



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO**  
**INSTITUTO DE TECNOLOGIA**  
**CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**DISSERTAÇÃO**

**SÍNTESE DE PENEIRA MOLECULAR MESOPOROSA AL-SBA-15  
POR DIFERENTES ROTAS**

**FAGNER CALEGARIO SENA**

**2012**



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO  
INSTITUTO DE TECNOLOGIA  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**DISSERTAÇÃO**

**SÍNTESE DE PENEIRA MOLECULAR MESOPOROSA AL-SBA-15  
POR DIFERENTES ROTAS**

**FAGNER CALEGARIO SENA**

**AUTOR**

*Sob orientação*

**Prof. Dr. Lindoval Domiciano Fernandes**

Dissertação submetida como requisito  
parcial para obtenção do grau de  
**Mestre em Engenharia Química,**  
Área de concentração em Tecnologia  
Química.

Seropédica

Novembro de 2012

*A Deus, minha família, amigos ruralinos e castelenses!*

## **Agradecimento**

Agradeço a todas as pessoas que ajudaram na minha formação profissional e principalmente aquelas que fizeram parte e colaboraram de alguma para a formação do meu caráter.

Agradecimento em especial ao professor Lindoval por todo incentivo educacional durante esses 5 anos, entre iniciação e mestrado, o professor Ormino, professora Sandra, ao técnico Guilherme e a todos do laboratório de catálise, que de alguma forma, colaboraram para realização deste trabalho.

Não poderia esquecer os meus colegas de graduação da turma 2005/I e em especial a toda turma do mestrado, que sempre soube conciliar a responsabilidade assumida no mestrado, com o bom humor característico do ruralino, imprescindível na nossa vida profissional de agora em diante.

Por último e não menos importante, um agradecimento especial aos meus pais, Newton e Maria da Graça, por todo apoio e carinho. A meus irmãos, Filipe e Fabrício por todo incentivo, conselhos e principalmente exemplos de vida e ao meu tio Nicolau que sempre foi exemplo para o início dessa caminhada.

660  
S474s  
T

Sena, Fagner Calegario, 1985-  
Síntese de peneira molecular mesoporosa  
AL-SBA-15 por diferentes rotas / Fagner  
Calegario Sena - 2012.  
56 f. : il.

Orientador: Lindoval Domiciano  
Fernandes.

Dissertação (mestrado) - Universidade  
Federal Rural do Rio de Janeiro, Curso de  
Pós-Graduação em Engenharia Química.

Bibliografia: f. 40-43.

1. Engenharia química - Teses. 2.  
Alumínio - Teses. 3. Solos - Acidez -  
Teses. 4. Peneiras moleculares - Teses. 5.  
Craqueamento catalítico - Teses. I.  
Fernandes, Lindoval Domiciano, 1965-. II.  
Universidade Federal Rural do Rio de  
Janeiro. Curso de Pós-Graduação em  
Engenharia Química. III. Título.

Bibliotecário: \_\_\_\_\_

Data: \_\_\_/\_\_\_/\_\_\_

## RESUMO

SENA, Fagner Calegario. Síntese de Peneira Molecular Mesoporosa Al-SBA-15 por Diferentes Rotas. Dissertação (Mestrado de Engenharia Química, Tecnologia Química). Instituto de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2012.

Nesse trabalho foi estudada a incorporação do alumínio em peneiras moleculares mesoporosas a base de sílica, do tipo SBA-15, por diversos procedimentos. Para tal, foram realizados dois tipos de procedimentos de incorporação de alumínio: por síntese direta e por tratamento pós-síntese. As amostras preparadas foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), adsorção e dessorção física de N<sub>2</sub> e dessorção de amônia a temperatura programada (TPD-NH<sub>3</sub>). Além disto, as amostras foram avaliadas cataliticamente em uma reação de craqueamento de n-decano a temperatura de 480°C. Todos os procedimentos se mostraram eficazes na obtenção de uma peneira molecular SBA-15 apresentando alto grau de ordenamento. Esse grau de ordenamento dependia da quantidade de alumínio incorporado e da acidez do gel de síntese. Observou-se uma relação direta entre a quantidade de alumínio e a acidez gerada, sendo as amostras de acidez maior as com menor razão Si/Al. Amostras produzidas por síntese indireta apresentaram atividade catalítica maior do que as sintetizadas por procedimento direto.

**Palavras-Chave:** alumínio, acidez, peneira molecular mesoporosa, craqueamento catalítico.

## ABSTRACT

SENA, Fagner Calegario. Synthesis of Mesoporous Molecular Sieve Al-SBA-15 by Different Routes. Dissertation (Master in Chemical Engineering, Chemical Tecnology). Instituto de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2012.

In this work was studied the incorporation of aluminum into the mesoporous molecular sieves based on silica SBA-15 type, using different procedures. For this, was performed two types of aluminum incorporation procedures: by direct synthesis and post-synthesis treatment. The prepared samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), physical adsorption of N<sub>2</sub> and temperature programmed desorption of ammonia (NH<sub>3</sub>-TPD). Furthermore, the samples were evaluated in a catalytic cracking reaction of n-decane at a temperature of 480 ° C. All procedures were effective in obtaining a molecular sieve SBA-15 showing high degree of ordering. This degree of ordering depended on the amount of aluminum incorporated and the acidity of the synthesis gel. There was a direct relationship between the amount of aluminum and acidity generated, and the higher acidity of the samples occurred with lower Si / Al ratio. Samples produced by indirect synthesis showed higher catalytic activity than those synthesized by direct procedure.

**Key words:** aluminum, acidity, mesoporous molecular sieves, catalytic cracking.

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. PENEIRAS MOLECULARES NO CONTEXTO DA CATÁLISE HETEROGÊNEA.....	2
2.1. Sólidos Porosos.....	4
2.2. Mecanismo de Formação da SBA-15.....	7
2.3. Incorporação de Sítios Ácidos à SBA-15.....	10
2.3.1. Síntese direta.....	12
2.3.2. Síntese indireta ou pós-síntese.....	13
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	15
3.1. Preparo das Amostras.....	15
3.1.1. Síntese direta de Al-SBA-15 (D).....	15
3.1.2. Síntese indireta de Al-SBA-15 (I).....	16
3.2. Caracterização das Amostras.....	17
3.2.1. Difração de raios X (DRX).....	17
3.2.2. Adsorção e dessorção de N <sub>2</sub> .....	18
3.2.3. Dessorção de NH <sub>3</sub> a temperatura programada (TPD-NH <sub>3</sub> ).....	19
3.3. Teste Catalítico.....	19
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	21
4.1. DRX e Isotermas de Adsorção de N <sub>2</sub> .....	21
4.1.1. Síntese direta.....	21
4.1.2. Síntese indireta.....	28
4.2. Acidez (TPD-NH <sub>3</sub> ).....	32
4.3. Teste Catalítico.....	35
5. CONCLUSÕES.....	37
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	39
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA.....	40
8. ANEXOS.....	44
8.1. Curvas de Dessorção de Amônia a Temperatura Programada.....	44
8.2. Teste Catalítico (ln atividade X ln tempo).....	50
8.3. Cromatograma do Efluente da Reação de Craqueamento de n-Decano.....	55
8.4. Publicações.....	55

## Lista de Tabelas

Tabela 1: Fatos importantes na história da catálise.....	2
Tabela 2: Eletronegatividade de Pauling para os heteroátomos individuais e os resultados numéricos de otimização DFT (Teoria da Densidade Funcional) em estruturas cristalobalitas modificadas com uma unidade de estrutura $X_1Si_3O_8$ . O cálculo foi realizado após o relaxamento geométrica devido à inserção heteroátomo.....	11
Tabela 3: Informações e nomenclatura para amostras obtidas por síntese direta.....	16
Tabela 4: Informações e nomenclatura para amostras obtidas por síntese indireta.....	17
Tabela 5: Propriedades texturais para as amostras Al-SBA-15 preparadas utilizando isopropóxido de alumínio, com razão Si/Al igual a 7 e variando a razão $H_2O/HCl$ .....	23
Tabela 6: Propriedades texturais para as amostras Al-SBA-15 preparadas utilizando isopropóxido de alumínio, com razão Si/Al igual a 14 e variando a razão $H_2O/HCl$ .....	25
Tabela 7: Propriedades texturais para as amostras Al-SBA-15 preparadas utilizando isopropóxido de alumínio, com razão Si/Al igual a 28 e variando a razão $H_2O/HCl$ .....	25
Tabela 8: Propriedades texturais para as amostras Al-SBA-15 preparadas utilizando sulfato de alumínio hidratado sem adição de ácido ao gel de preparo e variando a razão Si/Al.....	28
Tabela 9: Propriedades texturais para amostras SBA-15, I-iPr7, I-iPr14, I-iPr28.....	29
Tabela 10: Propriedades texturais para amostras SBA-15, I-Cl7, I-Cl14, I-Cl28.....	31
Tabela 11: Resultado da acidez total por TPD- $NH_3$ para as amostras preparadas por síntese direta e indireta.....	34
Tabela 12: Atividade e estabilidade catalítica para reação de craqueamento de n-decano das amostras de Al-SBA-15.....	36

## Lista de Figuras

Figura 1: A) Esquema da unidade básica da zeólita; B) Esquema ilustrativo mostrando as unidades básicas na estrutura de zeólitas e o cátion ( $M^+$ ) compensando a carga negativa gerada ao redor do átomo de Al.....	4
Figura 2: Princípio Básico de Peneira Molecular.....	5
Figura 3: Galoaluminofosfato cloverita.....	6
Figura 4: Estrutura hexagonal dos poros da SBA-15.....	7
Figura 5: Tipos de surfactantes.....	5
Figura 6: Estruturas micelares (A= Esfera, B= Cilindro, C= Bicamada planar, D= Micelas reversas, E= Fase bicontinua, F= Lipossomas.....	8
Figura 7: Representação esquemática da formação da sílica mesoporosa SBA-15.....	9
Figura 8: Esquema representativo da estrutura de SBA-15 antes e após a calcinação.....	10
Figura 9: a) Representação da estrutura da sílica SBA-15 pura, b) Al-SBA-15 e formação de carga negativa pela presença de Al compensada por um contra íon.....	11
Figura 10: Representação esquemática da sobrecamada uniforme de $Al_2O_3$ cobrindo as paredes dos poros da SBA-15 e bloqueando a microporosidade.....	13
Figura 11: Rampa de calcinação usada para todas as amostras apresentadas.....	16
Figura 12: Difrátograma padrão para amostras de SBA-15 com indicação dos planos de difração.....	18
Figura 13: A) Isoterma de adsorção de nitrogênio típica de uma SBA-15 B) Método t.....	19
Figura 14: Rampa de pré-tratamento do TPD- $NH_3$ .....	19
Figura 15: Rampa utilizada no teste catalítico.....	20
Figura 16: Rampa de aquecimento da coluna para separação dos produtos.....	20
Figura 17: DRX e isotermas de adsorção de $N_2$ das amostras de Al-SBA-15, obtidas por síntese direta e com razão Si/Al igual a 7, variando a razão $H_2O/HCl$ . A e D razão $H_2O/HCl=276$ , B e E razão $H_2O/HCl=137$ e C e F razão $H_2O/HCl=68$ .....	22
Figura 18: DRX e isotermas de adsorção de $N_2$ das amostras de Al-SBA-15, obtidas por síntese direta e com razão Si/Al igual a 14, variando a razão $H_2O/HCl$ . A e D razão $H_2O/HCl=276$ , B e E razão $H_2O/HCl=137$ e C e F razão $H_2O/HCl=68$ .....	24
Figura 19: DRX e isotermas de adsorção de $N_2$ das amostras de Al-SBA-15, obtidas por síntese direta e com razão Si/Al igual a 28, variando a razão $H_2O/HCl$ . A e D razão $H_2O/HCl=276$ , B e E razão $H_2O/HCl=137$ e C e F razão $H_2O/HCl=68$ .....	26
Figura 20: DRX e isotermas de adsorção de $N_2$ das amostras de Al-SBA-15, obtidas por síntese direta sem adição de ácido ao gel de síntese variando a razão Si/Al. A e D razão Si/Al=7, B e E razão Si/Al=14 e C e F razão Si/Al=28.....	27
Figura 21: A) Difrátograma de raios X e B) Isoterma de adsorção de $N_2$ para SBA-15 pura.....	28
Figura 22: DRX e isotermas de adsorção de $N_2$ das amostras de Al-SBA-15, obtidas por síntese indireta usando isopropóxido de alumínio, como fonte de alumínio, variando a razão Si/Al. A e D razão Si/Al=7, B e E razão Si/Al=14 e C e F razão Si/Al=28.....	30
Figura 23: DRX e isotermas de adsorção de $N_2$ das amostras de Al-SBA-15, obtidas por síntese indireta com cloreto de alumínio como fonte de alumínio e variando a razão Si/Al. A e D razão Si/Al=7, B e E razão Si/Al=14 e C e F razão Si/Al=28.....	32
Figura 24: Exemplo da distribuição da força ácida dos sítios ácidos formados.....	35
Figura 25: Exemplo da distribuição da força ácida das amostras D-iPr7H276, D-iPr7H137 e D-iPr7H68.....	44
Figura 26: Exemplo da distribuição da força ácida das amostras D-iPr14H276, D-iPr14H137 e D-iPr14H68.....	45

Figura 27: Exemplo da distribuição da força ácida das amostras D-iPr28H276, D-iPr28H137 e D-iPr28H68.....	46
Figura 28: Exemplo da distribuição da força ácida das amostras D-S7, D-S14 e D-28.....	47
Figura 29: Exemplo da distribuição da força ácida das amostras I-C17, I-C114 e I-C128.....	48
Figura 30: Exemplo da distribuição da força ácida das amostras I-iPr7, I-iPr14 e I-iPr28.....	49
Figura 31: $\ln$ da atividade X $\ln$ do tempo para as amostras de síntese direta de razão molar Si/Al igual a 7, variando a concentração de HCl.....	50
Figura 32: $\ln$ da atividade X $\ln$ do tempo para as amostras de síntese direta de razão molar Si/Al igual a 14, variando a concentração de HCl.....	51
Figura 33: $\ln$ da atividade X $\ln$ do tempo para as amostras de síntese direta de razão molar Si/Al igual a 28, variando a concentração de HCl.....	52
Figura 34: $\ln$ da atividade X $\ln$ do tempo para as amostras de síntese direta sem adição de HCl.....	53
Figura 35: $\ln$ da atividade X $\ln$ do tempo para as amostras de síntese indireta, utilizando cloreto de alumínio, variando a razão molar Si/Al.....	54
Figura 36: $\ln$ da atividade X $\ln$ do tempo para as amostras de síntese indireta, utilizando isopropóxido de alumínio, variando a razão molar Si/Al.....	55
Figura 37: $\ln$ da atividade X $\ln$ do tempo para a amostra de SBA-15 pura.....	55
Figura 38: Cromatograma da reação de craqueamento de n-decano usando I-iPr28 como catalisador.....	56

# 1. INTRODUÇÃO

O início da utilização da catálise pelo homem data de mais de 2000 anos. Inicialmente, era utilizada sem o conhecimento do que hoje é definido como um fenômeno, em que uma quantidade relativamente pequena de um material estranho à estequiometria, aumenta a velocidade de uma reação química sem ser consumido no processo. Este material recebeu o nome de catalisador.

Desde 1950, materiais sólidos porosos com características ácidas são utilizados em reações industriais. Este processo recebeu o nome de catálise heterogênea e é caracterizado quando o catalisador e o meio reacional estão em fases diferentes e a reação ocorre em sua interface (FIGUEIREDO & RIBEIRO, 1989).

Desde então, as zeólitas são amplamente utilizadas como catalisadores heterogêneos microporosos, sendo extremamente ácidas se tornaram peça chave na indústria moderna. Mas infelizmente, materiais microporosos não podem ser utilizados como catalisadores para as reações envolvendo moléculas volumosas por causa de seus poros pequenos, limitando o campo de aplicação (CORMA, 1995; CUNDY, 2003).

Foi somente em 1992 que peneiras moleculares com poros realmente maiores foram sintetizadas. Essa família de peneiras moleculares mesoporosas ficou conhecida como M41S (Mobil 41: Synthesis). Dentre elas, se destacava a MCM-41, por apresentar uma matriz regular de poros com diâmetro uniformes na faixa de 10 a 300 Å, o que possibilitaria sua utilização em processos de craqueamento de frações pesadas do petróleo, porém a baixa reatividade dos grupos silanois presentes na superfície composta basicamente de sílica, além da baixa estabilidade térmica, hidrotérmica e mecânica, limitavam seu uso (MASCARENHAS *et al.*, 2001).

Ao final da década de 90, ZHAO *et al.* (1998) desenvolveram a SBA-15, que chamou muita atenção por apresentar um arranjo hexagonal com simetria  $p6mm$  bem ordenado, com canais de dimensão 2D, volume de poros grandes, alta área superficial e maior estabilidade térmica, hidrotérmica e mecânica do que os materiais da família M41S, por possuir parede de poros mais espessas, no entanto, a baixa reatividade, característica da natureza silicosa de sua superfície, impossibilitava sua utilização em reações de catálise ácida (SZXZODROWSKI, 2009).

Desde então, pesquisadores vêm estudando formas de gerar acidez em suas superfícies compostas basicamente de sílica amorfa. Sabe-se que, a incorporação de alumínio e outros metais de transição se fazem necessária para a formação de sítios cataliticamente ativos em peneiras moleculares mesoporosas.

Muita pesquisa tem sido feita visando encontrar melhores formas de se incorporar metais a estrutura da SBA-15, dentre eles, preferencialmente o Al.

Assim, o presente trabalho tem por objetivo sintetizar peneiras moleculares mesoporosas Al-SBA-15 por diferentes rotas, verificando a influência da concentração de ácido clorídrico e da razões molar Si/Al na formação estrutura e atividade final da mesma, visando sua possível utilização em reação de craqueamento de frações pesadas de petróleo.

## 2. PENIRAS MOLECULARES NO CONTEXTO DA CATÁLISE HETEROGÊNA

Batizada em 1836 por Berzelius, a catálise ganhou destaque no cenário científico ao longo do século XX, onde sua importância tornou-se cada vez mais evidente. Entre conceitos e descobertas importantes (Tabela 1), o desenvolvimento da mesma refletiu no desenvolvimento da indústria química, se tornando um dos pilares da indústria petroquímica moderna.

**Tabela 1:** Fatos importantes na história da catálise (Adaptado de FIGUEIREDO & RIBEIRO, 1989).

Ano	Acontecimento Marcantes
1836	Berzelius batiza o fenômeno
1901	Ostwald estabelece a natureza cinética da catálise (Nobel em 1909)
1911	Sabatier propõe a formação de compostos intermediários instáveis na superfície do catalisador (Nobel 1912)
1912	Síntese de $\text{NH}_3$ com catalisador de Fe, Processo Haber-Bosch (Haber, Nobel 1919)
1915	Langmuir formula a teoria da adsorção química (Nobel 1932)
1955	Polimerização estereoespecífica: Processo Ziegler-Natta com catalisador de $\text{Ti}+\text{AlR}_3$ (Nobel 1965)

Os catalisadores são usados em muitas reações de interesse industrial, proporcionando ao sistema um novo percurso reacional energeticamente mais favorável, devido a uma diminuição da energia de ativação, aumentando a velocidade da reação para atingir o equilíbrio químico e as reações realizadas na presença de tais substâncias são chamadas de reações catalíticas. É importante enfatizar que na definição de catalisador somente são levados em consideração os materiais que influenciam a velocidade da reação. Desta forma, calor, luz, eletricidade ou energia obtidos por desintegração ou fissão nuclear são excluídos (FIGUEIREDO & RIBEIRO, 1989; CIOLA, 1981).

Usualmente, a catálise é dividida em três categorias (FIGUEIREDO & RIBEIRO, 1989):

- Catálise Homogênea: catalisador e reagentes estão dispersos na mesma fase;
- Catálise Heterogênea: catalisador constitui uma fase separada e a reação química ocorre na interface e sua velocidade, a princípio, será proporcional à sua área;
- Catálise Enzimática: tem caráter intermediário entre as duas apresentadas anteriormente.

A catálise heterogênea fornece melhores processos de produção e ajuda a remover ou transformar subprodutos indesejados ou até mesmo tóxicos. Em geral, o catalisador é sólido, sendo assim, a reação química ocorre em locais específicos da superfície, os sítios ativos. Os catalisadores heterogêneos possuem diferentes propriedades que influenciam na sua atividade catalítica, e as principais são (FIGUEIREDO & RIBEIRO, 1989; SOLVIAS, 2000):

- Seletividade: é a medida da capacidade de um catalisador de orientar a reação para um ou mais produtos desejados. A seletividade varia com a pressão, temperatura, composição do reagente, grau de conversão, bem como a natureza do catalisador;
- Atividade: Número de moléculas que reagem na unidade de tempo por massa, volume, área superficial ou por centro ativo. Os sítios podem ser ativos para uma determinada reação química e inativos para outras. Em resumo, um sítio ativo pode ser um átomo ou grupo de átomos vizinhos na superfície, algumas vezes impregnado ou adsorvido sobre a superfície. Em geral os catalisadores sofrem perda de atividade ao longo da sua vida útil (SOBRINHO *et al.*, 2006);
- Estabilidade – É fundamental para que possa ter uma vida útil longa e consiste na resistência do catalisador aos diversos processos de desativação;
- Regenerabilidade – Recuperação total ou parcial da atividade inicial do catalisador;
- Propriedades mecânicas e térmicas – Os catalisadores possuem resistência ao atrito, à compressão e condutibilidade térmica. Essas propriedades permitem o correto escoamento do fluido nos vários tipos de reatores (leito fluidizado, leito fixo, entre outros).

