

Universidade Federal de São Carlos – UFSCar
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia – CCET
Programa de Pós-graduação em Engenharia Química – PPGEQ

Alexandre Amormino Dos Santos Gonçalves

***Craqueamento de Cicloexano sobre Zeólitas Ácidas:
Atividade, Seletividade e Influência da Presença de
Mesoporosidade***

São Carlos – SP – Brasil

2012

Universidade Federal de São Carlos – UFSCar
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia – CCET
Programa de Pós-graduação em Engenharia Química – PPGEQ

Alexandre Amormino Dos Santos Gonçalves

***Craqueamento de Cicloexano sobre Zeólitas Ácidas:
Atividade, Seletividade e Influência da Presença de
Mesoporosidade***

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal de São Carlos, como parte dos requisitos para a 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 - Brasil

2012

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

G635cc

Gonçalves, Alexandre Amormino dos Santos.

Craqueamento de cicloexano sobre zeólitas ácidas :
atividade, seletividade e influência da presença de
mesoporosidade / Alexandre Amormino dos Santos
Gonçalves. -- São Carlos : UFSCar, 2012.
133 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São
Carlos, 2012.

1. Engenharia química. 2. Craqueamento catalítico. 3.
Zeólita. 4. Materiais microporosos. 5. Materiais
mesoporosos. 6. Materiais micro-mesoporosos. I. Título.

CDD: 660 (20^a)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
ALEXANDRE AMORMINO DOS SANTOS GONÇALVES APRESENTADA AO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 30 DE MARÇO DE 2012.

BANCA EXAMINADORA:



Ernesto Antonio Urquieta-Gonzalez
Orientador, UFSCar



Antonio Souza de Araújo
UFRN



Dilson Cardoso
UFSCar

Dedico este trabalho primeiramente a Deus, pois tem me guiado tão sabiamente, e a Ele sou grato por cada momento feliz e cada pessoa especial na qual tive a oportunidade de fazer parte de sua vida. Dedico aos meus pais Glaucia e Domingos e ao meu irmão Victor Hugo, por estarem juntos de mim em cada passo de minha vida tornando minhas vitórias mais especiais, e minhas quedas simples experiências de vida.

AGRADECIMENTOS

Gratidão é uma sensação tão agradável... mas bem sei que agradecer é sempre difícil. Principalmente por que quando me mudei para São Carlos, tinha um objetivo, e acabei encontrando muito mais do que imaginava. Minha intenção é agradecer a todas as pessoas que se fizeram presentes, se preocuparam e foram solidárias. Talvez não tenha todos que se enquadrem em minhas intenções, mas são poucas palavras, e a estas aqui citadas, muito eu devo agradecer.

Primeiramente gostaria de agradecer aos meus pais, Glaucia e Domingos, e meu irmão Victor Hugo, esta vitória é nossa. A toda minha família, que com a graça de Deus é grande, e muita felicidade me trazem. Destes um agradecimento especial para minha Vó, Marina, segunda mãe, ao meu primo Fernando, que se tornou um irmão, ao meu afilhado Irving pelo carinho, e minha tia Marília por me acolher tão bem tantas vezes em seu Lar.

Ao Professor Ernesto, meu orientador, pela orientação, ensinamentos, paciência, oportunidades, amizade e toda ajuda que me tem prestado desde o dia em que cheguei a São Carlos, que Deus lhe recompense em dobro.

Aos amigos de infância, adolescência e para toda vida: Diogo, Diego, Douglas, Hermano, Rafael (Gnomo), Robson (Robinho), Nathália (Natty), Lívia, David, Guilherme (Pudim). Que todos tenham muito sucesso e prosperidade em suas vidas. Juntamente aos amigos de graduação que tenho com muito carinho no coração, em especial: Ariane (Ariri), Geraldo (Geraldinho) e Paula que “embarcaram nessa aventura” de pós-graduação comigo, desde que formamos; Rafael (Soneca), Gabriel (Godó), Vinícius (Tristão), Ben-Hur (B1) e demais amigos da república Luganinhum, os quais tenho pouco visto devido à distância, mas que sempre me recordo.

Aos amigos do grupo Kele, Deise, Alano, Cristiane, Magmir, José Roberto, William, Tatiane Zanotello e Marcos, pela amizade nesta jornada. Em especial a Kele e Alano pelo companheirismo e com os quais muito aprendi. Que Deus ilumine o caminho de todos e os guie para seus sonhos.

Aos demais amigos do Departamento de Engenharia Química da UFSCar: Paula (grande amiga desde a graduação), Guilherme e Janete, companheiros de república; Gabriel Justi, Carlos, Vinicius, Gabriel Derig, Chanel, Tatiane Comin, Renata Beraldo e

Luciano, que iniciaram o mestrado comigo, participando dos momentos difíceis (matérias) e momentos bons (churrascos e festas); Letícia, Cinthia Soares, Cíntia Sargo, Thiago Faheina, Díana, Ediane, Diogo Gontijo, Jailson, Fernanda, Isabel, Djolse, Ivana, Silmara, Tatiana de Freitas, Gil, Marina Garcia (pelas ajudas e aulas de inglês), pela amizade e companhia que tornaram meus dias mais agradáveis; E por último, com um carinho especial, Patrícia Faustino, pela grande amizade. Obrigado a todos pelos momentos de descontração, que sem a menor sombra de dúvida, tornaram a produção desse trabalho ainda mais prazerosa.

Aos professores do Departamento de Engenharia Química: Dilson Cardoso, Dermeval, Alberto, Antônio e Freire, os quais me lecionaram durante o curso e muito aprendi.

À CNPq, que durante quatro anos vem financiando minha carreira como pesquisador.

BREVE CURRÍCULO DO AUTOR

Alexandre Amormino Dos Santos Gonçalves é natural de Belo Horizonte, capital do estado de Minas Gerais, Brasil.

Em 2006 ingressou no curso de Química Industrial da Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP), concluindo o curso em 2010, obtendo o título de Bacharel em Química com habilitação em Indústria. Durante a graduação foi bolsista CNPq durante dois anos, com o projeto intitulado como “Quantificação de éter-aminas utilizadas na flotação catiônica reversa do minério de ferro”, onde adquiriu experiência nas áreas de química analítica e físico-química de superfícies e, em 2008 ganhou um prêmio de Menção Honrosa pelo trabalho publicado na XXI Jornada Brasileira de Iniciação Científica do XLVIII Congresso Brasileiro de Química.

Em março de 2010 ingressou no curso de mestrado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), buscando aprimorar e aprender mais dentro da área de físico-química de superfícies, trabalhando com catálise heterogênea. Dentro do grupo de catálise se especializou na síntese e caracterização de materiais microporosos e mesoporosos, aplicando estes catalisadores em reações de craqueamento, e desenvolvendo sua dissertação intitulada como “Craqueamento de Cicloexano sobre Zeólitas Ácidas: Atividade, Seletividade e Influência da Presença de Mesoporosidade”.

“Uma mente que se abre a uma nova ideia jamais
retorna ao tamanho original.”

Albert Einstein

RESUMO

A necessidade de se desenvolver catalisadores com capacidade para o processamento de frações pesadas do petróleo, o qual é extraído de poços cada vez mais profundos, é crucial. Esta preocupação tem se tornado mais acentuada com a descoberta de novas jazidas de petróleo no Brasil. Tal expectativa, que sustentará a independência do país em relação à produção de petróleo e seus derivados, vem produzindo profundas mudanças nas estratégias científico-tecnológicas da Petrobras, no sentido de dotar a empresa do conhecimento necessário para o processamento e produção de derivados de petróleo que atendam as diversas restrições de qualidade e ambientais, assim como de fornecer matérias prima para a crescente demanda do setor petroquímico. Nesse complexo contexto, o estudo de catalisadores para a obtenção de hidrocarbonetos leves através do craqueamento de frações pesadas de petróleo, reveste-se de uma importância estratégica. As zeólitas utilizadas nesse processo, apesar de serem muito ativas, possuem restrições referentes à difusão interna de moléculas volumosas, que precisam ser superadas. É nesse cenário que se insere a presente pesquisa. Os estudos foram dirigidos numa primeira parte a verificar a atividade e seletividade de zeólitas ácidas no craqueamento de cicloexano, utilizado como molécula modelo. Os resultados da avaliação das zeólitas H-ZSM-5, H-Mordenita, H-Ferrierita, H-Beta e USY, mostraram o grande potencial da zeólita H-Beta para ser aplicada no craqueamento de hidrocarbonetos naftênicos, pois apresentou um rendimento a olefinas leves superior ao da zeólita USY, utilizada comercialmente. A zeólita H-ZSM-5, por outro lado, ratificou seu alto potencial como catalisador para esse processo. O craqueamento de cicloexano sobre as H-zeólitas consideradas mostrou, também, que a atividade foi muito influenciada pelos sítios externos. Com a expectativa de superar as limitações para a difusão em microporos acima comentada, numa segunda etapa, o estudo se concentrou na preparação de sólidos contendo micro e mesoporos. Foi utilizado o método de agregação de nanoclusters de zeólita ZSM-5 em uma matriz mesoestruturada, que resultou num material composto por partículas segregadas de MCM-41 e ZSM-5, porém com grande potencial catalítico. Na caracterização dos materiais foram utilizadas Difratomia de raios X em pequenos e grandes ângulos, Microscopia Eletrônica de Varredura, Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X, Termodesorção Programada de Amônia, Fisissorção de N₂ e Ressonância Magnética Nuclear de ²⁷Al.

ABSTRACT

The need to develop a catalyst capable of processing heavy oil fractions, which is extracted from deeper wells, is essential. This concern has become more remarkable with the discovery of new oil fields in Brazil. This expectation, which will sustain the country's independence concerning to the production of oil and its derivatives, has led to profound changes in the scientific and technological strategies of Petrobras, in order to provide the necessary knowledge for the processing and production of Petroleum derivatives, attending the various quality and environmental constraints, as well as provide raw material for the growing demand of the petrochemical industry. In this complex context, the study of catalysts for obtaining light hydrocarbons by cracking of heavy fractions of petroleum became an important strategy. The zeolites used in this process, in despite of be very actives, have restrictions regarding to internal diffusion of bulky molecules, which must be overcome. The present research is inserted in this background. The studies were directed in a first step to check the activity and selectivity of acid zeolites in the cracking of cyclohexane, used as a model molecule. The evaluation of H-ZSM-5, H-mordenite, H-Ferrierite, H-Beta and USY, showed that the activity was greatly influenced by the number of external sites and the great potential of the H-Beta zeolite to be applied in naphthenic cracking, because it showed high activity and a better yield to light olefins than USY zeolite, used commercially. The H-ZSM-5 zeolite confirmed their high potential as catalyst for this process. The cracking of cyclohexane on the H-zeolites also showed the influence of the external sites. Expecting to overcome the diffusional limitations in microporous commented above, in a second step, the study was focused on the preparation of solids containing micro and mesoporous. The method of nanoclusters ZSM-5 zeolite aggregation in a mesostructure matrix was used, resulting in a solid composed by a segregated material of MCM-41 and ZSM-5, but with high catalytic potential. In the materials characterization were used X-ray diffraction (XRD) at low and wide angles, scanning electron microscope (SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), temperature-programmed desorption of NH_3 (TPD- NH_3), N_2 Physisorption and nuclear magnetic resonance of Al^{27} (NMR Al^{27}).

SUMÁRIO

RESUMO	VI
Lista de Figuras	XI
1. INTRODUÇÃO	16
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
2.1. Refino de Petróleo e Catálise por Zeólitas.....	19
2.2. Craqueamento Catalítico Fluidizado (FCC)	21
2.3. Zeólitas.....	23
2.3.1. <i>História</i>	23
2.3.2. <i>Estrutura e Propriedades</i>	24
2.3.3. <i>Zeólita ZSM-5 (Estrutura MFI)</i>	27
2.3.4. <i>Zeólita Ferrierita (Estrutura FER)</i>	28
2.3.5. <i>Zeólita Mordenita (Estrutura MOR)</i>	29
2.3.6. <i>Zeólita Beta (Estrutura BEA)</i>	29
2.3.7. <i>Zeólita Y (Estrutura FAU)</i>	30
2.3.8. <i>Sítios Ativos</i>	31
2.4. Materiais Mesoporosos	35
2.5. Materiais Micro-mesoporosos	36
2.5.1. <i>Formação de mesoporos por tratamento pós-síntese</i>	37
2.5.2. <i>Formação de mesoporos através da agregação de nanopartículas</i>	40
2.5.3. <i>Formação de mesoporos por moldagem</i>	42
2.5.4. <i>Síntese Direta de Zeólitas contendo mesoporos: Uso de Organossilanos anfílicos</i>	45
2.5.5. <i>Método de agregação de nanocluster em uma matriz mesoporosa ordenada</i> ...	46
2.6. Química do Craqueamento	47
2.6.1. <i>Carbocátions</i>	47
2.6.2. <i>Etapas do Craqueamento</i>	50

2.6.2.1.	Iniciação	50
2.6.2.2.	Propagação	51
2.6.2.3.	Terminação	52
2.6.2.4.	Reações secundárias: Transferência de Hidrogênio e Formação de Coque. ..	52
3.	OBJETIVO.....	55
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	56
4.1.	Preparação dos catalisadores	56
4.1.1.	<i>Zeólitas Utilizadas</i>	56
4.1.2.	<i>Obtenção da forma ácida</i>	56
4.1.3.	<i>Método de agregação de nanoclusters em uma matriz mesoporosa ordenada</i>	56
4.1.4.	<i>Nomenclatura das amostras</i>	57
4.2.	Caracterização.....	58
4.2.4.	<i>Difração de raios X (DRX).</i>	58
4.2.5.	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i>	59
4.2.6.	<i>Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX ou EDS)</i>	59
4.2.7.	<i>Fisissorção de Nitrogênio.</i>	60
4.2.8.	<i>Termodesorção programada de Amônia (TDP-NH₃).</i>	61
4.2.9.	<i>Ressonância Magnética Nuclear de ²⁷Al(RMN ²⁷Al).</i>	61
4.3.	Moléculas Modelo e Avaliação Catalítica	62
4.3.1.	<i>Determinação da atividade Catalítica</i>	64
4.3.1.1.	Cálculo da Conversão mássica dos reagentes a produtos	64
4.3.1.2.	Cálculo de Rendimento e Seletividade a Produtos.....	65
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	66
5.1.	Craqueamento sobre os materiais microporosos	66
5.1.1.	<i>Caracterização</i>	66
5.1.2.	<i>Produtos Gerados</i>	73
5.1.3.	<i>Conversão, Rendimento e Seletividade.</i>	77

5.2. Método de agregação de Nanoclusters em uma matriz mesoestruturada.....	85
5.2.1. <i>Caracterização</i>	86
5.2.2. <i>Conversão, Rendimento e Seletividade</i>	99
6. CONCLUSÕES.....	101
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	102
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	103

Lista de Figuras

Figura 1 - Esquema simplificado dos produtos e correntes de produtos de uma refinaria petroquímica.	20
Figura 2 - Representação esquemática de uma unidade de FCC.....	23
Figura 3 - Representação estrutural de uma Zeólita faujasita.	25
Figura 4 - Unidades secundárias de construção em zeólitas.	25
Figura 5 - Cavidades em zeólitas: sodalita (SOD), zeólita A (LTA) e faujasita (FAU).	26
Figura 6 - Compensação da carga negativa gerada pelo alumínio.	26
Figura 7 - Diâmetros típicos encontrada em zeólitas.	27
Figura 8 - Estrutura MFI.....	28
Figura 9 - Estrutura FER.	28
Figura 10 - Estrutura MOR.....	29
Figura 11 - Polimorfos A, B e C da zeólita Beta.	30
Figura 12 - Estrutura da Zeólita Y.....	30
Figura 13 - Sítio de Lewis proveniente de um defeito estrutural.	31
Figura 14 - Espectros de infravermelho de uma zeólita H-FAU após dessorção da piridina...33	33
Figura 15 - Acidez em função da relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SAR).	33
Figura 16 - Interação entre a espécie catiônica com hidroxilas ácidas da rede zeolítica.	34
Figura 17 - Formação de uma micela hexagonal e da MCM-41.	35
Figura 18 - Estruturas: (a) MCM-41, (b) MCM-48 e (c) MCM-50.	36
Figura 19 - Figura esquemática da formação de mesoporos após remoção de alumínio da rede por vapor.....	38
Figura 20 - Influência da razão Si/Al na formação de mesoporos após tratamento básico.....	40
Figura 21 - Esquema da formação de cristais zeolíticos em espaço confinado.....	41
Figura 22 - Síntese de mesoporosidade a partir de moldes coloidais rígidos.....	41
Figura 23 - Esquema de síntese por nanomoldagem para zeólita ZSM-5.	42
Figura 24 - Crescimento de cristais zeolíticos ao redor de moldes de carbono.....	43
Figura 25 - Esquema representativo do princípio da nanomoldagem.	43
Figura 26 - Crescimento de um cristal zeolítico em mesoporos uniformes de CA constituídos de partículas uniformes de carbono interconectados.	44
Figura 27 - Microscopia Eletrônica na investigação da formação de mesoporos em uma zeólita MFI.	45

Figura 28 - Figura esquemática da síntese pelo método de agregação de nanoclusters em uma matriz mesoporosa ordenada.	46
Figura 29 - Representação esquemática dos carbocátions.....	48
Figura 30 - Representação da carga positiva no orbital do carbono carregado.	49
Figura 31 - Estabilidade dos íons carbênio.....	49
Figura 32 - Formação do alcóxido.....	50
Figura 33 - Mecanismos de Iniciação.....	51
Figura 34 - craqueamento de íons carbênio ocorre através de uma cisão β	52
Figura 35 - Representação esquemática da transferência de hidrogênio.....	53
Figura 36 - Fluxograma do método de agregação de nanoclusters.	57
Figura 37 - Desenho esquemático do sistema de avaliação de catalisadores para Craqueamento Catalítico.	62
Figura 38 - Difratomogramas das zeólitas ZSM-5 (MFI).	66
Figura 39 - Difratomogramas de raios X das zeólitas USY, BEA, FER E MOR.	67
Figura 40 - Micrografias da zeólita ZSM-5 com razão Si/Al 10 (Z10).....	67
Figura 41 - Micrografias da Zeólita ZSM-5 com razão Si/Al 20 (Z20).....	68
Figura 42 - Micrografias da Zeólita Ferrierita.....	68
Figura 43 - Micrografias da Zeólita Mordenita.....	69
Figura 44 - Micrografias da Zeólita USY.....	69
Figura 45 - Micrografia da Zeólita Beta.....	69
Figura 46 - Isotermas de Adsorção das Zeólitas (a) BEA, MOR e USY e (b) FER, Z10 e Z20.	70
Figura 47 - Gráfico das análises de TDP-NH ₃ , deconvoluídos, das zeólitas (a) Z20, (b) Z10, (c) MOR, (d) USY, (e) FER e (f) BEA.	71
Figura 48 - Mecanismos de craqueamento do cicloexano.....	76
Figura 49 - Curvas de conversão do cicloexano para zeólitas.....	78
Figura 50 - Comparação da conversão com o número de sítios externos.	79
Figura 51 - Rendimento a produtos Ci sobre as zeólitas em estudo na primeira corrida cromatográfica.	80
Figura 52 - Rendimento a Metilciclopentano e Metilciclopenteno sobre as zeólitas em estudo na primeira corrida cromatográfica.	80
Figura 53 - Rendimento a Olefinas Leves das diversas zeólitas na primeira corrida cromatográfica.	81

Figura 54 - Curvas de seletividade para Ci em função do tempo de reação para as zeólitas: (a) BEA (b) USY (c) MOR (d) Z10 e (e) Z20.	83
Figura 55 - Ilustração esquemática do método de agregação de nanoclusters em uma matriz mesoestruturada.	85
Figura 56 - Difratoogramas de Raios X para as diferentes etapas do método.....	86
Figura 57 - Difratoogramas de Raios X em ângulos pequenos para as diferentes etapas do método.	87
Figura 58 - Micrografias das amostras Z10_1Trat, Z10_2Trat_24 e Z10_2Trat_48, tratadas com 2 mol.L ⁻¹	89
Figura 59 - Micrografias das amostras Z20_1Trat, Z20_2Trat_24 e Z20_2Trat_48 tratadas com 1mol.L ⁻¹	90
Figura 60 - Micrografias das amostras Z20_1Trat, Z20_2Trat_24 e Z20_2Trat_48 tratadas com 2 mol.L ⁻¹	91
Figura 61 - Análises de EDX para as amostras de ZSM-5, segundo tratamento hidrotérmico.	93
Figura 62 - Isotermas de Fisissorção de N ₂ das amostras Z20 tratadas com 2 mol.L ⁻¹ de NaOH.....	94
Figura 63 - Análises de RMN ²⁷ Al das amostras Z20, Z20_Des, Z20_1Trat, Z20_2Trat_24 e Z20_2Trat_49.	96
Figura 64 - Gráfico das análises de TDP-NH ₃ para as amostras Micro/Mesoporosas.....	97
Figura 65 - Mecanismo de formação da ZSM-5/MCM-41.	98
Figura 66 - Imagens de MEV da amostra Z20_Des.	98
Figura 67 - Gráfico de conversão das amostras micro-mesoporosas.	99
Figura AP. A. 1 - Cromatograma do efluente do craqueamento de cicloexano catalisada pela amostra ZSM-5 com razão Si/Al 20 (Amostra Z20).....	116
Figura AP. A. 2 - Resultado da busca de similaridade para o composto com tempo de retenção.....	117
Figura AP. A. 3 - Resultados de similaridade para os compostos Butano e Isobutano.....	117
Figura AP. A. 4 - Cromatograma de padrões de hidrocarbonetos.....	118
Figura AP. A. 5 - Cromatograma de padrões de hidrocarbonetos em uma coluna de Alumina.	118
Figura AP. A. 6 - Corridas cromatográficas de cicloexano com injeção nos tempos iniciais.	119

AN. A. 1 – (a) Tipos de isoterma de adsorção (b) e determinação de micro e mesoporos por t-plot.....	131
AN. A. 2 - t-plot para amostras de NaY, Al ₂ O ₃ e SiO ₂	133

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Análise química e propriedades texturais das zeólitas.	70
Tabela 2 - Resultados da análise de TDP-NH ₃	72
Tabela 3 - Seletividade e Rendimento para pontos de isoconversão das zeólitas em estudo...	84
Tabela 4 - Resultados das análises de EDX para todas as amostras.....	92
Tabela 5 - Análises de Fisissorção, EDX e TPD-NH ₃ para as amostras Z20 tratadas com 2 mol.L ⁻¹ de NaOH.	95
Tabela 6 - Seletividade e Rendimento em pontos de isoconversão para as amostras da segunda etapa.....	100
Tabela AP. B. 1 - Seletividade ao produto Ci da reação com cicloexano sobre a amostra Z20.	120
Tabela AP. B. 2 - Rendimento ao produto Ci da reação com cicloexano sobre a amostra Z20.	120
Tabela AP. B. 3 - Seletividade ao produto Ci da reação com cicloexano sobre a amostra Z10.	121
Tabela AP. B. 4 - Rendimento ao produto Ci da reação com cicloexano sobre a amostra Z10.	121
Tabela AP. B. 5 - Seletividade ao produto Ci da reação com cicloexano sobre a amostra BEA.	122
Tabela AP. B. 6 - Rendimento ao produto Ci da reação com cicloexano sobre a amostra BEA.	122
Tabela AP. B. 7 - Seletividade ao produto Ci da reação com cicloexano sobre a amostra MOR.	123
Tabela AP. B. 8 - Rendimento ao produto Ci da reação com cicloexano sobre a amostra MOR.	123

Tabela AP. B. 9 - Seletividade ao produto Ci da reação com cicloexano sobre a amostra USY.	124
Tabela AP. B. 10 - Rendimento ao produto Ci da reação com cicloexano sobre a amostra USY.	124
Tabela AP. B. 11 - Seletividade ao produto Ci da reação com cicloexano sobre a amostra Z20.	125
Tabela AP. B. 12 - Rendimento ao produto Ci da reação com cicloexano sobre a amostra Z20.	125
Tabela AP. B. 13 - Seletividade ao produto Ci da reação com cicloexano sobre a amostra Z20_Des.	126
Tabela AP. B. 14 - Rendimento ao produto Ci da reação com cicloexano sobre a amostra Z20_Des.	126
Tabela AP. B. 15 - Seletividade ao produto Ci da reação com cicloexano sobre a amostra Z20_1Trat.	127
Tabela AP. B. 16 - Rendimento ao produto Ci da reação com cicloexano sobre a amostra Z20_1Trat.	127
Tabela AP. B. 17 - Seletividade ao produto Ci da reação com cicloexano sobre a amostra Z20_2Trat_24.	128
Tabela AP. B. 18 - Rendimento ao produto Ci da reação com cicloexano sobre a amostra Z20_2Trat_24.	128
Tabela AP. B. 19 - Seletividade ao produto Ci da reação com cicloexano sobre a amostra Z20_2Trat_48.	129
Tabela AP. B. 20 - Rendimento ao produto Ci da reação com cicloexano sobre a amostra Z20_2Trat_48.	129
Tabela AP. B. 21 - Conversões em função do tempo para as amostras comerciais.	130
Tabela AP. B. 22 - Conversões em função do tempo para as amostras sintetizadas na segunda etapa.	130

Lista de Quadros

Quadro 1 - Principais reações no craqueamento catalítico.	47
Quadro 2 - Zeólitas comerciais utilizadas.	56
Quadro 3 - Programação da temperatura da coluna cromatográfica.	63
Quadro 4- Produtos gerados no craqueamento do cicloexano sobre zeólitas ácidas.	74

1. INTRODUÇÃO

Até meados do século XX a obtenção de gasolina era realizada através da destilação direta do petróleo. Porém o processo provocava grandes variações de rendimento e qualidade da gasolina. Com o desenvolvimento da indústria automobilística, impulsionada principalmente pela produção em série de automóveis por Henry Ford já iniciada no começo do mesmo século, fez necessário um processo no qual o rendimento e a qualidade da gasolina fossem exploradas bem como sua intensificação. Neste contexto surgiu o craqueamento térmico, porém anos mais tarde perdeu espaço para o craqueamento catalítico fluidizado (FCC, do inglês, **F**luid **C**atalytic **C**racking). O Brasil investiu fortemente nesta tecnologia e hoje praticamente todas as refinarias brasileiras possuem uma unidade de FCC.

O FCC foi introduzido industrialmente em 1942 substituindo o de leito móvel, até então vigente. O processo consiste em converter hidrocarbonetos residuais da fração gasóleo de vácuo em olefinas, gasolina, diesel e produtos. Os processos iniciais foram baseados em argilas tratadas com ácido como catalisadores. Logo, a substituição dos catalisadores amorfos de alumínio por zeólitas tipo faujasita, no início da década de 1960, foi considerada como uma grande melhoria no desempenho do FCC. Os novos catalisadores ácidos tinham uma atividade extraordinária e produziam rendimentos substancialmente mais elevados que os antigos (SCHMIDT, 2006).

Atualmente a indústria de petróleo utiliza no processo FCC um catalisador cuja matriz possui como principal componente ativo a zeólita Y na sua forma ultra estabilizada (BEYER, BELENYKAJA, 1980; SZOSTAK, 1991). Entretanto, o uso desta zeólita, na qual o acesso ao sistema poroso ocorre através de aberturas em torno de 0,74 nm, vem impedindo que moléculas com diâmetro cinético maior possam atingir os sítios ativos localizados no interior do sistema poroso, resultando em menor rendimento. Esse fator negativo é particularmente aumentado quando se considera que, na atualidade, o petróleo vem sendo retirado de poços mais profundos, apresentando em sua composição, moléculas cada vez mais volumosas, de natureza naftênicas.

Outro fator de elevada importância nesse mercado se refere ao aumento progressivo do preço do barril de petróleo (ANP, 2009), o que está conduzindo à necessidade cada vez mais forte, de um lado, de se processar frações com pontos de ebulição mais

elevados para obtenção de gasolina, gasolina de aviação e diesel e, por outro, o craqueamento de frações pesadas para a produção de petroquímicos básicos (olefinas leves), de demanda crescente e alto valor agregado (PNE2030, 2007).

Assim, a necessidade de se desenvolver catalisadores com capacidade para o processamento dessas frações é crucial, sendo que essa preocupação tem se tornado mais acentuada com a grande descoberta de novas jazidas de petróleo no Brasil. Essa expectativa, que sustentará a independência do país em relação à produção de petróleo e seus derivados, vem produzindo profundas mudanças nas estratégias científico-tecnológicas da Petrobras, no sentido de dotar a empresa do conhecimento necessário para o processamento e produção de derivados de petróleo que atendem as diversas restrições de qualidade e ambientais, assim como de fornecer matérias prima para a crescente demanda do setor petroquímico.

Na tentativa de dispor de materiais com poros maiores, na década de 90, pesquisadores da *Mobil Oil Corporation* (BECK *et al.*, 1992), sintetizaram materiais com estrutura mesoporosa num arranjo hexagonal (Série M41S). O sólido mais divulgado tem sido a peneira molecular MCM-41 (MCM: Sigla representando *Mobil Composition Mater*). Esse tipo de material se caracteriza pela sua alta área superficial específica e uniformidade de poros, os quais possuem diâmetro em torno de 2 a 10 nm. A MCM-41 tem sido sintetizada a partir do uso de brometo de cetil-trimetil-amônio (CTAB) como agente direcionador da estrutura mesoporosa. Na procura por sólidos mesoporosos com propriedades melhoradas, Zhao *et al.* (1998) sintetizaram a peneira mesoporosa SBA-15 (SBA: Sigla representando *Saint Barbara University*), com a utilização neste caso de um direcionador de formação de mesoporos do tipo tri-bloco-copolímero, o Pluronic® P123(BASF). Estes sólidos também apresentam estrutura mesoporosa hexagonal, mas com poros de diâmetro maior e paredes mais grossas que a MCM-41.

Materiais de sílica mesoporosa com heteroátomos isomorficamente substituídos tem apresentado reatividade considerável devido ao fácil acesso aos sítios ativos dentro de sua rede. Infelizmente, esses materiais com mesoporos ordenados, mesmo com a incorporação de diferentes metais, não apresentam propriedades catalíticas de importância como as verificadas nas zeólitas, e em particular, apresentam baixo potencial para o desenvolvimento de acidez, necessária para o desenvolvimento da reação de craqueamento de hidrocarbonetos. Esse comportamento tem sido atribuído à natureza amorfa das paredes que resulta, também, em baixa estabilidade química, térmica e/ou hidrotérmica.

Vários pesquisadores tem apresentado procedimentos de síntese dos quais se obtém sólidos com diâmetro de poros como os dos materiais mesoporosos e com acidez análoga a das zeólitas, apresentando dessa maneira propriedades de ambos materiais. Esse tipo de sólido vem sendo chamado de material híbrido micro-mesoestruturado (KLOETSTRA, JANSEN, VAN BEKKUN, 1996; KLOETSTRA, VAN BEKKUM, JANSEN, 1997; KARLSSON, STÖCKER, SCHIMIDT, 1999; LIU, ZHANG, PINNAVAIA, 2000; LIU, ZHANG, PINNAVAIA, 2001; TRONG ON, LUTIC, KALIAGUIDE, 2001; DI *et al.*, 2003).

Qi *et al.* (2009), desenvolveram a formação de sólidos micro-mesoporosos através de um processo de agregação de *nanoclusters*, que seriam estruturas zeolíticas nanométricas, usando o surfactante CTAB (direcionador da estrutura MCM-41), onde os materiais foram formados através de um processo no qual a fonte de sílica-alumina foi originada a partir do tratamento alcalino da zeólita beta. Posteriormente foram publicados trabalhos, com essa metodologia, para as zeólitas ZSM-5 (QI *et al.*, 2010) e aluminofosfatos (QI *et al.*, 2011).

Dentro do complexo contexto de obtenção de hidrocarbonetos leves através do craqueamento de hidrocarbonetos naftênicos do petróleo, com descrito anteriormente, verifica-se a necessidade de se estudar catalisadores que melhorem o rendimento a esses produtos. Dessa maneira, a pesquisa desenvolvida neste trabalho foi dirigida ao estudo da atividade e seletividade de diversas zeólitas no craqueamento de cicloexano, onde a mais seletiva a olefinas leves foi preparada de forma a conter mesoporos e, assim, melhorar as limitações de difusão. Os métodos de formação de mesoporos em materiais zeolíticos estão descritos neste trabalho, e algumas rotas faram parte do estudo.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

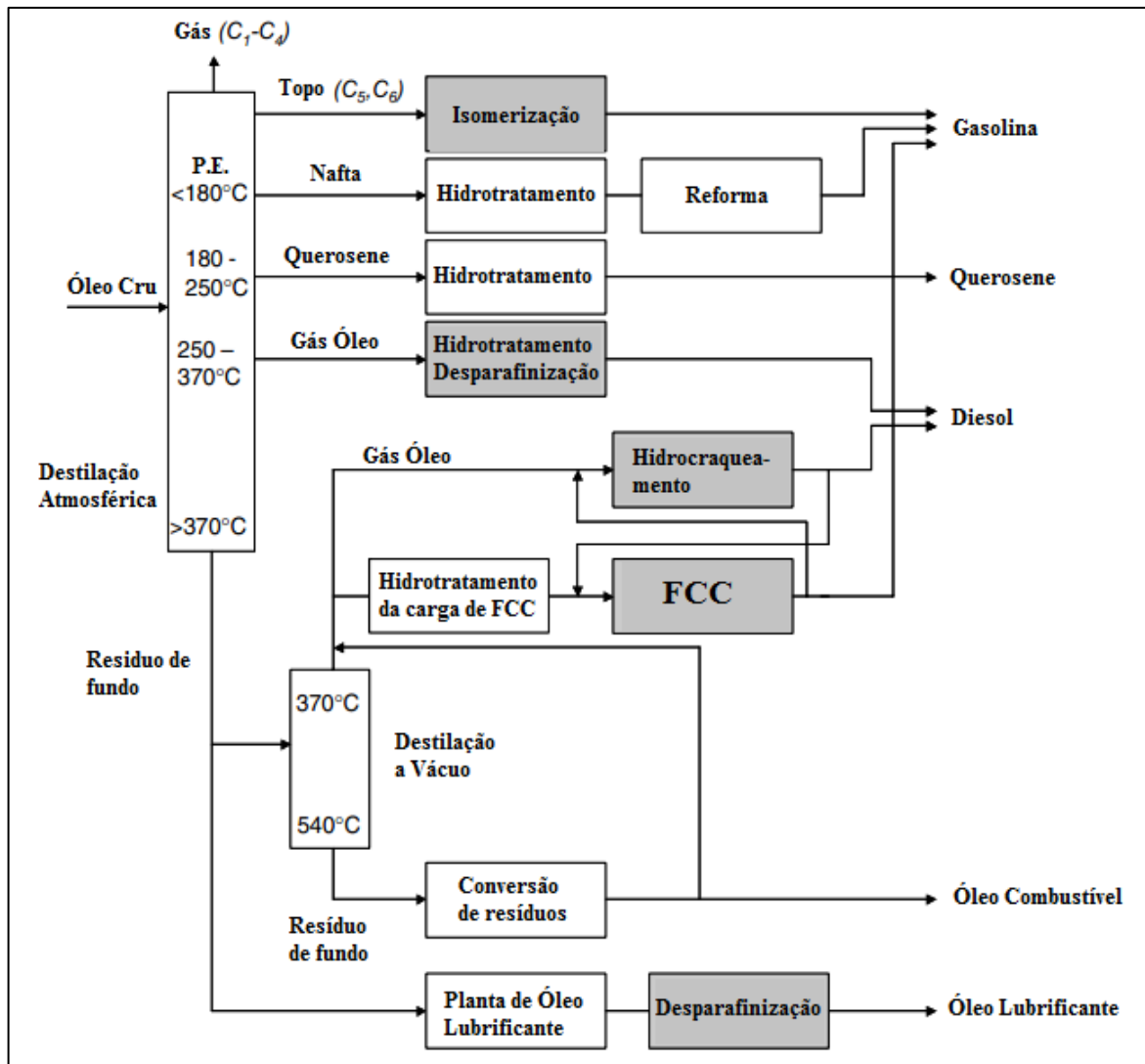
2.1. Refino de Petróleo e Catálise por Zeólitas

Em 2008 cerca de 82 milhões de barris de óleo cru foram processados por dia em refinarias pelo mundo (ANP, 2008). O óleo cru consiste de uma mistura de parafinas de cadeia curta e longa, olefinas, aromáticos e compostos naftênicos. Em adição, existem consideráveis concentrações de constituintes contendo um ou mais heteroátomos como moléculas contendo ligações N- e S-. Em uma refinaria o óleo cru é destilado em várias frações, como apresentado de forma simplificada na Figura 1 (BLAUWHOFF *et al.*, 1999).

As frações oriundas da destilação atmosférica e a de vácuo passam por sucessivos processos de refino. A fração com menor ponto de ebulição é chamado de GLP (Gás Liquefeito de Petróleo), e contem produtos de C1 a C4. A nafta é a base para produção de gasolina e querosene e o gasóleo para produção de óleo diesel. Esses processos de refino envolvem isomerização das frações de C5 e C6, hidrotreamento das frações de nafta e querosene e hidrotreamento e desparafinação da fração gás óleo. Os resíduos da destilação atmosférica são direcionados à destilação a vácuo ou usados como lubrificantes e os resíduos da destilação a vácuo podem ser convertidos em óleo combustível.

A fim de aumentar o rendimento em gasolina, o óleo combustível e o gasóleo da destilação a vácuo são refinados em processos de craqueamento ou hidrocraqueamento. As unidades de hidrotreamento hidrogenam olefinas e aromáticos, mas também removem enxofre (hidrodessulfurização - HDS) e espécies nitrogenadas (hidrodesnitrogenação – HDN) das cargas de alimentação, sendo o H₂S e o NH₃ formados, removidos da corrente. Essas reações são de extrema importância para a obtenção de combustíveis com baixos teores de compostos sulfurados e nitrogenados, reduzindo assim as emissões de NO_x e SO_x dos exaustores dos automóveis. Outro motivo para remoção destes compostos é o fato de que eles podem desativar catalisadores em reações subsequentes no processo de refino (SCHMIDT, 2006).

Figura 1 - Esquema simplificado dos produtos e correntes de produtos de uma refinaria petroquímica.



Fonte: Adaptada do Livro *Surface and Nanomolecular Catalysis*, cap. 4, p. 110, Schmidt, W. 2006.

Os processos de refinaria são muito mais complexos do que os aqui descritos e sua discussão excede o escopo deste capítulo. Nesta seção será focado com mais detalhes o processo no qual o presente trabalho se insere. Na Figura 1, todas as caixas marcadas representam processos nos quais zeólitas são utilizados.

O hidrotratamento é o segundo processo de maior escala na conversão de óleo combustível pesado, agregando valor ao produto. O processo é composto por duas etapas, a primeira é a hidrogenação de olefinas e aromáticos, e a segunda é o hidrocrackeamento de moléculas volumosas. A etapa de hidrogenação contém os catalisadores necessários para a eliminação de enxofre e nitrogênio e o craqueamento ocorre na presença de hidrogênio (30 a 150 bar) e a temperatura entre 350 e 450°C. Os catalisadores ácidos do hidrocrackeamento podem ser óxidos amorfos, sílica-alumina ou uma zeólita USY. Estes componentes

geralmente servem como suporte para espécies metálicas com função hidrogenante, como Pt e Pd.

A isomerização de n-parafinas (frações C₅ a C₇) é de enorme importância nos processos de refino e ocorre via catálise ácida, sendo termodinamicamente favorecida a baixas temperaturas. O processo ocorre na presença de hidrogênio (hidroisomerização) e utiliza-se de um catalisador bifuncional (MAXWELL, STORK, 2001), como por exemplo, Pt sobre um suporte ácido, que é um catalisador tipicamente utilizado na isomerização de n-parafinas leves. O suporte pode ser um óxido ácido, alumina halogenada, uma zircônia sulfatada (ZrO₂/SO₄) ou uma zeólita apropriada, como a mordenita.

Cadeias longas de n-alcanos ramificados tendem a cristalizar a baixas temperaturas no diesel e em lubrificantes e para evitar que isso ocorra é necessário que se remova e transformem esses alcanos de cadeia longa. A faujasita pode ser utilizada para separá-las, pois os alcanos ramificados de cadeia longa não conseguem ultrapassar os poros deste material. As parafinas que são retidas são craqueadas em parafinas leves, onde a ZSM-5 é comumente utilizada para tal finalidade, pois possui a vantagem de produzir baixa deposição de coque na superfície do catalisador.

A aromatização do GLP é usada para converter produtos de baixo valor agregado em produtos de alto valor agregado, principalmente benzeno, tolueno, xileno e etilbenzeno (fração BTX) (CORMA, MARTÍNEZ, 2002). Esse processo utiliza a zeólita HZSM-5 impregnado com Ga³⁺ (DAVIS, KOLOMBOS, 1979), e utilizando-se de Ga-ZSM-5, propano e butano são eficientemente convertidos nos processos de ciclização desenvolvidos por BP/UOP (O'CONNOR, 1997).

2.2. Craqueamento Catalítico Fluidizado (FCC)

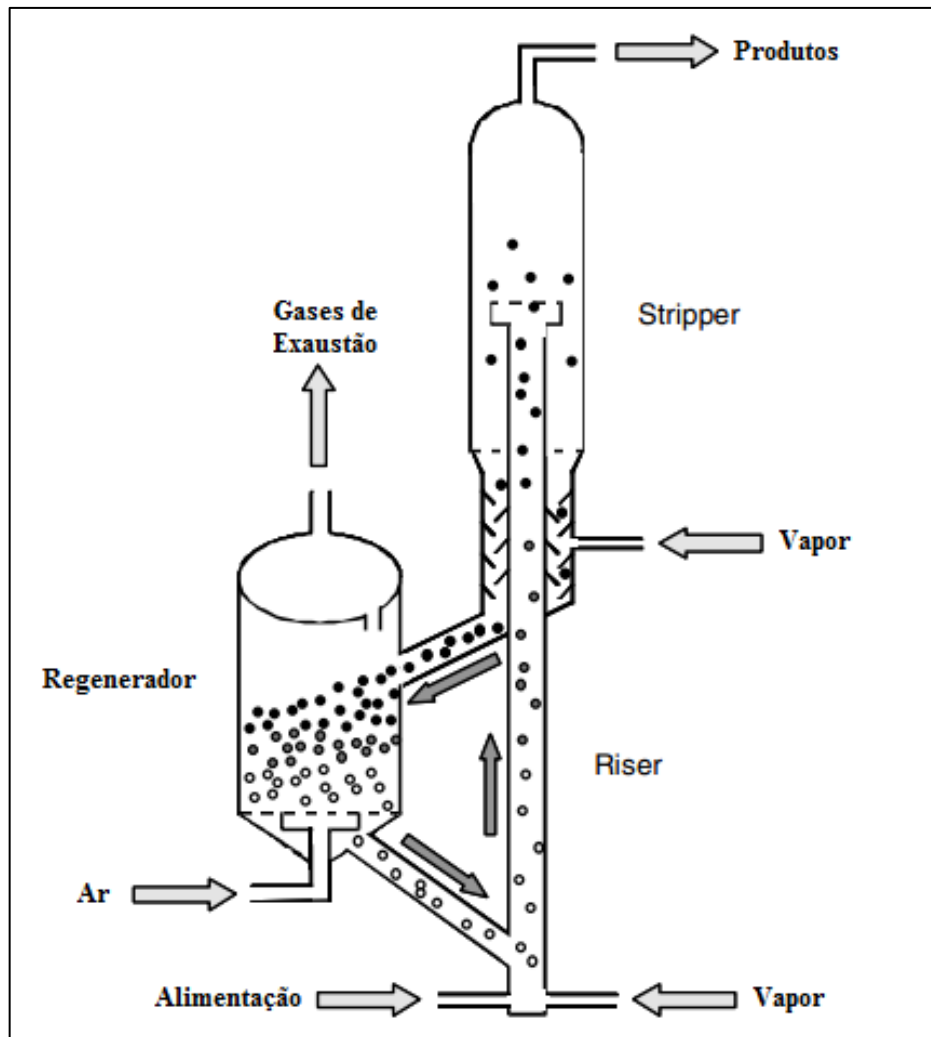
O FCC é o mais importante processo de refino para a produção de combustíveis líquidos automotivos e pequenas cadeias olefínicas que são usadas como matérias-primas na indústria petroquímica. As alimentações do FCC podem ser, por exemplo, gasóleo, produtos de fundo da destilação a vácuo ou da atmosférica, e extratos lubrificantes, os quais são convertidos em produtos mais leves pelas reações de craqueamento (CORMA, GONZALEZ-ALFARO, ORCHILLES, 2001; KOUWENHOVEN, DE KROES, 2001).

