encontrado por Ryoo et al. (1999), que concluíram que este novo pico corresponde a reflexão (110), resultante de uma nova estrutura ordenada. Devido a presença de um pico em 3,07° (2θ) que corresponde ao plano (210) pode-se dizer que apesar de ter ocorrido uma transformação para uma nova estrutura ordenada, a estrutura cúbica inicial foi parcialmente preservada, o que era esperado, pois este tipo de material apresenta uma estrutura cúbica com seus mesoporos interligados (Ryoo et al., 1999). No Anexo F encontram-se os difratogramas de raios X encontrados por Ryoo et al. (1999), que são similares aos obtidos neste trabalho.

Na Figura 4.4c é mostrado o difratograma de raios X do carbono mesoporoso C₁₅, que assim como a S₁₅, apresentou reflexões típicas de uma mesoestrutura com simetria hexagonal, correspondentes aos planos (100), (110) e (200) que se originam em ângulos entre 0,5 e 2 ° (2θ). A menor intensidade dos picos no difratograma do C₁₅ quando comparados com os da S₁₅ pode ser explicada, pela menor ordem da estrutura mesoporosa e pelo fato de que a intensidade dos picos dos raios X é dependente do número de elétrons que está espalhando a radiação, como o carbono possui um menor número de elétrons (6 elétrons) do que a sílica SiO₂ (média: (14+8+8)/2 = 10 elétrons) é esperado uma menor intensidade para os carbonos.

As distâncias interplanares e os parâmetros de cela unitária calculados dos carbonos porosos com arranjo hexagonal estão representados na Tabela 4.4 e dos sólidos com arranjo cúbico estão mostrados na Tabela 4.5. Os cálculos foram realizados utilizando as equações apresentadas no item 3.4.1. Os valores das distâncias interplanares foram comparados com valores dessas obtidas por outros autores (indicados no rodapé das tabelas) que também sintetizaram este tipo de materiais.

Tabela 4.4. Distâncias interplanares e parâmetros da cela unitária dos carbonos porosos com arranjo hexagonal.

| Amostra | D₁₀₀ (nm) | D₁₁₀ (nm) | d₂₀₀ (nm) | a₀ (nm) |
|--------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|
| C ₄₁ | 3,00 | - | - | 3,46 ^{***} |
| M41 [*] | 4,00 | - | - | 4,64 ^{***} |
| C ₁₅ | 8,03 | 4,72 | 4,13 | 8,84 |
| CMK3 ^{**} | 8,40 | - | - | 9,70 ^{***} |

* Wallau et al. (2005); ** Liu et al. (2006); *** referente à reflexões de raios-X correspondentes ao plano (100).

Tabela 4.5. Distâncias interplanares e parâmetros da cela unitária do carbono poroso com arranjo cúbico.

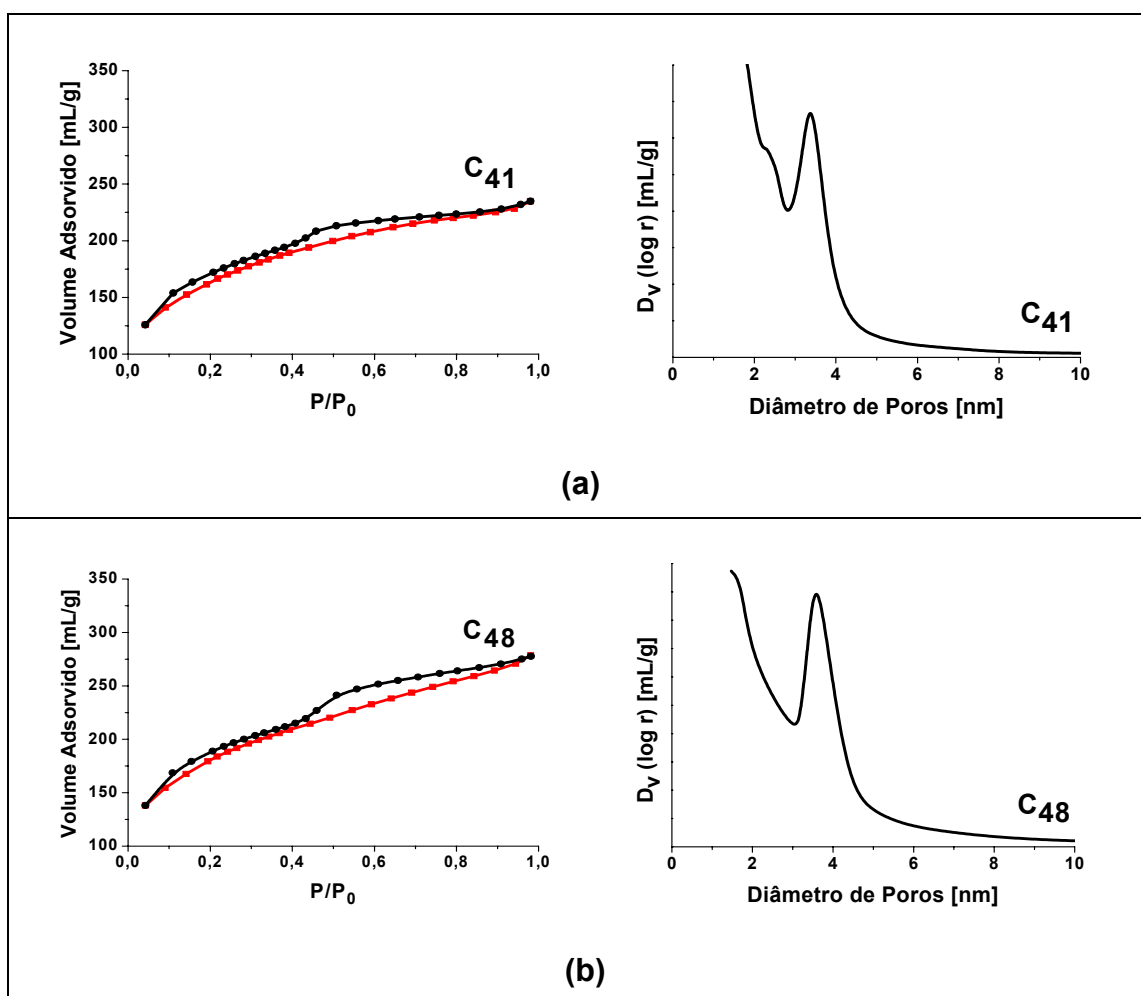
| Amostra | θ 2θ | d₂₁₁ (nm) | a₀ (nm) |
|-------------------|---|---------------------------------|-------------------------------|
| C ₄₈ | 3,07 | 2,88 | 7,05 |
| CMK1 [*] | 2,80 | 3,15 | 7,76 |

* Ryoo et al (1999); ** referente à reflexões de raios-X correspondentes ao plano (211).

Observa-se através das Tabelas 4.4 e 4.5 que os valores das distâncias interplanares e dos parâmetros de cela unitária dos carbonos porosos C₄₈ e C₁₅ foram próximos aos valores obtidos por outros autores (citados nas Tabelas). Wallau et al. (2005) sintetizaram carbonos porosos (M41) a partir da MCM-41, porém ao contrário deste trabalho, eles utilizaram sílicas do tipo MCM-41 não calcinadas.

4.2.2. Adsorção/Dessorção de nitrogênio

A Figura 4.5 mostra as isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio e a distribuição de tamanho de poros BJH dos carbonos obtidos por nanomoldagem a partir dos diferentes moldes de sílica. A área superficial total (S_{BET}), a área de microporos (S_{micro}), o volume total de poros (V_{total}), o volume de mesoporos (V_{meso}), o volume de microporos (V_{micro}), o diâmetro de poros médio (d_{poros}) e espessura de parede estimada (h) dos carbonos porosos estão apresentados na Tabela 4.6.



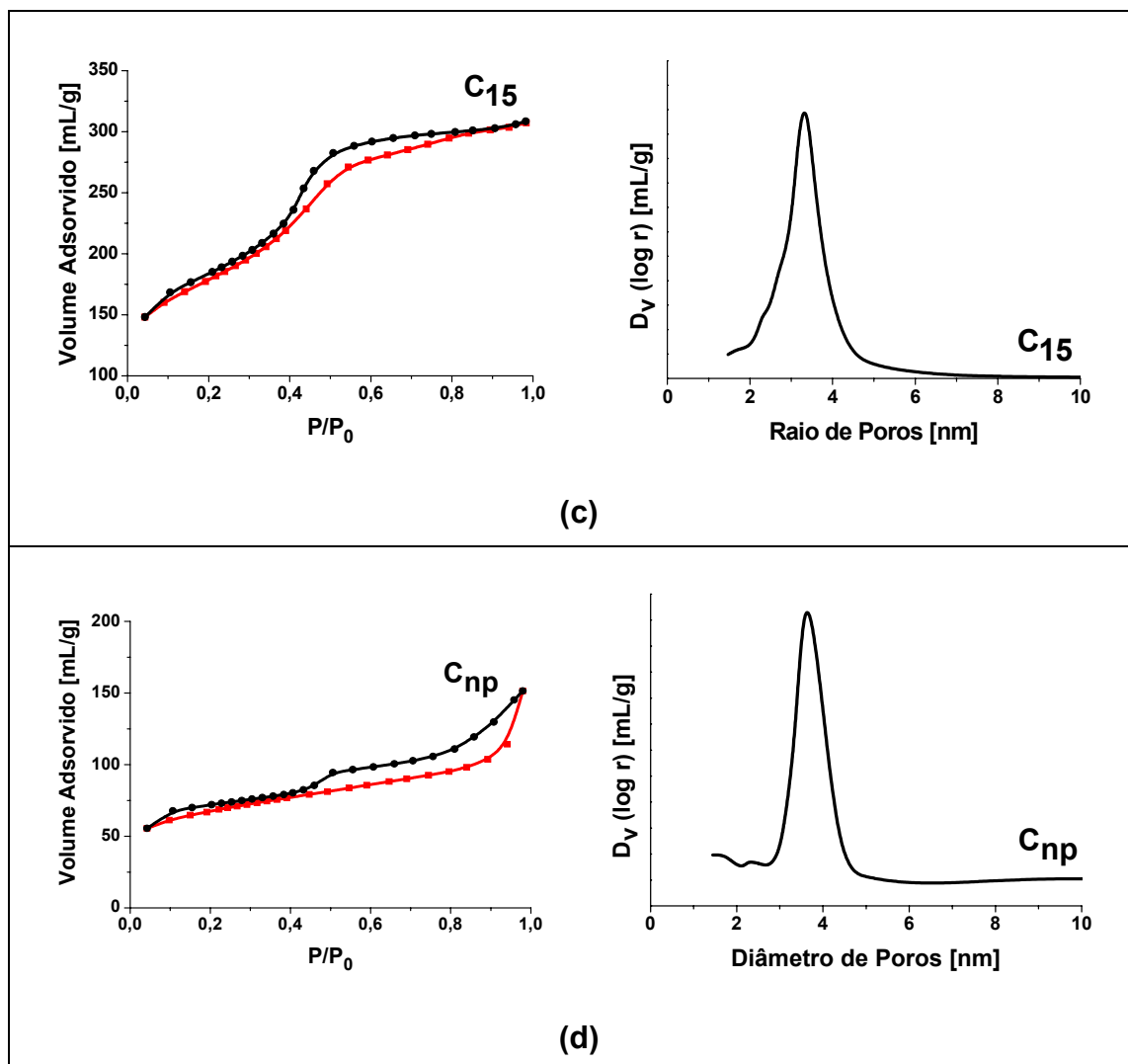


Figura 4.5. Isothermas de adsorção (■)/dessorção(●) de nitrogênio e distribuição de tamanho de poros BJH dos carbonos porosos (a) C₄₁, (b) C₄₈, (c) C₁₅ e (d) C_{np}.

A isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio, a distribuição de poros do carbono C₄₁ (Figura 4.5a) e os resultados da Tabela 4.6 para esta amostra revelam que inesperadamente um carbono com mesoporos formou-se quando partículas de sílica com uma estrutura de poros análoga a MCM-41 foram utilizadas. O que comprova a afirmação feita a partir da difração de raios X de que os mesoporos da sílica S₄₁ utilizada como molde encontra-se parcialmente interconectado. A isoterma do C₄₁ apresentou condensação capilar, indicando a presença de mesoporos e a distribuição de tamanho de poros BJH mostrou mesoporos com diâmetro médio em torno de 3,4 nm, sendo semelhante ao resultado obtido por Wallau et al. (2006).

O carbono C_{48} apresentou área superficial e volume de poros (Tabela 4.3) menores que os relatados por Ryoo et al. (1999), os quais sintetizaram o carbono mesoporoso denominado CMK-1 via nanomoldagem utilizando como molde a peneira molecular mesoporosa MCM-48. O CMK-1 apresentou uma área superficial específica de $1380 \text{ m}^2/\text{g}$ e volume de poros de $1,4 \text{ mL/g}$. A menor área superficial específica e o volume de poros do carbono poroso formado podem ser explicados pela formação de carbono não poroso devido a carbonização de sacarose fora dos mesoporos da MCM-48. A isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio, a distribuição de poros (Figura 4.5b) e os resultados da Tabela 4.4 do carbono C_{48} revelaram a formação de um carbono mesoporoso, confirmando que o sistema poroso da sílica S_{48} utilizada encontra-se interconectado. A isoterma do C_{48} , assim como a do C_{41} , apresentou condensação capilar, o que revela a presença de mesoporos e a distribuição de tamanho de poros indicou mesoporos com diâmetro médio em torno de $3,5 \text{ nm}$.

A isoterma do carbono C_{15} foi similar à obtida para a sílica S_{15} que é uma isoterma do tipo IV típica de materiais mesoporosos. Este resultado é similar ao encontrado por Jun et al. (2000) que sintetizaram o carbono denominado CMK-3, que é uma réplica inversa da sílica mesoporosa SBA-15. Isso prova que os mesoporos na SBA-15 estão interconectados através de microporos, pois se não houvesse essa interligação a obtenção da réplica inversa da S_{15} não poderia ser explicada. A distribuição de tamanho de poros mostrou mesoporos com diâmetro médio em torno de $3,3 \text{ nm}$, sendo similar ao relatado por Li et al. (2006), que também sintetizaram carbono mesoporoso utilizando SBA-15 como molde.

O carbono C_{np} , apresenta uma isoterma (Figura 4.5d) com características da do tipo IV, indicando a formação de um material contendo mesoporos, mas, isento de mesoestrutura ordenada. A isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio do C_{np} quando comparada com a obtida por Wallau et al. (2005) foi semelhante, porém, estes autores obtiveram um material com larga distribuição de tamanho de poros, o que difere deste trabalho, pois como pode ser visto na Figura 4.5d, a distribuição de poros foi estreita com mesoporos com diâmetro médio em torno de $3,6 \text{ nm}$. Este sistema de mesoporos pode ser devido à formação de janelas que conectam as cavidades geradas no C_{np} após a dissolução das esferas de sílica utilizadas como molde.