Quando se fala de catálise heterogênea em sólidos porosos, além das propriedades descritas acima, existem outras que são de grande importância no desenvolvimento e escolha de um catalisador. O conhecimento das propriedades texturais dos catalisadores heterogêneos é fundamental para compreender o comportamento cinético destes e possíveis aplicações. A textura do catalisador refere-se a uma variedade de características físicas, e é definida como a geometria detalhada do espaço vazio nas partículas de catalisador. As propriedades texturais normalmente desejadas em um catalisador heterogêneo são (SMITH & NOTHEISZ, 1999):

- Alta área superficial;
- Elevada capacidade de adsorção;
- Propriedades de adsorção que variam desde altamente hidrofóbicas a hidrofílicas;
- Estrutura que possibilite a formação de sítios ácidos;
- Tamanho de canais e poros semelhantes a maioria das moléculas das matérias primas utilizadas na indústria.

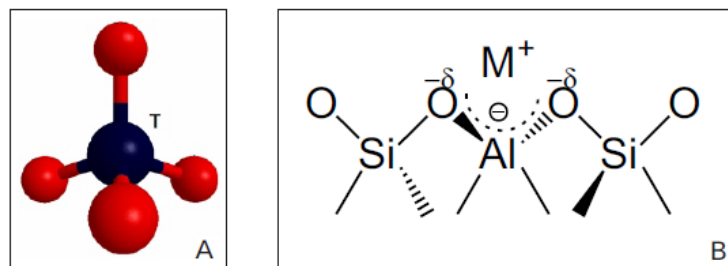
Muitas vezes não se sabe o mecanismo de atuação de um catalisador. Acredita-se que em alguns casos, ele enfraquece as ligações dos reagentes ou modifica o mecanismo da reação, diminuindo a energia de ativação, aumentando a velocidade de reação. Entretanto, a redução da energia de ativação numa reação catalítica heterogênea é mais complicada que parece, pois o catalisador deverá diminuir a energia de ativação da etapa de adsorção dos reagentes e dessorção dos produtos, que podem ter características bem distintas (SOBRINHO *et al.*, 2006).

## 2.1. Sólidos Porosos

A natureza, mais especificamente o reino mineral, é abundante em exemplos de materiais porosos. O que muitas vezes, aos olhos do homem, parece uma superfície lisa, compacta e contínua pode vir a ser um material de superfície porosa, poros esses com diâmetros em escala nanométrica, sendo dessa forma, imperceptível ao olho humano.

O desenvolvimento dessa porosidade em minerais na natureza, depende de uma série de fatores que controlam a cristalização do magma em médias e grandes profundidades, sendo as altas pressões e temperaturas os principais. Nessas condições, compostos anidros cristalizam primeiro, fazendo com que componentes voláteis, água na forma de soluções salinas ou alcalinas, fiquem retidos no interior do cristal. A incorporação desses componentes seria responsável pela estabilização da estrutura porosa formada, uma vez que a mesma poderia colapsar em altas pressões caso seus poros não estivessem preenchidos. Casos em que a incorporação de solução aquosa se torna responsável pela formação porosa do material (agente direcionador da estrutura) e os poros formados são de dimensões homogêneas e diâmetros menores que 20Å, o sólido resultante recebe o nome de zeólitas (MASCARENHAS *et al.*,2001).

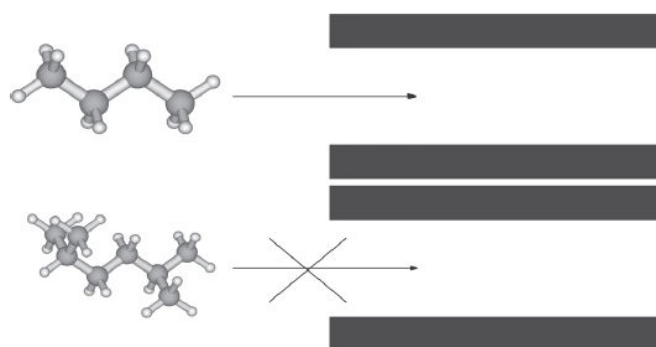
Segundo CIOLA (1981) zeólitas, são estruturas cristalinas de aluminossilicatos hidratados, baseadas no entrelaçamento tridimensional de tetraedros de  $AlO_4$  e  $SiO_4$  (Figura 1), ligados um ao outro por compartilhamento de átomos de oxigênio. A estrutura contém vários canais e vazios interconectados que são ocupados por cátions e moléculas de água, ambos tendo liberdade de movimento e permitindo troca iônica e desidratação reversível. No entanto, é possível difundir tal definição para materiais com estruturas análogas, contendo tetraedros de outros elementos, tais como,  $PO_4$ ,  $GaO_4$ , etc. (LUNA, 2001).



**Figura 1:** A) Esquema da unidade básica da zeólita; B)Esquema ilustrativo mostrando as unidades básicas na estrutura de zeólitas e o cátion ( $M^+$ ) compensando a carga negativa gerada ao redor do átomo de Al (PLOTTEGHER *et al.*,2009).

Utilizado a primeira vez em 1932 por Macbain, o termo peneira molecular (Figura 2) veio designar sólidos que atuavam como peneiras a nível molecular após observar que cristais de chabazita, que é um tipo de mineral zeolítico, adsorviam água, metanol, etanol e ácido fórmico, mas rejeitavam benzeno, acetona e éter, conforme ilustrado na Figura 2.

A primeira síntese de uma zeólita foi comunicada em 1948, um análogo da zeólita mineral mordenita, alavancando pesquisa e desenvolvimento de materiais porosos. Inicialmente as sínteses tentavam imitar as condições naturais, sendo realizadas em elevadas temperaturas e pressões, por longos períodos de tempo, até mesmo meses (MASCARENHAS *et al.*,2001).

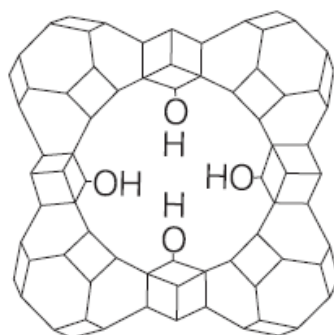


**Figura 2:** Princípio Básico de Peneira Molecular (BRAGA, 2007).

Rapidamente os pesquisadores começaram a visualizar processos de separação importantes baseados em uma sequência de zeólitas de tamanhos de poros variados. Já em 1953 começaram os estudos da utilização dos sítios ácidos de zeólitas em reações de craqueamento de hidrocarbonetos de elevado peso molecular, com o objetivo de substituir os catalisadores de craqueamento convencionais, que eram constituídos principalmente de sílica/alumina amorfas. Logo no início da pesquisa percebeu-se que não somente os cátions alcalinos e alcalinos terrosos eram espécies direcionadoras de estruturas, como ocorre nos zeólitas naturais, mas também aminas e cátions alquilamônio quaternários podem apresentar esta propriedade. A descoberta de novos agentes direcionadores de estrutura possibilitou o desenvolvimento de novas peneiras moleculares com composições diferentes das encontradas nos aluminossilicatos até então conhecidos (MASCARENHAS *et al.*, 2001).

O vislumbre inicial da utilização de zeólitas em processos para maior aproveitamento do petróleo, tendo como foco os processos envolvendo o chamado óleo de “fundo de barril”, e as limitações iniciais encontradas nos materiais zeolíticos até então conhecidos, sendo a zeólita Y com maior diâmetro até o início da década de 50, cerca de 8Å, alavancou a pesquisa em busca do desenvolvimento de novos materiais apresentando diâmetro de poros maiores e acidez semelhante (KUMARAN *et al.*, 2008, MASCARENHAS *et al.*, 2001).

Em 1989 foi relatada a preparação do VPI-5. Ele é um aluminofosfato cristalino, microporoso, com poros com diâmetro de 12Å, porém com baixa estabilidade térmica e acidez fraca, impossibilitava sua utilização em craqueamento de petróleo. Seis anos mais tarde foi sintetizada a cloverita, um galoaluminofosfato com cavidades de 30 Å, muito acima do diâmetro de cavidades conhecido até então (ESTERMAN *et al.*, 1991). Porém, a existência quatro grupos OH, que se projetam em direção ao centro dos poros (Figura 3), restringiam o diâmetro livre de passagem de moléculas para 13 Å, além de sua baixa estabilidade térmica e química, devidas à ligação Ga-O, impossibilitaram sua utilização em processos envolvendo moléculas maiores (MASCARENHAS *et al.*, 2001).

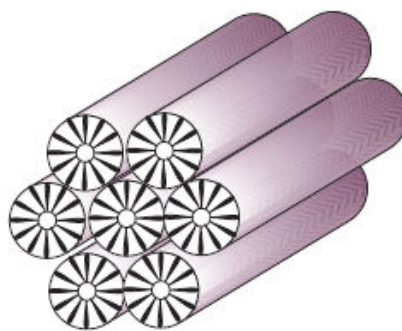


**Figura 3:** Galoaluminofosfato cloverita (Adaptado de MASCARENHAS *et al.*, 2001).

Em 1992, em uma tentativa de preparar sólidos apresentando poros grandes, pesquisadores de estruturas inorgânicas da *Mobil Corporation* descobriram a MCM-41, constituinte da família de peneiras moleculares nomeada de M41S. Essa nova família tornou-se de considerável interesse para a catálise heterogênea e para ciência dos materiais. Caracterizada por uma matriz regular de poros com diâmetro uniforme, na faixa de 2,0-10,0nm (20-100Å) com arranjos bem ordenados, alta área superficial específica e volume de poros, o que permitiria a adsorção e reação de importantes moléculas relativamente grandes presentes em óleos brutos. No entanto, esses materiais, por apresentarem uma estrutura composta basicamente de sílica pura, são de uso limitado para várias aplicações catalíticas, devido à falta de sítios ácidos e capacidade de troca iônica, além de baixa estabilidade térmica, hidrotérmica e mecânica. (CORMA, 1997; VINU *et al.*, 2004, KUMARAN *et al.*, 2008).

A descoberta da MCM-41 é seguida pela síntese de uma série de estruturas mesoporosas como HMS, SBA-15, KIT, FSM-16, etc. Dentre elas a SBA-15, que foi descoberta no final da década de 90 por pesquisadores da Universidade de Santa Bárbara na Califórnia. Este material chamou atenção por possuir um arranjo hexagonal com simetria  $p6mm$  bem ordenado, canais de dimensão 2D (Figura 4), volumes de poros grandes e uniformes com poros de diâmetro na faixa de 46-300Å, elevada área superficial e parede de poros mais espessas (31-64Å), o que lhe conferia maior estabilidade térmica, hidrotérmica e mecânica quando comparada aos materiais da família M41S (ZHAO *et al.*, 1998; KUMARAN *et al.*, 2008; LIN *et al.*, 2011). No entanto, a reatividade fraca apresentada, característica dos grupos silanois presentes na superfície, assim como na MCM-41, impossibilitava sua utilização em reações de catálise ácida, que motivaram a pesquisa e o desenvolvimento das mesmas (SZXZODROWSKI, 2009).

Desde então pesquisadores vem estudando formas de se gerar acidez na superfície da SBA-15. Segundo ZENG *et al.*(2005), a incorporação de Al e outros metais de transição, como Zn, Ti, na estrutura da sílica amorfa é obrigatória para a formação de sítios cataliticamente ativos em peneiras moleculares mesoporosas preservando sua área superficial e diâmetro de poros.



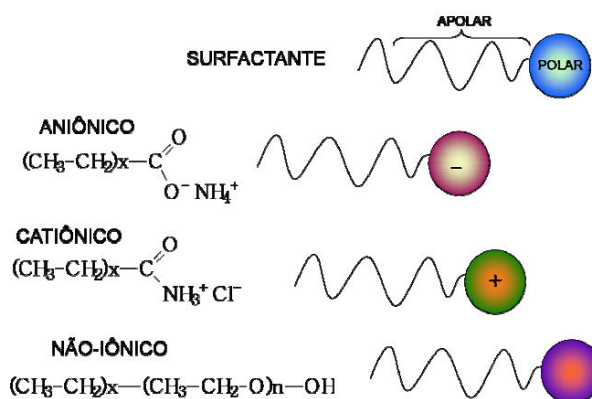
**Figura 4:** Estrutura hexagonal dos poros da SBA-15. (MASCARENHAS *et al.*, 2002)

## 2.2. Mecanismo de Formação da SBA-15

A utilização de estruturas supramoleculares (agregados micelares, em vez de espécies moleculares) como agentes direcionadores de estruturas permitiu o desenvolvimento de uma nova família de sílica e aluminossilicato mesoporosos (M41S), desenvolvidos inicialmente por um grupo de pesquisa na *Mobil Corporation*. Os sólidos obtidos são caracterizados por mesoporos ordenados apresentando estreita dispersão no tamanho dos poros.

A síntese de materiais mesoporosos depende de micelas do surfactante como modelos para a montagem e subsequente condensação de precursores inorgânicos (GAO *et al.*, 2006).

O mecanismo de direcionamento de estrutura por cristal líquido (LCT) é utilizado para representar a formação dos materiais mesoporosos. Neste modelo, as moléculas anfífilas do surfactante, tendem a se agregar em solventes, onde um de seus domínios é insolúvel, formando micelas. Os surfactantes podem ser de três principais tipos: catiônico, aniônico e não iônico (Figura 5), sendo, tamanho, carga e forma do surfactante responsável pela determinação da estrutura (Figura 6). As micelas constituídas de agregados de moléculas orgânicas e inorgânicas são formadas pela combinação da geometria molecular, intermolecular e interações entrópicas, podendo apresentar diferentes microestruturas, dependendo da natureza e morfologia das moléculas anfífilas. (BECK *et al.*, 1992; GAO *et al.*, 2006).

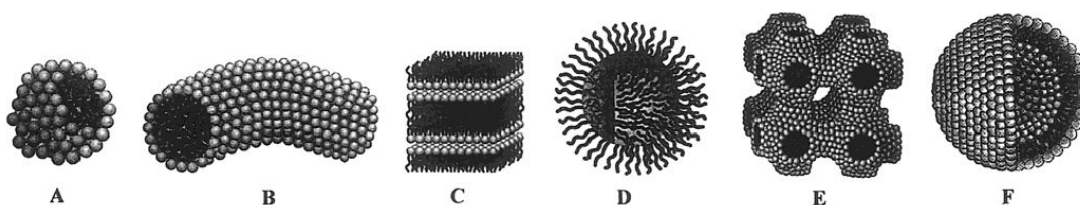


**Figura 5:** Tipos de surfactantes (Adaptado de SALIBA, 2009).

A síntese da SBA-15 foi relatada por ZHAO *et al.*, (1998) utilizando copolímeros de blocos, como surfactante, agindo como agente orgânico direcionador da estrutura, conferindo-lhe poros de estrutura hexagonal bidimensional, apresentando mesoestrutura *p6mm* com poros

de até 300Å, espessura de paredes de poros uniforme (31 a 64Å). Em particular, o copolímero tribloco poli (óxido de alquilen) tal como poli (óxido de etileno) - poli (óxido de propileno) - poli (óxido de etileno) (PEO-PPO-PEO) são bons candidatos, por causa de suas propriedades de ordenação mesoestrutural, características anfífilicas, disponibilidade comercial, baixo custo e biodegradabilidade. O tamanho dos poros e a espessura de suas paredes podem ser ajustados variando a temperatura de aquecimento (35-140°C) e tempo de aquecimento (11-72h).

Ainda segundo ZHAO *et al.* (1998), a utilização de Pluronic L<sub>121</sub> (EO<sub>5</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>5</sub>) em baixas concentrações (0,5 a 1% em peso) na ausência de espécies co-solvente conduz ao material com estrutura hexagonal SBA-15, enquanto que as concentrações mais elevadas (2 para 5% em peso) podem produzir uma mesoestrutura lamelar instável. Já grandes razões EO/PO no copolímero de bloco, tais como EO<sub>106</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>106</sub>, EO<sub>100</sub>PO<sub>39</sub>EO<sub>100</sub>, ou EO<sub>80</sub>PO<sub>30</sub>EO<sub>80</sub>, podem produzir sílica mesoporosa com estrutura cúbica. Sílica mesoporosa hexagonal SBA-15 também podem ser sintetizada usando copolímeros em blocos invertidos PPO-PEO-PPO, por exemplo, PO<sub>19</sub>EO<sub>33</sub>PO<sub>19</sub>. A utilização do Pluronic P<sub>123</sub> (EO<sub>20</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>20</sub>) também possibilitou a formação de SBA-15 com alto grau de organização hexagonal mesoscópica.



**Figura 6:** Estruturas micelares (A= Esfera, B= Cilindro, C= Bicamada planar, D= Micelas reversas, E= Fase bicontinua, F= Lipossomas (Adaptado de SOLER-ILLIA *et al.*, 2002).

Surfactantes neutros não iônicos (copolímeros de bloco) são bons agentes direcionadores de estruturas para preparar sílica mesoporosa SBA-15 através de ligações de hidrogênio ou interações eletrostáticas. Em solução aquosa diluída de surfactantes copolímero triblocos não iônicos, a transição de esférica a micelas cilíndricas alongadas depende da fórmula do surfactante (razão mássica PEO/PPO), da temperatura e da presença de sais (GAO *et al.*, 2006).

De acordo com MESA & GUTH 2008, três passos podem descrever a formação de SBA-15 em meio aquoso, conforme esquematizado na Figura 7:

- Passo 1: Revestimento de sílica na superfície das micelas de surfactante;

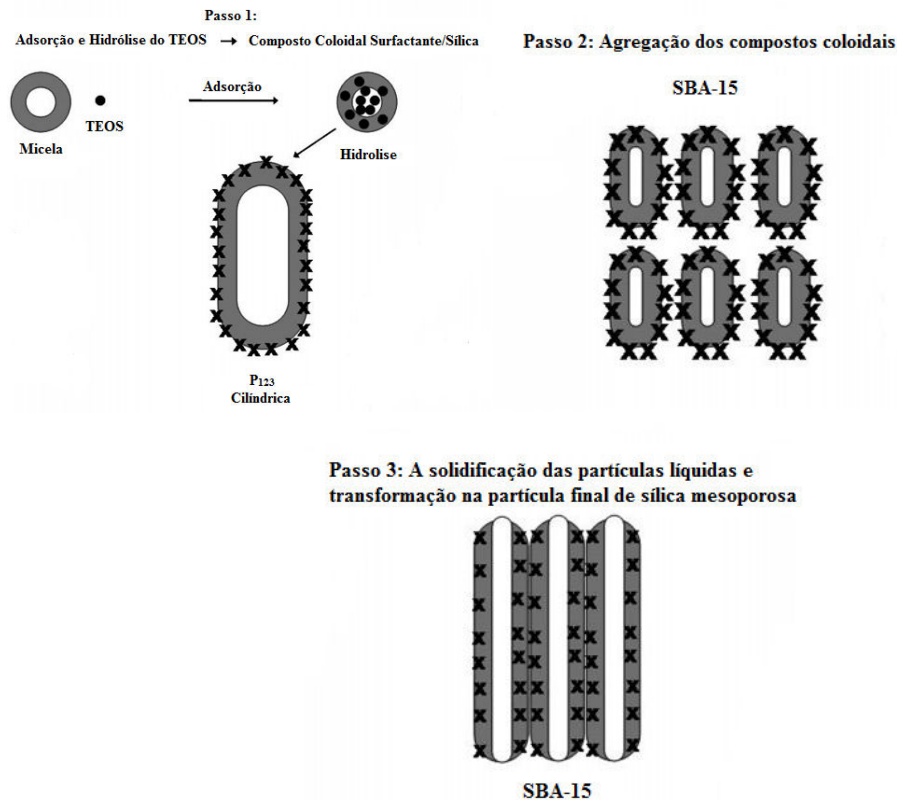
As unidades monoméricas de sílica, geralmente ortosilicato de tetraetila (TEOS) é usado como precursor, são adsorvidas nas micelas esféricas do surfactante onde sofrem hidrólise. A natureza hidrofílica das espécies silicosas resultantes, favorece a sua migração sobre a superfície das micelas onde começam a policondensar. Isto tem duas conseqüências, o aumento no tamanho das micelas e uma mudança na forma transformando-se, especialmente sob 70°C, de esférica para cilíndricas com a adição da sílica.

- Passo 2: A formação de micro partículas líquidas por agregação e fusão dos compostos de colóides (micelas revestidas de sílica);

A uma dada temperatura, os compostos de colóides irão se agregar e fundir.

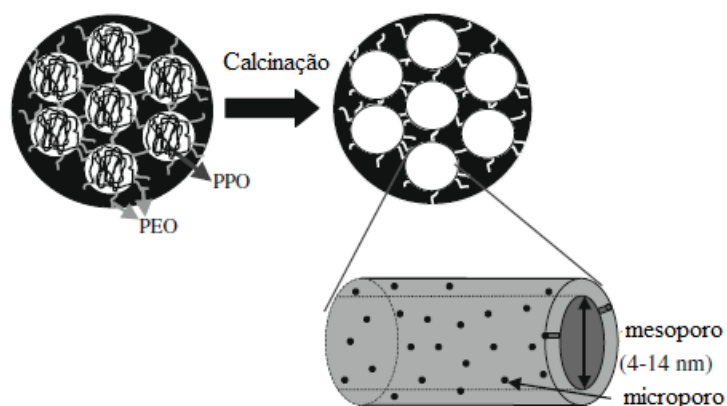
- Passo 3: A solidificação das partículas líquidas e transformação na estrutura final de sílica mesoporosa;

Com o passar do tempo, o número de ligações entre os compostos de colóides agregados aumentam (a taxa de policondensação aumenta com a temperatura e a acidez) e transformam as partículas de líquidos em partículas sólidas. As características finais estruturais e morfológicas do sólido são fortemente dependentes dos parâmetros que definem a mistura de reação durante esse período e sua duração. Em geral há uma melhoria do arranjo estrutural com o tempo. As características dos sólidos resultantes dependerão da velocidade de sedimentação (função do tamanho das partículas) e da sua viscosidade (função do grau de policondensação).



