



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO  
DE JANEIRO**

**INSTITUTO DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM  
ENGENHARIA QUÍMICA**

SÍNTESE DE PENEIRAS MOLECULARES MESOPOROSAS COM  
DIFERENTES TAMANHOS DE POROS E ATIVAS PARA A CATÁLISE  
ÁCIDA

**Seropédica  
junho de 2004**



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

**SÍNTESE DE PENEIRAS MOLECULARES MESOPOROSAS COM  
DIFERENTES TAMANHOS DE POROS E ATIVAS PARA A  
CATÁLISE ÁCIDA**

**FRANCISCO DOS SANTOS BASTOS**

*Sob a Orientação do Professor*

**LINDOVAL DOMICIANO FERNANDES**

Dissertação submetida como  
requisito parcial para obtenção do  
grau de Mestre em Ciências em  
Engenharia Química

**Seropédica**

**junho de 2004**

**À minha esposa e aos meus pais.**

## AGRADECIMENTOS

Agradeço, em primeiro lugar a Deus, pois nas horas mais difíceis Ele esteve presente na minha vida. Sem a Sua ajuda não teria feito este trabalho, nem tampouco a Graduação;

Agradeço à minha esposa, aos meus pais e demais familiares pelo apoio, carinho e compreensão;

Agradeço ao professor Lindoval Domiciano Fernandes pela paciência, extrema dedicação na orientação e amizade;

Agradeço a toda irmandade da CCB de Coelho Neto no Maranhão e do km 49 no Rio de Janeiro. Aos pais adotivos que ganhei em Seropédica;

Agradeço aos companheiros de quarto no alojamento da Rural (onde residi esses anos);

Agradeço a todos os professores desta Universidade, dos Departamentos por onde passei, aos funcionários, especialmente aos professores e funcionários do DEQ.

Agradeço de forma especial à professora Teresa Alpande, por todo o seu carinho e ajuda nos primeiros anos de Graduação;

Agradeço a todos os amigos da Turma de 97 I, aos Klingons (Luilson, Serenotti e Paulão), por o todo o incentivo e companheirismo;

Agradeço à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ) pela concessão da bolsa de mestrado;

Agradeço ao NUCAT/PEQ/COPPE/UFRJ pela realização das análises por adsorção de N<sub>2</sub> e DRX;

Agradeço a Jorge Trota Filho e ao INMETRO pelas análises por TEM.

...

Enfim, a todos que de alguma forma, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

## RESUMO

BASTOS, Francisco dos Santos. **Síntese de Peneiras Moleculares Mesoporosas MCM-41 Com Diferentes Tamanhos de Poros e Ativas Para a Catálise Ácida.** Seropédica: UFRRJ, 2004 (Dissertação – Mestrado em Engenharia Química, Tecnologia Química).

Os materiais mesoporosos da família M41S têm um grande potencial tecnológico, principalmente em aplicações que necessitem do uso de catalisadores ácidos ou de oxidação para processar substâncias cujas moléculas apresentem diâmetros cinéticos relativamente grandes, pois os mesmos apresentam uma alta área superficial (em torno de  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ ), uma distribuição de tamanho de poros bem estreita na faixa de 20-30Å e a possibilidade de incorporação de elementos que lhe conferem uma função ácida. Neste trabalho, amostras de peneiras moleculares mesoporosas MCM-41 foram sintetizadas a partir de um gel tendo a seguinte composição: 1,0 SiO<sub>2</sub>:0,12 CTABr:0,28 TMAOH:26-100 H<sub>2</sub>O, a temperaturas de 100-150°C por períodos de 1-40 dias. Para a incorporação de uma função ácida dois métodos foram utilizados: a adição de hidróxido de alumínio ao gel de síntese e a impregnação de heteropoliácidos. A caracterização foi feita por difração de raios X (DRX) e adsorção de N<sub>2</sub>, onde foi possível verificar que amostras apresentando valores mais altos de distância interplanar  $d_{(100)}$  foram obtidas nas sínteses a temperaturas mais altas por um tempo mais longo. Tempos de síntese mais longos a 150°C resultaram em amostras com maior estabilidade hidrotérmica. Também verificou-se que a incorporação do alumínio dá origem a amostras menos ordenadas e que a incorporação de heteropoliácido dá origem a amostras bem ordenadas. As amostras ácidas foram avaliadas cataliticamente na reação de craqueamento de cumeno.

**Palavras chave:** Materiais Mesoporosos, Al-MCM-41, Heteropoliácidos, Craqueamento.

## ABSTRACT

The mesoporous materials of the family M41S have a great technological potential, mainly in applications that need the use of acid catalysts or oxidation to process substances whose molecules present relatively large kinetic diameters, because their pore size distribution present a high superficial area (around 1000 m<sup>2</sup>/g), large narrow distribution of size of pores in the 20-30Å range and the possibility of incorporation of elements that originate an acid function. In this work, samples of mesoporous molecular sieves MCM 41 were synthesized starting from a gel that have the following composition: 1.0 SiO<sub>2</sub>:0.12 CTABr: 0.28 TMAOH: 26-100 H<sub>2</sub>O, at temperatures of 100-150°C for periods of 1-40 days. For the incorporation of an acid function two methods were used: addition of aluminum hydroxide to the synthesis gel and the heteropoly acids impregnation. The characterization was made by X-ray diffraction (XDR) and N<sub>2</sub> adsorption, where it was possible to verify that samples presenting higher values of d-spacing d<sub>(100)</sub> were obtained in the syntheses at higher temperatures for a longer time. Longer times of synthesis to 150°C resulted in samples with high hydrothermal stability. It was also verified that the incorporation of the aluminum gives rise to less orderly samples and that the heteropoly acid incorporation gives well ordered samples. The acid samples were catalytic evaluated in the cumene cracking reaction at 300°C.

Key-words: Mesoporous materials, Al-MCM-41, Heteropoly acids, Cracking.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>4</b>
<b>2.1 - Introdução.....</b>	<b>4</b>
<b>2.2 – Síntese de Materiais Mesoporosos Ordenados.....</b>	<b>5</b>
<b>2.2.1 – Materiais obtidos por métodos sol-gel .....</b>	<b>6</b>
<b>2.2.2– Influência do pH .....</b>	<b>6</b>
<b>2.2.3 - Influência do agente tensoativo .....</b>	<b>8</b>
<b>2.2.4 – Efeito das condições de síntese sobre o diâmetro de poros .....</b>	<b>11</b>
<b>2.2.5 - Efeito da fonte de alumínio.....</b>	<b>12</b>
<b>2.2.6 - Efeito das condições de síntese .....</b>	<b>15</b>
<b>2.2.7 – Efeito da remoção do tensoativo.....</b>	<b>17</b>
<b>2.3 – Mecanismo de Síntese.....</b>	<b>21</b>
<b>2.3.1 – A hipótese da mobil .....</b>	<b>21</b>
<b>2.3.2 – A rota iônica .....</b>	<b>24</b>
<b>2.3.3 – A utilização de tensoativos neutros .....</b>	<b>24</b>
<b>2.4– Caracterização das mesoestruturas por difração de raios X.....</b>	<b>25</b>
<b>2.4.1 – A fase hexagonal: MCM-41 .....</b>	<b>25</b>
<b>2.4.2 – A fase cúbica: MCM-48 .....</b>	<b>28</b>
<b>2.4.3 – A fase lamelar: MCM-50 .....</b>	<b>29</b>
<b>2.4.4 – Análise termogravimétrica .....</b>	<b>29</b>
<b>2.4.5 – Estabilidade térmica e hidrotérmica .....</b>	<b>30</b>
<b>2.4.6 – Propriedades texturais .....</b>	<b>31</b>
<b>2.4.7 – Propriedades ácidas.....</b>	<b>33</b>
<b>2.5 – Propriedades Catalíticas e Aplicações do Material MCM-41 .....</b>	<b>33</b>
<b>2.6 – A Incorporação de Metais às Paredes da MCM-41 .....</b>	<b>33</b>
<b>2.6.1 – A incorporação de alumínio .....</b>	<b>36</b>
<b>2.6.2 – A incorporação de heteropoliácidos (HPAS) .....</b>	<b>36</b>
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>38</b>
<b>3.1 – Reagentes.....</b>	<b>38</b>
<b>3.2 – Síntese das amostras de MCM-41 .....</b>	<b>38</b>
<b>3.2.1 – Síntese das amostras puramente silíceas .....</b>	<b>38</b>
<b>3.2.2 – Síntese das amostras contendo alumínio .....</b>	<b>38</b>
<b>3.2.3 – Síntese das amostras contendo heteropoliácidos .....</b>	<b>38</b>

3.2.4 – O processo de cristalização .....	39
3.2.5 – Calcinação das amostras .....	39
3.2.6 – Nomenclatura das amostras .....	39
3.4 – Caracterização das Amostras .....	40
3.4.1 – Difração de raios X.....	40
3.4.2 – Teste de estabilidade.....	40
3.4.3 – Isotermas de adsorção – dessorção de nitrogênio.....	40
3.5 – Avaliação Catalítica.....	42
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	43
4.1 – Difractogramas das Amostras.....	43
4.2 – Efeito do Tratamento Térmico .....	47
4.3 – Propriedades Texturais das Amostras .....	48
4.4 – Estabilidade Hidrotérmica .....	49
4.5 – Efeito da Incorporação de Alumínio.....	50
4.6 – Efeito da Incorporação de Heteropoliácido .....	51
4.7 – Resultados da Avaliação Catalítica.....	52
5. CONCLUSÕES.....	55
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	56



## ÍDICE DE FIGURAS

<b>Figura 2.1.</b> Classificação e tipos de sólidos porosos em função do diâmetro de seus poros .....	5
<b>Figura 2.2.</b> Publicações sobre sólidos mesoporosos (M41S) segundo a Science Citex Index (SCI) de 1991 a 1996.....	7
<b>Figura 2.3.</b> Diagrama de fases do sistema CTABr em água. Representação esquemática das estruturas de cristal líquido Hexagonal (H1), Cúbica descontínua (V1) e Lamelar (L).....	10
<b>Figura 2.4.</b> Diagrama espacial de síntese de nanoestruturas de silicato.....	11
<b>Figura 2.5.</b> Espectros de $^{27}\text{Al}$ -NMR de aluminossilicatos mesoporos preparados com diferentes precursores de alumínio.....	1414
<b>Figura 2.6.</b> Deterioração da quantidade total de átomos de Al após a calcinação de $\text{NH}_4^+$ -MCM-41 (Si/Al=30) a diferentes temperaturas.....	1515
<b>Figura 2.7:</b> Difratogramas de raios X das amostras obtidas da síntese utilizando-se o Aerosil 200 como fonte de sílica. Síntese a 100°C, amostras frescas (a) e calcinadas (b). Síntese a 150°C, amostras frescas (c) e calcinadas (d).....	1818
<b>Figura 2.8:</b> Difratogramas de raios X das amostras obtidas da síntese utilizando-se o Ludox HS40 como fonte de sílica. Síntese a 100°C, amostras frescas (a) e calcinadas (b). Síntese a 150°C, amostras frescas (c) e calcinadas (d).....	1919
<b>Figura 2.9.</b> Difratogramas de raios X das amostras obtidas da síntese utilizando-se o tetraetóxi-silano como fonte de sílica. Síntese a 100°C, amostras frescas (a) e calcinadas (b). Síntese a 150°C, amostras frescas (c) e calcinadas (d).....	2020
<b>Figura 2.10.</b> Mecanismo de síntese proposto por Beck et al.....	2222
<b>Figura 2.11.</b> Mecanismo de formação da MCM – 41.....	2323
<b>Figura 2.12.</b> Mecanismo de formação da MCM – 41.....	2323
<b>Figura 2.13.</b> Mecanismo de formação da MCM-41 proposto por Stucky et al.....	2424
<b>Figura 2.14.</b> Difratogramas de raios X padrões da fase Hexagonal (MCM-41), Cúbica (MCM-48), e Lamelar (MCM-50).....	2626
<b>Figura 2.15.</b> Micrografia (TEM) de amostra de MCM-41.....	2727
<b>Figura 2.16.</b> Esquema da estrutura da MCM-41.....	2828
<b>Figura 2.17.</b> Espectros de RMN de $^{29}\text{Si}$ de uma amostra de MCM-41 calcinada.....	2929
<b>Figura 2.18.</b> TG/DTA de Si-MCM-41 em ar. Análise Termogravimétrica (TG): abscissa direita, curva a; Análise Térmica Diferencial (DTA): abscissa esquerda, curva b.....	3131
<b>Figura 2.19.</b> TG/DTA de Al-MCM-41 em ar com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 32$ . Análise Termogravimétrica (TG): abscissa direita, curva a; Análise Térmica Diferencial (DTA): abscissa esquerda, curva b.....	3232
<b>Figura 2.20.</b> Isoterma de uma amostra de MCM-41 preparada usando-se o CTABr como tensoativo.....	32

<b>Figura 3.1.</b> Programação de temperatura para a calcinação das amostras.....	39
<b>Figura 3.2.</b> Programação de temperatura para a análise dos produtos de reação. ....	42
<b>Figura 4.1.</b> Difratogramas de raios X das amostras sintetizadas com razão $H_2O/SiO_2=26$ , amostras frescas (a) e calcinadas (b). ....	43
<b>Figura 4.2.</b> Difratogramas de raios X das amostras sintetizadas com razão $H_2O/SiO_2=50$ , amostras frescas (a) e calcinadas (b). ....	44
<b>Figura 4.3.</b> Difratogramas de raios X das amostras sintetizadas com razão $H_2O/SiO_2=100$ , amostras frescas (a) e calcinadas (b). ....	44
<b>Figura 4.4.</b> Difratogramas de raios X das amostras de MCM-41 sintetizadas a temperatura de $100^\circ C$ (a) e $135^\circ C$ , por diferentes períodos de tempo (1-40 dias) a partir de um gel apresentando razão molar $H_2O/SiO_2$ igual a 100.....	45
<b>Figura 4.5.</b> Difratogramas de raios X das amostras de MCM-41 sintetizadas a temperatura de $150^\circ C$ (a) por diferentes períodos de tempo (1-10 dias) a partir de um gel apresentando razão molar $H_2O/SiO_2$ igual a 100 e variando-se a temperatura de cristalização, para um tempo de síntese de 10 dias (b).....	45
<b>Figura 4.6.</b> Isoterma de adsorção (símbolos vazios) e dessorção (símbolos cheios) de nitrogênio sobre a amostra MA ( $150^\circ C/48h$ ) calcinada e sua distribuição de tamanho de poros pelo método de Broekhoff-deBoer utilizando a equação de Frenkel-Halsey-Hill. ....	48
<b>Figura 4.7.</b> Isoterma de adsorção (símbolos vazios) e dessorção (símbolos cheios) de nitrogênio sobre a amostra MA ( $150^\circ C/24h$ ) calcinada e sua distribuição de tamanho de poros pelo método de Broekhoff-deBoer utilizando a equação de Frenkel-Halsey-Hill. ....	49
<b>Figura 4.8.</b> Isoterma de adsorção (símbolos vazios) e dessorção (símbolos cheios) de nitrogênio sobre a amostra MB ( $135^\circ C/5d$ ) calcinada e sua distribuição de tamanho de poros pelo método de Broekhoff-deBoer utilizando a equação de Frenkel-Halsey-Hill. ....	49
<b>Figura 4.9.</b> Difratogramas de raios X das amostras calcinadas com razão $H_2O/SiO_2=100$ e temperatura de síntese igual a $150^\circ C$ (a) e tempo de síntese igual a 10 dias (b), após o teste de estabilidade.....	50
<b>Figura 4.10.</b> Difratogramas de raios X das amostras de Al-MCM-41. ....	51
<b>Figura 4.11.</b> Difratogramas de raios X das amostras de MCM-41 contendo heteropoliácido. ....	50
<b>Figura 4.12.</b> Variação da conversão total (a e c) e de craqueamento (b e d) do cumeno nos catalisadores Al-MCM-41 em função do tempo de campanha para WHSV igual a 4,6 g/g cat/h (a e b) e WHSV igual a 2,2 g/g cat/h (c e d).....	53
<b>Figura 4.13.</b> Variação da conversão total (a e c) e de craqueamento (b e d) do cumeno nos catalisadores HPA-MCM-41 em função do tempo de campanha para WHSV igual a 4,6 g/g cat/h (a e b) e WHSV igual a 2,2 g/g cat/h (c e d).....	54
<b>Figura 4. 14.</b> Seletividade das de Al-MCM-41 (a e b) e de HPA-MCM-41 (c e d) em função do tempo de campanha para WHSV igual a 4,6 g/g cat/h (a e c) e WHSV igual a 2,2 g/g cat/h (b e d).....	53
<b>Figura 4. 15.</b> Variação da conversão total (a e c) e de craqueamento (b e d) do cumeno nos catalisadores HPA-MCM-41 em função do tempo de campanha para WHSV igual a 4,6 g/g cat/h (a e b) e WHSV igual a 2,2 g/g cat/h (c e d).. ....	54

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 2.1.</b> Transição de fases como uma função do empacotamento efetivo local do tensoativo.....	9
<b>Tabela 2.2.</b> Aplicações da MCM-41 como catalisador ácido em reações de processo de Química Fina e em reações de hidrocarbonetos de interesse na indústria do petróleo. ....	34
<b>Tabela 2.3.</b> Aplicações da MCM-41 como catalisador de oxi-redução .....	35
<b>Tabela 2.4.</b> Aplicações da MCM-41 como suporte a outros catalisadores por um processo de impregnação ou troca iônica. ....	35
<b>Tabela 4.1.</b> Variação da distância interplanar ( $d_{100}$ ) com a calcinação para as amostras sintetizadas em diferentes tempos de síntese.....	47
<b>Tabela 4.2.</b> Caracterização textural das amostras de MCM-41.....	50

# CAPÍTULO I

## INTRODUÇÃO

Sólidos inorgânicos porosos têm grande utilidade como catalisadores e adsorventes para muitas aplicações industriais. A presença de porosidade permite que as moléculas tenham acesso a valores relativamente elevados de área superficial, aos quais estão associados valores também altos para as atividades catalíticas e adsorptivas. Os materiais porosos em uso atualmente podem ser classificados com base nos detalhes de sua microestrutura em três grandes grupos, quais sejam: os suportes amorfos ou paracristalinos, as peneiras moleculares cristalinas e os materiais lamelares modificados (Beck, 1992; Kresge *et al.*, 1992a; Kresge *et al.*, 1992b).

Materiais amorfos ou paracristalinos representam uma importante classe de sólidos inorgânicos que encontraram aplicações industriais por muitos anos. Exemplos típicos destes materiais são as sílicas amorfas e as aluminas paracristalinas. A estrutura das sílicas é formada por partículas densas apresentando 100-250 Å, sendo a porosidade resultante dos espaços interpartículas. Assim, sua estrutura não possui um ordenamento a longa distância e seus poros tendem a apresentar uma distribuição de tamanhos bastante larga.

Materiais paracristalinos, tais como as aluminas, também apresentam uma distribuição de tamanhos de poros larga, porém seus difratogramas de raios X são mais definidos, sendo normalmente constituídos por alguns picos largos. A microestrutura destes materiais é formada por pequenas regiões cristalinas de fases condensadas de alumina e sua porosidade resulta dos espaços irregulares entre estas regiões. Os poros presentes nestes dois tipos de materiais se encontram na região dos mesoporos, na faixa de 13-200 Å.

Em contraste com estes tipos de sólidos de estrutura mal definida, existem materiais cuja distribuição de tamanho de poros é muito estreita porque é controlada precisamente pela natureza cristalina de sua micro-estrutura. Estes materiais recebem a denominação de peneiras moleculares, sendo as zeólitas seus membros mais importantes.

As peneiras moleculares, em especial as zeólitas, apresentam propriedades catalíticas para vários tipos de reações envolvendo de hidrocarbonetos e outros compostos orgânicos. As zeólitas são aluminossilicatos tendo uma estrutura cristalina definida, apresentando poros e cavidades com dimensões moleculares. Estes canais e cavidades são uniformes em tamanho para uma zeólita específica, pois são definidos pela sua própria estrutura cristalina. O termo peneira molecular vem do fato de as dimensões destes poros serem tais que permitem a adsorção de moléculas apresentando certas dimensões, enquanto rejeitam outras de dimensões maiores.

No entanto, os poros das peneiras moleculares cobrem apenas uma pequena faixa de diâmetros até aproximadamente 15 Å, sendo que os membros mais comuns apresentam poros na faixa de 6-8 Å. Normalmente, os componentes que possuem poros maiores são pouco estáveis termicamente, resultando ou em materiais amorfos ou que apresentam poros menores quando aquecidos em condições relativamente brandas. Assim, o uso de peneiras moleculares está restrito às reações cujas moléculas reagentes sejam relativamente pequenas.

No terceiro grupo de sólidos porosos encontram-se os materiais cuja estrutura é formada de camadas as quais podem ser afastadas umas das outras com a inclusão de

pilares entre elas. Este tipo de tratamento origina materiais apresentando um certo grau de porosidade. Exemplos destes materiais são as argilas, que podem sofrer inchamento em contato com água e serem pilareadas com a interposição de cátions entre suas camadas de aluminossilicato. A distribuição de poros destes materiais pilareados é mais estreita que aquela dos materiais amorfos ou paracristalinos, porém mais larga que nos materiais cristalinos.

Desta forma, surge a necessidade de materiais apresentando estrutura cristalina e poros cujas dimensões sejam superiores a 15 Å, ou seja, de materiais que apresentem mesoporos de dimensões bem definidas e arranjos regularmente no espaço. (Kresge *et al.*, 1992c; Roth *et al.*, 1992), sintetizaram uma nova família de materiais possuindo estas características. Estes sólidos foram preparados por reações hidrotérmicas de géis de aluminossilicatos em presença de tensoativos catiônicos (sais de amônio quaternário), sendo que o tamanho de seus poros pode ser controlado pelo tamanho da cadeia carbônica do tensoativo. Estes novos materiais foram denominados peneiras moleculares mesoporosas da família M41S.

Esta família é composta por três tipos de fases: a MCM-41 que apresenta poros cilíndricos com arranjo espacial hexagonal; a MCM-48 que apresenta poros cilíndricos com arranjo espacial tridimensional com simetria cúbica e a MCM-50 que é uma fase lamelar, com as paredes de sílica sendo separadas pelas moléculas de um tensoativo. A MCM-48 apresenta maior potencial de uso em catálise, pois seu sistema de poros tridimensional a torna menos sensível a bloqueios. No entanto, sua síntese ocorre em condições mais limitadas que a MCM-41, daí existirem relativamente poucos trabalhos na literatura sobre a MCM-48 quando comparada com a MCM-41, já a MCM-50, é uma fase que sofre colapso ao ser calcinada para a remoção do tensoativo (Alfredsson & Anderson, 1996b; Alfredsson & Anderson, 1997; Enchchahed *et al.*, 1997; Hartmann & Bischof, 1998; Koyano & Tatsumi, 1997; Romero *et al.*, 1997; Schmidt *et al.*, 1996).

Os materiais mesoporosos da família M41S têm um grande potencial tecnológico, principalmente em aplicações que necessitem do uso de catalisadores ácidos ou de oxidação para processar substâncias cujas moléculas apresentem diâmetros cinéticos relativamente grandes. Dentre as inúmeras reações que estes materiais, após tratamentos adequados para a geração de centros ativos, poderiam ser usados podemos citar: o craqueamento de componentes mais pesados do gasóleo e vários tipos de reações de condensação e alquilação úteis em química fina. Uma revisão da literatura recente indica que existem vários grupos de pesquisa em todo o mundo que estudam este tipo de material, comprovando seu grande potencial de utilização em vários campos.

Este trabalho teve como objeto principal o estudo de materiais mesoporosos do tipo MCM-41, apresentando diferentes diâmetros de poros em reações de catálise ácida. Para tal, amostras de MCM-41 foram preparadas em várias condições de síntese diferentes, caracterizadas por difração de raios X (DRX) e adsorção de N<sub>2</sub>. Para a incorporação de uma função ácida dois métodos foram utilizados: a adição de hidróxido de alumínio ao gel de síntese e a impregnação de heteropoliácidos. As amostras ácidas foram avaliadas cataliticamente na reação de craqueamento de cumeno.

Nesta dissertação apresentamos no capítulo II um levantamento bibliográfico exaustivo da literatura sobre a síntese, a caracterização e a utilização de materiais mesoporosos em catálise. No capítulo III discorreremos sobre os materiais e métodos descrevendo-se os procedimentos experimentais de síntese das amostras, as técnicas de caracterização e avaliação catalítica das amostras sintetizadas. No capítulo IV são feitas a análise e a discussão dos resultados, comparando os dados obtidos da caracterização físico-química das amostras com aqueles obtidos da avaliação catalítica. No capítulo V

apresentamos as conclusões obtidas ao final deste trabalho e finalmente no capítulo VI citamos as referências bibliográficas que nos serviram de suporte para o planejamento e para a execução deste trabalho.

## CAPÍTULO II

### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 2.1 - Introdução

A catálise de modo geral, e a catálise heterogênea em particular, são essenciais para a atual tecnologia para a produção e consumo de combustíveis, a manufatura e processamento de derivados químicos e plásticos (Anon, 1992a, Anon, 1992b).