O craqueamento catalítico procede a temperaturas entre 500 e 600°C. Os hidrocarbonetos de cadeia longa alimentados, já pré-aquecidos entre 200 e 300°C, são misturados com uma carga fluidizada de um catalisador zeolítico com temperatura em torno de 650 a 750°C. Os hidrocarbonetos são craqueados ao contatar com a superfície do catalisador ácido. A expansão volumétrica causada pela evaporação da carga, pela formação de produtos leves e pela injeção de uma corrente de vapor permite a circulação das partículas de zeólita no *riser*. O catalisador cruza o *riser* em 2 a 3 segundos e continua a craquear a carga. Como resultado do processo de craqueamento, não somente cadeias curtas são formadas, ocorre também deposição de coque sobre a superfície e dentro dos poros dos zeólita. O coque rapidamente desativa o catalisador, que precisa ser então regenerado, e para isso, a zeólita carregada com coque é separada da corrente de gás por um *stripper*, e transferida a um regenerador com a ajuda de um fluxo de vapor já aquecido, como indicado na Figura 2 (BLAUWHOFF *et al.*, 1999; CORMA, MARTÍNEZ, 2002).

No regenerador o coque é removido da zeólita por queima na presença de ar a 700°C. Durante a regeneração, a combustão do coque gera energia para ser utilizada no processo, e a zeólita é então alimentada ao *riser* já aquecida. O tempo de residência do catalisador no regenerador é de 5 a 10 minutos (GUINET, RIBEIRO, 2004). Segundo Guisnet e Ribeiro (2004), são consumidas cerca de 1400 toneladas por dia de catalisadores de FCC em todo o mundo, o que faz deste setor o mais importante mercado de catalisadores.

O principal componente ativo do catalisador do FCC é a Zeólita Y, na forma USY (10 a 50%). O catalisador é composto de partículas aglutinadas compostas tipicamente por uma alumina amorfa, sílica-alumina, ou uma argila. Em adição aos principais componentes, outras zeólitas, como a ZSM-5, e outros óxidos ou sais são frequentemente usados como aditivos nos vários processos de FCC. O adicional de 1 a 5% de ZSM-5 aumenta a octanagem da gasolina, eliminando compostos de baixa octanagem por produzir preferencialmente olefinas leves a partir de compostos lineares de cadeia longa (MAXWELL, STORK, 2001).

Figura 2 - Representação esquemática de uma unidade de FCC.



Fonte: Adaptada do Livro *Surface and Nanomolecular Catalysis*, cap. 4, p. 111, Schmidt, W. 2006.

2.3. Zeólitas

2.3.1. História

A descoberta das zeólitas é dada ao mineralogista sueco Crönstedt, há cerca de 250 anos, a partir de um mineral conhecido como estilbite (CRONSTEDT, 1756). Este material quando aquecido liberava vapor e por isso Crönstedt deu a essa família de minerais o nome de zeólita, derivado das palavras gregas *zeo* e *lithos* (*zeo*: ferver, *lithos*: pedra). Os vapores eram originados devido a água adsorvida nesses sólidos.

Durante muitos anos as zeólitas eram usadas como produtos de beleza, o que foi mudando ao longo dos anos com o advento das zeólitas sintéticas, permitindo sua

utilização em diversas aplicações como: adsorção, inicialmente na secagem de gases refrigerantes e mais tarde na separação de n/-isobutano sobre zeólita A (processo ISOSIV,1959); catálise, como por exemplo a utilização de zeólitas X e Y em isomerização (1959) e craqueamento (MOBIL, 1962); permuta iônica, em substituição, nos detergentes, de polifosfatos poluentes por zeólita A (1974); e seletividade de forma por peneiramento molecular (WEISZ, FRILETTE, 1960; WEISZ *et al.*, 1962; WEISZ PAUL, 1999). A seletividade de forma é tanto para o estado de transição devido ao impedimento estérico quanto por efeito de concentração provocada pelo aumento da concentração dos reagentes nos poros, elevando preferencialmente a velocidade de reações bimoleculares (GUISNET, RIBEIRO, 2004).

A utilização de moléculas orgânicas, chamadas *templates*, foi uma grande evolução nos processos de síntese de zeólitas, pois permitiu criar estruturas de elevada razão Si/Al como ZSM-5 (MOBIL, 1967-1969). A utilização de moléculas orgânicas propiciou inúmeros estudos científicos em diversas aplicações industriais, como por exemplo, a conversão seletiva e estável de metanol em gasolina sobre a forma ácida da ZSM-5(CHANG, SILVESTRI, 1977).

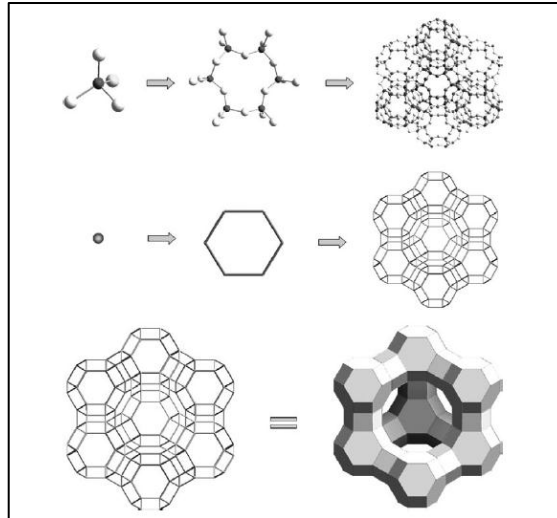
Atualmente são conhecidos mais de 160 tipos diferentes de estruturas zeolíticas (CORMA *et al.*, 2000; MCCUSKER, OLSON, 2007) e muitas delas são zeólitas naturais. Contudo para aplicações em catálise apenas um pequeno número de zeólitas sintéticas são utilizadas. Tipicamente, zeólitas naturais contém grandes quantidades de impurezas e suas aplicações catalíticas são limitadas.

2.3.2. Estrutura e Propriedades

Em geral, zeólitas são aluminossilicatos perfeitamente cristalinos contendo canais microporosos e/ou cavidades em sua estrutura. Sua composição é dada pela fórmula $M_{x/n}(AlO_2)_x(SiO_2)_y$ onde n é a valência do cátion M, $x+y$ o número total de tetraedros SiO_4 e AlO_4^- por cela unitária e y/x a razão atômica Si/Al que pode variar de 1 a infinito (regra de Loewenstein). A rede cristalina das zeólitas são constituídas de tetraedros de SiO_4 e AlO_4 ligados pelos átomos de oxigênio, formando assim uma rede polimérica tridimensional de tetraedros de TO_4 . A Figura 3 representa o arranjo dessa rede cristalina para uma estrutura

faujasita. Esses tetraedros formam subunidades que se conectam formando redes constituídas por blocos idênticos.

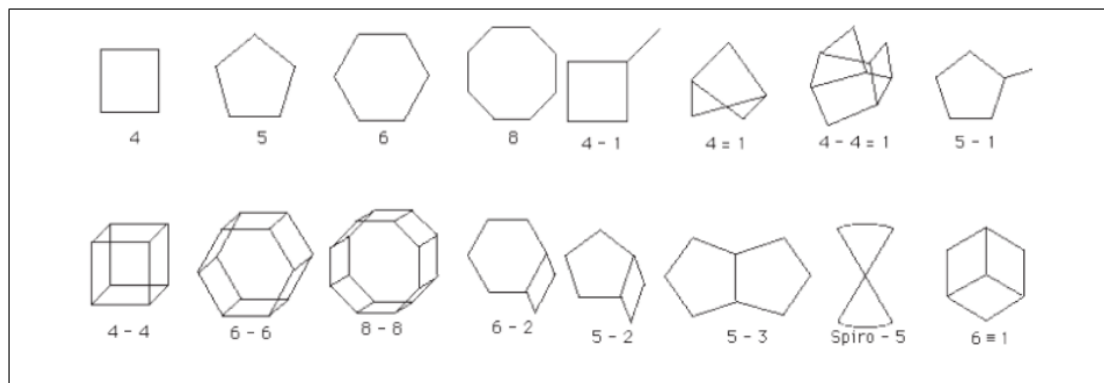
Figura 3 - Representação estrutural de uma Zeólita faujasita.



Fonte: Livro *Surface and Nanomolecular Catalysis*, cap. 4, p.98, Schmidt, W. 2006.

As zeólitas possuem estruturas tão diversas que foram criados para sua descrição e classificação estrutural unidades de construção secundárias chamadas de SBU (do inglês **S**econdary **B**uilding **U**nits), e estão demonstradas na Figura 4.

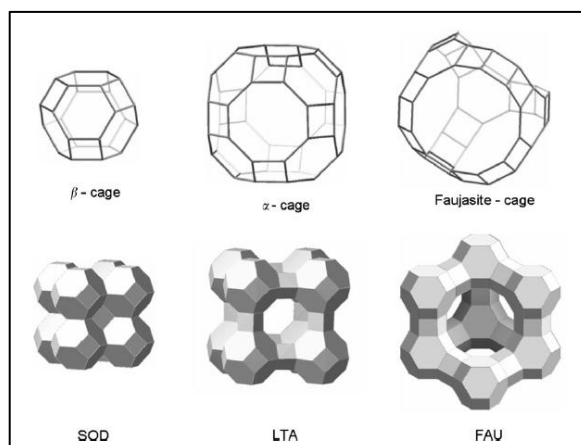
Figura 4 - Unidades secundárias de construção em zeólitas.



Fonte: Braba, Morgon, 2007.

As estruturas também podem ser representadas por subunidades estruturais, SSU's (Do inglês, **S**tructural **S**ub**U**nits). As diferentes combinações de SBU's dão origem as SSU's, que por sua vez podem gerar uma infinidade de estruturas, tanto bidimensionais como tridimensionais. Essas combinações estruturais podem formar cavidades e ter diversas aplicações. Na Figura 5 tem como exemplo algumas dessas subunidades estruturais com suas respectivas cavidades.

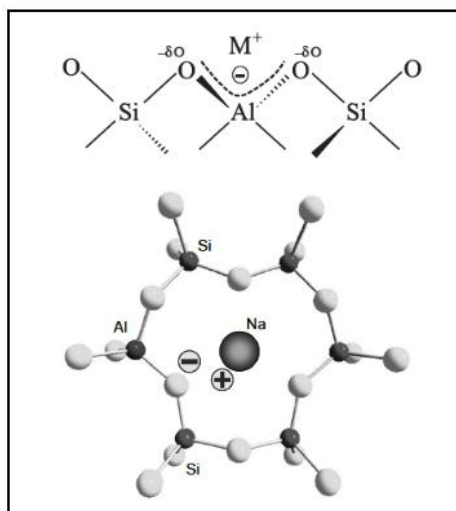
Figura 5 - Cavidades em zeólitas: sodalita (SOD), zeólita A (LTA) e faujasita (FAU).



Fonte: Livro *Surface and Nanomolecular Catalysis*, cap. 4, p.98, Schmidt, W. 2006.

A presença de alumínio na rede gera uma carga negativa que deve ser balanceada com a presença de um cátion. Esse fato ocorre porque o átomo de Al é trivalente e está coordenado tetraedricamente na estrutura da zeólita gerando em torno de si uma carga negativa, como esquematizada na Figura 6. Os átomos de alumínio não podem ser adjacentes (Al-O-Al na rede), segundo a regra de Loewenstein (SILVA, 2008).

Figura 6 - Compensação da carga negativa gerada pelo alumínio.

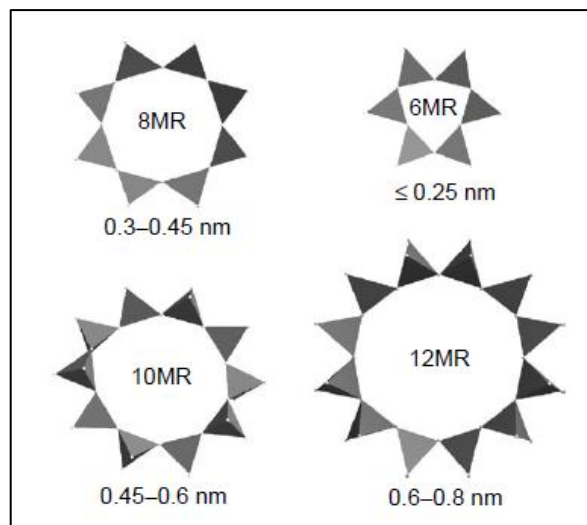


Fonte: Adaptada de Martins, Cardoso, 2006 com o Livro *Surface and Nanomolecular Catalysis*, cap. 4, p.99, Schmidt, W. 2006.

De forma geral as zeólitas são identificadas por sua topologia e sua composição química, que pode variar tanto nas razões atômicas quanto nos cátions de compensação. Cada zeólita recebe três códigos representados por letras para descrever sua estrutura e são determinados pela IZA (*International Zeolite Association*). A sexta edição do *Atlas de Zeólitas* apresenta 176 estruturas de zeólitas diferentes (MCCUSKER, OLSON, 2007).

O tamanho dos poros das zeólitas depende de sua estrutura, mas em geral, os poros podem ser mais abertos ou mais fechados dependendo do número de unidades TO_4 , que formam anéis circulares ou elípticos. Esses poros podem ser classificados como pequenos, intermediários e largos. Poros pequenos possuem aberturas com oito átomos T e diâmetros entre 0,30 a 0,45nm; poros intermediários possuem aberturas com 10 átomos T e diâmetro entre 0,45 a 0,60 nm; poros largos possuem diâmetros em torno de 0,60 a 0,80 nm. A Figura 7 mostra um esquema de diâmetros típicos observado em zeólitas.

Figura 7 - Diâmetros típicos encontrada em zeólitas.

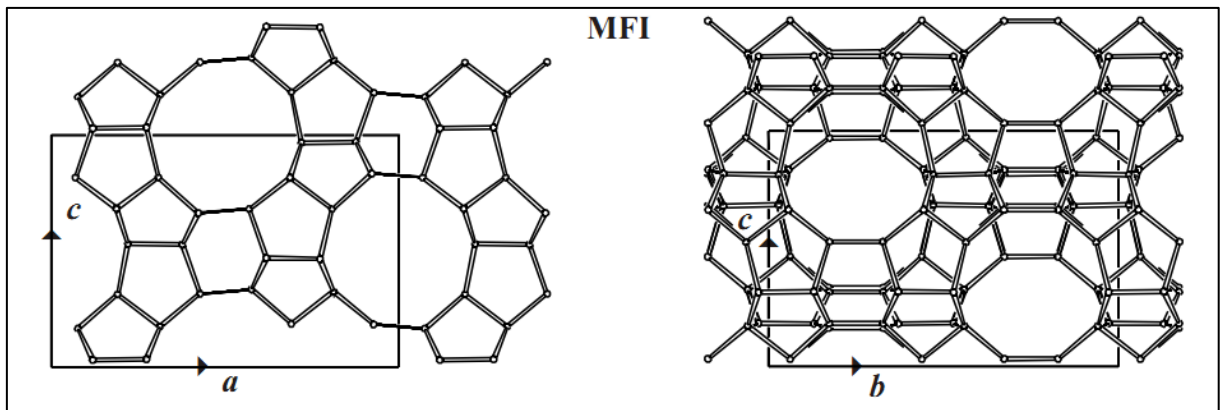


Fonte: Livro *Surface and Nanomolecular Catalysis*, cap. 4, p.100, Schmidt, W. 2006.

Existem zeólitas com aberturas de poros maiores, e também materiais semelhantes às zeólitas, como é o caso da Cloverita (20T, 0,6 x 1,32 nm) (HUO, XU, 1992), VPI5 (18T, 1,27 x 1,27 nm) (KENNY, SING, THEOCHARIS, 1991) e o $AlPO_4$ (14T, 0,79 x 0,87 nm) (POOJARY, CLEARFIELD, 1993), dentre outras.

2.3.3. Zeólita ZSM-5 (Estrutura MFI)

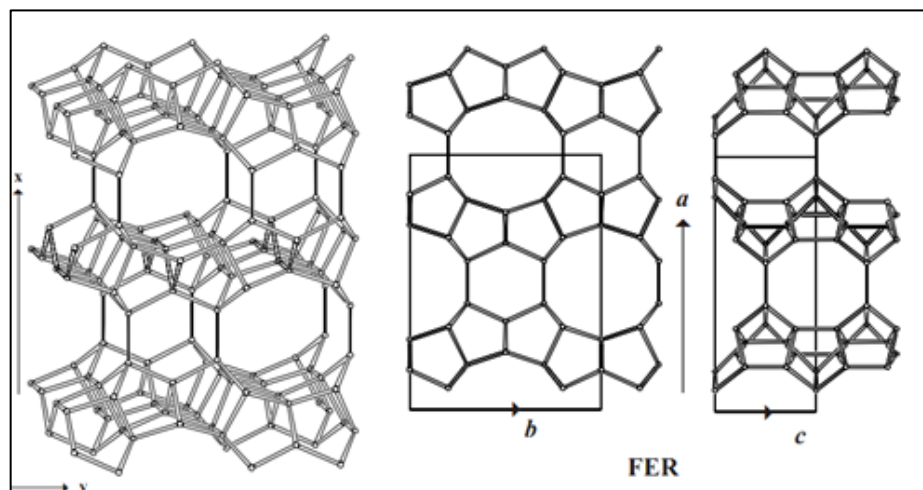
A estrutura porosa da MFI é formada por canais compostos de anéis de 10 membros (10MR). Dois sistemas de poros individuais são encontrados nessa estrutura, um composto por canais retos, e outro sinusoidal, perpendicular a esses. Ambos os canais se interceptam dando origem a uma cavidade mais larga, e o sistema de canais é tridimensional, permitindo que moléculas difundam em todas as direções. A Figura 8 esquematiza os canais retos (esquerda) e sinusoidais (direita). O diâmetro dos poros dos canais retos é 0,56 x 0,53 nm e dos canais sinusoidais 0,55 x 0,51 nm.

Figura 8 - Estrutura MFI.

Fonte: Site da IZA, <http://www.iza-structure.org/databases/> (acessado em: 16/01/2012).

2.3.4. Zeólita Ferrierita (Estrutura FER)

A ferrierita é um tipo de zeólita com diâmetro de poro médio, produzida industrialmente com atrativas propriedades catalíticas. A estrutura cristalina da ferrierita (FER), Figura 9, possui cela unitária ortorrômbica e canais de 10MR com diâmetro de 0,42 x 0,54 nm na direção [001] interconectados com canais de 8MR de diâmetro 0,35 x 0,48 nm na direção [010]. A intercessão dos canais de 8MR com os de 6MR dão origem a cavidades esféricas.

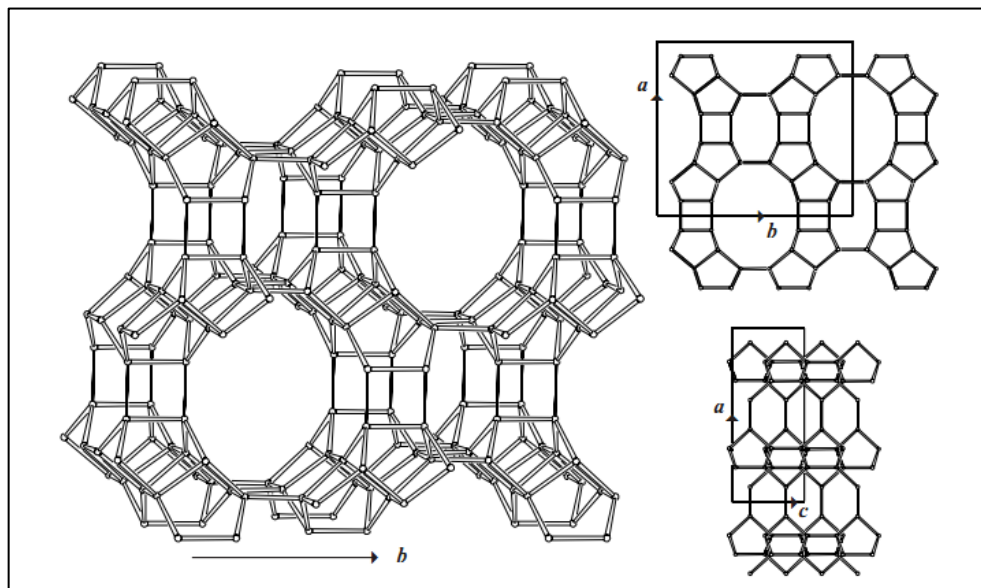
Figura 9 - Estrutura FER.

Fonte: Site da IZA, <http://www.iza-structure.org/databases/> (acessado em: 16/01/2012).

2.3.5. Zeólita Mordenita (Estrutura MOR)

A estrutura da mordenita possui canais de 12MR que estão interconectados com canais de 8MR (Figura 10). Os canais de doze membros são retos com um diâmetro de 0,71 x 0,62 nm e os de oito possuem diâmetros de 0,48 x 0,38 nm. Moléculas volumosas que não podem passar pelos anéis de oito membros podem passar apenas pelos canais de doze membros.

Figura 10 - Estrutura MOR.

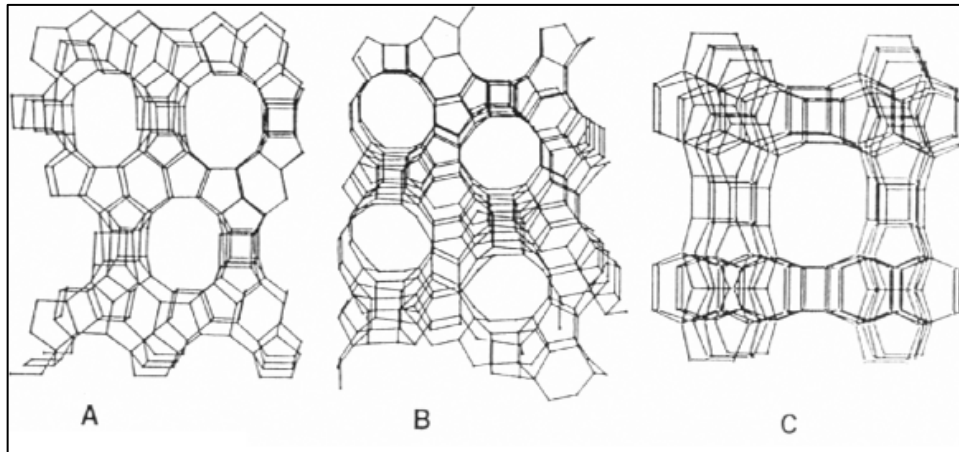


Fonte: Site da IZA, <http://www.iza-structure.org/databases/> (acessado em: 16/01/2012).

2.3.6. Zeólita Beta (Estrutura BEA)

A estrutura da zeólita Beta é formada pelo intercrescimento de dois polimorfos (A e B) muito relacionados entre si, com a possibilidade da existência de um terceiro (C). Os polimorfos são constituídos por um sistema tridimensional de canais delimitados por anéis de 12 membros, com diâmetro de 0,56 x 0,56 nm na direção (001) e 0,66 X 0,77 nm na direção (100), que estão interconectados. A Figura 11 representa os polimorfos A, B e C.

Figura 11 - Polimorfos A, B e C da zeólita Beta.

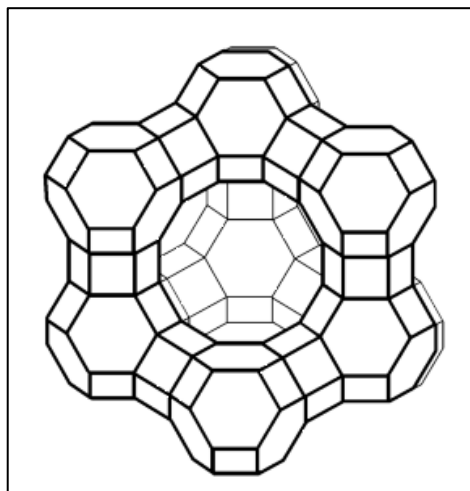


Fonte: Site da IZA, <http://www.iza-structure.org/databases/> (acessado em: 16/01/2012).

2.3.7. Zeólita Y (Estrutura FAU)

A zeólita Y pertence à família das faujasitas, assim como a zeólita X, e possui um sistema de poros tridimensional. A estrutura da zeólita Y é formada pela associação de cavidades sodalita β , conectados entre si por meio de primas hexagonais, levando à formação de supercavidades α , Figura 12. As cavidades α possuem aproximadamente 1,3 nm de diâmetro e são conectadas a quatro outras supercavidades através de janelas circulares de 12MR com cerca de 0,74 nm de diâmetro. Essas zeólitas são sintetizadas com uma razão Si/Al entre 2 e 4.

Figura 12 - Estrutura da Zeólita Y.



Fonte: Site da IZA, <http://www.iza-structure.org/databases/> (acessado em: 16/01/2012).

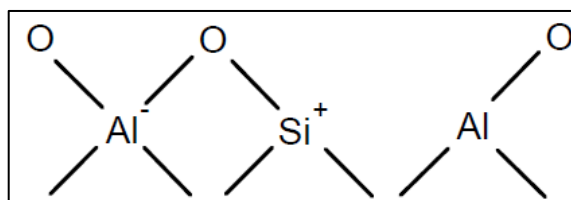
2.3.8. Sítios Ativos

As zeólitas podem ser obtidas de diversas formas e composições sejam de forma direta através de síntese ou tratamento pós-síntese. Devido essas razões as zeólitas podem ser utilizadas como catalizadores ácidos, básicos, ácido básico, redox ou bifuncional, mas a grande maioria das aplicações é em catálise ácida e bifuncional.

As reações com hidrocarbonetos, assim como muitas transformações de compostos funcionais são apenas catalisadas por sítios protônicos. A acidez protônica de zeólitas provem sobre tudo dos grupos hidroxila em ponte, Al-(OH)-Si. Contudo existem outros grupos como hidroxilos existentes, silanóis e espécies alumínicas extra rede que possuem força ácida satisfatória para aplicação em processos catalíticos.

Os sítios ácidos das zeólitas são complexos e podem ser de dois tipos: sítios de Brønsted ou Lewis (MARTENS, JACOBS, 2001). Os sítios de Brønsted são os sítios doadores de prótons, que como mencionado anteriormente são gerados pela existência do átomo trivalente na estrutura (por exemplo: Al^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{3+} , etc), que geram a carga negativa. O mais encontrado dentre estes átomos trivalentes é o alumínio, o qual por resultados experimentais possui a maior força ácida. Os sítios de Lewis, conhecidos como receptores de elétrons, estão associados a alumina extra rede, alumínio tricoordenados, alumínio tetraédrico com possibilidade de expansão da coordenação e a defeitos na estrutura cristalina. A Figura 13 representa um defeito da rede em uma zeólita. No entanto, esse tipo de defeito pode ser muito reativo, e ser consumido, por exemplo, ao entrar em contato com alguma hidroxila.

Figura 13 - Sítio de Lewis proveniente de um defeito estrutural.



Fonte: Corma e Wojciechowski, 1985.

O número máximo de sítios ácidos protônicos é igual ao número de átomos de alumínio tetraédricos na rede uma vez que não existindo átomos de alumínio adjacentes. Para baixas razões de Si/Al não é possível obter uma zeólita puramente protônica (CORMA, 2003; GUISNET, RIBEIRO, 2004). Sendo o número real sempre inferior ao número teórico.

Outro parâmetro importante na atividade catalítica de zeólitas é a acessibilidade aos sítios ácidos, o que é de se esperar, uma vez que a área superficial externa é desprezível quando comparada com a área total de uma zeólita, e a grande maioria dos sítios estão localizados no interior dos microporos e, sendo a contribuição dos sítios externos desprezível. São diversos os parâmetros que podem definir a força ácida de uma zeólita (ligação Al-(OH)-Si), como o aumento da distância entre os sítios e aumento da taxa de permuta protônica.

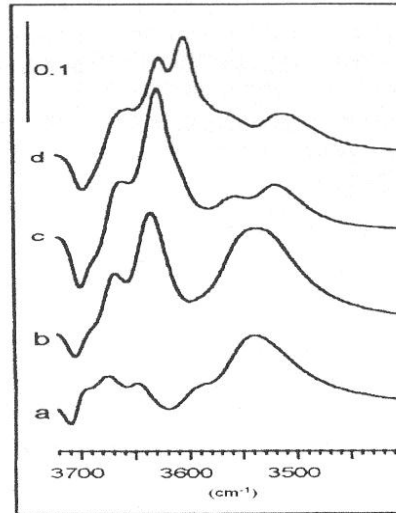
No caso do FCC, as reações de craqueamento de hidrocarbonetos requerem sítios ácidos fortes. Porém paralelamente, as reações bimoleculares de transferência de hidrogênio também ocorrem no processo entre olefinas e parafinas, sendo que o equilíbrio destes mecanismos dita o rendimento final dos produtos. Logo, para obter um maior rendimento em olefinas leves, a razão craqueamento/ transferência de hidrogênio deve ser alta, ou seja, devem-se existir baixos teores de Al na estrutura da zeólita (CORMA, 2003).

2.3.8.1. Força dos Sítios de Brønsted e Lewis

Um método para se determinar a força dos sítios ácidos em zeólitas é a dessorção da piridina com a variação de temperatura sobre a intensidade das bandas PyH⁺ e PyL, onde as bandas correspondentes as temperaturas mais elevadas se referem a adsorção em sítios mais fortes. Contudo este método deve ser usado para comparar a acidez de zeólitas que possuem porosidades semelhantes, pois a dessorção das moléculas de piridina pode depender não somente da força dos sítios, mas também da facilidade de difusão nos poros.

Esse método permite comparar a força ácida relativa dos diversos grupos hidroxila de uma zeólita, por exemplo, os espectros que se apresentam na Figura 14, obtidos por diferença de intensidades a duas temperaturas de dessorção. Estes gráficos indicam que os sítios ácidos mais fortes correspondem aos grupos OH responsáveis pela banda a 3640 cm⁻¹: a piridina apenas começa a dessorver-se destes sítios acima de 450°C, enquanto que a dessorção dos outros sítios se inicia a temperaturas nitidamente mais baixas (MORIN *et al.*, 1998). Além desta região temos também a região entre 1650 e 1400 cm⁻¹, onde são encontrados os sítios ácidos de Lewis e Brønsted, e a presença de acidez de Brønsted é indicada pela banda de adsorção de íon piridinium a 1542 cm⁻¹.

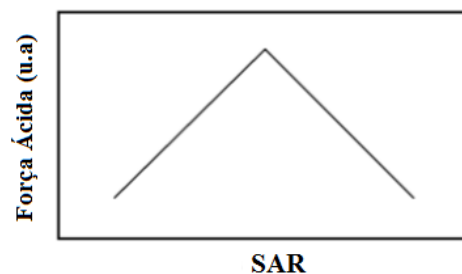
Figura 14 - Espectros de infravermelho de uma zeólita H-FAU após dessorção da piridina.



Fonte: Livro Zeólitos: Um Nanomundo ao serviço da catálise, p.60, Guinest, Ribeiro, 2004. Obtidos por diferença de intensidades a duas temperaturas de dessorção: (a) TD(250°C) – TD(150°C); (b) TD(350°C) – TD(250°C); (c) TD(450°C) – TD(350°C); (d) Temp. ativação – TD(450°C).

A força dos sítios ácidos em zeólitas é de fundamental importância na prática da catálise ácida heterogênea. Cálculos demonstram a ocorrência de uma curva do tipo vulcano, para a atividade de reações catalisadas por sítios ácidos de Brønsted versus o teor de Al na estrutura (BARTHOMEUF, 1987). Segundo Barthomeuf o aumento da razão Si/Al acarretaria a redução do número de sítios ácidos, porém para baixas razões ocorre o aumento da força ácida até determinada concentração e após essa concentração a força começa a cair. A Figura 15 esquematiza esse fenômeno, consequência do campo eletrostáticos, explicado adiante.

Figura 15 - Acidez em função da relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SAR).



Fonte: Adaptada de Pine, Maher e Wachter, 1984.

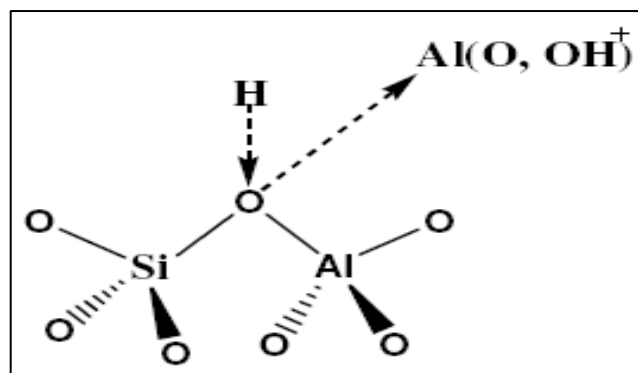
Os aluminossilicatos amorfos, mesmo na mesma razão Si/Al, apresentam uma força ácida inferior aos aluminossilicatos cristalinos. Uma interação maior entre doador-

aceptor de elétrons é proposta para explicar esse fenômeno, e é resultado de uma deslocalização de elétrons em ambas as ligações Al-O e Si-O, que altera o campo eletrostático. A existência de um próton ligado fracamente a um oxigênio e um grupo silanol, sugere que a zeólita responde à transferência do próton por um reajustamento global da estrutura das ligações na matriz zeolítica, com a finalidade de evitar distorções locais nas ligações, que ocasionariam perda da simetria de longo alcance, e, portanto, de cristalinidade (MORTIER, 1978).

Para baixas razões Si/Al, se observa que o caráter iônico da ligação OH aumenta com o aumento da relação Si/Al, o que deve-se à maior eletronegatividade do átomo de Si em relação ao átomo de Al, causando um deslocamento de elétrons do oxigênio ao silício e conseqüentemente provocando o deslocamento de elétrons do H ao oxigênio. Desta maneira, as ligações O-H tornam-se mais iônicas.

Aplicando a teoria clássica dos sítios superácidos na qual se admite que um sítio superácido decorra da conjugação de um sítio de Brønsted com um sítio de Lewis, propõe-se que esta interação consiste em uma transferência parcial de elétrons do grupo (-OH) para as espécies catiônicas. Esse fenômeno provocaria um decréscimo da força da ligação O-H, aumentando a labilidade do átomo de H e, deste modo, a força ácida do sítio. Uma representação desse modelo é ilustrada na Figura 16, (MIRODATOS, BARTHOMEUF, 1981).

Figura 16 - Interação entre a espécie catiônica com hidroxilas ácidas da rede zeolítica.



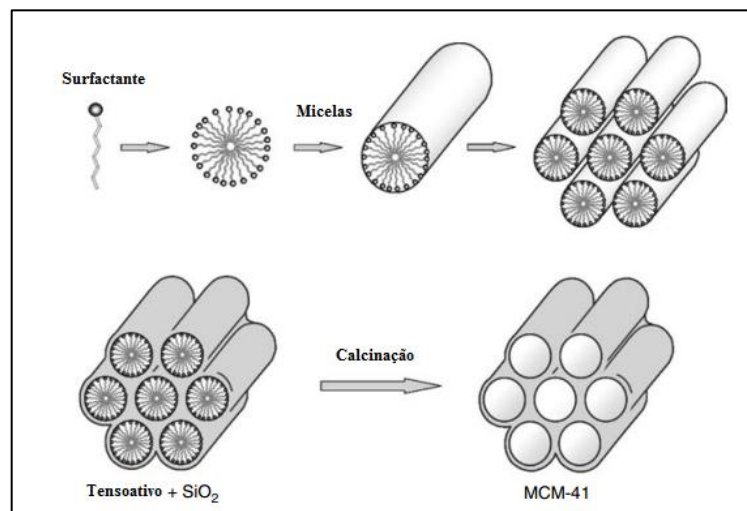
Fonte: Mirodatos e Barthomeuf, 1981.

2.4. Materiais Mesoporosos

A mesoporosidade é uma característica de materiais em escala nanométrica, referente aos espaços vazios no interior destes materiais. Materiais mesoporosos são bastante frequentes em catálise, por exemplo, como suportes de catalisadores óxidos. Essa porosidade estrutural possui tamanhos na faixa de 2 a 50 nm, onde tamanho dos poros pode ser controlável e a distribuição do tamanho é normalmente uniforme e estreita. Tais características tornam esses materiais candidatos promissores para aplicações catalíticas.

Materiais de Sílica Mesoporosa Ordenada (OMS, do Inglês, *Ordered Mesoporous Silica*) são obtidos pela condensação de sílica em torno de micelas orgânicas de um direcionador de estrutura (TAGUCHI, SCHUTH, 2005). Moléculas surfactantes, como cátions alquil-amônio, podem formar diferentes tipos de micelas. Em concentrações baixas, eles constroem micelas esféricas, enquanto em concentrações mais elevadas, originam micelas em arranjo lamelar, hexagonal e cúbico. A formação de uma OMS de micela em arranjo hexagonal é esquematicamente ilustrada na Figura 17, onde após a formação das paredes de sílica, as moléculas de surfactante são removidas para abrir o sistema de poros do material. Comumente, os produtos orgânicos são simplesmente queimados a temperaturas entre 400 a 600 ° C. O material resultante tem poros que estão dispostos da mesma forma que estavam as micelas.

Figura 17 - Formação de uma micela hexagonal e da MCM-41.

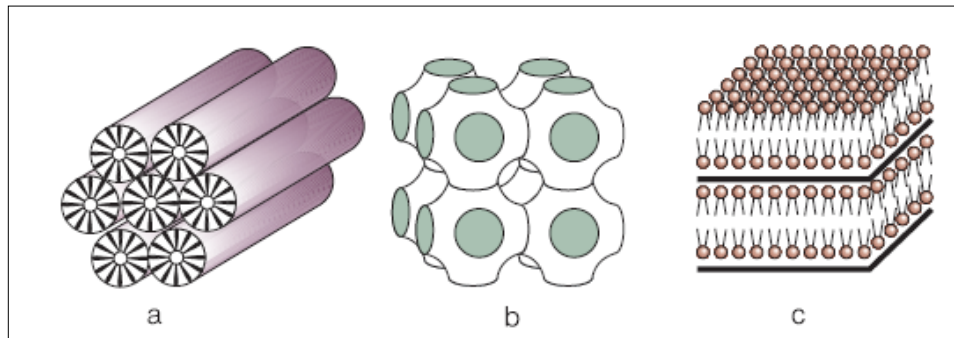


Fonte: Adaptada do Livro *Surface and Nanomolecular Catalysis*, cap. 4, p. 119, Schmidt, W. 2006.

Materiais de Sílica Mesoporosa Ordenada desse tipo foram desenvolvidos quase que simultaneamente por cientistas da Toyota e da Universidade de Waseda

(YANAGISAWA, KURODA, KATO, 1988) e por pesquisadores da Mobil Oil (BECK *et al.*, 1991), utilizando surfactantes alquil-trimetil-amônio. Os pesquisadores da Toyota/Waseda utilizando Kanemita como fonte de sílica obtiveram um material com mesoporos com arranjo hexagonal ordenado, chamado de FSM-16 (FSM *Folded Shett Mesoporous material*). A Mobil utilizando precursores de sílica não cristalina sintetizaram materiais do tipo M41S. Os diferentes materiais M41S foram representados por MCM-41, MCM-48 e MCM-50, como se ilustra na Figura 18.

Figura 18 - Estruturas: (a) MCM-41, (b) MCM-48 e (c) MCM-50.



Fonte: Mascarenhas, Oliveira e Pastore 2001.

A grande vantagem desses materiais está em sua elevada área superficial, que vai de 700 a 1000m² e sua uniforme distribuição de tamanho de poros, que pode variar de 2 a 10 nm dependendo do procedimento de síntese. Na procura por sólidos mesoporosos com propriedades melhoradas, Zhao *et al.* (1998) sintetizaram a peneira mesoporosa SBA-15 (SBA: sigla representando *Saint Barbara University*), com a utilização neste caso de um direcionador de estrutura do tipo tri-bloco-copolímero, o Pluronic® P123(BASF). Esses sólidos apresentam estrutura mesoporosa hexagonal, mas com poros de diâmetro maior e paredes mais grossas que a MCM-41.

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

2.5. Materiais Micro-mesoporosos

Como visto anteriormente, a baixa difusividade efetiva em cristais de zeólita limita a taxa de reação e fornece valores bastante elevados para o tempo de difusão, ou não

existe. Muitos esforços para mudar este quadro pareceram bastante impossíveis inicialmente sem mudar a arquitetura interna dos poros. Contudo, para contornar tal limitação difusional, várias soluções foram exploradas: A redução do caminho difusional, criando caminhos mais curtos (SWABB, GATES, 1972; RAJAGOPALAN, PETERS, EDWARDS, 1986) (VOOGD, VAN BEKKUM, 1990; BELLUSSI *et al.*, 1995); sintetizando zeólitas com microporos maiores (DAVIS, 2002); sintetizando nanopartículas de zeólita (RAJAGOPALAN, PETERS, EDWARDS, 1986; CAMBLOR *et al.*, 1989; CAMBLOR, CORMA, VALENCIA, 1998; NHUT *et al.*, 2003); e por fim, criando mesoporos nas partículas zeolíticas. Dentre todas, a formação de mesoporos demonstrou-se ser a mais eficaz, e tem se desenvolvido até a atualizade como solução para tal problema.

A comparação das dimensões dos microporos (<2 nm) e de mesoporos (2-50 nm) nos permite deduzir facilmente a transferência de massa rápida dos reagentes e produtos nos sítios ativos de um catalisador. Entre os atuais desenvolvimentos no campo das estruturas hierárquicas dos poros, a criação de mesoporos em cristais de zeólita é a forma mais freqüentemente utilizada para combinar as vantagens dos microporos com as dos mesoporos em um único material. Mesoporos podem ser criados através de várias rotas, e o escopo deste ítem será focado neste aspecto.

Dentre as tentativas de gerar mesoporos nos materiais zeolíticos, podemos classificar as técnicas nas seguintes categorias: Tratamentos pós-síntese através de processos de lixiviação, modificação hidrotérmica e tratamentos químicos, formação de mesoporos através da agregação de nanopartículas, síntese através de moldes e síntese direta de materiais zeolíticos contendo mesoporos.