**Figura 7:** Representação esquemática da formação da sílica mesoporosa SBA-15. (Adaptado de MESA *et al.*, 2008)

Uma etapa importante no processo de síntese consiste da calcinação. A forma e a curvatura dos poros se dão após a decomposição térmica do copolímero de blocos realizada na etapa de calcinação do material. Os microporos nas paredes dos mesoporos da SBA-15 são originados após a decomposição da parte óxido de polietileno (PEO) do copolímero enquanto a mesoporosidade é formada pela decomposição da parte óxido polipropileno (Figura 8).



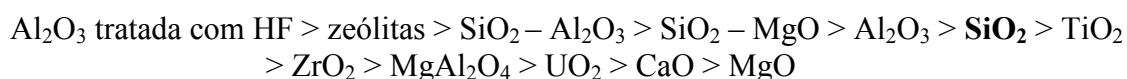
**Figura 8:** Esquema representativo da estrutura de SBA-15 antes e após a calcinação (Adaptado de MEYNEN *et al.*, 2009).

### 2.3. Incorporando Sítios Ácidos à SBA-15

Várias reações de interesse prático e teórico ocorrem na superfície de catalisadores sólidos, e em um número considerável de casos é a natureza ácida da superfície que determina o curso das reações (HINO *et al.*, 1979).

A atividade catalítica dos óxidos estequiométricos é tanto maior quanto maior a acidez de sua superfície. Essa acidez é a propriedade mais importante quando se fala de atividade catalítica. Ela é responsável pela formação de íons carbônio em compostos orgânicos, podendo, desta forma, catalisar reações de craqueamento, isomerização, polimerização e alquilação.

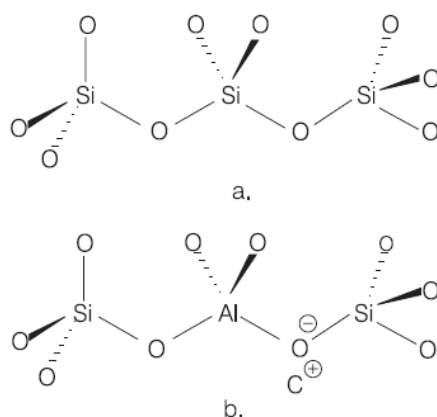
Dentre os óxidos ácidos, o óxido de silício ou sílica ( $\text{SiO}_2$ ) é o constituinte responsável pela formação estrutural da SBA-15. Uma rede de tetraedros de óxido de silício juntamente com grupos silanóis ( $\text{Si-OH}$ ), dispersos na superfície, que compõem a formação da SBA-15, sendo os silanóis responsáveis pela baixa acidez, é apresentada por esses materiais. Por ordem decrescente de acidez em óxidos, temos (FIGUEIREDO & RIBEIRO, 1989):



A fraca reatividade da superfície da sílica é capaz de formar apenas ligações de hidrogênio em moléculas gasosas ou, dificilmente, em soluções aquosas ionizadas. Essa reatividade pode ser melhorada incorporando heteroátomos (SZXZODROWSKI *et al.*, 2009; DRAGOI *et al.*, 2009).

Segundo ZENG *et al.*, (2005), relata em seu trabalho, que a incorporação de Al e outros metais de transição nas paredes da sílica amorfa é obrigatória para a formação de sítios cataliticamente ativos em peneiras moleculares mesoporosas.

Recentemente SZXZODROWSKI *et al.*, (2009) realizou estudos com o intuito de se verificar a influência da incorporação de alguns metais, tais como Al, Zn e Ti, em procedimento de síntese direta, na geração de acidez e o impacto do procedimento nas características texturais da SBA-15. Geralmente, os vários tamanhos das unidades tetraédricas ( $\text{MeO}_4$ ) podem induzir distorções locais na rede inorgânica formada em torno da estruturas micelares. É interessante notar que a média do comprimento de ligação Me-O em tetraedros diminui na ordem  $\text{Zr} > \text{Ti} > \text{Al} > \text{Si}$ .



**Figura 9:** a) Representação da estrutura da sílica SBA-15 pura, b) Al-SBA-15 e formação de carga negativa pela presença de Al compensada por um contra íon (Adaptado de MASCARENHAS *et al.*, 2001).

Em seus estudos SZXZODROWSKI *et al.*, (2009), relatam que amostras de SBA-15 trocadas com Al são as que apresentaram resultados mais significativos no que diz respeito a melhoria em suas atividades, esta diretamente ligada a substituições isomórfica de átomos de silício por Al eletropositivo nas estruturas tetraédricas localizadas próximas a superfície do material, sendo acompanhada por efeitos permanentes de carga negativa gerando forte acidez de Brønsted (Figura 9). Em seus estudos, constatou também, que as espécies  $\text{Si}_4\text{O}_8$  trocadas com Al apresentaram menor energia LUMO (energia do orbital molecular mais baixo desocupado), além de Si e Al apresentarem eletronegatividade de Pauling e comprimento de ligação semelhante, conforme apresentado na Tabela 2.

A energia LUMO mede o caráter eletro-receptor, ou seja, quanto menor a energia LUMO menor será a resistência para aceitar elétrons ou doar prótons (ARROIO *et al.*, 2010). A incorporação de Al à estrutura da SBA-15 (Al-SBA-15) pode ser realizada por meio de dois procedimentos distintos: a síntese direta e a síntese indireta ou pós-síntese.

**Tabela 2:** Eletronegatividade de Pauling para os heteroátomos individuais e os resultados numéricos de otimização DFT (Teoria da Densidade Funcional) em estruturas cristalobalitas modificadas com uma unidade de estrutura  $\text{X}_1\text{Si}_3\text{O}_8$ . O cálculo foi realizado após o relaxamento geométrico devido à inserção heteroátomo (Adaptado de ARROIO *et al.*, 2010).

Heteroátomo (X)	Comprimento de ligação X-O		Nível de Energia
	(pm)	Eletronegatividade	LUMO (eV)
Zr	179,9	1,33	-1,5115
Ti	195,9	1,54	-2,6325
Al	178	1,61	-2,6606
Si	160,5	160,5	-1,4455

### 2.3.1. Síntese direta

O primeiro relato da síntese direta de uma peneira molecular mesoporosa Al-SBA-15, foi realizada por YUE *et al.*, (1999), utilizando razões molares Si/Al de 10 e 20 e pH igual 1,5. Resultados satisfatórios foram obtidos nesse trabalho, tendo em vista que o material Al incorporado apresentou características estruturais e propriedades texturais semelhantes da SBA-15 pura. A atividade catalítica também apresentou resultados satisfatórios para reação de craqueamento de cumeno em compostos mais leves com conversão na faixa de 56 a 87% para temperatura de reação igual 300°C, tendo em vista que a SBA-15 pura apresentou conversão zero para a mesma reação.

O procedimento é feito no qual um precursor de alumínio é adicionado ao gel antes da síntese hidrotérmica. Este método muitas vezes requer condições especiais de síntese, dependendo da estrutura do material, e a incorporação de alumínio na matriz de sílica geralmente provoca uma diminuição na ordenação estrutural da SBA-15. A incorporação do alumínio feita durante a síntese da SBA-15 apresenta dificuldades devido à dissociação da ligação Metal-O-Si em meio ácido, necessário para a preparação do material mesoporoso (LUAN *et al.*, 1999; SHUJIE *et al.*, 2006; ESQUIVEL *et al.*, 2009).

A síntese direta é relativamente simples, mas o ordenamento estrutural se deterioraria rapidamente à medida que se aumenta a quantidade de alumínio (SHUJIE *et al.*, 2006).

A influência da razão Si/Al também é relatada em alguns trabalhos, assim como a concentração de ácido clorídrico e fontes de alumínio utilizadas no procedimento. Segundo KUMARAN *et al.*, (2008), a acidez desses materiais varia sistematicamente com a razão Si/Al, ou seja, quanto menor essa razão maior a acidez gerada. No entanto, altas quantidades de alumínio incorporados na rede podem causar danos a propriedades de interesse no material, tais como suas propriedades texturais e estabilidade. VINU *et al.*, (2008), assim como BHANGE *et al.*, (2011) verificaram, em seus trabalhos, a influência da concentração de ácido sobre a incorporação. A alta acidez necessária para a formação estrutural da SBA-15 limita a incorporação direta de elevadas quantidades de íons metálicos trivalentes na estrutura da sílica mesoporosa e exige um tratamento para remover alumínio octaédrico. Bons resultados foram obtidos em ambos os trabalhos citados acima no que diz respeito à manutenção de uma estrutura hexagonal organizada e incorporação de acidez a estrutura. BHANGE *et al.*, (2011) obtiveram resultados de conversão acima de 90% em reação de esterificação de ácido acético em n-butanol à temperaturas de reação acima de 80°C para SBA-15 alumino incorporada com razão Si/Al igual a 20. VINU *et al.*, (2008) também analisam a influência da fonte de Al utilizado na incorporação. Em procedimentos utilizando diversas fontes os resultados obtidos utilizando isopropóxido de alumínio foram melhores no que diz respeito a propriedades texturais e incorporação de alumínio de coordenação tetraédrica.

Estudo recente realizado por LIN *et al.*, (2011), relata a produção de Al-SBA-15 sem a utilização de ácido mineral durante o procedimento de síntese. O alumínio pode ser introduzido na estrutura mesoporosa, principalmente em sítios tetraedricamente coordenados permitindo obtenção de materiais com ordenação estrutural elevada e estabilidade hidrotérmica. Também foi verificada a influência da temperatura nas propriedades texturais dos materiais alumino incorporados, e constatou-se que para o procedimento direto sem utilização de ácido mineral há um aumento do volume e tamanho de poros com o aumento da temperatura de síntese de 100 para 130°C, no entanto ocorre redução da área superficial.

Assim como LIN *et al.*, (2011), WANG & LIU (2008) apresentaram uma forma de síntese direta de Al-SBA-15 sem utilização de ácido mineral e sem necessidade de tratamento

hidrotérmico. Como fonte de alumínio, utilizou cloreto de alumínio hidratado ( $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) e a hidrólise do mesmo pode fornecer a acidez adequada para a hidrólise de TEOS e a auto-montagem entre as espécies de silício e copolímeros tribloco. O procedimento recebeu o nome de processo de auto-montagem via evaporação induzida e os resultados obtidos via RMN, DRX e isoterma de  $\text{N}_2$  foram satisfatórios e comprovaram a eficácia do método.

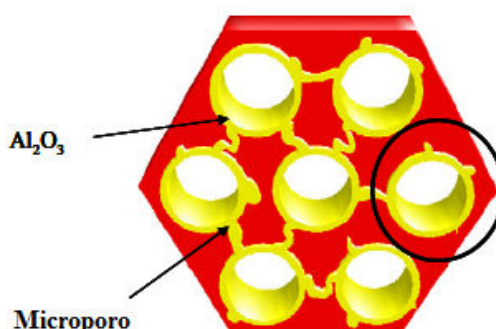
### 2.3.2. Síntese indireta ou pós-síntese

No método de pós-síntese, o alumínio é introduzido na estrutura previamente preparada do material mesoporoso. Os óxidos do metal são muitas vezes formados nos canais ou na superfície externa, bloqueando parcial ou totalmente os poros, reduzindo assim a área superficial, volume de poros e diâmetro dos poros (Figura 10). Neste método, os átomos de alumínio são incorporados e a estrutura bem ordenada da SBA-15 é mantida (SHUJIE *et al.*, 2006).

Em geral, pesquisadores produzem SBA-15 usando o método descrito por ZHAO *et al.*, (1998). Após essa primeira etapa, utiliza-se o sólido produzido em outro procedimento, que em geral é adicionado em uma solução de óxido de alumínio com a finalidade de incorporar Al a estrutura.

SHUJIE *et al.*, (2006) em seu trabalho relata a incorporação de alumínio a estrutura de SBA-15, previamente sintetizada, utilizando soluções de etanol e cloreto de alumínio ( $\text{AlCl}_3$ ), hexano e isopropóxido de alumínio (Al-iPr) e solução aquosa de aluminato de sódio ( $\text{NaAlO}_2$ ) sempre variando a quantidade de alumínio. Para todas as rotas utilizadas ocorreu uma diminuição do volume de poros e área superficial do sólido, após a incorporação, com o aumento da quantidade de alumínio utilizada. Foram obtidos bons resultados de conversão para a reação de alquilação de fenol.

Em seus estudos BACA *et al.* (2008), realizou uma série de procedimentos de incorporação de Al a estrutura mesoporosa. Os resultados obtidos mostram que a cada procedimento de incorporação o diâmetro de poros da estrutura mesoporosa diminuía, evidenciando que a grande maioria do precursor de Al utilizado era incorporada a estrutura, não apenas por substituição de átomos de Si por Al, mais sim por uma sobreposição de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na superfície dos poros.



**Figura 10:** Representação esquemática da sobrecamada uniforme de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  cobrindo as paredes dos poros da SBA-15 e bloqueando a microporosidade. (Adaptado de BACA *et al.*, 2008)

Assim como os autores descritos anteriormente, KAO *et al.*, (2005) realizou em seus estudos, procedimento de incorporação de alumínio em SBA-15 de forma indireta no entanto

usando-se de um tratamento da SBA-15 pura em uma solução de hexafluoraluminato de amônio  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$  sob condições alcalinas e a temperatura ambiente. As amostras apresentaram bons resultados no que diz respeito à manutenção do estado organizacional da estrutura e formação de acidez de Brønsted, comprovada através de testes catalíticos em reações de craqueamento de cumeno.

Em suma, todos os procedimentos de pós-síntese descritos na literatura apresentam redução do volume de poros e área superficial dos materiais após a etapa de incorporação de alumínio, e uma acidez considerável, avaliada em reação de craqueamento ou alquilação (HUA *et al.*, 2001; LI *et al.*, 2010; DRAGOI *et al.*, 2009).

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Para o preparo das amostras de SBA-15 e Al-SBA-15 foram utilizado os seguintes reagentes:

- PLURONIC P<sub>123</sub> (EO<sub>20</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>20</sub>) – copolímero em bloco poli-(óxido de etileno)<sub>20</sub> poli-(óxido de propileno)<sub>70</sub> poli-(óxido de etileno)<sub>20</sub> (SIGMA);
- HCl – ácido clorídrico 36% (VETEC);
- TEOS – ortosilicato de tetraetila (ALDRICH)
- TMAOH – hidróxido de tetrametilamônio 25% (VETEC);
- i-Pr-Al – isopropóxido de alumínio (ALDRICH);
- Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·16H<sub>2</sub>O – sulfato de alumínio hidratado (VETEC);
- Al<sub>3</sub>Cl·6H<sub>2</sub>O – cloreto de alumínio hidratado (VETEC).

Objetivando a avaliação da influência do tipo de método e das condições reacionais sobre as propriedades físico-químicas, texturais e catalíticas, várias técnicas foram utilizadas. Foi utilizada difração de raios X para analisar a estrutura, adsorção de nitrogênio para determinação da área superficial e porosidade e dessorção de amônia a temperatura programada, para determinação da acidez. Além disto, foi feito um teste catalítico utilizando a reação de craqueamento de n-decano.

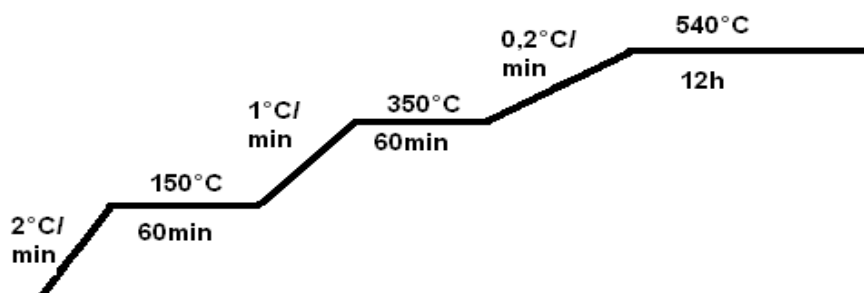
#### 3.1. Preparo das Amostras

##### 3.1.1. Síntese direta de Al-SBA-15 (D)

Para obtenção das amostras de Al-SBA-15 por síntese direta, foram preparados géis com a seguinte composição molar: (1TEOS:0,02-0,15Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:0,016P<sub>123</sub>:0,46-5,54HCl:127H<sub>2</sub>O). Para tal foram dissolvido 18,32g de Pluronic P<sub>123</sub> em 457,46g de H<sub>2</sub>O deionizada. Após a completa solubilização do copolímero em água, quantidade de HCl foi adicionado a solução, visando a obtenção das razões de H<sub>2</sub>O/HCl iguais a 276, 137 e 68 (VINU *et al.*, 2004). A solução resultante foi agitada por 2 horas e após esse tempo adicionou-se 41,66g de TEOS como fonte de silício e i-Pr-Al buscando razões molares Si/Al de 7, 14 e 28 para cada uma das concentrações de HCl citadas acima, a suspensão obtida foi agitada por 24 horas a temperatura ambiente. As suspensões obtidas foram colocadas em cápsulas de teflon e autoclaves de aço e aquecidas por 48 horas a 100°C. As suspensões resultantes foram filtradas, lavadas com água deionizada e os sólidos obtidos secos em estufa a 100°C. As amostras foram calcinadas a 540°C em condições estáticas por 12 horas com uma taxa de aquecimento de 0,2°C/min (Figura 11) e nomeadas segundo suas características de síntese conforme representado pela Tabela 3.

Uma série de amostras, de composição molar (1TEOS:0,018 0,0715Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:0,016P<sub>123</sub>:127H<sub>2</sub>O), foi sintetizada sem utilização de HCl no preparo dos géis, sendo que após a solubilização da copolímero em água utiliza-se Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·16H<sub>2</sub>O como fonte de alumínio. Após a adição da fonte de alumínio agita-se a solução por 1 hora e acrescenta TEOS mantendo sob agitação por mais 15 horas a temperatura ambiente e posteriormente por mais 24 horas a temperatura de 40°C (LIN *et al.*, 2011). As suspensões obtidas foram colocadas em cápsulas de teflon e autoclaves de aço e aquecidas a 100°C por 48 horas. As suspensões resultantes passaram pelas mesmas etapas descritas anteriormente até

a calcinação (Figura 11) e foram também nomeadas conforme as condições de síntese (Tabela 3).



**Figura 11:** Rampa de calcinação usada para todas as amostras apresentadas.

**Tabela 3:** Informações e nomenclatura para amostras obtidas por síntese direta.

<b>Procedimento de</b>			
<b>Incorporação Direta</b>	<b>Si/Al</b>	<b>H<sub>2</sub>O/HCl</b>	<b>Amostra</b>
		276	D-iPr7H276
	7	137	D-iPr7H137
		68	D-iPr7H68
<b>Isopropóxido de</b>		276	D-iPr14H276
<b>Alumínio</b>	14	137	D-iPr14H137
<b>*D-iPr**</b>		68	D-iPr14H68
		276	D-iPr28H276
	28	137	D-iPr28H137
		68	D-iPr28H68
<b>Sulfato de Alumínio</b>	7	-	D-S7
<b>D-S***</b>	14	-	D-S14
	28	-	D-S28

\*D corresponde a síntese direta, \*\* iPr de isopropóxido de alumínio, S\*\*\* de  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$ .

### 3.1.2. Síntese indireta de Al-SBA-15 (I)

No processo de incorporação indireta, as amostras de Al-SBA-15 foram obtidas em duas etapas. A primeira etapa consiste de uma preparação típica da sílica mesoporosa SBA-15 descrita por ZHAO *et al.* (1998). Já na segunda etapa é realizada a incorporação de alumínio na estrutura da SBA-15 previamente sintetizada, utilizando i-Pr-Al e  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$  como fontes de alumínio em processos distintos.

Etapa (1): Para a obtenção da SBA-15 foi preparado um gel com a seguinte composição molar  $1SiO_2:0,016P_{123}:5,85HCl:162,7H_2O$ . Dessa forma 29,79g de  $P_{123}$  foi

solubilizado em uma solução de 591,52g de H<sub>2</sub>O deionizada e 137,39g de HCl (36%). Após solubilização foi adicionado 48,3g de TEOS e agitado por 24 horas a temperatura ambiente. A suspensão resultante foi filtrada, lavada com água deionizada e os sólidos obtidos secos em estufa a 100°C. Os sólidos secos foram calcinados a 540°C em condições estáticas por 12 horas com uma taxa de aquecimento de 0,2°C/min (Figura 11).

Etapa (2) i-Pr-Al (LI *et al.*, 2010): Misturou 3g da sílica mesoporosa SBA-15 obtida na Etapa (1) em 120mL de uma solução de HCl 0,03M e i-Pr-Al em quantidades necessárias para obtenção das razões molares Si/Al iguais a 7, 14 e 28. As suspensões resultantes foram agitadas por 24 horas a temperatura ambiente. Após as 24 horas, elas foram filtradas, lavadas com água deionizada e os sólidos obtidos secos em estufa a 100°C. Os sólidos secos foram calcinados (Figura 11) nas mesmas condições apresentadas anteriormente.

Etapa (2) AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (DRAGOI *et al.*, 2009): Preparou-se 30mL de uma solução de AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O e TMAOH (25%) e adicionou-se 3 g de SBA-15 Etapa (1). As quantidades de AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O utilizadas, dependiam das razões molares Si/Al de estudo neste trabalho. Adicionou-se TMAOH respeitando a quantidade de Al que foi utilizada, segundo a razão molar TMAOH/Al igual a 5. Agitou-se por 24 horas e temperatura de 70°C. As suspensões obtidas foram filtradas, os sólidos resultantes foram lavadas, secos e calcinados (Figura 11).

As amostras obtidas ao final de cada etapa (2) foram nomeadas conforme as características dos processos de síntese, e são apresentadas na Tabela 4.