Tabela 4.6. Resultados das medidas de adsorção de nitrogênio dos carbonos porosos

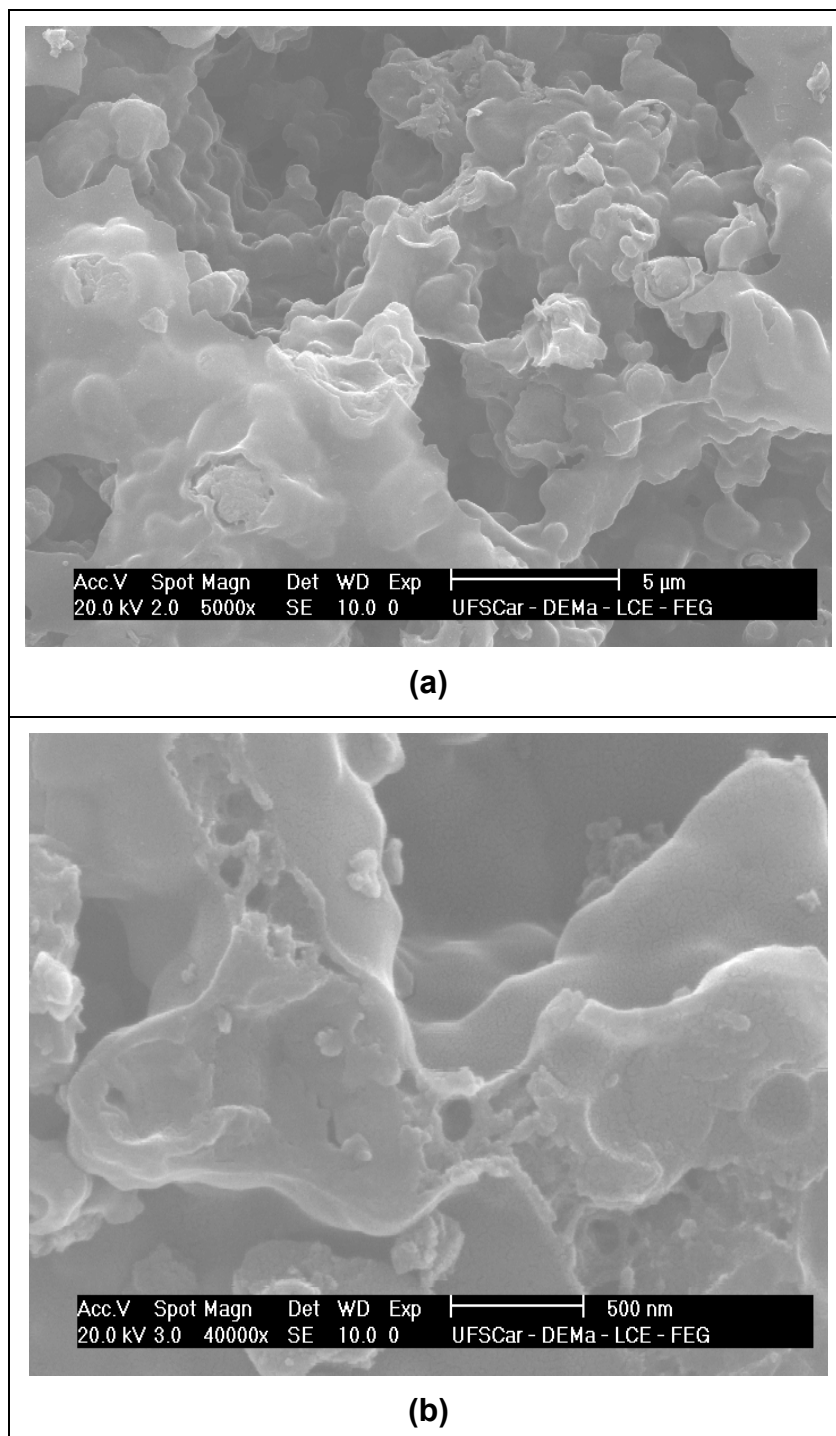
| Amostras | S_{BET} [m²/g] | S_{micro} [m²/g] | V_{tot} [mL/g] | V_{meso} [mL/g] | V_{micro} [mL/g] | d_{poro} [nm] |
|-----------------|--|--|-----------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|
| C ₄₁ | 576,1 | 477,6 | 0,362 | 0,138 | 0,224 | 3,4 |
| C ₄₈ | 639,0 | 504,2 | 0,431 | 0,287 | 0,144 | 3,5 |
| C ₁₅ | 619,4 | 438,0 | 0,475 | 0,244 | 0,231 | 3,3 |
| C _{np} | 233,6 | 160,6 | 0,213 | 0,139 | 0,074 | 3,6 |

Pode-se observar que o diâmetro de poros do carbono C₁₅ foi similar a espessura de parede da S₁₅, sendo este resultado esperado, pois o carbono C₁₅ é uma réplica inversa do molde de sílica S₁₅. O mesmo não ocorre para os carbonos C₄₁ e C₄₈, onde nota-se um maior diâmetro de poros dos carbonos em relação a espessura de parede de seus respectivos moldes. Este fato também foi encontrado por Ryoo et al. (1999), os que concluíram que houve uma contração do material orgânico durante a carbonização. Este resultado pode ser comprovado através da diminuição do parâmetro de cela unitária destes sólidos. Deve-se levar em consideração que os valores de espessura de paredes são valores estimados, podendo apresentar forte desvio em função das medidas de adsorção de nitrogênio e difração de raios X.

Os carbonos C₄₁, C₄₈ e C₁₅ apresentaram volumes e áreas de microporos significativos (Tabela 4.6), os quais podem ter sido originados nos espaços entre os nanotubos que se uniram após a remoção da sílica, pois como foi mostrado através dos difratogramas de raios X destes carbonos houve um colapso parcial das estruturas ordenadas dos moldes de sílica.

4.2.3. Microscopia eletrônica de varredura

As imagens obtidas através da microscopia eletrônica de varredura dos carbonos porosos C₄₁, C₄₈, C₁₅ e C_{np} encontram-se na Figura 4.6.



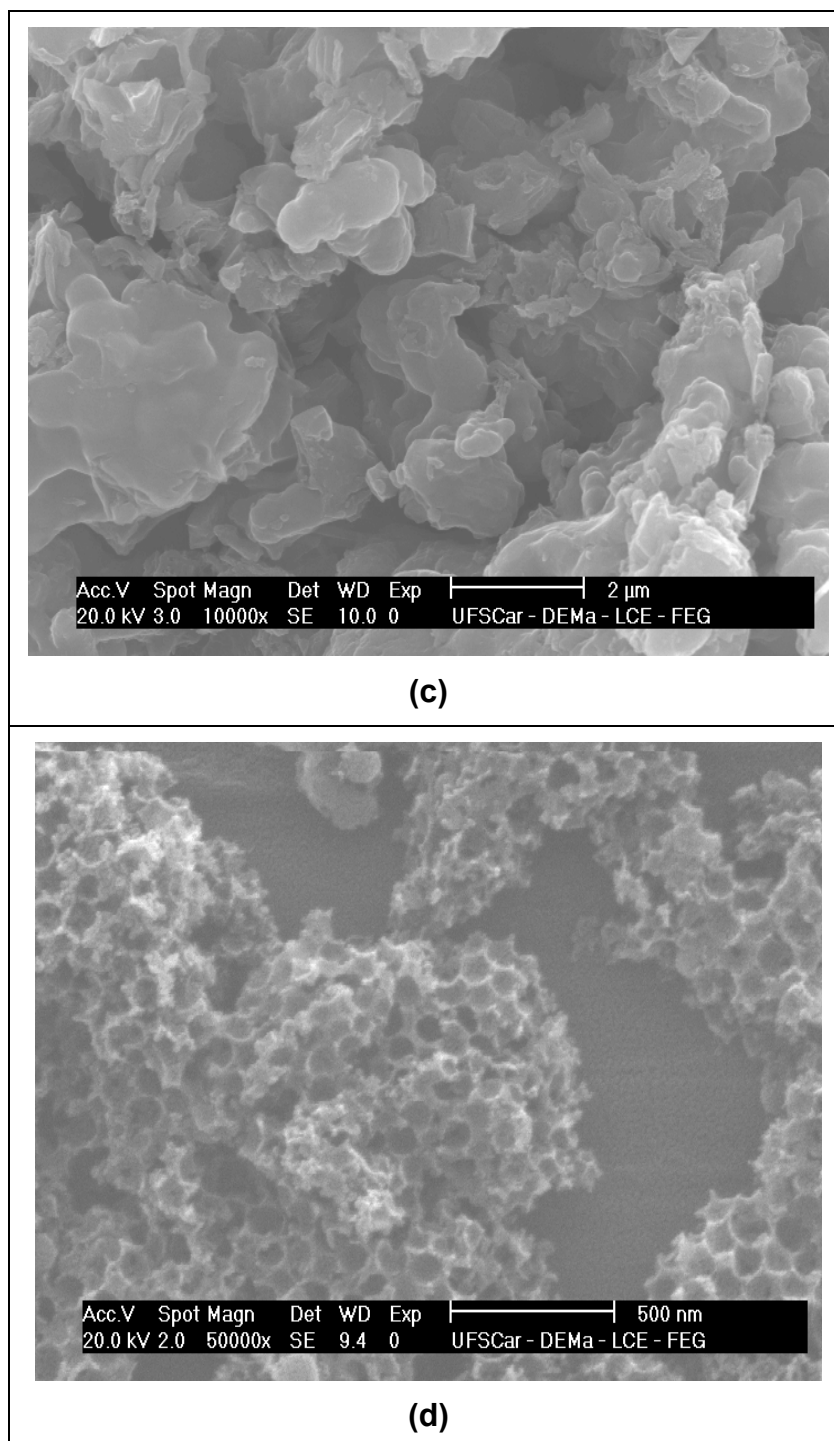


Figura 4.6. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos carbonos porosos (a) C_{41} , (b) C_{48} , (c) C_{15} e (d) C_{np} .

Através da imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura do carbono C_{41} (Figura 4.6a) notou-se que este sólido possui uma estrutura esponjosa com macroporos de tamanhos variados, o que era esperado pelo fato da sílica S_{41}

utilizada como molde ter apresentado partículas de tamanhos e formatos variados (Figura 4.3a).

O carbono C_{48} também apresentou uma estrutura esponjosa com macroporos de vários tamanhos, sendo previsto, pois este carbono foi obtido a partir da sílica S_{48} , que como foi observado na Figura 4.3b, são esferas com tamanhos variados.

O carbono C_{15} revelou uma estrutura esponjosa não muito bem definida com cavidades e macroporos de tamanhos variados, sendo esperado visto que este carbono originou-se de uma sílica S_{15} (Figura 4.3c), a qual apresenta partículas com formato irregular na forma de vermes.

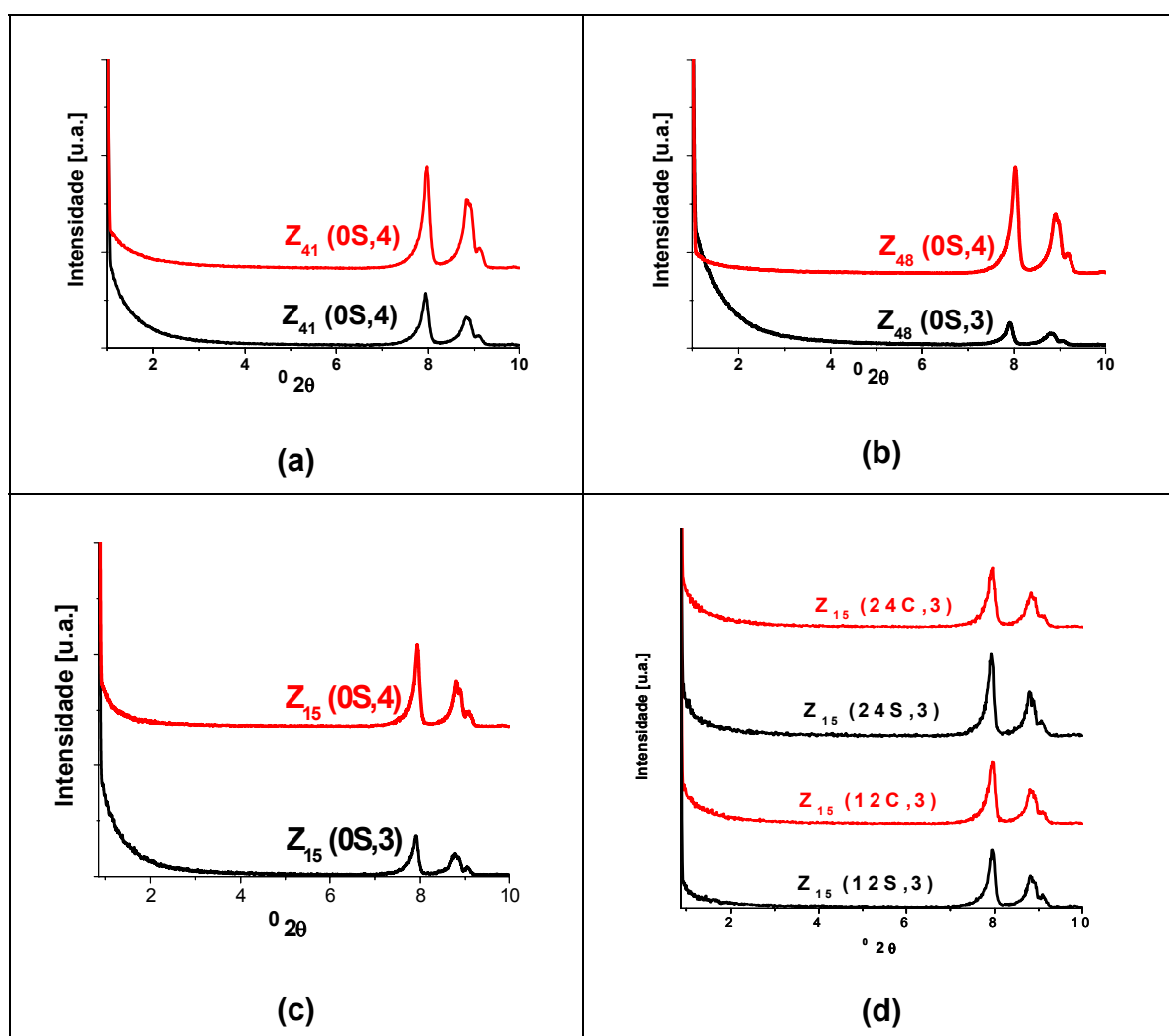
A imagem do carbono C_{np} (Figura 4.6d) mostrou uma estrutura esponjosa com poros esféricos bem definidos com tamanho médio em torno de 100 nm, indicando que este sólido é uma réplica inversa das esferas de sílica agregadas (S_{np}).

4.3. Caracterização das Zeólitas ZSM-5

As zeólitas ZSM-5 nanomoldadas foram denominadas $Z_w(xt,y)$, onde w representa o índice de molde de sílica utilizado na preparação do carbono, x o tempo de envelhecimento, t pode ser S indicando que a síntese foi realizada sem agitação ou C com agitação e y os dias de cristalização.

4.3.1. Difração de raios X

A Figura 4.7 mostra os difratogramas de raios X em ângulos pequenos das zeólitas ZSM-5 obtidas por obtidas nanomoldagem a partir dos diferentes carbonos porosos utilizando diferentes tempos de envelhecimento e de cristalização.



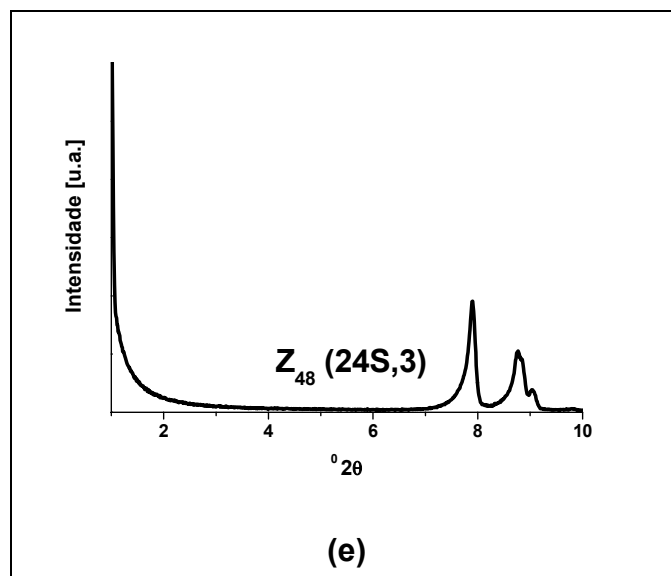


Figura 4.7. Difratogramas de raios X em ângulos pequenos das zeólitas: (a) Z_{41} (0S, y); (b) Z_{48} (0S,y); (c) Z_{15} (0S,y); (d) Z_{15} (xt,3) e (e) Z_{48} (24S,3).

Para todas as zeólitas obtidas via nanomoldagem (Figura 4.7), não se observam picos em ângulos menores que 5° (2θ) e os picos em torno de 8 e 9° (2θ), são atribuídos à estrutura microporosa da ZSM-5. O fato das zeólitas ZSM-5 sintetizadas não apresentarem reflexões em ângulos pequenos mostra que a estrutura ordenada dos mesoporos do carbono não foi replicada. Resultado semelhante foi reportado por Fang et al. (2007) que sintetizaram zeólitas TS-1 no espaço confinado de um carbono do tipo CMK-3, cujo difratograma de raios X em ângulos pequenos não apresentou nenhum pico e, estes autores concluíram que a estrutura mesoporosa ordenada do carbono não foi replicada.

A Figura 4.8 mostra os difratogramas de raios X e a Tabela 4.7 apresenta a cristalinidade (C) da estrutura MFI das zeólitas ZSM-5 nanomoldadas.