2.5.1. *Formação de mesoporos por tratamento pós-síntese*

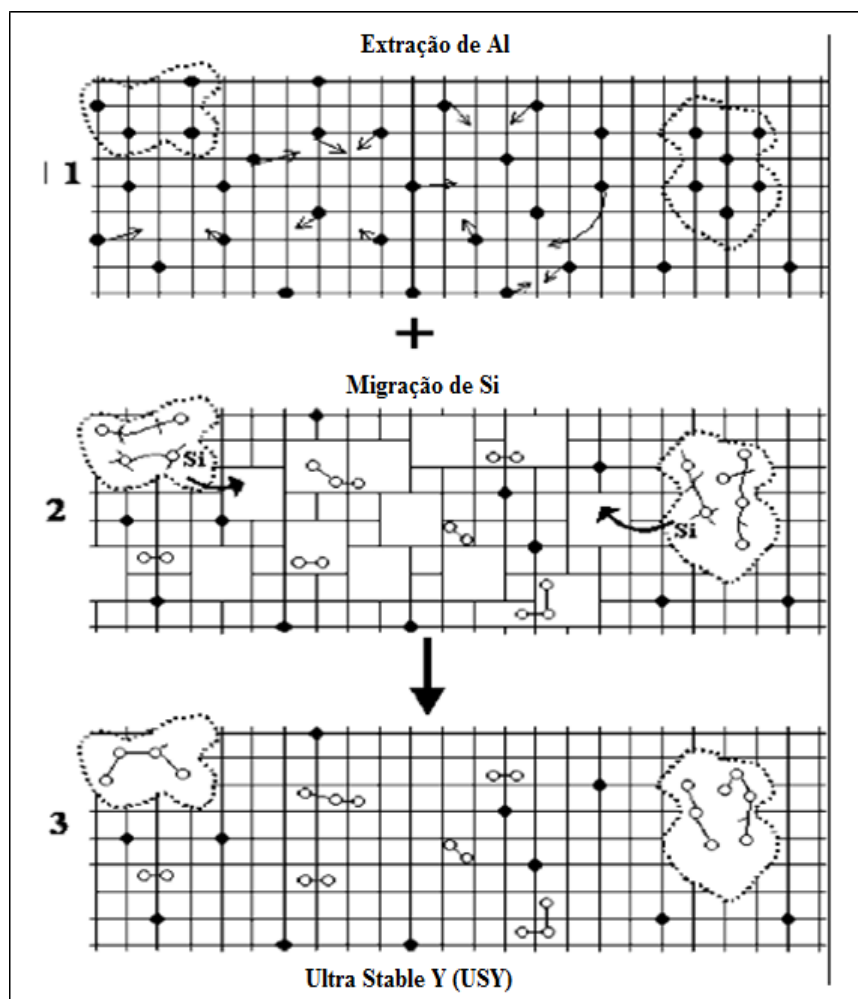
O tratamento com vapor e as lixiviações ácidas ou básicas podem ser destacados como técnicas de formação de mesoporos por tratamento pós-síntese. O tratamento a vapor é realizado em temperaturas superiores a 500°C, e pode ser com vapores de água ou outros, como, hexafluorosilicato de amônia (AFS) (TRIANTAFILLIDIS, VLESSIDIS, EVMIRDS, 2000), e SiCl₄ (BEYER, BELENYKAJA, 1980).

Durante o processo, o vapor de água e/ou outros compostos ácidos, entra em contato com o material e provoca a hidrólise de ligações Al-O-Si. O alumínio é extraído da rede cristalina causando uma vacância ou amorfização parcial do cristal. O material amorfo é

uma fonte de espécies de silício móvel, que pode recristalizar a parede amorfa ou formar vacâncias deixadas pela saída do alumínio.

Assim, parte dos vazios é preenchida, enquanto outras crescem para formar mesoporos, conforme ilustrado na Figura 19 (VAN DONK *et al.*, 2003). Em regiões de alta concentração de defeitos os mesoporos podem se interligar formando canais (BEYERLEIN *et al.*, 1997). Embora os mesoporos criados sejam benéficos, a principal desvantagem da desaluminização a vapor é a amorfização parcial da estrutura zeolítica e o preenchimento dos microporos com detritos amorfos levando a uma obstrução parcial dos sítios ativos (VAN DONK *et al.*, 2003). Geralmente, o tratamento de desaluminização hidrotérmica, tem sido utilizado para produzir domínios de defeitos na faixa de 5-50 nm em faujasitas, principalmente zeólita Y (LYNCH, RAATZ, DUFRESNE, 1987; CHOIFENG *et al.*, 1993; SASAKI *et al.*, 1998).

Figura 19 - Figura esquemática da formação de mesoporos após remoção de alumínio da rede por vapor.



Fonte: Adaptada de Van Donk *et al.*, 2003.

Nas técnicas de lixiviação temos as realizadas em meio ácido ou básico. A lixiviação ácida é comumente chamada de desaluminização, por provocar a remoção de alumínio, e a lixiviação básica por dessilicalização, por provocar a remoção de silício.

A lixiviação ácida é comumente utilizada de duas formas. Primeiramente como uma técnica auxiliar da desaluminização a vapor, onde o objetivo é a remoção do alumínio depositado fora da rede no processo de remoção, aumentando desta forma o volume de microporos e mesoporos do material. Esta etapa é realizada utilizando-se ácidos fracos ou diluídos, normalmente ácidos inorgânicos, como ácido nítrico diluído, ou ácidos orgânicos, como o ácido oxálico (LYNCH *et al.*, 1987; MORIN *et al.*, 1998).

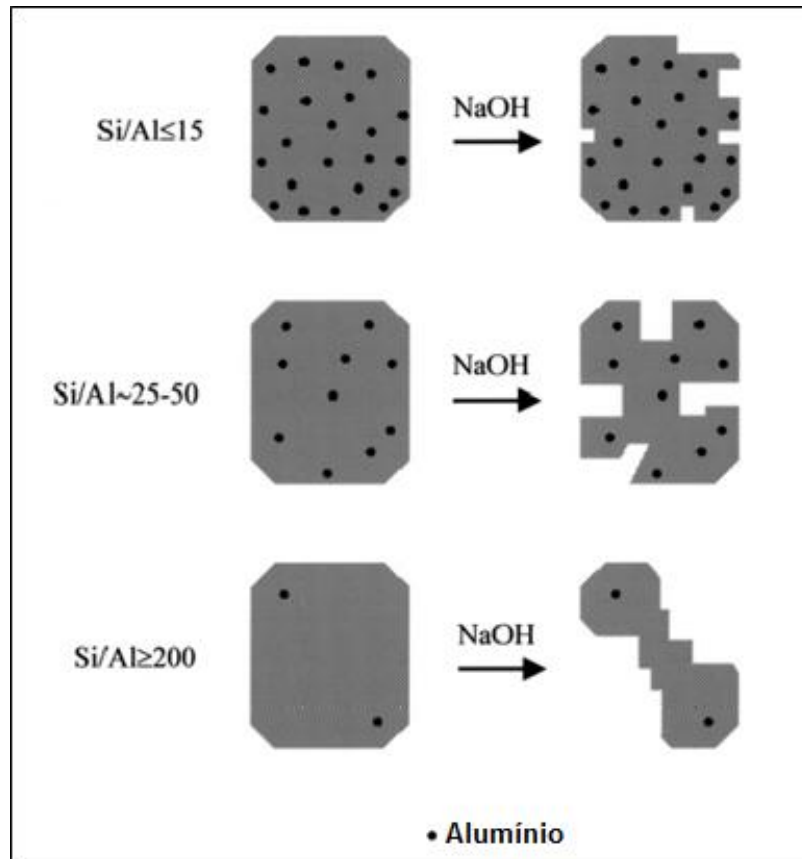
A segunda forma é a lixiviação direta com ácido. Onde, durante o tratamento severo com ácidos inorgânicos como o ácido etilenodiaminotetracético (KATADA *et al.*, 2004), onde átomos de alumínio são retirados da rede cristalina. Gerando, desta forma mesoporos no material. A lixiviação ácida altera a razão Si/Al, resultando em uma perda de sítios ativos e gerando mesoporosidade ao mesmo tempo.

A lixiviação com solução de NaOH foi aplicada recentemente para criar mesoporos em zeólita com estrutura MFI (OGURA *et al.*, 2000; SUZUKI, OKUHARA, 2001; SU *et al.*, 2003). O tratamento alcalino extrai seletivamente átomos de silício da rede (GROEN, PEFFER, PÉREZ-RAMÍREZ, 2003; GROEN *et al.*, 2005; GROEN, MOULIJN, PÉREZ-RAMÍREZ, 2005). Foi também mostrado que a formação de mesoporos é preferencialmente iniciada em fronteiras ou defeitos do cristal (OGURA, SHINOMIYA *et al.*, 2001; GROEN *et al.*, 2004).

Groen *et al.* (2004) mostraram por adsorção de N₂, que os mesoporos formados tiveram uma distribuição de tamanho em torno de 10 nm e como consequência da introdução de mesoporosidade, observou-se um aumento da área da superfície externa de 40 para 130 m².g⁻¹ e redução do volume de microporos de 0,17 para 0,13 cm³ g⁻¹. Esses autores identificaram o papel do alumínio sobre o processo de dessilicalização, bem como, descrevem o mecanismo de formação de mesoporos nas zeólitas (GROEN *et al.*, 2004). Onde, para uma estrutura do tipo MFI, com razão Si/Al < 20, a presença de altas concentrações de alumínio na rede impede a extração do silício, limitando assim a formação de mesoporos. No entanto, zeólitas com alta razão Si/Al (> 50), mostram uma extração excessiva e não seletiva dos átomos de silício, levando à formação de poros relativamente grandes. Razões Si/Al de 25 a 50 são consideradas ideais para o desenvolvimento substancial de mesoporosidade

intracristalina preservando-se os sítios contendo alumínio, como esquematicamente se representa na Figura 20.

Figura 20 - Influência da razão Si/Al na formação de mesoporos após tratamento básico.



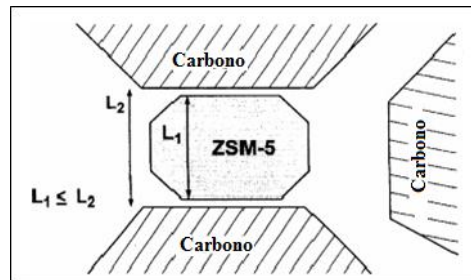
Fonte: Adaptada de Groen *et al.*, 2004.

2.5.2. Formação de mesoporos através da agregação de nanopartículas

Na tentativa de criar cristais zeólíticos que contenham mesoporos, diversos pesquisadores utilizaram moldes durante a síntese de zeólitas. Com a remoção do molde, os mesoporos surgem no espaço deixado. Esse tipo de técnica não cria mesoporosidade intracristalina e podemos destacar a técnica de espaço confinado e o molde direto.

Jacobsen *et al.* (2000) relataram a síntese em espaço confinado (ver Figura 21) de diversas zeólitas, envolvendo a cristalização da zeólita no interior de uma matriz mesoporosa inerte (JACOBSEN *et al.*, 2000b; SCHMIDT, MADSEN, JACOBSEN, 2000). Esta técnica poderia ser vista como formação de mesoporos por moldagem (item 2.5.3), porém é relatada na literatura como tal porque os cristais à medida que se formam, vão se agregando e formando mesoporosidade entre partículas.

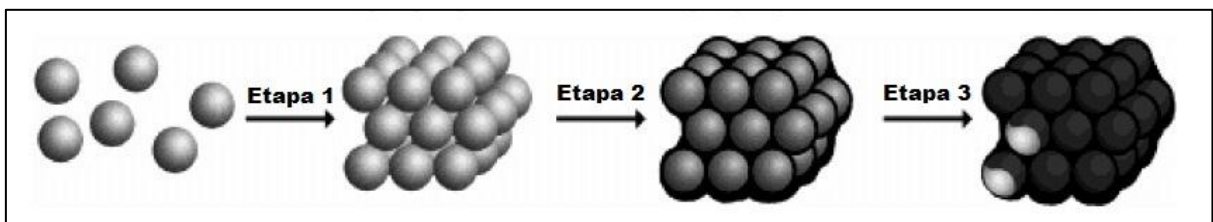
Figura 21 - Esquema da formação de cristais zeolíticos em espaço confinado.



Fonte: Adaptada de Schmidt, Madsen e Jacobsen, 2000.

Na técnica de molde direto, tem sido preparados materiais mesoporosos criados através do uso de colóides como moldes, os chamados Colloid-Imprinted Carbons (CIC) (LI, JARONIEC, 2001). O princípio da modelagem direta é esquematizado na Figura 22 (adaptada do trabalho de GOLTNER, 1999). Observe na Figura 22 que o método consiste em três etapas, inicialmente temos a organização de partículas coloidais em uma matriz regular seguida da impregnação de cada uma com um agente polimerizador. Por fim, temos a polimerização, seguida da remoção do molde.

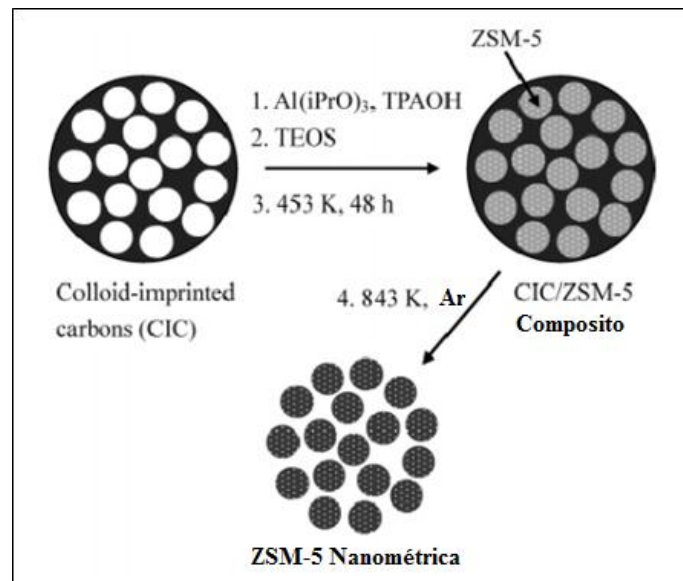
Figura 22 - Síntese de mesoporosidade a partir de moldes coloidais rígidos.



Fonte: Adaptada de Goltner, 1999 .

Kim, Shah e Pinnavaia (2003), utilizaram da técnica de nanomoldagem como um passo a frente ao CIC, utilizando o molde coloidal rígido para sintetizar zeólitas ZSM-5. Como indicado na Figura 23, o CIC foi impregnado com o gel de síntese para formação da zeólita ZSM-5 e tratada termicamente pra sua formação. Em seguida foi removido o molde, dando origem a nanopartículas de ZSM-5 que ao se agregar formam mesoporos.

Figura 23 - Esquema de síntese por nanomoldagem para zeólita ZSM-5.



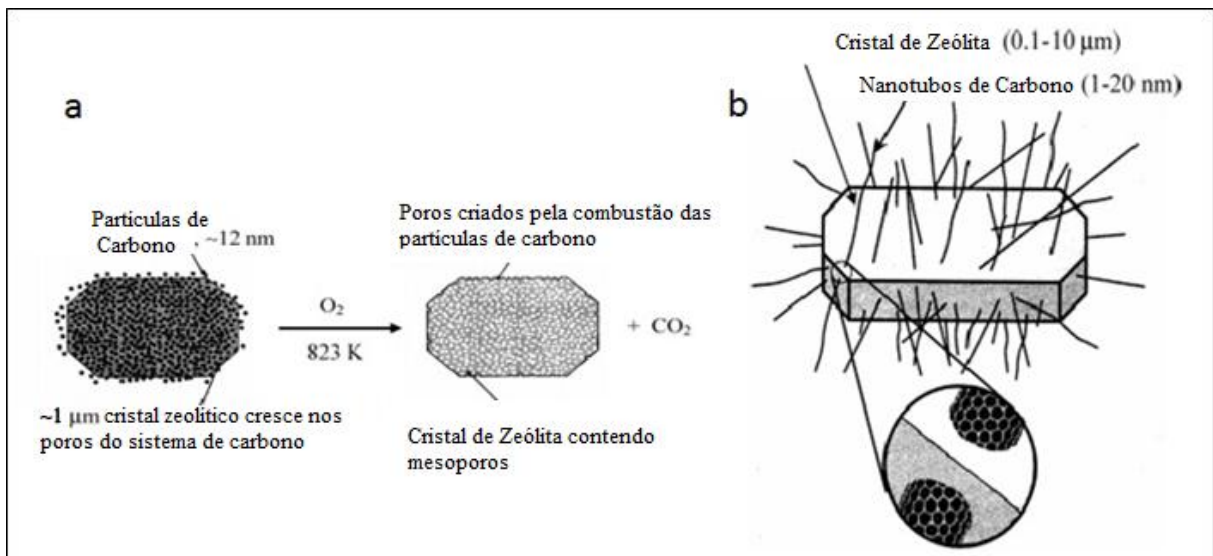
Fonte: Adaptada de Kim, Shah e Pinnavaia, 2003.

2.5.3. Formação de mesoporos por moldagem

Dentre as metodologias utilizadas para formação de zeólitas contendo mesoporos, a síntese utilizando moldes de carbono é o método mais amplamente utilizado devido a sua versatilidade. Dentre estas metodologias os carbonos mais empregados são o Carbon Black, nanotubos de carbono (podendo ser nanofibras) e carbono mesoporoso ordenado. Mas existem também as técnicas de moldagem por aerogéis e por moldes inorgânicos.

Jacobsen *et al.* (2000a) sintetizaram grandes cristais de zeólita, onde as zeólitas cresceram contendo internamente uma matriz inerte, seguido de queima da matriz carbonácea, como esquematizado na Figura 24, formando desta forma um material que contém mesoporos e macroporos. Na Figura 24.a foram utilizados nanopartículas de carbono, os chamados Carbon Black, e na Figura 24.b foram utilizados nanotubos de carbono (MWNT, do inglês **M**ultiwall **C**arbon **N**anotube) (SCHMIDT *et al.*, 2001; BOISEN *et al.*, 2003). Também foi aplicado para a formação de mesoporos nanofibras de carbono (NFC), por ter um custo mais barato (DE JONG, GEUS, 2000; JANSSEN *et al.*, 2003).

Figura 24 - Crescimento de cristais zeolíticos ao redor de moldes de carbono.

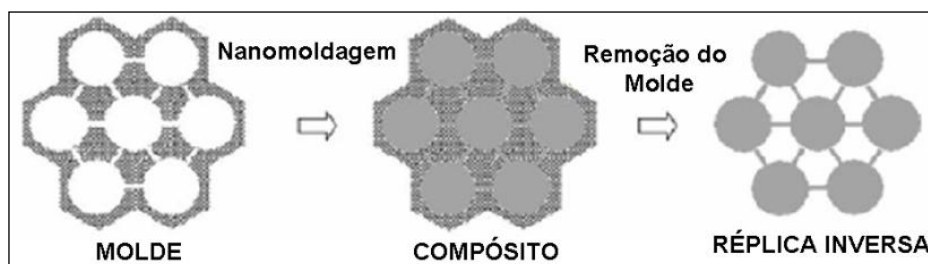


Fonte: Adaptada de Jacobsen *et al.*, 2000; e Schmidt *et al.*, 2001.

A terceira metodologia relatada é a utilização de peneiras moleculares como moldes. Essa veio como um aprimoramento para formação de mesoporosidade, visando mesoporos ordenados. Carbonos mesoporosos ordenados, chamados de CMK's (Do inglês **Carbon Materials KAIST**) foram largamente utilizados, sintetizando aluminossilicatos no interior de sua matriz, para posterior remoção por calcinação. A intenção é que a replica mesoporosa (RMMs, do inglês, **Replicated Mesoporous Molecular Sieves**) seja um material mesoporoso ordenado com paredes microporosas (SAKTHIVEL *et al.*, 2004; YANG, XIA, MOKAIA, 2004.; YANG, ZHAO, 2005; TAO *et al.* 2006).

Na Figura 25 encontra-se um esquema representativo do princípio desta técnica de nanomoldagem que foi descrito por Lu e Schuth (2005). Segundo esses autores, a técnica consiste basicamente de três etapas: Síntese de um molde de carbono, etapa da moldagem e formação da réplica inversa.

Figura 25 - Esquema representativo do princípio da nanomoldagem.

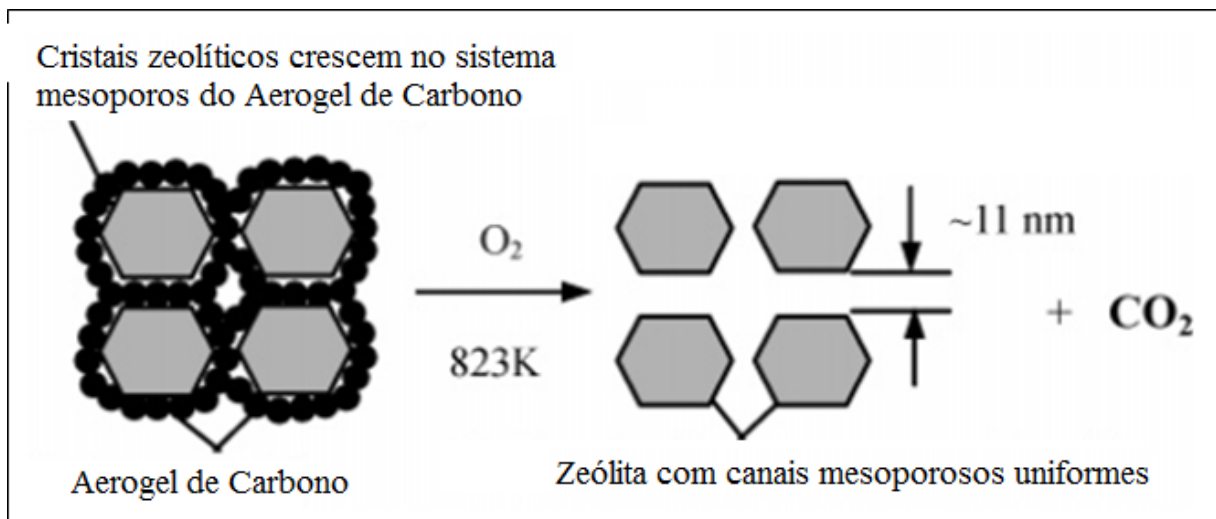


Fonte: adaptada de Lu e Schuth, 2005.

Outra metodologia aplicada é a utilização de moldes de Aerogel. Aerogeis de carbono, CAs (do inglês, Carbon Aerogel), são uma versão do resorcinol formaldeído, RF, um aerogel que é pirolisável em atmosfera inerte, como nitrogênio (PEKALA *et al.*, 1992; TAMON *et al.*, 1997; HANZAWA *et al.*, 1998). CAs são obtidos de forma monolítica e as suas estruturas e propriedades dependem das estruturas do aglomerado de partículas uniformes e esféricas de carbono (HANZAWA *et al.*, 1998; HANZAWA *et al.*, 2002; TAO, KANO, KANEKO, 2003a,b).

A síntese de zeólitas com mesoporos consiste em três etapas: introdução do precursor zeolítico nos mesoporos de aerogel de carbono, cristalização da zeólita nos mesoporos do aerogel de carbono e separação dos cristais da zeólita do aerogel de carbono por calcinação. O princípio do sistema de síntese é representado esquematicamente na Figura 26 (TAO, KANO, KANEKO, 2003b).

Figura 26 - Crescimento de um cristal zeolítico em mesoporos uniformes de CA constituídos de partículas uniformes de carbono interconectados.



Fonte: Adaptada de Tao, Kanoh e Kaneko, 2003b.

Zhu *et al.* (2008) relataram a síntese de zeólitas mesoporosas com estrutura MFI utilizando como molde materiais inorgânicos de $CaCO_3$. Após a introdução de partículas de $CaCO_3$ nanométrico (5-10 nm) na síntese da zeólita, essas foram encapsuladas nos cristais de silicalita-1. As nanopartículas de $CaCO_3$ encapsuladas foram retiradas por meio da dissolução com ácido, dando origem aos mesoporos intracristalinos na zeólita. Essa técnica é muito similar ao Carbon Black, a única diferença é que o molde é inorgânico e a remoção é por lixiviação ácida.

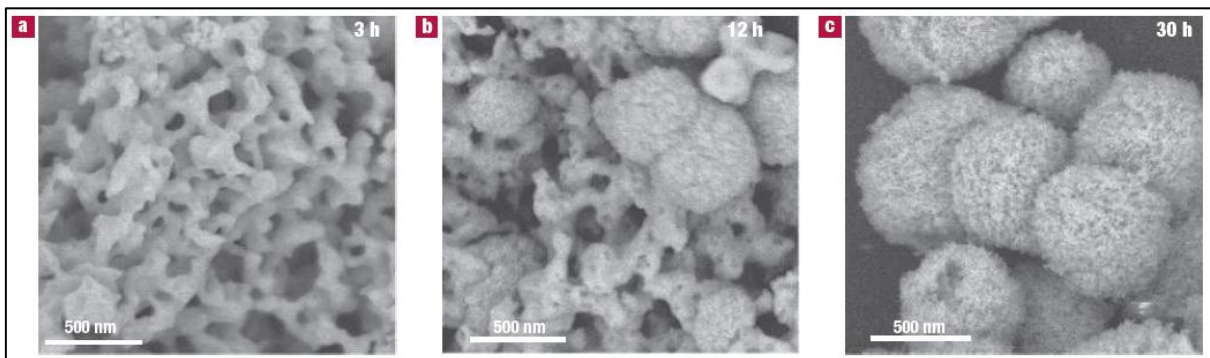
Moldes de materiais inorgânicos também tem importância para a preparação de zeólitas com função catalítica adicional. Por exemplo, se um composto de CaCO_3 nanométrico encapsulado em zeólitas é calcinado em temperatura alta (650°C), o CaCO_3 em cristais de zeólita serão convertidos em nanopartículas de CaO , que exibem forte basicidade. Neste caso, a zeólita terá tanto forte acidez e forte basicidade, o que é potencialmente útil para a catálise onde ambos os sítios são necessários.

2.5.4. Síntese Direta de Zeólitas contendo mesoporos: Uso de Organossilanos anfílicos

Silanois são facilmente polimerizados em meio alcalino, pois existe uma forte interação entre organossilanos alquil-oxil-funcionalizados com espécies de alumínio sob condições alcalinas para a síntese de zeólitas. Choi e colaboradores (2006) usaram de forma criativa os organossilanos anfílicos $[(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiC}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_n\text{H}_{2n+1}]\text{Cl}$ como agentes direcionadores de mesoporos para sintetizar zeólitas e aluminofosfatos mesoporosos (CHOI *et al.*, 2006; CHOI, SRIVASTAVA, RYOO, 2006; SRIVASTAVA, CHOI, RYOO, 2006; SHETTI *et al.*, 2008). Esse método que utiliza a molécula do organossilano é conhecido, também, como “*soft template*”.

Em solução aquosa alcalina, o organossilano anfílico oferece sítios fortemente ativos que podem interagir com espécies de alumínio e silício. A zeólita mesoporosa é obtida após calcinação desses moldes. Curiosamente, os diâmetros dos mesoporos podem ser ajustados, geralmente na faixa de 2-20 nm, dependendo da estrutura molecular dos direcionadores de mesoporos. Essa rota foi utilizada para sintetizar uma série de zeólitas como a LTA, MFI (Figura 27) e aluminofosfatos (CHOI, SRIVASTAVA, RYOO *et al.*, 2006).

Figura 27 - Microscopia Eletrônica na investigação da formação de mesoporos em uma zeólita MFI.



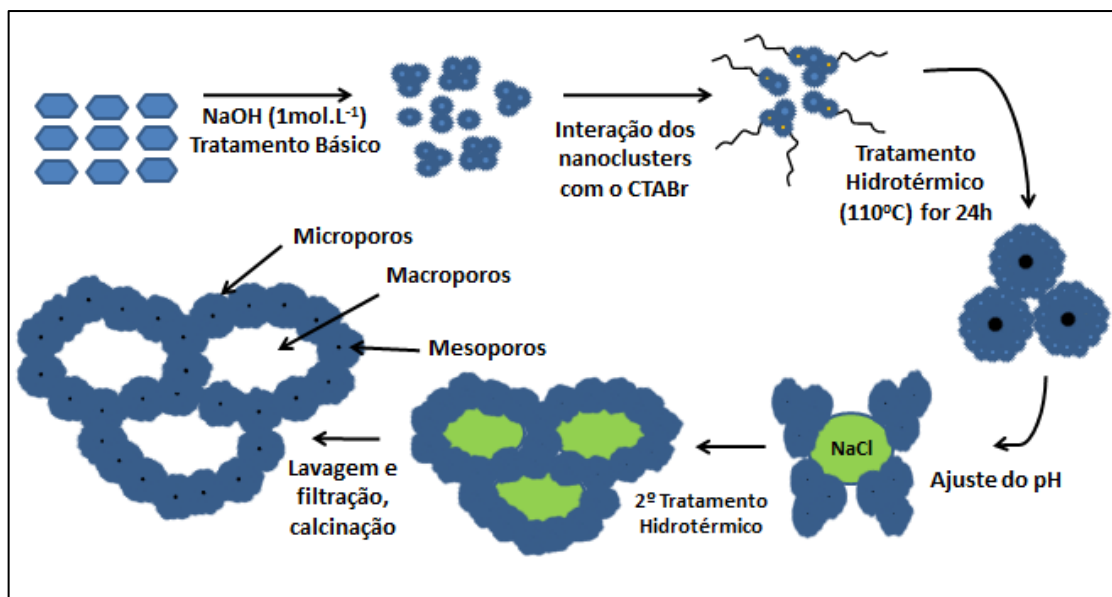
Fonte: Choi *et al.*, 2006.

2.5.5. Método de agregação de nanocluster em uma matriz mesoporosa ordenada

Qi *et al.* (2009), estudaram o craqueamento de moléculas volumosas sobre zeólitas beta contendo mesoporosas, utilizando o 1,3,5-isopropilbenzeno como molécula modelo. A zeólita mesoporosa foi sintetizada, através do método de degradação (assim chamado por eles), via tratamento básico, com hidróxido de sódio, no intuito de formar nanoclusters dessa zeólita. Em seguida era acrescentada à solução uma solução contendo CTAB (10% m/m), levando a mistura posteriormente para tratamento hidrotérmico a 110°C por 24h. Após esse primeiro tratamento hidrotérmico a solução era resfriada e o pH ajustado para 8. Então era realizado um segundo tratamento hidrotérmico, nas mesmas condições. Nesta última etapa, toda a sílica removida no processo do tratamento básico condensa, formando a estrutura da MCM-41, como ação do surfactante CTAB utilizado.

O objetivo desse segundo tratamento era o de agregar os nanoclusters nessa matriz mesoporosa ordenada. Segundo esses autores, o ajuste do pH teve por objetivo levar à formação de cristais de NaCl, que moldam macroporos no sólido final, quando estes são removidos pela lavagem e filtração. A mesma técnica foi relatada posteriormente para as zeólitas ZSM-5 (Qi *et al.*, 2010) e SAPO-5 (Qi *et al.*, 2011), que foram avaliados no craqueamento com a mesma molécula modelo. A Figura 28 apresenta um esquema da síntese.

Figura 28 - Figura esquemática da síntese pelo método de agregação de nanoclusters em uma matriz mesoporosa ordenada.



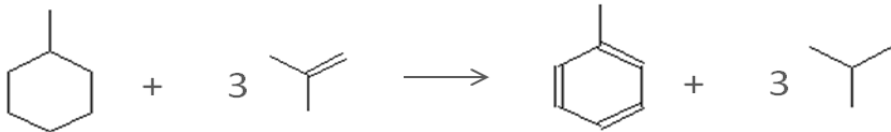
Fonte: Adaptada de Qi *et al.*, 2009.

2.6. Química do Craqueamento

A conversão catalítica de hidrocarbonetos sobre aluminossilicatos microporosos é largamente aplicada em processos de refino de petróleo, incluindo craqueamento catalítico, hidrocraqueamento, isomerização, alquilação e oligomerização. Para se explicar a reatividade e seletividade de catalisadores zeolíticos, não é suficiente representá-los apenas em função dos sítios ácidos de Brønsted, sem considerar a química e a física das interações de moléculas de hidrocarbonetos com a estrutura das zeólitas.

As reações de craqueamento são endotérmicas e envolvem diversos tipos de reações, nas quais ocorre a formação e participação de carbocátions. Nesse mecanismo radicalar ocorrem, também, reações de transferência de hidrogênio, que desempenha um papel essencial na distribuição dos produtos de craqueamento e na formação de coque, no qual é responsável pela desativação de catalisadores. O Quadro 1 apresenta as principais reações de craqueamento catalítico (GUISNET, RIBEIRO, 2004).

Quadro 1 - Principais reações no craqueamento catalítico.

Craqueamento	Compostos
Alcanos	alcenos + alcanos
C_nH_{2n+2}	$C_mH_{2m} + C_pH_{2p+2}$ $n = m + p$
Alcenos	2 alcenos
C_nH_{2n}	$C_mH_{2m} + C_pH_{2p}$ $n = m + p$
Naftenos	[dienos] \rightarrow 2 alcenos
C_nH_{2n}	$C_mH_{2m} + C_pH_{2p}$ $n = m + p$
Alquilaromáticos	Aromáticos + alcenos
$A_zC_nH_{2n+1}$	$A_zH + C_nH_{2n}$
Outras Reações: Transferência de hidrogênio	
nafteno + 2 alcanos	\rightarrow Aromático + 3 alcanos
Precursor de coque + alceno	\rightarrow Coque + alcanos
	

Fonte: Guisnet e Ribeiro, 2004.

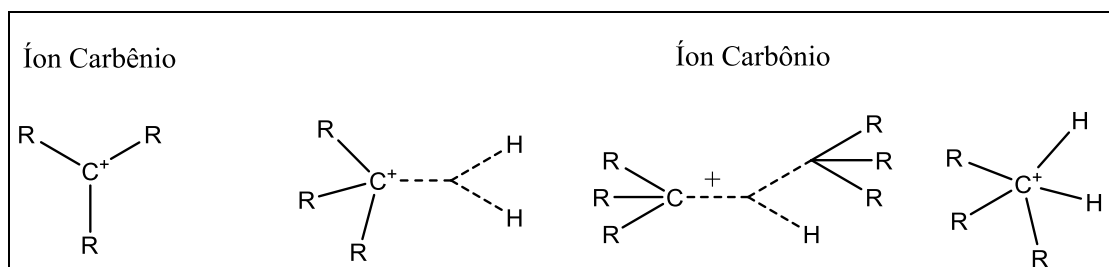
2.6.1. Carbocátions

Como resultado de muitos estudos sobre os mecanismos envolvidos no craqueamento catalítico, existe o consenso de que essas reações ocorrem através da formação

de intermediários de reação, os carbocátions. Desta forma um melhor entendimento da natureza destes íons, como eles são formados, e como eles são envolvidos não apenas permite a melhor compreensão das reações envolvidas no processo de craqueamento, mas também o desenvolvimento de melhores catalisadores e otimização das condições operacionais.

Dentre essas preocupações, uma distinção deve ser feita entre íons carbênio e íons carbônio. Íons carbênio são átomos de carbono tricoordenados carregados positivamente, onde os três substituintes podem ser grupos alquil ou átomos de hidrogênio, enquanto que os íons carbônio são carbonos pentacoordenados carregados positivamente, tendo os mesmos tipos de substituintes. As representações esquemáticas destes carbocátions encontram-se na Figura 29. Para os íons carbônio, é importante ressaltar que a existência desses íons não infringem as leis básicas da química orgânica se tivermos em mente que as cinco ligações no átomo de carbono contem somente oito elétrons. Os íons carbônio podem ser considerados complexos ligantes de um hidrogênio com uma ligação C-C ou C-H, denotados como C-alquilcarbônio e H-alquilcarbônio, como demonstrado na Figura 29 (MARTENS, JACOBS, 2001).

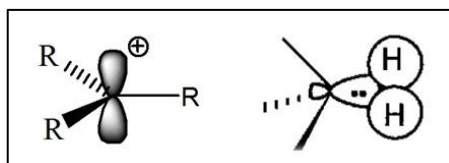
Figura 29 - Representação esquemática dos carbocátions.



Fonte: Adaptada de Martens e Jacobs, 2001.

A Figura 30 representa esquematicamente como a carga positiva é gerada no carbênio e no carbônio, respectivamente. Os íons carbênio resultam da perda de um hidreto e possuem uma estrutura planar com hibridização sp^2 no carbono catiônico e um sexteto eletrônico. A transformação via íon carbênio envolve um estado de transição bimolecular, necessitando que os poros da zeólita sejam suficientemente largos para que ela ocorra. Os íons carbônio, que possuem um átomo de carbono pentacoordenado, resultam da interação com um próton através do ataque do sítio de Brønsted. Neste, o um par de elétrons fica entre três núcleos positivos.

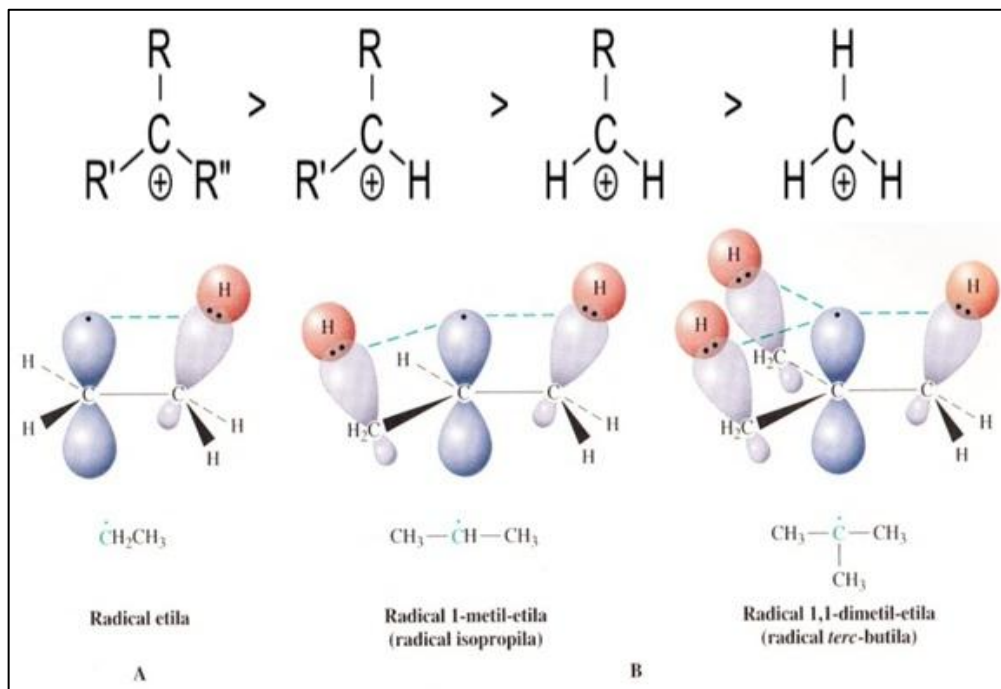
Figura 30 - Representação da carga positiva no orbital do carbono carregado.



Fonte: Adaptada de Mota, 2000.

As estabilidades dos íons carbênio, Figura 31, dependem do efeito indutivo dos grupos substituintes sobre a carga positiva no carbono carregado. A estabilidade dos íons carbênio decresce segundo a ordem: carbênio terciário > carbênio secundário > carbênio primário > carbênio metil. Estes radicais são estabilizados pela deslocalização de elétrons por meio do recobrimento entre ligações sigma de C-H e o orbital p do átomo do radical, um processo chamado de hiperconjugação. A figura 31 apresenta um esquema ilustrativo para o efeito de hiperconjugação.

Figura 31 - Estabilidade dos íons carbênio.

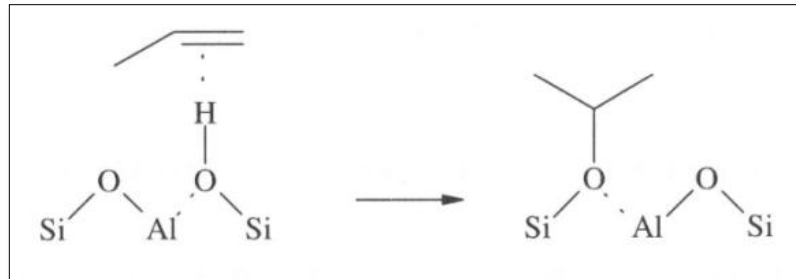


Fonte: Adaptada de Vollhardt e Schore, 2004.

Os carbocátions permitem explicar as transformações observadas e suas cinéticas, porém Rigby, Kramer e Vansanten (1997), demonstraram que os verdadeiros intermediários são de fato espécies do tipo alcóxido. Estes pesquisadores utilizaram a técnica de RMN de ^{13}C no decorrer da adsorção de propeno sobre sítios de Brønsted em uma zeólita do tipo HFAU a uma temperatura de 113K e 223K. Desta forma eles demonstram que a 223K

o propeno era protonado não na forma de um cátion livre, e sim sobre a forma de um alcóxido. A Figura 32 representa o intermediário formado.

Figura 32 - Formação do alcóxido.



Fonte: Guisnet e Ribeiro, 2004.

2.6.2. Etapas do Craqueamento

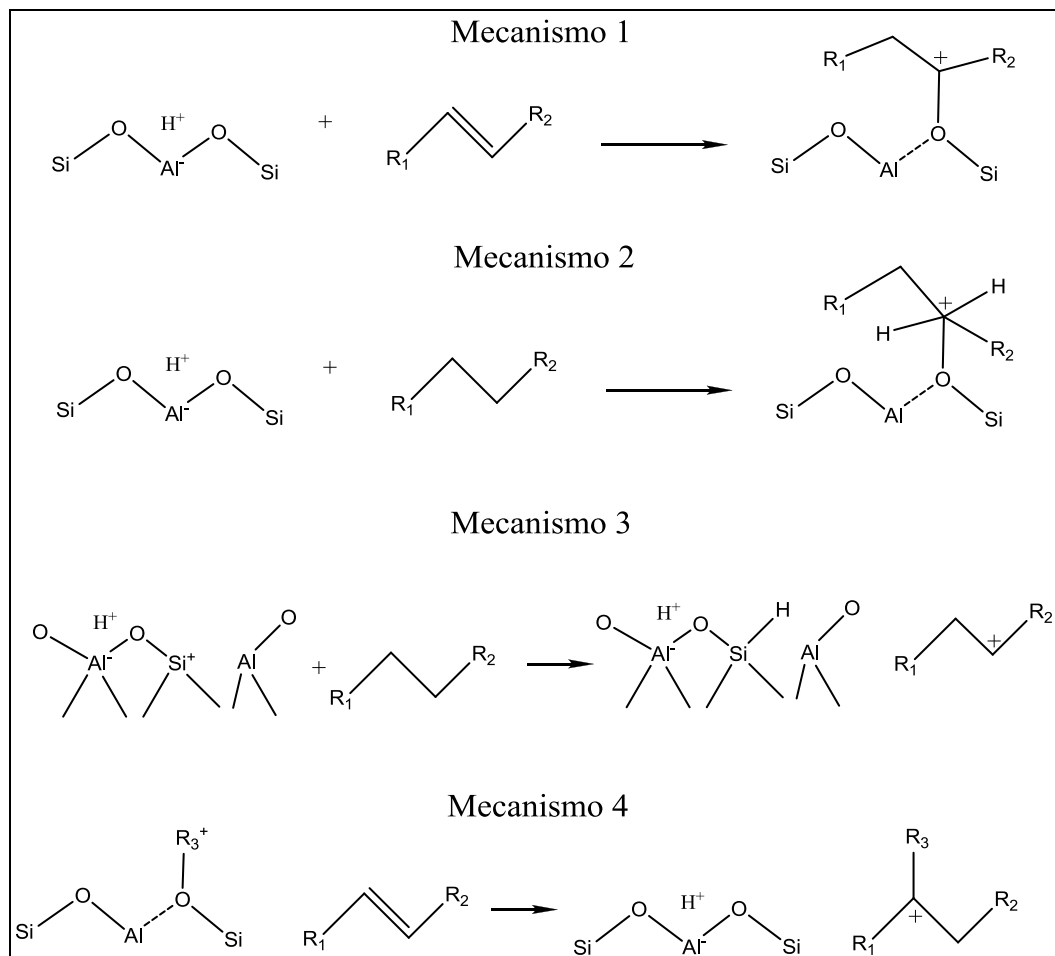
O craqueamento de hidrocarbonetos envolve mecanismos compostos de três etapas distintas: Iniciação, propagação e terminação. Tendo como etapa de iniciação o ataque nucleofílico do sítio ativo sobre a molécula produzindo um complexo ativado, como explicitado anteriormente, chamado carbocátion. A etapa de propagação é caracterizada pela transferência de um hidreto de uma molécula reagente para um íon carbênio já adsorvido, e por fim a etapa de terminação é a dessorção desta molécula do sítio ativo gerando uma olefina, reativando o sítio catalítico.