**Tabela 4:** Informações e nomenclatura para amostras obtidas por síntese indireta.

<b>Procedimento de</b>			
<b>Incorporação Indireta</b>	<b>Si/Al</b>	<b>H<sub>2</sub>O/HCl</b>	<b>Amostra</b>
<b>Isopropóxido de Alumínio</b>	7	-	I-iPr7
<b>*I-iPr</b>	14	-	I-iPr14
	28	-	I-iPr28
<b>Cloreto de Alumínio</b>	7		I-Cl7
<b>I-Cl***</b>	14	333 (0,03M)	I-Cl14
	28		I-Cl28

\*I corresponde a síntese indireta, \*\*iPr de isopropóxido de alumínio \*\*\*Cl de AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O.

### 3.2. Caracterização das Amostras

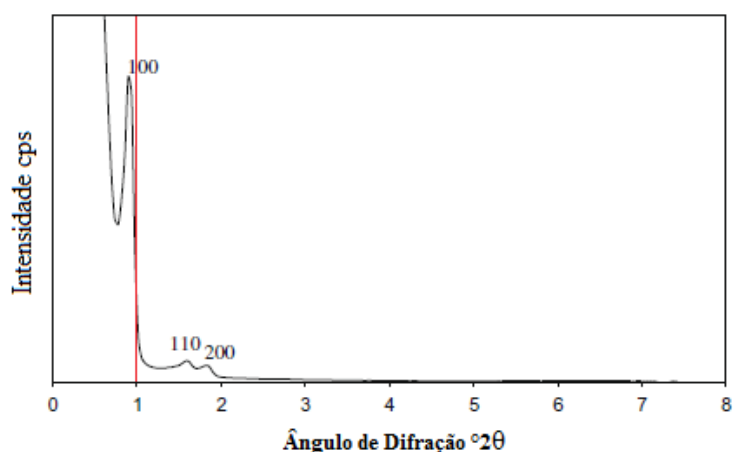
Para caracterização das amostras produzidas foram utilizadas as técnicas de difração de raios X (DRX), adsorção de dessorção de N<sub>2</sub> e dessorção de NH<sub>3</sub> a temperatura programada (TPD-NH<sub>3</sub>).

#### 3.2.1. Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios-X pelo método do pó foram adquiridos em um difratômetro de raios X Rigaku Miniflex II utilizando a radiação Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ) dotado de filtro de Ni, operando a 30 kV e 15 A. A varredura dos materiais mesoporosos foi normalmente realizada de 1,2 a 10° (2 $\theta$ ) com intervalos de 0,02° e tempo de aquisição de 2s.

Amostras de SBA-15 apresentam o pico de difração mais intenso em aproximadamente  $1^\circ$  ( $2\theta$ ), relacionado ao plano cristalográfico (100), e os outros dois picos menores entre  $1,5$  e  $2^\circ$  ( $2\theta$ ). Estes picos podem ser relacionados aos planos de reflexão (110) e (200). De acordo com PERATHONER *et al.* (2006), a presença destes três picos é característica de um material com estrutura hexagonal ordenada.

O equipamento em que foram realizadas as análises de DRX, não foi capaz de fazer varreduras em ângulos menores do que  $1^\circ(2\theta)$ . Desta forma, as análises apresentadas neste trabalho não apresentarão o pico principal característico da estrutura hexagonal  $p6mm$  da SBA-15, referente ao plano (100), apresentando apenas os planos secundários (110) e (200) conforme mostrado na Figura 12.



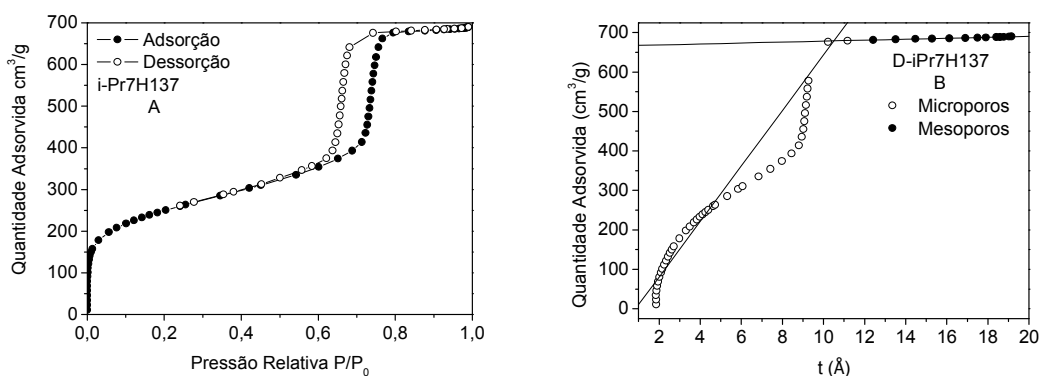
**Figura 12:** Difratograma padrão para amostras de SBA-15 com indicação dos planos de difração (MEYNEN, *et al.*, 2009).

### 3.2.2. Adsorção e dessorção de $N_2$

As isotermas de adsorção e dessorção de  $N_2$  a 77K foram obtidas em um aparelho ASAP 2020 da Micromeritics. Antes da análise, as amostras foram tratadas a  $300^\circ\text{C}$  por 12 horas sob vácuo.

A partir das isotermas de adsorção e dessorção de  $N_2$  as propriedades texturais foram determinadas. Assim, a área superficial foi calculada pelo método BET (Brunauer-Emmett-Teller), o volume de mesoporos primários foi obtido pelo método t aplicado para valores de t entre 12 e  $19\text{Å}$  o volume e a distribuição de tamanho de mesoporos total foi determinada por BJH (Barrett - Joyner e Halenda) utilizando o ramo da adsorção da isoterma (BRUNAUER, 1938, BARRET, 1951).

A Figura 13A apresenta uma isoterma característica de adsorção de  $N_2$  para amostras de SBA-15. Uma isoterma do tipo IV, apresentando um fenômeno de histerese do tipo H1 foi observada. A isoterma exibe uma inflexão acentuada de  $P/P_0$  na faixa 0,60-0,80 característica de condensação capilar dentro de poros uniformes. A posição  $P/P_0$  dos pontos de inflexão está relacionada com um diâmetro na faixa de mesoporos e sua nitidez indica a uniformidade na distribuição de tamanho (LUAN *et al.*, 1999). Na análise das isotermas pelo método t (Figura 13B), observa-se que para valores da espessura estatística de filme (t) tendendo a zero, a quantidade de  $N_2$  adsorvido é muito próxima de zero. Isto indica a ausência de microporos em níveis significativos.



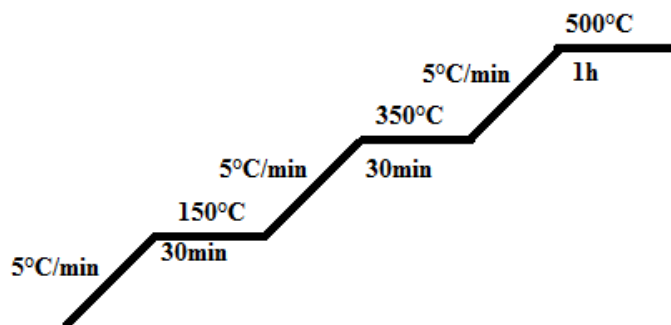
**Figura 13:** A) Isotherma de adsorção de nitrogênio típica de uma SBA-15 B) Método t.

### 3.2.3. Dessorção de $\text{NH}_3$ a temperatura programada (TPD- $\text{NH}_3$ )

A dessorção a temperatura programada de amônia (TPD- $\text{NH}_3$ ) é uma metodologia para medição da distribuição da força ácida de um sólido e sua concentração de sítios ácidos.

Com a técnica TPD- $\text{NH}_3$  uma amostra é aquecida a uma taxa constante, de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  até  $500^\circ\text{C}$ , e a quantidade de  $\text{NH}_3$  dessorvida em função da temperatura é medida, através de um espectrômetro de massas quadrupolo, e a curva é plotada, fornecendo dados que podem ser convertidos em uma distribuição de energia de dessorção, que está relacionada com a distribuição da força ácida.

Antes da análise, cerca de 0,3g das amostras passam por uma etapa de tratamento térmico sob fluxo de hélio a vazão de  $30\text{cm}^3.\text{min}^{-1}$  até a temperatura de  $500^\circ\text{C}$  conforme a rampa de aquecimento apresentada na Figura 14.



**Figura 14:** Rampa de pré-tratamento do TPD- $\text{NH}_3$ .

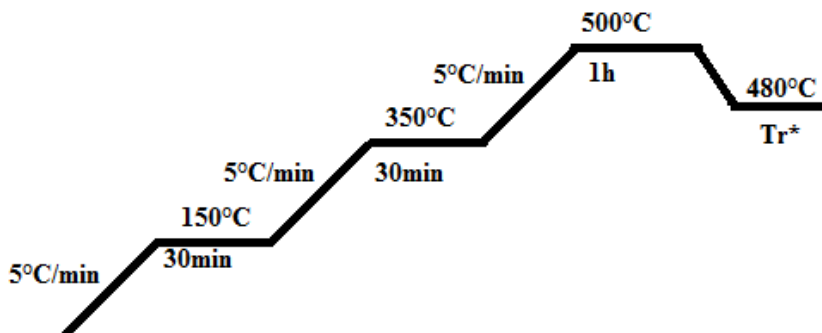
### 3.3. Teste Catalítico

A reação de craqueamento do n-decano foi utilizada como teste para se avaliar a atividade catalítica das amostras de Al-SBA-15 sendo que os ensaios catalíticos foram realizados de forma similar para todos os catalisadores.

Para os testes catalíticos foi utilizado um reator tubular de vidro em forma de U, onde se encontrava 0,25g da peneira molecular mesoporosa contendo Al. A alimentação do reagente foi feita por meio de um saturador mantido a temperatura de  $27^\circ\text{C}$ , sendo o nitrogênio o gás de arraste. Posteriormente, o gás saturado em 0,2% de n-decano entra em

contato com a amostra a temperatura de 480°C. A vazão do gás de arraste foi mantida em  $22,5\text{cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$  por um controlador de vazão mássica MKS. Assim a velocidade espacial foi de  $0,06\text{g}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ .

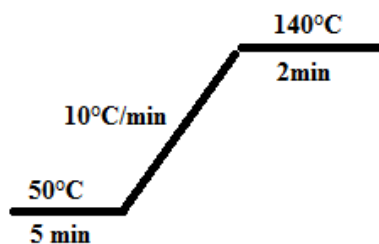
Antes da reação, o material mesoporoso foi submetido a tratamento térmico sob fluxo de nitrogênio, também a  $22,5\text{cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ , até a temperatura de 500°C, conforme a rampa de aquecimento apresentada na Figura 15, para ativação e remoção de voláteis.



**Figura 15:** Rampa utilizada no teste catalítico. sendo  $Tr^*$  temperatura de reação

O efluente da reação foi analisado em linha (100°C) por um Cromatógrafo Varian 450-CG equipado com uma coluna capilar de sílica fundida CP-Sil 50 CB de 50mX0,32mm e um detector de ionização de chama. Para a análise, o detector e o injetor foram mantidos a 250°C e 200°C, respectivamente e a coluna foi aquecida segundo a programação de temperatura ilustrada na Figura 16.

Para acompanhar a atividade ao longo do tempo de campanha, foram coletadas 15 amostras dos efluentes do reator nos tempos de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 10, 12, 15, 20, 25, 30, 40 e 60 minutos de corrida em uma válvula multiloop de 16 vias a 200°C para posterior análise.



**Figura 16:** Rampa de aquecimento da coluna para separação dos produtos.

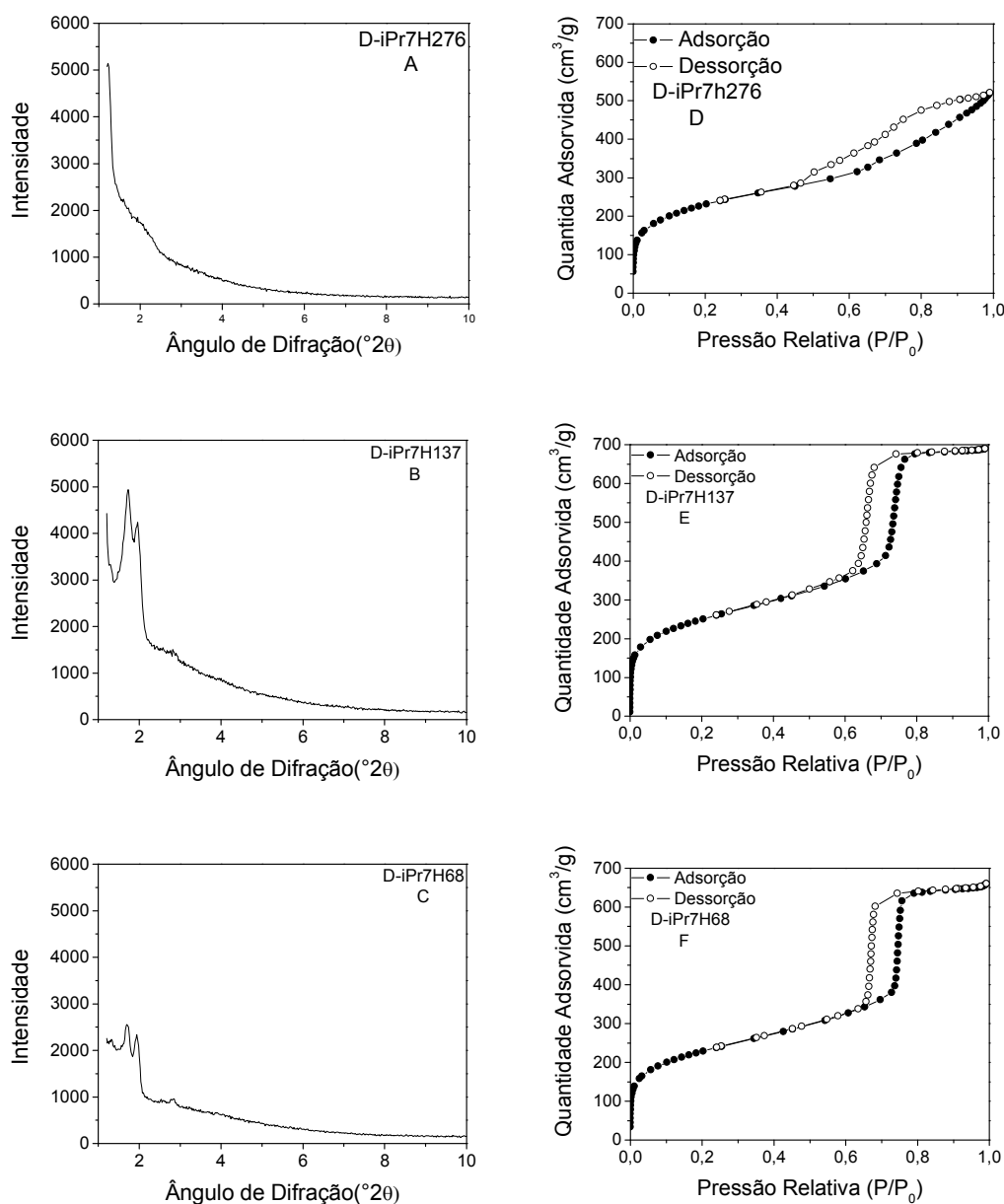
## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES:

### 4.1. DRX e Isotermas de Adsorção de N<sub>2</sub>

#### 4.1.1. Síntese direta

Nas Figuras 17-20 são apresentados os difratogramas de raios X (DRX) e as isotermas de adsorção de N<sub>2</sub> das amostras de peneiras moleculares mesoporosas Al-SBA-15 obtidas pelo procedimento de síntese direta.

Na Figura 17 estão apresentados os resultados obtidos para as amostras sintetizadas com razões Si/Al igual a 7 e variando a razão molar H<sub>2</sub>O/HCl em 276, 137 e 68 respectivamente. É possível observar que para todas as amostras sintetizadas com razão Si/Al igual a 7, apenas a condição de razão molar H<sub>2</sub>O/HCl igual a 276 não foi favorável a formação da estrutura hexagonal mesoporosa característica. O não aparecimento dos picos secundários característicos na análise por DRX (Figura 17A), juntamente com a não formação de uma isoterma de adsorção de N<sub>2</sub> (Figura 17D) do tipo IV com histerese H1, confirmam que não foi possível a obtenção de uma estrutura mesoporosa hexagonal ordenada, para esta condição de síntese. A elevada quantidade de alumínio, assim como, a baixa acidez usada no gel de síntese podem ter favorecido a incorporação de uma grande quantidade de alumínio, causando colapso da estrutura e ou nem ter possibilitado a formação da mesma (LUAN, *et al.* 1999, VINU, *et al.* 2004).



**Figura 17:** DRX e isothermas de adsorção de  $N_2$  das amostras de Al-SBA-15, obtidas por síntese direta e com razão Si/Al igual a 7, variando a razão  $H_2O/HCl$ . A e D razão  $H_2O/HCl = 276$ , B e E razão  $H_2O/HCl = 137$  e C e F razão  $H_2O/HCl = 68$ .

A avaliação das propriedades texturais (Tabela 5) obtidas a partir das isothermas de adsorção de  $N_2$ , reforçam ainda mais a análise mencionada anteriormente, sendo a amostra D-iPr7H276 a de menor volume de mesoporos primários e uma maior dispersão do tamanho de poros, centrada na faixa de 63 Å. Dentre as amostras que apresentaram resultados satisfatórios, destaca-se a D-iPr7H137 por apresentar difratogramas com picos secundários de maior intensidade. As amostras D-iPr7H137 e D-iPrH68 apresentaram propriedades texturais semelhantes.

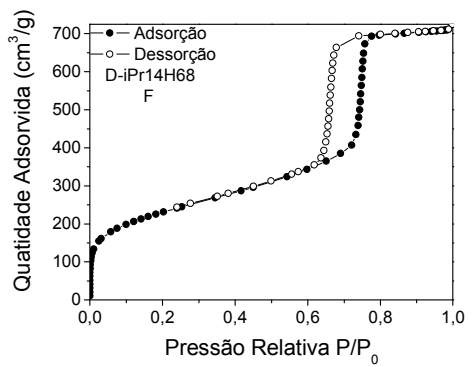
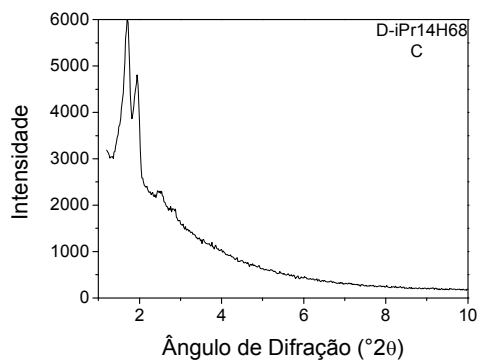
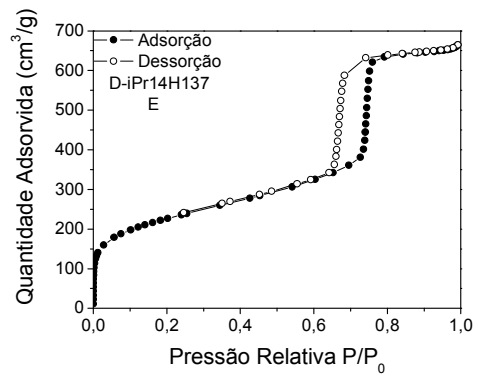
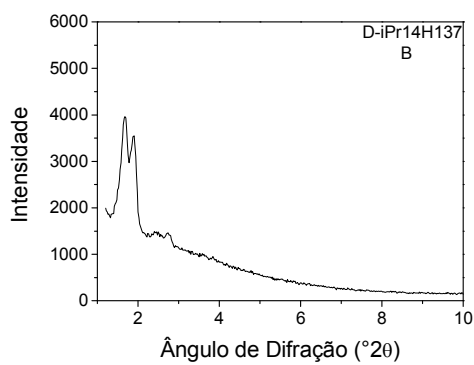
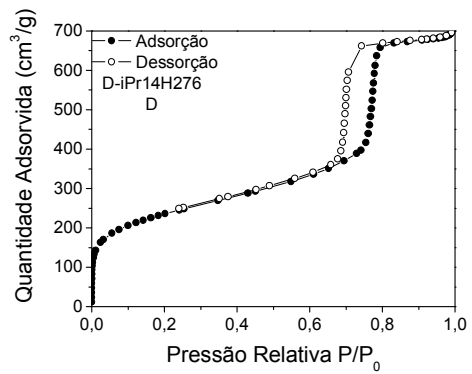
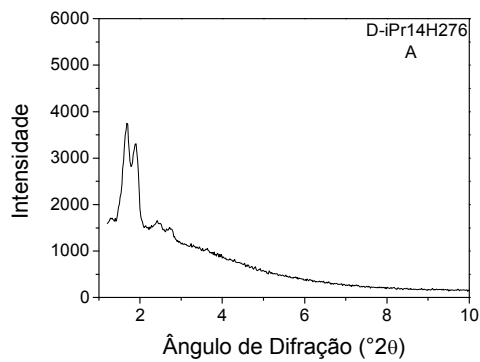
Analisando as isotermas pelo método t, observa-se que para valores de t tendendo a zero, a quantidade de N<sub>2</sub> adsorvido é muito próxima de zero. Isto indica a ausência de microporos nestas amostras.

**Tabela 5:** Propriedades texturais para as amostras Al-SBA-15 preparadas utilizando isopropóxido de alumínio, com razão Si/Al igual a 7 e variando a razão H<sub>2</sub>O/HCl.