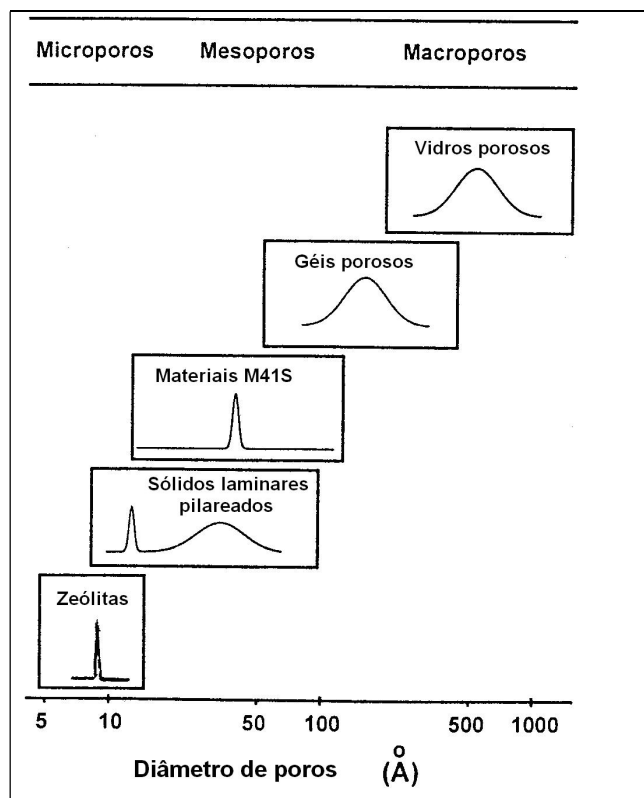
Catalisadores de hidroprocessamento do tipo usado em operações de refino são geralmente bifuncionais, onde reações de hidrogenação ocorrem nos centros metálicos de catalisadores suportados e reações de hidrólise envolvem interações com o suporte e seus sítios ácidos. A função ácida pode ser obtida, tanto por uma zeólita, alumina, como por aluminossilicatos amorfos, ou por uma mistura destes três componentes. Em um material poroso, a forma, a acessibilidade e a distribuição do tamanho de seus poros é um dos principais fatores que delimita sua aplicação em numerosos processos industriais, pois a acessibilidade dos sítios em catalisadores heterogêneos é controlada pelo tamanho dos poros do mesmo (Vaughan, 1980; Scherzer & Gruía, 1960). Segundo a definição da IUPAC (Everett, 1972) os sólidos, dependendo do diâmetro de seus poros e canais (Figura 2.1), classificam-se em:

- ♦ Microporos - com diâmetros menores que 20Å.
- ♦ Mesoporos - com diâmetros compreendidos entre 20 - 500Å.
- ♦ Macroporos - com diâmetros maiores que 500Å.

Como exemplos de materiais microporosos pode-se citar as zeólitas e os materiais zeolíticos que são sólidos cristalinos que contêm cavidades e canais de dimensões moleculares, e devido à periodicidade de sua estrutura apresentam uma distribuição de tamanho de poros muito estreita. Isto significa que os mesmos podem adsorver moléculas de forma seletiva, daí a serem conhecidos com “peneiras moleculares”. Em zeólitas também se pode gerar uma estrutura mesoporosa através de tratamentos pós-síntese.

Outra família de sólidos cristalinos com propriedades de peneira molecular e que apresentam poros com tamanhos compreendidos entre 10 e 20Å, juntamente com poros que apresentam dimensões mesoporosas variando de 20 a 200Å, são os denominados materiais laminares pilareados (PLS).

Exemplos de materiais inorgânicos macroporosos são os géis e os vidros porosos, que se caracterizam por apresentar uma distribuição de tamanho de poros relativamente larga, que compreende a zona de macro e de mesoporos, não apresentando ordem nem a longa nem a curta distância. São empregados geralmente em processos de separação, como em cromatografia, ou como suporte de catalisadores (Janowvski, 1982; Iler, 1997). Como exemplos de materiais mesoporosos destacam-se as aluminas, sílicas e sílica-aluminas amorfas.



**Figura 2. 1.** Classificação e tipos de sólidos porosos em função do diâmetro de seus poros (Villalba, 1997).

Em 1991, a busca de novos sólidos cristalinos com características similares às das zeólitas e materiais zeolíticos, porém com tamanho de poros na faixa de mesoporos, levou à obtenção de uma nova família de materiais denominados genericamente de M41S, sendo que um dos membros desta família de materiais é a estrutura conhecida como MCM-41 (Beck, 1991; Beck *et al.*, 1992; Kresge, 1992a; Kresge, 1992b; Kresge, 1992c).

## 2.2 – Síntese de Materiais Mesoporosos Ordenados

Várias estratégias de síntese diferentes têm sido propostas e usadas com sucesso no preparo de nanoestruturas com uma distribuição de tamanho de poros uniforme. Kresge e colaboradores (Kresge *et al.*, 1992) primeiro introduziram um método sol-gel para preparar silicatos mesoporosos e aluminossilicatos em condições alcalinas. Pouco tempo depois, Huo e colaboradores (Huo *et al.*, 1994a; Huo *et al.*, 1994b) relataram a primeira síntese de silicatos porosos ordenados em condições ácidas. Estes autores também propuseram quatro vias de formação de fases mesoporosas através de uma rota iônica (Huo *et al.*, 1994b). Yanagisawa e colaboradores (Yanagisawa *et al.*, 1990) pilarearam sílica em camadas utilizando cátions tensoativos e após a calcinação, obtiveram sílica mesoporosa com distribuição uniforme de poros. Tanev & Pinnavaia (Tanev & Pinnavaia, 1995) propuseram uma rota de síntese utilizando tensoativos neutros. Com o objetivo de gerar materiais cataliticamente ativos, os pesquisadores focaram seu estudo na incorporação de uma grande variedade de metais na nanoestrutura inicialmente formada por sílica quimicamente inerte.



### 2.2.1 – Materiais obtidos por métodos sol-gel

Em 1990, Yanagisawa e colaboradores [Yanagisawa *et al.*, 1990] sintetizaram um sólido mesoporoso que, após a calcinação, apresentava além da alta área superficial e um elevado volume de poros, uma distribuição de poros estreita compreendida entre 30-40Å, denominado FSM-16. Este material é obtido a partir de kanemita e um alquiltrimetilamônio de cadeia longa,  $C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBr$ .

Em 1991, pesquisadores da companhia americana Mobil Oil relataram a síntese de aluminossilicatos mesoporosos com uma distribuição de poros uniforme, obtidos através da síntese hidrotérmica em meio básico a partir de géis de aluminossilicatos na presença de haletos e/ou hidróxidos de alquiltrimetilamônios de cadeia longa como agentes direcionadores de estrutura (Beck, 1991). Este material, que foi denominado MCM-41, apresentava características análogas às do material previamente descrito pelos pesquisadores japoneses (Yanagisawa, 1990), apresentando uma estrutura hexagonal com poros de diâmetro regular. Posteriormente à descoberta da estrutura MCM-41, estes mesmos pesquisadores prepararam materiais mesoporosos com estruturas cúbica e lamelar, as quais denominaram MCM-48 e MCM-50, respectivamente (Beck, 1991; Beck *et al.*, 1992; Kresge *et al.*, 1992a, Kresge *et al.*, 1992b, Kresge *et al.*, 1992c; Vartuli *et al.*, 1995). Outros membros menos importantes dessa família foram descritos posteriormente.

Desde sua descoberta, estes materiais denominados genericamente de M41S, têm despertado um grande interesse na comunidade científica, devido ao fato de convergirem a distintas áreas de investigação, tais como a síntese de novos materiais, o estudo de cristais líquidos, o estudo de novas propriedades de adsorção e aplicações no campo da catálise e processos de separação. Os materiais que compõem a fase lamelar são instáveis termicamente. Os materiais do tipo MCM-41 têm como desvantagem o fato de seu sistema poroso ser unidimensional, o que o torna sensível ao bloqueio. Já os materiais do tipo MCM-48, por possuir um sistema de poros tridimensional, apresentam um maior potencial para a catálise. Sua síntese, no entanto, ocorre em regiões mais estreitas de composição do gel que a MCM-41. Dessa forma, a estrutura hexagonal MCM-41 tem sido a fase mais estudada devido à sua facilidade de síntese quando comparada com a MCM-48. O potencial de aplicação destes materiais pode ser evidenciado no crescente número de publicações surgidas sobre esta família de materiais desde 1991 (Figura 2.2).

### 2.2.2– Influência do pH

Diferentes procedimentos de síntese têm sido propostos na literatura (Beck *et al.*, 1992, Luan, *et al.*, 1995a) para sintetizar silicatos e aluminossilicatos mesoestruturados em condições alcalinas usando o processo sol-gel descrito por Kresge e colaboradores (Kresge *et al.*, 1992c).

No entanto, um dos desafios na síntese de materiais do tipo M41S é a obtenção de amostras que sejam estáveis em condições hidrotérmicas, Ryoo e colaboradores (Ryoo, *et al.*, 1998; Ryoo & Jun 1997) relatam que estes materiais resistem a tratamentos térmicos em temperaturas superiores a 1000 K, mas que, no entanto, em condições hidrotérmicas sua estabilidade é muito baixa. Mesmo tratamentos em solução aquosa a quente ou a exposição à umidade por um tempo prolongado promove o colapso total ou parcial destes materiais. Esta baixa estabilidade deve-se provavelmente à presença de um teor alto de grupos silanóis não condensados na estrutura da MCM-41.

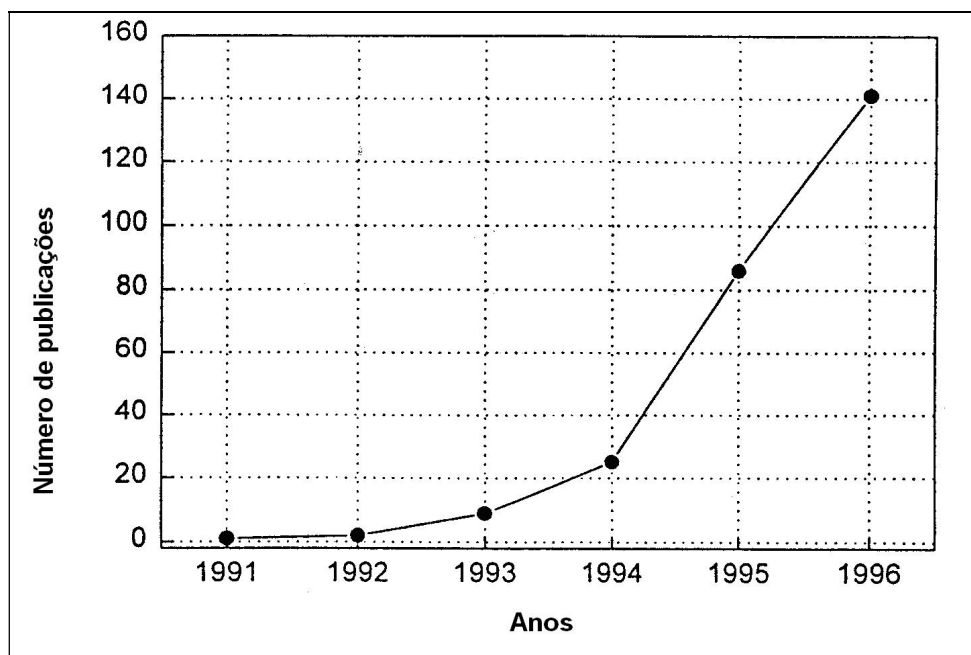


Figura 2. 2. Publicações sobre sólidos mesoporosos (M41S) segundo a Science Citex Index (SCI) de 1991 a 1996 (Villalba, 1997).

É bastante conhecido na literatura a síntese de zeólitas em pH neutro na presença do íon fluoreto como agente mineralizante, o que produz amostras apresentando teores menores de grupos silanóis (Guth *et al.*, 1993).

A primeira síntese de sílica mesoporosa em condições ácidas (pH<2) foi realizada por Huo e colaboradores (Huo *et al.*, 1994a; Huo *et al.*, 1994b), usando 1-7 mol L<sup>-1</sup> de HCl ou HBr, baixas temperaturas, tempos de reação curtos e baixas concentrações de tensoativo. Os tensoativos utilizados foram tipicamente íons de alquiltrimetilamônio, mas espécies como alquildimetilanina, íons de amônio quaternário zwitteriônicos e diméricos também foram efetivos como direcionadores de estrutura. Tem sido postulado (Huo *et al.*, 1994a; Huo *et al.*, 1994b) que interações entre espécies catiônicas de sílica ( $\equiv\text{Si}(\text{OH})_2^+$ ) e tensoativos catiônicos são mediados por íons haleto (Cl<sup>-</sup> ou Br<sup>-</sup>) presentes na solução.

Voetglin e colaboradores (Voetglin *et al.*, 1997; Voetglin *et al.*, 1995) mostraram que o pH influencia fortemente o grau de policondensação das espécies silicato dentro das paredes quando a síntese ocorre à temperatura ambiente. Géis de composição molar SiO<sub>2</sub>: 0,5Na<sub>2</sub>O: 0,21CTMABr: 125H<sub>2</sub>O foram preparados a temperatura ambiente. A precipitação do gel foi quase que imediata. O pH da mistura foi então ajustado para 12, 11 e 8,5 pela adição de ácido clorídrico. Um material amorfo foi obtido em pH 12 após a remoção do tensoativo. Por outro lado em pH 11, um material caracterizado por uma isoterma de adsorção de N<sub>2</sub> do tipo I.b com microporos e mesoporos foi obtido. A ordem e o volume dos poros foi significativamente melhorado após a calcinação por 96 horas a 600°C. Em pH baixo (8,5) uma estrutura típica de MCM-41, com uma isoterma de adsorção de N<sub>2</sub> do tipo IV e 260 Å de diâmetro médio de poros foi obtida. Estudando a síntese de MCM-41 em meio fluorídrico e a temperatura ambiente estes autores relataram evidências de que as amostras obtidas apresentavam um teor de grupos silanóis mais baixo que o normalmente encontrado em MCM-41, especialmente quando a síntese era conduzida em um pH baixo (aproximadamente 8,0). Portanto, quando as reações de síntese são

realizadas a temperatura ambiente, a alcalinidade do gel de síntese influencia fortemente o grau de condensação das espécies silicato e, desse modo, a qualidade do material final.

### 2.2.3 - Influência do agente tensoativo

Os tensoativos são moléculas anfífilas que contêm dois grupos funcionais distintos: um polar denominado grupo hidrofílico (*head group*), que é solúvel em água, e um apolar que é chamado de cauda (*tail*), solúvel em solventes apolares e solúvel parcialmente em água. Existe uma grande variedade de tipos de tensoativos naturais e sintéticos, dependendo do grupo hidrofílico e da cadeia carbônica. Dependendo da parte hidrofílica os mesmos se classificam em catiônicos, como por exemplo, o  $C_{16}H_{25}N^+Me_3Br^-$ , aniônicos como o  $C_{11}H_{25}SO_4^-Na^+$ , não aniônicos como o  $C_{12}H_{25}(OCH_2)_6OH$  e zwitteriônicos, como o  $C_{12}H_{25}N^+Me_2C_3H_6SO_3^-$ . A cadeia apolar pode ser geralmente um hidrocarboneto linear ou ramificado, também podem coexistir duas cadeias de hidrocarbonetos em uma única molécula de tensoativo. Recentemente, têm sido sintetizados novos tipos de tensoativos denominados “tensoativos geminados” (em inglês *gemini surfactants*), que se caracterizam por apresentar dois grupos hidrofílicos e dois grupos hidrofóbicos por molécula de tensoativo (Okahara *et al.*, 1991).

Quando os tensoativos se dissolvem em água, a partir de uma determinada concentração, que se denomina “concentração crítica micelar” ( $CMC_1$ ) formam-se agregados micelares. A  $CMC_1$  é definida como a menor concentração em que uma micela esférica pode ser observada. A segunda concentração micelar crítica ( $CMC_2$ ), é a concentração em que ocorre a transformação de uma micela esférica para uma micela cilíndrica. Esta transformação é fortemente dependente da temperatura, do grau de dissociação dos ânions e do comprimento da cadeia alquílica do tensoativo (Huo *et al.*, 1994b).

Uma micela típica é composta por 50 a 120 monômeros. As micelas só se formam se o tensoativo tiver uma determinada solubilidade em uma determinada temperatura que vem a ser denominada “temperatura de Kraff”. Esta temperatura é definida como a temperatura na qual o tensoativo é suficientemente solúvel para formar micelas (Murray *et al.*, 1935).

Em relação ao solvente, as micelas podem ser normais ou inversas. Quando o solvente é a água, se formam micelas normais, em que a parte hidrofóbica das moléculas se orienta para o interior das micelas, enquanto a parte polar se situa no exterior onde permanece hidratada. As micelas inversas se formam ao se dissolver um tensoativo em um solvente apolar, onde o grupo polar situa-se no interior da micela e as cadeias apolares se orientam para o exterior onde ficam solvatadas.

As micelas podem se agregar como esferas, cilindros ou em forma de bicamadas. A tendência de um tensoativo é formar um tipo de micela que seja definida pelo parâmetro de empacotamento  $g$  (Israelachvili *et al.*, 1976):

$$g = \frac{V}{a_o I_o} \quad (1)$$

onde  $I_c \leq I_{m\acute{a}x} = 1,54 + 1,26n$  (Å) e  $V = 27,4 + 26,9n$  (Å<sup>3</sup>), sendo V o volume total das cadeias do tensoativo mais quaisquer moléculas de cosolventes orgânicos entre as

cadeias,  $a_o$  é a área superficial efetiva do grupo polar da micela e  $I_c$  é o comprimento cinético da cadeia carbônica ou energia de curvatura elástica.

Se  $g < 1/3$ , o tensoativo forma micelas esféricas, quando  $1/3 < g < 1/2$ , as micelas são cilíndricas, para  $1/2 < g < 1$  formam-se vesículas ou bicamadas, e quando  $g > 1$  formam-se estruturas inversas.

O empacotamento das moléculas do tensoativo é determinado pelo equilíbrio de três forças: 1) a tendência das cadeias alquilas em minimizar seu contato com a água e maximizar suas interações orgânicas; 2) as interações coulômbicas entre os grupos funcionais carregados; e 3) as energias de solvatação. Assim, a partir da  $CMC_2$ , as micelas formam estruturas que são conhecidas como cristais líquidos. Existem principalmente três tipos de estruturas: hexagonal (H1), cúbica (V1) e lamelar ou bicamada (L), conforme mostra a Tabela 2.1 (Huo *et al.*, 1996).

**Tabela 2. 1.** Transição de fases como uma função do empacotamento efetivo local do tensoativo (Huo *et al.*, 1996).

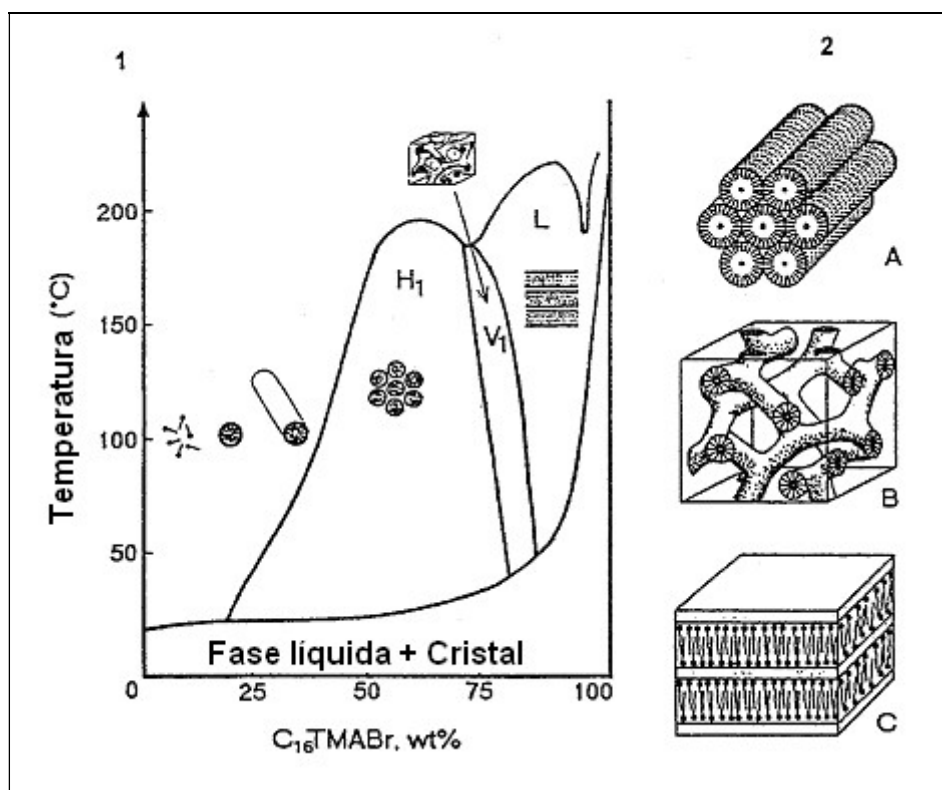
G	Mesofase
1/3	Cúbica ( $Pm3n$ )
1/2	Hexagonal ( $P6m$ )
1/2-2/3	Cúbica ( $Ia3d$ )
1	Lamelar

O papel de um agente tensoativo ou direcionador de estrutura de moléculas orgânicas na síntese de zeólitas tem sido amplamente estudado. Nestes casos, as interações ocorrem entre espécies inorgânicas e moléculas orgânicas individuais. Entretanto, na MCM-41 e demais materiais mesoporos ordenados, as moléculas orgânicas formam inicialmente agregados micelares que são os que interagem com as espécies inorgânicas.

Cada sistema solvente - tensoativo tem um diagrama de fases característico. O  $C_{16}TABr$  é o tensoativo típico utilizado nas sínteses da estrutura hexagonal MCM-41. Em um sistema  $C_{16}TABr$ -água a  $25^\circ C$ , a concentração micelar crítica é de 0,036% em peso (0,8-0,9 mM). Entre esta concentração e um sistema com 11% em peso se formam micelas esféricas, já com concentrações entre 11-20,5% em peso, tem-se micelas cilíndricas. Acima de 26% em peso de  $C_{16}TABr$  existe a fase de cristal líquido (H1), e a concentrações acima de 65%, se forma a fase cúbica (V1).

Em concentrações um pouco maiores, aparece a fase lamelar, conforme pode ser visto na Figura 2.3 (Erwall *et al.*, 1971; Wolf *et al.*, 1984; Fontell *et al.*, 1991; Villalba, 1997). Quando se emprega glicol como solvente, o diagrama de fases é similar, sendo que a solubilidade do  $C_{16}TABr$  é menor, sendo necessárias temperaturas entre  $52$  e  $57^\circ C$  para favorecer a dissolução (Wärhein & Jönson, 1988). Entretanto, o diagrama de fases do sistema  $C_{16}TABr$ -água é diferente, a  $25^\circ C$  entre a CMC (0,05% em peso; 1,4 mM) e o aparecimento da fase hexagonal (42% em peso) as moléculas de  $C_{16}TACl$  só se agregam em forma de micelas esféricas. Além disso, a altas concentrações, se formam

fases intermediárias (Int-1, Int-2, V1, L $\alpha$ ) (Reiis-Husson *et al.*, 1964; Ulmius *et al.* 1974).



**Figura 2. 3.** Diagrama de fases do sistema CTABr em água. Representação esquemática das estruturas de cristal líquido Hexagonal (H1), Cúbica descontínua (V1) e Lamelar (L) (Erwall *et al.*, 1971; Wolf *et al.*, 1984; Fontell *et al.*, 1991; Villalba, 1997).

A estrutura de materiais mesoporosos preparados pelo método sol-gel também pode ser alterada pela variação da razão tensoativo/SiO<sub>2</sub> (Roth *et al.*, 1992). Vartuli e colaboradores (Vartuli *et al.*, 1994) estudaram o efeito da razão molar tensoativo/sílica em um sistema ternário de síntese, contendo tetraetil-ortosilicato, água e cátions C<sub>16</sub>TMA a 100°C. Alterando-se a razão molar tensoativo/sílica foram obtidos produtos que puderam ser agrupados em quatro categorias:

Tensoativo/sílica < 1,0	Fase hexagonal (MCM-41)
= 1,0-1,5	Fase cúbica (MCM-48)
= 1,2-2,0	Fase lamelar
= 2,0	Fase cúbica octâmera [(CTMA)SiO <sub>2,5</sub> ] <sub>8</sub>

Stucky e colaboradores (Stucky *et al.*, 1994) construíram o diagrama espacial de síntese do sistema TEOSi/CTABr/NaOH (com SiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O = 100) mostrado na Figura 2.4. Eles identificaram diferentes fases lamelar, hexagonal e cúbica, dependendo da composição do gel.

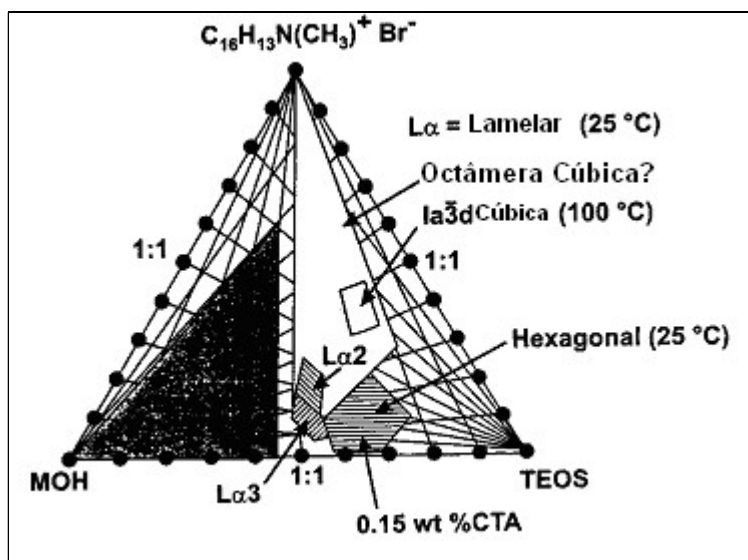


Figura 2. 4. Diagrama espacial de síntese de nanoestruturas de silicato (Stucky *et al.*, 1994).

Outros trabalhos mostram que a fase final é afetada por muitos fatores diferentes que incluem a razão tensoativo/silica, a concentração do tensoativo (Koyano & Tatsumi, 1996), o comprimento da cadeia do tensoativo (Alagappan *et al.*, 1996), a temperatura de síntese (Zhao & Goldfarb, 1995), a fonte de sílica, a presença de cátions estranhos, como o  $\text{Na}^+$ , e tratamentos hidrotérmicos pós-síntese (Huo *et al.*, 1996); Stucky *et al.*, 1997).