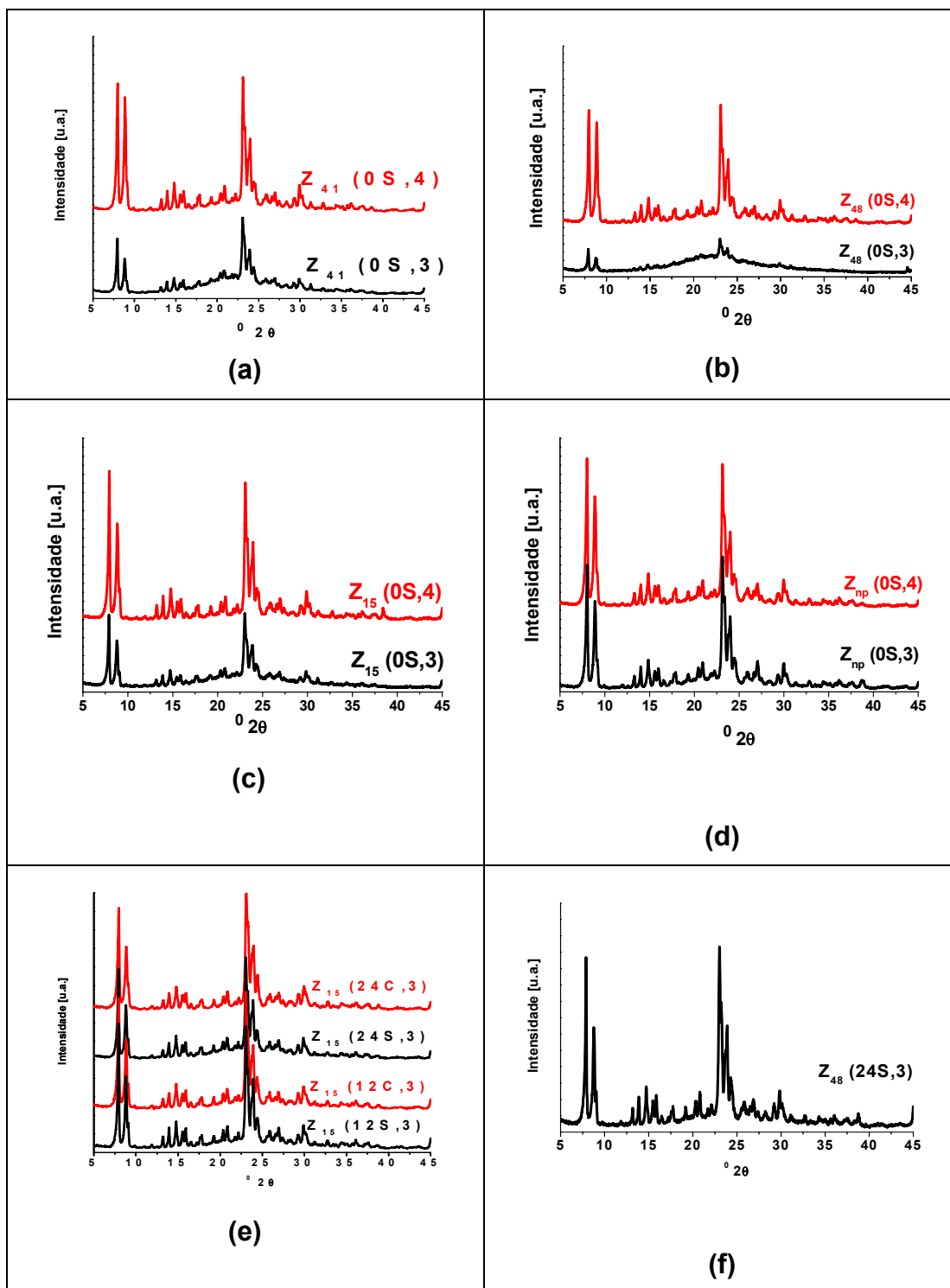


Figura 4.8. Difratogramas de raios X das zeólitas nanomoldadas (a) $Z_{41}(0S,y)$, (b) $Z_{48}(0S,y)$, (c) $Z_{15}(0S,y)$, (d) $Z_{np}(0S,y)$, (e) $Z_{15}(xt,3)$ e (f) $Z_{48}(24S,3)$.

Tabela 4.7. Cristalinidade da estrutura MFI das zeólitas ZSM-5 nanomoldadas.

| Amostras | C [%] |
|--------------------------|------------------|
| Z ₄₁ (0S,4) | 52,61 |
| Z ₄₁ (0S,3) | 25,65 |
| Z ₄₈ (0S,4) | 51,54 |
| Z ₄₈ (0S,3) | 10,62 |
| Z ₁₅ (0S,4) | 61,82 |
| Z ₁₅ (0S,3) | 34,23 |
| Z _{np} (0S,4) | 67,10 |
| Z _{np} (0S,3) | 66,60 |
| Z ₁₅ (24C,3) | 59,29 |
| Z ₁₅ (24S,3) | 50,15 |
| Z ₁₅ (12C,3) | 61,73 |
| Z ₁₅ (12S,3) | 57,47 |
| Z ₄₈ (24S,3)* | 100,00 |

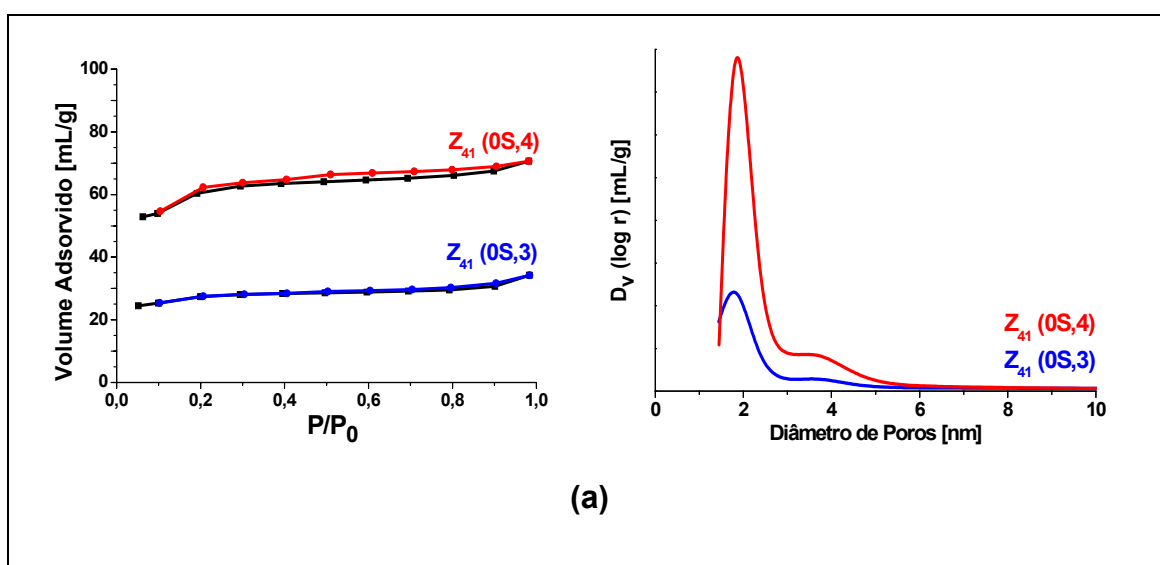
* Amostra padrão (apresentou o maior valor de intensidade).

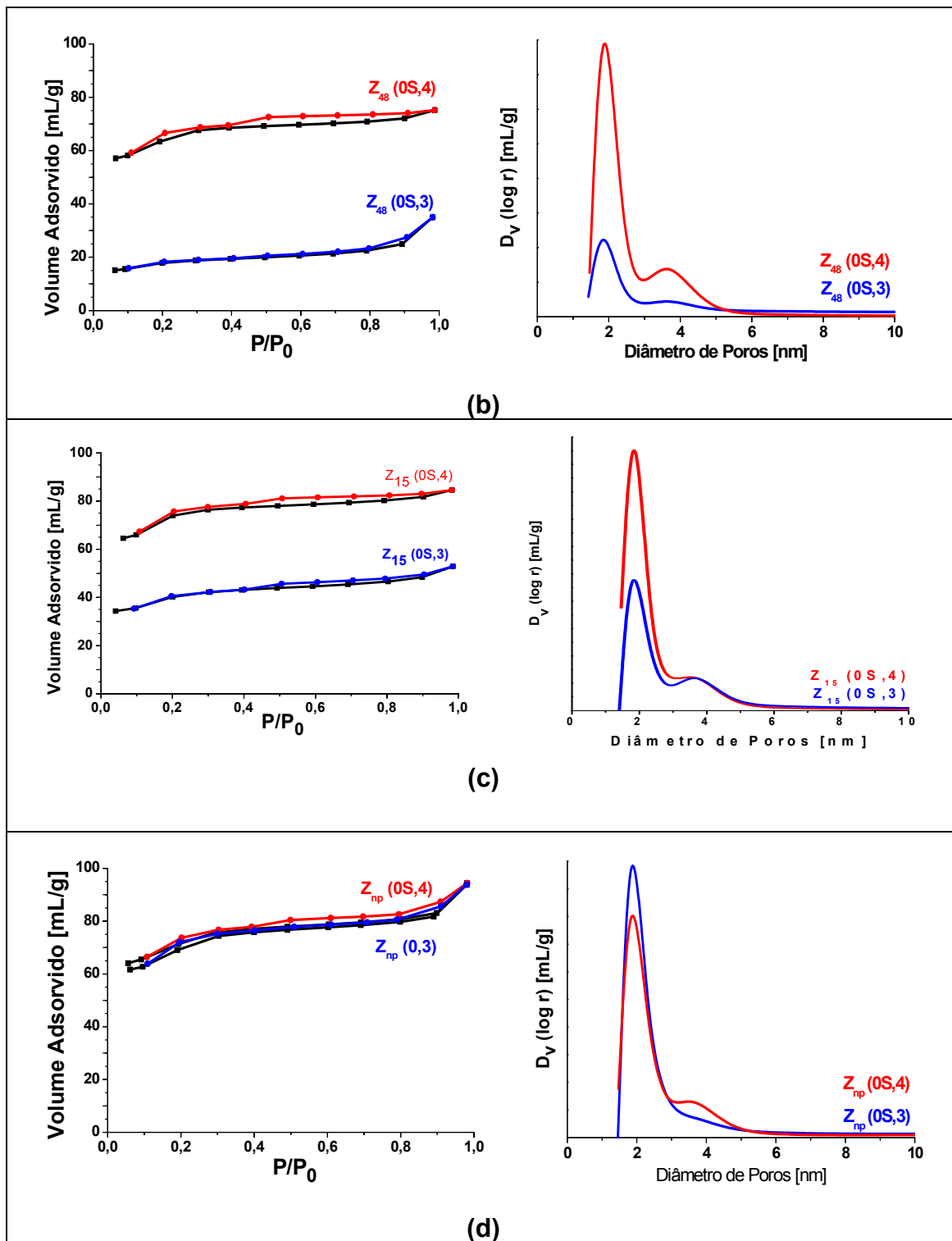
A partir dos difratogramas de raios X da Figura 4.8 e da Tabela 4.7 verifica-se claramente a presença da fase MFI em todas as zeólitas sintetizadas. Através dos sólidos Z_w (0S,3), nota-se que os 3 dias de cristalização não foram suficientes para a obtenção de uma estrutura MFI com boa cristalinidade, o que não ocorreu com as zeólitas Z_w (0S,4), indicando que o aumento do tempo de cristalização de 3 para 4 dias foi necessário para a formação da estrutura MFI com alta cristalinidade. Para as zeólitas Z_w (xt,3), observa-se que os difratogramas apresentam picos bem definidos e, quando comparados com os difratogramas de raios X das Z_w (0S,3), verificando-se que a etapa de envelhecimento favorece a

formação da fase MFI, pois as zeólitas envelhecidas e cristalizadas por 3 dias apresentam estrutura MFI com boa cristalinidade.

4.3.2. Adsorção/Dessorção de nitrogênio

A Figura 4.9 mostra as isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio e a distribuição de tamanho de poros BJH das zeólitas obtidas por nanomoldagem a partir dos diferentes carbonos porosos. A área superficial total (S_{BET}), a área superficial externa (S_{ext}), o volume total de poros (V_{total}), o volume de mesoporos (V_{meso}), o volume de microporos (V_{micro}) e o diâmetro de poros médio (d_{poros}) correspondentes às zeólitas sintetizadas estão apresentados na Tabela 4.8.





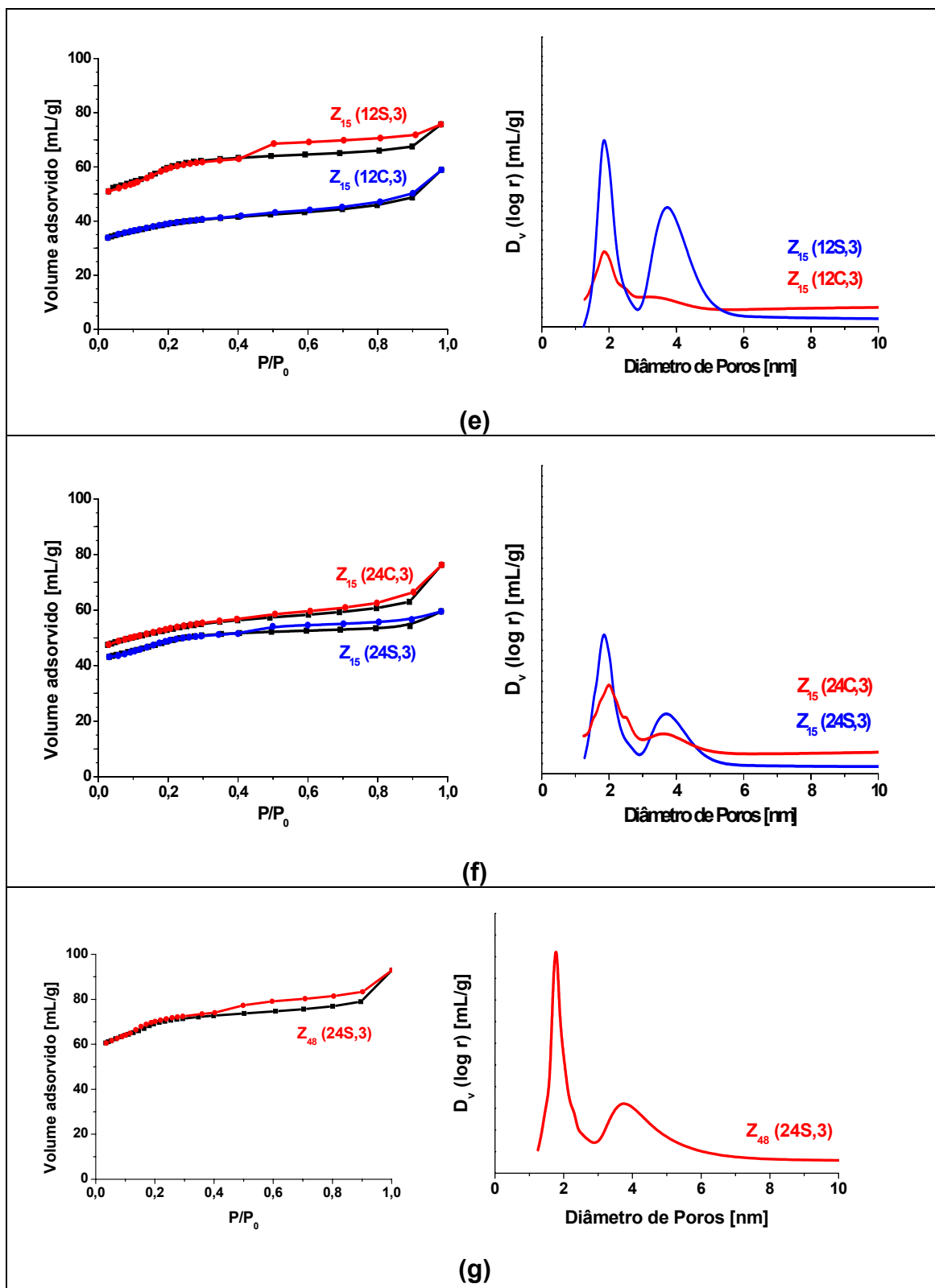


Figura 4.9. Isothermas de adsorção(■)/dessorção(● ou ●) de nitrogênio e distribuição de tamanho de poros BJH das zeólitas (a) $Z_{41}(0S,y)$ (b) $Z_{48}(0S,y)$, (c) $Z_{15}(0S,y)$, (d) $Z_{np}(0S,y)$, (e) $Z_{np}(12t,3)$, (f) $Z_{np}(24t,3)$ e (g) $Z_{48}(24S,3)$.

As isotermas das zeólitas sintetizadas foram classificadas, seguindo as recomendações da IUPAC (1978), como isotermas contendo características das do tipo I e/ou IV, típicas de materiais microporosos ou mesoporosos, respectivamente. Observa-se em todas as isotermas da Figura 4.9 a ocorrência de adsorção a baixas pressões relativas, referente à adsorção nos microporos (isoterma tipo I) e, em seguida, nota-se uma mudança significativa da inclinação da isoterma referente a condensação capilar devido à presença de mesoporos (isoterma tipo IV). Esse patamar inicial corresponde ao preenchimento completo dos microporos e, portanto, a sua altura é proporcional ao seu volume.

Como foi verificado através dos difratogramas de raios X da Figura 4.8, as zeólitas obtidas em tempo de cristalização de 4 dias mostraram uma melhor formação da fase MFI e, este resultado, pode ser confirmado ao se analisar a Tabela 4.8 que mostra para essas zeólitas volume de microporos maiores. As isotermas (Figura 4.9) destas zeólitas ($Z_w(0,4)$) revelam com maior clareza regiões de adsorção a baixas pressões relativas (tipo I) e nota-se que a mesoporosidade foi pouco afetada com o aumento do tempo de cristalização.