<b>Amostra</b>	<b>Área Superficial m<sup>2</sup>/g (BET)</b>	<b>Área Superficial Externa m<sup>2</sup>/g (t-plot)</b>	<b>Volume de Mesoporos Primários cm<sup>3</sup>/g (t-plot)</b>	<b>Volume Total de Poros cm<sup>3</sup>/g (BJH)</b>	<b>Diâmetro de Poros Å (BJH)</b>
<b>D-iPr7H276</b>	827	181	0,46	0,57	63
<b>D-iPr7H137</b>	889	18	1,03	0,88	81
<b>D-iPr7H68</b>	815	30	0,96	0,86	83

Os resultados de DRX, assim como das isotermas de adsorção de N<sub>2</sub> para as amostras sintetizadas com razão Si/Al igual 14 (Figura 18), apresentam evidências de formação da estrutura mesoporosa bem ordenada para todas as razões H<sub>2</sub>O/HCl utilizadas. Os picos secundários são nítidos nos difratogramas, assim como a formação de isotermas do tipo IV com loop de histerese H1 bem definidos na faixa de P/P<sub>0</sub> entre 0,6 e 0,8.

A análise das propriedades texturais das amostras sintetizadas com razão Si/Al igual a 14 (Tabela 6) mostram tendência ao aumento do grau de ordenamento da estrutura com o aumento da acidez do gel de síntese. A maior intensidade dos picos de difração secundários para a amostra D-iPr14H68 podem estar diretamente ligados a formação de uma estrutura mais ordenada. Análise das isotermas pelo método t apresenta indícios da ausência de microporos.



**Figura 18:** DRX e isothermas de adsorção de  $N_2$  das amostras de Al-SBA-15, obtidas por síntese direta e com razão Si/Al igual a 14, variando a razão  $H_2O/HCl$ . A e D razão  $H_2O/HCl = 276$ , B e E razão  $H_2O/HCl = 137$  e C e F razão  $H_2O/HCl = 68$ .

**Tabela 6:** Propriedades texturais para as amostras Al-SBA-15 preparadas utilizando isopropóxido de alumínio, com razão Si/Al igual a 14 e variando a razão H<sub>2</sub>O/HCl.

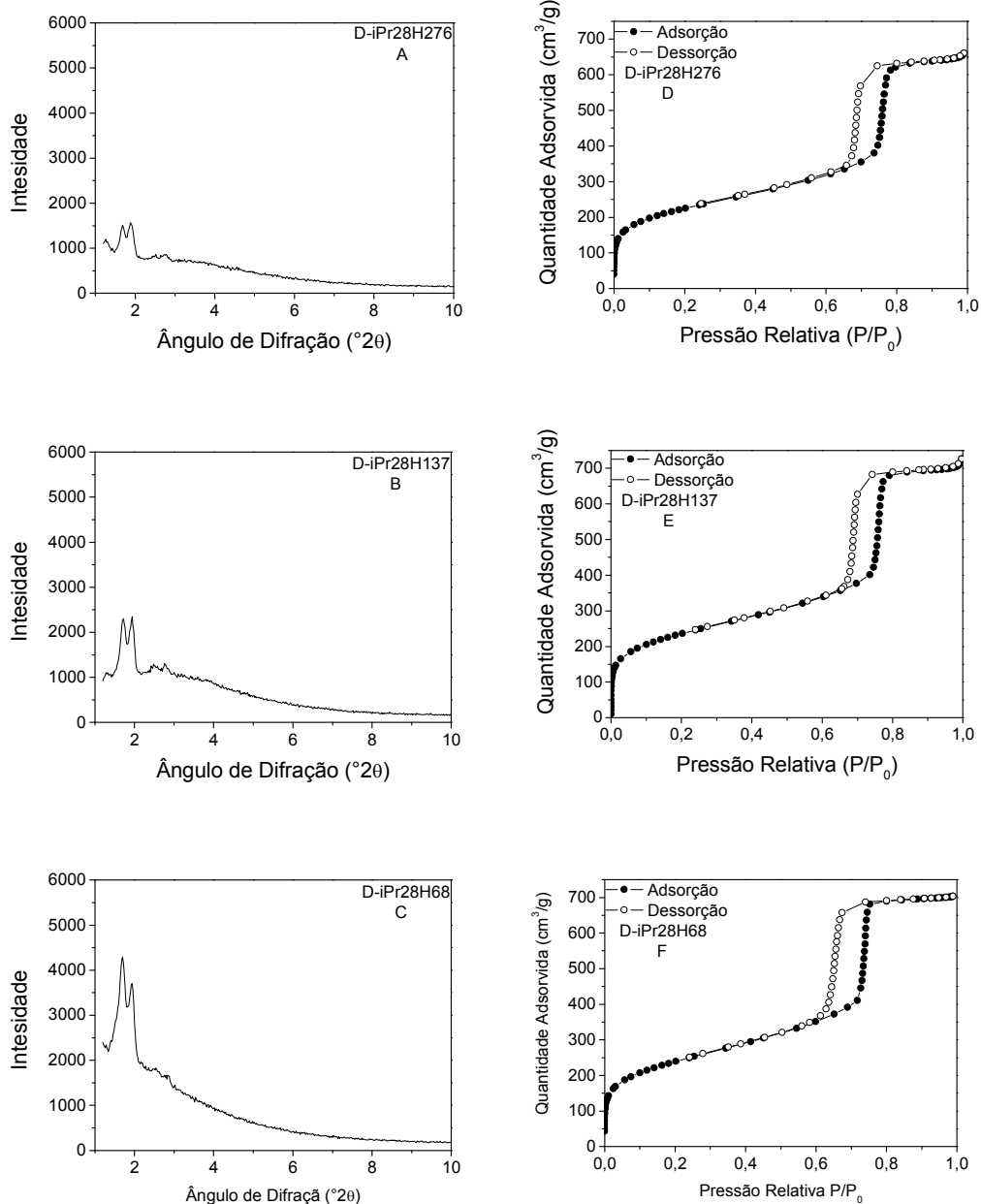
Amostra	Área Superficial m <sup>2</sup> /g (BET)	Área Superficial Externa m <sup>2</sup> /g (t-plot)	Volume de Mesoporos Primários cm <sup>3</sup> /g (t-plot)	Volume Total de Poros cm <sup>3</sup> /g (BJH)	Diâmetro de Poros Å (BJH)
D-iPr14H276	840	44	0,96	0,90	93
D-iPr14H137	808	39	0,95	0,87	83
D-iPr14H68	829	21	1,06	0,98	84

Para as amostras apresentando razão Si/Al igual a 28 (Figura 19 e na Tabela 7) também observou-se uma leve tendências ao aumento do grau de ordenamento da estrutura com o aumento da acidez do gel de síntese.

Comparando-se as amostras obtidas a partir de géis com a mesma razão H<sub>2</sub>O/HCl variando a razão Si/Al, observa-se que as amostras com razão Si/Al maiores, tendem a apresentar maiores valores de volume de mesoporos primários e picos de difração mais intensos. Isto indica que as amostras com teores menores de alumínio tendem a um melhor grau de ordenamento.

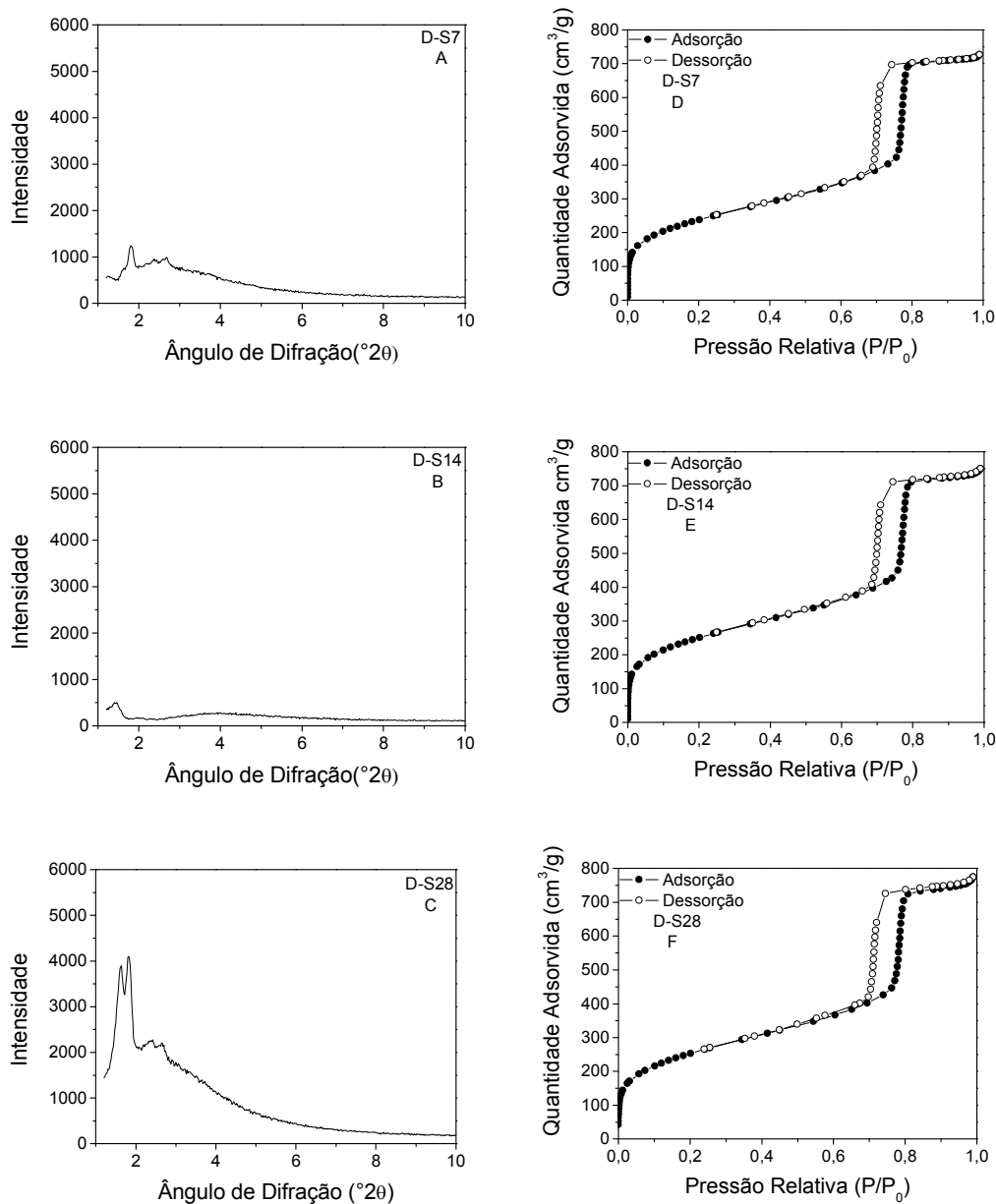
**Tabela 7:** Propriedades texturais para as amostras Al-SBA-15 preparadas utilizando isopropóxido de alumínio, com razão Si/Al igual a 28 e variando a razão H<sub>2</sub>O/HCl.

Amostra	Área Superficial m <sup>2</sup> /g (BET)	Área Superficial Externa m <sup>2</sup> /g (t-plot)	Volume de Mesoporos Primários cm <sup>3</sup> /g (t-plot)	Volume Total de Poros cm <sup>3</sup> /g (BJH)	Diâmetro de Poros Å (BJH)
D-iPr28H276	802	48	0,92	0,85	90
D-iPr28H137	842	38	1,02	0,96	89
D-iPr28H68	856	19	1,05	0,94	80



**Figura 19:** DRX e isothermas de adsorção de  $N_2$  das amostras de Al-SBA-15, obtidas por síntese direta e com razão Si/Al igual a 28, variando a razão  $H_2O/HCl$ . A e D razão  $H_2O/HCl=276$ , B e E razão  $H_2O/HCl=137$  e C e F razão  $H_2O/HCl=68$ .

A síntese de Al-SBA-15 pelo procedimento direto sem a adição de ácido no preparo do gel, resultou em amostras que apresentam isothermas de adsorção de  $N_2$  do tipo IV características de sólidos contendo mesoporos com distribuição de tamanho estreita, conforme apresentando na Figura 20. Isto indica que foram obtidas amostras de Al-SBA-15 com alto grau de ordenamento.



**Figura 20:** DRX e isotermas de adsorção de N<sub>2</sub> das amostras de Al-SBA-15, obtidas por síntese direta sem adição de ácido ao gel de síntese variando a razão Si/Al. A e D razão Si/Al=7, B e E razão Si/Al=14 e C e F razão Si/Al=28.

Observa-se também uma tendência ao aumento da área superficial, no volume e no diâmetro de mesoporos primários com o aumento da razão Si/Al, conforme apresentado na Tabela 8. Já os resultados de DRX para essa série, apenas a amostra de razão Si/Al igual 28 apresentou os picos de difração secundários bem nítidos, possivelmente pela melhor dissociação do sal nesta condição, gerando a acidez necessária para a formação da estrutura.

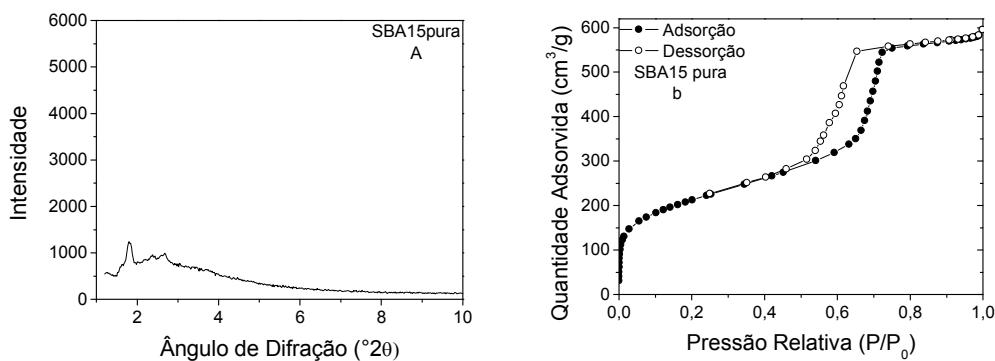
**Tabela 8:** Propriedades texturais para as amostras Al-SBA-15 preparadas utilizando sulfato de alumínio hidratado sem adição de ácido ao gel de preparo e variando a razão Si/Al.

Amostra	Área Superficial m <sup>2</sup> /g (BET)	Área Superficial Externa m <sup>2</sup> /g (t-plot)	Volume de Mesoporos Primários cm <sup>3</sup> /g (t-plot)	Volume Total de Poros cm <sup>3</sup> /g (BJH)	Diâmetro de Poros Å (BJH)
D-S7	857	39	1,04	0,96	93
D-S14	906	60	1,04	0,98	93
D-S28	915	72	1,05	1,01	100

#### 4.1.2. Síntese Indireta

Conforme mencionado anteriormente, o procedimento de síntese indireta consiste de duas etapas distintas. A primeira etapa trata do preparo de uma grande quantidade de SBA-15 pura, conforme o procedimento descrito por ZHAO *et al.*, 1998, seguida da etapa de incorporação de Al na estrutura previamente sintetizada.

A Figura 21 apresenta os resultados de DRX e as isotermas de adsorção de N<sub>2</sub> para a amostra de SBA-15 pura. Na análise do difratograma de raios X (Figura 21A), observa-se a presença dos picos secundários característicos, apesar da pouca nitidez. A nitidez da histerese H1 da isoterma do tipo IV apresentada na Figura 21B e as propriedades texturais fornecidas na Tabela 9, também apresentam evidências da formação da estrutura mesoporosa SBA-15 com diâmetro de poros centrado em 69Å e uma área superficial de 766 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>.

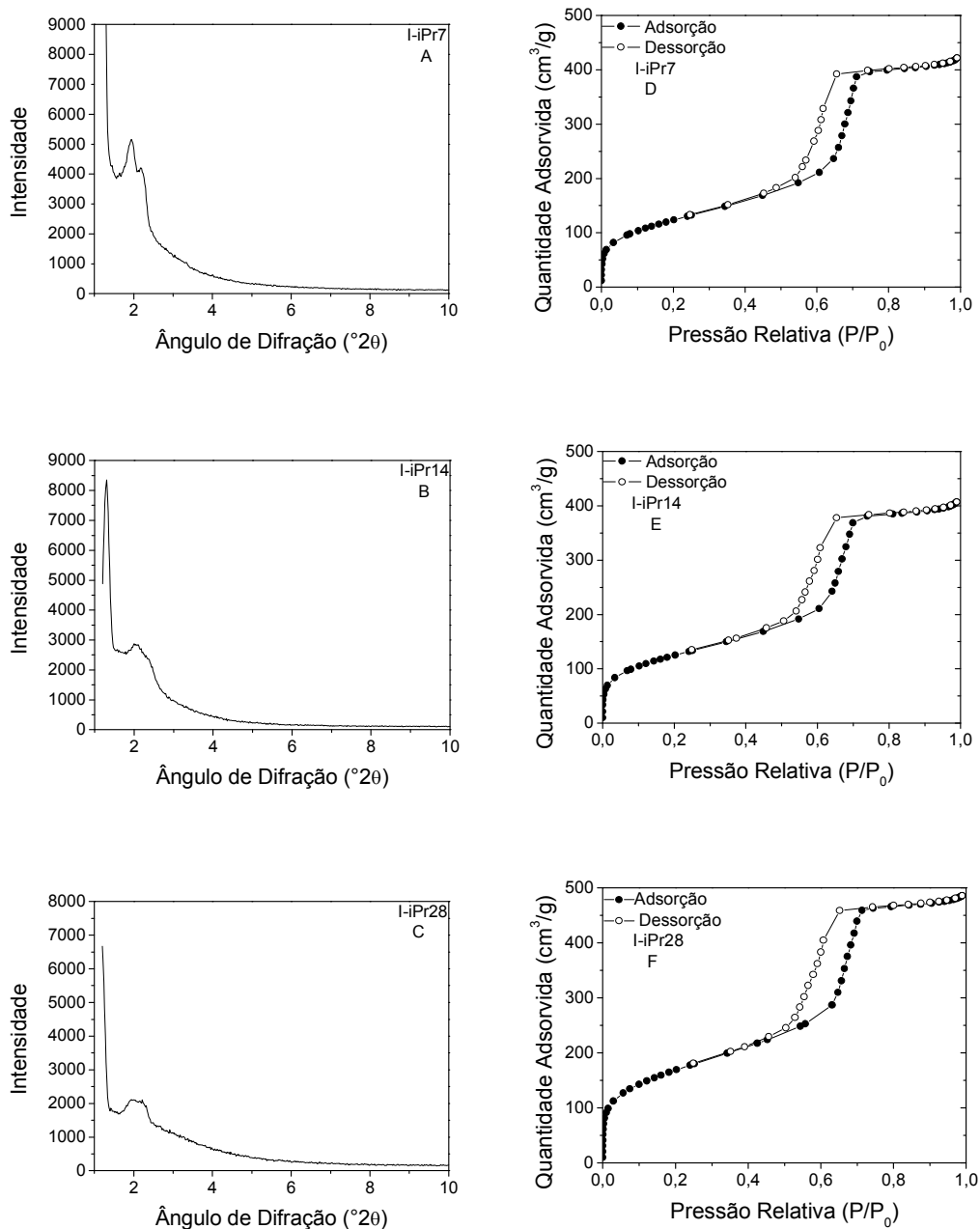


**Figura 21:** A) Difratograma de raios X e B) Isotherma de adsorção de N<sub>2</sub> para SBA-15 pura.

**Tabela 9:** Propriedades texturais para amostras SBA-15, I-iPr7, I-iPr14, I-iPr28.

<b>Amostra</b>	<b>Área Superficial m<sup>2</sup>/g (BET)</b>	<b>Área Superficial Externa m<sup>2</sup>/g (t-plot)</b>	<b>Volume de Mesoporos Primários cm<sup>3</sup>/g (t-plot)</b>	<b>Volume Total de Poros cm<sup>3</sup>/g (BJH)</b>	<b>Diâmetro de Poros Å (BJH)</b>
<b>SBA-15</b>	766	36	0,83	0,79	69
<b>I-iPr7</b>	452	37	0,58	0,62	68
<b>I-iPr14</b>	456	40	0,55	0,60	65
<b>I-iPr28</b>	613	36	0,68	0,67	65

O DRX para todas as amostras obtidas por síntese indireta utilizando isopropóxido de alumínio (iPr) como fonte de alumínio (Figura 22 A, B e C), quando comparado ao resultado obtido para a SBA-15 pura (Figura 21A), apresentam mudanças tanto na forma quanto na nitidez dos picos secundários característicos. No entanto, quando comparamos os resultados com a adsorção de N<sub>2</sub> não é possível observar alterações significativas no tipo da isoterma, permanecendo uma isoterma do tipo IV, apresentando apenas um leve deslocamento na histerese para pressões relativas menores do que 0,6 com o aumento da quantidade de alumínio utilizada no processo de incorporação. A influência da quantidade de alumínio para esse processo fica clara quando se compara as propriedades texturais obtidas a partir das isotermas de N<sub>2</sub> (Tabela 9). Nesta tabela observa-se a diminuição do volume de mesoporos e da área superficial com o aumento do teor de alumínio incorporado conforme relatos apresentados por HUA *et al.*, 2001, LI *et al.*, 2007, DRAGOI *et al.*, 2009 e BACA *et al.*, 2008. Não foram observadas alterações significativas no diâmetro de poros com o teor de alumínio incorporado.