#### 2.2.4 – Efeito das condições de síntese sobre o diâmetro de poros

A abertura de poro da estrutura MCM-41 pode ser controlada através da escolha do agente tensoativo, auxiliares químicos e através das condições de reação (Roth *et al.*, 1992). O diâmetro médio de poros (APD) da Si-MCM-41 aumentou de 18 para 22 Å e 37 Å quando o comprimento da cadeia do tensoativo aumentou de 8 para 12 e 16 átomos de carbono, respectivamente (Roth *et al.*, 1992). Vartuli e colaboradores (Vartuli *et al.*, 1994) solubilizaram uma variedade de compostos orgânicos apolares no interior das micelas e mostraram que eles foram efetivos no aumento do tamanho dos poros finais da mesoestrutura (Vartuli *et al.*, 1995). Entre estes compostos orgânicos apolares, os aromáticos apolares com cadeia alifática curta foram os mais eficientes como promotores de cristalização. Hidrocarbonetos lineares e ramificados na faixa de  $\text{C}_5\text{-C}_{12}$  freqüentemente levaram a uma mistura de fases de M41S e/ou de tamanho de poros. Por outro lado, compostos orgânicos polares, incluindo álcoois, aldeídos, cetonas e éteres, foram, geralmente, ineficientes no aumento do tamanho de poros da MCM-41, mas, freqüentemente produziram materiais amorfos.

Tensoativos de cadeia longa ( $> \text{C}_{22}$ ), apresentam-se como precursores de custo elevado, e além do mais, não são bons agentes direcionadores de estrutura. Por outro lado, a adição de agentes de expansão orgânica, como o trimetilbenzeno, produz materiais com um diâmetro de poros maior, porém com grau de ordenamento baixo (Roth *et al.*, 1995; Huo *et al.*, 1994b).

Khushalani e colaboradores (Khushalani *et al.*, 1995) propuseram uma maneira alternativa para aumentar o diâmetro médio de poros de silicatos mesoporosos. Eles

envelheceram os materiais sintetizados em seu liquor mãe por 1-10 dias a 150°C e observaram um incremento no espaçamento interplanar  $d_{100}$  de 3-4Å ao dia. Quando as amostras foram envelhecidas por tempos maiores, ocorria um decréscimo na distribuição do tamanho de poros. A estrutura do material foi retida após a calcinação.

Finalmente Huo e colaboradores (Huo *et al.*, 1996) mantiveram em água (pH 7-10) a sílica mesoporosa obtida após 2h de agitação a temperatura ambiente. Um aumento significativo no espaçamento interplanar  $d_{100}$ , juntamente com um aumento no diâmetro médio de poros foi observado após o tratamento hidrotérmico a 100°C. Por exemplo, um material com um diâmetro de poros de 60Å e um volume de poros de 1,6 cm<sup>3</sup>/g, foi obtido por duas vezes, após a repetição do tratamento hidrotérmico por duas semanas.

### 2.2.5 - Efeito da fonte de alumínio

A presença e acessibilidade dos grupos hidroxila dentro dos canais associados com átomos de alumínio de rede com coordenação tetraédrica, Al (IV), confere à nanoestrutura uma acidez de Brønsted e, com isso, atividade catalítica. Por isso, muito esforço tem sido dedicado à incorporação de alumínio à rede da nanoestrutura de materiais do tipo M41S.

Luan e colaboradores (Luan *et al.*, 1995a) sintetizaram uma série de mesoestruturas de aluminossilicatos usando diferentes quantidades e fontes de alumínio, como o sulfato de alumínio, alumina (catapal), aluminato de sódio, ortofosfato de alumínio, acetilcetionato de alumínio, isopropóxido de alumínio e hidróxido de alumínio. A cristalização foi realizada a 150°C por 48 horas. Os resultados de <sup>27</sup>Al MAS-NMR (ressonância magnética nuclear) mostraram que a quantidade total de átomos de alumínio no material final depende da fonte de alumínio, conforme pode ser visto na Figura 2.5.

Com sulfato de alumínio, um único pico a 50,0 ppm foi observado, independente da quantidade total de alumínio, o que sugere que todo o alumínio no material sintetizado estava em coordenação tetraédrica e inserido na rede. Após a calcinação a 550°C por 24 horas, este pico não diminuiu de intensidade. Em contraste, quando os outros precursores foram utilizados ao invés do sulfato de alumínio, o espectro de NMR do material sintetizado exibiu um pico a aproximadamente 0,0 ppm, cuja intensidade variava com a fonte de alumínio. Este pico foi associado com a presença de alumínio extra-rede em coordenação octaédrica. Este pico foi mais intenso para a alumina (catapal). Eles também estudaram os efeitos da incorporação de alumínio em amostras “cristalinas” (Luan *et al.*, 1995b). A rápida deterioração dos padrões de DRX sugere que com razões altas Si/Al (30 e 60 neste caso), a incorporação de alumínio à rede reduz significativamente a ordem das estruturas. Além disso, as micrografias por TEM (microscopia eletrônica de transmissão) indicam que o comprimento médio dos canais unidimensionais decresce de 400Å para a Si-MCM-41 para 160Å para um aluminossilicato com razão molar Si/Al igual a 34. A “cristalinidade” da estrutura não foi alterada pela troca iônica com o cátion amônio (Luan *et al.*, 1995c). Entretanto, a estrutura foi afetada pelo posterior tratamento térmico sob fluxo de ar, para se obter a forma ácida da MCM-41. Quando a temperatura de calcinação excedia 300°C, os mesoporos de tamanho uniforme colapsaram parcialmente, e poros com diâmetro na faixa de 200-2000Å se formaram. Um pico a 0 ppm no espectro de <sup>27</sup>Al MAS-NMR foi associado com a desaluminização e com a formação de espécies de alumínio extra-rede, conforme pode ser visto na Figura 2.6. Os autores concluíram que na MCM-41, a estrutura de aluminossilicato é menos estável termicamente do que em zeólitas, por

exemplo. Foi proposto que a MCM-41 carece de uma estrutura cristalográfica estrita em escala atômica e que a pouca quantidade de cátions  $H^+$  não pode satisfazer o balanço de carga na rede como os cátions  $Na^+$ .

Em aparente contradição com os resultados de Luan e colaboradores (Luan *et al.*, 1995a), Schmidt e colaboradores (Schmidt *et al.*, 1994a) sintetizaram Al-MCM-41 (Si/Al=8,5) com aluminato de sódio, que não continha alumínio extra-rede. Entretanto, os autores acreditavam que a transformação de espécies Al (IV) para Al (VI), que não puderam ser observadas por  $^{27}Al$  MAS-NMR, ocorria após a calcinação, que foi realizada a  $540^{\circ}C$  por 1 hora sob corrente de  $N_2$ , seguido por 6 horas em ar. Também Borade e Clearfield (Borade & Clearfield, 1997a; Borade & Clearfield, 1997b) sintetizaram nanoestruturas de aluminossilicatos, usando aluminato de sódio com razões molares Si/Al aproximadamente 2, sem observar espécies de alumínio octaédricas nos materiais secos. A desaluminização ocorria após a calcinação, onde o material calcinado continha 40% de alumínio octaédrico. Quando a pseudo-boemita (Catapal Alumina) foi usada no lugar do aluminato de sódio, os cristais sintetizados mostraram uma quantidade significativa de alumínio octaédrico. Se a razão Si/Al fosse reduzida para 1, um material tipo faujasita era obtido como resultado do tratamento térmico usado.

Janicke e colaboradores (Janicke *et al.*, 1994) mostraram que a quantidade de alumínio incorporado à rede depende da natureza da fonte de alumínio. Isopropóxido de alumínio (Al-iPOX), que fornece espécies de alumínio monoméricas, e catapal alumina B que forma alumínio coloidal, foram usados para sintetizar aluminossilicatos mesoporosos com razões molares de 16, 32 e 64. Quando Al-MCM-41 foi preparada com Al-iPOX, uma quantidade significativa de alumínio foi incorporada à rede. Estas estruturas tinham de ser tratadas com nitrogênio e então aquecidas em ar de forma a manter sua estrutura hexagonal. Após a calcinação, todo o alumínio octaédrico foi removido e não pode ser detectado por  $^{27}Al$  MAS-NMR. Em contraste, quando a pseudo-boemita foi usada, mais alumínio estava presente como espécies extra-rede no material formado. Os autores concluíram que as espécies de alumínio monoméricas seriam as fontes de alumínio preferidas. Estas espécies altamente reativas competem com as unidades aniônicas de silicato na coordenação com moléculas do tensoativo e outras espécies catiônicas presentes na mistura reacional. Por esta razão eles são incorporados à rede de silicato de forma mais eficiente, ao contrário das fontes de alumínio coloidal que tendem a formar espécies de alumínio extra-rede.

Occelli e colaboradores (Biz & Occelli, 1998) sintetizaram aluminossilicatos mesoestruturados usando hidróxido de alumínio, isopropóxido de alumínio e aluminato de sódio como fontes de alumínio. O material foi caracterizado por difração de raios X (DRX), análise térmica (TG/DTA), adsorção de nitrogênio e  $^{27}Al$ -NMR. O tipo, força e densidade dos sítios ácidos foram estudados usando microcalorimetria e espectroscopia de infravermelho (IR). Todos estes sólidos apresentaram uma estrutura hexagonal típica de materiais MCM-41. Exceto para uma amostra, todo o alumínio estava incorporado em coordenação tetraédrica na estrutura dos materiais sintetizados. Como regra geral, o volume de poros e diâmetro médio de poros diminuía quando a razão  $SiO_2/Al_2O_3$  no gel diminui de 32 para 8. Uma desaluminização significativa ocorria após a calcinação, produzindo tanto materiais com alumínio em coordenação tetraédrica como octaédrica.

Busio e colaboradores (Busio *et al.*, 1995) usaram aluminato de sódio dissolvido em uma solução de hidróxido de tetrametilamônio (40% em peso) para sintetizar 12 amostras de Al-MCM-41 com razões molares entre 12 e 200. Os resultados de  $^{27}Al$  MAS-NMR indicaram que os sítios de alumínio tetraédrico foram alterados pela calcinação ( $540^{\circ}C$  por 1 hora sob fluxo de nitrogênio, seguido por 6 horas em ar) e que foi formado alumínio extra-rede. Os espectros no infravermelho (FTIR) em materiais do



tipo H,Al-MCM-41 com acetonitrila como molécula sonda mostraram uma fraca acidez de Brönsted e uma acidez de Lewis bastante forte. Os autores atribuíram os fortes sítios ácidos de Lewis à presença de espécies de alumínio extra-rede.

Schmidt e colaboradores (Schmidt *et al.*, 1996b) usaram o sulfato de alumínio para incorporar Al à fase cúbica de materiais M41S e sintetizaram Al-MCM-48 com razão Si/Al igual a 22. Este material não apresentou alumínio extra-rede nem antes nem depois da calcinação. Os autores sugeriram que o alumínio na MCM-48 interage de modo diferente com a sílica da rede em comparação a MCM-41, possivelmente resultando em cristais com diferentes propriedades catalíticas.

Desta forma pode-se concluir que a fonte de alumínio tem uma influência bastante significativa na localização e na coordenação em mesoestruturas de aluminossilicatos. Mudanças estruturais após a calcinação geralmente conduzem à transformação do Al (IV) da rede para Al (VI) extra-rede.

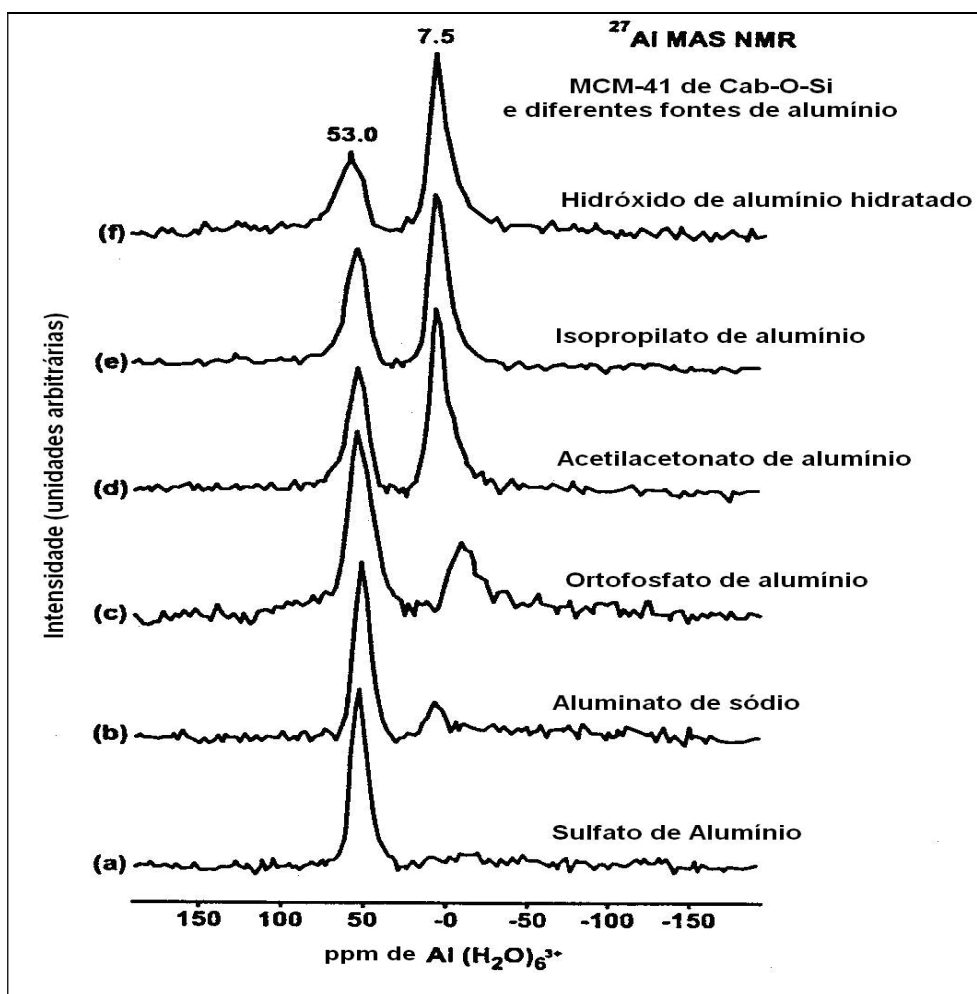
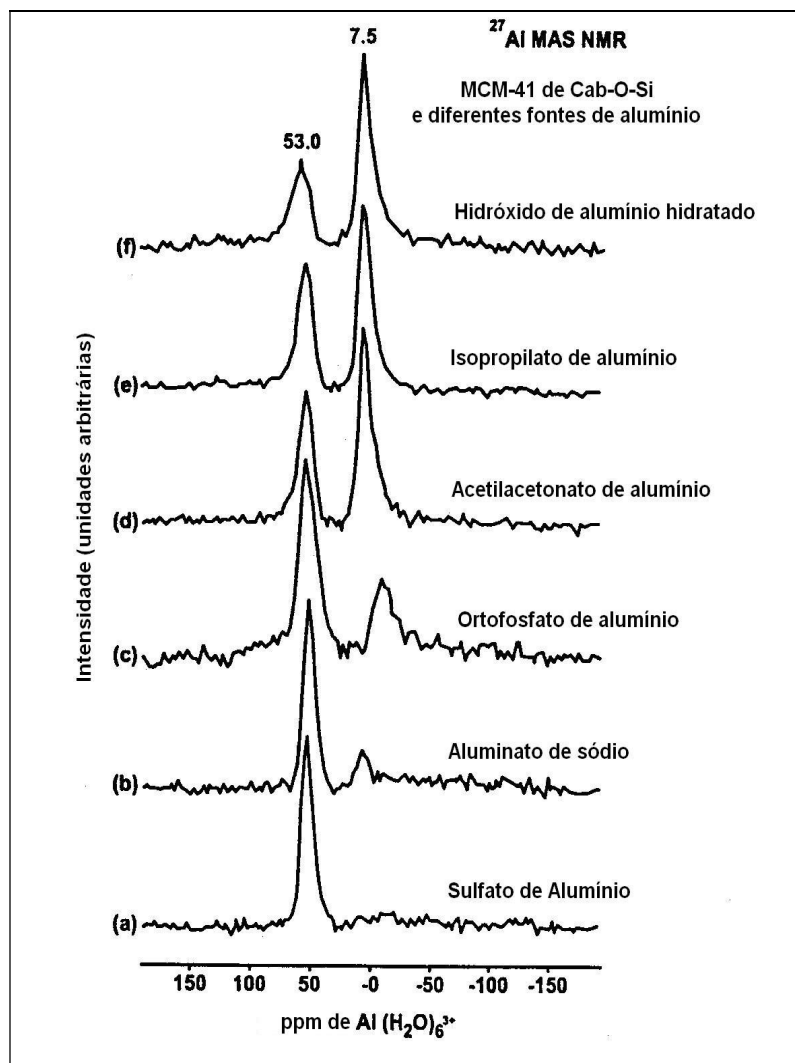


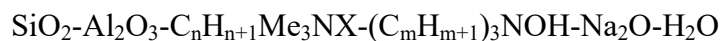
Figura 2. 5. Espectros de  $^{27}\text{Al}$ -NMR de aluminossilicatos mesoporos preparados com diferentes precursores de alumínio (Luan *et al.*, 1995a).



**Figura 2. 6.** Deterioração da quantidade total de átomos de Al após a calcinação de  $\text{NH}_4^+$ -MCM-41 ( $\text{Si}/\text{Al}=30$ ) a diferentes temperaturas (Luan *et al.*, 1995c).

### 2.2.6 - Efeito das condições de síntese

Segundo a patente original da Móbil (Beck, 1991) e à semelhança com as zeólitas, a estrutura MCM-41 é obtida mediante síntese hidrotérmica a partir de géis cuja composição pode ser expressa de forma generalizada como:



onde:  $n=8, 10, 12, 14, 16$ ;  $X=\text{Cl, Br, OH}$  e  $m=1, 2, 3$ .

As fontes de sílica são o silicato de sódio, sílica micronizada e tetraetil-ortossilicato; as fontes de alumínio empregadas são a pseudobohemita, o aluminato de sódio, o isopropóxido de alumínio e o sulfato de alumínio. O hidróxido de tetrametilamônio ( $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ ) e o hidróxido de alquiltrimetilamônio são empregados como fonte de OH. O haleto de alquiltrimetilamônio é o tensoativo, molécula orgânica que por sua natureza pode formar cristais líquidos.

A temperatura de síntese pode variar entre  $25^\circ\text{C}$  e  $150^\circ\text{C}$  e o tempo de cristalização entre algumas horas a 10 dias.

A natureza do tensoativo, especialmente o comprimento de sua cadeia alquila e sua concentração no gel, juntamente com a relação tensoativo/sílica e as condições de reação: pH, temperatura e tempo, são as variáveis que determinam a natureza do produto (Vartuli *et al.*, 1995, Beck *et al.*, 1992, Khushalani *et al.*, 1995), ou seja, a fase formada, o tamanho de poros, a espessura da parede, etc.

Bastos e Fernandes (Bastos & Fernandes, 2001), para avaliar a influência das condições de síntese no preparo de peneiras moleculares MCM-41, partiram de um gel de síntese apresentando a seguinte composição molar: 1,0 SiO<sub>2</sub>:0,215 CTABr:0,25 Na<sub>2</sub>O:300 H<sub>2</sub>O. Foram preparadas amostras variando-se a fonte de sílica e as condições de síntese. Utilizou-se o tetraetóxi-silano (TEOS), sílica amorfa (Aerosil 200, Degussa) e sílica coloidal (Ludox HS40, Du Pont) como fontes de sílica. As sínteses foram realizadas a 100 e 150°C por vários períodos de tempo distintos. Observou-se que a fase obtida dependia fortemente da fonte de sílica e da duração e da temperatura da síntese hidrotérmica.

Na Figura 2.7 são apresentados os difratogramas de raios X das amostras preparadas utilizando-se o Aerosil 200 como fonte de sílica. Para tempos de síntese mais curtos (24 e 48 horas) e a 100°C forma-se uma fase MCM-41 de baixa estabilidade. Isto pode ser verificado nas Figuras 2.7.a e 2.7.b, onde se observa a perda do padrão de difração típica da MCM-41 para as amostras calcinadas, indicando a geração de um material amorfo. Entretanto, as amostras de MCM-41 obtidas em tempos de síntese mais longos (5 e 10 dias) se mostraram mais resistentes à calcinação. Isto deve ser devido a uma maior condensação dos grupos silanóis nas amostras que foram submetidas às condições hidrotérmicas por mais tempo. Na síntese a 150°C, pode-se observar nas Figuras 2.7.c e 2.7.d que houve a formação de mesofases apresentando um grau de ordenamento baixo.

Na Figura 2.8 são apresentados os difratogramas das amostras obtidas utilizando-se o Ludox HS40 como fonte de sílica. Observa-se, na síntese a 100°C, a formação de amostras de MCM-41 que perdem parcialmente sua estrutura durante a calcinação. Nas Figuras 2.8.a e 2.8.b nota-se um aumento do grau de ordenamento e da estabilidade térmica com o aumento do tempo de síntese. No entanto, as amostras obtidas após 10 dias de síntese hidrotérmica tiveram um menor grau de ordenamento de suas estruturas que as obtidas após 5 dias, indicando um tempo de síntese ótimo de 5 dias para a obtenção de MCM-41, nestas condições. O sólido obtido após 24 horas de síntese a 150°C era uma fase lamelar que sofria colapso com a calcinação (Figuras 2.8.c e 2.8.d). Nesta fase lamelar, as paredes de sílica se encontram separadas pelas moléculas do tensoativo. Na calcinação, estas moléculas são eliminadas resultando em colapso da estrutura. A amostra obtida após 48 horas era uma mistura de duas fases: uma lamelar e outra cúbica (MCM-48). Durante a calcinação ocorre o colapso da fase lamelar, resultando em uma fase cúbica com baixo grau de ordenamento. Tempos de síntese mais longos (5 e 10 dias) a 150°C conduzem a formação da zeólita ZSM-5.

Na Figura 2.9, os difratogramas das amostras obtidas na síntese utilizando o tetraetóxi-silano são apresentados. Observa-se a formação de amostras de MCM-41 estáveis termicamente, mesmo na síntese a temperatura ambiente por 60 minutos. Foram obtidas amostras de MCM-41 para todos os tempos de síntese a 100°C utilizados. No entanto, na síntese a 150°C somente com 24 horas observou-se a formação de mesofases. Neste caso, a amostra obtida era uma mistura de uma fase lamelar e hexagonal (MCM-41). Tempos de síntese a 150°C mais longos resultaram em amostras praticamente amorfas.

### 2.2.7 – Efeito da remoção do tensoativo

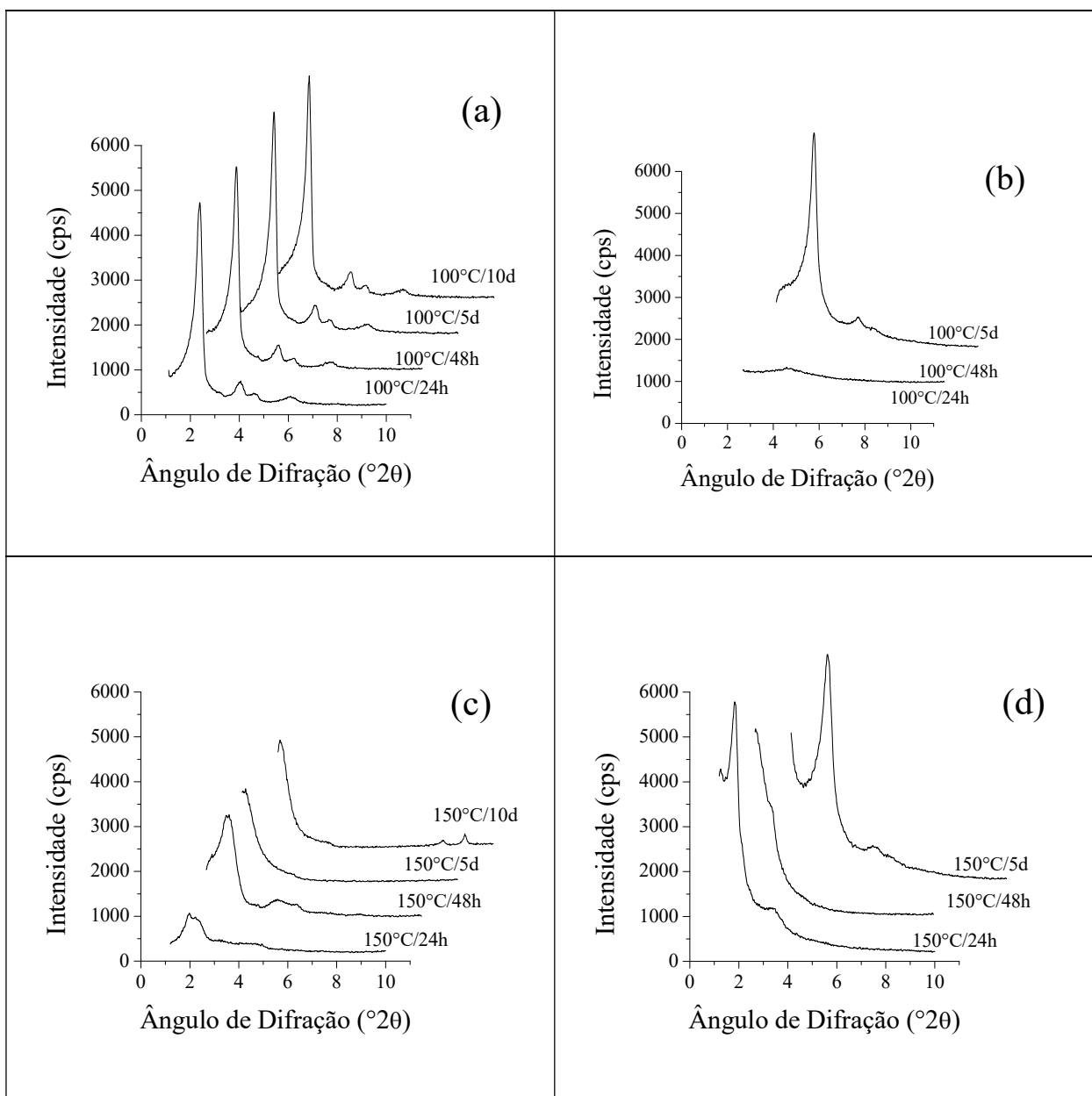
De forma a reduzir o colapso estrutural devido às altas temperaturas locais e à geração de grandes quantidades de vapor durante a calcinação em ar, Corma e colaboradores (Corma *et al.*, 1994a) usaram condições mais brandas de ativação para remover os compostos orgânicos absorvidos. Duas amostras de MCM-41 com razão Si/Al de 14 e 200 foram sintetizadas (Beck *et al.*, WO 9111390). A fonte de alumínio foi Catapal B (pseudo boemita). Os espectros de  $^{27}\text{Al}$  MAS-NMR das amostras sintetizadas mostraram um pico próximo a 50 ppm correspondente ao Al tetraédrico. Após a calcinação a  $540^\circ\text{C}$  por 7 horas sob fluxo de ar, aparecia um pico a 3 ppm, atribuído ao alumínio extra-rede. Espectros no Infravermelho, usando a piridina como molécula sonda, mostraram que a calcinação em ar provocava uma desaluminização da amostra, diminuindo sua acidez de Brønsted mas, aumentando sua acidez de Lewis. O processo de ativação foi então modificado. As amostras foram primeiramente calcinadas sob fluxo de  $\text{N}_2$  a  $540^\circ\text{C}$  por uma hora e então em ar à mesma temperatura por 6 horas. Dados de adsorção mostraram que a degradação da estrutura foi reduzida (o volume de poros da amostra calcinada em  $\text{N}_2$  foi duas vezes maior que o da amostra calcinada apenas em ar). Além disso, as amostras preparadas desta forma apresentaram uma grande quantidade de sítios ácidos de Brønsted e Lewis. Quando comparada com zeólitas USY, as amostras de Al-MCM-41 mostraram uma acidez de força média, que foi mais similar à observada em sílica-alumina amorfa. Com o objetivo de se minimizar o colapso estrutural e possibilitar reduções no custo de sínteses e remoção dos compostos orgânicos, têm sido estudados métodos de extração por solvente.