2.6.2.1. Iniciação

A etapa de iniciação é dependente dos hidrocarbonetos envolvidos bem como das características da zeólita, podendo ocorrer através de diferentes mecanismos. Martens e Jacobs (2001) propuseram que a etapa de iniciação pode ocorrer através de quatro mecanismos distintos. Primeiramente, a adição de um próton a uma dupla ligação levando a formação de um íon carbênio. O segundo mecanismo indica a adição de um próton em uma molécula saturada, levando a formação de um íon carbônio, onde este íon carbônio pode dar origem a um íon carbênio através da eliminação de uma molécula neutra, o que chamamos de craqueamento protolítico. Os dois primeiros mecanismos ocorrem em zeólitas que possuem acidez de Brønsted. Esses autores propuseram para o terceiro mecanismo que um sítio de

Lewis liga-se a um hidreto do hidrocarboneto dando origem a um íon carbênio. No quarto e último propõe-se que ocorra uma alquilação, e para isto ocorrer são necessárias condições especiais, como exemplo, sítios cobertos por moléculas, bloqueando os poros da zeólita. Desta maneira, um carbono terciário é alquilado por um alqueno provindo dos íons carbênio. A Figura 33 esquematiza as propostas mecanísticas dadas por Martens e Jacobs (2001).

Figura 33 - Mecanismos de Iniciação.



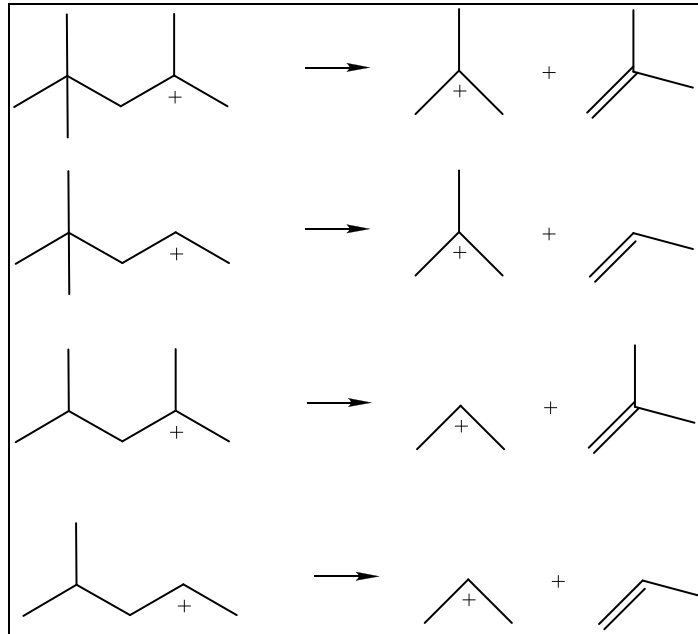
Fonte: Adaptada de Martens e Jacobs, 2001

2.6.2.2. Propagação

A etapa de propagação é caracterizada pela transferência de um hidreto para o íon carbênio formado. Este hidreto é oriundo de outra molécula de hidrocarboneto, ou seja, esta etapa é dada através de uma reação bimolecular. O craqueamento de íons carbênios ocorre através de uma cisão β , que de cisão ocorre para hidrocarbonetos lineares. As cisões β

dão origem a um carbocátion mais leve e uma olefina. A Figura 34 mostra a proposta de quatro tipos de cisões (MARTENS, JACOBS, 2001), onde temos cisões de terciário para terciário, secundário para terciário, terciário para secundário e secundário para secundário respectivamente.

Figura 34 - craqueamento de íons carbênio ocorre através de uma cisão β .



Fonte: Adaptada de Martens e Jacobs, 2001.

2.6.2.3. Terminação

A etapa de terminação pode ocorrer de duas maneiras, a primeira é perda de um próton para um sítio básico ocorrendo a dessorção de uma olefina. A segunda maneira, através da transferência de um hidreto para o íon carbênio a partir de uma molécula de coque, se transformando numa parafina. Este último é denotado como transferência de hidrogênio.

2.6.2.4. Reações secundárias: Transferência de Hidrogênio e Formação de Coque.

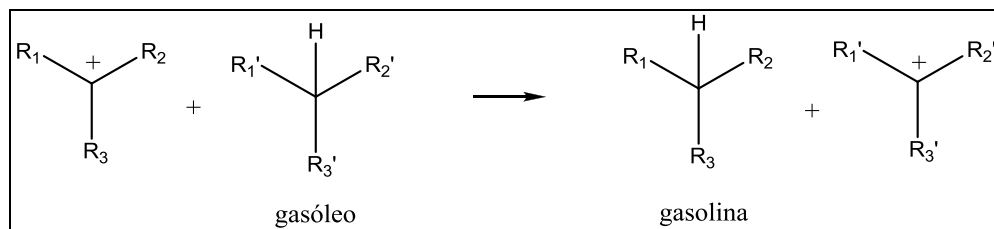
Teoricamente as reações de craqueamento deveriam produzir alcenos, mas na prática isso não é uma completa verdade. Existe um déficit em alcenos nos produtos oriundos do craqueamento sobre zeólitas, fato que é caracterizado pela presença das reações de

transferência de hidrogênio. As reações de transferência de hidrogênio ocorrem entre íons carbônio e hidrocarbonetos reagentes e a taxa de reação depende da estrutura da molécula de hidrocarboneto na qual reage com o íon carbônio. Dada à facilidade com que íons carbônio reagem, a velocidade destas reações não depende da origem do íon carbônio.

Os melhores doadores de hidrogênio são os compostos nos quais a perda do hidreto irá gerar um efeito de ressonância que irá estabilizar o íon carbônio. Como exemplo, as moléculas naftênicas são capazes de perder esse hidreto facilmente uma vez que darão origem a moléculas aromáticas. A transferência de hidrogênio a partir de algumas das olefinas adsorvidas na superfície leva, por reações sequenciais, para produtos desidrogenados que não são desorvidos dos sítios ativos, bem como à formação de coque no catalisador (CORMA, WOJCIECHOWSKI, 1985).

A transferência de hidrogênio desempenha um papel fundamental, não só na natureza dos produtos formados, mas também na sua distribuição. De fato, esta distribuição é controlada pela transformação das olefinas ou dos íons carbênio em alcanos, desde que não se craqueiem primeiro em produtos leves (Figura 35).

Figura 35 - Representação esquemática da transferência de hidrogênio.



Fonte: Guisnet e Ribeiro, 2004.

Em todas as reações de hidrocarbonetos sobre catalisadores ácidos existe uma significativa produção de coque, moléculas de alto peso molecular que ficam adsorvidas no catalisador. Tais resíduos geralmente possuem uma taxa de H/C entre 0,3 e 1,0, e são constituídos de ligações duplas similares às ligações em aromáticos. A deposição de coque sobre o catalisador provoca sua desativação existem quatro tipos de coque associados ao processo de FCC (GUISNET, RIBEIRO, 2004).

- O carbono Conradson, proveniente da deposição direta de constituintes pesados da carga sobre o catalisador;
- O coque de contaminação, produzido pelos metais e depositado sobre o catalisador durante o processo de craqueamento;

- O coque ocluso, constituído pelos hidrocarbonetos gasosos não retidos no *stripper*.
- Por último, o coque catalítico, que se forma no decorrer do processo de craqueamento.

A formação de coque ocorre através de etapas químicas, mas também da retenção dos precursores sobre o catalisador, e resultam de uma série de reações sucessivas de alquilação, ciclização, transferência de hidrogênio e do acoplamento desidrogenante de moléculas poliaromáticas que se situam ao longo das supercavidades e superfície externa. As reações envolvidas na formação de coque são catalisadas pelos sítios ácidos de Brønsted e quanto maior a força e a concentração destes sítios, mais rápida e significativa é a formação de coque.

Uma vez que a formação das moléculas de coque ocorre por reações bimoleculares, pode-se inferir que quanto maior a concentração dos reagentes nos poros estreitos das zeólitas maior será a formação de coque. Contudo, esse efeito é compensado pelo impedimento estereoquímico exercido pelas paredes dos poros sobre a formação de moléculas volumosas. As moléculas de coque provocam em primeiro lugar a desativação dos sítios ativos das zeólitas, envenenando o catalisador, mas também, bloqueiam a passagem de reagente em canais onde os sítios ainda não foram envenenados.

3. OBJETIVO

O presente trabalho teve por objetivo duas etapas:

Primeiramente fazer um levantamento dos produtos gerados da reação de craqueamento do cicloexano sobre zeólitas comerciais com diferentes estruturas (USY, Beta, Mordenita, ZSM-5 e Ferrierita), por espectroscopia de massas. Nesta etapa pretendeu-se avaliar a produção de olefinas leves, entre outros produtos, e correlacionar seletividade, rendimento e conversão com as diferentes estruturas. O cicloexano foi utilizado como reação modelo com o intuito de se observar a abertura do anel e posterior craqueamento, sendo este composto escolhido como molécula modelo porque todas as ligações carbono-carbono e carbono-hidrogênio possuem a mesma reatividade e também por ser uma molécula de fácil controle analítico para o sistema de craqueamento utilizado.

Em segunda etapa, sintetizar materiais micro-mesoporosos utilizando-se da técnica de agregação de nanoclusteres em uma matriz mesoporosa ordenada e avaliar sua atividade e seletividade no craqueamento do cicloexano. A escolha da zeólita nesta etapa foi dependente dos resultados encontrados na primeira etapa, com vista à produção de olefinas leves.

A caracterização dos materiais estudados foi realizada por: Difração de raios X (DRX), Microscopia eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios X (EDX ou EDS), Fisissorção de Nitrogênio e Termodesorção programada de NH_3 (TDP- NH_3) e Ressonância Magnética Nuclear de ^{27}Al (RMN ^{27}Al).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Preparação dos catalisadores

4.1.1. Zeólitas Utilizadas

Neste trabalho foram utilizadas amostras comerciais das zeólitas USY, Beta, ZSM-5, Mordenita e Ferrierita. O Quadro 2 mostra as especificações de cada zeólita fornecidos pelo fabricante.

Quadro 2 - Zeólitas comerciais utilizadas.

Zeólita	Si/Al	Forma	Origem
USY	2,8	Sódica	CENPES – Petrobrás
BETA	15	Ácida	CENPES – Petrobrás
ZSM-5	12-14	Sódica	CENPES – Petrobrás
ZSM-5	22-24	Sódica	CENPES – Petrobrás
Mordenita	10	Amoniacal	<i>Zeolyst</i>
Ferrierita	10	Amoniacal	<i>Zeolyst</i>

4.1.2. Obtenção da forma ácida

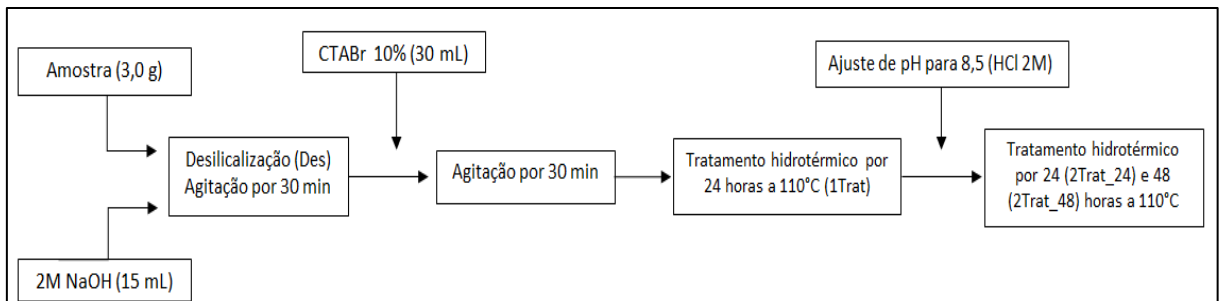
Dentre as zeólitas utilizadas, a zeólita beta é a única já adquirida na forma ácida. As zeólitas mordenita e ferrierita estavam na forma amoniacal, e para obtenção da forma ácida foram apenas calcinadas. A calcinação foi realizada utilizando-se uma rampa de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, e duração de 5h a uma temperatura de 550°C , sob condições estaticas de ar. Para as zeólitas na forma sódica, foram realizadas três trocas iônicas consecutivas com uma solução de NH_4Cl $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ a temperatura ambiente durante 3h, e posteriormente foram calcinadas como descrito a cima.

4.1.3. Método de agregação de nanoclusters em uma matriz mesoporosa ordenada

As amostras comerciais de ZSM-5 foram utilizadas para este procedimento, segundo a metodologia criada por Qi *et al.* (2009). 3,00g de zeólita foram dessilicalizadas com 15 mL de uma solução de NaOH ($1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ou $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), sob agitação, durante 30 minutos à temperatura ambiente. Posteriormente foram adicionados 30 mL de uma solução de

CTAB (10% m/m), e a mistura agitada por mais 30 minutos. Feito isso a solução foi levada para tratamento hidrotérmico em uma autoclave com copinho de teflon por 24h a uma temperatura de 110°C. Após o tratamento hidrotérmico, a solução foi resfriada e o pH ajustado para 8,5 utilizando uma solução de HCl 1 mol.L⁻¹. Então um segundo tratamento hidrotérmico foi realizado durante 24 ou 48h na mesma temperatura. Os sólidos obtidos foram lavados com 2 L de água deionizada e secos em estufa a uma temperatura de 110°C durante 12h. A Figura 36 apresenta um fluxograma explicitando de forma geral a metodologia utilizada e suas etapas.

Figura 36 - Fluxograma do método de agregação de nanoclusters.



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.1.4. Nomenclatura das amostras

Na primeira etapa as amostras foram nomeadas da seguinte forma: FER para Ferrierita, MOR para Mordenita, BEA para Beta, Z10 para ZSM-5 com razão Si/Al menor, Z20 para ZSM-5 com razão maior, e USY. Já na segunda etapa, os materiais microporosos, foram nomeados segundo suas etapas de síntese e as zeólitas utilizadas.

Na etapa de dessilicalização as amostras foram nomeadas por XXX_Des, como XXX_1Trat para o primeiro tratamento hidrotérmico e como XXX_2Trat_24, para 24h e XXX_2Trat_48 para 48h no segundo tratamento hidrotérmico (ver Figura 36). Onde as iniciais XXX correspondem a Z20 (ZSM-5 com razão 20), e Z10 (ZSM-4 com razão 10).

4.2. Caracterização

Os catalisadores utilizados na presente dissertação foram caracterizados pelas técnicas descritas a seguir: Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX ou EDX) e Fisissorção de Nitrogênio.

4.2.4. Difração de raios X (DRX).

A técnica de DRX teve por objetivo verificar a presença e o tipo de organização da mesofase e da fase micro-cristalina. A difração de raios X é um fenômeno físico, onde ocorre o espalhamento da radiação eletromagnética em sítios espalhadores, os que possuem um espaçamento da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda da radiação. O método de difração de raios X é descrito pela relação entre a radiação utilizada, de comprimento de onda 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, essa relação considera apenas a distância interplanar entre planos (hkl) que perfazem um ângulo θ com feixe incidente e que é igual ao ângulo do feixe refratado.

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

As principais informações que podem ser obtidas por esta técnica são: determinação dos arranjos atômicos, identificação das fases presentes na amostra, orientação cristalina e sua distorção, cálculo das distâncias interplanares e estimativa das espessuras de parede em sólidos mesoporosos ordenados.

Atraves dos difratogramas é possível calcular o diâmetro médio de domínio cristalográfico para um plano hkl utilizando-se da equação de Scherrer (CHAVES, 2010):

$$D_{hkl} = (K \cdot \lambda) / (\beta \cdot \cos \theta)$$

K = Constante (0,9; assumindo dispersão esférica).

λ = Comprimento de onda da fonte de Raios X.

θ = Ângulo de Bragg do plano de difração (hkl = 533 - $2\theta = 24,107$).

$\beta = [(L_{OBS})^2 (L_{PAD})^2]^{0,5}$ (Parâmetro empírico) onde:

L_{OBS} = Largura a meia altura do pico de difração da amostra.

L_{PAD} = Largura a meia altura do pico de difração mais intenso do sílicio metálico.

Os difratogramas típicos dos materiais mesoporosos ordenados possuem picos de difração em ângulos pequenos ($<5^\circ$) e mostram reflexões características dependendo da estrutura porosa do material analisado. Para os ângulos maiores será observada a cristalinidade do material.

As análises de difração de raios X foram realizadas no Instituto de Física de São Carlos na Universidade de São Paulo (IFSC/USP), através do método do pó, em um difratômetro Rigaku Multiflex, operado com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 0.1542 \text{ nm}$), tensão de 40kV e corrente de 40 mA. A velocidade do goniômetro foi de $2^\circ(2\theta)/\text{min}$, com variação do ângulo na faixa de 1 a $5^\circ(2\theta)$, e de 5 a $50^\circ(2\theta)$.

4.2.5. *Microscopia eletrônica de varredura (MEV)*

Esta caracterização teve por objetivo a verificação da morfologia, homogeneidade e o tamanho das partículas com suas fases micro, meso o micro-mesoporosa. Para esta análise utilizaram-se aproximadamente 10 mg de amostra que foram dispersas em etanol e, em seguida, submetidas a uma tratamento por ultra-som durante 40 min, provocando a desaglomeração das partículas. Com o auxílio de um conta-gotas, as amostras foram depositada sobre um porta-amostra e recobertas com uma fina camada de ouro para propiciar condutividade elétrica na amostra.

As análises foram realizadas em um microscópio eletrônico Philips XL 30 FEG instalado no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar (DEMA/UFSCar). O equipamento foi operado sob as seguintes condições: tensão de 25 kV, spot 3 e detector de elétrons secundários (SE).

4.2.6. *Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX ou EDS)*

A Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (Energy Dispersive X-Ray detector, EDX ou EDS) é um acessório essencial no estudo de caracterização microscópica de materiais. Quando o feixe de elétrons incide sobre o material, os elétrons mais externos dos átomos e dos íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial liberam a energia adquirida, a qual é emitida com comprimento de onda no espectro de raios X. Um detector instalado na câmara de vácuo do MEV mede a energia associada a esse elétron. Como os elétrons de um determinado átomo possuem

energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais os elementos químicos que estão presentes naquele local observado.

O uso em conjunto do EDX com o MEV é de grande importância na caracterização de diversos tipos de materiais. Enquanto o MEV proporciona nítidas imagens (ainda que virtuais, pois o que se vê no monitor do computador é a transcodificação da energia emitida pelas partículas, ao invés da radiação emitida pela luz, ao qual estamos habitualmente acostumados), o EDX permite sua imediata identificação. Além da identificação química, o equipamento ainda permite o mapeamento da distribuição de elementos químicos, gerando mapas composicionais dos elementos desejados.

As análises foram realizadas no mesmo equipamento da análise de MEV, porém as amostras não foram recobertas com ouro.

4.2.7. Fisissorção de Nitrogênio.

A adsorção de nitrogênio em sólidos é um processo espontâneo, onde, de acordo com o princípio de Le Chatelier e Van't Hoff, há uma diminuição da quantidade do gás adsorvido com o aumento da temperatura. Vários adsorbatos podem ser usados para qualificar e quantificar o fenômeno de adsorção, sendo o mais comum o nitrogênio. A adsorção de nitrogênio é uma das técnicas mais utilizadas na caracterização de materiais microporosos e mesoporosos. Esta importante técnica nos fornece informações sobre o volume de poros, área específica, distribuição de tamanho de poros dos materiais em análise (GROEN *et al.*, 2007). As isotermas de adsorção de nitrogênio de materiais porosos são realizadas a uma temperatura de 77K, o ponto de ebulição do nitrogênio líquido, após uma etapa de calcinação e degasseificação do material.

Para se determinar o volume de microporos, volume de mesoporos e as áreas externas dos catalisadores, medidas de adsorção de N₂ foram realizadas na temperatura de ebulição do nitrogênio líquido em um equipamento ASAP 2020 Micromeritics do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMA/UFSCar). As amostras foram tratadas a uma temperatura de 250°C por 2h sob vacuo, para eliminação de água e gases fisicamente adsorvidos.

Maiores informações a respeito da classificação das isotermas e dos cálculos utilizados na determinação do volume de microporo e área externa podem ser encontrados no Anexo A.

4.2.8. *Termodessorção programada de Amônia (TDP-NH₃).*

A Termodessorção programada de amônia é uma das técnicas mais aplicadas para determinação da acidez de zeólitas. Existem vários métodos, mas tipicamente envolve a saturação da superfície com amônia em condições de adsorção, seguido de uma rampa linear de temperatura com a passagem de uma corrente de gás. A concentração de amônia foi calculada por um método de calibração realizado previamente. Nas curvas de TDP-NH₃ de zeólitas ácidas, são geralmente encontrados regiões de temperatura. As regiões inferiores a 300°C, entre 300°C e 400°C, e superiores a 400°C, referentes a sítos fracos, moderados e fortes respectivamente.

As análises de TDP-NH₃ foram realizadas em um equipamento da Micromeritic 2920 AutoChem II 2920 Chemisorption Analyzer instalado no Departamento de Engenharia Química da UFSCar. Fez-se primeiramente um tratamento termico até 550°C, resfriou-se a amostra até 120°C, e saturou-se amônia na superfície do catalisador. Após a saturação, gás hélio passou na amostra durante uma hora para remoção de amônia adsorvida fisicamente. Por último, aqueceu-se a amostra com uma rampa de 15°C por minuto, dessorvendo a amônia, que foi arrastada por uma corrente de hélio. O detector utilizado foi um TCD.

4.2.9. *Ressonância Magnética Nuclear de ²⁷Al(RMN ²⁷Al).*

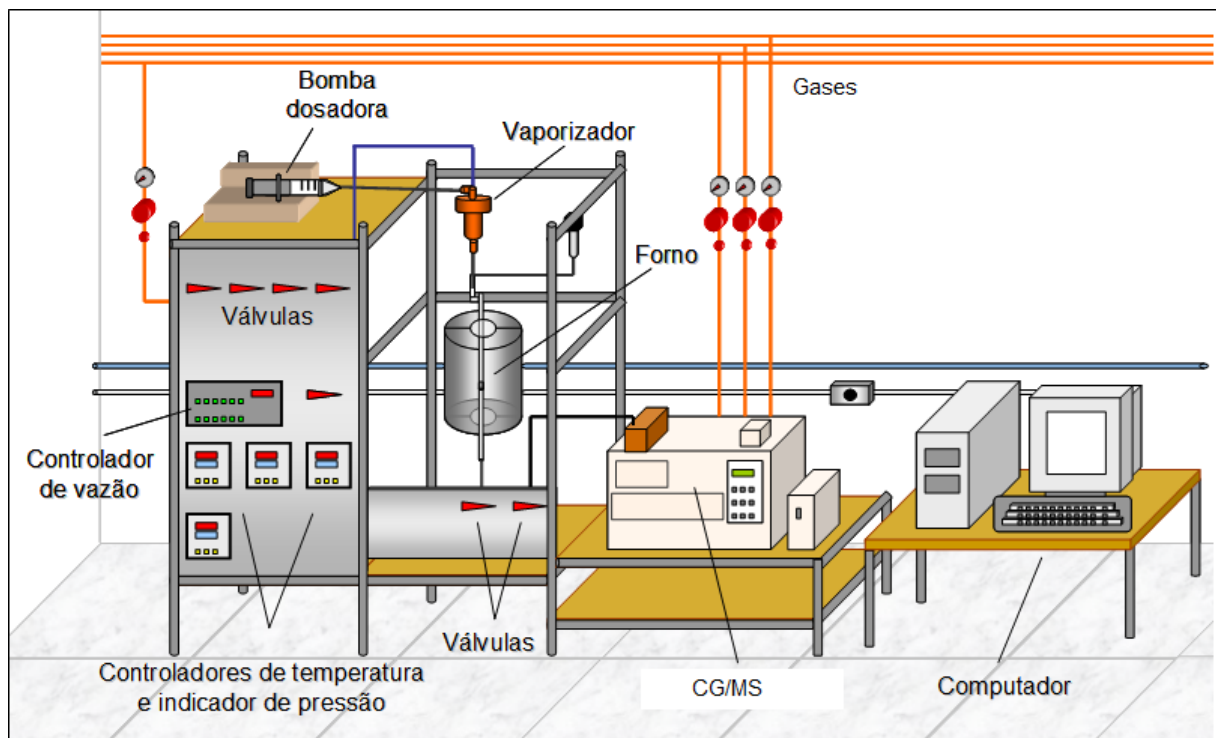
Os espectros de RMN ²⁷Al de alumíniossilicatos mostram picos que fornecem o ambiente de coordenação em que se encontram os núcleos de ²⁷Al. Os picos mais comuns para alumíniossilicatos são o alumínio com coordenação octaédrica, referente a um alumínio extra-estrutural no material zeolítico, tendo o pico em torno de 0ppm; e o alumínio com coordenação tetraédrica, referente a um alumínio estrutural do material zeolítico, tendo o pico em torno de 50 a 65 ppm.

Os espectros de ressonância magnética nuclear do núcleo ^{27}Al apresentados neste trabalho foram obtidos no Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás (IQ/UFG), em um espectrômetro Bruker Avance III 500, utilizando uma solução de nitrato de alumínio como referência, pulsos de $0,6 \mu\text{s}$ ($\pi/18$), tempo de repetição de 0,8 segundos e frequência de MAS de 14,8 KHz.

4.3. Moléculas Modelo e Avaliação Catalítica

As reações de craqueamento foram realizadas em uma linha montada no Laboratório de Reatores e Catálise do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Os produtos foram separados por cromatografia gasosa e identificados e quantificados por um detector de massas. A Figura 37 representa o esquema da linha catalítica.

Figura 37 - Desenho esquemático do sistema de avaliação de catalisadores para Craqueamento Catalítico.



Fonte: Adaptada de Scherrer, 2009.

Esta unidade é composta por fontes alimentadoras de gases, um reator de laboratório com sistema de aquecimento e um cromatógrafo a gás acoplado a um detector de massas da Shimadzu modelo Q-Plus 2010, operado por computador através de um software, o qual nos fornece a porcentagem mássica dos produtos no gás efluente do reator.

O reator utilizado para as reações foi um microrreator de vidro borossilicato possuindo uma placa de vidro sinterizado soldado nas paredes com a finalidade de suportar o catalisador. Os ensaios foram realizados com 200 mg de catalisador misturados com 200 mg de quartzo (70/80 mesh).

O reagente foi alimentado em um vaporizador, através de uma bomba dosadora (KdScientific – 781100 – H₂ 50/60), e arrastado através de um fluxo controlado de nitrogênio. O reagente utilizado como molécula modelo foi o cicloexano (99% A.C.S. reagente, Sigma-Aldrich). A vazão utilizada foi de 40 mL/min para o nitrogênio e 4,4 mL/h para o reagente, o que resultou num tempo espacial ($\tau = 1/WHSV$) de 0,54.h.

A mistura (reagente/nitrogênio) passava através do leito catalítico, que foi mantida aquecida por um forno elétrico à temperatura de 400°C. Na saída do reator uma válvula de seis vias permitia a alimentação de uma alíquota do efluente ao sistema de cromatografia gasosa, o qual estava acoplado em linha com o reator. A saída do reator e a referida válvula permaneceram aquecidas por um conjunto de resistências, de modo que não houvesse condensação dos vapores efluentes.

A porção da mistura efluente foi separada por uma coluna empacotada de Alumina/KCl, conectada com uma coluna capilar de guarda. A coluna empacotada de Alumina/KCl era de 0,53 mm de diâmetro e 50 m de comprimento, enquanto a coluna capilar de guarda era uma RTX de 0,25 mm de diâmetro e 10 m de comprimento. O objetivo da coluna capilar era resguardar a coluna empacotada, para que esta não sangre para dentro do detector de massas devido ao vácuo gerado na câmara de detecção. As condições utilizadas no cromatógrafo foram:

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

Para se realizar a separação, inicialmente a fase estacionária foi estabilizada a 60°C, e depois realizou-se a seguinte programação térmica como demonstrado no Quadro 3.

Quadro 3 - Programação da temperatura da coluna cromatográfica.

Reagente	Taxa de Aquecimento (°C/min)	Temperatura (°C)	Tempo de Permanência (min)
Cicloexano	-	60	4,5
	6,0	150	2,0

4.3.1. Determinação da atividade Catalítica

A atividade catalítica foi expressa em termos da conversão mássica total, rendimento e seletividade a produtos da transformação do cicloexano sobre os catalisadores ácidos utilizados.

Devido à complexidade dos produtos em termos de quantidade e pelo fato de não se dispor dos compostos presentes no efluente de forma pura para criação de curvas de calibração, os resultados obtidos foram trabalhados de forma a considerar-se que todos os componentes possuem o mesmo fator de resposta frente ao detector de massas. Logo a porcentagem em área dos picos foi considerada igual à porcentagem em massa dos componentes da mistura. Para tal, os cálculos quantitativos foram feitos por normalização interna da área dos picos (CIOLA, 1973).

No método de normalização interna, assume-se que a área total dos picos é proporcional à massa total da mistura e que a área de cada pico é proporcional à massa de constituinte que o produziu (CIOLA, 1973). Assim, a porcentagem em massa de cada constituinte será sua área dividida pelo somatório das áreas, multiplicado por cem.

4.3.1.1. Cálculo da Conversão mássica dos reagentes a produtos

A partir da discussão e considerações anteriores, temos que o detector de massas nos fornece a porcentagem mássica de cada elemento contido no efluente. Logo, os cálculos de conversão do cicloexano em cada uma das corridas cromatográficas foram dados por:

$$X\% = 100 - \%MC$$

Onde:

X% = conversão

%MC = Porcentagem mássica de cicloexano presente no efluente.

É importante destacar que o cálculo da conversão pela equação acima representa uma aproximação, visto que não se considera a formação de coque, que deposita sobre o catalisador durante a reação.

4.3.1.2. Cálculo de Rendimento e Seletividade a Produtos

O rendimento (Re) e a seletividade (Se) dos produtos foram calculados através de um balanço de massa para o carbono, convertendo as porcentagens mássicas fornecidas pelo detector em molaridade, e em seguida utilizando as seguintes fórmulas:

$$Se\% = \frac{\text{mols de Carbono do produto}}{\text{mols de Carbono de Cicloexano convertido}} \times 100$$

$$Re\% = \frac{\text{mols de carbono do produto no efluente}}{\text{mols de carbono totais no efluente}} \times 100$$

Desta forma obtemos uma relação entre Seletividade, Rendimento e Conversão dada pela seguinte fórmula (SCHERER, 2009; MIER *et al.*, 2010):

$$\text{Rendimento (\%)} = \text{Seletividade} \times \text{Conversão}$$

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

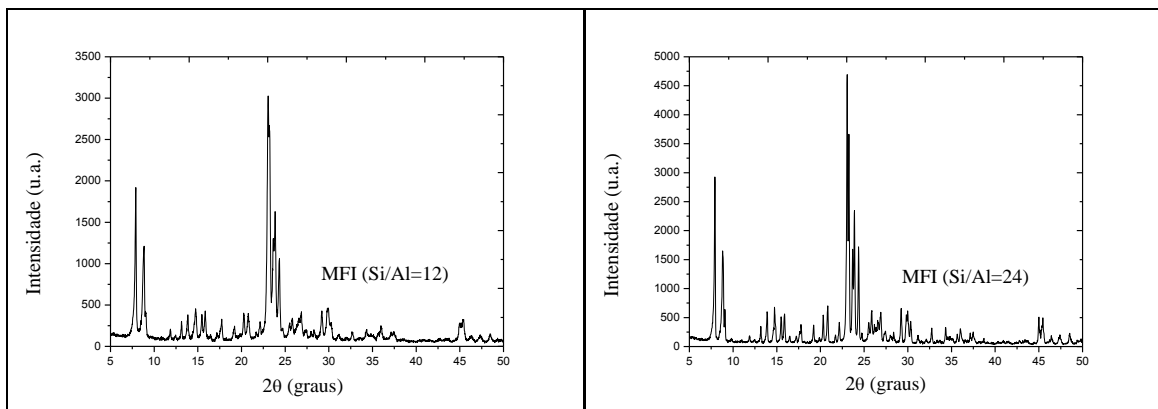
Os resultados referentes à caracterização das zeólitas ZSM-5, Ferrierita, Mordenita, USY e Beta na sua respectiva forma ácida e, também, sua respectiva avaliação catalítica na transformação do cicloexano serão apresentados, analisados e discutidos neste capítulo. Numa segunda etapa, se apresenta a preparação e caracterização dos materiais micro-mesoporosos, preparados segundo metodologia descrita no item 4.1.3, assim como sua avaliação no craqueamento do cicloexano.

5.1. Craqueamento sobre os materiais microporosos

5.1.1. Caracterização

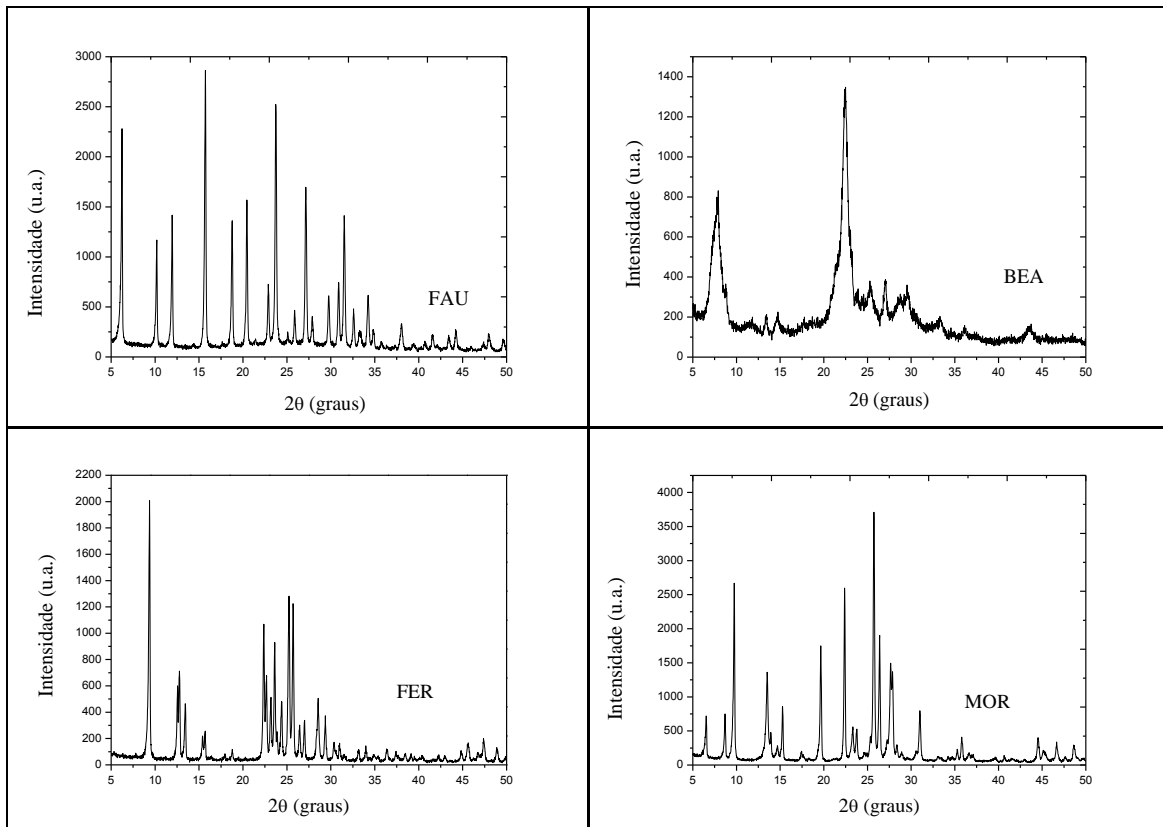
As figuras 38 e 39 apresentam os difratogramas de raios X das zeólitas ZSM-5, ferrierita, mordenita, USY e beta na forma ácida. Através desses difratogramas, a existência das estruturas MFI, FAU, BEA, FER e MOR, foram comprovadas (TREACY, HIGGINS, 2001).

Figura 38 - Difratogramas das zeólitas ZSM-5 (MFI).



Fonte: Elaborado pelo autor.

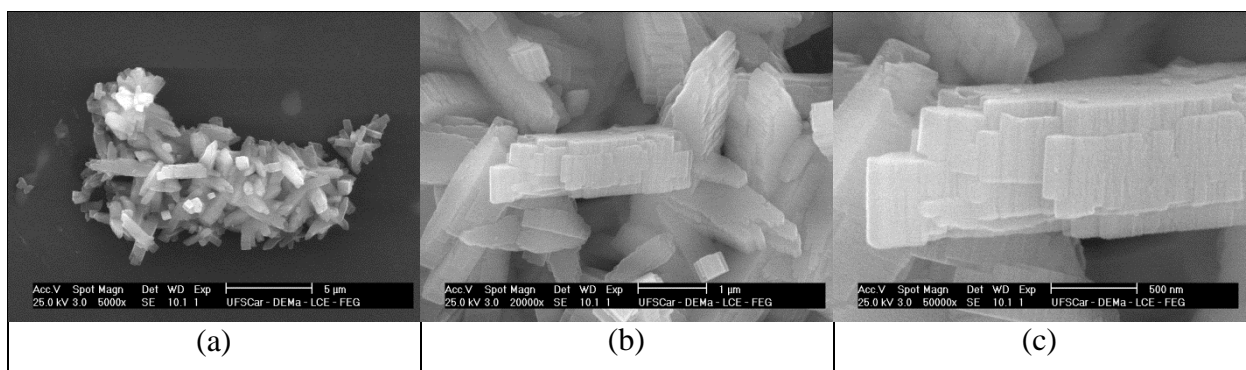
Figura 39 - Difratomogramas de raios X das zeólitas USY, BEA, FER E MOR.



Fonte: Elaborado pelo autor.

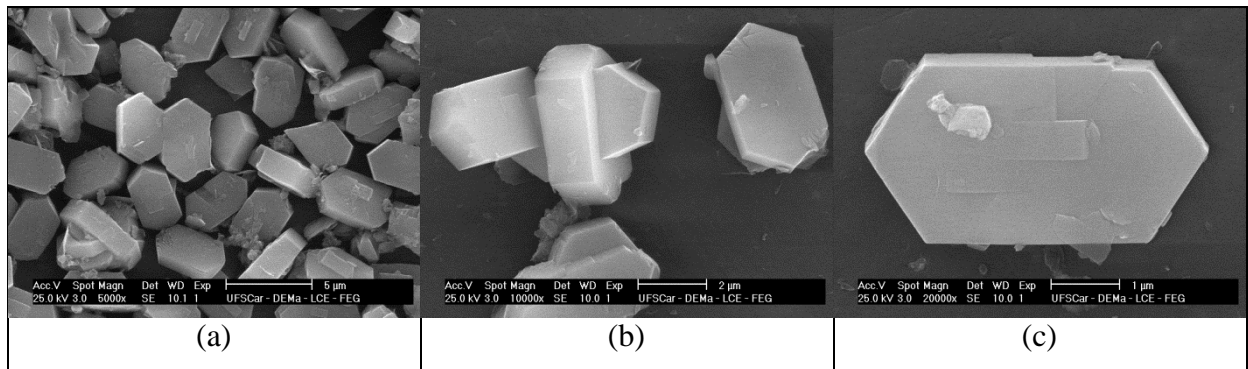
As figuras 40 e 41 mostram as micrografias das zeólitas ZSM-5 com razão Si/Al 10 e 20, respectivamente. Pode-se observar que para a amostra com razão Si/Al 10 os cristais possuem tamanhos variados e comprimento de forma mais alongada. Em contraste a amostra de razão 20 possui os cristais bem definidos e com uma distribuição de tamanho homogênea, variando entre 4 e 6 μm . As duas morfologias encontradas para essas zeólitas são comuns na ZSM-5, mesmo em diferentes situações de síntese (ZHANG *et al.*, 2012).

Figura 40 - Micrografias da zeólita ZSM-5 com razão Si/Al 10 (Z10).



Fonte: Elaborado pelo autor.

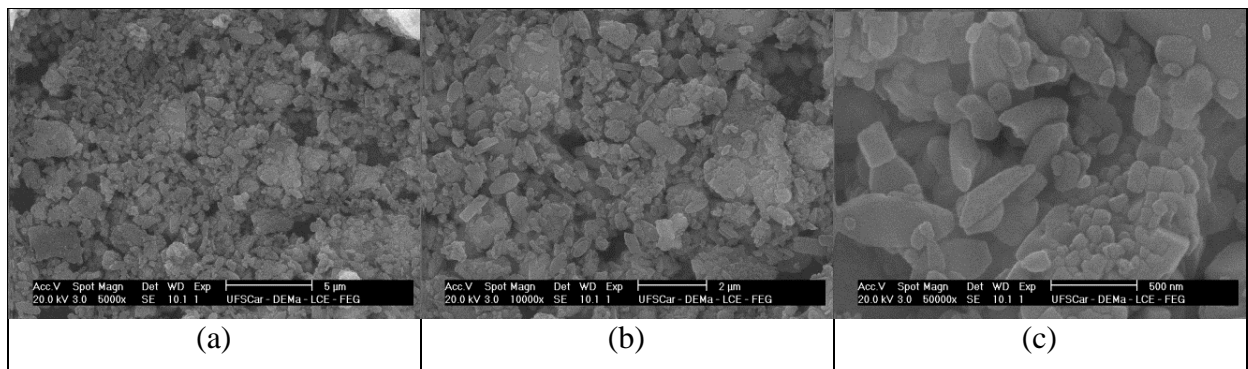
Figura 41 - Micrografias da Zeólita ZSM-5 com razão Si/Al 20 (Z20).



Fonte: Elaborado pelo autor.

As micrografias da zeólita Ferrierita estão apresentadas na Figura 42. Os cristais de Ferrierita não possuem uma distribuição de tamanho homogênea, e tampouco cristais bem definidos. Aparentemente essa morfologia é comum a esse tipo de zeólita quando obtida comercialmente, porém a literatura reporta para esse tipo de zeólita a formação de cristais como formas definidas (BONILLA, BAUDOUIN, PÉREZ-RAMÍREZ, 2009; CHENG *et al.*, 2009; KIM, KOMARNENI, HEO, 2011).