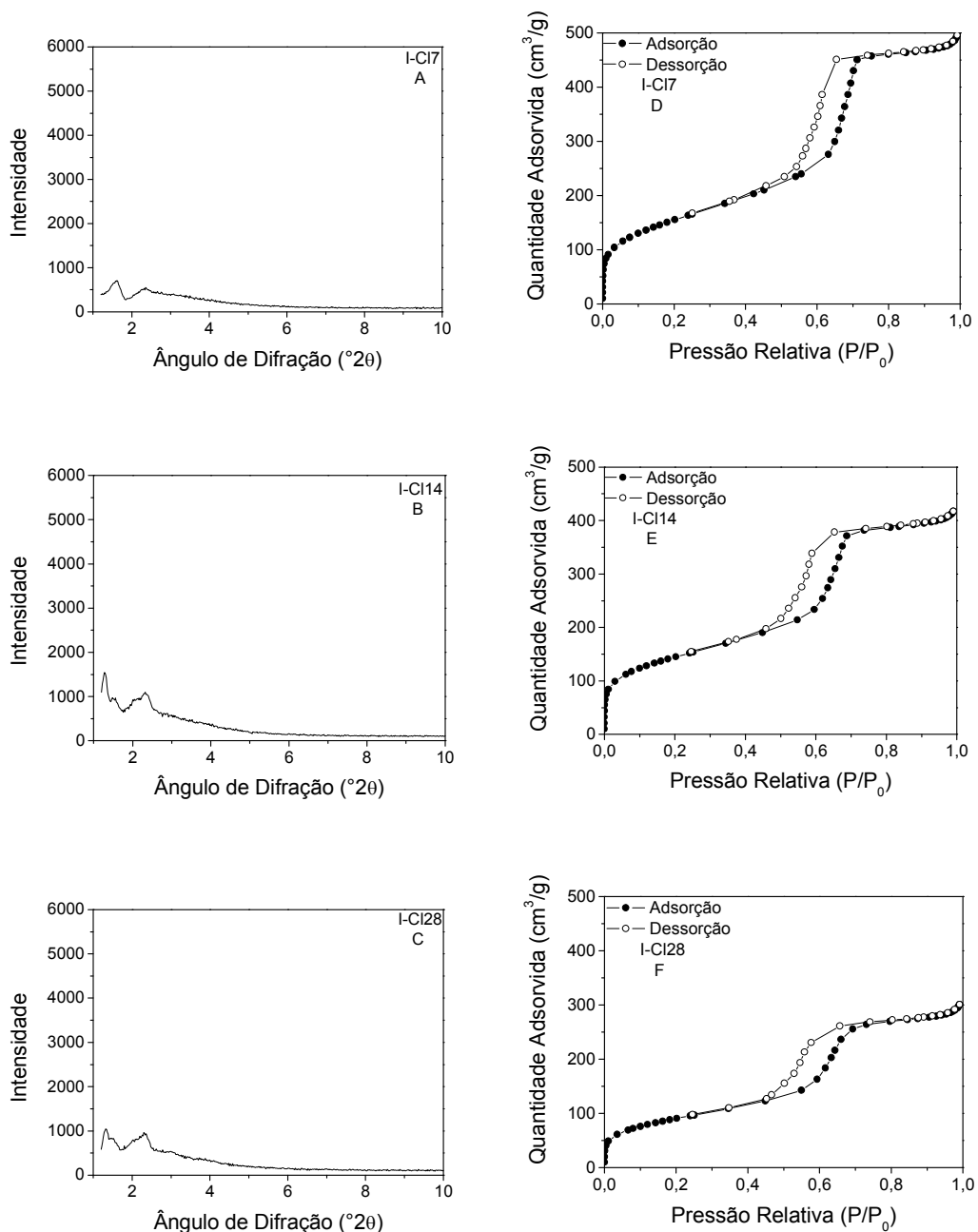
**Figura 22:** DRX e isotermas de adsorção de  $\text{N}_2$  das amostras de Al-SBA-15, obtidas por síntese indireta usando isopropóxido de alumínio, como fonte de alumínio, variando a razão Si/Al. A e D razão Si/Al=7, B e E razão Si/Al=14 e C e F razão Si/Al=28.

O procedimento de incorporação de alumínio utilizando cloreto de alumínio hidratado ( $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) resultou em amostras apresentando difratogramas de raios X (Figura 23A, B e C) sem alterações significativas em relação aquela da SBA-15 pura (Figura 21A). As isotermas de adsorção de  $\text{N}_2$  (Figura 23 D, E, F e Figura 21B) também apresentaram perfis semelhantes. Porém, podemos observar uma redução do degrau de adsorção em  $P/P_0$  de cerca de 0,65 com a diminuição do teor de alumínio. Isto indica uma redução do volume de mesoporos primários. Realmente, pela Tabela 10 podemos observar que o volume de

mesoporos diminui com o aumento da razão Si/Al. Também podemos observar uma diminuição no diâmetro de mesoporos da SBA-15 após o procedimento de incorporação.

**Tabela 10:** Propriedades texturais para amostras SBA-15, I-C17, I-C114, I-C128.

<b>Amostra</b>	<b>Área Superficial m<sup>2</sup>/g (BET)</b>	<b>Área Superficial Externa m<sup>2</sup>/g (t-plot)</b>	<b>Volume de Mesoporos Primários cm<sup>3</sup>/g (t-plot)</b>	<b>Volume Total de Poros cm<sup>3</sup>/g (BJH)</b>	<b>Diâmetro de Poros Å (BJH)</b>
<b>SBA-15</b>	766	36	0,83	0,79	69
<b>I-C17</b>	565	52	0,65	0,72	55
<b>I-C114</b>	522	54	0,54	0,58	50
<b>I-C128</b>	331	52	0,36	0,45	59



**Figura 23:** DRX e isothermas de adsorção de  $N_2$  das amostras de Al-SBA-15, obtidas por síntese indireta com cloreto de alumínio como fonte de alumínio e variando a razão Si/Al. A e D razão Si/Al=7, B e E razão Si/Al=14 e C e F razão Si/Al=28.

## 4.2. Acidez

Na Tabela 11 são apresentados os resultados de acidez determinados por TPD/ $NH_3$  das amostras de Al-SBA-15 obtidas. Nesta tabela são mostrados os dados de acidez total e teórica, calculada supondo que cada átomo de alumínio origina um sítio ácido. Além disto, são apresentadas as temperaturas correspondentes ao máximo dos picos associados à acidez forte e fraca.

Pela Tabela 11 observa-se que todas as amostras apresentaram valores de acidez total muito inferior ao teor de alumínio, possível indicativo de que a maior parte do alumínio está em coordenação octaédrica nos poros ou em coordenação tetraédrica, mais inacessível dentro das paredes dos poros, ou até mesmo que grande parte do Al não foi incorporada.

Nos procedimentos de síntese direta, utilizando isopropóxido de alumínio, a acidez total dependia das relações Si/Al e H<sub>2</sub>O/HCl. De forma geral, quanto menor a razão Si/Al maior a acidez das amostras. Porém, de uma maneira geral, para uma mesma razão Si/Al quanto menor a razão H<sub>2</sub>O/HCl menor a acidez das amostras, apesar de amostras com baixa concentração de Al não terem apresentado uma tendência clara.

Para as amostras de Al-SBA-15 obtidas por síntese direta sem adição de ácido ao gel de síntese, observa-se um aumento da acidez com a diminuição da razão Si/Al, conforme esperado.

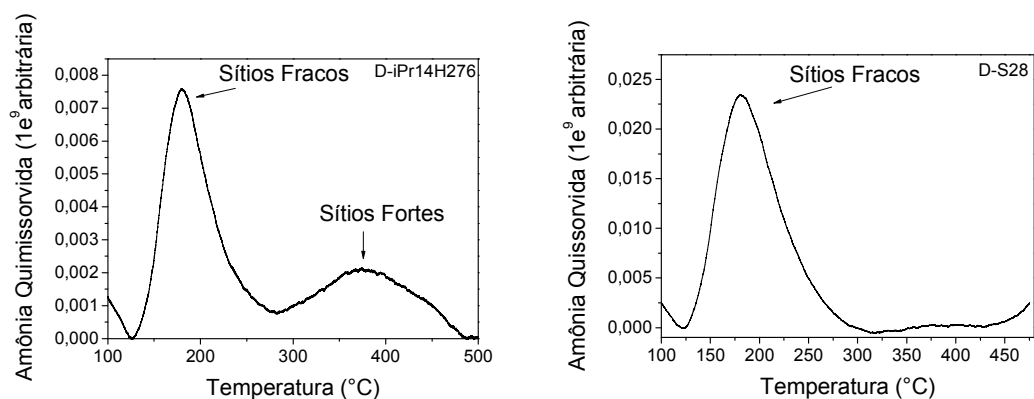
As amostras de Al-SBA-15 obtidas por incorporação de alumínio pós- síntese observa-se também um aumento da acidez com o aumento do teor de alumínio, sendo este procedimento o que apresentou melhores resultados de acidez. Entre as amostras sintetizadas por procedimento pós-síntese, destacou-se as amostras incorporadas com cloreto de alumínio, que apresentaram menores desvios em relação a acidez teórica

A análise da distribuição da força ácida de todas as amostras, conforme pode ser visto na Tabela 11 e exemplificado na Figura 24, mostra que apenas as amostras sintetizadas de forma direta com a utilização de HCl no gel de síntese possibilitou a formação tanto de sítios ácidos fortes (326 a 390°C) como sítios fracos (157 a 190°C). Os demais procedimentos possibilitaram apenas a formação de sítios fracos, embora eles apresentem uma força ácida um pouco mais elevada, chegando a 223°C.

No apêndice são apresentadas as curvas de dessorção de amônia para as demais amostras.

**Tabela 11:** Resultado da acidez total por TPD-NH<sub>3</sub> para as amostras preparadas por síntese direta e indireta.

Amostra	Acidez Total ( $\mu\text{molNH}_3/\text{g}$ cat)	Acidez Teórica $\mu\text{molAl}/\text{gcat}$	Força Ácida	
			Temperatura Sítios Fortes (°C)	Temperatura Sítios Fracos (°C)
<b>D-iPr7H276</b>	161	2120	326	177
<b>D-iPr7H137</b>	387		-	190
<b>D-iPr7H68</b>	195		370	184
<b>D-iPr14H276</b>	36	1120	374	180
<b>D-iPr14H137</b>	120		334	157
<b>D-iPr14H68</b>	8		-	-
<b>D-iPr28H276</b>	55	577	390	174
<b>D-iPr28H137</b>	38		351	168
<b>D-iPr28H68</b>	175		358	158
<b>D-S7</b>	333	2120	-	188
<b>D-S14</b>	122	1120	-	150
<b>D-S28</b>	117	577	-	180
<b>I-iPr7</b>	288	2120	-	223
<b>I-iPr14</b>	242	1120	-	208
<b>I-iPr28</b>	162	577	-	202
<b>I-C17</b>	756	2120	-	219
<b>I-C114</b>	702	1120	-	219
<b>I-C128</b>	145	577	-	214
<b>SBA-15 pura</b>	-2	0	-	-



**Figura 24:** Exemplo da distribuição da força ácida dos sítios ácidos formados.

### 4.3. Teste Catalítico

Na Tabela 12 são apresentados os resultados da avaliação catalítica das amostras utilizando a reação de craqueamento de n-decano a 480°C como teste. Observa-se que as amostras de Al-SBA-15 obtidas por síntese direta com adição de ácido ao gel de síntese apresentaram atividade catalítica semelhantes, exceto a amostra D-iPr7H276 que foi um pouco mais ativa. Para este procedimento não foi possível observar uma relação direta entre acidez, atividade e taxa de desativação.

Para as amostras obtidas por síntese direta sem adição de ácido ao gel de síntese, observa-se que aquela apresentando um teor de alumínio intermediário foi mais ativa e assim como para o procedimento no qual se fez uso de ácido no preparo do gel de síntese não foi possível observar uma relação direta entre acidez, atividade e taxa de desativação.

As amostras obtidas por incorporação de alumínio pós-síntese, utilizando cloreto de alumínio como fonte de alumínio, as atividades das amostras com razão Si/Al iguais a 7 e 14 são praticamente iguais, enquanto a atividade da amostra com Si/Al igual a 28 é menor. Isto segue a mesma tendência da acidez e taxa de desativação. As amostras com razão Si/Al 7 e 14 tem a menor acidez e maior taxa de desativação. Por outro lado, a amostra com razão Si/Al 28 tem menor acidez e volume de mesoporos.

Nas amostras obtidas por incorporação de alumínio pós-síntese utilizando o isopropóxido de alumínio observa-se um aumento da atividade com o aumento da razão Si/Al, assim como a taxa de desativação, apesar da diminuição da acidez das mesmas.

De forma geral, as amostras obtidas por incorporação de alumínio pós-síntese apresentaram maiores valores para atividades e a acidez.

Segue em anexo um cromatograma da reação de craqueamento de n-decano ( Figura 38), assim como gráficos de conversão por tempo para a mesma reação (Figura 31-37).

**Tabela 12:** Atividade, estabilidade catalítica para reação de craqueamento de n-decano e acidez das amostras de Al-SBA-15 .

<b>Amostra</b>	<b>Atividade Inicial Tempo de 2 min (<math>\mu\text{mol.g}^{-1}\text{h}^{-1}</math>)*</b>	<b>Taxa de Desativação (Voorhies)**</b>	<b>Acidez Total (<math>\mu\text{molNH}_3/\text{gcat}</math>)</b>
<b>D-iPr7H276</b>	12,49	0,49	161
<b>D-iPr7H137</b>	2,98	0,19	387
<b>D-iPr7H68</b>	6,31	0,22	195
<b>D-iPr14H276</b>	3,63	0,41	36
<b>D-iPr14H137</b>	4,43	0,27	120
<b>D-iPr14H68</b>	5,95	0,38	8
<b>D-iPr28H276</b>	1,94	0,22	55
<b>D-iPr28H137</b>	5,37	0,32	38
<b>D-iPr28H68</b>	3,89	0,36	175
<b>D-S7</b>	6,31	0,11	333
<b>D-S14</b>	9,48	0,55	122
<b>D-S28</b>	4,90	0,05	117
<b>I-iPr7</b>	10,29	0,14	288
<b>I-iPr14</b>	16,03	0,42	242
<b>I-iPr28</b>	17,51	0,67	162
<b>I-CI7</b>	18,15	0,15	756
<b>I-CI14</b>	18,37	0,12	702
<b>I-CI28</b>	3,62	0,25	145
<b>SBA-15</b>	3,90	0,34	-2

\*De acordo com a equação de Voorhies ( $a = c \times t^{-n}$ )

\*\*Atividade calculada para um reator diferencial ( $a = x \text{ Fa}_0/m_{\text{cat}}$ )

## 5. Conclusões

Seguindo a metodologia de estudo proposta, no presente trabalho foram obtidas amostras de Al-SBA-15 tanto nos procedimentos por síntese direta quanto naqueles em que o Al era incorporado por tratamento pós-síntese.

Observou-se que os procedimentos de síntese direta resultaram em amostras com maior grau de ordenamento. Dentre os procedimentos de síntese direta, o procedimento sem adição de ácido ao gel de síntese resultou em amostras com maior área superficial e volume de mesoporos primários.

Para o procedimento de síntese direta com adição de ácido ao gel de síntese apenas as amostras sintetizadas com razão Si/Al igual a 28 apresentaram um padrão no grau de ordenamento em função da concentração de ácido utilizada. Estas amostras apresentaram uma tendência ao aumento de sua área superficial e volume de mesoporos primários com a diminuição da razão molar  $H_2O/HCl$ . O aumento da concentração de ácido no gel de síntese deve ter contrabalanceado a baixa concentração de silício utilizado para essas amostras, possibilitando a formação de uma estrutura mais ordenada. De todos os procedimentos de síntese direta, a influência da razão molar Si/Al se mostra mais evidente para as amostras preparadas sem adição de ácido ao gel de síntese. Para elas, quanto maior a razão Si/Al, ou seja, menor a concentração de Al utilizada, maior a área superficial e diâmetro de poros.

Nos procedimentos de síntese indireta, para ambos os processos de incorporação, observou-se uma diminuição do grau de ordenamento e do volume de mesoporos das amostras contendo alumínio em relação à SBA-15 pura. Essa redução da porosidade está diretamente relacionada à formação de uma sobre camada de alumina na superfície dos poros. No entanto, as amostras apresentaram comportamento diferente com relação à razão molar Si/Al dependendo da fonte de Al utilizada. Amostras sintetizadas com isopropóxido de alumínio apresentam uma redução da área superficial com a diminuição da razão molar Si/Al. A interferência da concentração de Al fica mais nítida para o procedimento de incorporação utilizando cloreto de alumínio, apresentando uma redução do volume de mesoporos primários e área superficial com aumento da razão Si/Al. As diferenças encontradas estão possivelmente relacionadas ao grau de dissociação dos sais de alumínio nas soluções utilizadas, assim como a interferências relacionadas à concentração dos mesmos.

As amostras, de uma maneira geral, apresentaram um aumento da acidez com a diminuição da razão molar Si/Al, conforme esperado. Apenas as amostras sintetizadas por

síntese direta com adição de HCl não apresentaram um padrão claro dessa influência, apesar de terem sido as únicas a apresentar duas regiões de força ácida distintas. Isto se deve a interferência da concentração de HCl, que em alguns casos pode ter impossibilitado a formação de Al tetraédrico desejável na formação de sítios ácidos ativos.

Apesar das grandes flutuações encontradas nos valores de atividade para a reação de craqueamento de n-decano, as amostras de Al-SBA-15 apresentaram maiores valores de atividade quanto menores as razões molares de Si/Al e H<sub>2</sub>O/HCl quando se fez uso de HCl na etapa de síntese. Apenas o procedimento de incorporação no qual se utilizou isopropóxido de alumínio, apresentou uma relação inversa para razão Si/Al, ou seja, quanto maior a razão Si/Al maior a atividade.

## **6. Sugestões para Trabalhos Futuros**

Na análise da atividade do catalisador em questão, a pequena quantidade de catalisador utilizada, assim como a baixa velocidade espacial utilizada na reação de craqueamento, causou uma grande flutuação nos valores da atividade ao longo da corrida. Essa flutuação pode ser reduzida aumentando a quantidade de catalisador, o que possibilita também um aumento da velocidade espacial utilizada no processo, podendo reduzir erros no cálculo da atividade inicial.

Buscar formas de se utilizar hidrocarbonetos de cadeias maiores do que n-decano como reagentes na reação de craqueamento, também seria um ponto importante no estudo da atividade e eficácia das amostras de Al-SBA-15 em reação de craqueamento de frações mais pesadas de óleo.

Realizar RMN (ressonância magnética nuclear no estado sólido) das amostras de A-SBA-15, visando quantificar e qualificar os alumínio incorporados, assim como dos efluentes do processo de filtração das suspensões, e também uma melhor compreensão da influência das condições de síntese em cada processo de incorporação.

## 7. Referências Bibliográficas

- ARROIO, A., HONÓRIO, K. M., SILVA, A. B. F., Propriedades Químico-Quânticas Empregadas em Estudos das Relações Estrutura-Atividade. *Quim. Nova*, vol. 33, No. 3, 694-699, 2010.
- BACA, M., ROCHEFOUCAULD, E., AMBROISE, E., KRAFFT, M-J., HAJJAR, R., MAN, P. P., CARRIER, X., BLANCHARD, J., **Characterization of mesoporous alumina prepared by surface alumination of SBA-15**. *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 110, pag.232–241, 2008.
- BARRET, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P.; *J. Amer. Chem. Soc.*, vol.73, p.373, 1951. In: GOWOREK, J. et al., *Journal of Colloid and Interface Science*, vol.243, n.2, pag.427-432, 2001.
- BECK, J. S.; VARTULI, J. C.; ROTH, W. J.; LEONOWICZ, M. E.; KRESGE, C. T.; SCHMITT, K. D.; CHU, C. T. W.; OLSON, D. H.; SHEPPARD, E. W.; MCCULLEN, S. B.; HIGGINS, J. B.; SCHLENKERT, J. L. **A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates**. *J. Am. Chem. Soc.*, v.114, n.27, p.10834-10843, 1992.
- BHANGE, P.; BHANGE, D. S.; PRADHAN, S.; RAMASWAMY, V. **Direct synthesis of well-ordered mesoporous Al-SBA-15 and its correlation with the catalytic activity**. *Applied Catalysis A: General*, v.400, p.176-184, 2011.
- BRAGA, A. A. C.; MORGON, N. H. **Descrição Estrutural Cristalinas de Zeólitas**. *Quim. Nova*, Vol. 30, Nº 1, 178-188, 2007.
- BRUNAUER, S.; EMMET, P. H and TELLER, E. J. *Amer. Chem. Soc.*, vol.60, pag. 309, 1938.
- CIOLA, R. **Fundamentos da Catálise**. 1ª.ed. São Paulo: Moderna, (1981) 377.
- CORMA, A.; *Chem. Rev.*, v.95, p.559-614, 1995.
- CORMA, A., **From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis**. *Chemical Reviews*, vol. 97, p.2373-2419, 1997.
- CUNDY, C. S.; COX, P. A.; **The Hydrothermal Synthesis of Zeolites: History and Development from the Earliest Days to the Present Time**, *Chem. Rev.*, v.103, p. 663, 2003.
- DRAGOI, B., DUMITRIU, E., GUIMON, C., AUROUX, A., **Acidic and adsorptive properties of SBA-15 modified by aluminum incorporation**. *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 121, pag. 7–17, 2009.

ESQUIVEL, G. M.; RAMIREZ, J.; GUTIERREZ-ALEJANDRE, A. **HDS of 4,6-DMDBT over NiW/Al-SBA15 catalysts**. *Catalysis today*, v.148, p.36–41, 2009.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise heterogênea**. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa 1989.

GAO, C., QIU, H., ZENG, W., SAKAMOTO, Y., TERASAKI, O., SAKAMOTO, K., CHEN, Q., CHE, S., **Formation Mechanism of Anionic Surfactant-Templated Mesoporous Silica**. *Chem. Mater.*, vol. 18, pag. 3904-3914, 2006.

HINO, M., ARATA, K., **Solid Catalyst Treated With Anion .3. Reaction of Butane to Isobutane Catalyzed by Iron-Oxide Treated With Sulfate Ion**, Solid Superacid Catalyst. *Chem. Lett.*, (1979) 1259. *Apud* por SILVA, F. B. E., Dissertação (Mestrado em Química), Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.