As zeólitas $Z_{15}(xC,3)$ apresentaram isotermas com a parte mesoporosa não bem definida, o que não ocorreu com as $Z_w(xS,3)$ e este resultado pode ser confirmado através da distribuição de tamanho de poros, onde as zeólitas ZSM-5 obtidas a partir de um gel submetido a agitação durante a etapa de envelhecimento mostraram a formação de um número maior de mesoporos com diâmetro em torno de 3,7 nm. Esse resultado mostra que a agitação durante a etapa de envelhecimento não foi favorável à formação de mesoporos, provavelmente provocando o colapso da estrutura do carbono.

Como citado anteriormente, os difratogramas de raios X das zeólitas ZSM-5 preparadas a partir de moldes de carbono com estrutura mesoporosa não apresentaram picos em ângulos pequenos, indicando alta desorganização da estrutura mesoporosa. No entanto, a presença de mesoporos nessas zeólitas indica que provavelmente nanotubos de carbono do molde foram ocluídos nos cristais durante o processo de cristalização. Os pontos de máximo em torno de 2 nm, que aparecem na distribuição de tamanho de poro de todas as zeólitas ZSM-5 obtidas, não deve ser atribuído à presença de microporos reais, sendo resultado da transição

de fase do nitrogênio adsorvido (solidificação) nos microporos da zeólita ZSM-5, conforme evidenciado por Groen et al. (2004).

No caso da zeólita Z_{np} (0S,y) que foi obtida a partir das esferas de sílica não porosas agregadas, a presença dos mesoporos observados na distribuição de tamanho de poros (diâmetro de poros mostrado na Tabela 4.8), pode ser explicada devido ao empacotamento de cristais nanométricos da zeólita ZSM-5, com a microporosidade sendo inerente à estrutura da ZSM-5.

As áreas superficiais externas das zeólitas Z_w (xt,3) foram maiores quando comparadas com as Z_w (0S,3) ou Z_w (0S,4), indicando que a fase de envelhecimento favorece a formação de cristais de zeólitas com dimensões menores.

Quando as zeólitas ZSM-5 obtidas neste trabalho são comparadas com uma zeólita ZSM-5 convencional observa-se que todas apresentaram áreas superficiais específicas menores que a de uma amostra convencional colocada como referência, porém o fato mais relevante é que as zeólitas sintetizadas via nanomoldagem apresentam significativos volumes de mesoporos e valores de áreas superficiais externas, o que não ocorre em zeólitas ZSM-5 obtidas via métodos convencionais.

Tabela 4.8. Resultados das medidas de adsorção de nitrogênio das zeólitas ZSM-5 nanomoldadas.

| Amostras | S_{BET} [m²/g] | S_{ext}[*] [m²/g] | V_{tot} [mL/g] | V_{meso} [mL/g] | V_{mic} [mL/g] | d_{poro} [nm] |
|-------------------------------------|--|--|---|--|---|--|
| Z ₄₁ (0S,3) | 85,14 | 8,10 | 0,053 | 0,015 | 0,038 | 2,4 e 3,7 |
| Z ₄₁ (0S,4) | 190,50 | 14,97 | 0,109 | 0,023 | 0,085 | 2,2 e 3,7 |
| Z ₄₈ (0S,3) | 57,59 | 18,14 | 0,054 | 0,036 | 0,018 | 3,8 |
| Z ₄₈ (0S,4) | 201,40 | 14,90 | 0,116 | 0,023 | 0,093 | 2,2 e 3,6 |
| Z ₁₅ (0S,3) | 128,30 | 16,19 | 0,082 | 0,027 | 0,054 | 2,6 e 3,6 |
| Z ₁₅ (0S,4) | 230,80 | 16,64 | 0,131 | 0,026 | 0,105 | 2,2 e 3,6 |
| Z _{np} (0S,3) | 222,80 | 28,29 | 0,145 | 0,050 | 0,095 | 2,6 e 3,7 |
| Z _{np} (0S,4) | 230,20 | 26,17 | 0,146 | 0,047 | 0,099 | 2,6 e 3,7 |
| Z ₁₅ (12S,3) | 195,20 | 93,20 | 0,116 | 0,065 | 0,051 | 2,4 e 3,8 |
| Z ₁₅ (12C,3) | 189,78 | 91,52 | 0,097 | 0,052 | 0,045 | 2,8 e 3,4 |
| Z ₁₅ (24S,3) | 158,20 | 65,62 | 0,087 | 0,041 | 0,046 | 2,2 e 3,7 |
| Z ₁₅ (24C,3) | 171,00 | 59,06 | 0,109 | 0,053 | 0,056 | 2,6 e 3,7 |
| Z ₄₈ (24S,3) | 223,10 | 95,04 | 0,129 | 0,065 | 0,064 | 2,3 e 3,7 |
| ZSM-5 Convencional (Si/Al=23) | 398,00 | - | 0,160 | - | 0,160 | - |

$$* S_{ext} = S_{BET} - S_{micro}$$

4.3.3. Análise química

Na Tabela 4.9 são apresentados os resultados da relação Si/Al global das zeólitas sintetizadas.

A razão Si/Al presente no gel das misturas reacionais foi de 20 e verificou-se que os resultados obtidos para as zeólitas nanomoldadas foram próximos ao desejado. Observou-se que na maioria das amostras esta relação foi um pouco menor que a nominal, sendo este fato explicado devido a maior facilidade de incorporação do alumínio quando comparado com a do silício.

Tabela 4.9. Composição química das zeólitas ZSM-5 nanomoldadas.

| Amostras | Si/Al * | Si/Al ** |
|-------------------------|----------------|-----------------|
| Z ₄₁ (0S,3) | 20 | 15 |
| Z ₄₁ (0S,4) | 20 | 19 |
| Z ₄₈ (0S,3) | 20 | 15 |
| Z ₄₈ (0S,4) | 20 | 22 |
| Z ₁₅ (0S,3) | 20 | 17 |
| Z ₁₅ (0S,4) | 20 | 18 |
| Z _{np} (0S,3) | 20 | 22 |
| Z _{np} (0S,4) | 20 | 20 |
| Z ₁₅ (12S,3) | 20 | 18 |
| Z ₁₅ (12C,3) | 20 | 20 |
| Z ₁₅ (24S,3) | 20 | 17 |
| Z ₁₅ (24C,3) | 20 | 16 |
| Z ₄₈ (24S,3) | 20 | 15 |

*relação presente no gel da mistura reacional;

**relação determinada por Análise Química no sólido obtido.

4.3.4. Espectroscopia na região do infravermelho

A Figura 4.10 apresenta os espectros na região do infravermelho para as zeólitas nanomoldadas $Z_w(xt,y)$ sintetizadas.

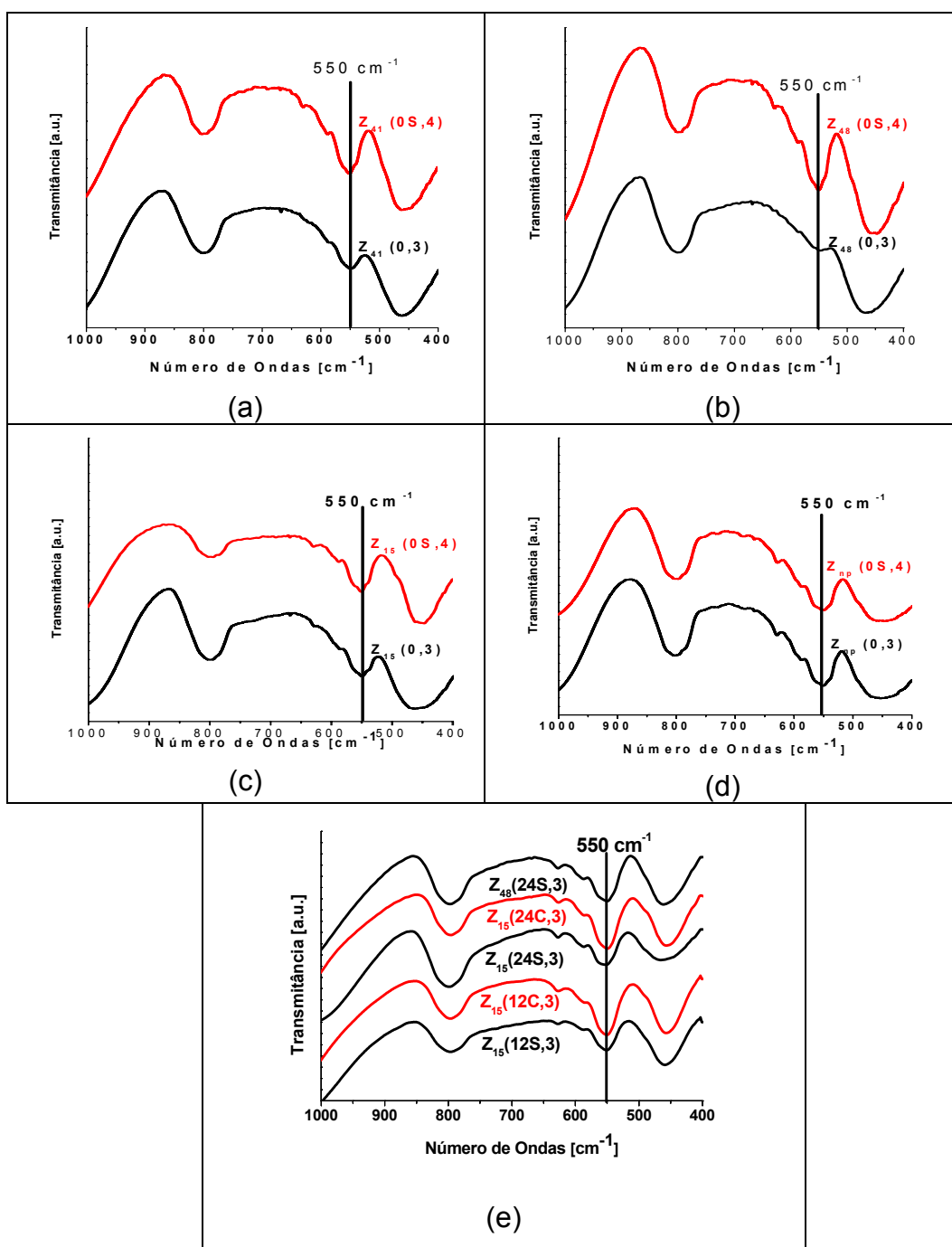
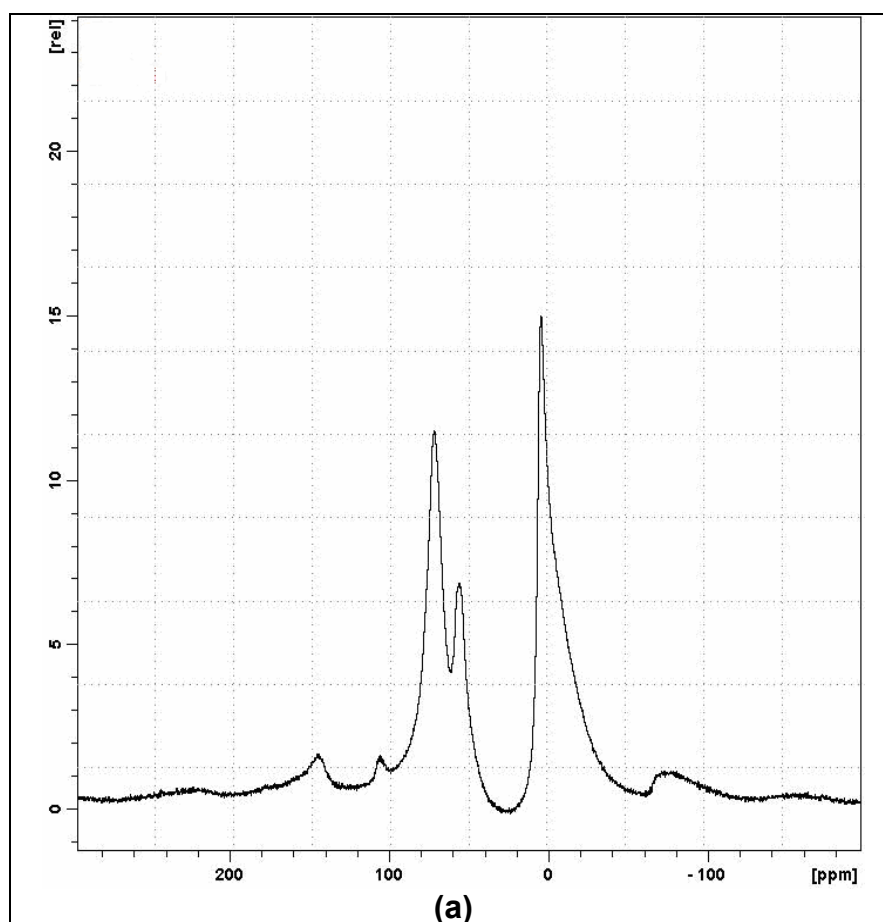


Figura 4.10. Espectro na região do infravermelho das zeólitas ZSM-5 nanomoldadas (a) $Z_{41}(0S,y)$, (b) $Z_{48}(0S,y)$, (c) $Z_{15}(0S,y)$, (d) $Z_{np}(0S,y)$ e (e) $Z_w(xt,3)$.

Observa-se na Figura 4.10 que a banda próxima a 550 cm^{-1} (Huang et al., 2000) atribuída à vibração dos anéis de cinco membros da estrutura MFI, apresenta-se nitidamente para todas as zeólitas contendo mesoporos, o que confirma os dados de difração de raios X.

4.3.5. Ressonância magnética nuclear do núcleo ^{27}Al .

Na Figura 4.11 apresentam-se os espectros de ressonância magnética nuclear do núcleo ^{27}Al para as amostras $Z_{15}(12\text{S},3)$ e $Z_{48}(24\text{S},3)$.



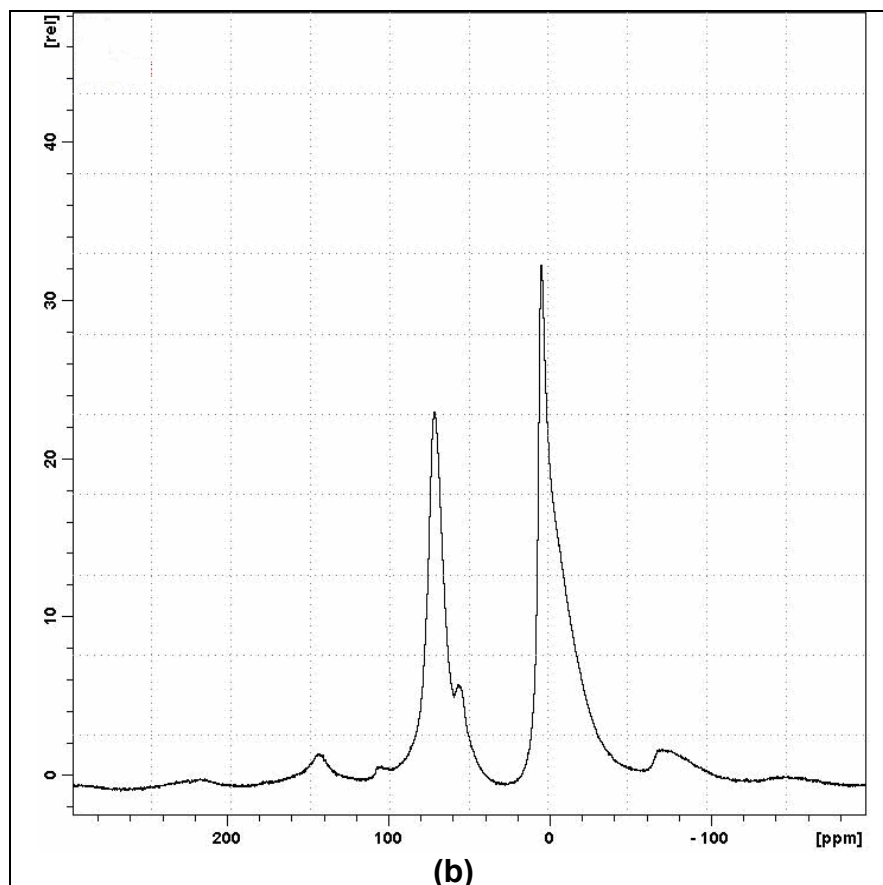
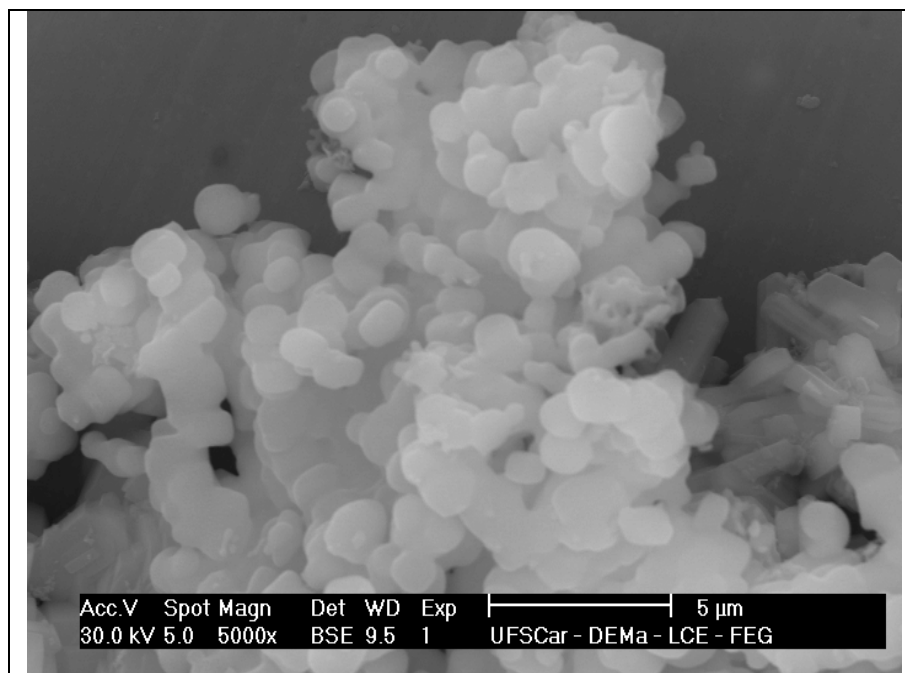


Figura 4.11. Espectros de ressonância magnética nuclear do núcleo ^{27}Al dos sólidos (a) $\text{Z}_{15}(12\text{S},3)$ e (b) $\text{Z}_{48}(24\text{S},3)$.