Diferentes métodos de extração por solventes líquidos têm sido propostos baseados no procedimento dado por Whitehurst (Whitehurst, 1992). Todos estes sistemas de extração contêm, pelo menos, um solvente polar e um cátion doador. Chen e colaboradores (Chen *et al.*, 1993) usaram uma mistura HCl/etanol. A extração dos compostos orgânicos mostrou-se completa pelos resultados de  $^{13}\text{C}$ -NMR, mas a condensação dos grupos silanóis adjacentes, catalisada pelo ácido, diminuiu o valor da distância interplanar de 39,5 Å para 35,1 Å a  $600^\circ\text{C}$ .

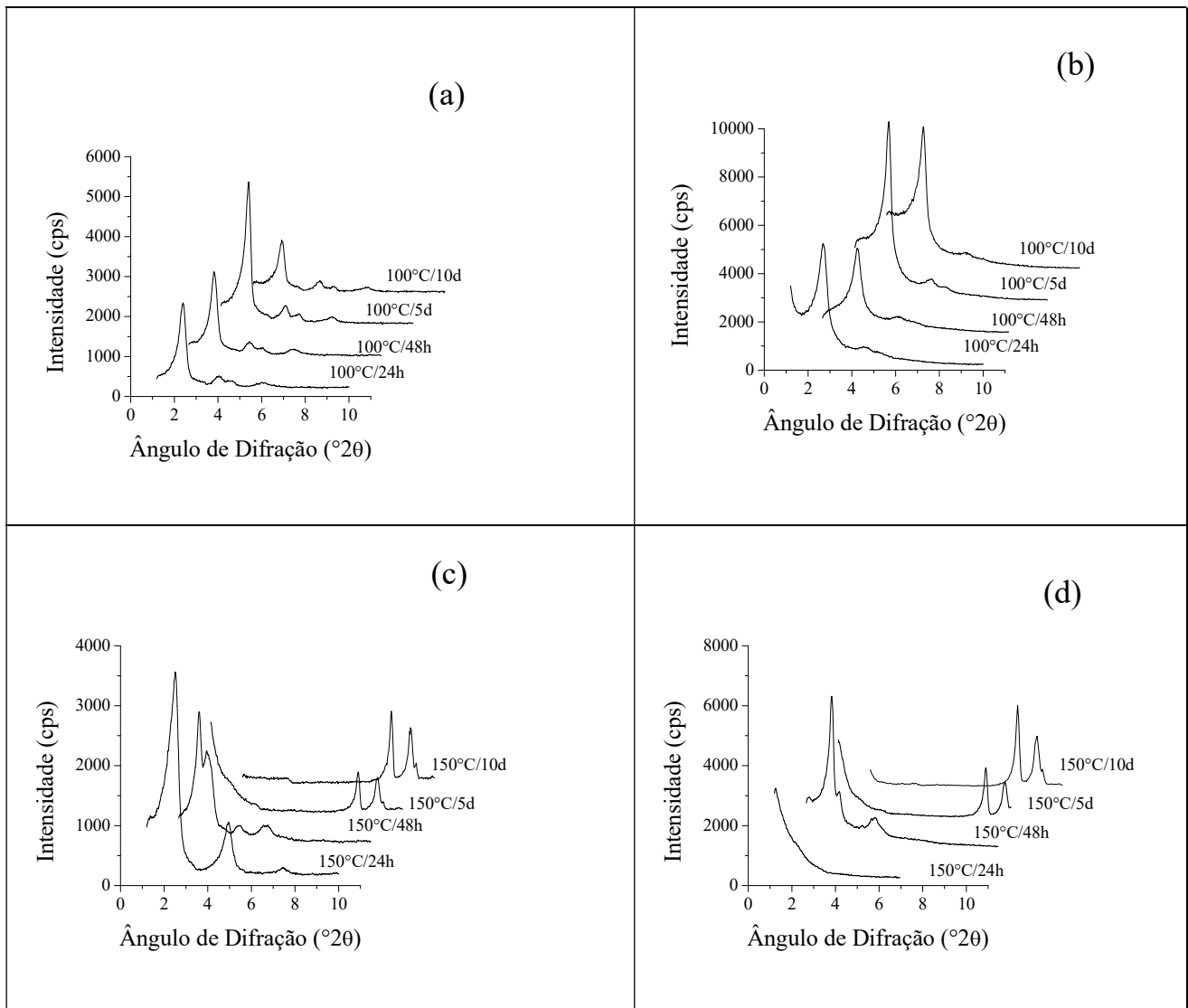
Schmidt e colaboradores (Schmidt *et al.*, 1994b) estudaram três diferentes sistemas de extração de tensoativo:

- 1) usando uma mistura azeotrópica de heptano/etanol (52/48 em peso) contendo 0,15M de  $\text{HNO}_3$ .
- 2) uma mistura azeotrópica de heptano/etanol (52/48 em peso) contendo 0,15M de HCl.
- 3) uma mistura azeotrópica de heptano/metanol (52/48 em peso) contendo 0,15M de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

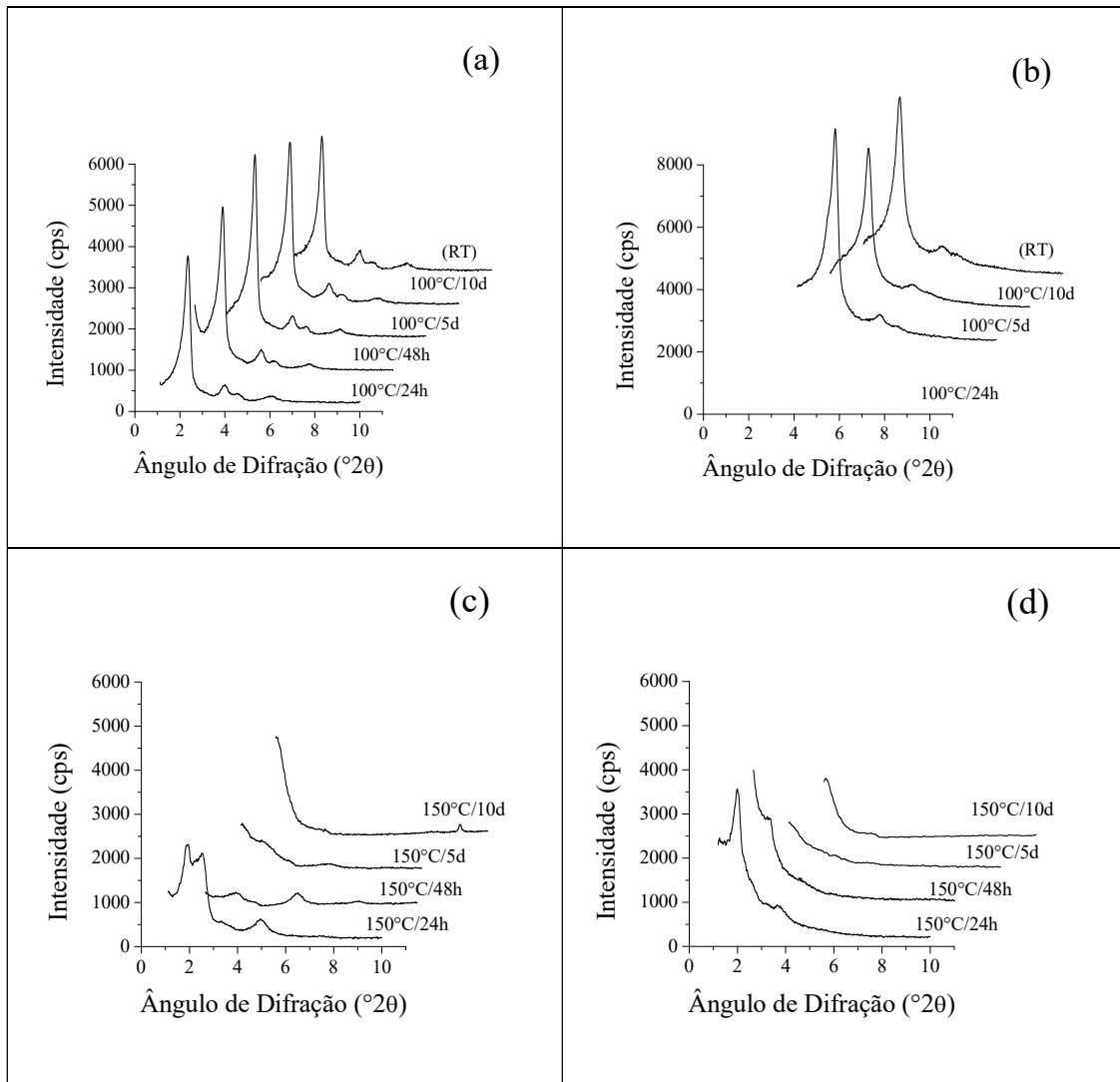
Um refluxo duplo do material sintetizado com a solução (1) removeu todos os cátions do tensoativo associados aos grupos silanóis, mas a remoção dos cátions associados aos sítios de alumínio foi incompleta, a qual poderia ser realizada através de uma calcinação posterior, sendo preservada a estrutura cristalina do material. Entretanto, o procedimento de lavagem do material removeria uma parte do alumínio. A extração com o solvente (2) diminuiu a cristalinidade do material. A extração com o solvente (3) mostrou os mesmos resultados que a extração com o solvente (1). De forma que, comparando-se os resultados de RMN de Al obtidos da decomposição térmica do tensoativo com aqueles obtidos pela sua extração por solvente, observa-se que a extração por solvente resulta em amostras onde a quantidade total de átomos de Al é mais preservada. Vários autores têm concluído que o método de remoção do agente direcionador de estrutura tem um impacto significativo na quantidade total de átomos de Al e, possivelmente tem efeito na atividade destes sólidos ácidos mesoporosos (Whitehurst, 1992; Chen *et al.*, 1993; Schmidt *et al.*, 1994b).



**Figura 2.7:** Difratogramas de raios X das amostras obtidas da síntese utilizando-se o Aerosil 200 como fonte de sílica. Síntese a 100°C, amostras frescas (a) e calcinadas (b). Síntese a 150°C, amostras frescas (c) e calcinadas (d) (Bastos & Fernandes, 2001).



**Figura 2. 8:** Difratogramas de raios X das amostras obtidas da síntese utilizando-se o Ludox HS40 como fonte de sílica. Síntese a 100°C, amostras frescas (a) e calcinadas (b). Síntese a 150°C, amostras frescas (c) e calcinadas (d) (Bastos & Fernandes, 2001).



**Figura 2. 9.** Difratoogramas de raios X das amostras obtidas da síntese utilizando-se o tetraetóxi-silano como fonte de sílica. Síntese a 100°C, amostras frescas (a) e calcinadas (b). Síntese a 150°C, amostras frescas (c) e calcinadas (d) (Bastos & Fernandes, 2001).

### 2.3 – Mecanismo de Síntese

A formação dos sólidos mesoporosos ordenados ocorre através de interação entre uma “fase micelar” e uma “superfície inorgânica”.

A similaridade entre as várias estruturas de cristal líquido, hexagonal, cúbica e lamelar, com as fases mesoporosas dos materiais M41S, MCM-41, MCM-48 e MCM-50, respectivamente, sugere que o mecanismo de formação de sólidos mesoporosos ordenados deve ser análogo ao dos cristais líquidos, sendo que existe um efeito estrutural parecido com o descrito em zeólitas. Diversos pesquisadores têm estudado os possíveis mecanismos de formação destes materiais.

#### 2.3.1 – A hipótese da Mobil

Os pesquisadores da Mobil propuseram dois mecanismos de síntese para explicar a formação dos materiais MCM-41 (Kresge *et al.*, 1992a; Beck *et al.*, 1992).

O primeiro mecanismo de formação proposto para esta família de materiais foi denominado LCT (“liquid crystal templating”) e baseia-se em dois parâmetros:

- 1) a similaridade entre a morfologia destes novos materiais com as fases conhecidas como cristais líquidos;
- 2) a dependência do tamanho de seus poros com o comprimento da cadeia alquílica do tensoativo e com a concentração de outras moléculas orgânicas como o 1,3,5-trimetilbenzeno (TMB), analogamente ao que é observado com os cristais líquidos.

Nesta primeira rota (Figura 2.10) as moléculas do tensoativo se organizam primeiro e conduzem o crescimento dos materiais inorgânicos. As micelas do tensoativo se agregam em um ordenamento hexagonal cilíndrico. Os ânions silicatos ou aluminatos presentes na mistura reacional interagem com os grupos funcionais catiônicos do tensoativo. A condensação das espécies silicato leva à formação de um polímero inorgânico. Após a calcinação, o tensoativo é eliminado, levando à formação de cilindros porosos em um arranjo hexagonal. Entretanto, este mecanismo de síntese não encontra muita aceitação. Cheng e colaboradores (Cheng *et al.*, 1995) ressaltam que a fase hexagonal cristal líquido em um sistema  $C_{16}TMACl$ -água a  $25^{\circ}C$  não ocorre a menos que a concentração de  $C_{16}TMACl$  seja maior que 40%. Em concentrações menores apenas as micelas se encontram em solução. Já que MCM-41 pode ser formada em concentrações de tensoativo menores que 1% em relação à quantidade de água, o modelo em que o cristal líquido hexagonal se forma primeiro foi questionado. Além disso, espectros de  $^{14}N$ -NMR “in situ” (Chen *et al.*, 1993) mostraram que a fase hexagonal cristalina líquida CTMA (H1) não estava presente em nenhum momento durante a formação da MCM-41. Entretanto, com base em seus resultados, estes pesquisadores postularam que inicialmente as moléculas de tensoativo se agregam formando micelas cilíndricas que interagem com os oligômeros de silício. Em seguida, as micelas de tensoativo-sílica, através de sucessivas condensações, se organizam em uma fase hexagonal (Figura 2.11). Este mecanismo requer que a concentração de tensoativo no gel de síntese seja suficiente para a formação das micelas cilíndricas correspondentes. Dessa forma, o primeiro esquema de síntese proposto foi abandonado.

Um segundo mecanismo proposto pelos pesquisadores da Móbil (Figura 2.12) postula que as espécies silicato presentes na mistura reacional participam, juntamente com o tensoativo, na formação da estrutura mesoporosa e influem sobre a sua morfologia.

Stucky e colaboradores (Stucky *et al.*, 1994) propuseram um mecanismo (Figura 2.13), o qual sugere que antes da adição do silicato o tensoativo encontra-se em equilíbrio dinâmico entre as micelas cilíndricas ou esféricas e moléculas simples. Após



a adição da fonte de sílica, as espécies iônicas multicarregadas interagem com os íons  $\text{HO}^-$  ou  $\text{Br}^-$  formando pares iônicos do tipo silicato-tensoativo.

Este processo é acompanhado da dissociação dos agregados micelares orgânicos iniciais e da agregação dos pares iônicos em uma nova mesofase. De forma semelhante ao sistema tensoativo-água, para os pares iônicos tensoativo-silicato, pode-se definir um parâmetro de empacotamento efetivo  $g$ , que determinará a morfologia da fase formada e que depende da natureza do tensoativo, do grau de polimerização da sílica e das interações entre as espécies silicato e tensoativo. Por último, ocorre a polimerização e condensação das espécies inorgânicas formando-se então, as paredes da estrutura (Monnier *et al.*, 1993; Firouzi *et al.*, 1995).

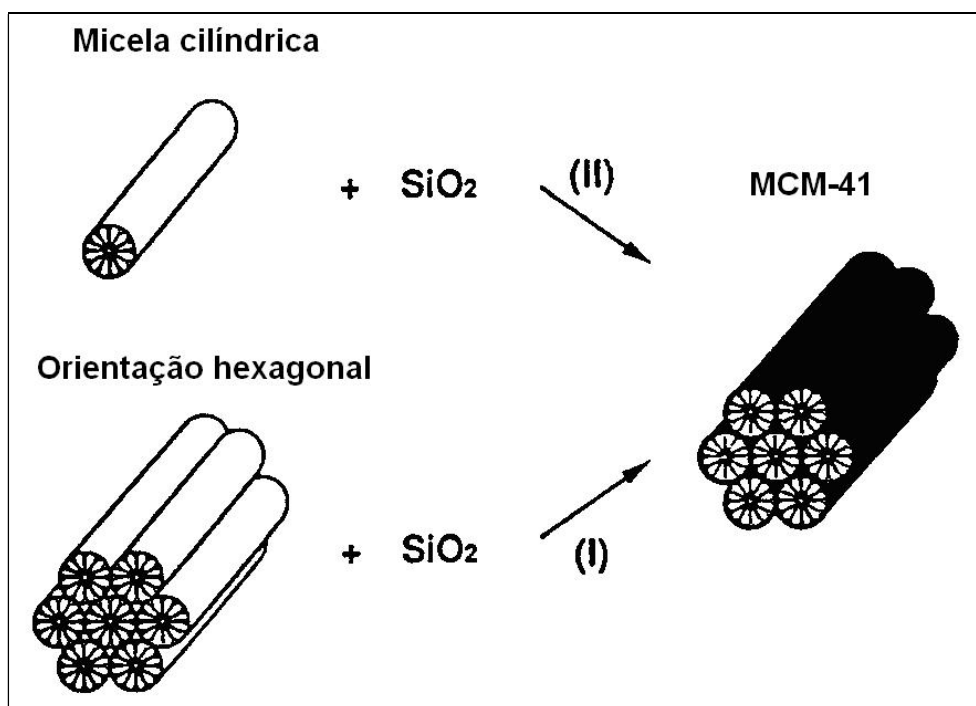


Figura 2.10. Mecanismo de síntese proposto por Beck et al. (Roth *et al.*, 1992).

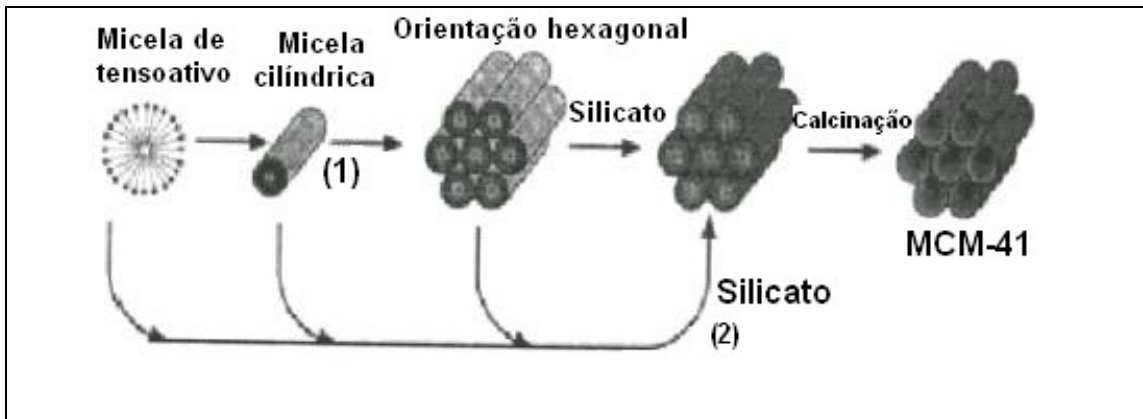


Figura 2.11. Mecanismo de formação da MCM – 41(Beck *et al.*, 1992).

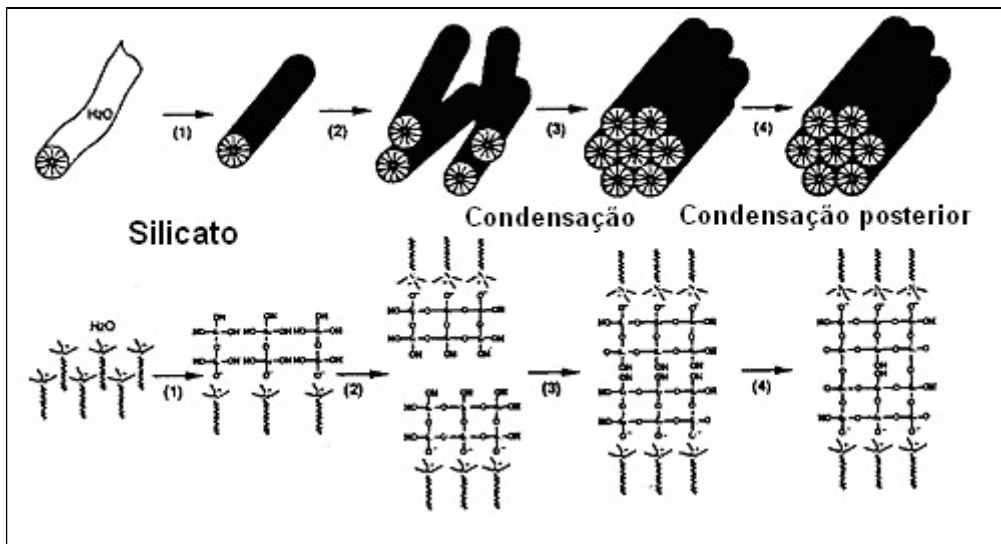
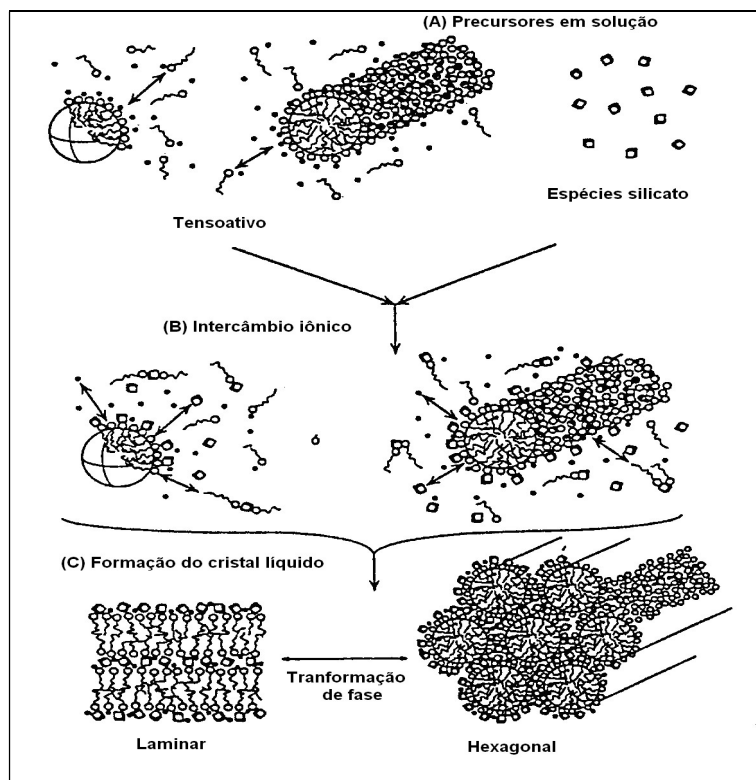


Figura 2.12. Mecanismo de formação da MCM – 41 (Chen *et al.*, 1993).



**Figura 2.13.** Mecanismo de formação da MCM-41 proposto por Stucky et al. (Stucky *et al.*, 1994).

### 2.3.2 – A rota iônica

Huo e colaboradores (Huo *et al.*, 1994b) identificaram que, dependendo do tipo de tensoativo, se aniônico ou catiônico, da espécie inorgânica, e com base no mecanismo exposto poderiam ocorrer quatro rotas para a formação de fases mesoporosas:

- ♦ **Mecanismo  $S^+T^-$ :** a primeira rota envolve um tensoativo catiônico e um precursor inorgânico aniônico, é melhor ilustrado pela síntese de nanoestruturas da família M41S em meio básico.
- ♦ **Mecanismo  $S^-T^+$ :** esta rota envolve um tensoativo aniônico e um precursor inorgânico catiônico.
- ♦ **Mecanismo  $S^+X^-T^+$ :** nesta rota tanto o tensoativo como a espécie inorgânica são cátions e interagem com ânions  $Cl^-$  ou  $Br^-$ . Este mecanismo ocorre na síntese da fase hexagonal SBA-1 e da fase cúbica SBA-3 em meio fortemente ácido.
- ♦ **Mecanismo  $S^-M^+T^-$ :** neste caso o tensoativo e a espécie inorgânica são ânions com cátions alcalinos  $Na^+$  ou  $K^+$  atuando como mediadores presentes no meio de síntese.