HUA, W., YUE, Y., GAO, Z. **Acidity enhancement of SBA mesoporous molecular sieve by modification with  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$** . *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 170, pag. 195–202, 2001.

KAO, H. M., TING, C. C., CHAO, S. W. **Post-synthesis alumination of mesoporous silica SBA-15 with high framework aluminum content using ammonium hexafluoroaluminate**. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 235, pag. 200–208, (2005).

KUMARAN, G. M., GARG, S., SONI, K., KUMAR, M., GUPTA, J. K., SHARMA, L. D., RAMA RAO, K. S., MURALI DHAR, G., **Synthesis and characterization of acidic properties of Al-SBA-15 materials with varying Si/Al ratios**. *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 114, pag.103-109, 2008.

LI, Q., WUA, Z., TUA, B., PARK, S.S., HÁ, C., ZHAO, D., HIGHLY., **Hydrothermal stability of ordered mesoporous aluminosilicates Al-SBA-15 with high Si/Al ratio**, *Microporous and Mesoporous Materials* 135 (2010) 95–104.

LIN, N., YANG, J. Y., WU, Z. Y., WANG, H. J., ZHU, J. H. **Tailoring the Al-distribution and performance of mesoporous silica SBA-15 through one-pot synthesis**. *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 139, pag.130–137, 2011.

LIN, S., SHI, L., RIBEIRO CARROT, M. M. L., CORROT, P. J. M., ROCHA, J., LI, M. R., ZOU, X. D., **Direct synthesis without addition of acid of Al-SBA-15 with controllable porosity and high hydrothermal stability**. *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 142, pag. 526–534, 2011.

LUAN, Z.; HARTMANN, M.; ZHAO, D.; ZHOU, W.; KEVAN, L. **Alumination and Ion Exchange of Mesoporous SBA-15 Molecular Sieves**. *Chem. Mater.*, v.11, p.1621-1627, 1999.

LUNA, F. Jr.; **Modificação de zeólitas para uso em catálise**. Química Nova, Ed.24 (2001) 885-892.

MACBAIN, J.W., **The Sorption of Gases And Vapors by Solids**, Ruthedge & Sons, Londres 1932 *apud* D. W. Breck, Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry And Use, John Wiley & Sons, New York 1974.

MASCARENHAS, A. J. S., OLIVEIRA, E. C., PASTORE, H. O., **Peneiras Moleculares: Selecionando as Moléculas por seu Tamanho**. Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola, Ed. Especial 25, Universidade de Campinas, 2001.

MESA, M.; Sierra, L.; GUTH, J. L. **Contribution to the study of the formation mechanism of mesoporous SBA-15 and SBA-16 type silica particles in aqueous acid solutions**. Microporous and Mesoporous Materials, v.112, p.338–350, 2008.

MEYNEN, V., COOL, P., VAANSANT, F., **Verified syntheses of mesoporous materials**. Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 125, pag.170–223, 2009.

PLOTEGHER, F.; RIBEIRO, C., **Síntese e Caracterização de ZSM-5 para o Uso em Sistemas de Adsorção Química**. Comunicado 107 Técnico, EMBRAPA, São Paulo, São Carlos.

PERATHONER, S.; LANZAFAME, P.; PASSALACQUA, R.; CENTI, G.; SCHLOGL, R.; SU, D. S. **Use of mesoporous SBA-15 for nanostructuring titania for photocatalytic applications**. Microporous and Mesoporous Materials, Messina, Itália, 90, 347-361, 2005.

SALIBA, L. F. **Interação do complexo luminescente [Eu(tta)<sub>3</sub>] com sílica mesoporosa**. Ilha Solteira, 2009. p.47. Dissertação (Mestrado em Ciência dos materiais) – Programa de Pós-graduação em ciência dos materiais – Universidade Estadual Paulista, 2009.

SHUIE, W.; JIAHUI, H.; TONGHAO, W.; Ke, S.; HONGSU, W.; LIHONG, X.; HAIYAN, X.; LING, X.; JINGQI, G.; QIUBIN, K. **Synthesis, Characterization, and Catalytic Performance of Mesoporous Al-SBA-15 for *Tert*-butylation of Phenol**. Chinese Journal of Catalysis, v.27, p.9-14, 2006.

SMITH, G. V.; NOTHEISZ, F., **Heterogeneous catalysis in organic chemistry**. New York: Academic Press, 1999.

SOBRINHO, E. V., SOUSA-AGUIAR, E. F., **Introdução à Catálise Heterogênea**. In: 6º ENCAT / Escola de Catálise, A.S. Araújo; A.L. D. Ramos; L. A. M. Pontes, (eds.). Aracajú/SE.

SOLER-ILLIA, G. J. A. A.; SANCHEZ, C.; LEBEAU, B.; PATARIN, J. **Chemical Strategies To Design Textured Materials: from Microporous and Mesoporous Oxides to Nanonetworks and Hierarchical Structures**. Chem. Rev, v.102, p.4093-4138, 2002.

SOLVIAS, A. G., **Heterogeneous catalysis for fine chemicals production**. Catalysis Today, v.60, p.161–165, 2000.

SZCZODROWSKI, K., PRÉLOT, B., LANTENOIS, S., DOUILLARD, J-M., ZAJAC, J., **Effect of heteroatom doping on surface acidity and hydrophilicity of Al, Ti, Zr-doped mesoporous SBA-15.** *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 124, pag. 84–93, 2009.

VINU, A., MURUGESAN, V., BÖHLMANN, W., HARTMANN, M., **An Optimized Procedure for the Synthesis of AISBA-15 with Large Pore Diameter and High Aluminum Content.** *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, pag. 11496-11505, 2004.

WANG, J., LIU Q. **A simple method to directly synthesize Al-SBA-15 mesoporous materials with different Al contents.** *Solid State Communications*, vol. 148, pag.529-533, 2008.

YUE, Y., GÉDÉON, A., BONARDET, J-L., MELOSH, N., D'ESPINOSEA, J-B., FRAISSARDA, J., **Direct synthesis of AISBA mesoporous molecular sieves: characterization and catalytic activities.** *Chem. Commun.*, pag. 1967-1968, 1999.

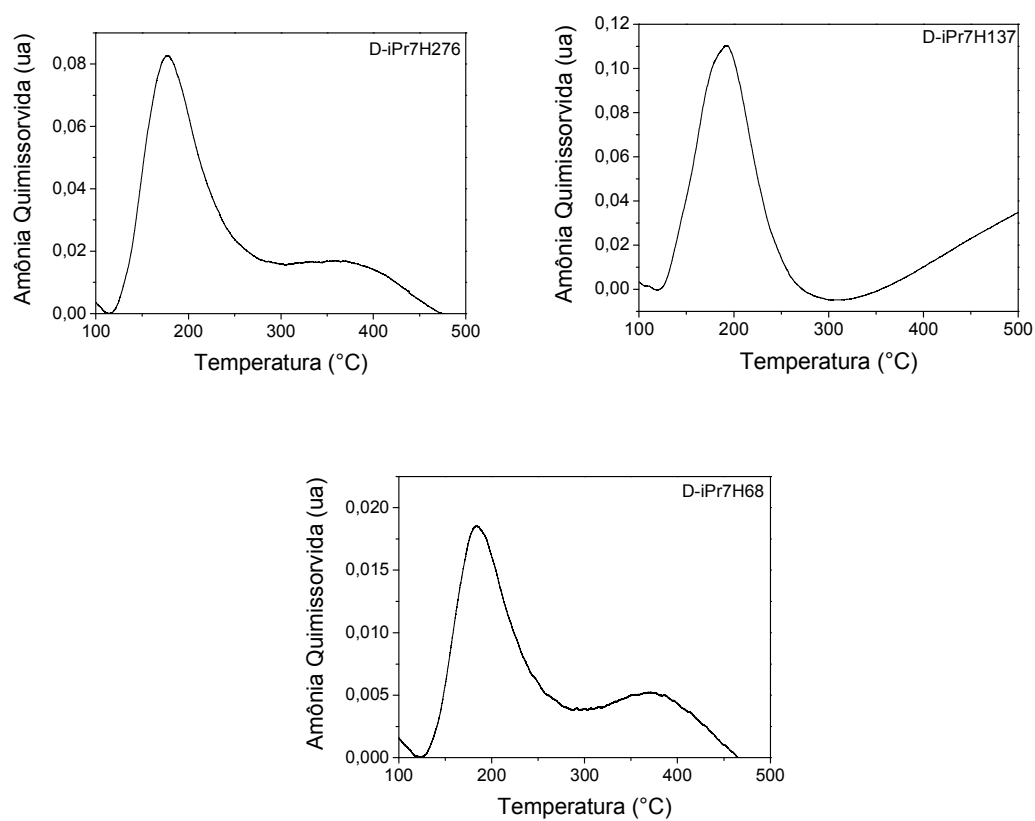
ZENG, S., BLANCHARD, J., BREYSSE, M., SHI, Y., SHU, X., NIE, H., LI, D., **Post-synthesis alumination of SBA-15 in aqueous solution: A versatile tool for the preparation of acidic Al-SBA-15 supports.** *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 85, pag. 297–304, 2005.

ZHAO, D.; FENG, J.; HUO, Q.; MELOSH, N.; FREDRICKSON, G. H.; CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D., **Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores.** *Science*, vol. 279, p. 548-552, 1998.

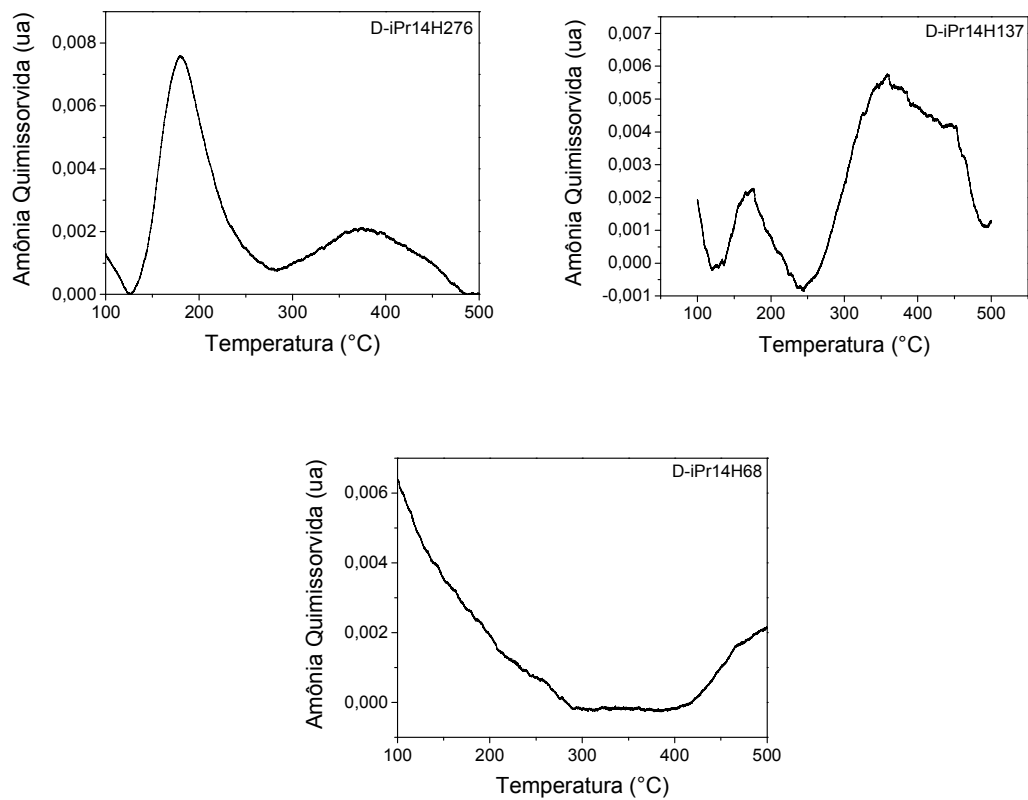
ZHAO, D., HUO, Q., FENG, J., CHMELKA, B. F., STUCKY, G. D., **Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures.** *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 120, pag. 6024-6036, 1998.

## 8. Anexo

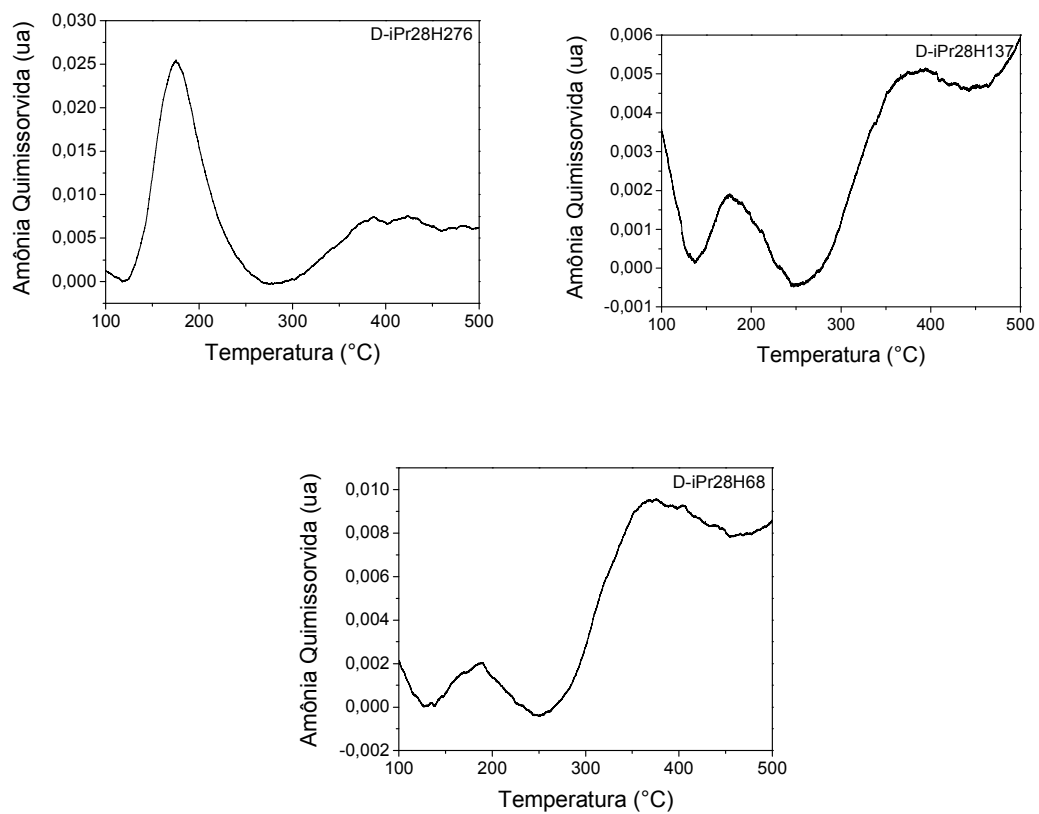
### 8.1. Curvas de Dessorção de Amônia a Temperatura Programada



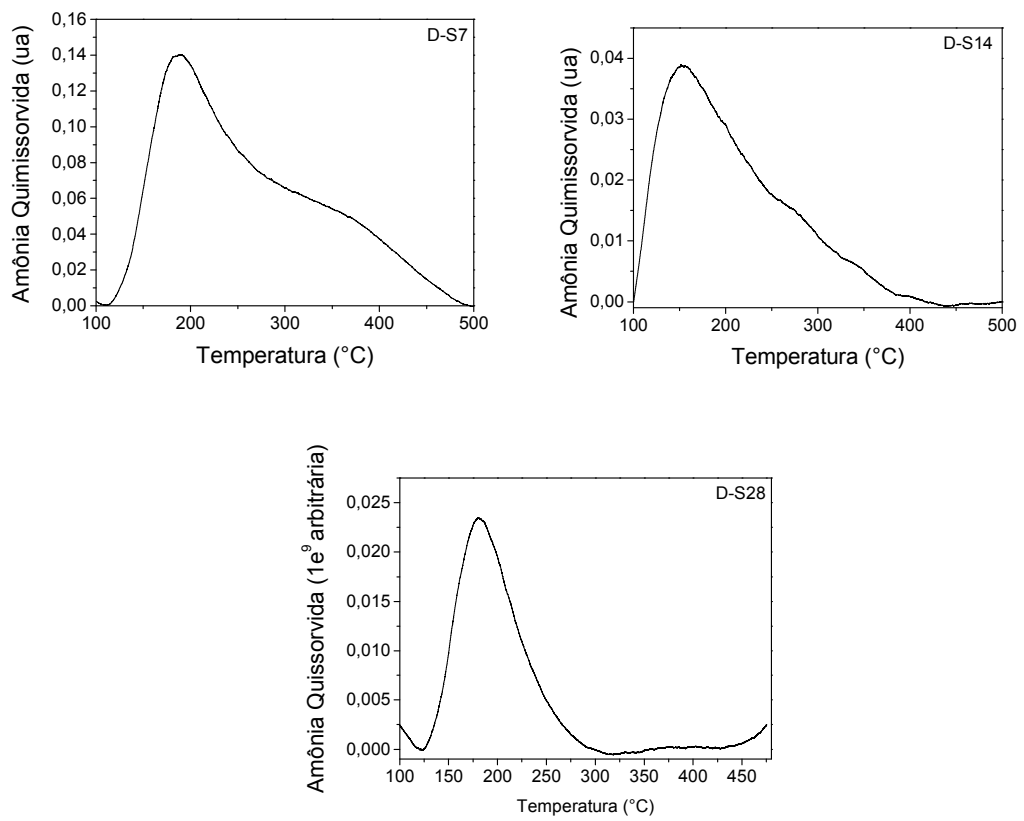
**Figura 25:** Exemplo da distribuição da força ácida das amostras D-iPr7H276, D-iPr7H137 e D-iPr7H68.



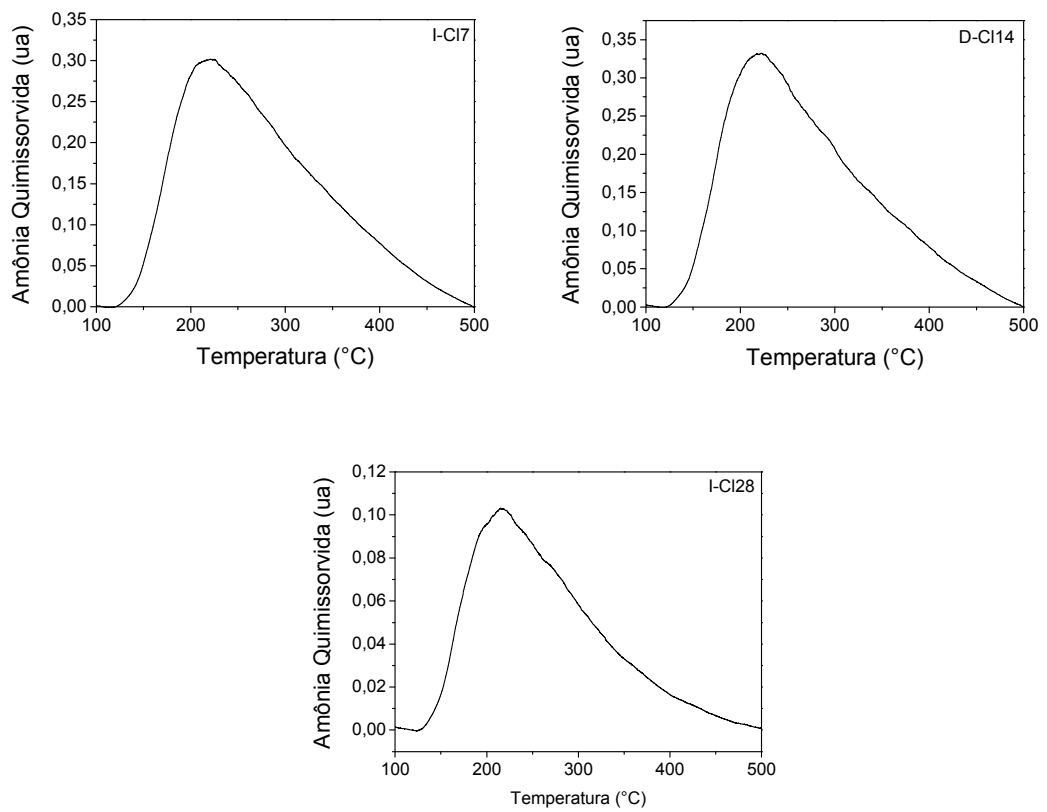
**Figura 26:** Exemplo da distribuição da força ácida das amostras D-iPr14H276, D-iPr14H137 e D-iPr14H68.