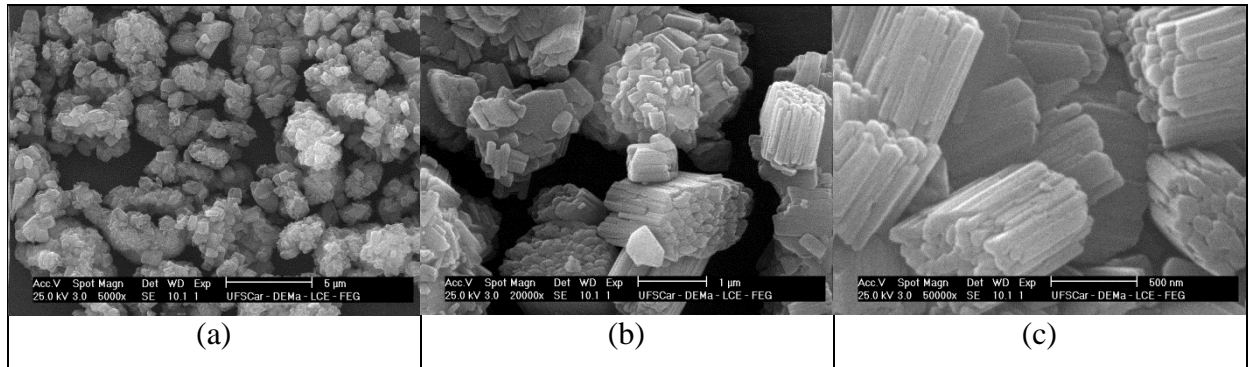
Figura 42 - Micrografias da Zeólita Ferrierita.



Fonte: Elaborado pelo autor.

As micrografias da Mordenita apresentadas na Figura 43 mostram um agregado de cristais em formato de agulhas. Esses agregados se encontram muito densos, dificultando especular um diâmetro de partícula. Esse tipo de morfologia é comum para Mordenita, pois o crescimento dos cristais ocorre de forma preferencial em uma direção (sistema de poros unidimensional), dando origem a formas de agulhas que neste caso estão agregadas (SAMANTA *et al.*, 2004; ZHANG *et al.*, 2009; ZHANG *et al.*, 2011).

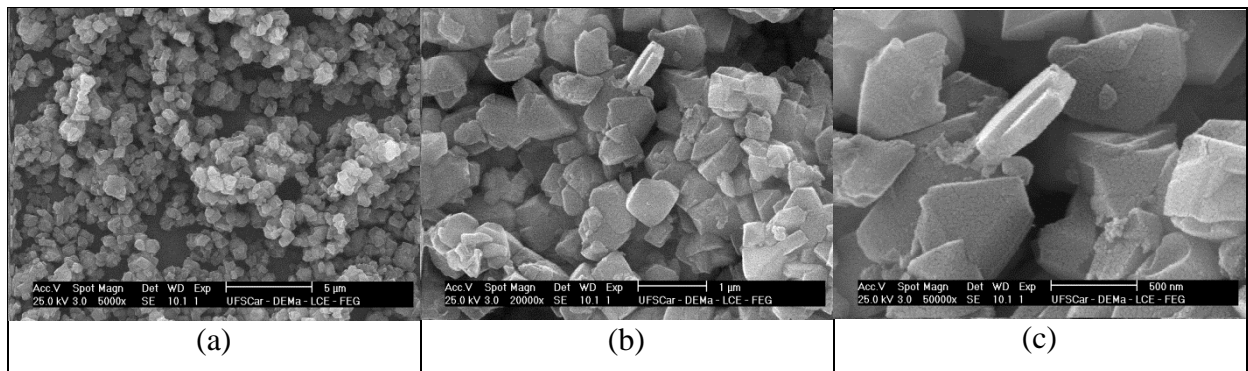
Figura 43 - Micrografias da Zeólita Mordenita.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir das micrografias da zeólita USY, observa-se que os cristais apresentam-se isolados, não possuindo forma definida, com tamanhos entre 500 nm e 1 µm (CHAVES, 2010).

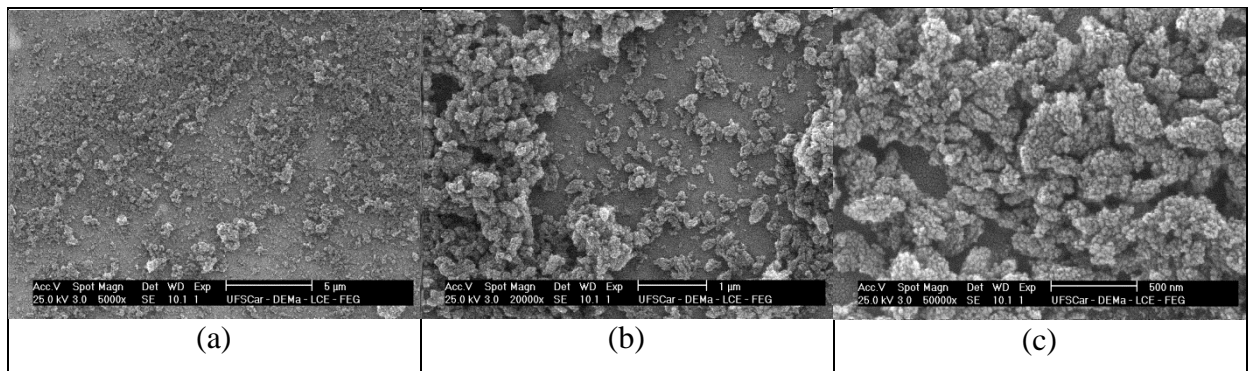
Figura 44 - Micrografias da Zeólita USY.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Como se pode observar na Figura 45, os cristais da zeólita beta possuem dimensões nanométricas, o que pode inferir em uma área específica externa superior a das outras zeólitas aqui apresentadas.

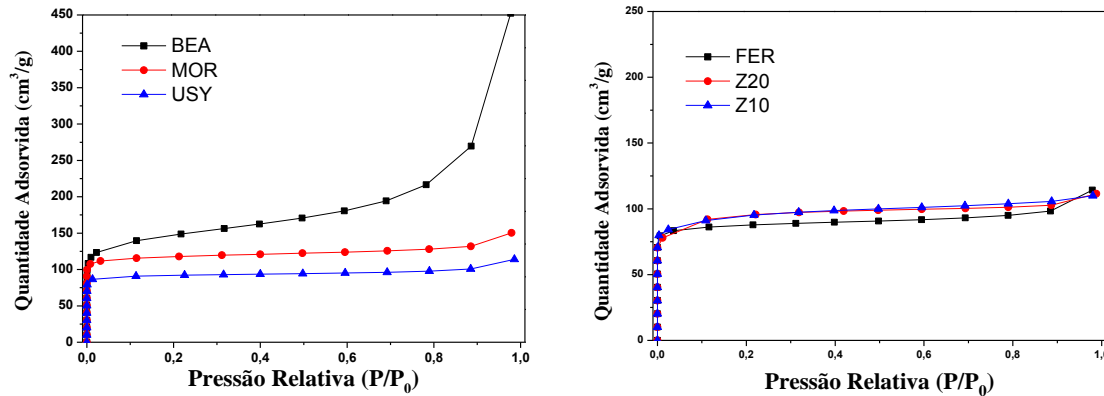
Figura 45 - Micrografia da Zeólita Beta.



Fonte: Elaborado pelo autor.

As isotermas de adsorção de N₂ das amostras estão apresentadas na Figura 46. Em todas as amostras observa-se claramente a existência dos microporos devido a grande quantidade de nitrogênio adsorvido em baixas pressões relativas, próximas à zero.

Figura 46 - Isotermas de Adsorção das Zeólitas (a) BEA, MOR e USY e (b) FER, Z10 e Z20.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados do volume de microporos e área externa, obtidos através das isotermas de adsorção de N₂, bem como as análises químicas realizadas pela técnica de Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX), estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Análise química e propriedades texturais das zeólitas.

Zeólitas	Si/Al*	EDX (Si/Al)	Volume de Microporos** (cm ³ /g)	Área Externa** (m ² /g)	Sistema de Poros		Diâmetro do Poro*** (nm)
Z10	12-14	10,56 ± 0,35	0,1084	86,75	3D	10 MR	0,56x0,53 / 0,55x0,51
Z20	22-24	19,56 ± 0,78	0,1128	78,24	3D	10 MR	0,56x0,53 / 0,55x0,51
MOR	10	9,35 ± 0,23	0,1587	53,42	1D	12/8 MR	0,71x0,62 / 0,48x0,38
USY	2,8	2,88 ± 0,3	0,1293	29,37	3D	12 MR	0,74
BEA	15	15,1 ± 0,03	0,1370	208,1	3D	12 MR	0,66x0,77 / 0,56x0,56
FER	10	9,65 ± 0,36	0,1183	39,28	2D	10/8 MR	0,42x0,54 / 0,35x0,48

*Informação do fabricante. **método t-plot. ***Dados obtidos da *International Zeolite Association*: www.iza-online.org (acessado em: 16/01/2012).

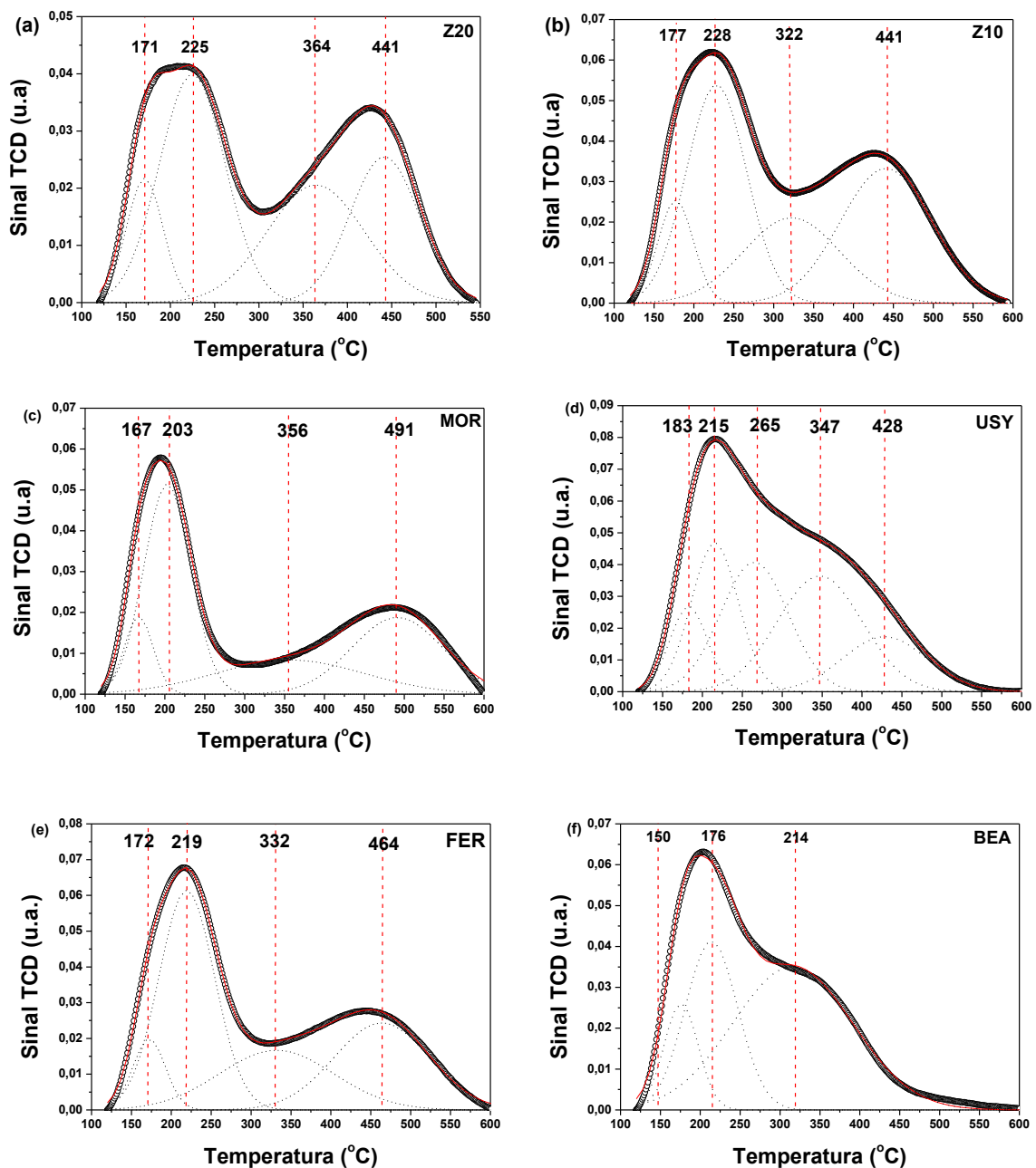
Fonte: Elaborado pelo autor.

Em todos os casos não foram encontrados valores detectáveis de sódio e as médias das análises químicas realizadas por EDX foram expressas em razões Si/Al, nas quais apresentaram valores próximos aos indicados pelos fornecedores. O caminho percorrido pelos feixes da fluorescência de raios X na amostra é da ordem do tamanho dos cristais das zeólitas, desta forma, as análises de EDX nos permite observar a composição do bulk (JENTYS, LERCHER, 2001). Através dos resultados de área externa podemos observar que as amostras

Z10 e Z20 possuem áreas bem próximas; a zeólita BEA apresenta, como esperado, a maior área externa, observado nas micrografias, e as demais zeólitas apresentaram áreas externas menores. As zeólitas MOR, USY e BEA que possuem sistema de poros maiores apresentaram os maiores volumes de nitrogênio adsorvidos nos microporos.

As análises de TDP-NH₃ estão representadas na Figura 47 e os valores quantitativos estão na Tabela 2.

Figura 47 - Gráfico das análises de TDP-NH₃, deconvoluídos, das zeólitas (a) Z20, (b) Z10, (c) MOR, (d) USY, (e) FER e (f) BEA.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 2 - Resultados da análise de TDP-NH₃.

Zeólita	Temperatura (°C) (Máximo)	Amônia Dessorvida (μmol/g)	Total NH₃ Dessorvida (μmol/g)
Z20 (Si/Al 19,56)	171	129,1	1169,3
	225	428,9	
	364	325,0	
	441	286,3	
Z10 (Si/Al 10,56)	177	172,6	1781,4
	228	630,0	
	322	392,8	
	441	586,0	
MOR (Si/Al 9,35)	167	131,8	1420,2
	203	578,9	
	356	299,6	
	491	409,9	
USY (Si/Al 2,88)	183	195,4	2038,4
	215	427,0	
	265	533,6	
	347	601,0	
	428	281,4	
BEA (Si/Al 15,10)	150	160,4	1303,5
	176	389,6	
	214	753,5	
FER (Si/Al 9,65)	172	128,7	1655,4
	219	684,2	
	332	381,2	
	464	461,3	

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados encontrados para as análises de TDP-NH₃ (Figura 47) são condizentes com os encontrados na literatura para todas as amostras (LÓNYI, VALYON, 2001; NAKAO *et al.*, 2003; RODRÍGUEZ-GONZÁLEZ *et al.*, 2007; KHITEV *et al.*, 2011). É comum encontrar na literatura os picos deste tipo de análise de forma deconvoluída. A distribuição de forças ácidas dentro de materiais zeolíticos é grande, influenciada por diversos fatores como distribuição, razão Si/Al, área externa, estrutura zeolítica e outros. A deconvolução é uma forma qualitativa de se avaliar a força desses materiais, facilitando comparações, e é realizada ajustando-se picos gaussianos de forma a obter valores de R² mais próximos de um. Normalmente as análises de TDP-NH₃ são complementadas por outras técnicas como TPD de piridina e FT-IR.

Os picos em baixas temperaturas são referentes aos sítios de força moderada ou fracos, enquanto que os em altas temperaturas são referentes aos sítios de força forte. A técnica de TDP-NH₃ não nos permite identificar sítios de Brønsted e sítios de Lewis, podendo existir ambos nos picos em altas e baixas temperaturas, desta forma, a técnica apenas nos fornece informação das forças ácidas destes sítios (LÓNYI, VALYON, 2001). Contudo, como

vimos no item 2.6, “química do craqueamento”, sítios de Brønsted e sítios de Lewis são ativos no craqueamento e serão tratados da mesma forma.

Outro fator de importância é a difusão da amônia no material, e a minimização deste efeito pode ser feita pela baixa taxa de aquecimento (Farneth, Gorte, 1995). Observando-se os extremos de difusão, as zeólitas FER e MOR, vemos que a taxa de aquecimento utilizada foi adequada uma vez que a baixa difusão da zeólita FER não retardou a difusão da amônia, deslocando os picos para temperaturas mais elevadas. A zeólita MOR apresentou sítios mais fortes que a zeólita FER. De acordo com os resultados apresentados por Kim e colaboradores (2012), os sítios internos são mais fortes que os sítios externos. Essa conclusão explica o fato da zeólita MOR apresentar sítios mais fortes que a zeólita FER, uma vez que possui um volume de microporos maior. Contudo a zeólita BEA apresentou sítios mais fracos, mesmo tendo um alto volume de microporos, como consequência de sua alta área externa, ou seja, uma maior exposição dos sítios ácidos.

De forma geral podemos identificar os sítios de força fraca como aqueles onde o ponto máximo se encontra em temperaturas menores que 300 °C, os de força moderada entre 300 e 400 °C, e os sítios fortes acima de 400 °C. Para todos os casos apresentados na Figura 47 observa-se picos largos, esse fato é comum nesse tipo de análise em zeólitas e é decorrente da grande distribuição de energia dos sítios no material.

A partir da Tabela 2, observa-se que a acidez do material pode ser comparada com suas razões Si/Al, porém não de forma linear, como é observado para as amostras de ZSM-5, nas quais o dobro da razão Si/Al não significou a metade de sítios.

5.1.2. Produtos Gerados

O cicloexano é considerado uma molécula interessante para se estudar reações de craqueamento, uma vez que todas as suas ligações C-C e C-H possuem a mesma reatividade frente aos sítios ácidos, além de ser um composto naftênico estável presente nas cargas de FCC. Os resultados aqui apresentados mostram que o craqueamento catalítico sobre zeólitas na forma ácida geram diversos produtos, que são resultantes da abertura do anel seguida de craqueamento, bem como etapas de isomerização e desidrogenação do cicloexano.

O Quadro 4 apresenta os produtos gerados na conversão catalítica do cicloexano sobre as zeólitas em estudo na sua forma ácida, obtidas na primeira análise de produtos. Esses produtos foram identificados através do software do GC/MS, o qual compara os espectros obtidos pelo detector de massas com espectros existentes em um banco de dados de sua biblioteca. A comparação entre as intensidades dos picos no padrão de quebra de cada molécula nos fornece um grau de similaridade, permitindo a identificação dos compostos. Para maiores informações ir ao Apêndice A.

No quadro 4, pode-se observar que os produtos pouco variam com o tipo de zeólita, o que nos indica que os mecanismos de craqueamento são bem parecidos. No entanto, como todas possuem estruturas e forças ácidas distintas, a distribuição desses produtos varia e suas seletividades e rendimentos serão discutidas adiante.

Quadro 4- Produtos gerados no craqueamento do cicloexano sobre zeólitas ácidas.

Compostos	BEA	MOR	USY	Z20	Z10	FER
Conversão (%)	59,83	30,76	29,14	16,20	30,53	0,0624
Etano	X	X	X	X	X	N.D.
Eteno	X	X	X	X	X	X
Propano	X	X	X	X	X	N.D.
Propeno	X	X	X	X	X	X
Isobutano	X	X	X	X	X	N.D.
Butano	X	X	X	X	X	N.D.
Buteno	X	X	N.D.	X	X	N.D.
Ciclopentano	X	X	X	X	X	N.D.
Metil-Butano	X	X	X	X	X	N.D.
Pentano	X	X	X	X	X	N.D.
Ciclopenteno	N.D.	N.D.	N.D.	X	X	N.D.
Metil-Buteno	X	X	N.D.	X	X	N.D.
Metil-ciclopentano	X	X	X	X	X	N.D.
Dimetil-Ciclopropano	N.D.	N.D.	N.D.	X	X	N.D.
Dimetil-Butano	X	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Metil-pentano	X	X	X	X	X	N.D.
Hexano	X	X	X	X	X	N.D.
Metil-Ciclopenteno	X	X	X	X	X	N.D.

N.D. = Não Detectado; **Fonte:** Elaborado pelo autor.

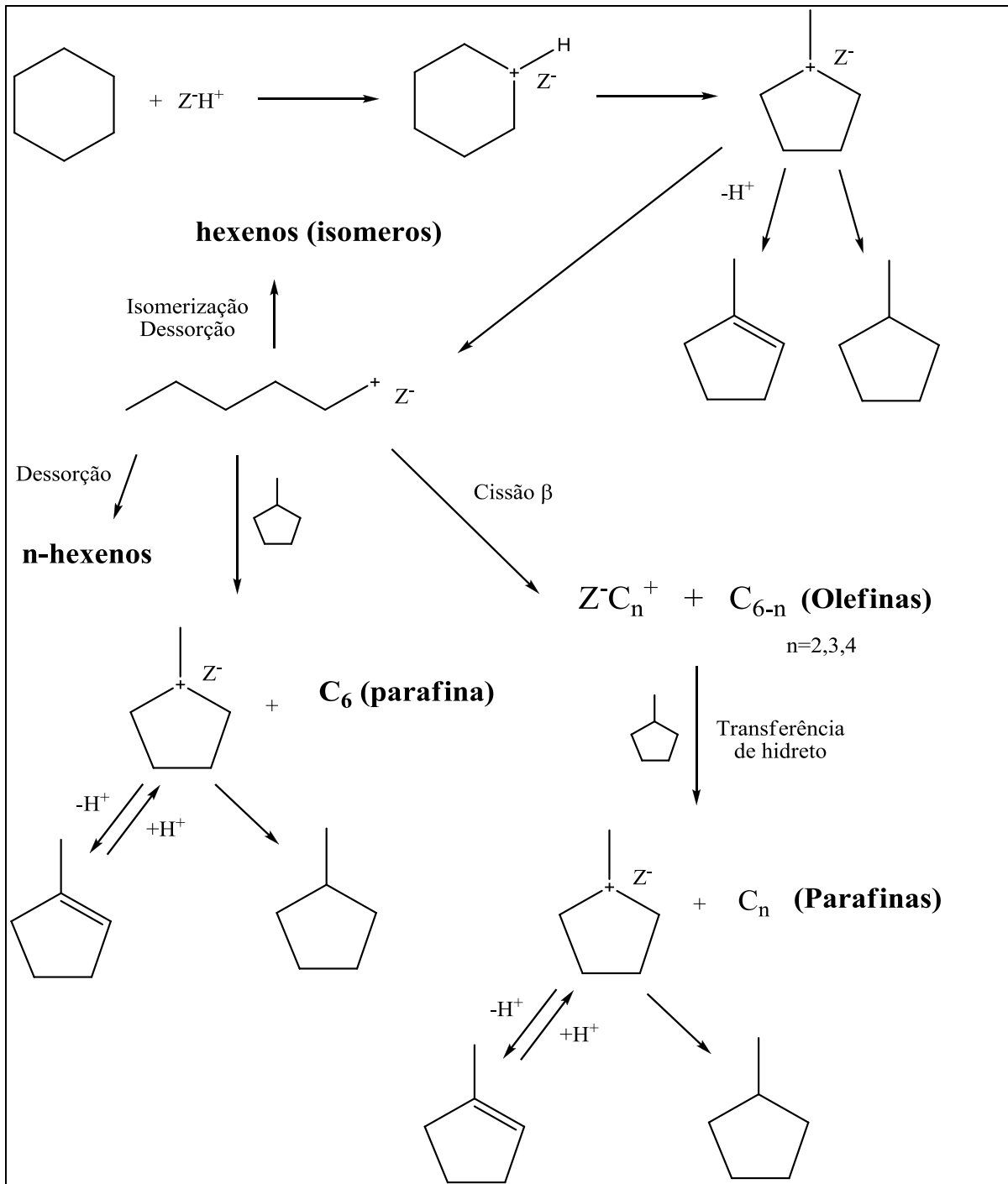
A zeólita com estrutura FER teve a diferença mais marcante dentre todas, pois os únicos produtos encontrados no efluente foram eteno e propeno. Esse fato é decorrente do tamanho do poro da estrutura, onde, apesar de ser constituída por dez tetraedros como a estrutura MFI (Amostras Z10 e Z20), possui um diâmetro de poro menor, de 0,42 x 0,54 nm (BONILLA, BAUDOUIN, PÉREZ-RAMÍREZ, 2009). Este menor diâmetro impõe uma maior limitação difusional que leva a uma baixa conversão e conseqüentemente a produção de produtos mais leves do craqueamento.

A zeólita USY, com sua estrutura FAU, é muito conhecida pela existência de sua cavidade, com um diâmetro de 1,3 nm. Essa característica pode proporcionar mecanismos bimoleculares, como a transferência de hidrogênio, nos quais são os responsáveis por um baixo rendimento em olefinas leves (GUISNET, RIBEIRO, 2004). Isso pode ser observado no quadro 4, pois a zeólita USY não apresentou em seu efluente buteno, e nem metil-buteno.

A ZSM-5 é usada comercialmente com o intuito de maximizar a produção de olefinas, e como veremos adiante, seus rendimentos a olefinas são superiores as outras zeólitas (RAHIMI, KARIMZADEH, 2011). Devido a esta característica, essas zeólitas foram as únicas a produzir ciclopentenos.

A Figura 48 é uma representação esquemática dos mecanismos envolvidos no craqueamento catalítico do cicloexano sobre sítios ácidos, montado a partir dos dados fornecidos pelo GC/MS encontrados no quadro 4 e comparações com dados fornecidos pela literatura (ABBOT, WOJCIECHOWSKI, 1987; ABBOT, 1990; DE LA PUENTE, SEDRAN, 2000; SCHERER, 2009).

Figura 48 - Mecanismos de craqueamento do cicloexano.



Fonte: Figura elaborada pelo autor.

Diversos autores verificaram que esse tipo de catálise favorece a formação de compostos com anéis de cinco ou seis átomos de carbono, resultantes da contração do anel reagente (ROSSINSKII, GAIRBEKOV, KHADZIEV, 1985; ABBOT, WOJCIECHOWSKI, 1987). Esse fato ocorre devido à formação do metilciclopentenil, quando o cicloexano é

adsorvido em um sítio de Brønsted e isomeriza para formação de um carbocátion terciário, mais estável que o secundário originado primeiramente.

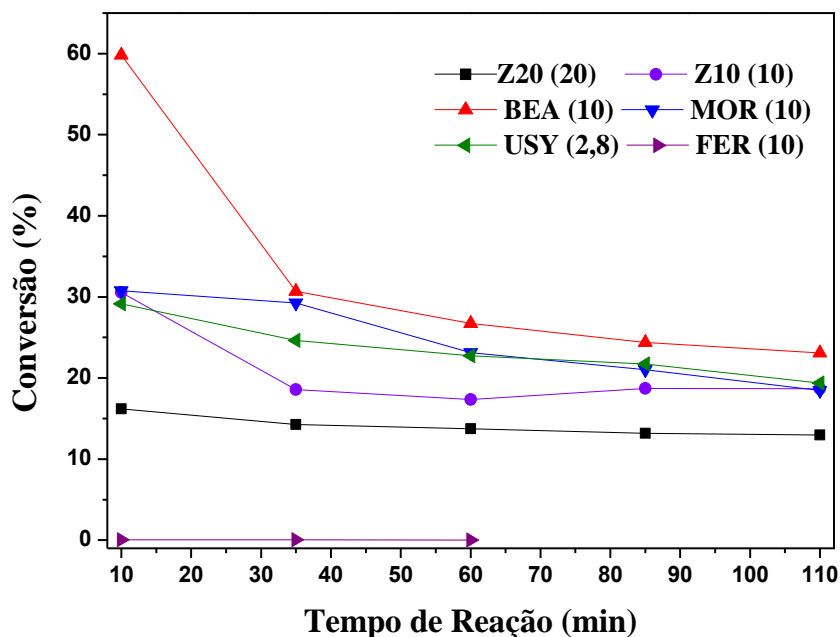
Desta forma a reação se inicia com a formação do íon carbônio pentacoordenado em um sítio de Brønsted. O anel se abre formando um íon hexil, que por sua vez poderia seguir diversas rotas de reação: dessorção, isomerização e cisão β dentre outras. Esses produtos podem sofrer novas etapas de craqueamento em outros sítios ácidos. A reação pode ocorrer também através de um íon carbênio, formado pela adsorção de uma ligação dupla em um sítio de Brønsted ou através da transferência de um hidreto em um sítio de Lewis. No entanto, como os sítios de Brønsted são predominantes e o reagente não possui duplas ligações, logo os mecanismos ocorrem de forma preferencial através da formação inicial do íon carbônio.

5.1.3. Conversão, Rendimento e Seletividade.

A conversão do cicloexano sobre as zeólitas ácidas está representada na Figura 49. As reações foram realizadas nas mesmas condições reacionais de temperatura (400°C), pressão atmosférica, $\tau = 0,54\text{h}$ e razão molar $\text{N}_2/\text{cicloexano} = 5,26$, de modo a observar influências estruturais e de composição das zeólitas sobre a conversão. Os cálculos foram efetuados como apresentado no item 4.3.1.

Pode-se observar através da Figura 49 que os níveis de conversão para todas as zeólitas no primeiro instante, tempo igual a 10 minutos, foram inferiores a 60 por cento. Tendo a zeólita beta BEA a maior conversão, com aproximadamente 60%, seguida das zeólitas Z10, MOR e USY com aproximadamente 30%.

Figura 49 - Curvas de conversão do cicloexano para zeólitas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

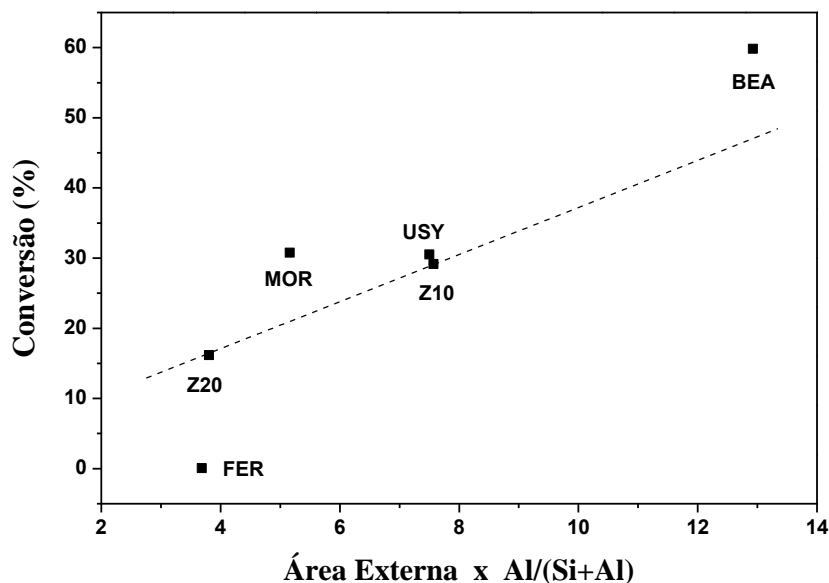
Diferentes valores de Si/Al podem gerar diferentes valores de força ácida dos sítios catalíticos da zeólita. Alto conteúdo de alumínio, como a da USY, com Si/Al 2,8, pode inferir sítios com menor força ácida. Baixo teor de alumínio pode inferir sítios ácidos mais fortes (PINE, MAHER, WACHTER, 1984). Assim provocando diferenças nos valores de conversão.

No gráfico de conversão, pode-se observar, também, a maior estabilidade da zeólita ZSM-5 contendo maior razão Si/Al. Este fato é atribuído à baixa formação de coque desta zeólita quando comparada às demais (CASTAÑO *et al.*, 2011). A formação de coque é um dos motivos para desativação dos sítios catalíticos, bem como do bloqueio de canais, provocando a queda da conversão (GUISNET, RIBEIRO, 2004). Altas áreas externas levam a uma rápida formação de coque sem restrições estéricas levando a uma rápida desativação, o que podemos observar claramente a partir dos resultados da zeólita BEA.

A atividade catalítica de zeólitas é também dependente do número de sítios localizados na superfície externa dos cristais, e por esse motivo, a zeólita BEA apresentou uma maior conversão inicial quando comparado às demais, mesmo possuindo uma razão Si/Al superior, o que significa uma quantidade global inferior de sítios catalíticos. Esse fato pode ser evidenciado pelo gráfico apresentado na Figura 50, onde temos a conversão em função dos sítios externos. Como temos zeólitas com diferentes razões Si/Al as áreas externas

foram multiplicadas pela porcentagem de Al na amostra, dado por $Al/(Si+Al)$, resultando em um valor que nos fornece o número de sítios externos.

Figura 50 - Comparação da conversão com o número de sítios externos.



Fonte: Elaborado pelo autor.

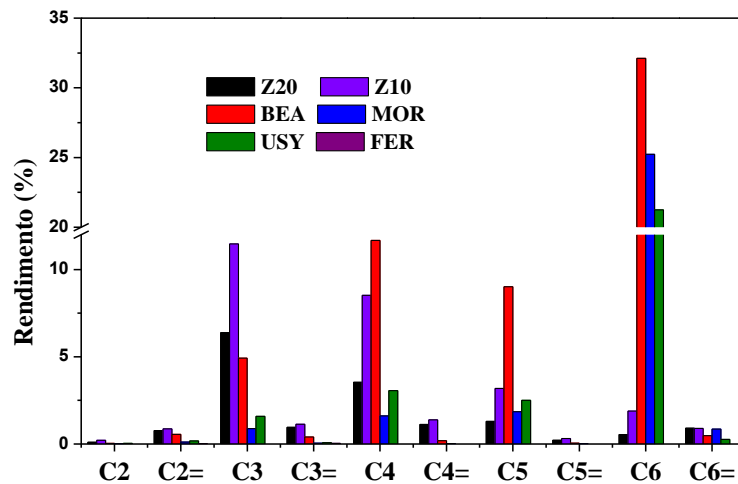
Diversos fatores podem influenciar na atividade catalítica de zeólitas, porém as mais discutidas e mais marcantes estão relacionadas às limitações difusionais nos poros destes materiais. Na Figura 50 foi traçado uma reta entre as amostras de ZSM-5, considerando que a atividade catalítica para um mesmo tipo de zeólita seja praticamente linear com sua razão Si/Al, como o observado no trabalho de Olson para esta mesma zeólita (OLSON, HAAG, LAGO, 1980). Como no eixo das abscissas temos a área externa ativa, podemos comparar o efeito da difusão entre as amostras em questão. Pode-se observar que as zeólitas presentes acima da reta pontilhada possuem poros maiores (ver Quadro 4), enquanto a FER que está abaixo possui o menor poro. Esses resultados nos indicam que o processo de craqueamento se inicia na superfície gerando produtos menores, capazes de se difundir mais rápido pelos microporos, onde são craqueados novamente.

A Ferrierita, de estrutura FER, foi a que apresentou a menor conversão, com aproximadamente 1%. Os sítios catalíticos das zeólitas se encontram, em maioria, no interior do sistema de microporos. E quanto menor o diâmetro do microporo, menor será a difusão do reagente, dificultando a reação. A zeólita FER possui o menor diâmetro de poro dentre todas, o que em princípio pode-se explicar a sua conversão extremamente baixa quando comparada as demais zeólitas, além da baixa área ativa, como visto na Figura 50.

Observando-se os pontos da USY e Z10 na Figura 50, apesar de suas diferenças nas áreas externas, temos uma mesma conversão. A USY possui uma baixa área externa quando comparada a Z10, contudo esta zeólita possui uma baixa razão Si/Al, causando desta forma a proximidade destes pontos.

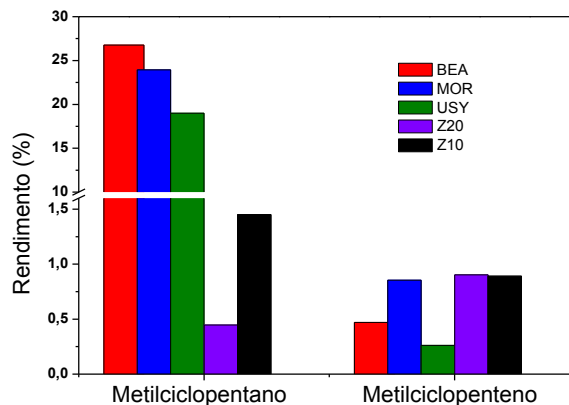
A Figura 51 apresenta o rendimento para o tempo de 10 min, primeira corrida cromatográfica, aos diversos produtos gerados sobre cada zeólita. Observa-se um grande rendimento a produtos C6 e C6= em todas zeólitas causado principalmente pela formação de metilciclopentano e metilciclopenteno, os quais, como discutido anteriormente são gerados facilmente em sítios ácidos. A Figura 52 mostra os rendimentos a esses últimos produtos sobre cada zeólita, na conversão especificada.

Figura 51 - Rendimento a produtos Ci sobre as zeólitas em estudo na primeira corrida cromatográfica.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 52 - Rendimento a Metilciclopentano e Metilciclopenteno sobre as zeólitas em estudo na primeira corrida cromatográfica.

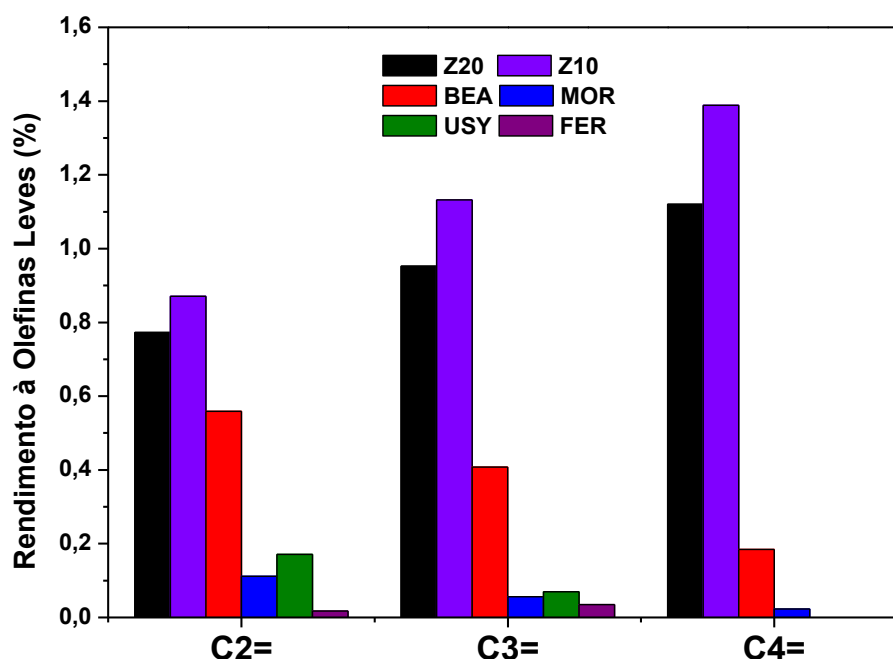


Fonte: Elaborado pelo autor.

As zeólitas BEA, MOR e USY, na primeira corrida cromatográfica, foram as que apresentaram os maiores rendimentos ao produto metilciclopentano. E são as que possuem maior diâmetro de poros, o que favorece os mecanismos de transferência de hidreto, evitando que nos radicais cíclicos formados ocorra a abertura do anel cíclico, impedindo o posterior craqueamento.

Os produtos de maior interesse da indústria petroquímica são as olefinas leves, insumo para diversos produtos (RAHIMI, KARIMZADEH, 2011). Portanto, faz-se necessário uma análise relacionada à sua formação. A Figura 53 apresenta o rendimento à olefinas leves de todas as zeólitas estudadas.

Figura 53 - Rendimento a Olefinas Leves das diversas zeólitas na primeira corrida cromatográfica.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Considerando o somatório dos rendimentos a olefinas leves, temos em ordem: Z10 (3,39%), Z20 (2,84%), BEA (1,15%), USY (0,24%), MOR (0,19%) e FER (0,05%). Logo, as zeólitas com maiores rendimentos a olefinas leves, na primeira corrida cromatográfica, são as de estrutura MFI, utilizadas comercialmente com tal finalidade. Este fato é comumente explicado pelo pequeno diâmetro dos microporos desta zeólita, favorecendo mecanismos unimoleculares, que aumentam a produção de olefinas. O mesmo pode-se observar para zeólita FER, porém a conversão foi muito baixa para uma devida comparação.

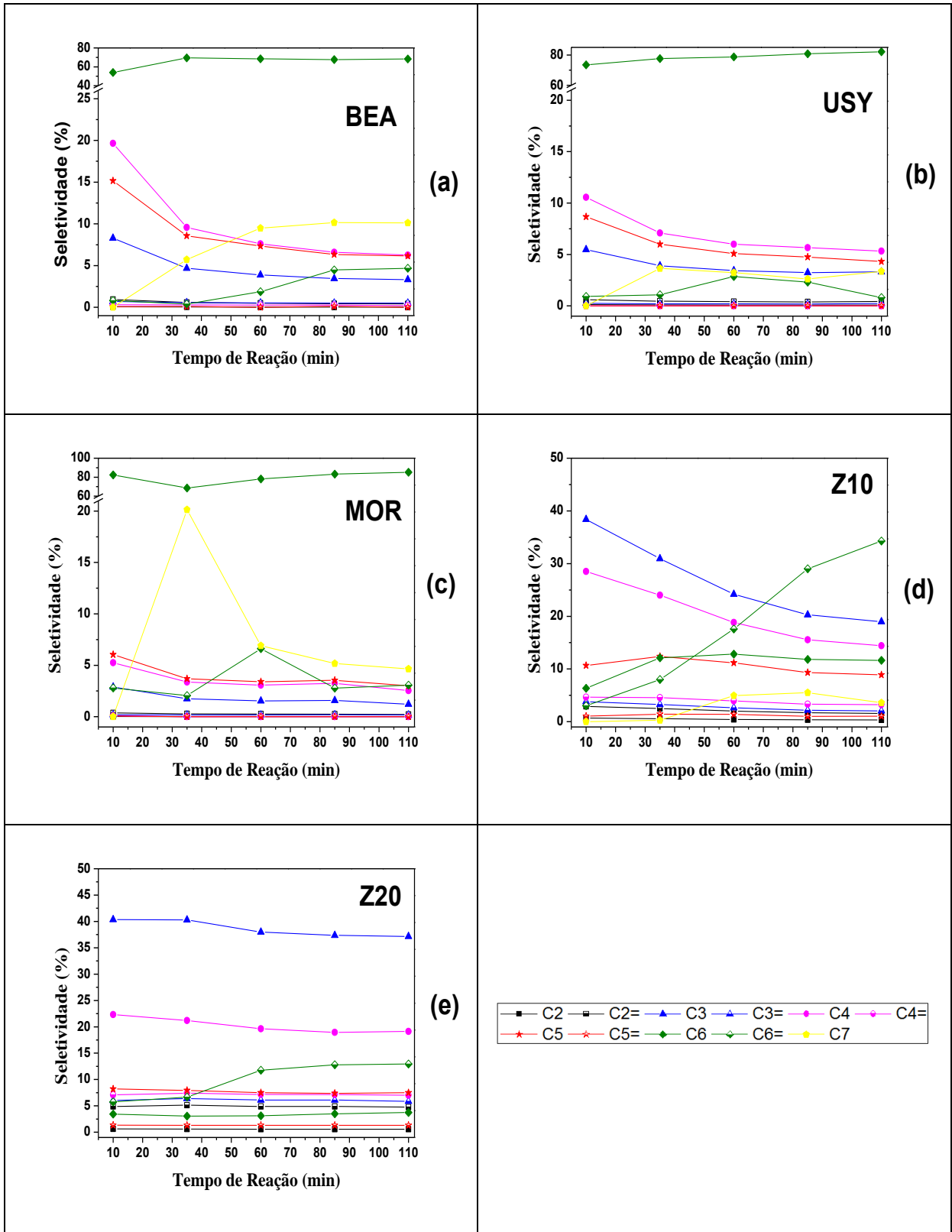
Como mencionado, a zeólita USY é o principal componente ativo no catalisador do processo de FCC (REZA, 2000), porém seus rendimentos a olefinas leves, na primeira corrida cromatográfica, foram quase nulos quando comparado as demais zeólitas em estudo. Este resultado pode ser explicado pela baixa razão Si/Al, que aumenta muito a transferência de hidrogênio no processo, consumindo as olefinas (CORMA, WOJCIECHOWSKI, 1985). Com vista à olefinas leves, resultados atraentes são apresentados para zeólita BEA, fazendo desta um potencial aditivo no catalisador de FCC.