### 2.3.3 – A utilização de tensoativos neutros

Tanev e Pinnavaia (Tanev & Pinnavaia, 1995) propuseram uma rota de síntese do tipo  $S^0T^0$ , onde as interações entre o tensoativo e a espécie inorgânica ocorrem através de ligações de hidrogênio. Estes autores descrevem a síntese do sólido HMS a partir de um precursor inorgânico neutro e alquilaminas primárias, e do sólido MSU-X utilizando um precursor inorgânico neutro e óxidos de propileno. Entretanto, é possível que na faixa de pH no qual ocorre a síntese do sólido HMS (pH 6-7) a amina (tensoativo

neutro) possa estar protonada e, portanto, não seria realmente um mecanismo do tipo S<sup>o</sup>I<sup>o</sup> (Schüth *et al.*, 1997).

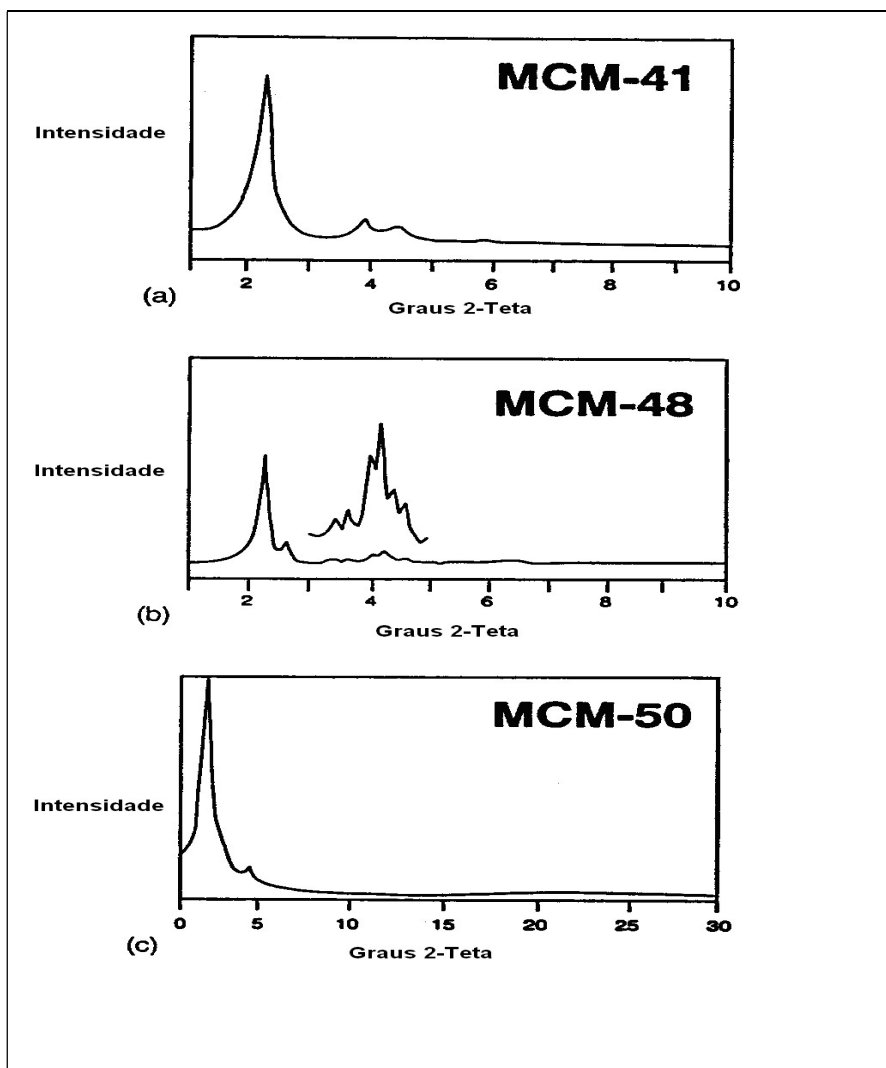
## **2.4– Caracterização das Mesoestruturas por Difração de Raios X**

### **2.4.1 – A fase hexagonal: MCM-41**

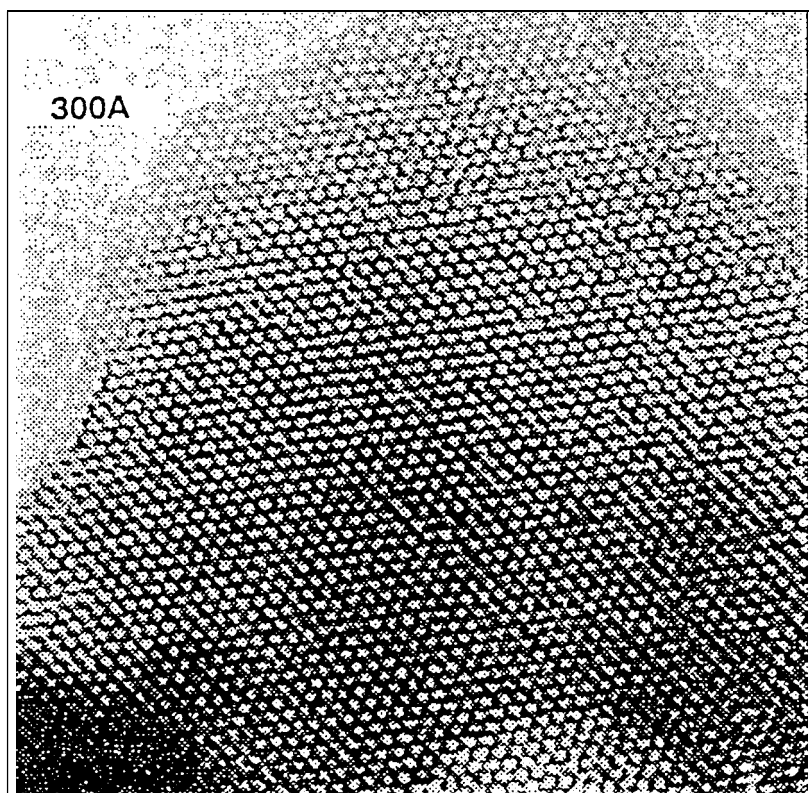
Os difratogramas de raios X das estruturas MCM-41 são muito simples, apresentando um padrão típico de quatro picos, com um pico muito forte a ângulos baixos (índice de Miller 100) e três picos mais fracos a ângulos maiores (índices 110, 200 e 210), conforme a Figura 2.14.

Estas quatro linhas de reflexão podem ser indexadas a um parâmetro de cela unitária hexagonal,  $a_o=2d_{100}/\sqrt{3}$ . Acredita-se que a estrutura mesoporosa ordenada resulta do arranjo hexagonal das micelas de sílica que se assemelham à estrutura de uma fase cristal líquido hexagonal. Acredita-se, também, que estes materiais não são realmente cristalinos, mas que o ordenamento periódico dos mesoporos lhe confere um caráter cristalino. Uma indicação do caráter amorfo de suas paredes é que não aparecem reflexões a ângulos de difração maiores que 10°.

Através de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) pode-se observar claramente o empacotamento hexagonal e regular do sistema de poros característicos deste material (Figura 2.15). As áreas escuras entre os pontos brancos são os aluminossilicatos amorfos condensados, fase que constitui a estrutura das paredes. Através da subtração do diâmetro médio de poros do parâmetro de cela unitária de dimensão  $a_o=2d_{100}/\sqrt{3}$ , é possível estimar a espessura da parede.



**Figura 2.14.** Difratoogramas de raios X padrões da fase Hexagonal (MCM-41), Cúbica (MCM-48), e Lamelar (MCM-50) (Vartuli *et al.*, 1995).



**Figura 2.15.** Micrografia (TEM) de amostra de MCM-41 (Villalba, 1997).

A estrutura hexagonal é mantida após a calcinação, que geralmente é feita na faixa de 540-600°C, em presença de ar ou de uma mistura nitrogênio/ar. A calcinação também pode ser acompanhada de uma redução da ordem da estrutura, geralmente expressa como uma perda de definição dos picos mais fracos de DRX.

A Figura 2.16 apresenta a forma esquemática da estrutura da MCM-41, onde se observa que cada poro se encontra rodeado por outros seis. O parâmetro de cela unitária, que pode ser calculado pela expressão  $a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3}$ , onde  $d_{100}$  corresponde à distância interplanar (100), está relacionado com o tamanho do poro e a espessura da parede. Isto significa que variações nos picos de difração da MCM-41, e, portanto, no parâmetro de cela unitária  $a_0$ , indicam variações no tamanho de seus poros e/ou de suas paredes.

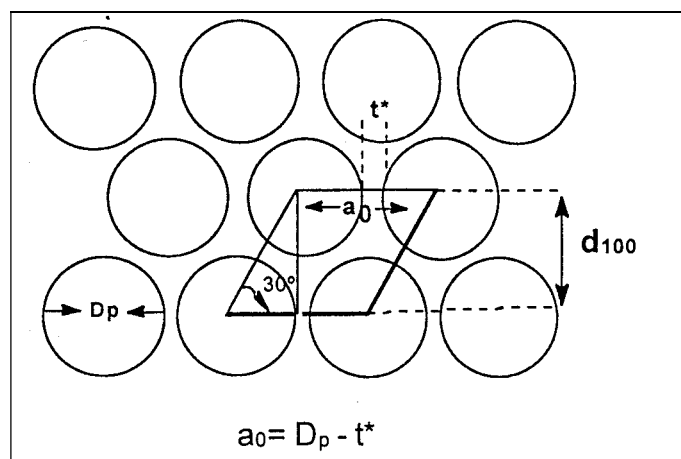
A amostra de MCM-41 apresenta uma grande proporção de espécies de silício não condensadas do tipo  $Q^3$  [ $Si(SiO)_3(OM)$ ] e  $Q^2$  [ $Si(SiO)_2(OM)_2$ ], onde M corresponde ao tensoativo e/ou prótons (Figura 2.17). A concentração relativa de cada uma destas espécies depende das condições de síntese.

Uma amostra de MCM-41 preparada com  $C_{16}H_{33}(CH_3)_3N^+$  contém, aproximadamente, 40% em peso de tensoativo original. A eliminação do mesmo gera o sistema de poros característicos da estrutura. A eliminação do tensoativo pode ser feita por tratamento térmico ou por extração com solvente adequado. Com ambos os métodos o material retém sua estrutura original. O parâmetro de cela unitária diminui com a calcinação, em aproximadamente 3-5Å, indicando que a estrutura se contrai. Esta contração se deve à condensação de grupos silanóis  $Q^3$  e formação de novas espécies  $Q^4$  (Figura 2.17). Quando a eliminação do tensoativo é feita mediante a extração com uma mistura azeotrópica de n-heptano/etanol com  $HNO_3$  não se observa contração da estrutura. O método é efetivo no caso de amostras de MCM-41 puramente silíceas,

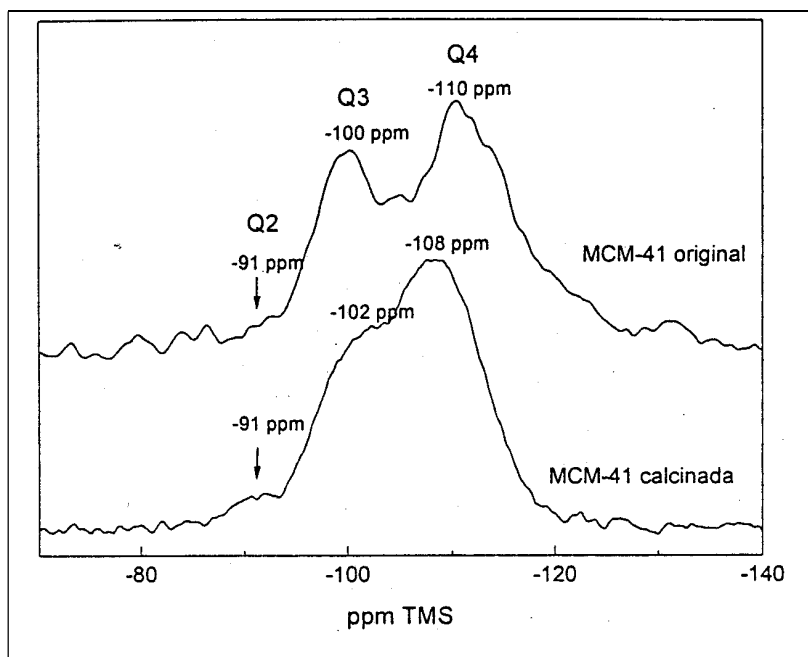
entretanto, quando há alumínio na estrutura, parte do tensoativo fica fortemente retida por este, devido às fortes interações coulômbicas entre o cátion tensoativo e a superfície inorgânica aniônica (Whitehurst, 1992; Schmidt *et al.*, 1994b).

#### 2.4.2 – A fase cúbica: MCM-48

Um difratograma de raios X típico de uma MCM-48, a fase cúbica da família M41S, é mostrado na Figura 2.14. Esta fase apresenta simetria  $Ia3d$  (Monnier *et al.*, 1993; Schmidt *et al.*, 1995). Alfredsson e Anderson (Alfredsson & Anderson, 1996b) construíram um modelo computacional para uma MCM-48 e, por comparação com padrões de difração de raios X, eles foram capazes de confirmar que a estrutura da MCM-48 é baseada em uma forma giróide de um modelo superficial de período mínimo infinito ( $Q^{230}$ ). As paredes da superfície do giróide formam compartimentos iguais, mas que não se interseccionam, o que significa que duas moléculas em cada lado da superfície não se encontram. O sistema de poros da MCM-48 pode ser representado por um sistema tridirecional de canais intergeminais que não se interseccionam (Figura 2.3).



**Figura 2.16.** Esquema da estrutura da MCM-41 (Villalba, 1997).



**Figura 2.17.** Espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  de uma amostra de MCM-41 calcinada (Villalba, 1997).

### 2.4.3 – A fase lamelar: MCM-50

A estrutura de rede da MCM-50 se assemelha à estrutura da fase cristal líquido lamelar (Figura 2.14). A não observação de picos a ângulos de difração altos no difratograma padrão de raios X da MCM-50, sugere que as camadas de silicato nesta mesoestrutura não são tão ordenadas como as camadas de silicatos da kanemita ou magadita (Terres-Rojas *et al.*, 1997). Esta observação está consistente com a falta de uniformidade do tamanho de poro observada por fisissorção de argônio (Vartuli *et al.*, 1995). A estrutura lamelar MCM-50 carece de estabilidade térmica e, a menos que seja feito um tratamento com tetraetóxido de silano (TEOSi), a mesma colapsa após a remoção do tensoativo.

### 2.4.4 – Análise termogravimétrica

Análises por termogravimetria (TGA) das amostras de MCM-41 recém sintetizadas mostram perfis de perda de massa distintos dependendo da composição da rede (Figuras 2.18 e 2.19).

A primeira perda de peso, proporcional à razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , ocorre abaixo de  $150^\circ\text{C}$ . Esta primeira perda de peso corresponde a dessorção ou remoção de moléculas de água e/ou etanol fisissorvidas na superfície externa dos cristalitos ou presas nos macroporos ou microporos presentes entre os cristalitos e agregados. A segunda perda de peso, acompanhada por uma ou várias liberações de calor, ocorre entre  $150^\circ\text{C}$  e  $600^\circ\text{C}$  e é atribuída à remoção do tensoativo. Finalmente, a terceira perda de peso, a  $600^\circ\text{C}$  ou acima, é atribuída à perda de água resultante da condensação de grupos silanóis adjacentes formando ligações siloxanas. As diferenças entre análises termogravimétricas realizadas em presença de ar ou nitrogênio são mínimas (Chen *et al.*, 1993).



Para nanoestruturas de silício, a remoção do conteúdo orgânico ocorre em três etapas (Biz & Occelli, 1998): a primeira representada por uma maior perda de peso (aproximadamente 34% do peso inicial), ocorre entre 150°C e 300°C, seguida por uma menor perda (aproximadamente 6%), entre 300°C e 340°C, representada por um pico de exotermicidade acentuado e, finalmente, uma terceira perda de peso entre 340°C e 600°C, sem efeitos térmicos (Figura 2.18).

A perda de peso total em Al-MCM-41 é de aproximadamente 40-55% do peso inicial. Entretanto, a distribuição de perda de peso varia com a composição da rede (Figura 2.19). Borade e Clearfield (Borade & Clearfield, 1997a) observaram que quando a razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  diminuía para valores abaixo de 40, havia uma maior perda de massa abaixo de 150°C, ou seja, mais água estava presa na estrutura devido ao componente orgânico. Além disso, para  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < 40$ , a perda de peso entre 150°C e 300°C diminuía. Entre 300°C e 340°C, a decomposição do composto orgânico ocorria em múltiplas etapas e foi seguida de vários picos de exotermicidade que foram sobrepostos. Entre 340°C e 600°C, a perda de peso aumentava significativamente (Biz & Occelli, 1998). Beck e colaboradores (Beck *et al.*, 1992) sugeriram que cátions do tensoativo se ligaram a grupos silóxi decompostos a baixas temperaturas, possivelmente a hexadeceno ou trimetilamina via reação de eliminação de Hoffman, e que os mesmos se associaram com sítios Si-O-Al decompostos a temperaturas mais altas. De acordo com este trabalho, Busio e colaboradores (Busio *et al.*, 1995) encontraram uma relação linear entre a quantidade de alumínio e a perda de peso a altas temperaturas (300-500°C) quando a quantidade de alumínio não excedia 3% em peso. Para  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < 18$ , apenas um número limitado de espécies Al foi associado com as moléculas do tensoativo, o que poderia ser explicado ou pela presença de Al extra-rede (Busio *et al.*, 1995; Schmidt *et al.*, 1994b) ou por outros cátions de compensação (Borade & Clearfield, 1997a). Em contraste, Janicke e colaboradores (Janicke *et al.*, 1994) não encontraram nenhuma correlação clara entre a quantidade de alumínio e a perda de peso devido a espécies orgânicas. A decomposição em múltiplos estágios dos componentes orgânicos na faixa de 300-500°C, em a presença de várias exotermicidades, poderia indicar a existência de diferentes sítios ácidos, como resultado da diferença entre espécies de alumínio de rede [Si-O-Al(IV)] e as espécies extra-rede [Al(VI)] (Biz & Occelli, 1998).

#### 2.4.5 – Estabilidade térmica e hidrotérmica

Peneiras moleculares mesoporosas têm alta estabilidade térmica. De fato, elas podem reter sua estrutura mesmo após calcinação em ar a 900°C por 12 horas. Entretanto, elas rapidamente sofrem colapsam quando expostas a 100% de vapor d'água a 600°C (Biz & Occelli, 1998).

McCullen e Vartuli (McCullen & Vartuli, 1992) propuseram um tratamento pós-síntese para melhorar a estabilidade térmica e hidrotérmica dos materiais MCM-41. Os autores suspenderam o material sintetizado em um solvente orgânico contendo um composto  $\text{MX}_2\text{Y}_n$  onde:

M = Boro (B), Alumínio (Al), Silício (Si) ou Titânio (Ti);

X = haleto ou alcóxido com 1 a 6 átomos de carbono;

Y = X ou alquil com 1 a 12 átomos de carbono;

n = 1 ou 2.

Exemplos de compostos do tipo  $\text{MX}_2\text{Y}_n$  incluem o tetraetilortossilicato, tetrametilortossilicato, etóxido de titânio, tri-sec-butóxido de alumínio e tri-isobutóxido de alumínio. Neste método as amostras retiveram suas estruturas tanto após o

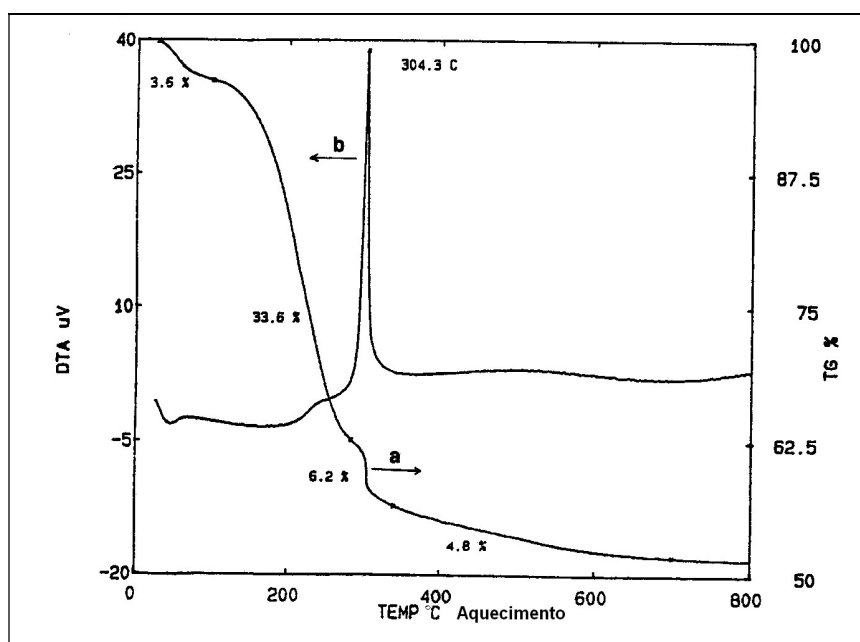
tratamento térmico (400-700°C) como o tratamento hidrotérmico (até 100% de vapor na faixa de temperatura de 400-700°C).

Ryoo e Jun (Ryoo & Jun, 1997) propuseram o uso de sais para melhorar a estabilidade hidrotérmica dos materiais MCM-41. A estabilidade hidrotérmica foi investigada através do acompanhamento nas mudanças nos padrões de DRX dos materiais sob refluxo de água. Sais como KCl, NaCl, acetato de sódio, Na<sub>4</sub>EDTA e K<sub>4</sub>EDTA foram introduzidos na mistura reacional de materiais MCM-41 em várias quantidades. Também o pH foi ajustado em 10,2 antes do aquecimento do gel a 370K por 24 horas. Os autores mostraram que a qualidade dos padrões de DRX das amostras SI-MCM-41 foram significativamente melhorados como resultado destes tratamentos.

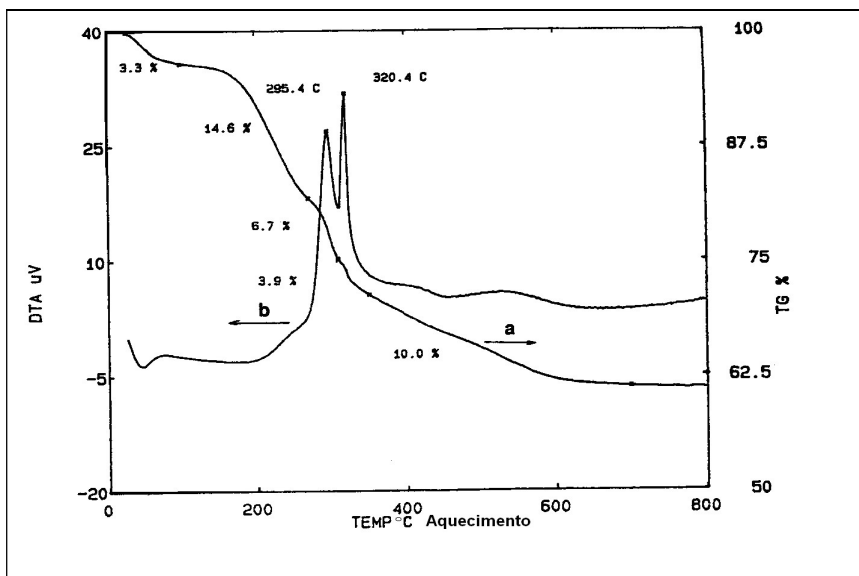
#### 2.4.6 – Propriedades texturais

Os materiais mesoporosos da família de M41S caracterizam-se por apresentarem áreas superficiais em torno de 1000m<sup>2</sup>/g, volume de poros em torno de 0,8 cm<sup>3</sup>/g e uma distribuição de mesoporos muito estreita.

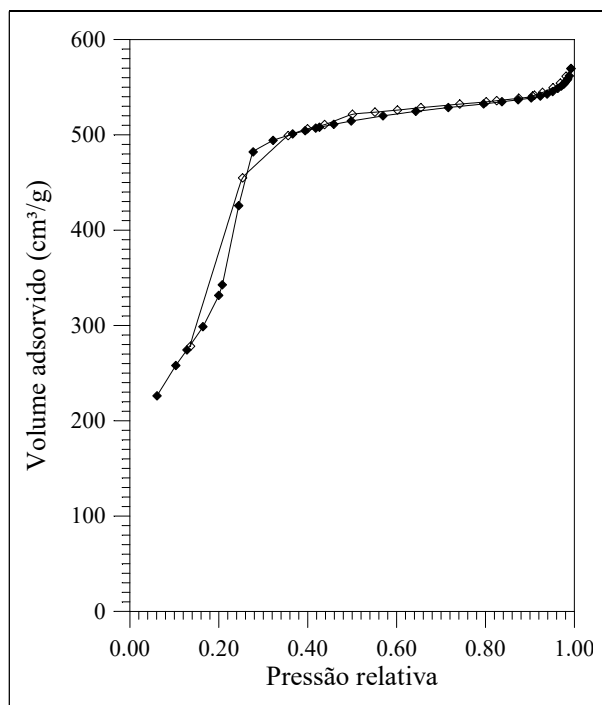
Esta estreita distribuição de poros pode ser observada por um salto brusco na isoterma de adsorção de N<sub>2</sub> a pressões relativas (p/p<sub>0</sub>) compreendidas entre 0,3 e 0,5 (Figura 2.20). O valor de (p/p<sub>0</sub>) no ponto médio do salto está relacionado com o diâmetro médio de poros. O volume adsorvido a baixas pressões relativas de adsorvato (p/p<sub>0</sub>) corresponde à adsorção em múltiplas camadas sobre as paredes dos poros e não indica a presença de fases microporosas (Branton *et al.*, 1996). A isoterma da Figura 2.20 é reversível com a presença de histerese na zona condensação capilar. Este fenômeno é característico de materiais mesoporosos (Schmidt *et al.*, 1995).