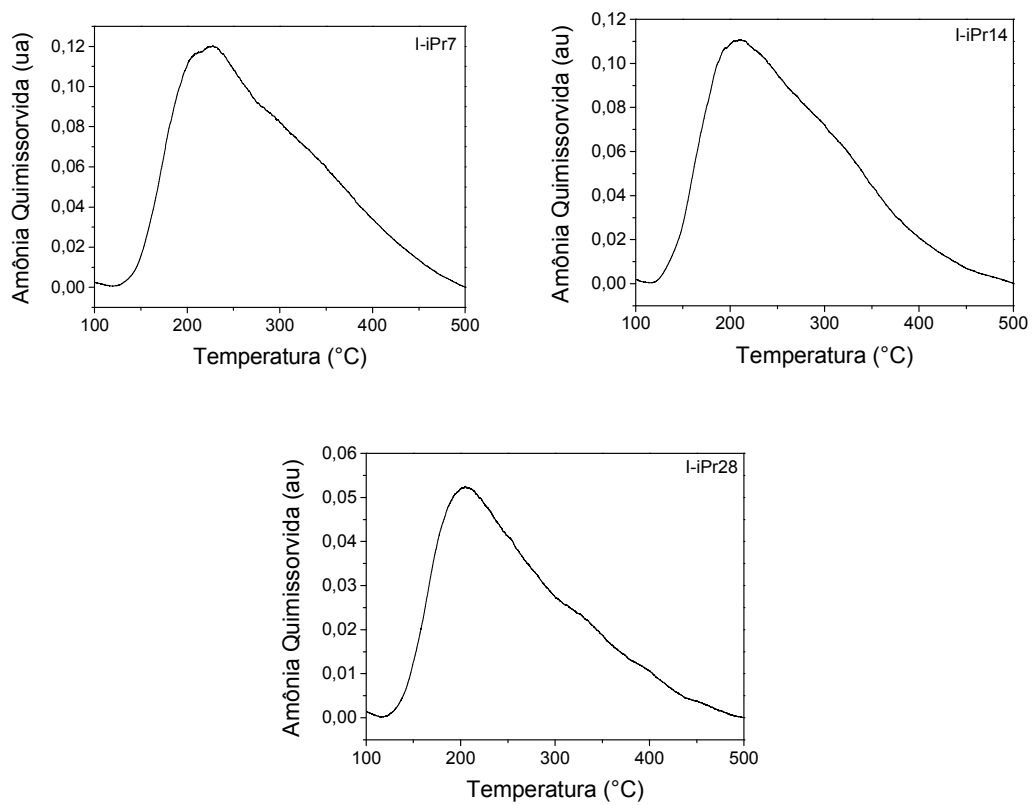
**Figura 27:** Exemplo da distribuição da força ácida das amostras D-iPr28H276, D-iPr28H137 e D-iPr28H68.



**Figura 28:** Exemplo da distribuição da força ácida das amostras D-S7, D-S14 e D-28.

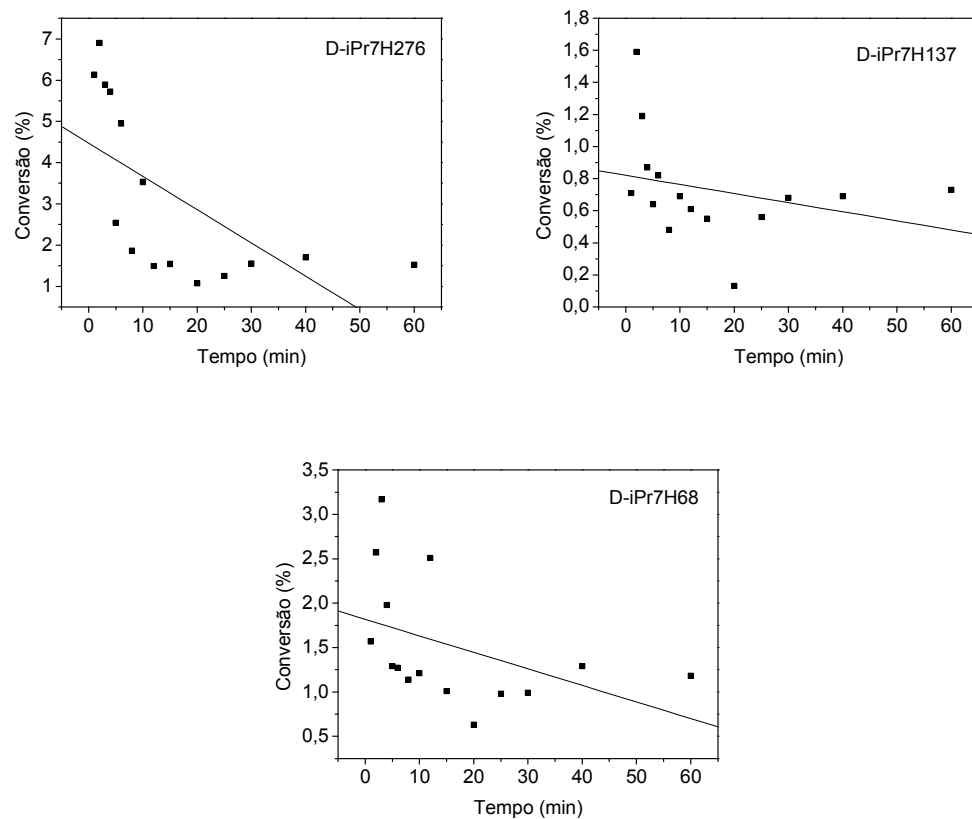


**Figura 29:** Exemplo da distribuição da força ácida das amostras I-C17, I-C114 e I-C128.

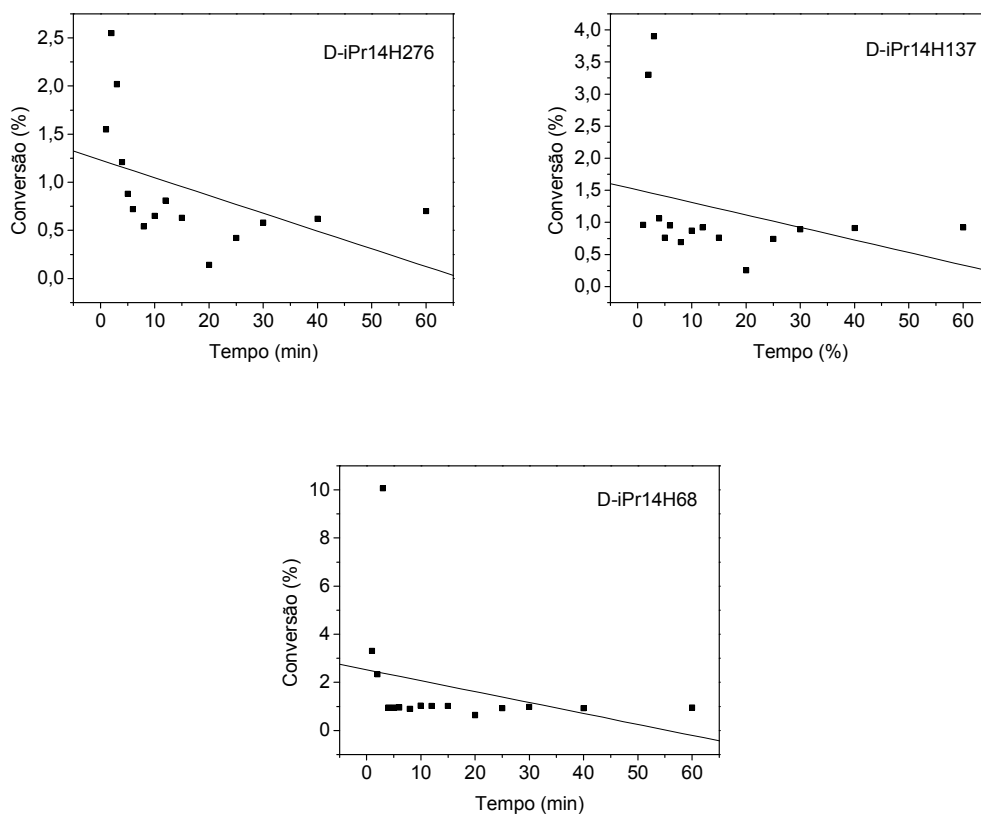


**Figura 30:** Exemplo da distribuição da força ácida das amostras I-iPr7, I-iPr14 e I-iPr28.

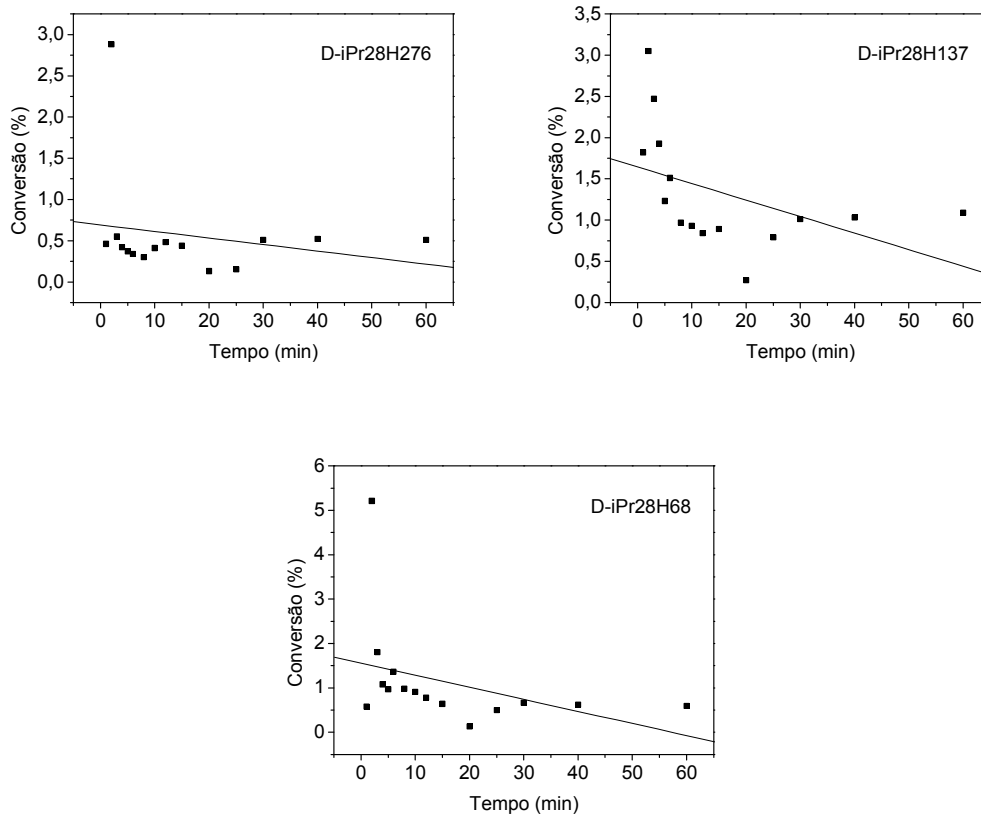
## 8.2. Teste Catalítico (Conversão X Tempo)



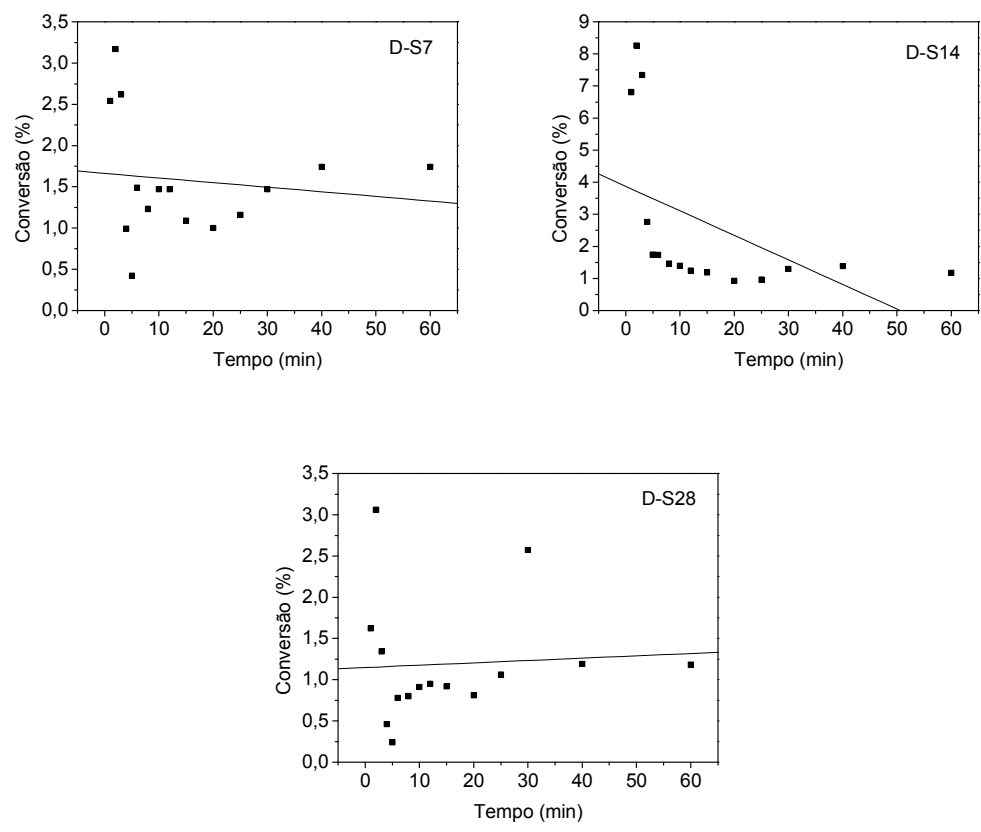
**Figura 31:** Conversão X Tempo para as amostras de síntese direta de razão molar Si/Al igual a 7, variando a concentração de HCl.



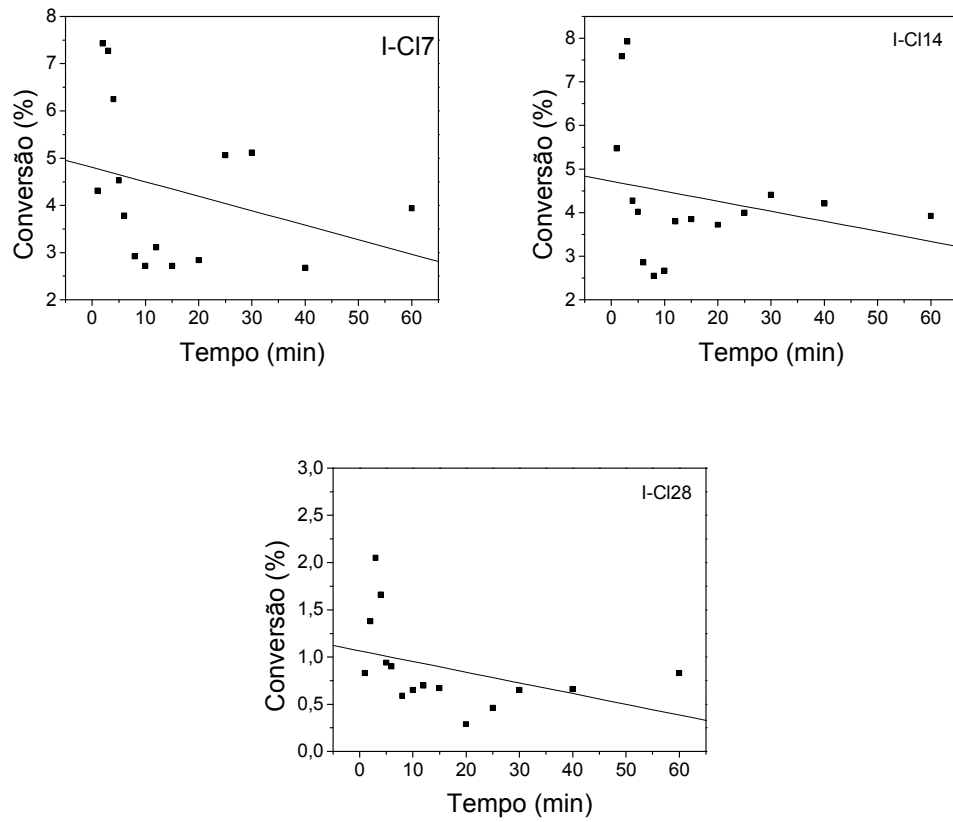
**Figura 32:** Conversão X Tempo para as amostras de síntese direta de razão molar Si/Al igual a 14, variando a concentração de HCl.



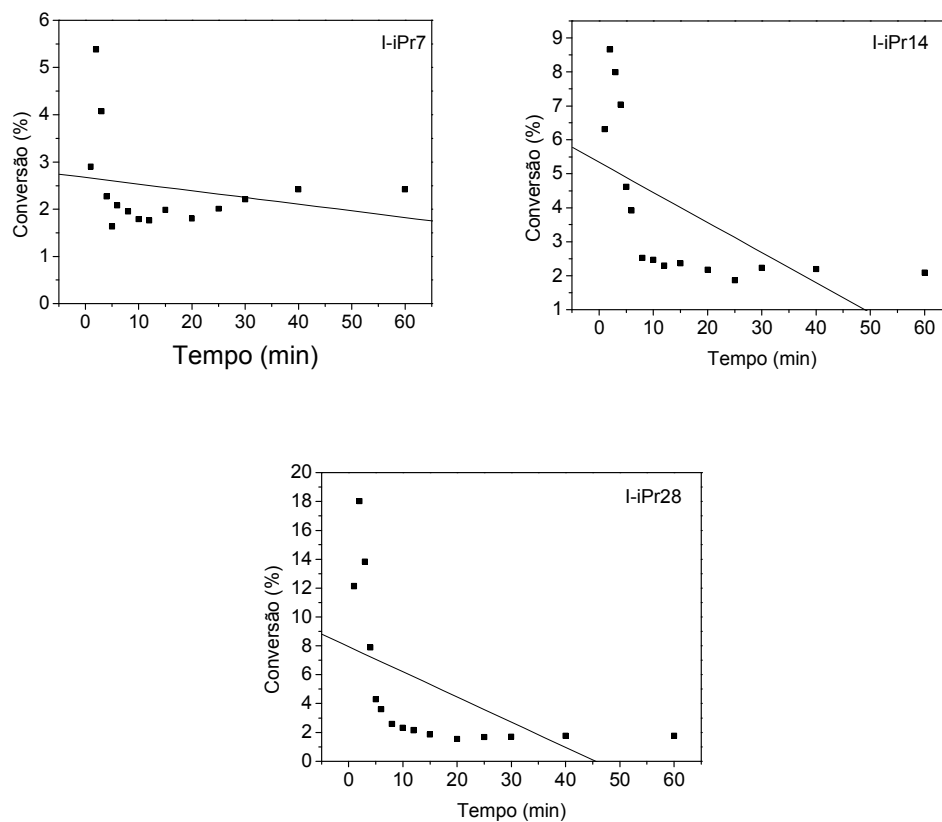
**Figura 33:** Conversão X Tempo para as amostras de síntese direta de razão molar Si/Al igual a 28, variando a concentração de HCl.



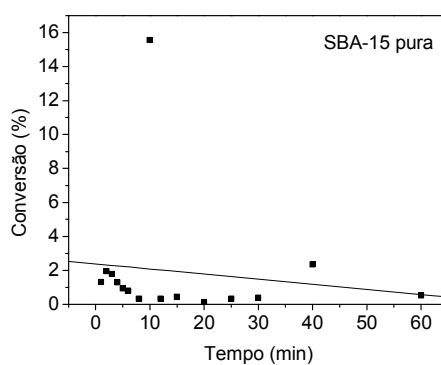
**Figura 34:** Conversão X Tempo para as amostras de síntese direta sem adição de HCl.



**Figura 35:** Conversão X Tempo para as amostras de síntese indireta, utilizando cloreto de alumínio, variando a razão molar Si/Al.

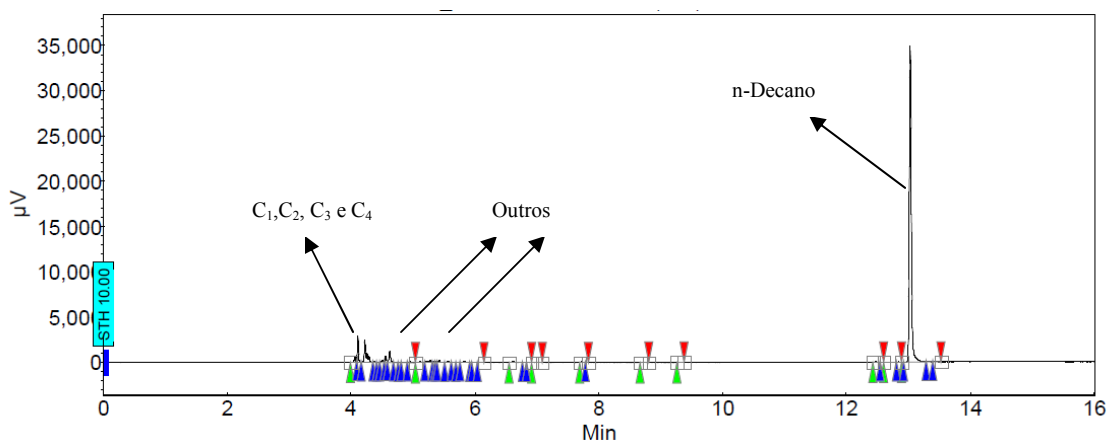


**Figura 36:** Conversão X Tempo para as amostras de síntese indireta, utilizando isopropóxido de alumínio, variando a razão molar Si/Al.



**Figura 37:** Conversão X Tempo para a amostra de SBA-15 pura.

### 8.3. Cromatograma do Efluente da Reação de Craqueamento de n-decano



**Figura 38:** Cromatograma da reação de craqueamento de n-decano usando I-iPr28 como catalisador.

### 8.4. Publicações

Fenandes, L.D, SENA, F. C., Figueiroa, B.S., **Síntese e Caracterização de SAPO-34 e MeAPSO-34** In: 15 ° Congresso Brasileiro de Catálise e 5° Congresso de Catálise do Mercosul, 2009, Armação de Búzios. Anais do 15 ° Congresso Brasileiro de Catálise e 5° Congresso de Catálise do Mercosul. , 2009. v.1. p.1 – 5.

Fenandes, L.D, Figueiroa, B.S, SENA, F. C., **Síntese e Caracterização de Zeólita Beta em Meio Seco** In: XXI Simpósio Iberoamericano de Catálise, 2008, Benalmádena - Málaga - Espanha. Anais do XXI Simpósio Iberoamericano de Catálise. , 2008. p.929 – 935.

Fenandes, L.D, Figueiroa, B.S, SENA, F. C., **Síntese e Caracterização de Zeólita Beta em meio Seco** In: VII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, 2008, São Carlos. Anais do VII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica. , 2008. p.1 – 6.

Sena, Fagner Calegario ; de Souza, Bianca Figueirôa ; de Almeida, Núbia Caroline ; Cardoso, Jonathan Simonace ; Fernandes, Lindoval Domiciano . **Influence of framework composition over SAPO-34 and MeAPSO-34 acidity**. Applied Catalysis. A, General, v. 406, p. 59-62, 2011.