Quanto maior for a razão entre as velocidades de transferência de hidrogênio e de craqueamento (TH/C), maior será o rendimento em aromáticos e alcanos contidos na gasolina. Um dos fatores que provoca uma razão TH/C ser mais elevada é uma maior proximidade dos sítios ácidos protônicos. Por isso temos que na zeólita USY a produção de olefina foi insignificante (WEISZ, 1973; GUISNET, RIBEIRO, 2004).

Como vimos, as velocidades de transferência de hidrogênio possuem grande influência nos produtos do craqueamento. Podemos observar esse fato na Figura 54, que apresenta os gráficos de seletividade para todas as zeólitas em função do tempo de reação. À medida que a reação ocorre maior é a concentração de coque na superfície do catalisador, e maior a taxa de transferência de hidrogênio. Com isso, observamos, em geral, uma queda da seletividade a produtos mais leves, e aumento da seletividade a produtos mais pesados.

As zeólitas de estrutura MFI (Z10 e Z20) são as que apresentaram maiores estabilidades entre todas, pois a formação de coque é baixa. Contudo se compararmos entre elas, observamos que a Z10, com menor razão Si/Al, é menos estável.

Figura 54 - Curvas de seletividade para Ci em função do tempo de reação para as zeólitas: (a) BEA (b) USY (c) MOR (d) Z10 e (e) Z20.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Reações de craqueamento, assim como outras reações de decomposição, apresentam diferentes energias de ativação para cada grau de conversão, devido seus complexos mecanismos catalíticos. Devido toda sua complexidade, inclusive nos mecanismos de desativação e de transferência de hidrogênio, análises de seletividade entre diferentes zeólitas devem ser realizadas em pontos de isoconversão. Desta forma deve-se manter invariáveis condições que influenciam na distribuição de produtos, como temperatura e pressão, e variar outras condições, como por exemplo, a quantidade de catalisador utilizado, alcançando-se desta forma os pontos de isoconversão (CATELLÓ, 2009).

Na Tabela 2 encontram-se os resultados para os pontos de isoconversão das zeólitas em estudo, contudo as condições reacionais para tais pontos foram as mesmas. Sendo que todos correspondem à primeira corrida cromatográfica, com exceção da zeólita BEA, na qual se utilizou do segundo ponto.

Tabela 3 - Seletividade e Rendimento para pontos de isoconversão das zeólitas em estudo.

Zeólita	BEA		Z10		USY		MOR	
Conversão	30,68%		30,53%		29,14%		30,76%	
Ci	Rend %	Selet %	Rend %	Selet %	Rend %	Selet %	Rend %	Selet %
C2	0,012	0,038	0,208	0,696	0,035	0,122	0,006	0,021
C2=	0,176	0,579	0,871	2,915	0,171	0,592	0,112	0,365
C3	1,426	4,676	11,470	38,384	1,586	5,481	0,885	2,886
C3=	0,170	0,558	1,132	3,790	0,070	0,241	0,056	0,183
C4	2,922	9,585	8,519	28,508	3,055	10,556	1,610	5,253
C4=	0,089	0,292	1,389	4,647	0,000	0,000	0,023	0,074
C5	2,615	8,576	3,189	10,674	2,506	8,661	1,851	6,039
C5=	0,030	0,099	0,311	1,042	0,000	0,000	0,018	0,058
C6	21,183	69,479	1,892	6,333	21,250	73,438	25,236	82,327
C6=	0,122	0,402	0,900	3,012	0,263	0,908	0,856	2,794
C7	1,743	5,717	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

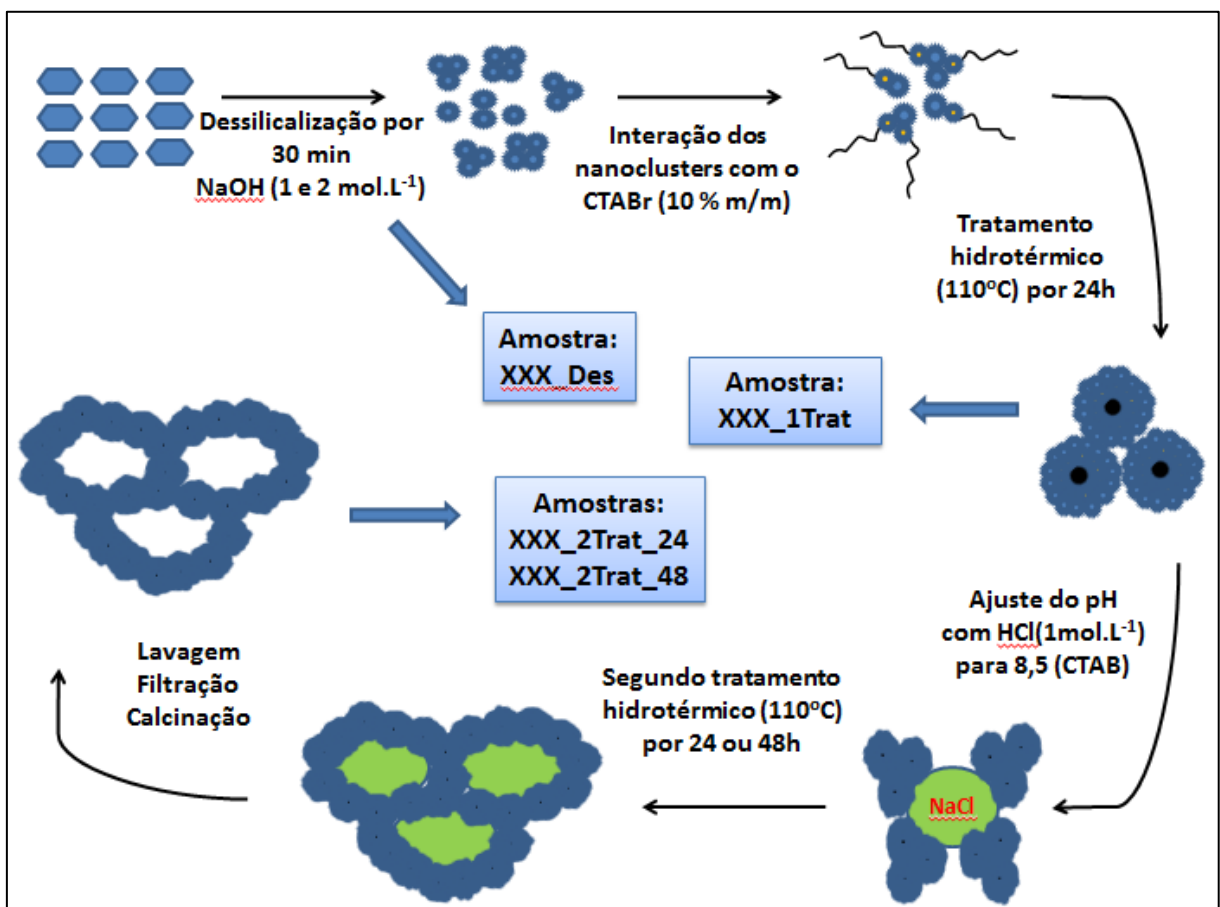
Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir da Tabela 2, podem inferir as mesmas conclusões referentes às apresentadas pelos rendimentos anteriormente. Temos que a Z10 possui maior seletividade a olefinas leves, e a zeólita BEA o segundo maior. Através de tais resultados, podemos apresentar a zeólita BEA como uma zeólita com alto potencial para reações craqueamento, devido sua alta atividade catalítica e rendimento a olefinas leves, quando esta é comparada a zeólita USY, utilizada comercialmente. O fato de não se ter feito avaliações no mesmo tempo de reação para BEA e USY não muda a conclusão destes, pois a BEA se encontrou em condições mais desfavoráveis e mesmo assim apresentou melhores propriedades.

5.2. Método de agregação de Nanoclusters em uma matriz mesoestruturada

Neste item se encontram os resultados para as etapas intermediárias e finais desta metodologia (Figura 55). Como descrito no item 2.5 variou-se a concentração de hidróxido, 1 ou 2 mol.L⁻¹, e a razão Si/Al, 10 e 20, para a zeólita ZSM-5.

Figura 55 - Ilustração esquemática do método de agregação de nanoclusters em uma matriz mesoestruturada.

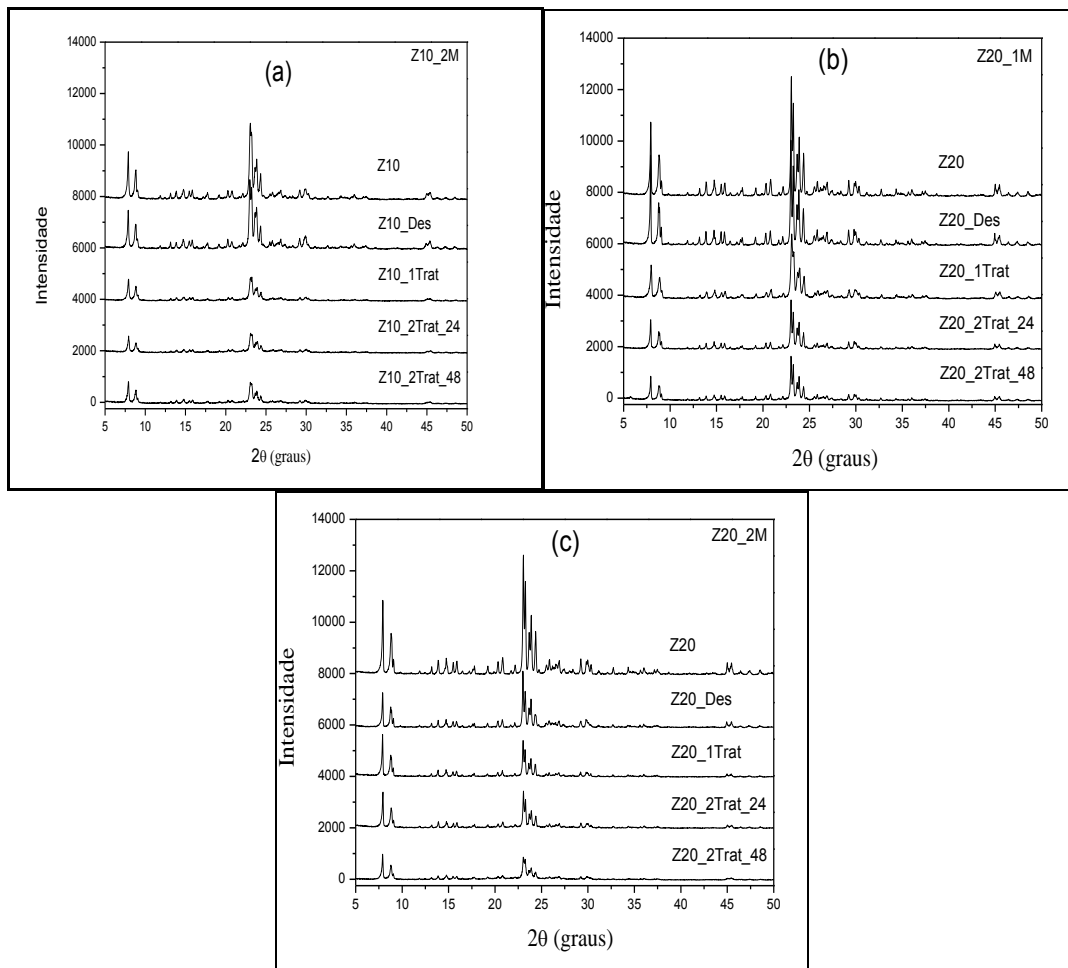


Fonte: Adaptada de Qi *et al.*, 2010.

5.2.1. Caracterização

A Figura 56 apresenta os difratogramas de raios X para os catalisadores, já em sua forma ácida, para todas as amostras preparadas pelo método em questão. Como se verifica desta figura, a existência das estruturas MFI foi evidente (TREACY, HIGGINS, 2001).

Figura 56 - Difratogramas de Raios X para as diferentes etapas do método.



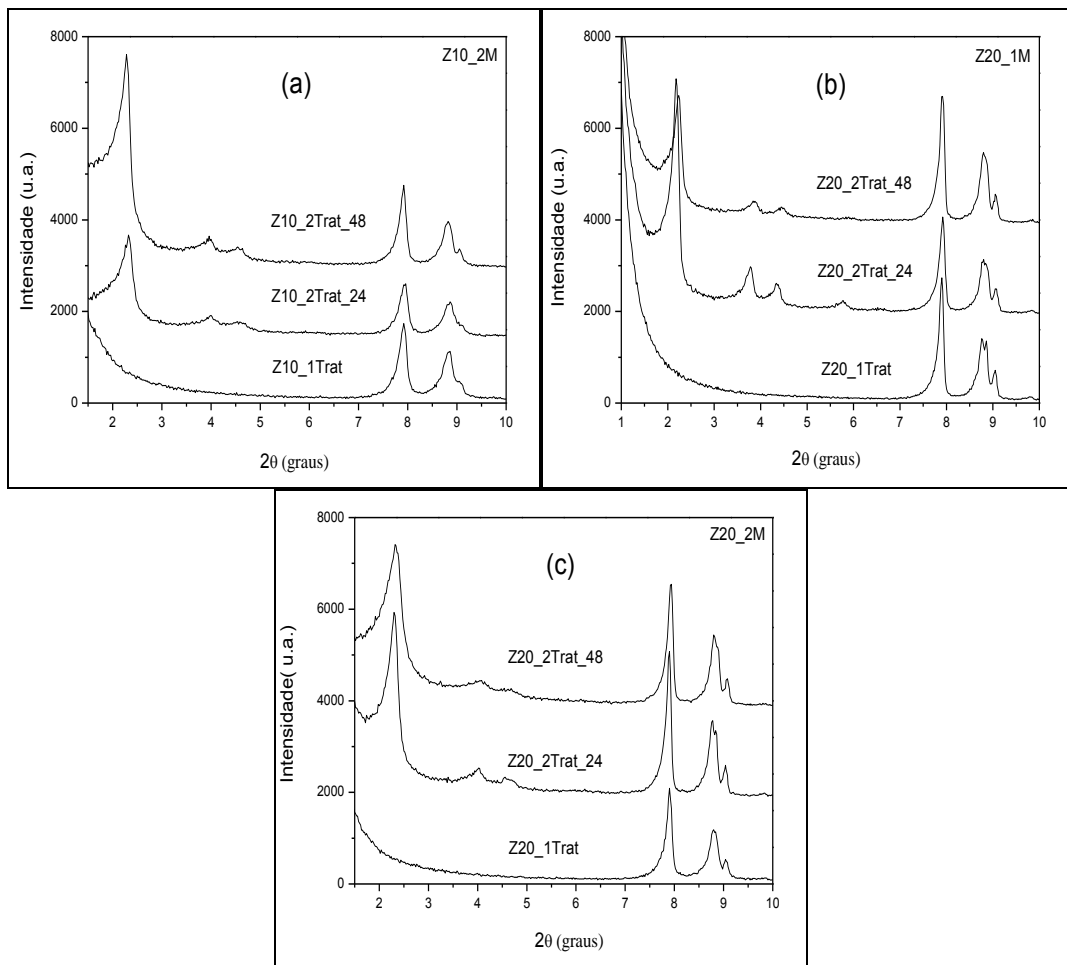
Fonte: Elaborado pelo autor.

Os difratogramas apresentados na Figura 56 demonstram que o processo de dessilicalização reduz a cristalinidade do material, como facilmente visível para primeira etapa (Z10_Des e Z20_Des), e principalmente durante o primeiro tratamento hidrotérmico (Z10_1Trat e Z20_1Trat). Este fato é comumente encontrado na literatura para diversos tratamentos alcalinos com diversas zeólitas (GROEN *et al.*, 2004; GROEN *et al.*, 2005b; TAO *et al.* 2006; TAO, KANO, KANEKO, 2006; GROEN *et al.*, 2007; BONILLA, BAUDOUIN, PÉREZ-RAMÍREZ, 2009).

Contudo a queda de cristalinidade é menos significativa nos tratamentos após o ajuste de pH para 8,5, onde a queda de intensidade dos raios X não foi brusca como nas etapas anteriores. A queda da intensidade depois do ajuste de pH também é consequência do surgimento da MCM-41 nessas etapas (como veremos adiante), nas quais diminuiriam a intensidade por utilizar menos material cristalino nas análises de raios X. Pode-se observar, também, que o aumento da razão Si/Al na zeólita MFI (difratogramas a e c) mostra uma maior redução da cristalinidade, a que ocorre porque quanto maior for essa razão, mais fácil será o processo de remoção de silício da rede cristalina (GROEN *et al.*, 2004). Já para uma mesma razão (difratogramas b e c), vemos que a utilização de uma solução de 1 mol.L⁻¹ não reduz de forma crítica essa cristalinidade, pois a remoção de silício é mais branda.

A Figura 57 apresenta os difratogramas de raios X em ângulos pequenos para as mesmas amostras apresentadas na Figura 56, com a finalidade de se verificar a formação da fase mesoporosa nos materiais.

Figura 57 - Difratogramas de Raios X em ângulos pequenos para as diferentes etapas do método.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 57, entre os ângulos 1 e 5 (2θ), observa-se três picos de difração que são atribuídos às reflexões dos planos (100), (110) e (200) da cela unitária hexagonal do arranjo mesoporoso da MCM-41. No qual foi formado a partir da sílica removida durante o processo de dessilicalização e a ordenação desta, orientada pelo surfactante CTAB.

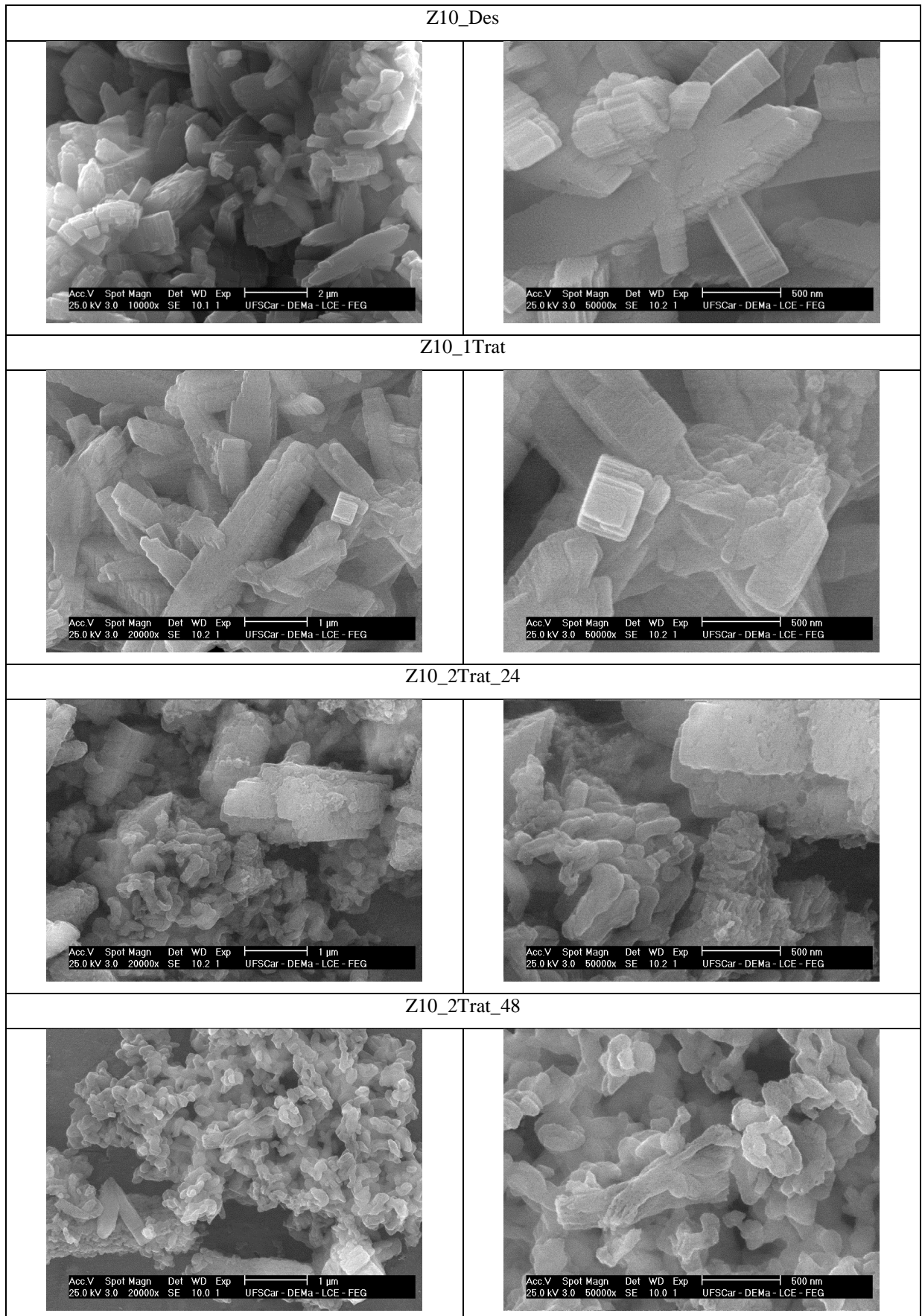
Em todos os casos, pode-se concluir que no primeiro tratamento hidrotérmico não houve formação da estrutura mesoporosa ordenada. Porém o oposto é observado nos catalisadores obtidos no segundo tratamento hidrotérmico, nos quais foram realizados com pH mais baixo, igual à 8,5. Pelos difratogramas observa-se, também, um melhor ordenamento nos catalisadores obtidos após o segundo tratamento durante o período de 24 horas, apresentando picos mais definidos.

A mudança da razão Si/Al não demonstrou diferenças visíveis nos difratogramas em ângulos pequenos como os observados em altos ângulos. Contudo a mudança da concentração de hidróxido demonstra uma melhor formação da fase mesoporosa, apresentando picos mais definidos para concentração de 1 mol.L^{-1} .

As Figuras 58, 59 e 60 apresentam as micrografias para os catalisadores nos quais foram obtidos nas etapas de tratamento hidrotérmico: XXX_1Trat, XXX_2Trat_24 e XXX_2Trat_48.

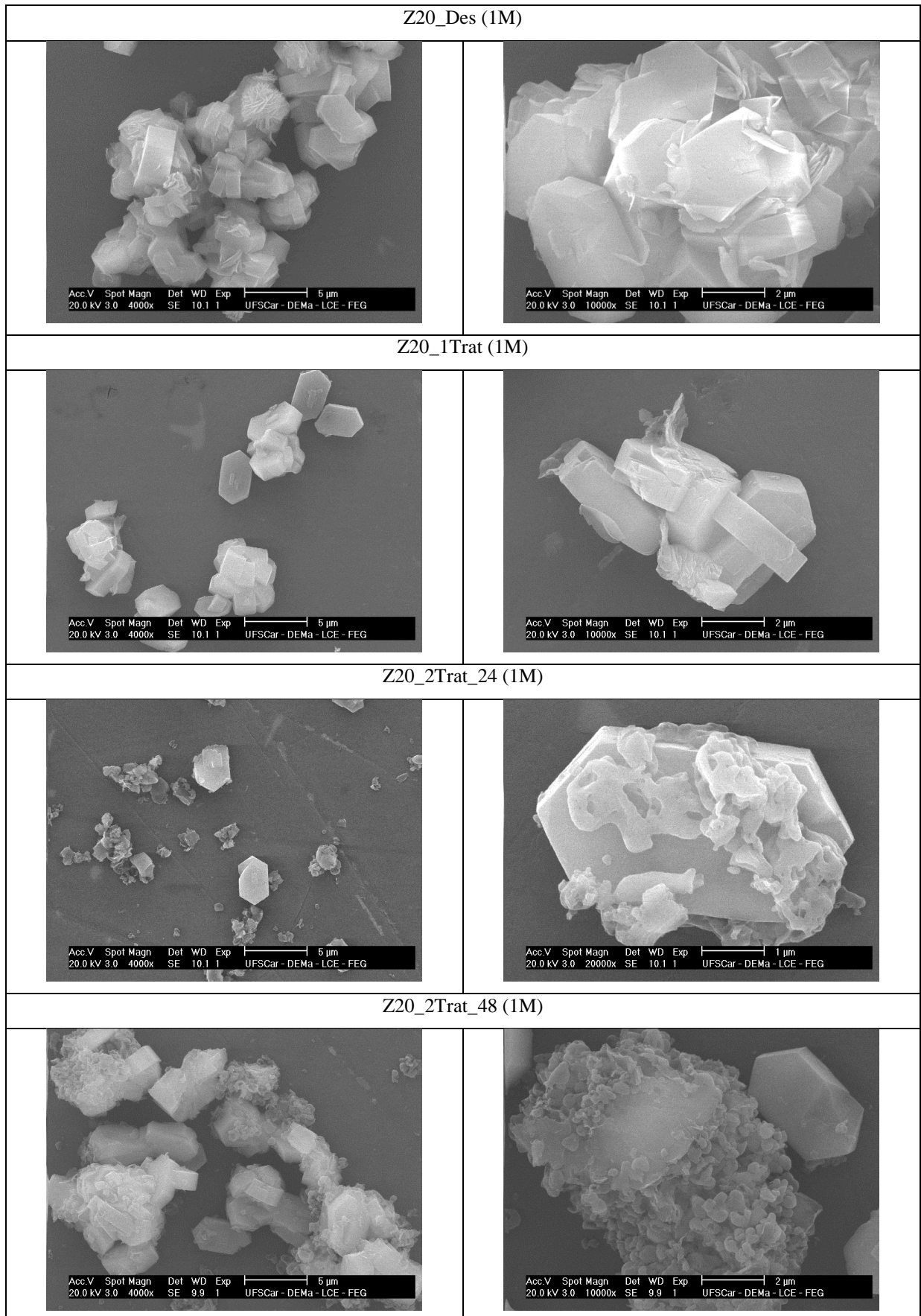
Os cristais da amostra ZSM-5 com razão Si/Al 20 possuem cristais bem definidos, o que facilita a observação da fase segregada. Nas Figuras 59 e 60, verifica-se que no primeiro tratamento os cristais estão desgastados, mais profundamente para o tratamento com 2 mol.L^{-1} de hidróxido de sódio e que ocorre o surgimento da fase mesoporosa MCM-41 no segundo tratamento, em meio menos básico, sendo mais marcante no tempo de 48 horas. Como esperado, o tratamento a 2 mol.L^{-1} de NaOH possui uma formação mais acentuada dessa fase segregada devido a forte remoção de silício dos cristais zeolíticos, que gerou uma alta concentração do precursor formador desta fase.

Figura 58 - Micrografias das amostras Z10_1Trat, Z10_2Trat_24 e Z10_2Trat_48, tratadas com 2 mol.L^{-1} .



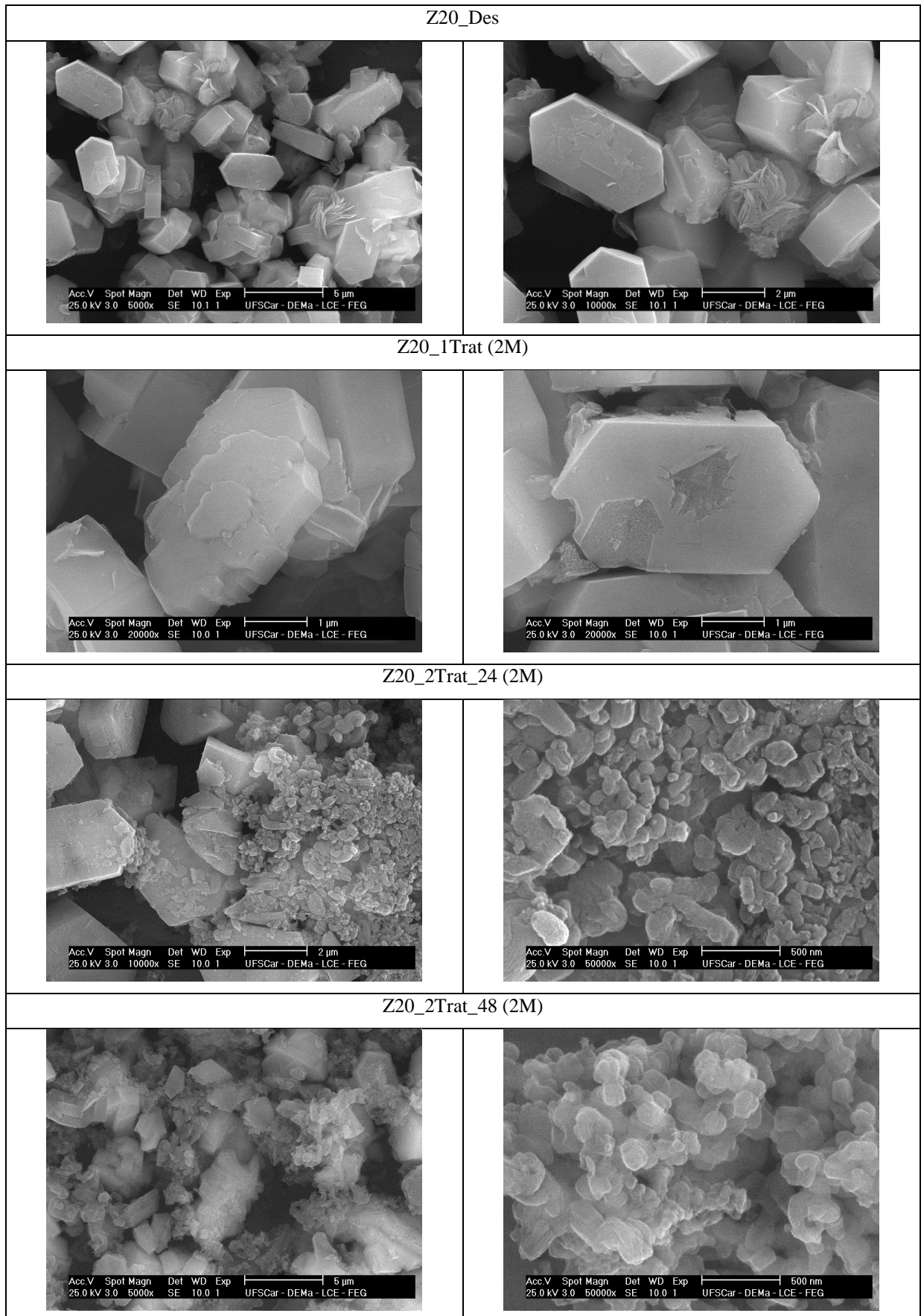
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 59 - Micrografias das amostras Z20_1Trat, Z20_2Trat_24 e Z20_2Trat_48 tratadas com 1mol.L^{-1} .



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 60 - Micrografias das amostras Z20_1Trat, Z20_2Trat_24 e Z20_2Trat_48 tratadas com 2 mol.L^{-1} .



Fonte: Elaborado pelo autor.

Até o momento, tem-se observado que pelo método em estudo, obtêm-se materiais com duas fases segregadas. De forma clara, observa-se uma fase cristalina, zeolítica, caracterizada pelos difratogramas, e observadas pelo MEV, e uma segunda fase amorfa, caracterizada por uma estrutura mesoporosa com arranjo hexagonal (MCM-41), depositada sobre aos cristais zeolíticos. O que falta verificar é a existência dos nanoclusters e se estes estão realmente agregados às paredes amorfas da estrutura mesoporosa.

Como a técnica de dessilicalização consiste da remoção de silício da rede cristalina, esperasse que os nanoclusters gerados durante o processo de dessilicalização, contenham em sua estrutura átomos de alumínio. Análises de EDX foram realizadas com o intuito de se encontrar átomos de alumínio em todas as amostras a partir do segundo tratamento, tanto as de 24 horas quanto as de 48 horas, focando na fase amorfa segregada aos cristais. A Figura 61 é uma representação da imagem onde o procedimento de EDX foi realizado.

Como apresentado na Figura 61, as análises de EDX foram realizadas em regiões da fase segregada amorfa, selecionando os elementos silício, alumínio e oxigênio para quantificação. As imagens mostradas foram apenas para uma análise de cada amostra.

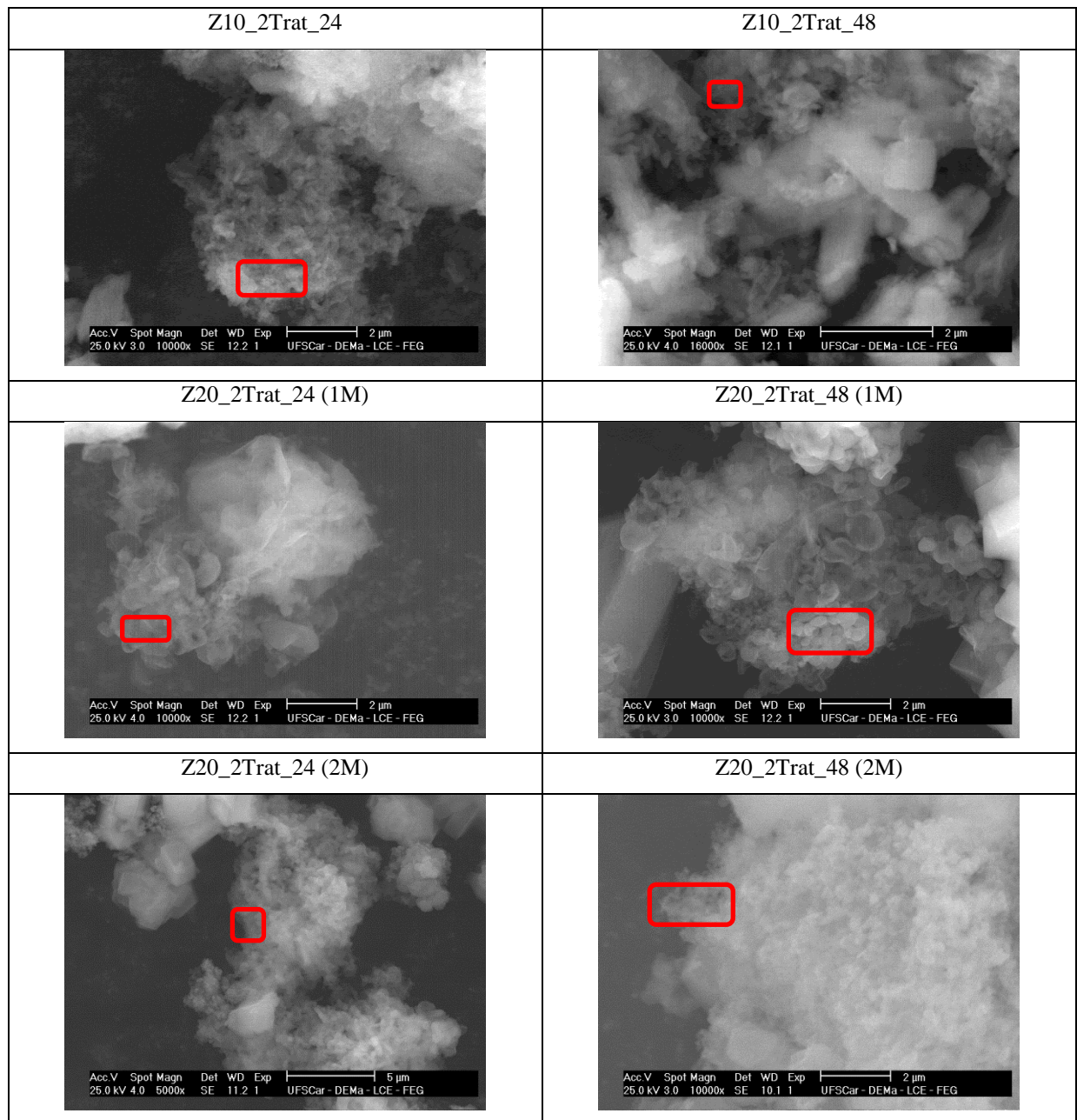
A Tabela 4 apresenta os resultados das análises de EDX para todas as amostras. Os resultados fornecidos pelo equipamento fornece a porcentagem atômica de alumínio presente na região na qual foi selecionada para análise.

Tabela 4 - Resultados das análises de EDX para todas as amostras.

Amostra	% Al
Z10_2Trat_24	N.D.
Z10_2Trat_48	1,10
Z20_2Trat_24 (1M)	N.D.
Z20_2Trat_48 (1M)	0,35*
Z20_2Trat_24 (2M)	0,57*
Z20_2Trat_48 (2M)	0,36*

* Resultados dentro da faixa de erro do equipamento.

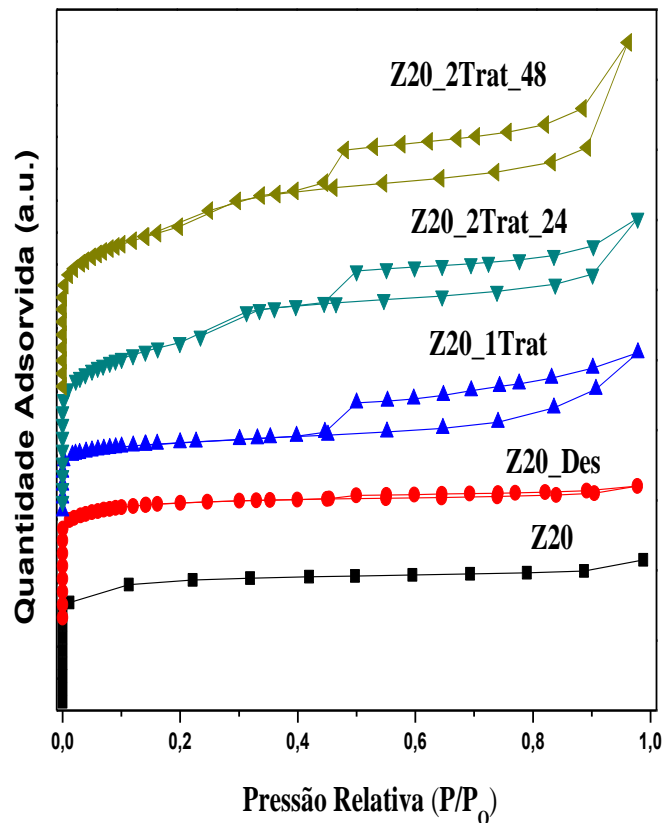
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 61 - Análises de EDX para as amostras de ZSM-5, segundo tratamento hidrotérmico.

Fonte: Elaborado pelo autor.

O asterisco nas análises apresentadas na Tabela 4 significa que os resultados encontram-se dentro da faixa de erro do método, indicando que se existir alumínio nas regiões analisadas, estes se encontram em quantidade não detectáveis. Esses resultados sugerem que não existem nanoclusters inseridos na matriz mesoestruturada. Qi *et al.*(2010) apresentaram uma micrografia mostrando os nanoclusters formados após a etapa de dessilicalização, porém os resultados encontrados neste trabalho nos leva a sugerir que esses nanoclusters foram destruídos durante o tratamento hidrotérmico, ou não foram formados, sobre essas condições.

Figura 62 - Isotermas de Fisissorção de N₂ das amostras Z20 tratadas com 2 mol.L⁻¹ de NaOH.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 62 apresenta isotermas das amostras Z20 tratadas com 2 mol.L⁻¹. Todas as amostras sintetizadas apresentam uma mistura de isotermas do tipo I, associada à existência de sólidos microporos, com isotermas do tipo IV, associadas com a adsorção em mesoporos. O aumento da quantidade adsorvida na pressão relativa entre 0,2 e 0,4 é característico da MCM-41, e observado nas isotermas Z20_2Trat_24/48.

A Tabela 5 apresenta os resultados das análises de fisissorção de N₂ e TDP-NH₃ e o cálculo do diâmetro médio do domínio cristalográfico segundo a equação de Scherrer para as amostras que serão utilizadas no item 5.2.2.

Pela Tabela 5 observa-se que a acidez total específica das amostras decresce com o tratamento básico hidrotérmico, a representação gráfica esta na Figura 63, e o volume de mesoporos cresce o que irá nos permitir avaliar o efeito da mesoporosidade na conversão catalítica do cicloexano.

Tabela 5 - Análises de Fisissorção, EDX e TPD-NH₃ para as amostras Z20 tratadas com 2 mol.L⁻¹ de NaOH.

Amostras (Si/Al EDX)	Vol. Micro.* (cm ³ /g)	Vol. Meso.** (cm ³ /g)	Área Externa * (m ² /g)	Temp. máxima (°C)	NH ₃ Des. (μmol/g)	Total de NH ₃ Des. (μmol/g)	D _{hkl} (nm)***
Z20 19,56 ± 0,78	0,1188	-	78,24	171	129,1	1169,3	Usado como Padrão
				225	428,9		
				364	325,0		
				441	286,3		
Z20_Des 18,64 ± 0,52	0,1054	0,0391	77,55	169	99,70	1110,3	2625
				218	379,4		
				338	323,9		
				425	307,3		
Z20_1Trat 15,13 ± 0,15	0,0634	0,1633	80,11	177	92,41	958,1	419
				215	291,2		
				286	282,6		
				395	281,9		
Z20_2Trat_24 18,54 ± 0,13	0,0705	0,2890	280,9	164	87,04	949,74	1212
				205	301,6		
				286	233,8		
				399	327,3		
Z20_2Trat_48 19,56 ± 0,80	0,0233	0,3810	399,8	166	81,92	906,82	666
				209	271,7		
				279	190,7		
				396	362,5		

*T-Plot. **BJH. ***Equação de Scherrer.

Fonte: Elaborado pelo autor.

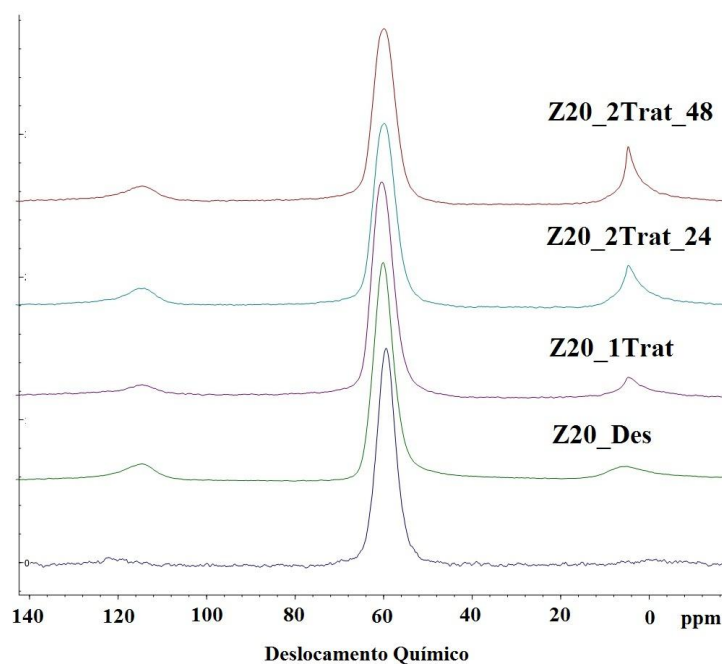
Os valores de D_{hkl}, calculados pela equação de Scherrer, nos indica que o processo de tratamento reduz os diâmetros dos domínios cristalográficos, contudo esses valores devem ser tomados de forma aproximada, e para as amostras Z20_2T_24 e 48 devem ser analisadas separadamente das demais, pois essas amostras se apresentam de forma mista, diferente das anteriores.