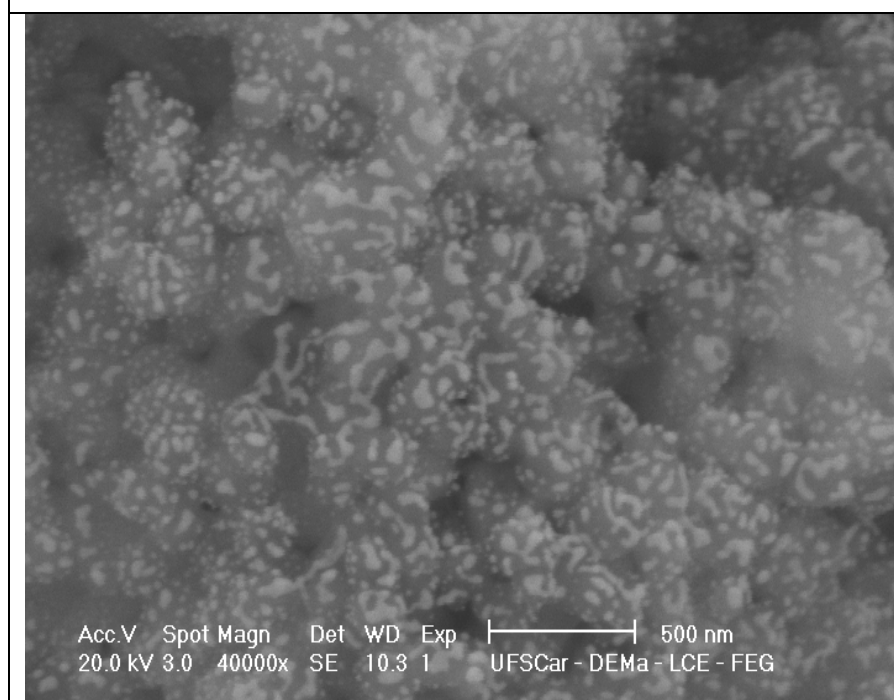
Verifica-se nesses espectros que houve a formação de 2 picos bem intensos em torno de 0 e 75 ppm, indicando a presença de alumínio hexacoordenado (fora da estrutura da zeólita) e tetracoordenado (na forma de alumina), respectivamente. O pico de menor intensidade em torno de 57 ppm, pode indicar uma pequena incorporação de alumínio nas zeólitas ou a fase pentaédrica alumina. Portanto, conclui-se que a maior parte do alumínio encontra-se fora da estrutura da zeólita na forma de alumina.

4.3.6. Microscopia eletrônica de varredura

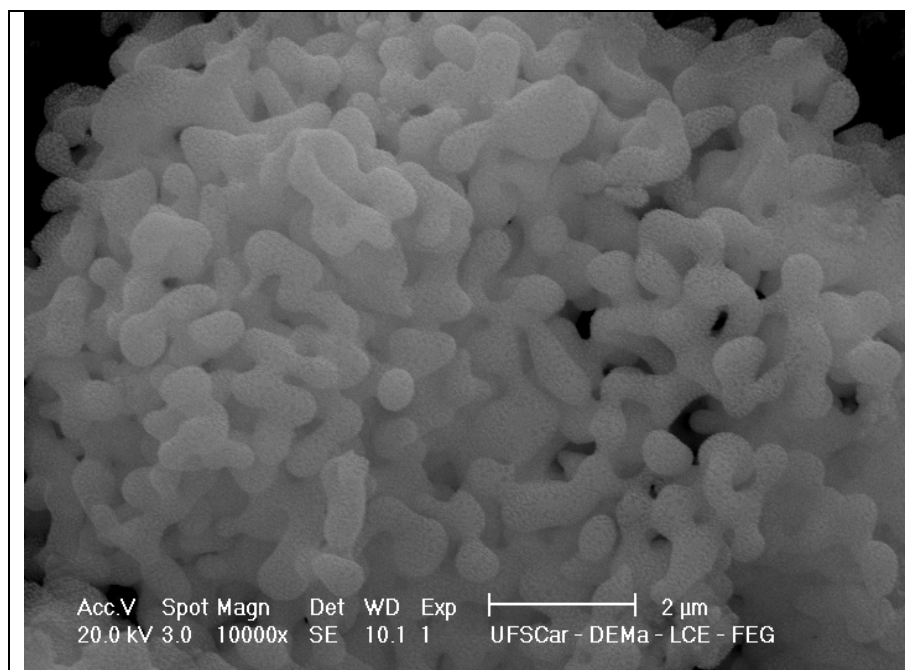
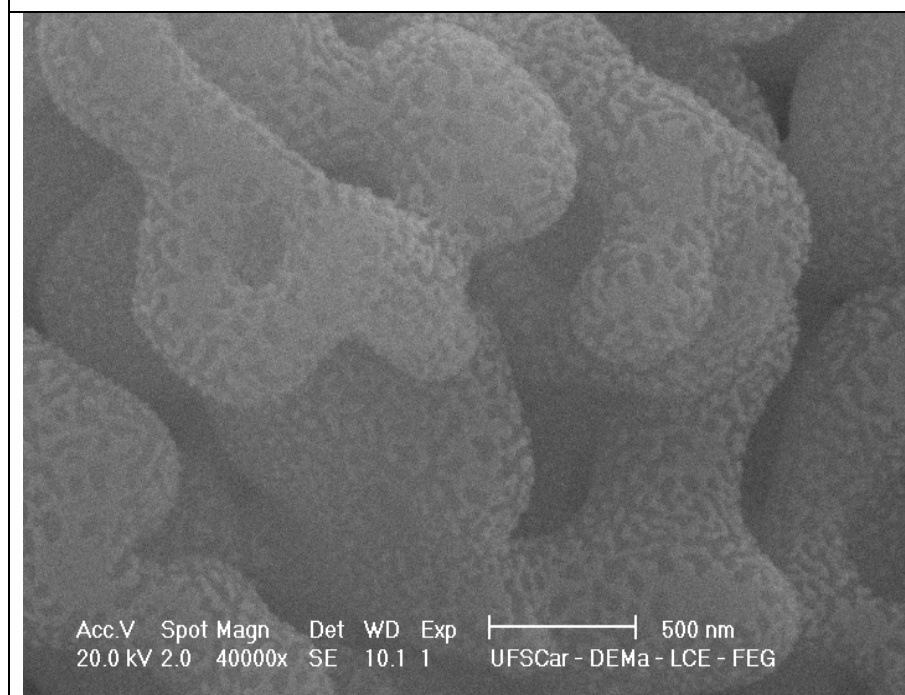
As imagens obtidas através da microscopia eletrônica de varredura das zeólitas ZSM-5 nanomoldadas encontram-se na Figura 4.12.

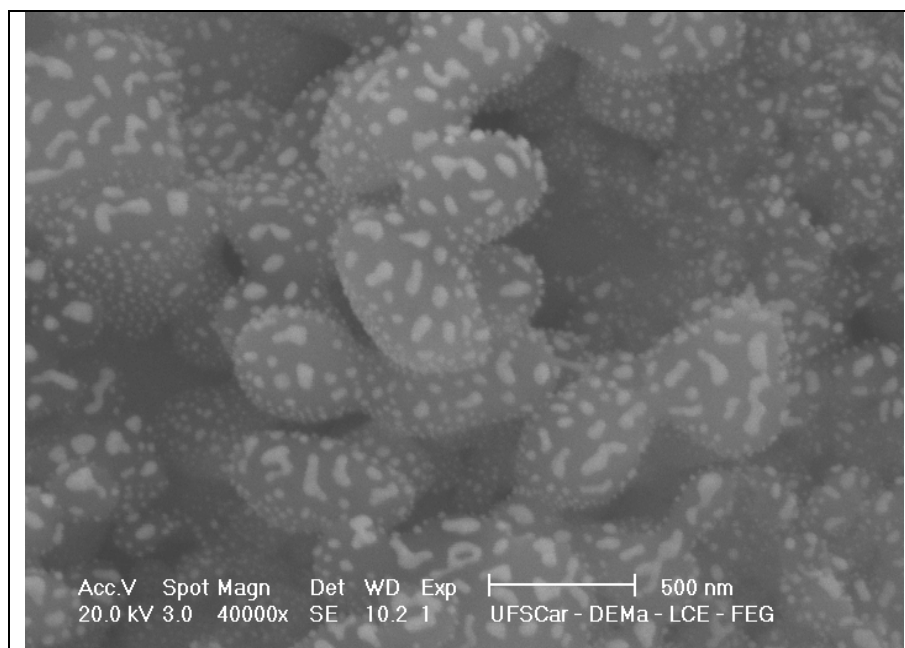
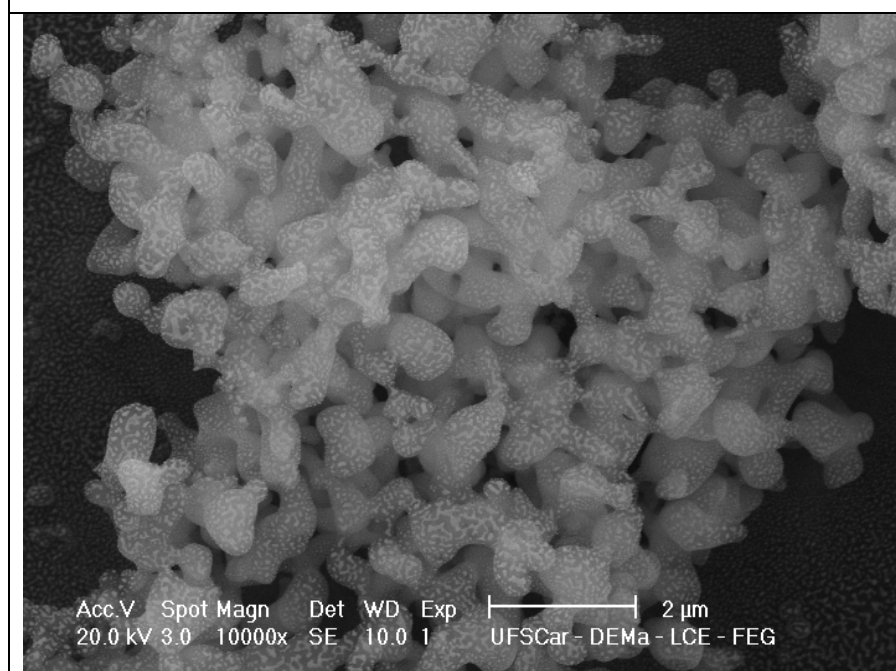


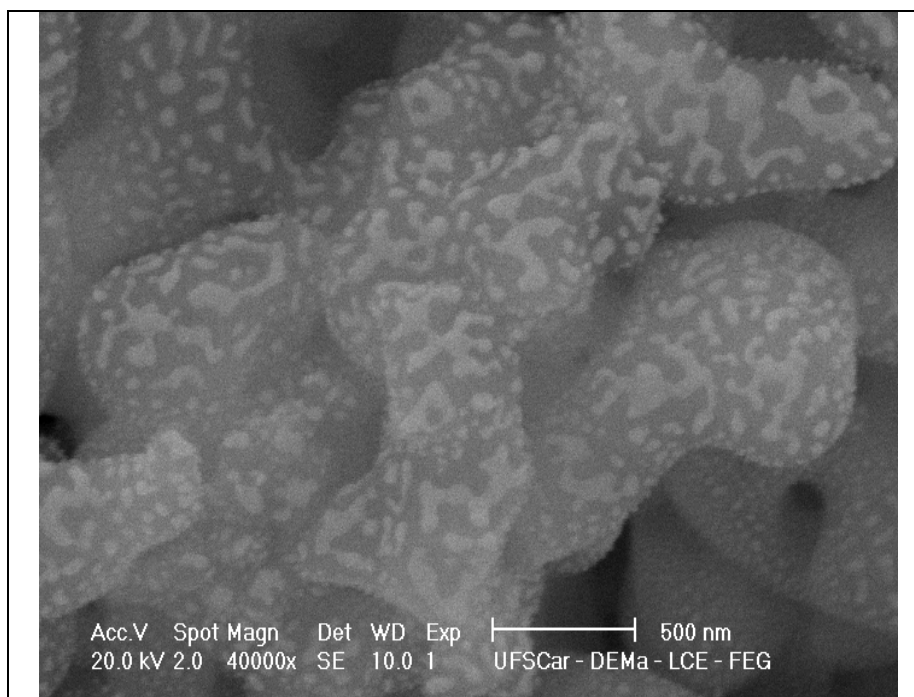
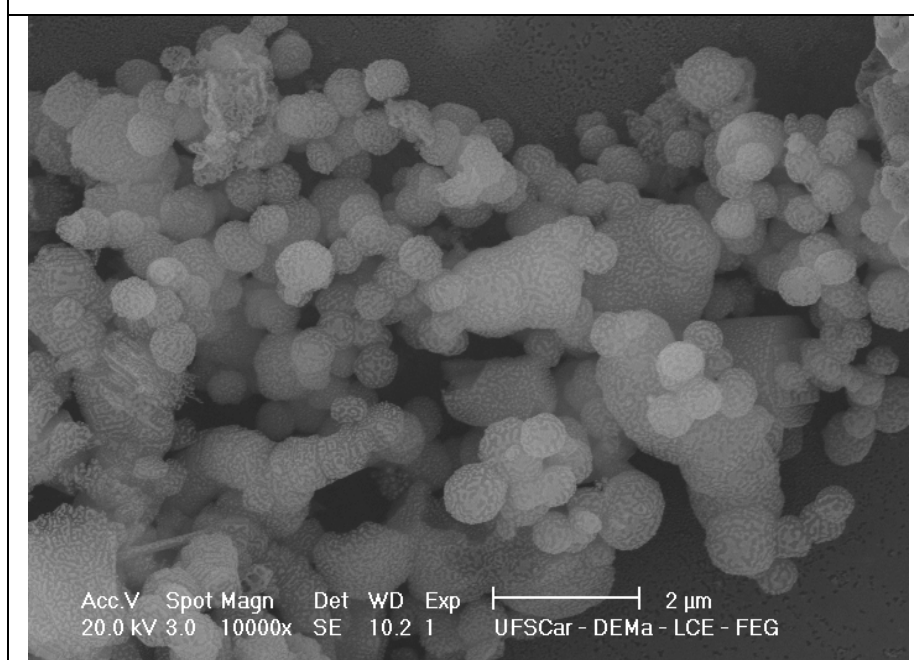
(a)



(b)

**(c)****(d)**

**(e)****(f)**

**(g)****(h)**

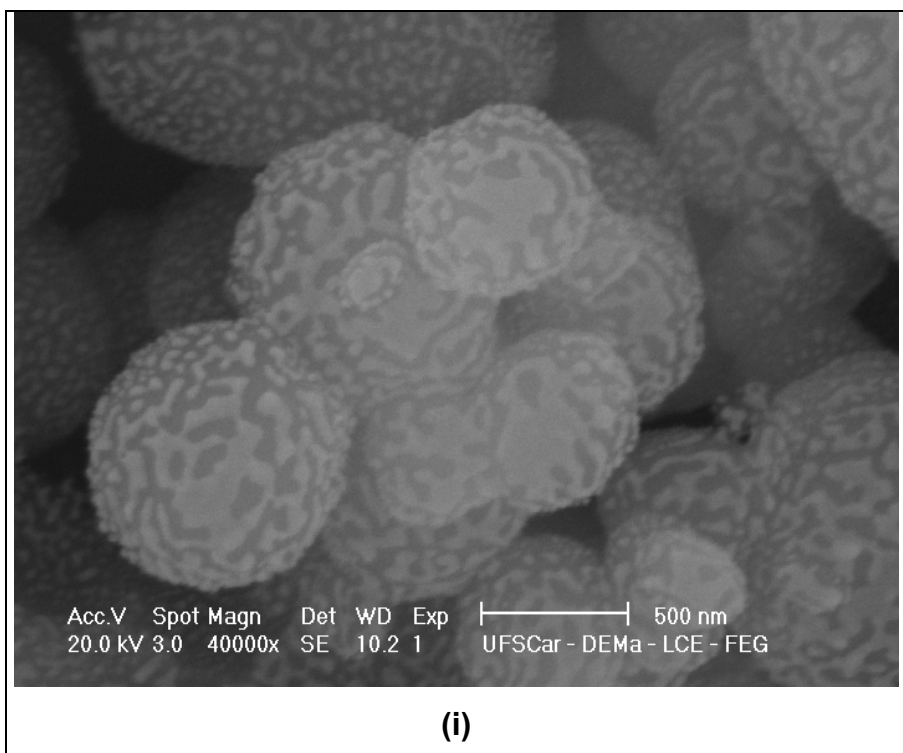


Figura 4.12. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura das zeólitas nanomoldadas (a) $Z_{15}(0S,4)$, (b) $Z_{15}(12C,3)$, (c) $Z_{15}(12S,3)$, (d) $Z_{15}(12S,3)$, (e) $Z_{15}(24C,3)$, (f) $Z_{15}(24S,3)$, (g) $Z_{15}(24S,3)$, (h) $Z_{48}(24S,3)$ e (i) $Z_{48}(24S,3)$.