**Figura 2.18.** TG/DTA de Si-MCM-41 em ar. Análise Termogravimétrica (TG): abscissa direita, curva a; Análise Térmica Diferencial (DTA): abscissa esquerda, curva b (Biz & Ocelli, 1998).



**Figura 2.19.** TG/DTA de Al-MCM-41 em ar com razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 32$ . Análise Termogravimétrica (TG): abscissa direita, curva a; Análise Térmica Diferencial (DTA): abscissa esquerda, curva b (Biz & Occelli, 1998).



**Figura 2.20.** Isotherma de uma amostra de MCM-41 preparada usando-se o CTABr como tensoativo (Rocha & Fernandes, 2000b).

#### 2.4.7 – Propriedades ácidas

A acidez de sólidos mesoestruturados aumenta com a presença de grupos hidroxilas nos canais, associados com átomos de metais na rede em coordenação tetraédrica, como Al (III). A presença de espécies metálicas em coordenação octoédrica também pode resultar em acidez.

Os espectros no Infravermelho de piridina quimissorvida (Borade & Clearfield, 1997a; Busio *et al.*, 1995; Corma *et al.*, 1994a; Mokaya *et al.*, 1996) mostram que os materiais Al-MCM-41 contêm tanto sítios ácidos de Brønsted (B) como de Lewis (L). Mokaya e colaboradores (Mokaya *et al.*, 1996) relataram que em Al-MCM-41 sintetizadas com sulfato de alumínio o número de sítios ácidos foi diretamente proporcional à quantidade de Al incorporado à rede. Eles observaram que a razão B/L foi independente do valor da razão Si/Al. Os autores concluíram que a proporção de Al removido da rede após a calcinação não depende da quantidade de Al presente na rede. Eles encontraram uma razão B/L igual a 0,5. Este valor está de acordo com os resultados de Corma e colaboradores (Corma *et al.*, 1994a), que encontraram 0,38 a 150°C para suas amostras de MCM-41 com razão Si/Al igual a 14 e com os resultados de Borade e Clearfield (Borade & Clearfield, 1997a) que relataram uma razão B/L na faixa de 0,4-0,6 a 150°C.

#### 2.5 – Propriedades Catalíticas e Aplicações do Material MCM-41

Pode-se dividir as aplicações do material MCM-41 no campo da catálise da seguinte forma:

- 1) Catalisador ácido: pela incorporação de cátions trivalentes como alumínio e boro à sua estrutura ou incorporando algum componente ácido como heteropoliácidos ou zeólitas (Y, Al-ZSM-5). Um tamanho de poros uniforme na faixa dos mesoporos, juntamente com centros ácidos, são as características que fazem deste material um bom catalisador em numerosas reações com hidrocarbonetos de peso molecular elevado. No campo da Química fina também têm sido descritas diversas aplicações deste catalisador para a obtenção de produtos de grande interesse na indústria química e farmacêutica.
- 2) Catalisador de oxi-redução em fase líquida: por substituição de Ti, V ou Sn na rede silícea. A presença destes metais em posições tetraédricas gera catalisadores ativos em numerosas reações de oxidação seletiva de moléculas orgânicas volumosas com hidropéroxidos como agentes oxidantes.
- 3) Suporte de metais e de complexos de metais de transição.

As Tabelas 2.2, 2.3 e 2.4 mostram algumas aplicações destes materiais em catálise heterogênea.

#### 2.6 – A Incorporação de Metais às Paredes da MCM-41

A incorporação de heteroátomos trivalentes como Al<sup>3+</sup>, B<sup>3+</sup> e metais de transição como Ti, V, Cr, etc. na rede silícea da estrutura MCM-41, dá origem a materiais que mantêm a estrutura e características típicas e que adquirem propriedades catalíticas em função do átomo incorporado. Dentre os catalisadores MCM-41 já sintetizados,

destacam-se os materiais Al-MCM-41 e Ti-MCM-41, devido às suas propriedades ácidas e de óxido-redução, respectivamente. Diversos trabalhos descrevem a síntese, caracterização e aplicações catalíticas destes tipos de catalisadores.

**Tabela 2. 2.** Aplicações da MCM-41 como catalisador ácido em reações de processo de Química Fina e em reações de hidrocarbonetos de interesse na indústria do petróleo.

Catalisador	Aplicação	Referência
Reações em processos de Química Fina		
Al-MCM-41	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Alquilação de 2, 4-di-terc-butilfenol com álcool cinamílico;</li> <li>- Terc-butilação de antraceno, naftaleno e tiantreno;</li> <li>- Obtenção de dimetilacetatos;</li> <li>- Tetrahidropiranição de álcoois e fenóis;</li> <li>- Acilação de 2-metóxinaftaleno com anidrido acético.</li> </ul>	Armengol <i>et al.</i> , 1995a; Armengol <i>et al.</i> , 1995b Armengol <i>et al.</i> , 1997 Climent <i>et al.</i> , 1996 Kloetstra & van Bekkum, 1995a Gunnewegh, 1996
Na-Al-MCM-41 e CsMCM-41	Condensação de Knoevenagel de benzaldeído com etil-cianoacetato	Kloetstra & van Bekkum, 1995b
Reações de hidrocarbonetos de interesse na indústria do petróleo.		
Al-MCM-41	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Craqueamento de gasóleo em vácuo e craqueamento de n-heptano;</li> <li>- Craqueamento de polietileno;</li> <li>- Teste de microatividade (MAT) com hexadecano;</li> <li>- Craqueamento de cumeno;</li> <li>- Oligomerização de propeno;</li> <li>- Dealquilação de 1, 3, 5-tri-terc-butilbenzeno;</li> <li>- Alquilação de naftaleno com <math>\alpha</math>-olefinas de cadeia longa;</li> <li>- Alquilação de benzeno com etileno.</li> </ul>	Corma <i>et al.</i> , 1996 Aguado <i>et al.</i> , 199? Roos <i>et al.</i> , 1994 Mokaya <i>et al.</i> , 1996 Le, 192b; Kim & Inui, 1996 Kresge <i>et al.</i> 1992c Le, 1993 Le, 1992a
Al-MCM-41 /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- Craqueamento de nafta.	Le, 1995
Al-MCM-41/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- Craqueamento de gasóleo	Aufdembrink <i>et al.</i> , 1995
Al-MCM-41/USY	- Craqueamento de um gasóleo de vácuo.	Kloetstra <i>et al.</i> , 1996
HPA <sup>a</sup> /MCM-41	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Conversão de n-butano, conversão de n-hexano, alquilação de isobutano com 2-buteno, alquilação de benzeno com 1-tetradeceno;</li> <li>- Alquilação do 4-terc-butilfenol com isobuteno e estireno.</li> </ul>	Kresge <i>et al.</i> , 1994 Kozhevnikov <i>et al.</i> , 1995b
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H-MCM-41 ou BF <sub>3</sub> /H-MCM-41	- Alquilação de isobuteno com buteno.	Degnan <i>et al.</i> , 1993b

<sup>a</sup>HPA: heteropoliácido

**Tabela 2. 3.** Aplicações da MCM-41 como catalisador de oxi-redução .

Catalisador	Aplicação	Referência
Ti-MCM-41	- Oxidação de $\alpha$ -terpinol e ciclohexeno com TBHP; - Hidroxilação de benzeno a fenol;	Blasco <i>et al.</i> , 1995 Tanev <i>et al.</i> , 1994
Mn-MCM-41	- Oxidação de propeno a CO <sub>2</sub> .	Burch <i>et al.</i> , 1996
Sn-MCM-41	- Hidroxilação de fenol e 1-naftol com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e oxidação de tolueno e 2-metilnaftaleno com TBHP.	Das <i>et al.</i> , 1995
Cr-MCM-41	- Oxidação de fenol, 1-naftol e anilina com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .	Ulagappan & Rao, 1996

**Tabela 2. 4.** Aplicações da MCM-41 como suporte a outros catalisadores por um processo de impregnação ou troca iônica.

Catalisador	Espécie suportada	Aplicação	Referência
H-MCM-41	Ni	- Oligomerização de propeno;	Bhore <i>et al.</i> , 1993
	Co	- Hidrotratamentos;	Jentys <i>et al.</i> , 1996
	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -TiO <sub>2</sub>	- Redução seletiva de NO <sub>x</sub> .	Beck <i>et al.</i> , 1992b
H-MCM-41/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pd	- Hidrogenação do benzeno.	Boghard, 1993
Al-MCM-41	Ni, Mo	- Hidrocraqueamento (MHC), hidridenitrogenação (HDN) e hidrodessulfuração (HDS) de gásleo em vácuo.	Corma, 1995
		Pt	- Hidrogenólise de etano; - Isomerização de parafinas lineares.
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- Oligomerização de 1- deceno.	Pelrine <i>et al.</i> , 1993; Beck <i>et al.</i> , 1993
Al-MCM-41/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ni, W	- Hidrocraqueamento de ceras pesadas.	Apelian <i>et al.</i> , 1993

### 2.6.1 – A incorporação de alumínio

A substituição parcial de silício por alumínio gera centros ácidos na rede da estrutura MCM-41 que são os responsáveis pela atividade catalítica da mesma. Diversos estudos sobre a localização de alumínio indicam que a incorporação do mesmo em posições tetraédricas à rede da MCM-41 depende da fonte de alumínio, podendo-se preparar amostras com altas quantidades de alumínio em rede até uma relação Si/Al=2 (Luan *et al.*, 1995b; Borade & Clearfield, 1997a; Janicke *et al.*, 1994; Busio *et al.*, 1995; Corma *et al.*, 1994a; Kolodziejwski *et al.*, 1993; Song, 1996). No entanto, já se tem observado resultados contraditórios, devido a outros parâmetros de sínteses como o pH do gel e a presença de metais alcalinos, que podem ser determinantes na incorporação de alumínio na rede da estrutura MCM-41.

A incorporação de alumínio na estrutura MCM-41 tem sido estudada por diversas técnicas: DRX, RMN de  $^{27}\text{Al}$  e  $^{29}\text{Si}$ , infravermelho e análises termogravimétricas (ATG). O alumínio de rede no material MCM-41 é termicamente mais instável que em uma zeólita, de tal forma que com o processo habitual de calcinação (temperatura de calcinação:  $540^\circ\text{C}$ , inicialmente em corrente de  $\text{N}_2$  para em seguida combinar com ar), parte deste alumínio é extraído da rede (Corma *et al.*, 1994a). Isto se deve ao caráter amorfo das paredes dos poros. Tem-se observado que o grau de desaluminização deste material depende da temperatura de calcinação (Luan *et al.*, 1995b).

A estabilidade hidrotérmica do material Al-MCM-41 é muito reduzida, o que limita a utilização deste material em processos que requeiram altas temperaturas de regeneração (como a unidade de regeneração de FCC) (Corma *et al.*, 1996). No entanto, existem diversos trabalhos que indicam que ao incrementar-se a espessura das paredes da Al-MCM-41, ocorre um aumento da estabilidade térmica da mesma, no entanto, não mostram resultados sobre o que ocorre nestas condições com a estabilidade hidrotérmica (Ryoo & Jun, 1997; Song, 1996)

### 2.6.2 – A incorporação de heteropoliácidos (HPAs)

Nas últimas duas décadas, o uso de combinações de heteropolícompostos em reações catalisadas por ácidos abriu novas expectativas para processos que requerem uma acidez mais alta que aquelas presentes em zeólitas (Misono, 1998; Kozhevnikov, 1995a; Okuhara *et al.*, 1996; Corma, 1995). Os heteropoliácidos, que apresentam a estrutura de Keggin, foram extensamente aplicados em catálise devido à sua facilidade de síntese, estabilidade aceitável e acidez alta (Misono *et al.*, 1998). Particularmente o ácido 12-tungsteno-fosfórico,  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  (HPW), mostrou a acidez mais forte entre as séries de íons de Keggin (Misono *et al.*, 1998). Infelizmente, no estado sólido, os HPAs são materiais não-porosos, com áreas superficiais abaixo  $10\text{ m}^2/\text{g}$ , e somente alguns sítios ácidos localizados na superfície externa estão disponíveis quando moléculas apolares, como hidrocarbonetos, são reagidas. Para superar esta limitação, podem-se preparar sais ácidos que contêm cátions grandes como  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  e  $\text{NH}_4^+$  que apresentam área superficial da ordem de  $150\text{ m}^2/\text{g}$  (Gregg & Tayyab, 1978; McMonagle *et al.*, 1984; Moffat, 1989). Por outro lado, quando o uso da forma ácida é requerido, então a estrutura de Keggin pode ser suportada em um material de área superficial alta, como sílica amorfa, que é frequentemente usada para este propósito (Nowinska *et al.*, 1991; Cheng & Luthra, 1988; Rao *et al.*, 1989; Mastikhin *et al.*, 1995).

O membro mais conhecido da família M41S é a MCM-41. Devido a sua área superficial bastante alta (em torno de  $800\text{--}1000\text{ m}^2/\text{g}$ ) e sua porosidade peculiares, este material tem se mostrado bastante eficiente no preparo de catalisadores bifuncionais, apresentando atividade e seletividade maiores que os suportes convencionais, como alumina, sílica-alumina, e até mesmo as zeólites (Nowinska *et al.*, 1991; Cheng & Luthra, 1988). Kozhevnikov e colaboradores (Rao *et al.*, 1989) incorporaram heteropoliácidos em MCM-41 e, devido às dispersões altas alcançadas, os catalisadores resultantes mostraram a uma melhor atividade catalítica para fase líquida em relação à fase gasosa em reações orgânicas. Além disso, uma patente da Mobil (Mastikhin *et al.*, 1995) relata que este sistema pode ser adequado para a alquilação de buteno com isobutano. Blasco e colaboradores (Corma *et al.*, 1997) prepararam para uma série de catalisadores contendo quantidades diferentes de HPW usando sílica amorfa, uma sílica-alumina mesoporosa com uma distribuição de tamanho de poros estreitos (MSA) (Kozhevnikov *et al.*, 1995a) e MCM-41 como suportes. Levando-se em conta o

tamanho do íon de Keggin (cerca de 12 Å) e o fato que a força ácida do heteropoliácido decresce fortemente quando o mesmo está presente em quantidades abaixo do valor teórico para formar uma monocamada (Corma *et al.*, 1995), foi surpreendente que a MCM-41 pudesse ser um suporte adequado para heteropoliácidos. No caso da MCM-41, eram usadas duas amostras com diâmetro de poros diferentes (cerca de 30 e 65 Å), a fim de se analisar o possível bloqueio dos poros pelos íons de Keggin e também o benefício de se aumentar o diâmetro de poros. Os catalisadores suportados com HPW foram estudados para a alquilação de Isobutano com 2-buteno em fase líquida (33°C, 2,5 MPa). Quando a MCM-41 contendo HPW foi utilizada, uma diminuição contínua da atividade catalítica com o tempo de campanha foi observada. Este fato, juntamente com os resultados de caracterização, sugerem um bloqueio parcial dos poros unidirecionais da MCM-41 o que resultou na diminuição da acessibilidade dos reagentes aos sítios ácidos de Brønsted do heteropoliácido localizados no interior dos poros.



## CAPÍTULO III

### MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 – Reagentes

Para as sínteses das amostras, o método geral de síntese empregado ao longo de todo este estudo utilizou os seguintes reagentes:

- Sílica amorfa (Aerosil 200, Degussa);
- Brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr, Fluka);
- Hidróxido de tetrametilamônio (TMAOH 25%, Aldrich);
- Hidróxido de alumínio ( $\text{Al}(\text{OH})_3$  50% em  $\text{Al}_2\text{O}_3$ );
- $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (HPW, Vetec, 99% puro).

#### 3.2 – Síntese das amostras de MCM-41

As sínteses realizadas foram baseadas no trabalho de Blasco e colaboradores (Blasco *et al.*, 1998), a partir do qual foram variados o tempo de reação, a composição do gel e a temperatura de síntese.

##### 3.2.1 – Síntese das amostras puramente silíceas

Para as sínteses das amostras puramente silíceas foram preparados géis com a seguinte composição molar: 1,0  $\text{SiO}_2$ : 0,12 CTABr: 0,28 TMAOH: 26-100  $\text{H}_2\text{O}$ . Em uma síntese típica, 1,56g de sílica amorfa dissolvida em 15,56g de solução 25% de TMAOH foram adicionadas em uma solução contendo 6,67g de CTABr em 71,38g de água deionizada. A esta mistura foram adicionados 7,6g de sílica amorfa, sob agitação. O gel formado foi colocado em autoclaves de Teflon e aço e aquecido a 100-150°C por 1-40 dias. Após este tempo, o sólido foi recuperado por filtração, lavagem e secagem a 80°C por 12 horas.

##### 3.2.2 – Síntese das amostras contendo alumínio

Para as sínteses das amostras contendo alumínio, inicialmente era preparado um gel com a mesma composição do item anterior. Este gel era aquecido em estufa a 100-150°C por um determinado tempo. Após este tempo, era adicionada uma quantidade de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  suficiente para resultar em uma relação  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  igual a 10. A suspensão era, então, aquecida a 100°C por mais 3 dias.

##### 3.2.3 – Síntese das amostras contendo heteropoliácidos

As amostras de MCM-41 eram preparadas de acordo com o procedimento descrito no item 3.2.1. A incorporação do HPW foi feita por impregnação úmida segundo o procedimento descrito por Blasco e colaboradores (Blasco *et al.*, 1998), no qual para cada grama de MCM-41 eram adicionados 10 mL de uma solução aquosa contendo 0,17g de HPW. A água era então evaporada em um rotavapor a 50°C sob vácuo, em seguida as amostras eram colocadas em estufa a 100°C por 12 horas.

### 3.2.4 – O processo de cristalização

O processo de cristalização foi realizado por meio do aquecimento dos géis de síntese em autoclaves de teflon e aço de 100 mL de capacidade, em meio estático e pressão autógena, em estufas providas de controle automático de temperatura em tempo requerido.

Finalizando-se o tempo de cristalização, o processo foi interrompido mediante o resfriamento rápido dos autoclaves. Em seguida, os produtos foram recuperados por meio de filtração a vácuo, lavados com água destilada abundante (aproximadamente 1 litro por grama de sólido) e secos em estufa a 80°C por 12 horas.

### 3.2.5 – Calcinação das amostras

A eliminação dos cátions orgânicos, para ativação das amostras de MCM-41 e Al-MCM-41 foi realizada mediante calcinação.

O método de calcinação geral empregado neste estudo foi o seguinte: em um forno com programação de temperatura, as amostras obtidas eram aquecidas em condições estáticas a 540°C por 6 horas, sendo o aquecimento feito a 5°C/min; 0,5°C/min e 0,2°C/min, com patamares de 60 minutos cada a 150 e 300°C, conforme mostrado no esquema a seguir (Figura 3.1).

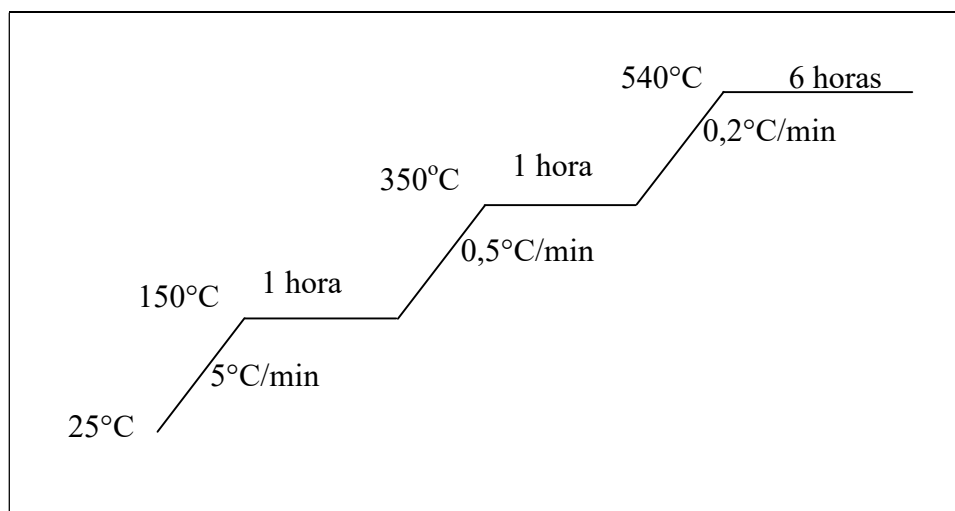


Figura 3. 1. Programação de temperatura para a calcinação das amostras.

### 3.2.6 – Nomenclatura das amostras

As amostras sintetizadas foram denominadas MX(T/t), onde:

X=A, B ou C, sendo A para as amostras que foram sintetizadas com uma razão  $H_2O/SiO_2=100$ , B para as amostras com razão  $H_2O/SiO_2=50$  e C para as amostras em que a razão  $H_2O/SiO_2=26$ ;

T=Temperatura de síntese;

t=Tempo de síntese.

### 3.4 – Caracterização das Amostras

#### 3.4.1 – Difração de raios X

A difração de raios X foi empregada sistematicamente para a identificação das fases formadas nas amostras sintetizadas.

Para uma estrutura hexagonal ( $\alpha = \beta = 90^\circ$ ;  $\gamma = 120^\circ$ ) o valor do espaçamento  $d_{(h,k,l)}$  é expresso da seguinte forma:

$$1/d_{(h,k,l)}^2 = 4(h^2 + hk + k^2)/3a^2 + (l^2/c^2) \quad (2)$$

onde  $a$  é o parâmetro de cela unitária;  $h$ ,  $k$  e  $l$  são os índices de Miller de uma dada reflexão e  $d$  é a distância correspondente.

Portanto, conhecendo-se o espaçamento e as reflexões a partir dos difratogramas, pode-se determinar o parâmetro de cela unitária  $a_0$ . No caso particular da reflexão (100) a equação anterior é reduzida a seguinte forma:

$$a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3} \quad (3)$$

As medidas foram obtidas utilizando-se um aparelho Rigaku Miniflex operando a 30 kV e 15 A. A varredura era normalmente feita de  $1,2$  a  $10^\circ$  ( $2\theta$ ) com intervalos de  $0,02^\circ$  e tempo de aquisição de 2s.

#### 3.4.2 – Teste de estabilidade

Após a síntese, as amostras eram então submetidas a um teste de estabilidade. Neste, fazia-se uma suspensão (1% em sólidos) em uma solução tampão de acetato de amônio (pH 7,0) e aquecia-se a  $100^\circ\text{C}$  por 24 horas. Os padrões de DRX antes e após o teste de estabilidade eram comparados.

#### 3.4.3 – Isotermas de adsorção – dessorção de nitrogênio

Na obtenção das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio utilizou-se um aparelho ASAP2000 da Micromeritics. Antes das medidas, as amostras eram pré-tratadas a  $300^\circ\text{C}$  por 3 horas sob vácuo.

A partir destas isotermas, obtidas à temperatura do nitrogênio líquido ( $77\text{K}$ ), a área superficial específica era calculada pelo método BET. Este modelo supõe que a superfície do adsorvente é uniforme e não porosa, supondo também que as moléculas do gás se adsorvem em camadas sucessivas. Isto limita, portanto, a faixa de pressões relativas ( $p/p_0$ ) a valores compreendidos entre 0,05 e 0,33. Desprezando-se também as interações laterais entre moléculas vizinhas do adsorbato, a equação BET é dada por:

$$\frac{P}{V_{ad}(P_0 - P)} = \frac{1}{cV_m} + \frac{C-1}{cV_m} * \frac{P}{P_0} \quad (4)$$

onde:

$P$  e  $V_{ad}$  = pressões de equilíbrio de adsorbato e volumes totais (CNTP) adsorvidos correspondentes;

$P_0$  = pressão de vapor do adsorbato líquido à temperatura em que se determina a isoterma ( $76$  cm de Hg para o nitrogênio puro à sua temperatura de ebulição  $T_{N_2}$  de  $77,47$  K);

$V_m$  = volume de  $N_2$  adsorvido (CNTP) correspondente à formação de uma monocamada;

$c$  = constante que depende da interação entre o par sólido-adsorbato considerado.

Lançando-se em um gráfico os valores de  $P/V_{ad}(P_o-P)$  contra  $P/P_o$  deve-se obter uma reta com coeficiente linear  $\alpha$  igual a  $1/cV_m$  e coeficiente angular  $\beta$  igual a  $(c-1)/cV_m$ . Desta forma pode-se determinar  $c$  e  $V_m$  a partir de reta de melhor ajuste aos pontos experimentais empregando-se as expressões:

$$c = \frac{\alpha + \beta}{\alpha} \quad (5)$$

$$V_m = \frac{1}{\alpha + \beta} \quad (6)$$

Sabendo-se que  $1\text{cm}^3$  (CNTP) de  $N_2$  corresponde a uma área de  $4,374 \text{ m}^2$ , calcula-se a área específica da amostra a partir da expressão:

$$S_{\text{BET}} = \frac{4,374 * V_m}{m} \quad (7)$$

onde:

$m$  = peso da amostra.