Os valores de D_{hkl} foram calculados para observar o processo de tratamento básico que continua durante todo o tempo. Esse fato nos explica, como observado na Tabela 5, a redução do volume de microporos. A amostra Z20 foi utilizada como padrão porque o padrão de silício metálico apresentou uma largura de pico ligeiramente maior, impossibilitando o cálculo a partir desta amostra.

Dentre todas as amostras observa-se que a amostra Z20_1Trat apresentou uma brusca queda no volume de microporos e o mesmo aumentou com o próximo passo na síntese e sua acidez foi comparável a amostra Z20_2Trat_24 apesar de sua razão Si/Al ser menor. O forte tratamento alcalino provavelmente gerou uma amorfização parcial do material, gerando detritos que bloquearam os microporos, e com a formação da MCM-41 na etapa seguinte esses detritos se agregaram na estrutura mesoestruturada desobstruindo os microporos. Desta forma ao invés da redução do volume microporoso, como esperado, houve um ligeiro aumento.

Pelas análises de EDX apresentadas na Tabela 5 observa-se que as razões Si/Al dos catalisadores finais são similares. Contudo, a acidez total apresentada pelos valores de dessorção de NH_3 indica uma redução à medida que os tratamentos vão sendo aplicados. Pode-se justificar tal fato pela existência dos átomos de alumínio coordenados octaédricamente, oriundos do forte tratamento básico. A Figura 63 apresenta as análises de RMN de ^{27}Al para as amostras estudadas. Os picos próximos a 0 ppm são referentes ao alumínio com coordenação octaédrica e os próximos a 60 ppm são com coordenação tetraédrica.

Figura 63 - Análises de RMN ^{27}Al das amostras Z20, Z20_Des, Z20_1Trat, Z20_2Trat_24 e Z20_2Trat_49.



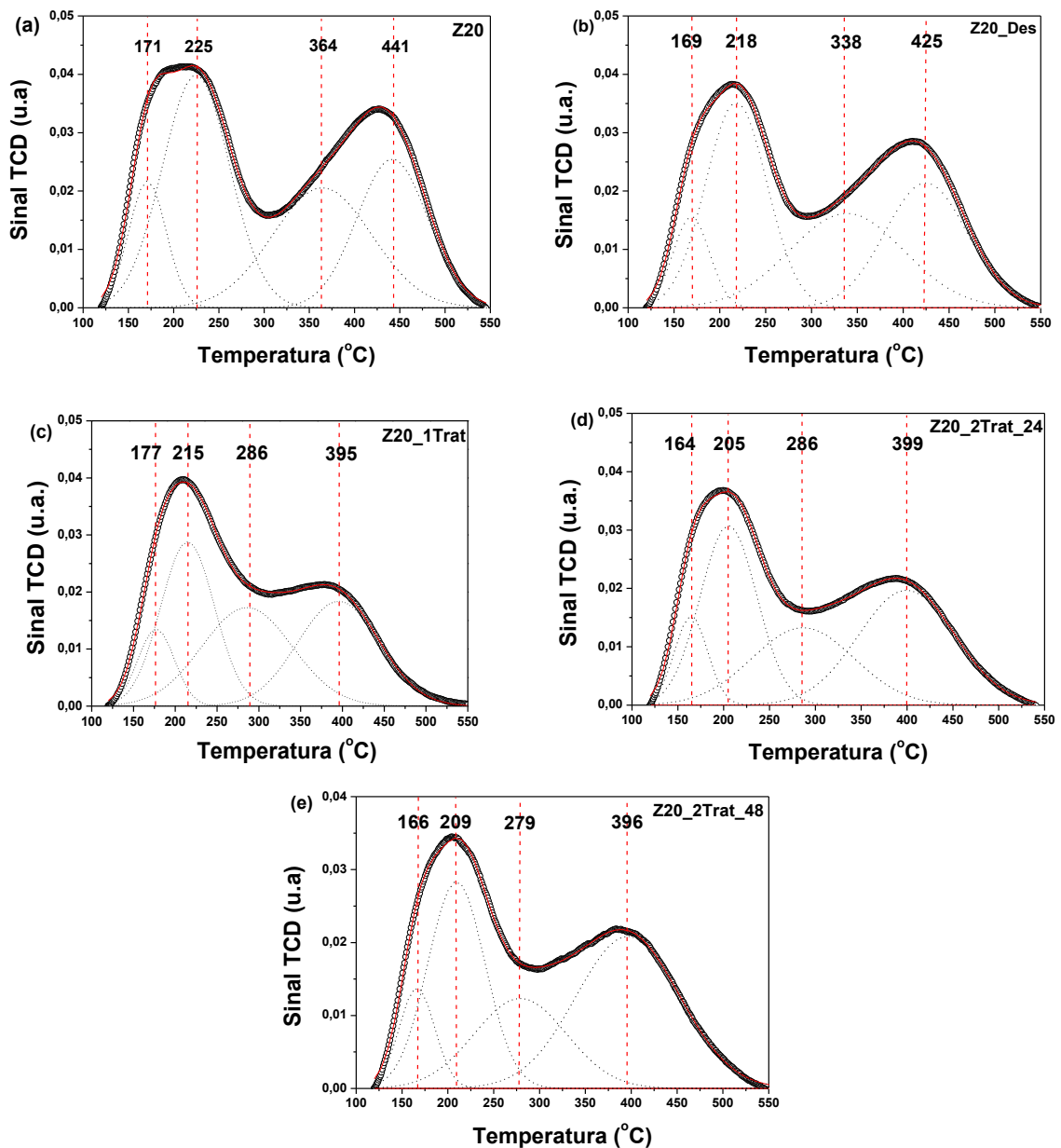
Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 64 apresenta os gráficos deconvoluidos das amostras em cada etapa. Podemos observar de forma geral que o tratamento não afetou de forma significativa a força dos sítios mais fracos (primeiro e segundo pico), porém o oposto é observado para os sítios

moderados e fortes (terceiro e quarto pico respectivamente). Considerando os valores da Tabela 5, apesar do tratamento ter enfraquecido os sítios mais fortes, sua quantidade em relação ao total, aumentou.

De acordo com Kim e colaboradores (2012), e observado em seus estudos, os sítios ácidos internos das zeólitas são mais fortes que os sítios externos, desta forma, podemos observar pela Figura 64 que o tratamento alcalino está provocando uma exposição de sítios internos como consequência da geração de mesoporosidade.

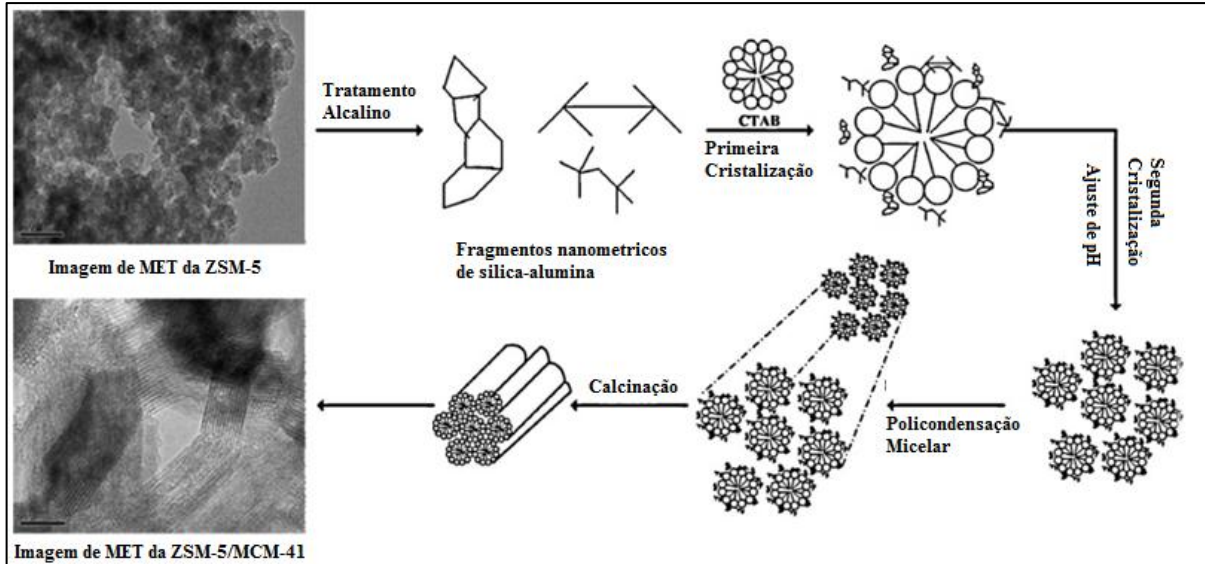
Figura 64 - Gráfico das análises de TDP-NH₃ para as amostras Micro/Mesoporosas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados aqui apresentados não indicam a existência dos nanoclusters como foi apresentado por Qi *et al.*, (2010). Porém Tang *et al.* (2012) reportou a formação de fragmentos ao invés de nanoclusters. Essa abordagem parece ser mais adequada ao se observar a Figura 65 onde se representa o mecanismo segundo esses autores.

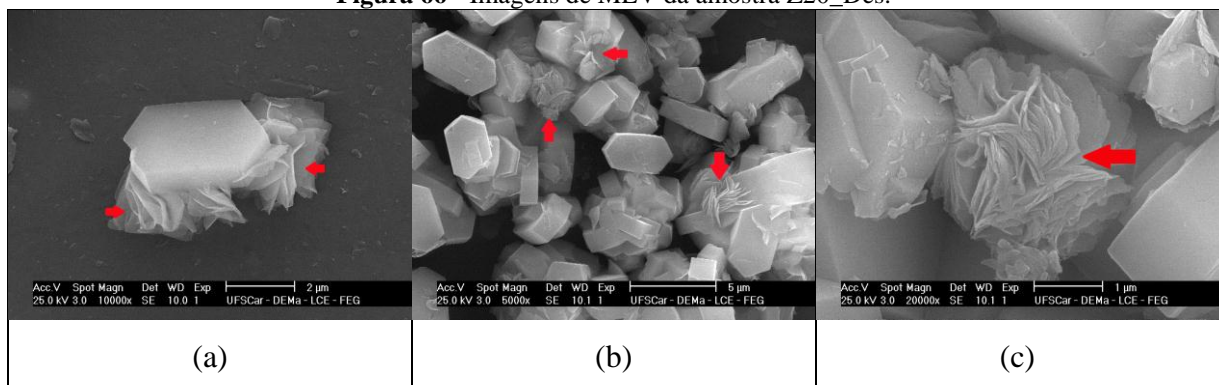
Figura 65 - Mecanismo de formação da ZSM-5/MCM-41.



Fonte: Adaptada de Tang *et al.*, 2012.

Estes fragmentos podem ser formados durante o tratamento básico, e as micrografias apresentadas na Figura 66, referente a amostra Z20_Des, demonstram que o tratamento alcalino forma lâminas no material, e se essas lâminas forem removidas do cristal é possível que fiquem ocluídos na matriz da MCM-41, podendo contribuir para melhorar as suas propriedades catalíticas.

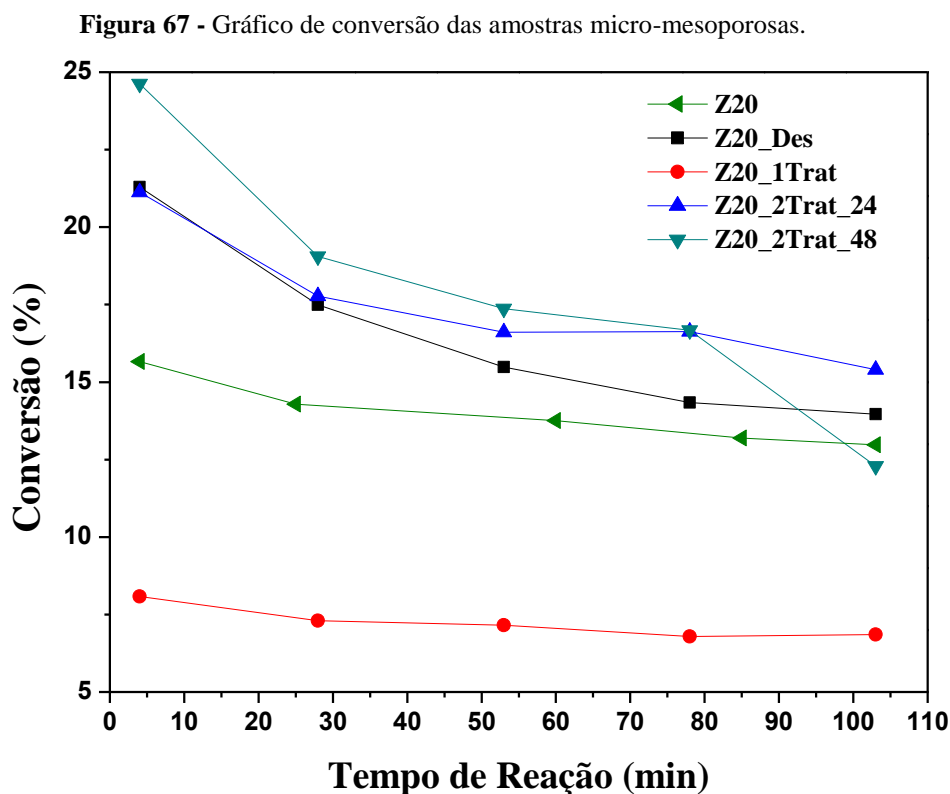
Figura 66 - Imagens de MEV da amostra Z20_Des.



Fonte: Elaborado pelo autor.

5.2.2. Conversão, Rendimento e Seletividade.

Os testes catalíticos para os materiais desta etapa estão apresentados na Figura 67. Como apresentado pela literatura e observado na Figura 67, é fato que esses materiais micro-mesoporosos possuem grande capacidade de conversão nas reações de craqueamento. A formação de mesoporos tem por objetivo superar as limitações difusionais, porém é importante que o sólido formado contenha as paredes mesoporosas ativas no craqueamento.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A formação de mesoporosidade levou a um aumento de conversão, apesar de a acidez total ter caído, comprovando que a redução das limitações difusionais é devido a existência de mesoporosidade. Uma implicação importante na análise da atividade catalítica é que esta poderia ser uma comprovação da existência dos fragmentos ao longo da matriz da MCM-41. A existência de mesoporos somente irá surtir efeito na atividade catalítica se as suas paredes forem ativas no craqueamento, de forma que as moléculas craqueem nos mesoporos e se difundam nos microporos, craqueando novamente. A amostra Z20_1Trat, apresentou uma conversão mais baixa do que o catalisador de referência devido a obstrução dos microporos por detritos gerados durante o tratamento alcalino e ao seu baixo aumento de

área externa. Com a formação da MCM-41 os detritos, sendo uma fonte de silício, foram incorporados a estrutura mesoestruturada, desobstruindo os microporos.

Da mesma forma que analisamos os catalisadores na primeira etapa em pontos de isoconversão, faz-se importante a análise destes materiais. A tabela 6 nos fornece os valores de seletividade e rendimento para todas as amostras em conversões bem próximas. Observa-se de forma geral que a seletividade à olefinas leves aumentou ligeiramente para as amostras sintetizadas em conversões próximas, indicando que a presença de mesoporosidade pode ser uma resposta para melhoria da seletividade a olefinas leves em zeólitas. Esse feito da mesoporosidade se é devido a capacidade do material contendo mesoporos resistir a desativação, como uma resposta a menor obstrução dos poros durante a formação de coque. Levando-se em consideração o significativo aumento na conversão, estes resultados são apreciáveis. Os dados completos de seletividade, rendimento e conversão para todas as amostras estão apresentadas no Apêndice B.

Tabela 6 - Seletividade e Rendimento em pontos de isoconversão para as amostras da segunda etapa.

Amostras	Z20		Z20_Des		Z20_1Trat		Z20_2Trat_24		Z20_2Trat_48	
Massa de Catalisador	0,200g		0,120g		0,200g		0,115g		0,100g	
Tempo Espacial	0,5401.h		0,3241.h		0,5401.h		0,3106.h		0,2700.h	
Conversão	15,66 %		9,11 %		8,08 %		10,90 %		11,95 %	
C _i	Rend. (%)	Selet. (%)	Rend. (%)	Selet. (%)	Rend. (%)	Selet. (%)	Rend. (%)	Selet. (%)	Rend. (%)	Selet. (%)
C2	0,091	0,591	0,032	0,355	0,039	0,490	0,048	0,447	0,055	0,473
C2=	0,641	4,179	0,323	3,608	0,409	5,180	0,529	4,966	0,517	4,430
C3	5,070	33,065	2,541	28,388	3,074	38,911	3,960	37,141	4,356	37,311
C3=	0,715	4,661	0,425	4,747	0,474	6,007	0,619	5,808	0,582	4,985
C4	3,489	22,751	1,710	19,109	1,525	19,307	2,157	20,230	2,346	20,093
C4=	1,106	7,211	0,694	7,751	0,595	7,528	0,804	7,545	0,746	6,388
C5	1,634	10,655	0,921	10,288	0,570	7,214	0,677	6,354	0,912	7,814
C5=	0,248	1,617	0,155	1,732	0,065	0,821	0,292	2,736	0,139	1,190
C6	1,104	7,202	0,699	7,804	0,312	3,955	0,592	5,551	0,980	8,390
C6=	1,237	8,069	1,451	16,216	0,836	10,586	0,983	9,223	1,042	8,926
C7	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Fonte: Elaborado pelo autor.

6. CONCLUSÕES

As H-zeólitas do estudo apresentaram diferença expressiva na conversão, rendimentos e seletividades devido a suas diferenças estruturais, composição e propriedades texturais. Os resultados da avaliação das zeólitas H-ZSM-5, H-Mordenita, H-Ferrierita, H-Beta e USY no craqueamento de cicloexano, mostraram o grande potencial da zeólita H-Beta para ser aplicada no craqueamento de hidrocarbonetos naftênicos, pois apresentou alta atividade e um rendimento a olefinas leves superior ao da zeólita USY, utilizada comercialmente. A zeólita H-ZSM-5, por outro lado, ratificou seu excelente comportamento frente às olefinas leves como catalisador nesse processo. O craqueamento de cicloexano sobre as H-zeólitas consideradas mostrou, também, que a atividade foi influenciada pelo número de sítios externos, porém os efeitos difusionais também influenciaram na atividade, indicando que o processo de craqueamento se inicia preferencialmente nos sítios externos, onde não há restrições estéricas. Os produtos gerados nesses sítios, de menor massa molecular, difundem posteriormente nos microporos craqueando novamente e, assim, aumentando o rendimento a hidrocarbonetos leves.

A agregação de nanoclusters de zeólita ZSM-5 em uma matriz mesoestruturada, resultou num material composto por partículas segregadas de MCM-41 e ZSM-5. Apesar da existência de nanoclusters de zeólita ZSM-5 na matriz mesoestruturada não ter sido comprovada, a presença de mesoporosidade deu origem a um material com grande potencial catalítico. Em condições de conversão próximas, os materiais micro-mesoporosos (ZSM-5/MCM-41) foram ligeiramente mais seletivos a olefinas leves quando comparados à zeólita ZSM-5 convencional.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Realizar estudos mais aprofundados sobre os tipos de sítios ácidos e correlacioná-los com os produtos gerados durante o craqueamento catalítico, verificando desta forma se os produtos gerados são realmente funções apenas das estruturas zeolíticas.
- ✓ Utilizar de diferentes moléculas modelo para construir um banco de dados sobre o craqueamento destas sobre as zeólitas e criar rotas mecanísticas de quebra.
- ✓ Utilizar uma molécula com restrição difusional, que não se difunda em microporos devido ao seu tamanho, ao invés de uma molécula com baixa difusão no microporo, como é o caso do cicloexano. Possíveis moléculas: Ciclooctano, Cyclodecano, Etilcicloexano e Butilcicloexano.
- ✓ Já existem estruturas micro-mesoporosas ordenadas na reportadas na literatura pelo grupo do professor Ryong Ryoo, da *Advanced Institute of Science and Technology* (Daejeon, Korea): Realizar estudos sobre a síntese destas e suas implicações como catalisadores de FCC.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBOT, J. Active-sities and intermediates for isomerization and cracking of cyclohexane on HY. **Journal of Catalysis**, v. 123, n. 2, p. 383-395, 1990.

ABBOT, J.; WOJCIECHOWSKI, B. W. Catalytic reactions of cyclooctane and ethylcyclohexane on HY zeolite. **Journal of Catalysis**, v. 107, n. 2, p. 571-578, 1987.

ANP, **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**. Anuário Estatístico. Rio de Janeiro, RJ: Centro de Documentação e Informação da ANP: 218 p. 2009.

ANP, **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**. Rio de Janeiro, RJ: 212 p. 2008.

BARTHOMEUF, D. Zeolite acidity dependence on structure and chemical environment - Correlations with catalysis. **Materials Chemistry and Physics**, v. 17, n. 1-2, p. 49-71, 1987.

BECK, J. S. *et al.*, **Synthetic porous crystalline material and prepn. - useful as sorbent or catalyst component with hexagonal arrangement of uniformly-sized pores**: Mobil Oil Corp (Mobi): 512026-A1: p. 1991.

_____. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. **Journal of the American Chemical Society**, v. 114, n. 27, p. 10834-10843, 1992.

BELLUSSI, G. *et al.* Liquid-Phase Alkylation of Benzene with Light Olefins Catalyzed by β -Zeolites. **Journal of Catalysis**, v. 157, n. 1, p. 227-234, 1995.

BEYER, H. K.; BELENYKAJA, I. A New Method for the Dealumination of Faujasite-Type Zeolites. In: B. IMELIK, C. *et al.* (Ed.). **Studies in Surface Science and Catalysis**: Elsevier, v. Volume 5, p.203-210, 1980.

BEYERLEIN, R. A. *et al.* Effect of steaming on the defect structure and acid catalysis of protonated zeolites. **Topics in Catalysis**, v. 4, n. 1-2, p. 27-42, 1997.

BLAUWHOFF, P. M. M. *et al.* Zeolite as catalysts in Industrial Processes. In: WEITKAMP, J. e PUPPE, L. (Ed.). **Catalysis and Zeolite: Fundamentals and Applications**. Berlin: Springer, cap. 7, p.437-538, 1999.

BOISEN, A. *et al.* TEM stereo-imaging of mesoporous zeolite single crystals. **Chemical Communications**, v. 9, n. 8, p. 958-959, 2003.

BONILLA, A.; BAUDOUIN, D.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Desilication of ferrierite zeolite for porosity generation and improved effectiveness in polyethylene pyrolysis. **Journal of Catalysis**, v. 265, n. 2, p. 170-180, 2009.

BRAGA, A. A. C.; MORGON, N. H. Descrições estruturais cristalinas de zeólitos. **Química Nova**, v. 30, p. 178-188, 2007.

CAMBLOR, M. A. *et al.* Catalytic cracking of gasoil. Benefits in activity and selectivity of small Y zeolite crystallites stabilized by a higher silicon-to-aluminium ratio by synthesis. **Applied Catalysis**, v. 55, n. 1, p. 65-74, 1989.

CAMBLOR, M. A.; CORMA, A.; VALENCIA, S. Characterization of nanocrystalline zeolite beta. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 25, n. 1-3, p. 59-74, 1998.

CASTAÑO, P. *et al.* Insights into the coke deposited on HZSM-5, H β and HY zeolites during the cracking of polyethylene. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 104, n. 1-2, p. 91-100, 2011.

CATELLÓ, M. L. **Estudo da Glicerina por Análises Termicas**. 2009. 99 p (Mestrado). Escola de Química - Tecnologias de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro — UFRJ, Rio de Janeiro.

CHANG, C. D.; SILVESTRI, A. J. The conversion of methanol and other O-compounds to hydrocarbons over zeolite catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 47, n. 2, p. 249-259, 1977.

CHAVES, T. F. **Síntese e Propriedades da Zeólitas FAU com Cristais Nanométricos**. 2010. 111 (Mestrado). Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP.

CHENG, X.W. *et al.* FER zeolite crystallized in THF–Na₂O–SiO₂–Al₂O₃–H₂O reactant system containing catalytic amount of organic additives. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 119, n. 1-3, p. 60-67, 2009.

CHOI, M. *et al.* Amphiphilic organosilane-directed synthesis of crystalline zeolite with tunable mesoporosity. **Nature Materials**, v. 5, n. 9, p. 718-723, Sep 2006.

CHOI, M.; SRIVASTAVA, R.; RYOO, R. Organosilane surfactant-directed synthesis of mesoporous aluminophosphates constructed with crystalline microporous frameworks. **Chemical Communications**, n. 42, p. 4380-4382, 2006.

CHOIFENG, C. *et al.* Electron Microscope Investigation of Mesopore Formation and Aluminum Migration in USY Catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 140, n. 2, p. 395-405, 1993.

CIOLA, R. **Introdução à cromatografia em fase gasosa**. São Paulo: Edgard Blucher LTDA, 1973.

CORMA, A. State of the art and future challenges of zeolites as catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 216, n. 1-2, p. 298-312, 2003.

CORMA, A. *et al.* New aluminosilicate and titanosilicate delaminated materials active for acid catalysis, and oxidation reactions using H₂O₂. **Journal of the American Chemical Society**, v. 122, n. 12, p. 2804-2809, 2000.

CORMA, A.; GONZALEZ-ALFARO, V.; ORCHILLES, A. V. Decalin and tetralin as probe molecules for cracking and hydrotreating the light cycle oil. **Journal of Catalysis**, v. 200, n. 1, p. 34-44, 2001.

CORMA, A.; MARTÍNEZ, A. In: SCHÜTH, F.; SING, K. S. W., *et al* (Ed.). **Handbook of porous solids**: Wiley - VCH, v.5, p.2825-2922, 2002.

CORMA, A.; WOJCIECHOWSKI, B. W. The Chemistry of Catalytic Cracking. **Catalysis Reviews-Science and Engineering**, v. 27, n. 1, p. 29-150, 1985.

CRONSTEDT, A. F. **Om en obekant bärg art, som kallas Zeolites (englische Übersetzung: On an Unknown Mineral-Species called Zeolites)**. Stockholm: Academiens Handlingar. 18, p.120-123, 1756.

DAVIS, E. E.; KOLOMBOS, A. J. **Prepn. of aromatic hydrocarbon(s) from aliphatic hydrocarbon(s) - on aluminosilicate ion-exchanged or impregnated with gallium**: British Petroleum Co Ltd (Brpe) 1979.

DAVIS, M. E. Ordered porous materials for emerging applications. **Nature**, v. 417, n. 6891, p. 813-821, 2002.

DE JONG, K. P.; GEUS, J. W. Carbon Nanofibers: Catalytic Synthesis and Applications. **Catalysis Reviews - Science and Engineering**, v. 42, n. 4, p. 481-510, 2000.

DE LA PUENTE, G.; SEDRAN, U. Evaluation of hydrogen transfer in FCC catalysts. A new approach for cyclohexene as a test reactant. **Chemical Engineering Science**, v. 55, n. 4, p. 759-765, 2000.

DI, Y. *et al.* Synthesis, characterization, and catalytic properties of stable mesoporous aluminosilicates assembled from preformed zeolite L precursors. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 62, n. 3, p. 221-228, 2003.

FARNETH, W. E.; GORTE, R. J. Methods for Characterizing Zeolite Acidity. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 3, p. 615-635, 1995.

GOLTNER, C. G. Porous solids from rigid colloidal templates: Morphogenesis. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 38, n. 21, p. 3155-3156, 1999.

GROEN, J. C. *et al.* Creation of hollow zeolite architectures by controlled desilication of Al-zoned ZSM-5 crystals. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 31, p. 10792-10793, 2005a.

_____. Optimal aluminum-assisted mesoporosity development in MFI zeolites by desilication. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 35, p. 13062-13065, 2004.

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

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

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

GROEN, J. C. *et al.* Alkaline-mediated mesoporous mordenite zeolites for acid-catalyzed conversions. **Journal of Catalysis**, v. 251, n. 1, p. 21-27, 2007.

GUISNET, M.; RIBEIRO, F. R. **Zeólitos: Um nanomundo ao serviço da catálise**. Lisboa: Gráfica de Coimbra, LDA, 2004.

HANZAWA, Y. *et al.* Structural changes in carbon aerogels with high temperature treatment. **Carbon**, v. 40, n. 4, p. 575-581, 2002.

_____. The Pore Structure Determination of Carbon Aerogels. **Adsorption**, v. 4, n. 3-4, p. 187-195, 1998.

HUDEC, P. *et al.* Determination of microporous structure of zeolites by t-plot method: State-of-the-art. In: R. AIELLO, G. *et al.* (Ed.). **Studies in Surface Science and Catalysis**: Elsevier, v. 142, p.1587-1594, 2002.

HUO, Q.; XU, R. Synthesis of the gallophosphate molecular sieve cloverite with a 20-ring channel from an alcoholic system. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, n. 19, p. 1391-1392, 1992.

IZA - **International Zeolite Association** - Structures Databases: <http://www.iza-structure.org/databases/>.

JACOBSEN, C. J. H. *et al.* Mesoporous zeolite single crystals. **Journal of the American Chemical Society**, v. 122, n. 29, p. 7116-7117, 2000a.

_____. Zeolites by confined space synthesis - characterization of the acid sites in nanosized ZSM-5 by ammonia desorption and Al^{27}/Si^{29} -MAS NMR spectroscopy. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 39, n. 1-2, p. 393-401, 2000b.

JANSSEN, A. H. *et al.* Exploratory study of mesopore templating with carbon during zeolite synthesis. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 65, n. 1, p. 59-75, 2003.

JENTYS, A.; LERCHER, J. A. Chapter 8 - Techniques of zeolite characterization. In: H. VAN BEKKUM, E. *et al.* (Ed.). **Studies in Surface Science and Catalysis**: Elsevier, v. 137, p.345-386, 2001.

KARLSSON, A.; STÖCKER, M.; SCHMIDT, R. Composites of micro- and mesoporous materials: Simultaneous syntheses of MFI/MCM-41 like phases by a mixed template approach. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 27, n. 2-3, p. 181-192, 1999.

KATADA, N. *et al.* Acidic property of modified ultra stable Y zeolite: Increase in catalytic activity for alkane cracking by treatment with ethylenediaminetetraacetic acid salt. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 211, n. 1-2, p. 119-130, 2004.

KENNY, M. B.; SING, K. S. W.; THEOCHARIS, C. R. On the stability of VPI-5, a large pore molecular sieve. **Chemistry and Industry (London)**, n. 6, p. 216-217, 1991.

KHITEV, Y. P. *et al.* Synthesis and catalytic properties of hierarchical micro/mesoporous materials based on FER zeolite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 146, n. 1-3, p. 201-207, 2011.

KIM, K. *et al.* Spatial distribution, strength, and dealumination behavior of acid sites in nanocrystalline MFI zeolites and their catalytic consequences. **Journal of Catalysis**, v. 288, n. 0, p. 115-123, 2012.

KIM, S. H.; KOMARNENI, S.; HEO, N. H. ZSM-5 and ferrierite single crystals with lower Si/Al ratios: Synthesis and single-crystal synchrotron X-ray diffraction studies. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 143, n. 1, p. 243-248, 2011.

KIM, S. S.; SHAH, J.; PINNAVAIA, T. J. Colloid-imprinted carbons as templates for the nanocasting synthesis of mesoporous ZSM-5 zeolite. **Chemistry of Materials**, v. 15, n. 8, p. 1664-1668, 2003.

KLOETSTRA, K. R.; JANSEN, J. C.; VAN BEKKUM, H. Composite molecular sieve comprising MCM-41 with intraporous ZSM-5 structures. 2. p.412-414,1996.

KLOETSTRA, K. R.; VAN BEKKUM, H.; JANSEN, J. C. Mesoporous material containing framework tectosilicate by pore-wall recrystallization. **Chemical Communications**, n. 23, p. 2281-2282, 1997.

KOUWENHOVEN, H. W.; DE KROES, B. Chapter 15 - Preparation of zeolite catalysts. In: H. VAN BEKKUM, E. *et al.* (Ed.). **Studies in Surface Science and Catalysis**: Elsevier, v. Volume 137, 2001. p.673-706.

LI, Z.; JARONIEC, M. Colloidal imprinting: A novel approach to the synthesis of mesoporous carbons. **Journal of the American Chemical Society**, v. 123, n. 37, p. 9208-9209, 2001.

LIU, Y.; ZHANG, W.; PINNAVAIA, T. J. Steam-stable aluminosilicate mesostructures assembled from zeolite type Y seeds. **Journal of the American Chemical Society**, v. 122, n. 36, p. 8791-8792, 2000.

_____. Steam-stable MSU-S aluminosilicate mesostructures assembled from zeolite ZSM-5 and zeolite beta seeds. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 40, n. 7, p. 1255-1258, 2001.

LU, A. H.; SCHUTH, F. Nanocasting pathways to create ordered mesoporous solids. **Comptes Rendus Chimie**, v. 8, n. 3-4, p. 609-620, 2005.

LYNCH, J.; RAATZ, F.; DUFRESNE, P. Characterization of the textural properties of dealuminated HY forms. **Zeolites**, v. 7, n. 4, p. 333-340, 1987.

LÓNYI, F.; VALYON, J. On the interpretation of the NH₃-TPD patterns of H-ZSM-5 and H-mordenite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 47, n. 2-3, p. 293-301, 2001.

MARTENS, J. A.; JACOBS, P. A. Chapter 14 - Introduction to acid catalysis with zeolites in hydrocarbon reactions. In: H. VAN BEKKUM, E. *et al.* (Ed.). **Studies in Surface Science and Catalysis**: Elsevier, v. 137, 2001. p.633-671.

MASCARENHAS, A. J. S.; OLIVEIRA, E. C.; PASTORE, H. O. **Peneiras Moleculares: Selecionando moléculas pelo seu tamanho**: Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola 2001.

MAXWELL, I. E.; STORK, W. H. J. Chapter 17 Hydrocarbon processing with zeolites. In: H. VAN BEKKUM, E. *et al.* (Ed.). **Studies in Surface Science and Catalysis**: Elsevier, v. 137, p.747-819, 2001.

MCCUSKER, L. B.; OLSON, D. H. **Atlas of Zeolite Framework Types**. Amsterdam: Elsevier Science B.V., 2007.

MIER, D. *et al.* Kinetic Modeling of n-Butane Cracking on HZSM-5 Zeolite Catalyst. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 18, p. 8415-8423, 2010.

MINTOVA, S.; ČEJKA, J. Chapter 9 - Micro/mesoporous composites. In: JIŘÍ ČEJKA, *et al.* (Ed.). **Studies in Surface Science and Catalysis**: Elsevier, v. 168, p.301, 2007.

MIRODATOS, C.; BARTHOMEUF, D. Superacid sites in zeolites. **Journal of the Chemical Society-Chemical Communications**, n. 2, p. 39-40, 1981.

MORIN, S. *et al.* Influence of the framework composition of commercial HFAU zeolites on their activity and selectivity in m-xylene transformation. **Applied Catalysis A: General**, v. 166, n. 2, p. 281-292, 1998.

MORTIER, W. J. Zeolite electronegativity related to physicochemical properties. **Journal of Catalysis**, v. 55, n. 2, p. 138-145, 1978.

MOTA, C. J. A. Íons carbônio. **Química Nova**. V. 23, p.338-345, 2000.

NAKAO, R. *et al.* Highly Active BEA Catalyst for Catalytic Cracking of n-Heptane. **Catalysis Letters**, v. 89, n. 1, p. 153-157, 2003.

NHUT, J. M. *et al.* Mesoporous carbon nanotubes for use as support in catalysis and as nanosized reactors for one-dimensional inorganic material synthesis. **Applied Catalysis A: General**, v. 254, n. 2, p. 345-363, 2003.

OGURA, M. *et al.* Formation of uniform mesopores in ZSM-5 zeolite through treatment in alkaline solution. **Chemistry Letters**, n. 8, p. 882-883, 2000.

_____. Alkali-treatment technique - New method for modification of structural and acid-catalytic properties of ZSM-5 zeolites. **Applied Catalysis A: General**, v. 219, n. 1-2, p. 33-43, 2001.

OLSON, D. H.; HAAG, W. O.; LAGO, R. M. Chemical and physical properties of the ZSM-5 substitutional series. **Journal of Catalysis**, v. 61, n. 2, p. 390-396, 1980.

O'CONNOR, C. T. In: ERTL, G.; KNOZINGER, H., *et al* (Ed.). **Handbook of Heterogeneous Catalysis**. Weinheim: Wiley - VCH, v.4, p.2069-2122, 1997.

PEKALA, R. W. *et al.* Aerogels derived from multifunctional organic monomers. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 145, p. 90-98, 1992.

PINE, L. A.; MAHER, P. J.; WACHTER, W. A. Prediction of Cracking Catalyst Behavior by Zeolite Unit-Cell size Model. **Journal of Catalysis**, v. 85, n. 2, p. 466-476, 1984.

PNE2030. **Plano Nacional de Energia 2030: Geração Termelétrica – Petróleo e Derivados**: Ministério de Minas e Energia - Divisão de Gestão de Documentos e Informação Bibliográfica: 203 p. 2007.

POOJARY, M. D.; CLEARFIELD, A. Crystal structure of 14-ring aluminophosphate $AlPO_4$ from powder data. **Materials Chemistry and Physics**, v. 35, n. 3-4, p. 301-304, 1993.

PROKEŠOVÁ, P. *et al.* Preparation of nanosized micro/mesoporous composites via simultaneous synthesis of Beta/MCM-48 phases. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 64, n. 1-3, p. 165-174, 2003.

QI, J. *et al.* Study of cracking of large molecules over a new type meso-ZSM-5 composite zeolite. **Journal of Porous Materials**, v. 17, n. 2, p. 177-184, 2010.

_____. High activity in catalytic cracking of large molecules over a novel micro-micro/mesoporous silicoaluminophosphate. **Journal of Porous Materials**, v. 18, n. 1, p. 69-81, 2011.

_____. Study of cracking of large molecules over a novel mesoporous beta. **Catalysis Communications**, v. 10, n. 11, p. 1523-1528, 2009.

RAHIMI, N.; KARIMZADEH, R. Catalytic cracking of hydrocarbons over modified ZSM-5 zeolites to produce light olefins: A review. **Applied Catalysis A: General**, v. 398, n. 1–2, p. 1-17, 2011.

RAJAGOPALAN, K.; PETERS, A. W.; EDWARDS, G. C. Influence of zeolite particle size on selectivity during fluid catalytic cracking. **Applied Catalysis**, v. 23, n. 1, p. 69-80, 1986.

REZA, S. Chapter 3 - FCC Catalysts. In: (Ed.). **Fluid Catalytic Cracking Handbook (Second edition)**. Houston: Gulf Professional Publishing, p.84-124, 2000.

RIGBY, A. M.; KRAMER, G. J.; VANSANTEN, R. A. Mechanisms of hydrocarbon conversion in zeolites: A quantum mechanical study. **Journal of Catalysis**, v. 170, n. 1, p. 1-10, 1997.

RODRÍGUEZ-GONZÁLEZ, L. *et al.* The acid properties of H-ZSM-5 as studied by NH₃-TPD and ²⁷Al-MAS-NMR spectroscopy. **Applied Catalysis A: General**, v. 328, n. 2, p. 174-182, 2007.

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

SAKTHIVEL, A. *et al.* Replication of mesoporous aluminosilicate molecular sieves (RMMs) with zeolite framework from mesoporous carbons (CMKs). **Chemistry of Materials**, v. 16, n. 16, p. 3168-3175, 2004.

SAMANTA, S. *et al.* Hydrothermally synthesized high silica mordenite as an efficient catalyst in alkylation reaction under liquid phase condition. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 215, n. 1-2, p. 169-175, 2004.

SASAKI, Y. *et al.* Structure analysis of the mesopore in dealuminated zeolite Y by high resolution TEM observation with slow scan CCD camera. **Journal of Catalysis**, v. 178, n. 1, p. 94-100, 1998.

SCHERER, E. K. **Transformação de cicloexano e metilcicloexano sobre as zeólitas HMCM-22, HZSM-5 e HUSY - Rendimento e seletividade a hidrocarbonetos leves**. 2009. 124 (Mestrado). Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, São Carlos.

SCHMIDT, I. *et al.* Carbon nanotube templated growth of mesoporous zeolite single crystals. **Chemistry of Materials**, v. 13, n. 12, p. 4416, 2001.

SCHMIDT, I.; MADSEN, C.; JACOBSEN, C. J. H. Confined space synthesis. A novel route to nanosized zeolites. **Inorganic Chemistry**, v. 39, n. 11, p. 2279-2283, 2000.

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

SCHNEIDER, P.; HUDEC, P.; SOLCOVA, O. Pore-volume and surface area in microporous–mesoporous solids. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 115, n. 3, p. 491-496, 2008.

SHETTI, V. N. *et al.* Assessment of the mesopore wall catalytic activities of MFI zeolite with mesoporous/microporous hierarchical structures. **Journal of Catalysis**, v. 254, n. 2, p. 296-303, 2008.

SILVA, C. R. D. **Formação de mesoporos na síntese de zeólitas ZSM-5 via nanomoldagem - Avaliação no craqueamento de n-decano**. 2008. 126 (mestrado). Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, São Carlos.

SRIVASTAVA, R.; CHOI, M.; RYOO, R. Mesoporous materials with zeolite framework: Remarkable effect of the hierarchical structure for retardation of catalyst deactivation. **Chemical Communications**, n. 43, p. 4489-4491, 2006.

SU, L. *et al.* Creating mesopores in ZSM-5 zeolite by alkali treatment: A new way to enhance the catalytic performance of methane dehydroaromatization on Mo/HZSM-5 catalysts. **Catalysis Letters**, v. 91, n. 3-4, p. 155-168, 2003.

SUZUKI, T.; OKUHARA, T. Change in pore structure of MFI zeolite by treatment with NaOH aqueous solution. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 43, n. 1, p. 83-89, 2001.

SWABB, E. A.; GATES, B. C. Diffusion, reaction, and fouling in H-mordenite crystallites. The catalytic dehydration of methanol. **Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 11, n. 4, p. 540-545, 1972.

SZOSTAK, R. Chapter 5 - Modified Zeolites. In: H. VAN BEKKUM, *et al.* (Ed.). **Studies in Surface Science and Catalysis**: Elsevier, v. 58, p.153-199, 1991.

TAGUCHI, A.; SCHUTH, F. Ordered mesoporous materials in catalysis. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 77, n. 1, p. 1-45, 2005.

TAMON, H. *et al.* Porous structure of organic and carbon aerogels synthesized by sol-gel polycondensation of resorcinol with formaldehyde. **Carbon**, v. 35, n. 6, p. 791-796, 1997.

TANG, Q. *et al.* Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether over micro-mesoporous ZSM-5/MCM-41 composite molecular sieves. **Applied Catalysis A: General**, v. 413-414, n. 0, p. 36-42, 2012.

TAO, Y.; KANO, H.; KANEKO, K. Uniform mesopore-templated zeolite Y using carbon aerogel templating. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 40, p. 10974-10976, 2003a.