Através das imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura das zeólitas nanomoldadas foi possível notar que as zeólitas $Z_w(0S,3)$ e $Z_w(0S,4)$, ou seja, as que não passaram pela etapa de envelhecimento, apresentaram cristais hexagonais de ZSM-5 juntamente com partículas que possuem o formato do carbono em que foram sintetizadas (Figura 4.12a), indicando que houve a formação das zeólitas dentro e fora dos carbonos.

No caso das zeólitas sintetizadas a partir de gel envelhecido observou-se que em nenhuma delas houve a presença de cristais hexagonais mostrando que o tempo de envelhecimento foi muito importante para incorporação do gel de síntese da ZSM-5 no interior dos poros dos carbonos.

Verificou-se através das imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura das zeólitas nanomoldadas a presença de um material depositado sobre a superfície das partículas. Pode-se dizer que o sólido depositado sobre as amostras é alumina, pois, como foi mostrado através da ressonância magnética nuclear (Figura 4.11), houve a formação de alumina (pico em 0 e 75 ppm).

4.3.7. Microscopia eletrônica de transmissão

Na Figura 4.13 se apresenta uma micrografia obtida por microscopia eletrônica de transmissão da amostra $Z_{15}(12S,3)$.

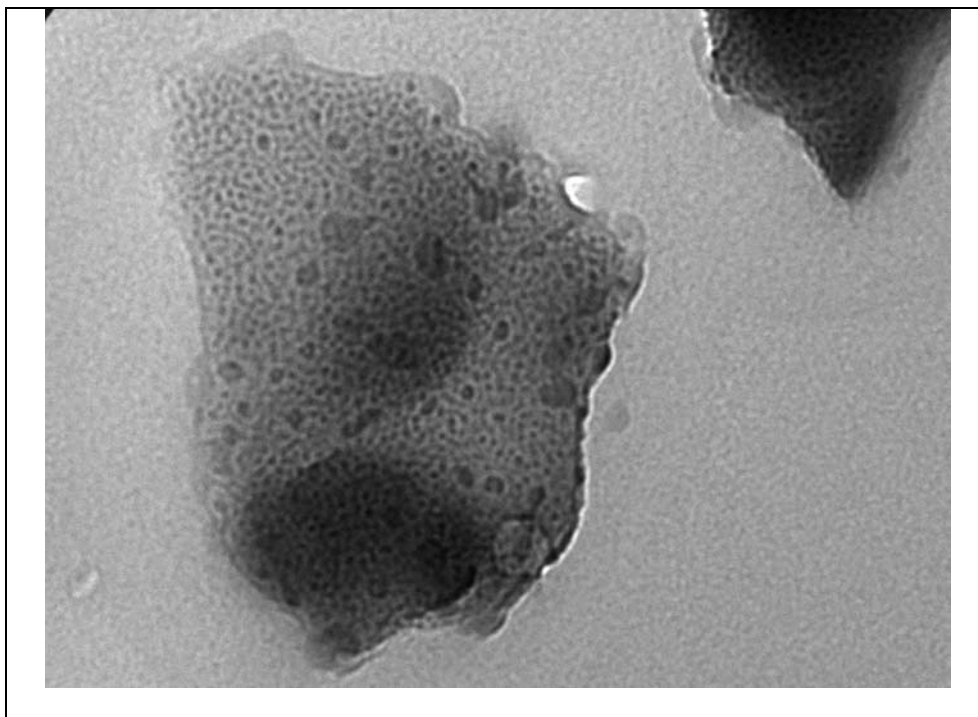


Figura 4.13. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão da $Z_{15}(12S,3)$.

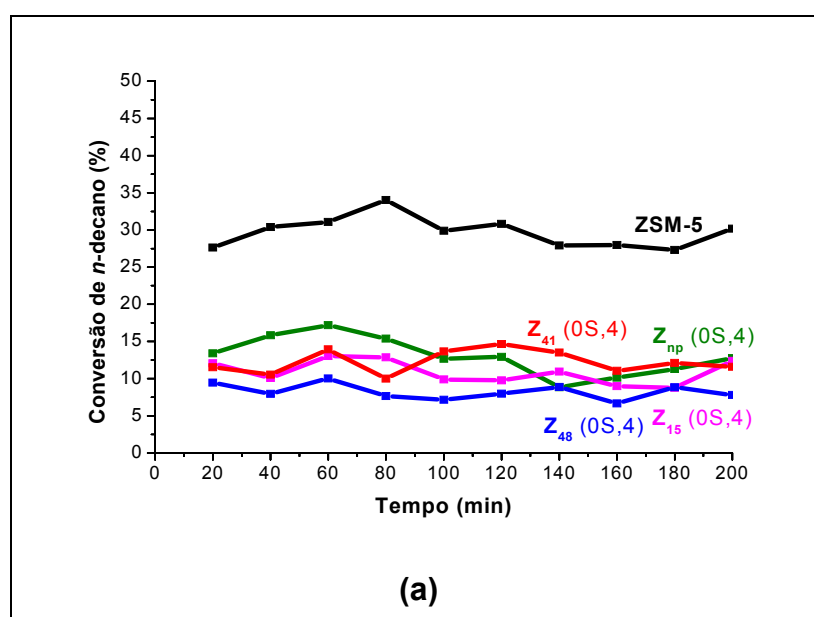
Nessa Figura, entretanto, não foi possível obter nenhuma informação plausível devido à baixa resolução da imagem, podendo-se somente atribuir a imagem a características de textura e não à presença de porosidade.

4.3.8. Avaliação catalítica

A Figura 4.14 apresenta a conversão de *n*-decano em função do tempo das zeólitas ZSM-5 nanomoldadas e estas foram comparadas com a conversão de

uma zeólita convencional (Si/Al=23). Os resultados de seletividade das zeólitas ZSM-5 nanomoldadas encontram-se no Anexo G.

Como se pode verificar, todas as zeólitas nanomoldadas foram ativas no craqueamento de *n*-decano apresentando, nas condições operacionais praticadas, conversões iniciais (análise aos 20 minutos) que variaram entre 10 e 13%, sendo estas menores que a obtida na ZSM-5 convencional. Esse resultado evidencia a presença de sítios ácidos nas zeólitas nanomoldadas e, as baixas conversões podem ser explicadas devido a pequena incorporação do alumínio na estrutura durante o processo de nanomoldagem, como verificado através de ²⁷Al-RMN. (item 4.3.5). Um outro fato que também pode influenciar nas baixas conversões das zeólitas nanomoldadas é que a presença da alumina pode estar bloqueando os canais, impedindo que as moléculas de *n*-decano se difundam até os sítios ativos.



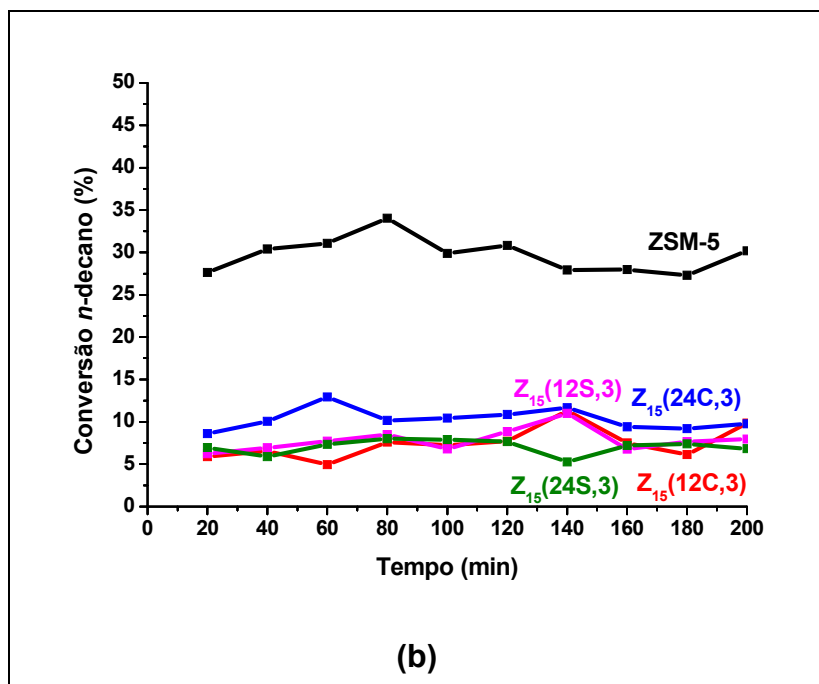


Figura 4.14. Conversões de *n*-decano para as zeólitas (a) Z_w(0S,4) e (b) Z₁₅(xt,3).

CAPÍTULO V

Conclusões

A partir dos resultados descritos pode-se concluir que:

Foi possível obter zeólitas ZSM-5 contendo mesoporos via nanomoldagem.

Devido a preservação parcial da estrutura mesoporosa do tipo MCM-41 no carbono C_{41} , pode-se dizer que as sílicas mesoporosas S_{41} apresentam seus mesoporos parcialmente interligados através da presença de defeitos gerados durante a formação da mesoestrutura. As sílicas S_{48} e S_{15} também possuem mesoporos interligados, pois conduziram a estruturas de carbono com mesoporos ordenados, com a obtenção da réplica inversa da SBA-15 no caso do carbono C_{15} e a formação de uma outra estrutura ordenada no caso do C_{48} .

Os difratogramas de raios X das zeólitas ZSM-5 nanomoldadas não apresentaram picos em ângulos menores que $5^\circ(2\theta)$, indicando que as estruturas mesoporosas dos moldes de carbono (C_{41} , C_{48} e C_{15}) não foram replicadas, porém, estes materiais apresentaram volume significativo de mesoporos, o que sugere-se que nanotubos de carbono formados nos mesoporos dos moldes de sílica foram ocluídos nos cristais da ZSM-5, resultando, após a calcinação, em mesoporos. Os mesoporos encontrados durante as medidas de adsorção/dessorção de nitrogênio nas zeólitas Z_{np} podem resultar do empacotamento dos cristais nanométricos das zeólitas ZSM-5 obtidas.

A formação de mesoporos durante o processo de nanomoldagem foi consideravelmente favorecida pelo envelhecimento do gel à temperatura ambiente e sem aplicação de agitação. Esse procedimento permitiu a obtenção de zeólitas com alta cristalinidade em menor tempo de cristalização a 180°C . Entretanto, como verificado por ^{27}Al -RMN, o alumínio foi incorporado parcialmente na estrutura da zeólita, o que provocou menor atividade para o craqueamento de *n*-decano quando comparado com uma zeólita convencional com relação Si/Al próxima.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Fazer um estudo mais aprofundado para verificar como se realmente existe alguns canais interconectados em uma sílica do tipo MCM-41.

Refazer os carbonos variando o tempo de impregnação da sacarose no molde de sílica mesoporoso para verificar se com o aumento do tempo de impregnação melhora a difusão e, por conseguinte, o ordenamento do arranjo do carbono.

Verificar através da microscopia eletrônica de transmissão a presença de nanotubos nos carbonos C₄₁, C₄₈ e C₁₅.

Preparar zeólitas nanomoldadas com tempos maiores de envelhecimento e fazer um estudo da influência do tempo na formação destes materiais.

Confirmar através da análise EDX que o material depositado na superfície das zeólitas ZSM-5 nanomoldadas é alumínio.

Realizar um tratamento ácido para retirar a sílica que fica depositada na superfície das zeólitas nanomoldadas.

Utilizar outras fontes de alumínio para verificar a incorporação do alumínio e impedir a formação de alumina fora da estrutura zeolítica.

Testar estes materiais em outras reações de craqueamento com moléculas maiores que não sejam capazes de se difundir nos poros da zeólitas convencionais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ARENDS I. W., SHELDON R. A., WALLAU M., SCHUCHARDT U. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 36, 1144, 1997.
- BARRET E. P., JOYNER L. G., HALENDA P. P. *J. Am. Chem. Soc.* 73, 373, 1951.
- BECK J. S., VARTULI J. C., LEONOWICZ M. E., KRESGE C. T., SCHMITT K. D., CHU C. T., OSON D. H., SHEPARD E. W., MCCULLEN S. B., HIGGINS J.B., SCHLENKER J. L. *J. Am. Chem. Soc.* 114, 10834-10843, 1992.
- BRECK D. W. *Zeolite Molecular Sieves*, Wiley, New York, 636, 1973.
- BRUNAUER S., EMMET P. H., TELLER E. *J. Am. Chem. Soc.* 60, 1553, 1938.
- CAMPOS A. A., SILVA C. R., WALLAU M., DIMITROV L. D., URQUIETA-GONZÁLEZ E.A. *Studies in Surface Science and Catalysis* 158, 573-580, 2005.
- CAMPOS A. A. *Dissertação de Mestrado em Engenharia Química*. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004.
- CARDOSO D. *Introdução à Catálise Heterogênea*, 1987
- CHEN, N.Y, GARWOOD, W.E. *Catal Rev-Sci Eng*, 28, 185, 1986.
- CIOLA R. *Fundamentos da Catálise*, 1º ed., Editora USP, 1981.
- CORMA A., PLANELLES J., SÁNCHEZ_MARIN J., TOMÁS F. j. *Catalysis*, 93, 30 – 37, 1985.
- CUNDY C. S., FORREST J. O., PLAISTED R. J. *Microporous Mesoporous Mater.* 66, 143-156, 2003.

- CULLITY B. D. *Elements of X-ray diffraction*. 2. ed. EUA: Ed. Addison-Wesley Pub. Comp. Inc., 555 p. ISBN 0-201-01174-3, 1967.
- ERNST S., THIEL H., PAZA P., HARTMANN M. *Anais do 5 th Internacional Mesostuctures Materials Symposium*, Shanghai, China. 32-33, 2006.
- FANG Y., HU H. *Catal. Commun.* 8, 817–820, 2007.
- FERREIRA Y. K. *Dissertação de Mestrado em Engenharia Química*, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004.
- FLANIGEN E. M. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 58, 13, 1991.
- GALARNEAU A., CAMBON H., RENZO F., FAJULA F. *Langmuir*. 17, 8328, 2001.
- GERVASINI, A. *Appl. Catal. A: General*, 71, 180, 1999.
- GIANETTO G., *Zeolitas: Características, Propriedades y Aplicaciones Industriales*. Ed. Caracas, 1990.
- GOMES E. L. *Tese Doutorado em Engenharia Química*, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2005.
- GONÇALVEZ M. L., DIMITROV L. D., WALLAU M., URQUIETA-GONZÁLEZ E. A. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 162, 323-330, 2006.
- GONÇALVES, M. L. *Dissertação de Mestrado em Engenharia Química*, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2006.
- GROEN J. C., PÉREZ-RAMÍREZ J. *Appl. Catal.* 268, 121, 2004.
- HUANG L., GUO W., XUE Z., LI Q. *J. Phys. Chem. B*, 2817, 104, 2000.
- IUPAC *Pure Appl. Chem.* 31, 578, 1978.