O volume e a distribuição de tamanho de poros foram determinados pelos métodos t e Broekhoff-deBoer utilizando a equação de Frenkel-Halsey-Hill (Equação 8) para descrever a espessura estatística do filme, respectivamente (Lukens *et al.*, 1999). No método t, a Equação (9), sugerida por Kruk [150], foi utilizada para correlacionar a espessura estatística do filme com a pressão relativa. Na determinação da distribuição de diâmetro de poro foi utilizado o ramo de adsorção da isoterma.

$$\ln\left(\frac{P}{P_o}\right) = \frac{a}{t^3} \quad (8)$$

$$t = \left\{ \frac{60,65}{0,03071 - \log(P/P_o)} \right\}^{0,3968} \quad (9)$$

A espessura da parede dos poros ( $b$ ) foi determinada a partir dos dados de DRX e de adsorção de nitrogênio, sendo a diferença entre o parâmetro de cela unitária e o diâmetro de poro ( $d_p$ ) calculado pelo método de Broekhoff-deBoer, resultando na Equação (10),

$$b = \frac{2}{\sqrt{3}} d_{(100)} - d_p \quad (10)$$

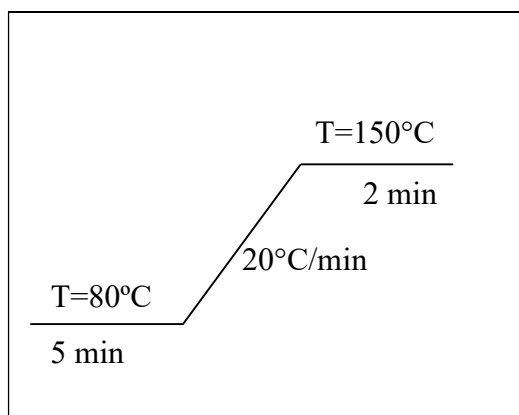
### 3.5 – Avaliação Catalítica

O craqueamento do cumeno era utilizado como a reação teste para se avaliar a atividade catalítica dos materiais Al-MCM-41 e HPW-MCM-41, onde os ensaios catalíticos eram realizados de forma similar para ambos os catalisadores.

Os ensaios catalíticos eram realizados em um reator tubular de vidro. A alimentação do reagente era feita através de um saturador mantido à temperatura ambiente onde era borbulhado o gás de arraste ( $N_2$ ). A vazão do gás de arraste era controlada por um controlador de vazão MKS, modelo 247D.

Os produtos de reação eram analisados em um cromatógrafo a gás (Chrompack 9001) equipado com uma coluna capilar Innowax de 60m de comprimento e um detector de ionização chama (FID).

O programa de temperatura utilizado para a análise dos produtos de reação é mostrado na Figura 3.2. As temperaturas do injetor e do detector eram  $200^\circ\text{C}$  e  $250^\circ\text{C}$ , respectivamente. Os produtos de reação eram determinados a partir dos dados obtidos por cromatografia.



**Figura 3.2.** Programação de temperatura para a análise dos produtos de reação.

## CAPÍTULO IV

### RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 4.1 – Análise por difração de Raios X

Nas Figuras 4.1-4.3 são apresentados os difratogramas de difração de raios X das amostras obtidas variando-se a razão  $H_2O/SiO_2$ . Por estas Figuras não se observa diferenças significativas entre as amostras obtidas.

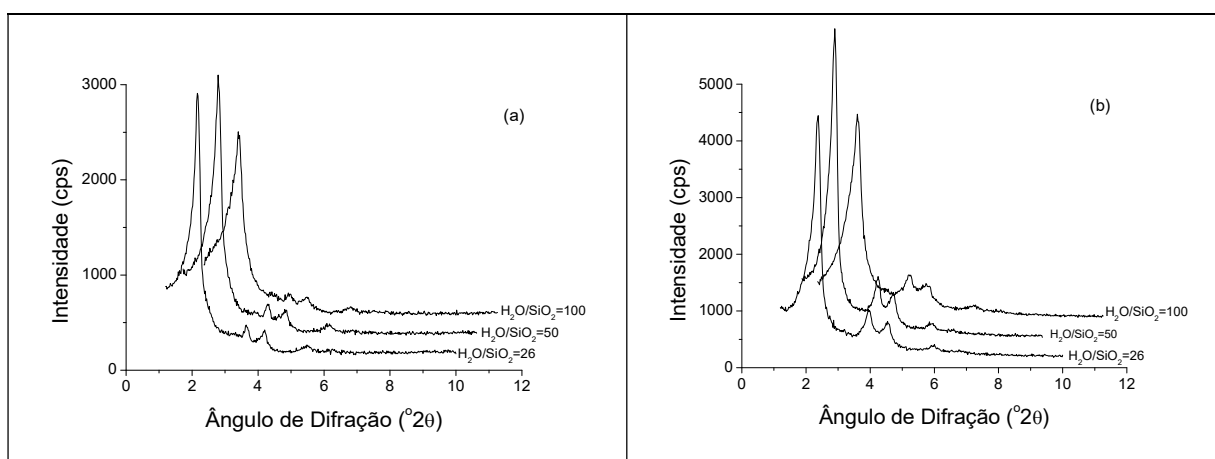
O efeito do tempo de cristalização pode ser analisado nas Figuras 4.4, 4.5 e 4.6. Nestas, são apresentados os difratogramas de raios X das amostras sintetizadas a 100°C, 135°C e 150°C, a partir de um gel com a seguinte composição molar: 1,0  $SiO_2$ : 0,12 CTABr: 0,28 TMAOH: 100  $H_2O$ , variando-se o tempo de cristalização hidrotérmica.

Comparando-se as amostras sintetizadas a 100°C (Figura 4.4), observa-se que aquelas obtidas em tempos mais longos de cristalização apresentavam difratogramas com pico principal (100) mais estreito e de maior intensidade. Isto indica um aumento no grau de ordenamento com o tempo de síntese.

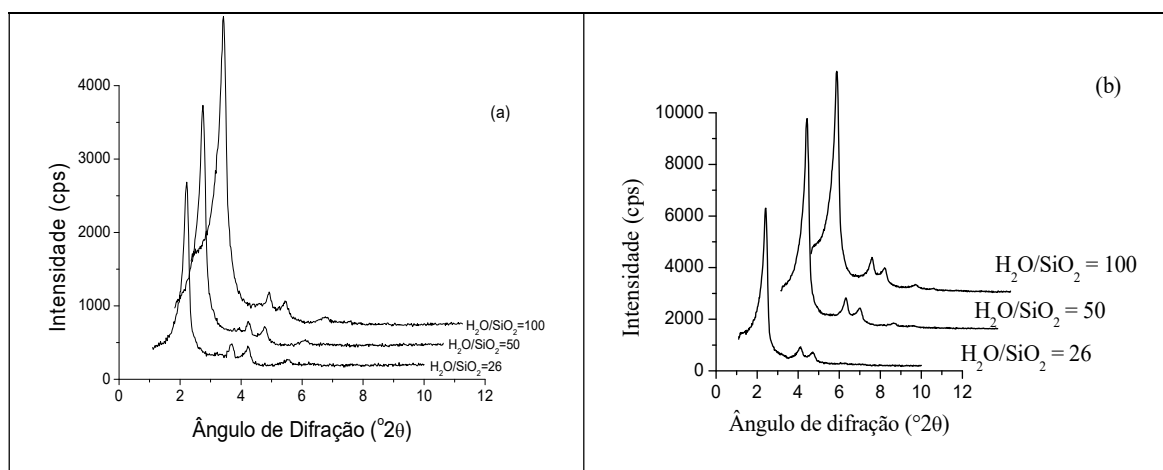
Para as sínteses a 135°C e 150°C não se observaram variações significativas no grau de ordenamento com o tempo de cristalização (Figuras 4.5 e 4.6). No entanto, pode-se observar que o pico principal do difratograma de difração de raios X (100) se desloca para ângulos mais baixos com o aumento do tempo ou da temperatura de síntese.

Na utilização de tempos de síntese mais longos que 10 dias a 150°C, foi observada a formação de sólidos apresentando alguns picos de difração característicos de fases zeolíticas (MFI). Os picos característicos da fase MCM-41 não foram observados nestas amostras.

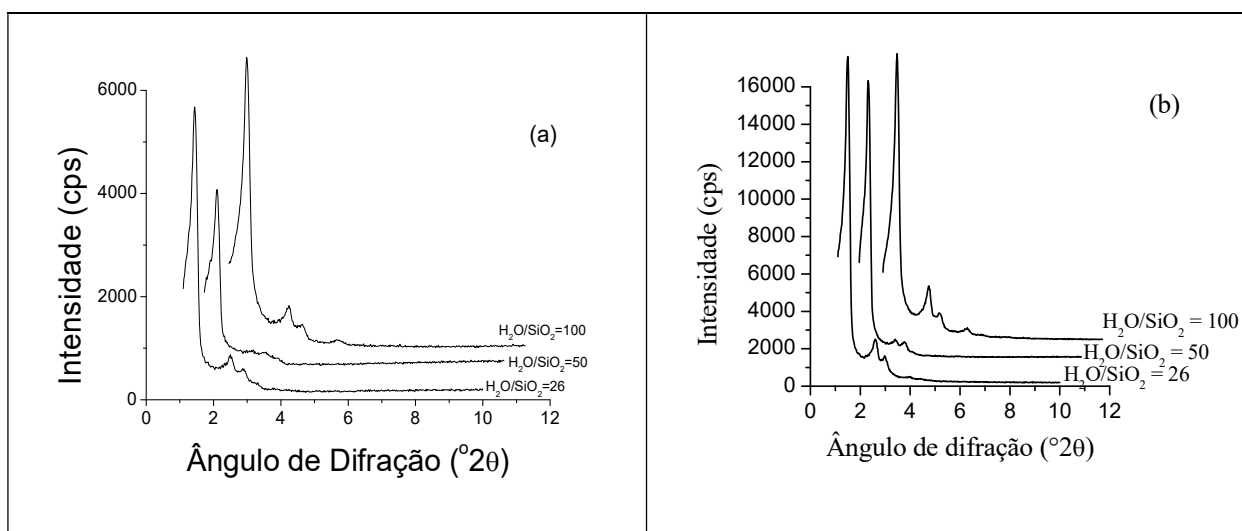
Na utilização de tempos de síntese mais longos que 10 dias a 150°C, foi observada a formação de sólidos apresentando alguns picos de difração característicos de fases zeolíticas (MFI). Os picos característicos da fase MCM-41 não foram observados nestas amostras.



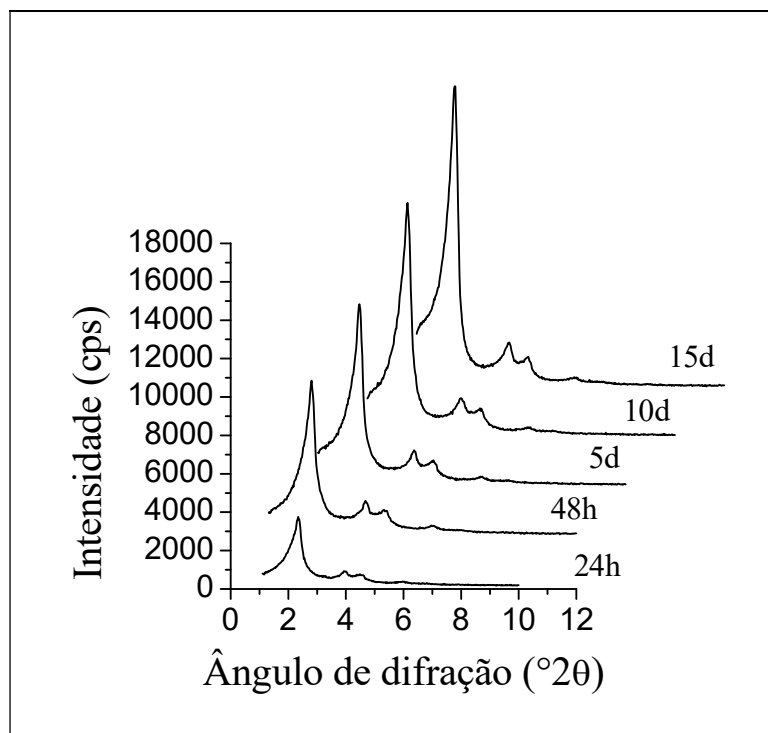
**Figura 4. 1.** Difratogramas de raios X das amostras sintetizadas a 100°C por 24 horas variando-se a razão  $H_2O/SiO_2$ , amostras frescas (a) e calcinadas (b).



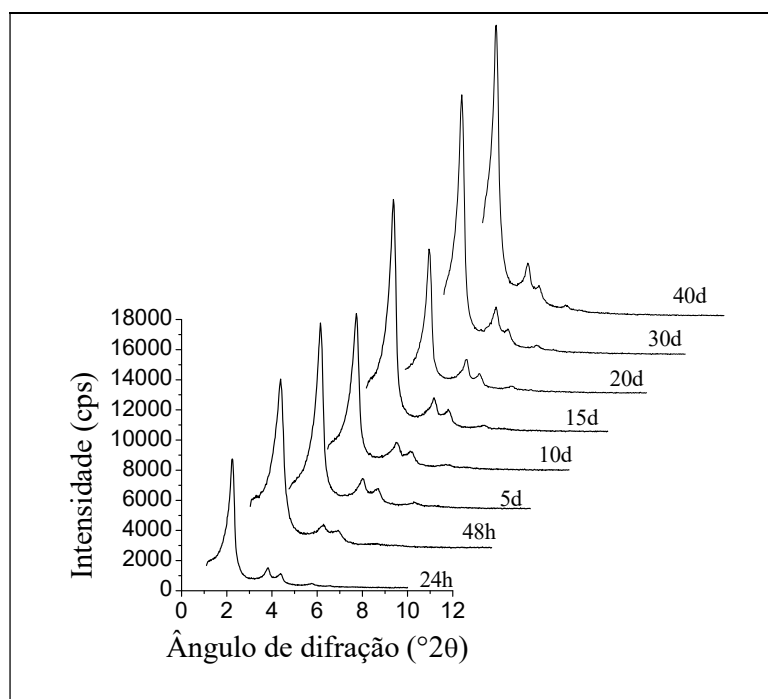
**Figura 4. 2.** Difratomogramas de raios X das amostras sintetizadas a 135°C por 24 horas variando-se a razão H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>, amostras frescas (a) e calcinadas (b).



**Figura 4. 3.** Difratomogramas de raios X das amostras sintetizadas a 150°C por 24 horas e variando-se a razão H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>, amostras frescas (a) e calcinadas (b).

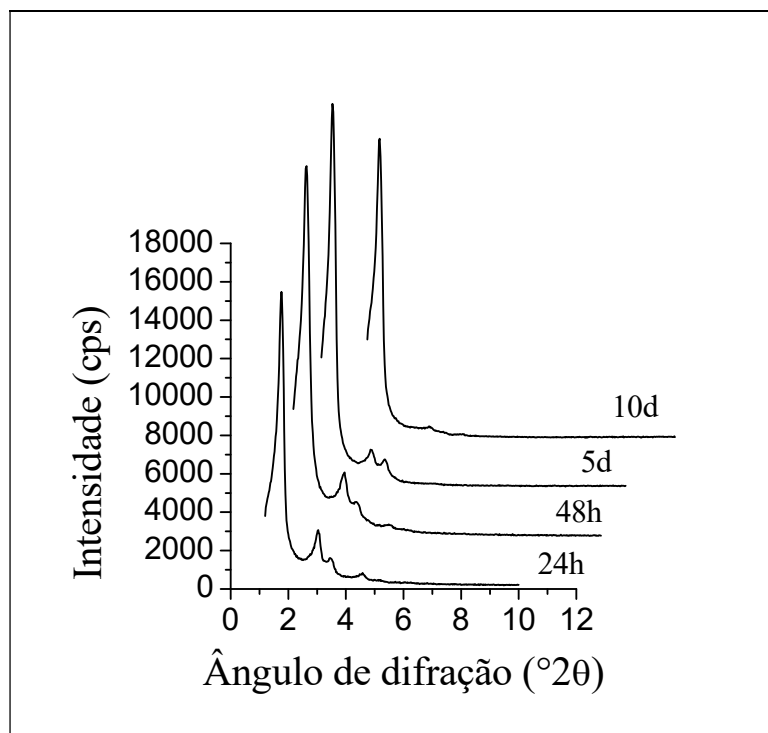


**Figura 4. 4.** Difratogramas de raios X das amostras de MCM-41 sintetizadas a temperatura de 100°C por diferentes períodos de tempo (1-15 dias) a partir de um gel apresentando razão molar H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> igual a 100.

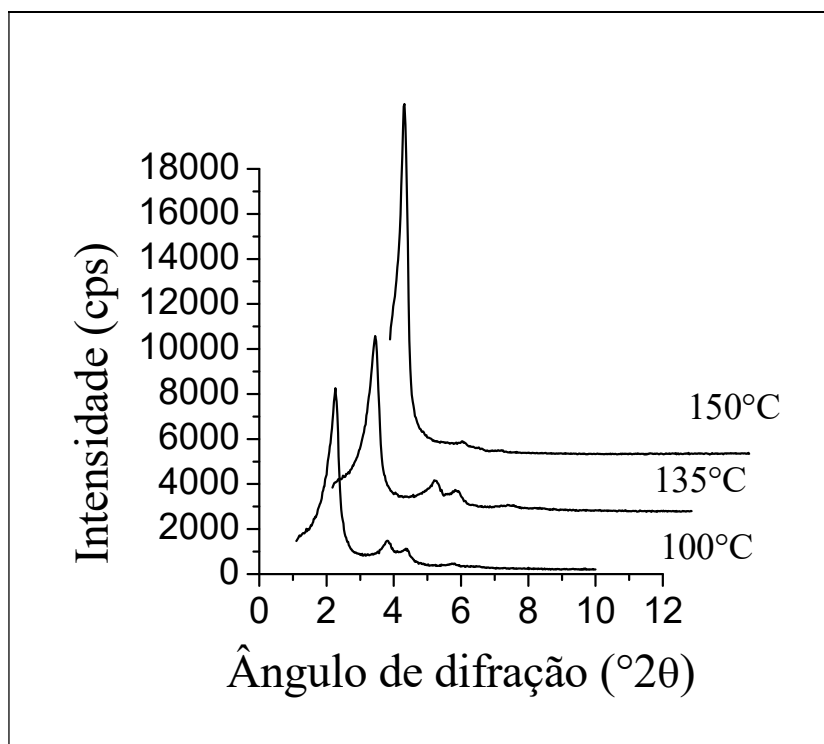


**Figura 4.5.** Difratogramas de raios X das amostras de MCM-41 sintetizadas a temperatura de 135°C, por diferentes períodos de tempo (1-40 dias) a partir de um gel apresentando razão molar H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> igual a 100.





**Figura 4. 6.** Difratomogramas de raios X das amostras de MCM-41 sintetizadas a temperatura de 150°C (a) por diferentes períodos de tempo (1-10 dias) a partir de um gel apresentando razão molar  $H_2O/SiO_2$  igual a 100.



**Figura 4.7.** Difratomogramas de raios X das amostras de MCM-41 sintetizadas a partir de um gel apresentando razão molar  $H_2O/SiO_2$  igual a 100 e variando-se a temperatura de cristalização, para um tempo de síntese de 10 dias.

## 4.2 – Efeito do Tratamento Térmico

As Figuras 4.1-4.3 mostram os padrões de difração de raios X das amostras de MCM-41 frescas e calcinadas. Nestas observa-se um aumento da intensidade de todos os picos, sendo o mais afetado o de menor ângulo, que corresponde ao plano de difração (100), como pode ser visto na Tabela 4.2. Este aumento de intensidade dos picos de difração é normalmente devido à perda de matéria orgânica no interior dos poros. Isto é, o volume vazio aumenta consideravelmente, o que leva a uma diminuição do poder de difração do mesmo, e como consequência, há um aumento de intensidade dos picos a ângulos menores de difração. No entanto, Marler e colaboradores (Marler *et al.*, 1996) observaram que a intensidade dos picos de difração das amostras de Boro-MCM-41, as quais foram saturadas com diferentes sorventes, depende do tipo de sorvente presente nos poros e do poder difusor de suas moléculas. Isto sugere que, tanto quantidades diferentes de matéria orgânica como de água nas amostras de MCM-41 originais e calcinadas, podem modificar a intensidade dos picos sem que isto indique, necessariamente, um material menos ordenado.

Nas Figuras 4.1-4.3 pode-se observar também um deslocamento do pico principal do DRX para ângulos mais altos, indicando uma contração da cela unitária com a calcinação. Isto se confirma com os valores do parâmetro de cela unitária apresentados na tabela 4.1. Esta contração da cela unitária é conhecida na literatura (Beck *et al.*, 1992) e é atribuída a condensação dos gripes silanóis formando ligações siloxanas.

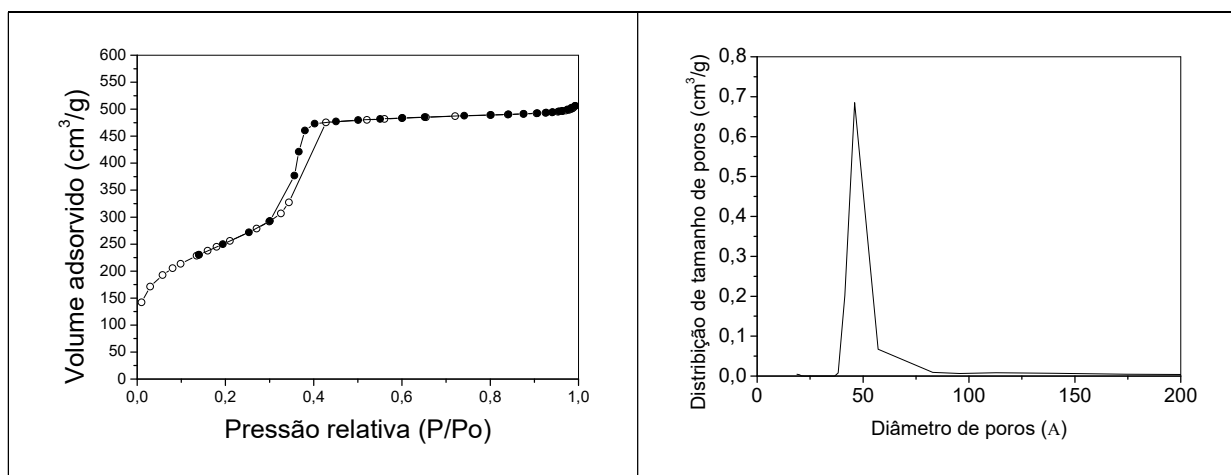
**Tabela 4.1.** Variação da distância interplanar ( $d_{100}$ ) com a calcinação para as amostras sintetizadas em diferentes condições de síntese.

Amostra	$d_{(100)}$ (Å)		
	Fresca	Calcinada	Contração(%)
MC (100°C/24h)	40,86	37,40	9,25
MC (100°C/5d)	42,03	38,04	10,49
MB (135°C/24h)	41,64	39,06	6,61
MB (135°C/5d)	43,27	40,86	5,90
MA (150°C/24h)	50,73	50,15	1,16
MA (150°C/5d)	55,17	58,07	-4,99
MC (135°C/24h)	39,76	36,48	8,99
MC (150°C/24h)	61,30	58,84	4,18
MC (135°C/5d)	41,24	38,71	6,54
MC (150°C/5d)	59,64	58,07	2,70
MB (100°C/24h)	40,86	38,05	7,39
MB (150°C/24h)	59,64	59,64	0,00
MB (150°C/5d)	42,03	39,05	7,63
MB (150°C/5d)	58,84	61,30	-4,01
MA (100°C/24h)	40,86	37,72	8,32
MA (135°C/24h)	40,86	39,41	3,68
MA (100°C/5d)	41,25	38,38	7,48
MA (135°C/5d)	41,64	39,06	6,61
MA (100°C/48h)	39,06	37,72	3,55
MA (100°C/10d)	41,64	39,06	6,61
MA (100°C/15d)	41,25	40,12	2,82
MA (135°C/48h)	40,86	39,76	2,77

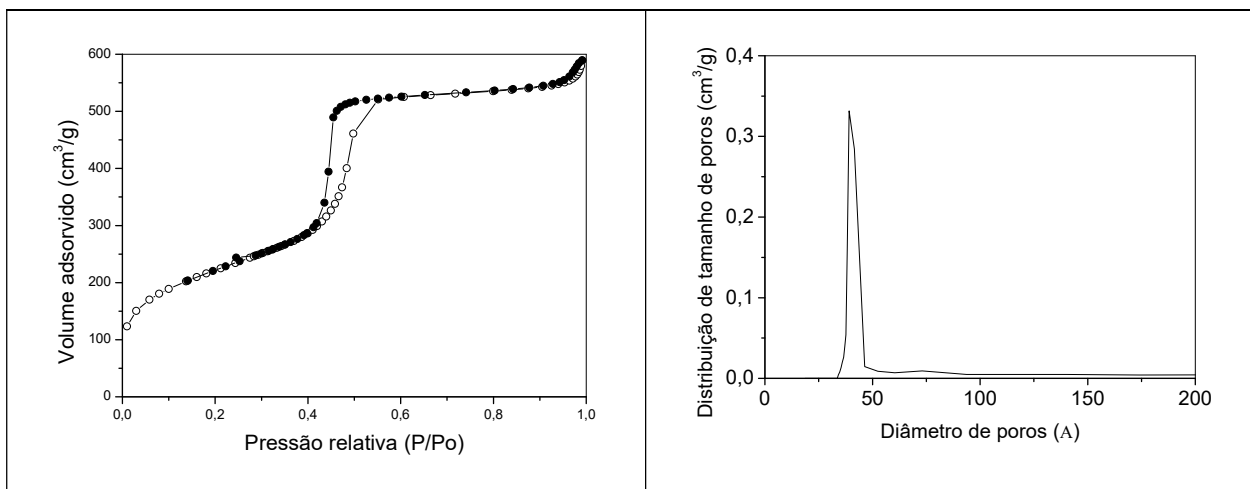
MA (135°C/10d)	43,30	40,86	5,97
MA (135°C/15d)	43,70	42,03	3,97
MA (150°C/48h)	60,45	59,64	1,36
MA (150°C/10d)	60,46	60,46	0,00
MC (135°C/15d)	44,58	42,03	6,07

### 4.3 – Propriedades texturais das amostras

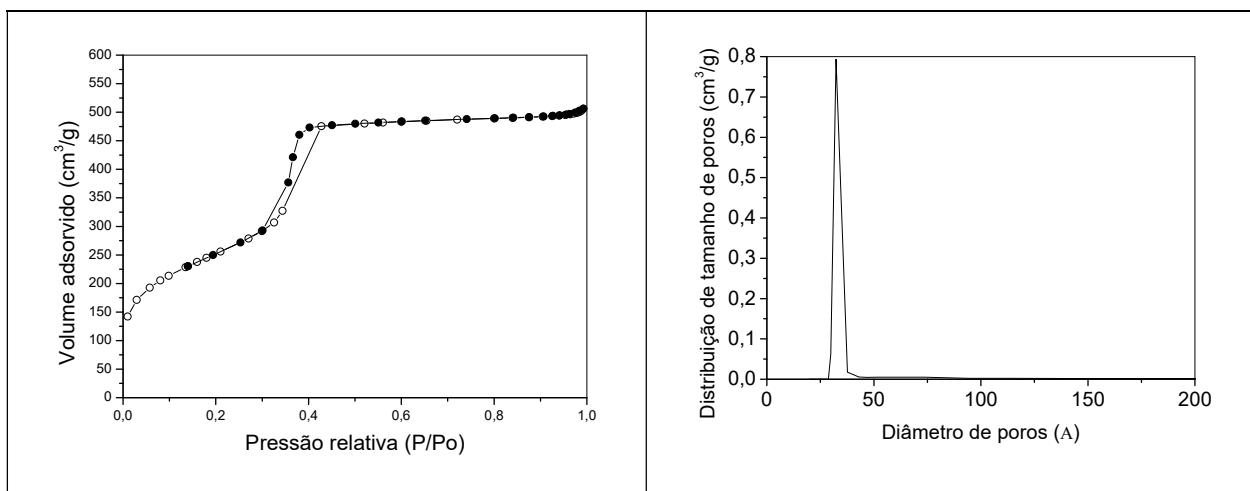
A adsorção de N<sub>2</sub> sobre as amostras de MCM-41 obtidas resultou em isotermas do tipo IV, com a presença de histerese (Figuras 4.8-4.10). Nestas isotermas, após o degrau de adsorção devido aos mesoporos primários, observa-se que a quantidade adsorvida permanece praticamente constante, indicando ausência de mesoporosidade secundária. Todas as amostras de MCM-41 apresentavam um degrau de adsorção para pressões relativas intermediárias ( $P/P_0 = 0,3-0,6$ ) muito pronunciado, indicando a presença de mesoporos com diâmetro uniforme. As amostras obtidas a temperaturas mais altas e/ou em um tempo de síntese mais longo apresentaram este degrau situado em valores mais altos de pressão relativa, indicando que os mesoporos apresentavam diâmetros maiores. Na Tabela 4.2 são apresentados os resultados da caracterização textural obtidos a partir destas isotermas. Nesta, observa-se que o diâmetro de poro segue a mesma tendência observada em relação à distância interplanar  $d_{(100)}$  observado no item anterior, ou seja, aumento do diâmetro com o aumento do tempo e da temperatura de síntese, como esperado. Também podemos notar um aumento da espessura da parede dos poros com o aumento do tempo e da temperatura de síntese.