_____. ZSM-5 monolith of uniform mesoporous channels. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, n. 20, p. 6044-6045, 2003b.

TAO, Y. S. *et al.* Mesopore-modified zeolites: Preparation, characterization, and applications. **Chemical Reviews**, v. 106, n. 3, p. 896-910, 2006.

TAO, Y. S.; KANO, H.; KANEKO, K. Developments and structures of mesopores in alkaline-treated ZSM-5 zeolites. **Adsorption-Journal of the International Adsorption Society**, v. 12, n. 5-6, p. 309-316, 2006.

TREACY, M. M. J.; HIGGINS, J. B. **Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites**. 4th Edition. Amsterdam: Elsevier, p. 581, 2001.

TRIFANIDIS, C. S.; VLESSIDIS, A. G.; EVMIRIDIS, N. P. Dealuminated H-Y zeolites: Influence of the degree and the type of dealumination method on the structural and acidic characteristics of H-Y zeolites. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 39, n. 2, p. 307-319, 2000.

TRONG ON, D.; LUTIC, D.; KALIAGUINE, S. An example of mesostructured zeolitic material: UL-TS-1. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 44-45, p. 435-444, 2001.

VAN DONK, S. *et al.* Generation, characterization, and impact of mesopores in zeolite catalysts. **Catalysis Reviews-Science and Engineering**, v. 45, n. 2, p. 297-319, 2003.

VOLLHARDT, K. P. C.; SCHORE, N. E. **Química Orgânica - Estrutura e Função**. 4th edition. p. 1112, 2004.

VOOGD, P.; VAN BEKKUM, H. Limitation of n-hexane and 3-methylpentane conversion over zeolite ZSM-5 by intracrystalline diffusion. **Applied Catalysis**, v. 59, n. 1, p. 311-331, 1990.

WEISZ PAUL, B. The Emergence of Shape-Selective Catalysis: Adventure, Basic Science, and Technology. In: (Ed.). **Shape-Selective Catalysis**: American Chemical Society, v.738, 1999. cap. 2, p.18-38. (ACS Symposium Series).

WEISZ, P. B. ZEOLITES-NEW HORIZONS IN CATALYSIS. **Chemische Technik**, v. 3, n. 8, p. 498-505, 1973.

WEISZ, P. B.; FRILETTE, V. J. Intracrystalline and molecular-shape-selective catalysis by zeolite salts. **Journal of Physical Chemistry**, v. 64, n. 3, p. 382, 1960.

WEISZ, P. B. *et al.* Catalysis by crystalline aluminosilicates II. Molecular-shape selective reactions. **Journal of Catalysis**, v. 1, n. 4, p. 307-312, 1962.

YANAGISAWA, T.; KURODA, K.; KATO, C. Organic derivatives of layered polysilicates: I. Trimethylsilylation of magadiite and kenyaite. **Reactivity of Solids**, v. 5, n. 2-3, p. 167-175, 1988.

YANG, H.; ZHAO, D. Synthesis of replica mesostructures by the nanocasting strategy. **Journal of Materials Chemistry**, v. 15, n. 12, p. 1217-1231, 2005.

YANG, Z. X.; XIA, Y. D.; MOKAYA, R. Zeolite ZSM-5 with Unique Supermicropores Synthesized Using Mesoporous Carbon as a Template. **Advanced Materials**, v. 16, n. 8, p. 727-732, 2004.

ZHANG, L. *et al.* Synthesis of large mordenite crystals with different aspect ratios. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 126, n. 1-2, p. 115-124, 2009.

_____. Organic template-free synthesis of ZSM-5/ZSM-11 co-crystalline zeolite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 147, n. 1, p. 117-126, 2012.

_____. Crystallization and morphology of mordenite zeolite influenced by various parameters in organic-free synthesis. **Materials Research Bulletin**, v. 46, n. 6, p. 894-900, 2011.

ZHAO, D. *et al.* Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures. **Journal of the American Chemical Society**, v. 120, n. 24, p. 6024-6036, 1998.

ZHOU, Y.; WANG, C.; FIROR, R. **The Analysis of Light Hydrocarbons Using the Agilent 6820 Gas Chromatograph with "M" Deactivated Alumina Plot Column**. USA: Agilent Technologies, Inc. 2003.

ZHU, H. *et al.* Nanosized CaCO₃ as hard template for creation of intracrystal pores within silicalite-1 crystal. **Chemistry of Materials**, v. 20, n. 3, p. 1134-1139, 2008.

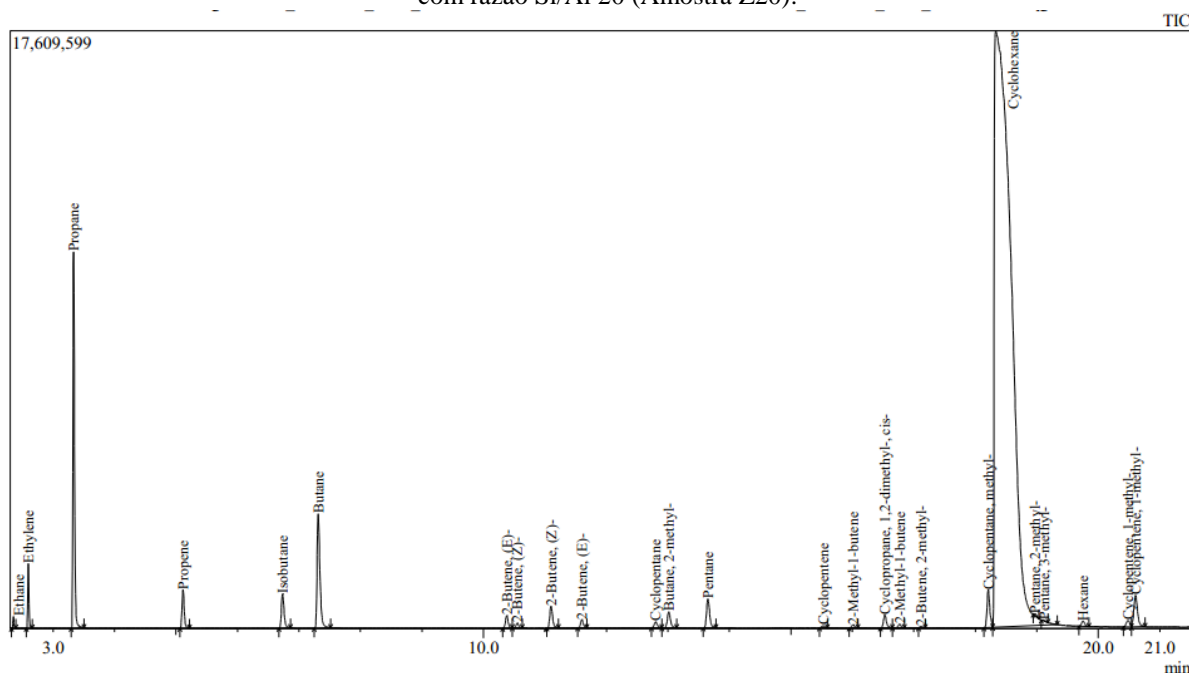
APÊNDICES

APÊNDICE A

AP – A.1 - Sistema GC/MS – Identificação dos produtos de craqueamento.

As análises realizadas no GC/MS dos efluentes do craqueamento nos fornecem cromatogramas como apresentado na figura abaixo:

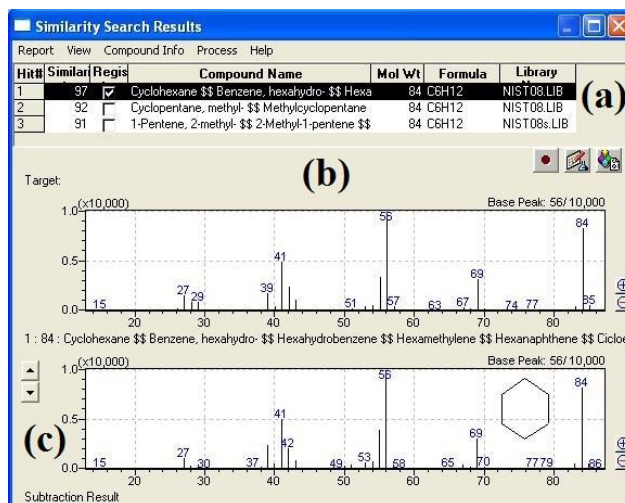
Figura AP. A. 1 - Cromatograma do efluente do craqueamento de ciclohexano catalisada pela amostra ZSM-5 com razão Si/Al 20 (Amostra Z20).



Fonte: Elaborado pelo autor.

A identificação de cada produto é realizada pelo próprio software do equipamento (GCMS Solution). O software compara os resultados obtidos na quebra resultante do processo de ionização (Figura AP. A. 2.b) com resultados de um banco de dados próprio (Figura AP. A. 2. a e b). A comparação dos perfis dos espectros de massa fornece um grau de similaridade entre os resultados e o banco de dados, expressado em porcentagem pelo software (Figura AP. A. 2. a). Através desta similaridade é identificado o composto (Figura AP. A. 2. c).

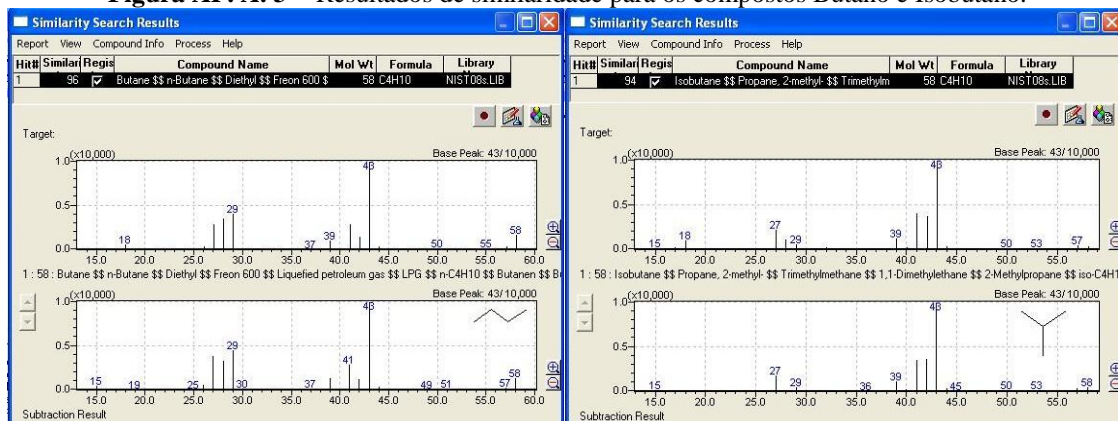
Figura AP. A. 2 - Resultado da busca de similaridade para o composto com tempo de retenção.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Contudo, as quebras de hidrocarbonetos são muito parecidas, o que em alguns casos dificulta a identificação exata destes. Não há erro na massa exata fornecida pelo equipamento, logo, apenas existirá tal dificuldade para isômeros. A solução deste problema é a comparação de cromatogramas existentes na literatura, os quais tenha se utilizado de padrões contidos no efluente em questão, comprovando desta forma a estrutura molecular do composto. A Figura AP. A. 3 apresenta os resultados para Butano e Isobutano, provenientes do mesmo cromatograma apresentado na Figura AP. A. 1, no qual podemos observar que a resposta do equipamento é compatível com os encontrados na literatura (Figuras AP. A. 3 e 4). Para essa comparação não é importante o tempo de retenção, apenas a relação entre os tempos de retenção dos compostos em questão. Por exemplo, em todos os cromatogramas o Isobutano tem um tempo de retenção menor que o butano, da mesma forma como o apresentado na Figura AP. A. 1.

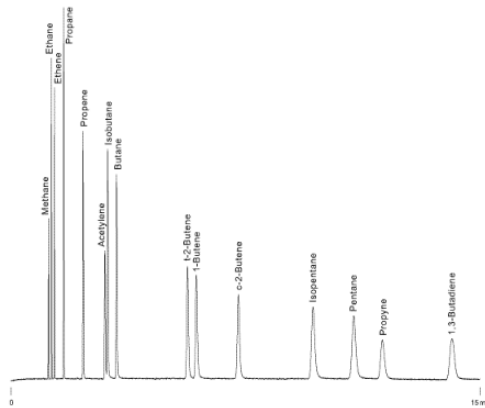
Figura AP. A. 3 - Resultados de similaridade para os compostos Butano e Isobutano.



Fonte: Elaborado pelo autor.

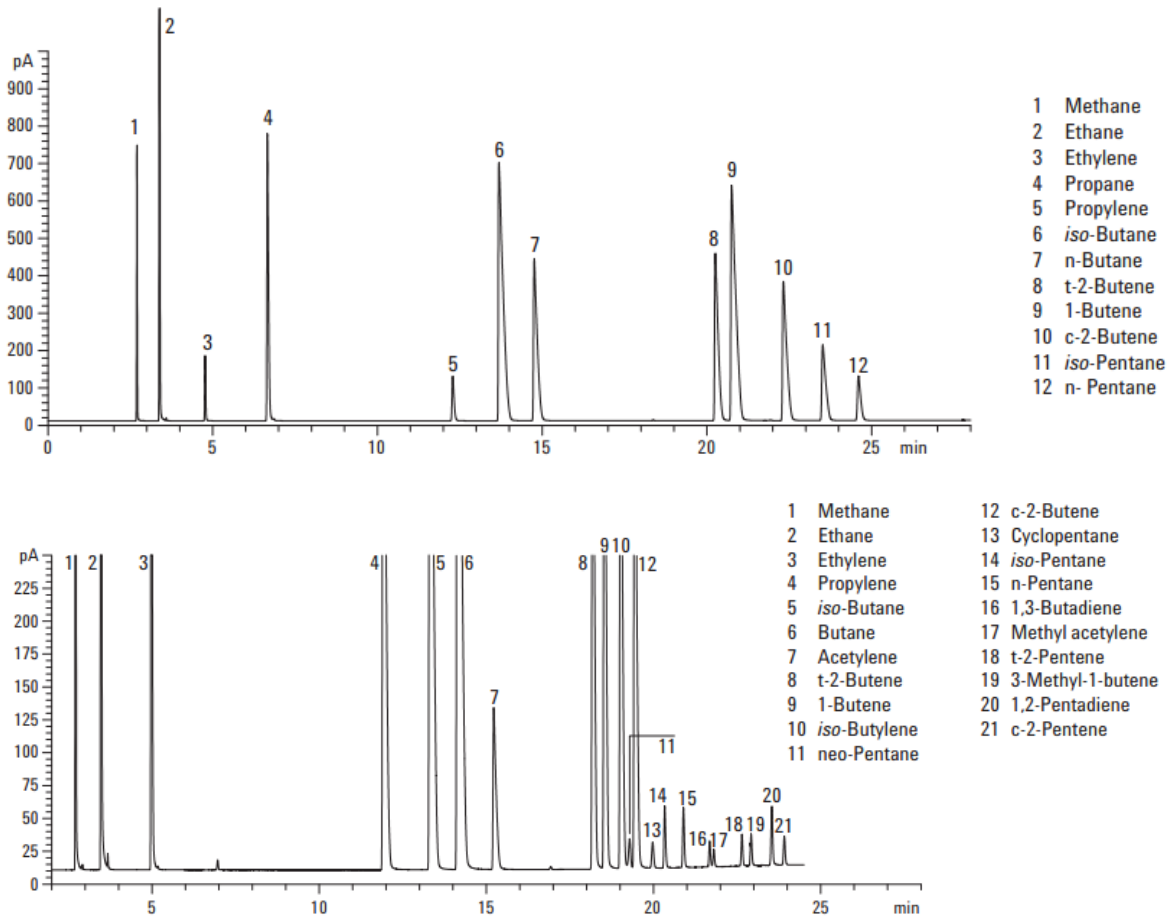
Figura AP. A. 4 - Cromatograma de padrões de hidrocarbonetos.

C1-C5 Hydrocarbons - ValcoPLOT VP-Alumina Column,
KCl Deactivation



Fonte: <http://www.vici.com/columns/al-c1-5.php>.

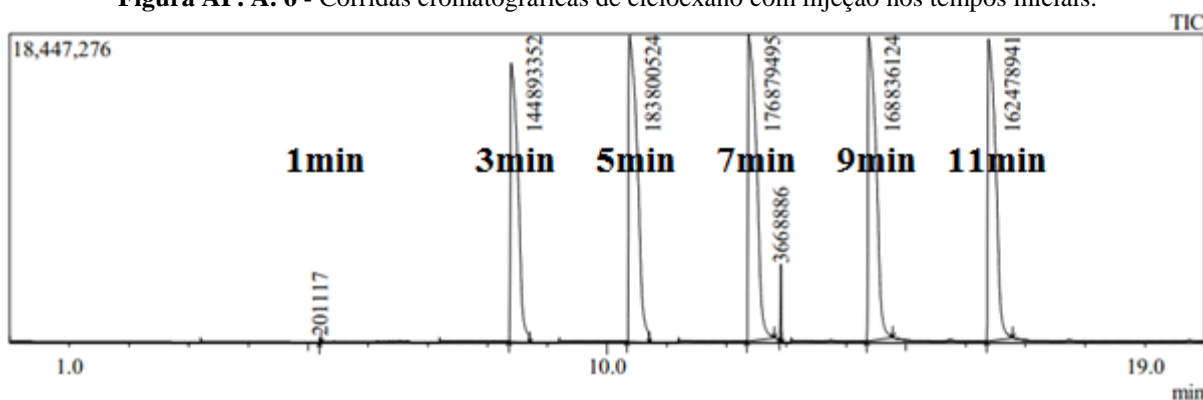
Figura AP. A. 5 - Cromatograma de padrões de hidrocarbonetos em uma coluna de Alumina.



Fonte: ZHOU, WANG, FIROR, 2003.

AP – A.2 – Tempo para o Nitrogênio arrastar o reagente.

Figura AP. A. 6 - Corridas cromatográficas de cicloexano com injeção nos tempos iniciais.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura AP. A. 6 apresenta as corridas cromatográficas de acordo com os tempos de injeção, sem a utilização de catalisador, como um experimento para identificar quanto tempo demora o arraste do reagente pelo nitrogênio. No tempo igual a 1 min não foi identificado quantidades significativas de reagente. No tempo igual à 3 minutos o fluxo de cicloexano foi de aproximadamente 84% do valor médio das demais corridas (que correspondem ao fluxo permanente de cicloexano). Os valores acima dos picos são as áreas de cada pico e o pequeno pico em frente ao pico de 7min é de nitrogênio, nos demais picos foi realizado um corte de análise no tempo a fim de adquirir resultados apenas para o cicloexano.

APÊNDICE B

AP – B.1. Tabelas de Rendimento e Seletividade.

AP – B.1.1. Zeólita ZSM-5 com razão Si/Al 20.

Tabela AP. B. 1 - Seletividade ao produto Ci da reação com cicloexano sobre a amostra Z20.

Seletividade (%)					
Tempo (min)	10	35	60	85	110
Corrida	1	2	3	4	5
C2	0,620	0,612	0,569	0,559	0,568
C2=	4,886	5,115	4,895	4,892	4,780
C3	40,360	40,286	37,987	37,374	37,143
C3=	6,019	6,411	6,105	6,093	5,861
C4	22,331	21,204	19,617	18,946	19,132
C4=	7,081	7,398	7,170	7,152	7,023
C5	8,192	7,937	7,490	7,390	7,501
C5=	1,325	1,323	1,294	1,303	1,319
C6	3,450	3,052	3,103	3,495	3,729
C6=	5,735	6,662	11,769	12,796	12,944
C7	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Tabela AP. B. 2 - Rendimento ao produto Ci da reação com cicloexano sobre a amostra Z20.

Rendimento (%)					
Tempo (min)	10	35	60	85	110
Corrida	1	2	3	4	5
C2	0,098	0,085	0,077	0,072	0,072
C2=	0,773	0,712	0,660	0,633	0,609
C3	6,385	5,611	5,125	4,833	4,732
C3=	0,952	0,893	0,824	0,788	0,747
C4	3,533	2,953	2,646	2,450	2,437
C4=	1,120	1,030	0,967	0,925	0,895
C5	1,296	1,105	1,011	0,956	0,956
C5=	0,210	0,184	0,175	0,168	0,168
C6	0,546	0,425	0,419	0,452	0,475
C6=	0,907	0,928	1,588	1,655	1,649
C7	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

AP – B.1.2. Zeólita ZSM-5 com razão Si/Al 10.

Tabela AP. B. 3 - Seletividade ao produto Ci da reação com cicloexano sobre a amostra Z10.

Seletividade (%)					
Tempo (min)	10	35	60	85	110
Corrida	1	2	3	4	5
C2	0,696	0,562	0,416	0,347	0,326
C2=	2,915	2,505	2,006	1,681	1,586
C3	38,384	30,938	24,200	20,279	18,972
C3=	3,790	3,267	2,631	2,179	2,045
C4	28,508	24,021	18,830	15,541	14,407
C4=	4,647	4,559	3,957	3,311	3,224
C5	10,674	12,366	11,174	9,317	8,888
C5=	1,042	1,424	1,393	1,011	1,046
C6	6,333	12,102	12,836	11,802	11,642
C6=	3,012	7,996	17,596	29,027	34,273
C7	0,000	0,2560	4,961	5,506	3,590

Tabela AP. B. 4 - Rendimento ao produto Ci da reação com cicloexano sobre a amostra Z10.

Rendimento (%)					
Tempo (min)	10	35	60	85	110
Corrida	1	2	3	4	5
C2	0,208	0,102	0,071	0,065	0,061
C2=	0,871	0,456	0,344	0,315	0,297
C3	11,470	5,635	4,150	3,794	3,553
C3=	1,132	0,595	0,451	0,408	0,383
C4	8,519	4,375	3,229	2,908	2,698
C4=	1,389	0,830	0,679	0,619	0,604
C5	3,189	2,252	1,916	1,743	1,665
C5=	0,311	0,259	0,239	0,189	0,196
C6	1,892	2,204	2,201	2,208	2,180
C6=	0,900	1,456	3,018	5,431	7,768
C7	0,000	0,047287	0,851	1,030	0,672487

AP – B.1.3. Zeólita BEA.

Tabela AP. B. 5 - Seletividade ao produto Ci da reação com cicloexano sobre a amostra BEA.

Seletividade (%)					
Tempo (min)	10	35	60	85	110
Corrida	1	2	3	4	5
C2	0,069	0,038	0,032	0,027	0,026
C2=	0,941	0,579	0,486	0,435	0,421
C3	8,283	4,676	3,886	3,449	3,322
C3=	0,686	0,558	0,526	0,501	0,508
C4	19,643	9,585	7,611	6,591	6,270
C4=	0,310	0,292	0,272	0,261	0,215
C5	15,164	8,576	7,336	6,333	6,149
C5=	0,085	0,099	0,000	0,116	0,000
C6	54,018	69,479	68,510	67,643	68,296
C6=	0,801	0,402	1,862	4,482	4,671
C7	0,000	5,717	9,479	10,162	10,121

Tabela AP. B. 6 - Rendimento ao produto Ci da reação com cicloexano sobre a amostra BEA.

Rendimento (%)					
Tempo (min)	10	35	60	85	110
corrida	1	2	3	4	5
C2	0,041	0,012	0,009	0,006	0,006
C2=	0,559	0,176	0,129	0,106	0,097
C3	4,923	1,426	1,034	0,838	0,764
C3=	0,408	0,170	0,140	0,122	0,117
C4	11,676	2,922	2,024	1,601	1,442
C4=	0,184	0,089	0,072	0,063	0,049
C5	9,013	2,615	1,951	1,538	1,414
C5=	0,051	0,030	0,000	0,028	0,000
C6	32,109	21,183	18,220	16,430	15,710
C6=	0,476	0,122	0,495	1,089	1,074
C7	0,000	1,743	2,521	2,468	2,328

AP – B.1.4. Zeólita MOR.

Tabela AP. B. 7 - Seletividade ao produto Ci da reação com cicloexano sobre a amostra MOR.

Seletividade (%)					
Tempo (min)	10	35	60	85	110
Corrida	1	2	3	4	5
C2	0,021	0,000	0,000	0,000	0,000
C2=	0,365	0,271	0,256	0,248	0,210
C3	2,886	1,744	1,527	1,574	1,217
C3=	0,183	0,164	0,173	0,182	0,167
C4	5,253	3,367	3,068	3,255	2,528
C4=	0,074	0,000	0,000	0,000	0,000
C5	6,039	3,684	3,402	3,533	3,004
C5=	0,058	0,000	0,000	0,000	0,000
C6	82,327	68,586	78,053	83,250	85,156
C6=	2,794	2,046	6,621	2,779	3,072
C7	0,000	20,139	6,900	5,179	4,647

Tabela AP. B. 8 - Rendimento ao produto Ci da reação com cicloexano sobre a amostra MOR.

Rendimento (%)					
Tempo (min)	10	35	60	85	110
Corrida	1	2	3	4	5
C2	0,006	0,000	0,000	0,000	0,000
C2=	0,112	0,079	0,059	0,052	0,039
C3	0,885	0,509	0,353	0,330	0,224
C3=	0,056	0,048	0,040	0,038	0,031
C4	1,610	0,983	0,709	0,683	0,466
C4=	0,023	0,000	0,000	0,000	0,000
C5	1,851	1,075	0,786	0,741	0,554
C5=	0,018	0,000	0,000	0,000	0,000
C6	25,236	20,020	18,044	17,465	15,707
C6=	0,856	0,597	1,531	0,583	0,567
C7	0,000	5,878	1,595	1,086	0,857

AP – B.1.5. Zeólita USY.

Tabela AP. B. 9 - Seletividade ao produto Ci da reação com cicloexano sobre a amostra USY.

Seletividade (%)					
Tempo (min)	10	35	60	85	110
Corrida	1	2	3	4	5
C2	0,122	0,089	0,079	0,073	0,081
C2=	0,592	0,463	0,413	0,385	0,425
C3	5,481	3,903	3,429	3,231	3,314
C3=	0,241	0,201	0,194	0,182	0,227
C4	10,556	7,083	5,998	5,660	5,320
C4=	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
C5	8,661	5,992	5,083	4,745	4,309
C5=	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
C6	73,438	77,543	78,713	80,814	82,170
C6=	0,908	1,080	2,850	2,302	0,802
C7	0,000	3,647	3,241	2,609	3,353

Tabela AP. B. 10 - Rendimento ao produto Ci da reação com cicloexano sobre a amostra USY.

Rendimento (%)					
Tempo (min)	10	35	60	85	110
Corrida	1	2	3	4	5
C2	0,035	0,022	0,018	0,016	0,016
C2=	0,171	0,113	0,093	0,083	0,082
C3	1,586	0,956	0,776	0,699	0,640
C3=	0,070	0,049	0,044	0,039	0,044
C4	3,055	1,734	1,358	1,225	1,027
C4=	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
C5	2,506	1,467	1,151	1,027	0,832
C5=	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
C6	21,250	18,986	17,818	17,487	15,860
C6=	0,263	0,264	0,645	0,498	0,155
C7	0,000	0,893	0,734	0,565	0,647

AP – B.1.6. Zeólita ZSM-5 com razão Si/Al 20.

Tabela AP. B. 11 - Seletividade ao produto Ci da reação com cicloexano sobre a amostra Z20.

Seletividade (%)					
Corrida	1	2	3	4	5
Tempo (min)	4	35	60	85	110
C2	0,591	0,612	0,569	0,559	0,568
C2=	4,179	5,115	4,895	4,892	4,780
C3	33,065	40,286	37,987	37,374	37,143
C3=	4,661	6,411	6,105	6,093	5,861
C4	22,751	21,204	19,617	18,946	19,132
C4=	7,211	7,398	7,170	7,152	7,023
C5	10,655	7,937	7,490	7,390	7,501
C5=	1,617	1,323	1,294	1,303	1,319
C6	7,202	3,052	3,103	3,495	3,729
C6=	8,069	6,662	11,769	12,796	12,944
C7	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Tabela AP. B. 12 - Rendimento ao produto Ci da reação com cicloexano sobre a amostra Z20.

Rendimento (%)					
Corrida	1	2	3	4	5
Tempo (min)	4	35	60	85	110
C2	0,091	0,085	0,077	0,072	0,072
C2=	0,641	0,712	0,660	0,633	0,609
C3	5,070	5,611	5,125	4,833	4,732
C3=	0,715	0,893	0,824	0,788	0,747
C4	3,489	2,953	2,646	2,450	2,437
C4=	1,106	1,030	0,967	0,925	0,895
C5	1,634	1,105	1,011	0,956	0,956
C5=	0,248	0,184	0,175	0,168	0,168
C6	1,104	0,425	0,419	0,452	0,475
C6=	1,237	0,928	1,588	1,655	1,649
C7	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

AP – B.1.7. Zeólita Z20_Des.

Tabela AP. B. 13 - Seletividade ao produto Ci da reação com cicloexano sobre a amostra Z20_Des.

Seletividade (%)					
Corrida	1	2	3	4	5
Tempo (min)	4	28	53	78	103
C2	0,440	0,466	0,431	0,416	0,416
C2=	5,616	3,930	3,781	3,813	3,726
C3	36,957	32,562	31,454	31,363	30,893
C3=	8,086	5,820	5,608	5,559	5,426
C4	22,578	22,544	21,264	20,766	20,469
C4=	9,093	8,406	8,322	8,409	8,302
C5	8,403	10,675	10,469	10,354	10,514
C5=	1,007	1,899	2,229	1,695	1,734
C6	7,820	6,251	7,445	6,810	7,346
C6=	0,000	7,447	8,998	9,768	10,125
C7	0,000	0,000	0,000	1,047	1,048

Tabela AP. B. 14 - Rendimento ao produto Ci da reação com cicloexano sobre a amostra Z20_Des.

Rendimento (%)					
Corrida	1	2	3	4	5
Tempo (min)	4	28	53	78	103
C2	0,092	0,080	0,065	0,059	0,057
C2=	1,169	0,673	0,573	0,537	0,510
C3	7,692	5,577	4,770	4,415	4,226
C3=	1,683	0,997	0,850	0,782	0,742
C4	4,699	3,861	3,224	2,923	2,800
C4=	1,893	1,440	1,262	1,184	1,136
C5	1,749	1,828	1,587	1,457	1,438
C5=	0,210	0,325	0,338	0,239	0,237
C6	1,628	1,071	1,129	0,959	1,005
C6=	0,000	1,276	1,364	1,375	1,385
C7	0,000	0,000	0,000	0,147	0,143

AP – B.1.8. Zeólita Z20_1Trat.

Tabela AP. B. 15 - Seletividade ao produto Ci da reação com cicloexano sobre a amostra Z20_1Trat.

Seletividade (%)					
Corrida	1	2	3	4	5
Tempo (min)	4	28	53	78	103
C2	0,490	0,485	0,436	0,456	0,469
C2=	5,180	5,493	5,513	5,216	5,663
C3	38,911	38,558	35,689	36,717	37,706
C3=	6,007	6,422	6,604	6,451	6,663
C4	19,307	18,020	16,098	17,747	17,215
C4=	7,528	7,892	7,875	8,262	8,238
C5	7,214	7,058	4,605	7,268	4,983
C5=	0,821	0,871	2,352	0,994	2,844
C6	3,955	3,848	3,704	4,345	4,395
C6=	10,586	11,352	17,123	12,543	11,824
C7	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Tabela AP. B. 16 - Rendimento ao produto Ci da reação com cicloexano sobre a amostra Z20_1Trat.

Rendimento (%)					
Corrida	1	2	3	4	5
Tempo (min)	4	28	53	78	103
C2	0,039	0,035	0,031	0,030	0,031
C2=	0,409	0,392	0,388	0,347	0,379
C3	3,074	2,750	2,514	2,444	2,525
C3=	0,474	0,458	0,465	0,429	0,446
C4	1,525	1,285	1,134	1,181	1,153
C4=	0,595	0,563	0,555	0,550	0,552
C5	0,570	0,503	0,324	0,484	0,334
C5=	0,065	0,062	0,166	0,066	0,190
C6	0,312	0,274	0,261	0,289	0,294
C6=	0,836	0,810	1,206	0,835	0,792
C7	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

AP – B.1.9. Zeólita Z 24_2Trat_24.

Tabela AP. B. 17 - Seletividade ao produto Ci da reação com cicloexano sobre a amostra Z20_2Trat_24

Seletividade (%)					
Corrida	1	2	3	4	5
Tempo (min)	4	28	53	78	103
C2	0,635	0,611	0,563	0,542	0,529
C2=	4,159	4,114	3,860	3,779	3,720
C3	43,182	40,666	37,527	36,319	35,298
C3=	3,645	4,044	3,836	3,683	3,663
C4	24,762	23,241	21,586	20,780	20,389
C4=	5,605	6,096	5,838	5,666	5,680
C5	9,083	7,355	7,086	6,917	7,014
C5=	0,537	2,729	2,778	2,697	2,760
C6	4,720	5,588	6,094	6,400	6,774
C6=	3,673	5,558	10,147	12,295	13,238
C7	0,000	0,000	0,685	0,922	0,935

Tabela AP. B. 18 - Rendimento ao produto Ci da reação com cicloexano sobre a amostra Z20_2Trat_24.

Rendimento (%)					
Corrida	1	2	3	4	5
Tempo (min)	4	28	53	78	103
C2	0,131	0,105	0,092	0,087	0,080
C2=	0,858	0,710	0,629	0,607	0,563
C3	8,907	7,017	6,115	5,829	5,342
C3=	0,752	0,698	0,625	0,591	0,554
C4	5,107	4,010	3,517	3,335	3,086
C4=	1,156	1,052	0,951	0,909	0,860
C5	1,873	1,269	1,155	1,110	1,062
C5=	0,111	0,471	0,453	0,433	0,418
C6	0,973	0,964	0,993	1,027	1,025
C6=	0,758	0,959	1,653	1,973	2,003
C7	0,000	0,000	0,112	0,148	0,141

AP – B.1.10. Zeólita Z20_2Trat_48.

Tabela AP. B. 19 - Seletividade ao produto Ci da reação com cicloexano sobre a amostra Z20_2Trat_48.

Seletividade (%)					
Corrida	1	2	3	4	5
Tempo (min)	4	28	53	78	103
C2	0,588	0,585	0,566	0,525	0,433
C2=	4,540	4,188	4,161	3,723	3,838
C3	44,066	40,432	39,512	35,949	32,888
C3=	5,137	4,771	4,786	4,228	4,401
C4	24,303	23,530	22,756	21,217	17,973
C4=	6,197	6,241	6,330	5,756	5,998
C5	6,578	7,338	7,300	7,104	6,071
C5=	1,736	2,569	2,739	2,779	2,936
C6	3,613	4,966	5,442	5,626	6,165
C6=	3,243	5,381	6,408	12,329	18,049
C7	0,000	0,000	0,000	0,763	1,249

Tabela AP. B. 20 - Rendimento ao produto Ci da reação com cicloexano sobre a amostra Z20_2Trat_48.

Rendimento (%)					
Corrida	1	2	3	4	5
Tempo (min)	4	28	53	78	103
C2	0,141	0,109	0,096	0,086	0,141
C2=	1,092	0,780	0,707	0,610	1,092
C3	10,603	7,526	6,708	5,894	10,603
C3=	1,236	0,888	0,813	0,693	1,236
C4	5,848	4,380	3,864	3,479	5,848
C4=	1,491	1,162	1,075	0,944	1,491
C5	1,583	1,366	1,239	1,165	1,583
C5=	0,418	0,478	0,465	0,456	0,418
C6	0,869	0,925	0,924	0,922	0,869
C6=	0,780	1,002	1,088	2,021	0,780
C7	0,000	0,000	0,000	0,125	0,000

AP – B.2. Tabelas de Conversão.

AP – B.2.1. Conversões em função do tempo para as amostras comerciais.

Tabela AP. B. 21 - Conversões em função do tempo para as amostras comerciais.

Tempo (min)	Conversões (%)					
	Z20	Z10	BEA	MOR	USY	FER
10	16,20	30,53	59,83	30,76	29,14	0,0624
35	14,26	18,59	30,68	29,25	24,62	0,0519
60	13,75	17,34	26,72	23,11	22,72	0,0000
85	13,17	18,73	24,38	21,02	21,72	0,0000
110	12,98	18,69	23,08	18,47	19,39	0,0000

AP – B.1. Conversões em função do tempo para as amostras sintetizadas pelo método de agregação de nanopartículas em uma matriz mesoporosa ordenada.

Tabela AP. B. 22 - Conversões em função do tempo para as amostras sintetizadas na segunda etapa.

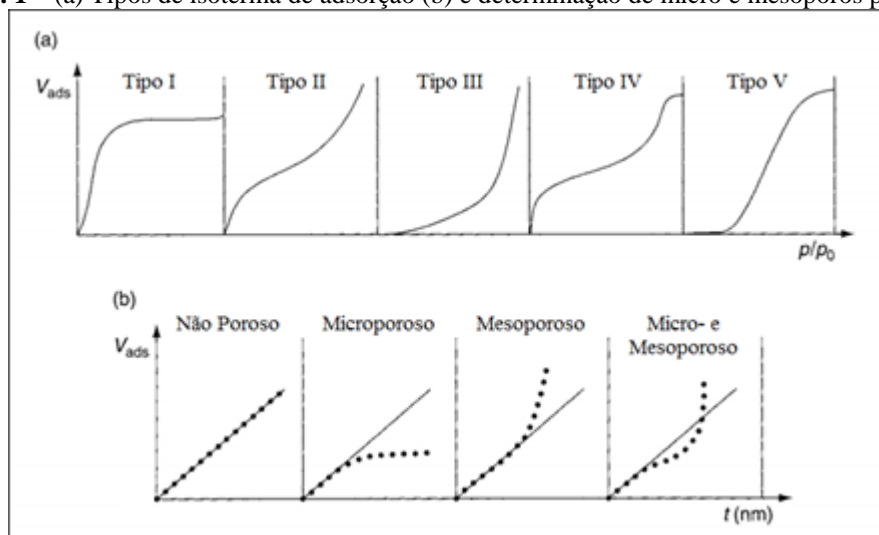
Tempo (min)	Conversões (%)				
	Z20	Z20_Des	Z20_1T	Z20_2T_24	Z20_2T_48
4	15,66	21,29	8,08	21,14	24,63
28	14,26	17,48	7,29	17,67	19,05
53	13,75	15,47	7,16	16,62	17,37
78	13,17	14,35	6,80	16,34	16,69
103	12,98	13,94	6,84	15,40	24,63

ANEXOS

ANEXO A

Segundo a IUPAC existem cinco classificações para isotermas de adsorção de nitrogênio e estas estão apresentadas na Figura AN.A.1.a .

AN. A. 1 – (a) Tipos de isoterma de adsorção (b) e determinação de micro e mesoporos por t-plot.



Fonte: Adaptada de Mintova e Čejka, 2007.

Cada tipo de isoterma está intimamente ligada às propriedades superficiais do material. As isotermas de interesse desta dissertação são as do Tipo I e IV. As isotermas do Tipo I são referentes a materiais microporos ($d < 2\text{nm}$), caracterizada pela adsorção elevada de um gás em baixas pressões relativas, próximas à zero. As isotermas do Tipo IV são referentes a materiais contendo mesoporos ($2\text{nm} < d < 50\text{nm}$), caracterizada pela condensação capilar nos mesoporos causando um aumento de gás adsorvido como apresentado na Figura AN.A.1.a.

O método mais aplicado para determinação do tamanho de poros e volume de mesoporos é o BJH (Barrett-Joyner-Halenda), mas também existem modelos mais sofisticados desenvolvidos baseando-se em cálculos de DFT. Existem também métodos empíricos que permitem análises semi-quantitativas referentes a propriedades dos microporos, que são o t-plot (HUDEC *et al.*, 2002) e α_s -plot (SCHNEIDER, HUDEC, SOLCOVA, 2008). O método t-plot considera um gráfico de volume adsorvido em função de $t(\text{nm})$. Este tipo de gráfico nos fornece a informação do tipo de material a partir do momento que traçamos uma reta na origem, como indicado na Figura AN.A.1.b (MINTOVA, ČEJKA, 2007).

Isotermas de adsorção de nitrogênio típicas de compósitos apresentam uma mistura de isotermas do Tipo I e Tipo II. O crescente volume de adsorção inicial correspondente ao preenchimento de microporos em estruturas zeolíticas ocorre em pontos de $p/p_0 < 0,05$. O volume adsorvido nas pressões relativas de p/p_0 0,3-0,4 indica a presença de mesoporos. Geralmente as isotermas apresentam uma histerese em $p/p_0 > 0,6$, que são relatadas como condensação capilar entre partículas. A primeira sessão linear do α_s -plot corresponde a p/p_0 0,05-0,3 referente à adsorção na superfície dos mesoporos e superfície externa das partículas. Tendo em mente que o volume preenchido de mesoporos ocorre a uma pressão relativa de $p/p_0 = 0,3-0,4$, então a segunda sessão linear em $p/p_0 = 0,4-0,7$ é devido a adsorção de nitrogênio sobre a área externa (PROKEŠOVÁ *et al.*, 2003; MINTOVA, ČEJKA, 2007).

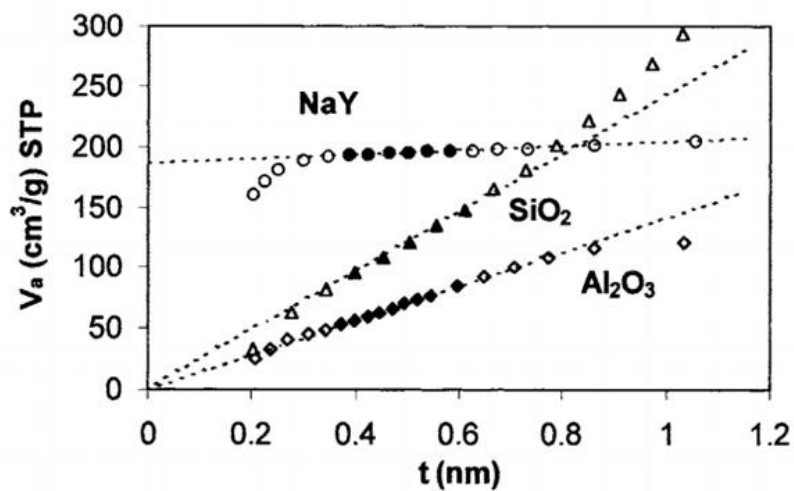
Através do método t-plot é possível determinar o volume específico de microporos e a área externa específica de um material. No método t-plot o volume de microporos é calculado através de uma curva de gás adsorvido versus t, onde t é a espessura média da camada de N₂ adsorvido. Os valores de t são calculados pela equação de Harkins & Jura (HUDEC *et al.*, 2002):

$$t(\text{nm}) = 0,1 \times \left[\frac{13,99}{0,034 - \log\left(\frac{P}{P_0}\right)} \right]^{0,5}$$

O gráfico apresentado na Figura NA. A. 2 representa o método t-plot de três amostras diferentes. O volume de gás adsorvido em condições padrões de temperatura e pressão pode ser expresso pela equação:

$$PV = nRT$$

Sendo $T = 273,15$ K, $R = 82,05 \text{ cm}^3 \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ e considerando a densidade do N₂ igual a 0,809 g/mL.

AN. A. 2 - t-plot para amostras de NaY, Al₂O₃ e SiO₂.

Fonte: HUDEC *et al.*, 2002.

Na Figura acima, Hudec *et al.* (2002) apresenta os gráficos de t-plot para amostras de NaY, Al₂O₃ e SiO₂. Amostras não microporosas interceptam a origem, enquanto que amostras microporosas interceptam a ordenada em um valor correspondente ao seu volume de microporo.