- JUN S., JOO S. H., RYOO R., KRUK M., JACARONIEC M., LIU Z., OKSUNA T., TERASAKI O. *J. Am. Chem. Soc.* 10712, 122, 2002.
- KALIAGUINE S. *Appl. Catal. A.* 253, 545, 2003.
- KANG M., KIM D., YI S. H., HAN J. H., YIE J. E., KIM J. M. *Catal. Today.* 93, 695, 2004.
- KIM S. S., SHAH J., PINNAVAIA T. *J. Chem. Mater.* 15, 1664, 2003.
- KRESGE C. T., LEONOWICZ M. F., ROTH W. J., VARTULI J. C., BECK J. S. *Nature.* 359: 710-712, 1992.
- LEBEDEV O. I., TENDELOO G. V., COOL P., COLLART O., VANSANT E. F. *Solid State Sciences.* 6, 489-498, 2004.
- LEE S. H., LEE D. K., SHIN C. H., PARK Y. K., WRIGHT P. A., LEE M., HONG S. B. *J. Catal.* 215, 151-170, 2003.
- LI H., ZHU S., Xi H., WANG R. *Microporous Mesoporous Mater.* 89, 196-203, 2005.
- LIND A., FRESNE C., SMÅTT J. -H., LINDÉN M., UNGER K. K. *Microporous Mesoporous Mater.* 66, 219, 2003.
- LIPPENS B. C., LINSEN B. G., BOER J. H. *J. Catal.* 3, 32, 1964.
- LIU Q., WANG A., WANG X., ZHANG T. *Chem. Mater.* 18, 5153-5155, 2006.
- LIU Y., ZHANG W., PINNAVAIA T. *J. Angew. Chem.* 113, 1295, 2001.
- LU A.-H., SCHÜTH F., CHIMIE C. R. *Anais do 5 th Internacional Messtructures Materials Symposium, Shanghai, China.* 8, 609-620, 2005.
- LUNA F. J., SCHUCHARDT U. *Química Nova.* 24, 885-892, 2001.

- MASCARENHAS A. J. S., OLIVEIRA E. C., PASTORE H. O. *Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola*. 25-34, 2001.
- MEIER W. M., OLSON D. H. *Atlas of Zeolite Structure Types*, 3a. ed., Butterworth-Heinemann, Londres, 1992.
- MEIER W. M., OLSON D. H., BAERLOCHER C. *Zeolites*, 17, 1, 1996.
- MEIER W. M., BAERLOCHER CH., OLSON D. H. *Atlas of Zeolite Framework Types*. 5th Ed., Elsevier, 2001.
- MOREY M., O'BRIEN S., SCHWARZ S., STUCKY G. D. *Chem. Mater*, 12, 898, 2000.
- RYOO R., JOO S.H., JUN. S. *J. Phys. Chem. B*. 103, 7745, 1999.
- SANTOS R. F. *Dissertação de Mestrado em Engenharia Química*, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1996.
- SHIN H. J., RYOO R., KRUK M., JARONIEC M. *Chem. Commun*, 349, 2001.
- STÖBER W., FINK A., BOHN E. *J. Colloid Interface Sci.* 26, 62, 1968.
- SUMIYA S., OUMI Y., UOZUMI T., SANO T. *J. Mater. Chem.* 11, 1111-1115, 2001.
- TAGUCHI A., SCHÜTH F. *Microporous Mesoporous Mater.* 77, 1, 2005.
- TIEMANN M., ROGGENBUCK J. *J. Am. Chem. Soc.* 127, 1096, 2005.
- TRONG On. D., KALIAGUINE S. *Angew. Chem.* 11, 3348, 2001.
- TRONG On D., ZAIDI S.M., KALIAGUINE S. *Microporous Mesoporous Mater.* 22, 211, 1998.
- VARTULI J. C., ROTH W. J. *Studie in Surface Science and Catalysis* 157, 91-110, 2005.

- WALLAU M., SILVA C. R., URQUIETA-GONZÁLEZ E. A. *J. Braz. Chem. Soc.*, 17,1170-1180, 2006.
- WALLAU M., DIMITROV L., URQUIETA-GONZÁLEZ E. A., *Contribuição apresentada no 4th International Symposium on Nanoporous Materials*, Niagara Falls, Canada, 7 - 10 de Junho de 2005.
- WALLAU M., SILVA C. R., URQUIETA-GONZALEZ E. A. *Anais do XX Simpósio Iberoamericano de Catálise*, Gramado, 2006.
- WU S., HAN Y., ZOU Y., SONG J., ZHAO L., DI Y., LIU S., XIAO F. *Chem. Mater.* 16, 486-492, 2004.
- YANG Z., XIA Y., MOKAYA R. *Adv. Mater.* 16, 727, 2004.
- YANG H., ZHAO D. *J. Mater. Chem.* 15, 1217, 2005.
- YU J-S, YOON S. B., CHAI G. S. *Carbon*, 39, 1442, 2001.
- ZHAO D., FENG J., HUO Q., MELOSH N., FREDRICKSON G. H., CHMELKA B. F., STUCKY G.D. *Science*, 279, 547, 1998.

ANEXOS

ANEXO A

Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio do tipo IV de alguns sólidos mesoporosos.

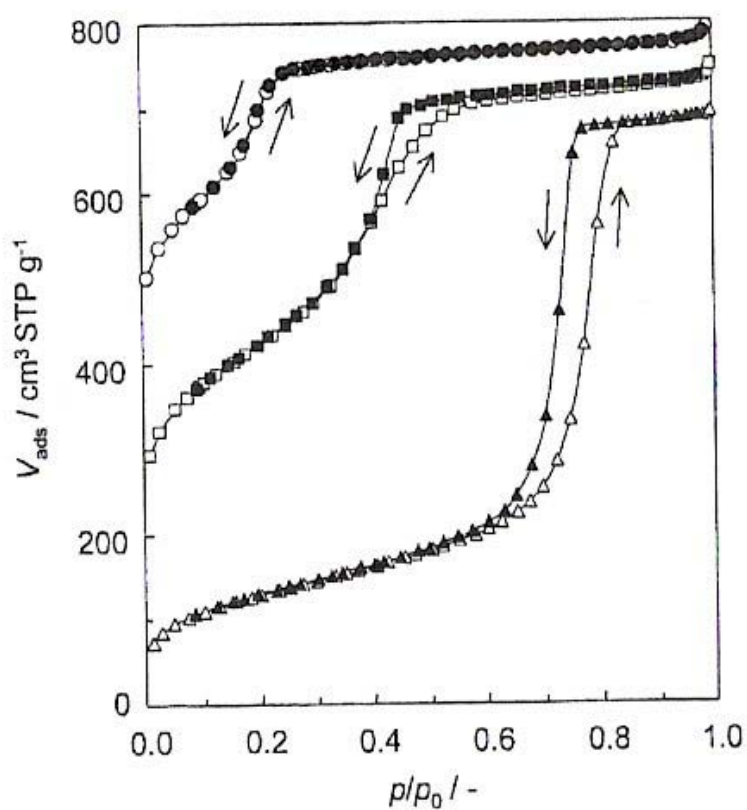


Figura A1. Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio de uma (\circ, \bullet) MCM-41 (diâmetro de poros de 2 nm); (\square, \blacksquare) MCM-41 (diâmetro de poros de 4 nm) e (Δ, \blacktriangle) SBA-15 (diâmetro de poros de 8 nm) (Groen, 2007).

ANEXO B

Microscopia eletrônica de transmissão da sílica mesoporosa do tipo MCM-41 obtidas por Lebedev et al. (2004).

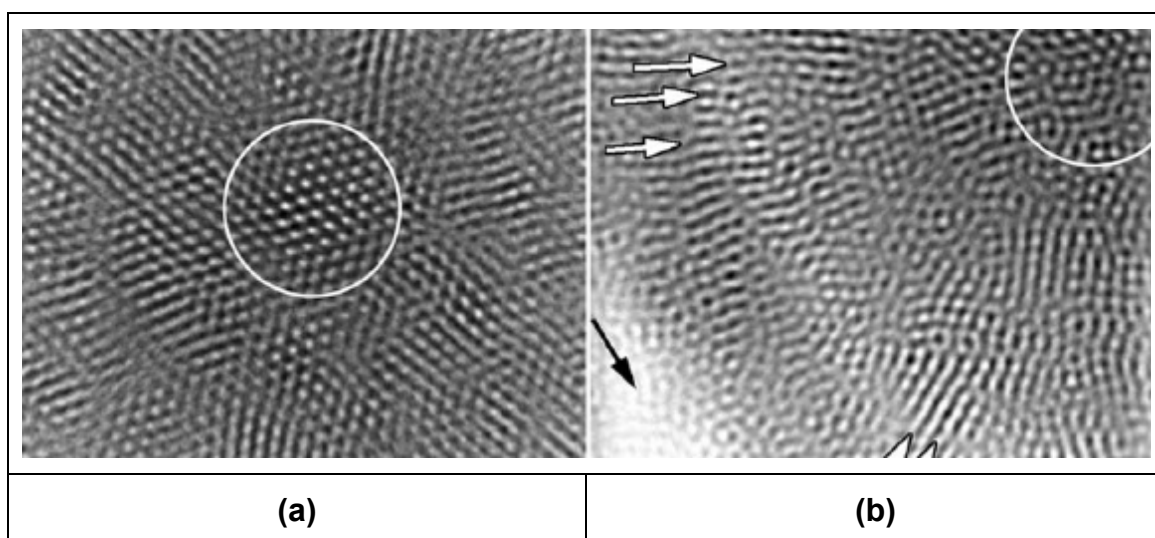


Figura B1. Imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão da sílica mesoporosa do tipo MCM-41 da região (a) central e (b) distante do centro (Lebedev et al., 2004).

ANEXO C

Esquema representativo da sílica mesoporosa do tipo MCM-48 obtida por Lebedev et al. (2004).

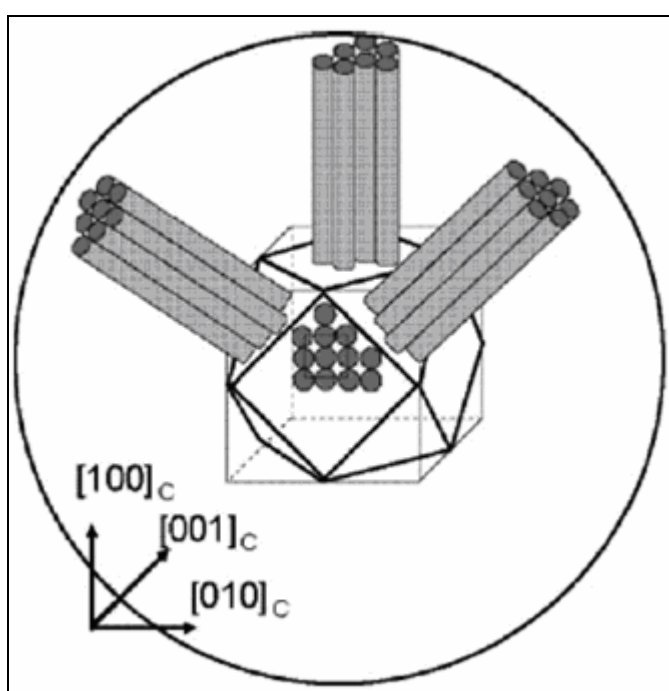


Figura C1. Esquema representativo das esferas de sílica mesoporosas obtida por Lebedev et al. (2004) onde a simetria cúbica é bastante pronunciada na região central e poros cilíndricos iniciam no centro e seguem radialmente para a superfície da partícula.

ANEXO D

Difratogramas de raios X das partículas mesoporosas do tipo MCM-41 e MCM-48 obtidas por Lebedev et al.

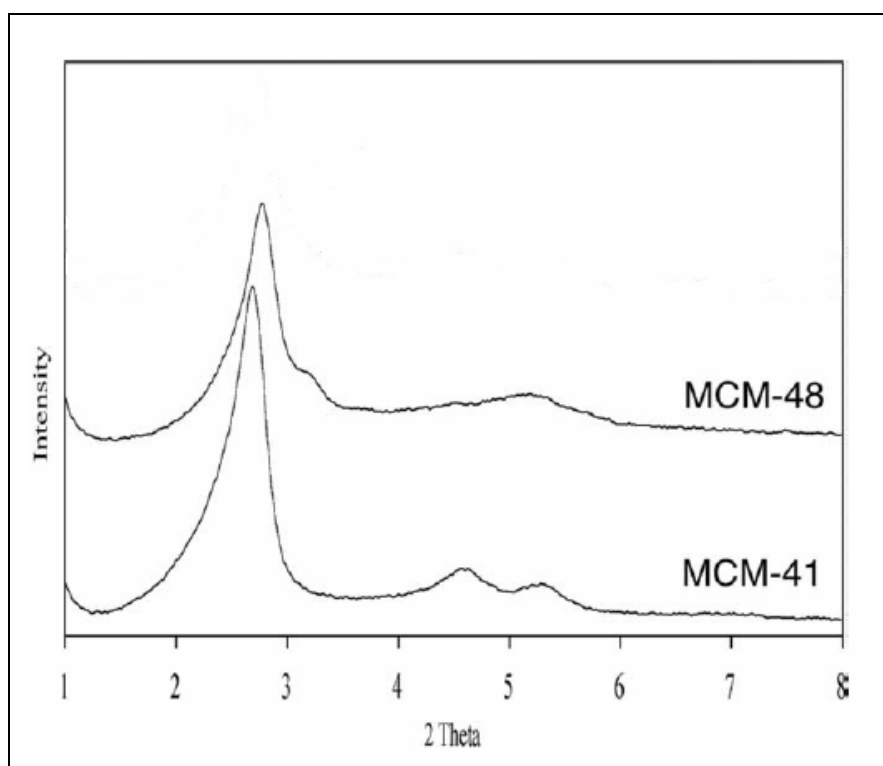


Figura D1. Difratogramas de raios X das partículas de sílica mesoporosas do tipo MCM-41 e MCM-48 obtidas por Lebedev et al. (2004).

ANEXO E

Cálculos realizados para estimar a espessura de parede (h) da S_{48} que possui um arranjo mesoporoso cúbico (Ravikovitch et al. 2000).

Utilizou-se as equações descritas a seguir.

$$\epsilon = \frac{\rho_s \times V_p}{1 + (\rho_s \times V_p)} \quad (\text{E1})$$

$$\xi_1 = (1 - \epsilon) \times \rho_s \times a_0 \times \left(\frac{S}{2}\right) \quad (\text{E2})$$

$$h = \frac{a_0 \times (1 - \epsilon)}{\xi_1} \quad (\text{E3})$$

Onde:

ϵ : porosidade;

ρ_s : densidade do sólido (2,2 g/cm³)

V_p : volume total de poros obtido através da fisissorção de nitrogênio;

ξ_1 : área reduzida da cela unitária;

a_0 : parâmetro de cela unitária;

S : área superficial específica;

h : espessura da parede.

ANEXO F

Difratogramas de raios X do carbono CMK-1 e da sílica mesoporosa MCM-48 utilizada como molde (Ryoo et al. 1999).

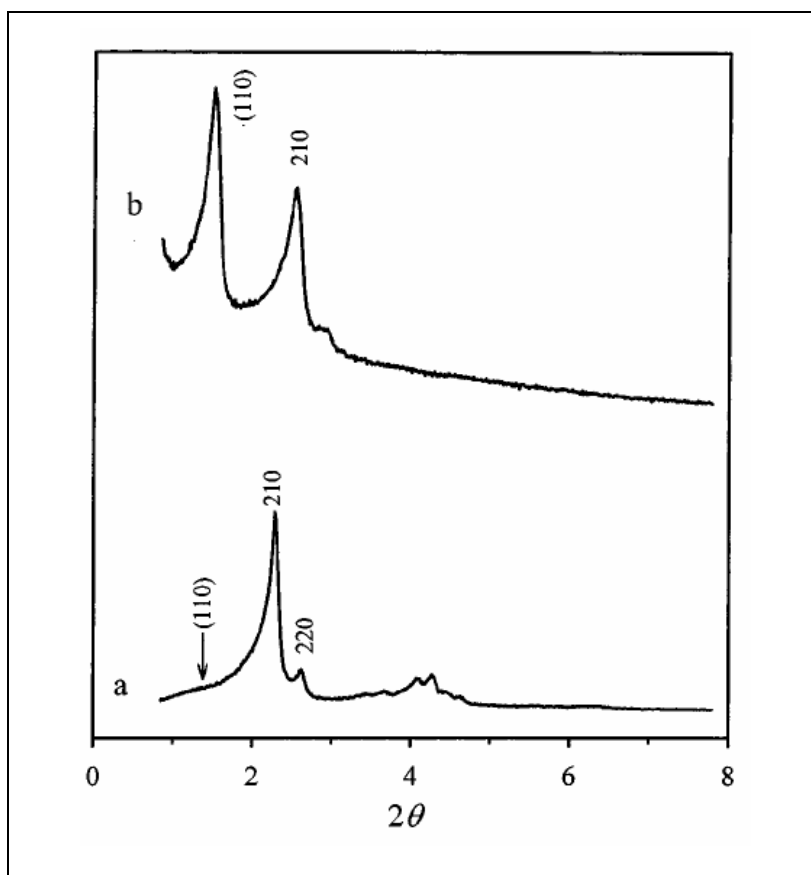


Figura F1. Difratogramas de raios X (a) da sílica mesoporosa do tipo MCM-48 e (b) do carbono poroso CMK-1 (Ryoo et al. 1999).

ANEXO G

Tabelas de seletividade das zeólitas ZSM-5 nanomoldadas.

Tabela G1. Seletividade da zeólita Z₄₁(0S,4).

| Tempo (min) | %C1 | % C2 | %C3 | %C4 | %C5 | %C6 | %C7 | %C8 | %C9 | %XC10 |
|------------------------|------------|-------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|--------------|
| 20 | 2,97 | 7,06 | 54,32 | 9,05 | 8,47 | 5,94 | 5,64 | 5,04 | 1,52 | 11,55 |
| 40 | 1,17 | 10,23 | 54,88 | 10,06 | 9,50 | 5,64 | 5,87 | 1,46 | 1,20 | 10,55 |
| 60 | 0,31 | 17,80 | 54,79 | 6,71 | 8,89 | 5,20 | 5,47 | 0,57 | 0,25 | 13,93 |
| 80 | 0,66 | 9,64 | 55,94 | 12,76 | 9,34 | 5,13 | 5,81 | 0,38 | 0,34 | 10,00 |
| 100 | 0,49 | 9,01 | 59,38 | 14,28 | 9,43 | 0,82 | 6,04 | 0,29 | 0,25 | 13,65 |
| 120 | 0,40 | 8,89 | 58,54 | 14,64 | 9,78 | 0,88 | 6,41 | 0,23 | 0,21 | 14,65 |
| 140 | 0,38 | 8,36 | 58,88 | 15,02 | 9,90 | 0,94 | 6,10 | 0,22 | 0,20 | 13,51 |
| 160 | 0,46 | 9,08 | 58,57 | 14,49 | 9,84 | 0,88 | 6,17 | 0,27 | 0,24 | 11,06 |
| 180 | 0,41 | 8,92 | 58,89 | 14,84 | 9,42 | 0,91 | 6,17 | 0,24 | 0,21 | 12,09 |
| 200 | 0,41 | 8,77 | 58,51 | 14,89 | 9,84 | 0,92 | 6,21 | 0,24 | 0,21 | 11,58 |

Tabela G2. Seletividade da zeólita Z₄₈(0S,4).

| Tempo (min) | %C1 | % C2 | %C3 | %C4 | %C5 | %C6 | %C7 | %C8 | %C9 | %XC10 |
|--------------------|------------|-------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|--------------|
| 20 | 2,37 | 5,64 | 59,07 | 9,08 | 11,39 | 5,09 | 7,10 | 0,14 | 0,12 | 9,47 |
| 40 | 1,19 | 8,86 | 56,67 | 10,77 | 9,89 | 5,72 | 6,78 | 0,07 | 0,06 | 7,95 |
| 60 | 0,72 | 8,15 | 55,89 | 13,50 | 9,98 | 5,24 | 6,43 | 0,04 | 0,04 | 10,03 |
| 80 | 1,10 | 8,56 | 56,97 | 10,74 | 10,19 | 5,58 | 6,75 | 0,06 | 0,06 | 7,66 |
| 100 | 1,03 | 9,36 | 56,10 | 10,78 | 10,24 | 5,58 | 6,80 | 0,06 | 0,05 | 7,16 |
| 120 | 0,85 | 8,07 | 55,67 | 13,31 | 10,01 | 5,37 | 6,62 | 0,05 | 0,04 | 8,00 |
| 140 | 0,95 | 9,15 | 56,40 | 10,88 | 10,24 | 5,51 | 6,77 | 0,06 | 0,05 | 8,88 |
| 160 | 1,55 | 10,19 | 55,13 | 10,41 | 10,02 | 5,71 | 6,83 | 0,09 | 0,08 | 6,66 |
| 180 | 0,86 | 8,16 | 55,59 | 13,32 | 9,99 | 5,35 | 6,63 | 0,05 | 0,04 | 8,85 |
| 200 | 0,90 | 8,39 | 56,06 | 14,32 | 10,18 | 5,51 | 4,54 | 0,05 | 0,05 | 7,80 |

Tabela G3. Seletividade da zeólita Z₁₅(0S,4).

| Tempo (min) | %C1 | % C2 | %C3 | %C4 | %C5 | %C6 | %C7 | %C8 | %C9 | %XC10 |
|--------------------|------------|-------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|--------------|
| 20 | 2,34 | 5,57 | 49,23 | 8,31 | 8,62 | 4,93 | 5,38 | 13,23 | 2,40 | 12,08 |
| 40 | 1,23 | 9,85 | 55,62 | 9,83 | 9,68 | 5,08 | 5,91 | 1,54 | 1,26 | 10,09 |
| 60 | 0,87 | 9,98 | 57,40 | 10,36 | 9,71 | 4,96 | 5,77 | 0,51 | 0,45 | 13,04 |
| 80 | 0,68 | 8,90 | 58,22 | 13,84 | 7,31 | 4,85 | 5,76 | 0,24 | 0,21 | 12,86 |
| 100 | 0,96 | 9,04 | 56,45 | 12,82 | 9,56 | 4,94 | 5,80 | 0,22 | 0,20 | 9,90 |
| 120 | 1,03 | 9,36 | 57,81 | 10,57 | 9,85 | 5,13 | 6,03 | 0,12 | 0,11 | 9,77 |
| 140 | 0,72 | 8,48 | 56,97 | 13,76 | 9,27 | 4,84 | 5,81 | 0,08 | 0,07 | 10,94 |
| 160 | 1,24 | 9,46 | 57,59 | 10,51 | 9,50 | 5,26 | 6,17 | 0,14 | 0,13 | 8,99 |
| 180 | 1,33 | 9,47 | 57,39 | 10,51 | 9,53 | 5,25 | 6,21 | 0,15 | 0,14 | 8,76 |
| 200 | 0,71 | 8,13 | 56,75 | 13,99 | 9,60 | 4,84 | 5,83 | 0,08 | 0,07 | 12,41 |

Tabela G4. Seletividade da zeólita Z_{np}(0S,4).

| Tempo (min) | %C1 | % C2 | %C3 | %C4 | %C5 | %C6 | %C7 | %C8 | %C9 | %XC10 |
|--------------------|------------|-------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|--------------|
| 20 | 0,16 | 9,13 | 57,10 | 13,86 | 9,51 | 4,55 | 5,29 | 0,25 | 0,16 | 13,40 |
| 40 | 0,09 | 8,45 | 57,45 | 15,74 | 9,58 | 3,01 | 5,28 | 0,27 | 0,12 | 15,85 |
| 60 | 0,08 | 8,32 | 57,29 | 15,99 | 9,59 | 3,02 | 5,32 | 0,26 | 0,13 | 17,18 |
| 80 | 0,09 | 8,27 | 57,24 | 16,01 | 9,61 | 3,02 | 5,36 | 0,27 | 0,14 | 15,39 |
| 100 | 0,09 | 8,33 | 57,04 | 15,75 | 9,66 | 3,04 | 5,54 | 0,39 | 0,17 | 12,66 |
| 120 | 0,09 | 8,19 | 57,49 | 16,33 | 8,97 | 2,66 | 5,63 | 0,46 | 0,18 | 12,93 |
| 140 | 0,10 | 8,21 | 56,86 | 15,80 | 9,70 | 3,05 | 5,63 | 0,49 | 0,17 | 8,84 |
| 160 | 0,09 | 8,13 | 56,85 | 16,08 | 9,64 | 3,06 | 5,57 | 0,42 | 0,16 | 10,15 |
| 180 | 0,07 | 7,73 | 55,78 | 16,95 | 9,67 | 3,19 | 5,84 | 0,57 | 0,20 | 11,30 |
| 200 | 0,08 | 7,40 | 52,37 | 15,03 | 15,37 | 4,07 | 5,16 | 0,38 | 0,16 | 12,76 |

Tabela G5. Seletividade da zeólita Z₁₅(12S,3).

| Tempo (min) | %C1 | % C2 | %C3 | %C4 | %C5 | %C6 | %C7 | %C8 | %C9 | %XC10 |
|--------------------|------------|-------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|--------------|
| 20 | 0,84 | 10,02 | 51,04 | 11,52 | 11,41 | 7,47 | 7,60 | 0,10 | 0,00 | 6,25 |
| 40 | 0,73 | 8,68 | 56,56 | 10,37 | 10,11 | 6,70 | 6,77 | 0,08 | 0,00 | 6,95 |
| 60 | 0,73 | 8,64 | 55,72 | 10,62 | 10,42 | 6,87 | 6,92 | 0,08 | 0,00 | 7,73 |
| 80 | 0,75 | 8,83 | 56,04 | 12,93 | 9,78 | 5,36 | 6,23 | 0,09 | 0,00 | 8,51 |
| 100 | 0,82 | 8,78 | 55,91 | 12,86 | 9,80 | 5,41 | 6,32 | 0,10 | 0,00 | 6,80 |
| 120 | 0,73 | 8,52 | 56,06 | 13,15 | 9,82 | 5,35 | 6,29 | 0,09 | 0,00 | 8,86 |
| 140 | 0,38 | 7,56 | 52,01 | 13,41 | 15,98 | 4,87 | 5,75 | 0,04 | 0,00 | 11,00 |
| 160 | 0,61 | 8,27 | 56,23 | 13,66 | 9,49 | 5,32 | 6,35 | 0,07 | 0,00 | 6,78 |
| 180 | 0,60 | 8,22 | 56,00 | 13,63 | 9,85 | 5,29 | 6,33 | 0,07 | 0,00 | 7,66 |
| 200 | 0,80 | 8,55 | 55,54 | 13,23 | 9,88 | 5,48 | 6,42 | 0,09 | 0,00 | 7,96 |

Tabela G6. Seletividade da zeólita Z₁₅(12C,3).

| Tempo (min) | %C1 | % C2 | %C3 | %C4 | %C5 | %C6 | %C7 | %C8 | %C9 | %XC10 |
|--------------------|------------|-------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|--------------|
| 20 | 5,62 | 9,66 | 51,86 | 9,72 | 9,78 | 5,54 | 7,18 | 0,52 | 0,12 | 5,89 |
| 40 | 3,58 | 8,99 | 52,54 | 12,15 | 9,81 | 5,53 | 7,12 | 0,25 | 0,04 | 6,57 |
| 60 | 4,70 | 9,43 | 52,67 | 10,09 | 9,95 | 5,67 | 7,25 | 0,22 | 0,00 | 4,95 |
| 80 | 4,21 | 8,96 | 53,22 | 10,31 | 10,10 | 5,83 | 7,36 | 0,00 | 0,00 | 7,61 |
| 100 | 4,15 | 8,78 | 53,85 | 10,25 | 9,77 | 5,75 | 7,44 | 0,00 | 0,00 | 7,23 |
| 120 | 3,95 | 8,85 | 53,70 | 10,39 | 9,85 | 5,78 | 7,48 | 0,00 | 0,00 | 7,72 |
| 140 | 2,76 | 8,90 | 53,15 | 12,70 | 9,67 | 5,56 | 7,28 | 0,00 | 0,00 | 11,32 |
| 160 | 4,01 | 9,39 | 52,98 | 10,23 | 10,09 | 5,74 | 7,57 | 0,00 | 0,00 | 7,50 |
| 180 | 4,91 | 9,65 | 52,00 | 10,07 | 9,99 | 5,83 | 7,55 | 0,00 | 0,00 | 6,13 |
| 200 | 2,95 | 7,90 | 53,25 | 12,75 | 10,10 | 5,64 | 7,41 | 0,00 | 0,00 | 9,84 |

Tabela G7. Seletividade da zeólita Z₁₅(24S,3).

| Tempo (min) | %C1 | % C2 | %C3 | %C4 | %C5 | %C6 | %C7 | %C8 | %C9 | %XC10 |
|--------------------|------------|-------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|--------------|
| 20 | 0,82 | 9,15 | 55,00 | 12,67 | 9,83 | 5,60 | 6,73 | 0,19 | 0,00 | 6,96 |
| 40 | 1,00 | 9,26 | 55,86 | 10,78 | 10,09 | 5,90 | 6,87 | 0,23 | 0,00 | 5,89 |
| 60 | 1,10 | 9,31 | 55,79 | 10,76 | 10,08 | 5,86 | 6,85 | 0,26 | 0,00 | 7,33 |
| 80 | 0,83 | 8,69 | 56,52 | 10,97 | 10,22 | 5,82 | 6,86 | 0,10 | 0,00 | 8,01 |
| 100 | 0,70 | 9,08 | 55,09 | 13,08 | 9,85 | 5,52 | 6,61 | 0,08 | 0,00 | 7,91 |
| 120 | 0,99 | 9,73 | 55,84 | 10,67 | 10,04 | 5,82 | 6,79 | 0,12 | 0,00 | 7,66 |
| 140 | 0,88 | 9,62 | 55,72 | 10,85 | 10,10 | 5,83 | 6,91 | 0,10 | 0,00 | 5,28 |
| 160 | 1,15 | 9,13 | 55,42 | 11,17 | 10,10 | 5,95 | 6,94 | 0,13 | 0,00 | 7,20 |
| 180 | 1,23 | 9,96 | 55,20 | 10,66 | 10,06 | 5,87 | 6,89 | 0,14 | 0,00 | 7,40 |
| 200 | 1,00 | 9,68 | 55,49 | 10,83 | 10,14 | 5,81 | 6,92 | 0,12 | 0,00 | 6,82 |

Tabela G8. Seletividade da zeólita Z₁₅(24C,3).

| Tempo (min) | %C1 | % C2 | %C3 | %C4 | %C5 | %C6 | %C7 | %C8 | %C9 | %XC10 |
|--------------------|------------|-------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|--------------|
| 20 | 1,85 | 10,46 | 54,36 | 10,18 | 10,12 | 5,93 | 7,11 | 0,00 | 0,00 | 8,62 |
| 40 | 0,82 | 10,00 | 46,79 | 15,42 | 12,17 | 6,61 | 8,19 | 0,00 | 0,00 | 10,06 |
| 60 | 0,50 | 8,71 | 54,89 | 13,49 | 10,19 | 5,39 | 6,82 | 0,00 | 0,00 | 12,94 |
| 80 | 0,69 | 9,15 | 54,66 | 12,93 | 10,15 | 5,51 | 6,91 | 0,00 | 0,00 | 10,17 |
| 100 | 0,72 | 9,21 | 54,62 | 12,88 | 10,14 | 5,53 | 6,89 | 0,00 | 0,00 | 10,43 |
| 120 | 0,70 | 9,19 | 54,90 | 12,99 | 9,80 | 5,52 | 6,91 | 0,00 | 0,00 | 10,87 |
| 140 | 0,70 | 8,99 | 54,75 | 12,99 | 10,16 | 5,51 | 6,89 | 0,00 | 0,00 | 11,67 |
| 160 | 0,97 | 8,83 | 49,97 | 19,05 | 9,39 | 5,26 | 6,53 | 0,00 | 0,00 | 9,42 |
| 180 | 0,97 | 8,09 | 50,45 | 19,02 | 9,51 | 5,34 | 6,62 | 0,00 | 0,00 | 9,19 |
| 200 | 0,95 | 8,91 | 50,37 | 18,54 | 9,43 | 5,27 | 6,54 | 0,00 | 0,00 | 9,77 |

Tabela G9. Seletividade da zeólita ZSM-5 convencional (Si/Al = 23).

| Tempo (min) | %C1 | % C2 | %C3 | %C4 | %C5 | %C6 | %C7 | %C8 | %C9 | %XC10 |
|--------------------|------------|-------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|--------------|
| 20 | 0,32 | 9,70 | 58,07 | 14,78 | 8,43 | 3,98 | 4,28 | 0,43 | 0,02 | 27,62 |
| 40 | 0,41 | 9,55 | 58,61 | 13,99 | 8,22 | 4,20 | 4,42 | 0,58 | 0,02 | 30,38 |
| 60 | 0,33 | 9,55 | 58,33 | 14,49 | 8,22 | 4,08 | 4,46 | 0,52 | 0,02 | 31,06 |
| 80 | 0,26 | 9,09 | 57,98 | 15,19 | 8,65 | 3,95 | 4,47 | 0,41 | 0,01 | 34,02 |
| 100 | 0,43 | 9,66 | 58,07 | 13,79 | 8,70 | 4,25 | 4,56 | 0,52 | 0,02 | 29,89 |
| 120 | 0,31 | 9,03 | 57,65 | 15,07 | 8,82 | 4,31 | 4,51 | 0,28 | 0,02 | 30,83 |
| 140 | 0,26 | 8,60 | 58,79 | 15,56 | 7,71 | 4,08 | 4,74 | 0,25 | 0,01 | 27,93 |
| 160 | 0,39 | 9,30 | 58,11 | 14,17 | 8,78 | 4,23 | 4,65 | 0,36 | 0,02 | 27,96 |
| 180 | 0,36 | 9,17 | 58,15 | 14,42 | 8,65 | 4,20 | 4,69 | 0,33 | 0,02 | 27,31 |
| 200 | 0,34 | 8,79 | 58,33 | 14,54 | 8,82 | 4,17 | 4,68 | 0,31 | 0,02 | 30,17 |