**Figura 4. 8.** Isoterma de adsorção (símbolos vazios) e dessorção (símbolos cheios) de nitrogênio sobre a amostra MA (150°C/48h) calcinada e sua distribuição de tamanho de poros pelo método de Broekhoff-deBoer utilizando a equação de Frenkel-Halsey-Hill (Lukens *et al.*, 1999).



**Figura 4.9.** Isotherma de adsorção (símbolos vazios) e dessorção (símbolos cheios) de nitrogênio sobre a amostra MA (150°C/24h) calcinada e sua distribuição de tamanho de poros pelo método de Broekhoff-deBoer utilizando a equação de Frenkel-Halsey-Hill (Lukens *et al.*, 1999).



**Figura 4.10.** Isotherma de adsorção (símbolos vazios) e dessorção (símbolos cheios) de nitrogênio sobre a amostra MB (135°C/5d) calcinada e sua distribuição de tamanho de poros pelo método de Broekhoff-deBoer utilizando a equação de Frenkel-Halsey-Hill (Lukens *et al.*, 1999)

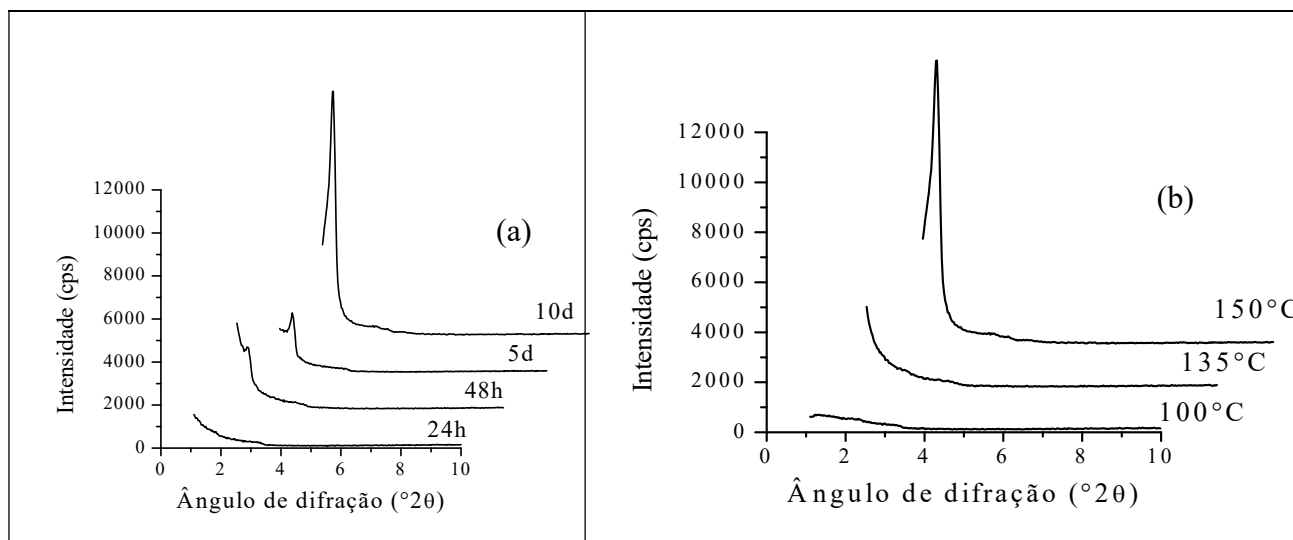
#### 4.4 – Estabilidade Hidrotérmica

Após o teste de estabilidade hidrotérmica a 100°C por 24 horas, a maioria das amostras sofria colapso total de suas estruturas, devido à severidade do mesmo (ver Figura 4.11). No entanto, a amostra MA(150°C/10d) manteve sua estrutura original. Foi

possível observar, também, que quanto maior o tempo de síntese a 150°C, maior a estabilidade hidrotérmica da amostra formada e que as amostras mais estáveis hidrotérmicamente foram obtidas na síntese a uma temperatura mais alta (150°C). Esta maior estabilidade hidrotérmica deve ser o resultado de uma maior condensação dos grupos silanóis promovida pelas condições hidrotérmicas ou a uma maior espessura da parede do poro (ver Tabela 2).

**Tabela 4.2.** Caracterização textural das amostras de MCM-41.

Amostra	Distância interplanar $d_{(100)}$ (Å)	Área superficial BET (m <sup>2</sup> /g)	Volume de poros (cm <sup>3</sup> /g)		Diâmetro de poros (Å)		Espessura da parede (Å)
			t-plot	BdB	t-plot	BdB	
MA(135°C/5d)	41,64	911	0,72	0,93	32,0	32,3	14,9
MA(150°C/24h)	50,73	785	0,78	1,08	38,7	39,1	18,7
MA(150°C/48h)	60,45b	723	0,80	1,03	45,0	46,1	22,7



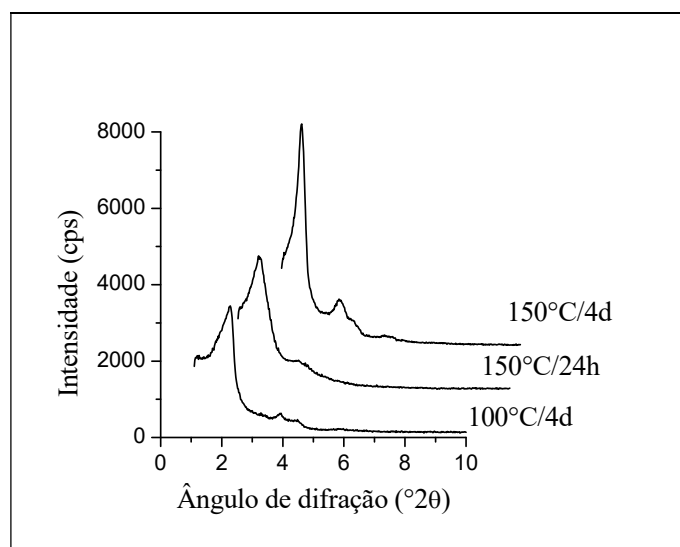
**Figura 4.11.** Difratomogramas de raios X das amostras calcinadas com razão  $H_2O/SiO_2=100$  e temperatura de síntese igual a 150°C (a) e tempo de síntese igual a 10 dias (b), após o teste de estabilidade.

#### 4.5 – Efeito da Incorporação de Alumínio

Na Figura 4.12 são apresentados os difratogramas das amostras de MCM-41 contendo alumínio. Nesta figura pode-se notar que os picos de difração são mais largos que nas amostras puramente silíceas, ou seja, incorporação do alumínio dá origem a

amostras menos ordenadas, mas que ainda apresentam um difratograma típico de uma fase hexagonal MCM-41. Este menor ordenamento pode ser devido a uma falta de homogeneidade entre o alumínio incorporado com relação ao tamanho dos poros e a espessura das paredes.

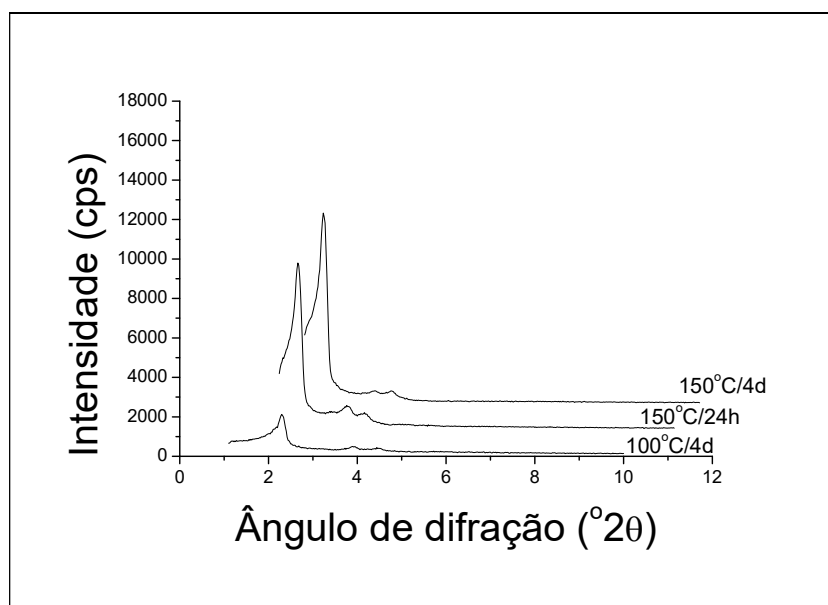
Conforme visto na Figura 4.12, a amostra sintetizada a 150°C por 4 dias apresentou um pico correspondente ao espaçamento  $d_{(100)}$  mais estreito, o que caracteriza um maior ordenamento em relação às demais, o que pode ser explicado por uma maior espessura da parede, pois como pode ser visto na Tabela 4.2, a espessura da parede aumenta com o aumento do tempo de síntese, ou seja, uma parede mais rígida resiste bem à incorporação do alumínio.



**Figura 4.12.** Difratogramas de raios X das amostras de Al-MCM-41.

#### 4.6 – Efeito da Incorporação de Heteropoliácido

As amostras de HPA-MCM-41 apresentaram padrões de difração de raios X típicos de materiais MCM-41. Levando-se em consideração o tamanho do íon Keggin (cerca de 12Å), pode-se observar através da Figura 4.13 que os picos difração das amostras contendo heteropoliácidos são estreitos e bem definidos, ou seja, incorporação de heteropoliácido à estrutura da MCM-41 ocorreu de forma surpreendentemente boa, pois as amostras obtidas apresentaram um grau de ordenamento comparável ao das amostras Si-MCM-41 de partida. Blasco e colaboradores (Blasco *et al.*, 1998) também surpreenderam-se pelo fato de a MCM-41 servir de suporte à incorporação de heteropoliácido. As amostras sintetizadas a uma temperatura mais alta por tempos mais longos sofreram menores perdas de estrutura devido à incorporação do heteropoliácido.



**Figura 4.13.** Difratomogramas de raios X das amostras de MCM-41 contendo heteropoliácido.

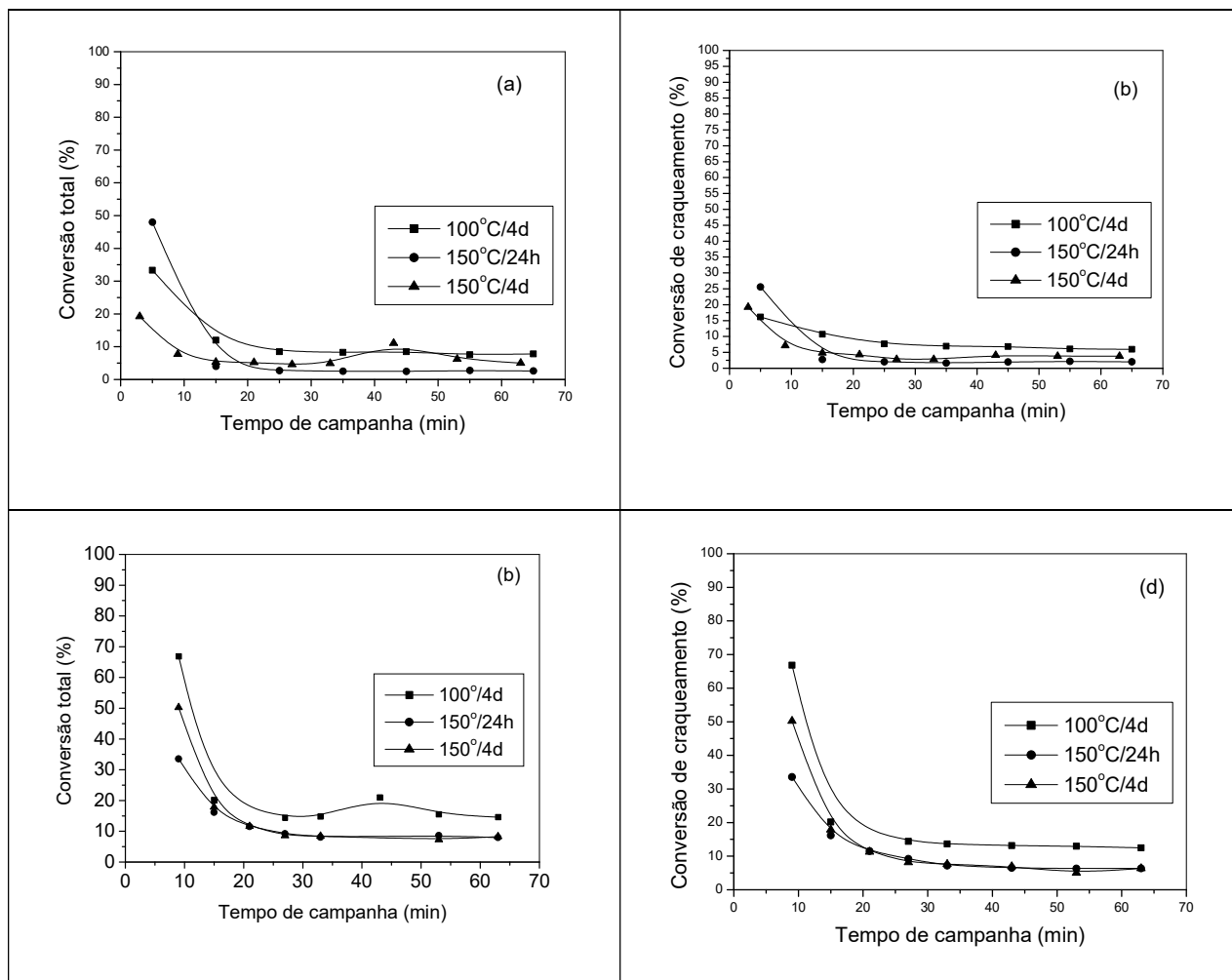
#### 4.7 – Resultados da Avaliação Catalítica

Para a avaliação catalítica das amostras foi feito inicialmente um teste em branco em uma amostra puramente silícea, obtendo-se uma conversão total de 4,3 % e uma conversão de craqueamento de 0,7 %, partindo-se à avaliação das amostras contendo alumínio e heteropoliácido. O teste em branco foi realizado a 300°C e com velocidade espacial (WHSV) igual 2,2 g/g cat/h, de forma a se obter o máximo de conversão. A avaliação das amostras contendo alumínio e heteropoliácido também foi realizada a 300°C mas com WHSV igual a 4,6 g/g cat/h e 2,2 g/g cat/h.

As Figuras 4.14 e 4.15 mostram os resultados correspondentes às conversões total e de craqueamento do cumeno em função do tempo de campanha, onde pode-se avaliar a influência do tempo e da temperatura de síntese e da velocidade espacial (WVSH) nos resultados obtidos.

Os resultados das Figuras 4.14-4.16 mostram que todas as amostras contendo alumínio ou heteropoliácido foram ativas para a reação de craqueamento do cumeno.

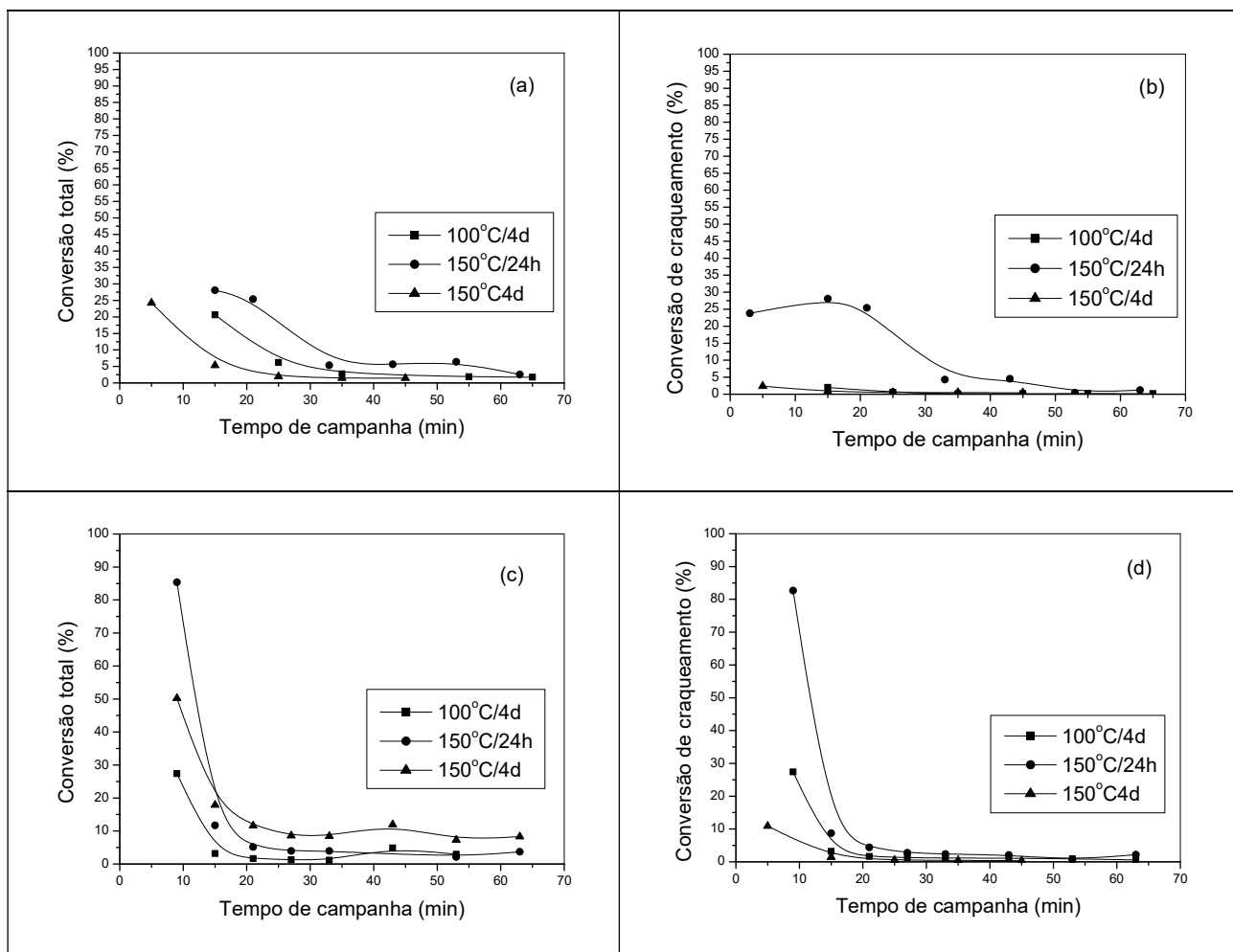
Observa-se pela Figura 4.14, para as amostras de Al-MCM-41, que o aumento da temperatura de síntese conduziu à formação de amostras um pouco mais ativas. Isto provavelmente é devido ao maior diâmetro dos poros apresentados por estas amostras.



**Figura 4.14.** Variação da conversão total (a e c) e de craqueamento (b e d) do cumeno nos catalisadores Al-MCM-41 em função do tempo de campanha para WHSV igual a 4,6 g/g cat/h (a e b) e WHSV igual a 2,2 g/g cat/h (c e d).

As amostras contendo heteropoliácido apresentaram atividade semelhante às amostras Al-MCM-41. Entretanto, a taxa de desativação dessas amostras foi alta. Isto provavelmente é devido ao fato das moléculas de heteropoliácido serem volumosas e estarem bloqueando parcialmente os poros da MCM-41.





**Figura 4.15.** Variação da conversão total (a e c) e de craqueamento (b e d) do cumeno nos catalisadores HPA-MCM-41 em função do tempo de campanha para WHSV igual a 4,6 g/g cat/h (a e b) e WHSV igual a 2,2 g/g cat/h (c e d).

## CAPÍTULO V

### CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, pode-se concluir que as amostras obtidas apresentam características semelhantes às relatadas na literatura (Blasco *et al.*, 1998), como pode ser visto observado através dos difratogramas de raios X das mesmas e também, que estas amostras são ativas ao craqueamento do cumeno.

Mais detalhadamente, as principais conclusões foram:

1. Amostras mais ordenadas são obtidas em maiores tempos de síntese, pois conforme visto nas Figuras 4.4 e 4.5a, o pico de difração (100) se desloca para ângulos mais baixos com o aumento do tempo de síntese, indicando um aumento do tamanho da cela unitária, devido a uma maior condensação dos grupos silanóis;
2. Amostras mais estáveis hidrotermicamente são obtidas na síntese a uma temperatura mais alta, o que conforme observado na Tabela 4.1, quanto mais alta a temperatura de síntese, maior é a espessura da parede e, portanto, mais rígida é a estrutura;
3. Distância interplanar aumenta com aumento do tempo e temperatura de síntese;
4. A incorporação do alumínio à estrutura da MCM-41 dá origem a amostras menos ordenadas devido ao caráter amorfo das paredes do material. Entretanto, as amostras de Al-MCM-41 apresentaram um difratograma típico de uma fase hexagonal MCM-41;
5. A incorporação do heteropoliácido dá origem a amostras surpreendentemente bem ordenadas, com picos de difração estreitos e bem definidos, também foi surpreendente para Blasco e colaboradores o fato das peneiras moleculares servirem de suporte a heteropoliácidos, pois os mesmos apresentam a estrutura de Keggin (cerca de 12Å) (Blasco *et al.*, 1998); Todas as amostras foram ativas para a catálise ácida, onde foi avaliado o craqueamento do cumeno, sendo que as amostras contendo heteropoliácidos se mostraram mais ativas.

Para a continuação deste trabalho sugerem-se:

1. Fazer uma avaliação catalítica utilizando moléculas maiores, como por exemplo, o triisopropilbenzeno;
2. Modificar a unidade catalítica de forma a permitir vazões maiores de alimentação e poder trabalhar com conversões mais baixas;
3. Variar as quantidades incorporadas de alumínio e de heteropoliácido.

## CAPÍTULO VI

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aguado, J., Serrano, D. P., Romero, M. D., Escola, J. M.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 725, 1996.
- Alagappan, N., Neeraj, Battaram, Raju, V. N., rao, C. N. R.; *J. Chem. Soc., Commun.*, 2243 1996.
- Alfredsson, V. & Anderson, M. W.; “*Structure of MCM-48 Revealed by Transmission Electron Microscopy*”, *Chem. Mater.*, 8:1141-1146, 1996a.
- Alfredsson, V. & Anderson, M. W.; *Chem. Mater.*, 8, 1141 1996b.
- Alfredsson, V., Anderson, M. W., Ohsuna, T., Terasaki, O., Jacob, M., Bojrup, M.; “*Cubosome Description of the Inorganic Mesoporous Structure MCM-48*”, *Chem. Mater.*, 9:2066-2070, 1997.
- Anon; *Fed.Reg.*, 57(13) 1992a.
- Anon; *Catalysis Looks to the Future*, National Academy Press, Washington, DC, 1992b.
- Apelian, M. R., Degnan, T. F., Mrler, D. O., Mazzone; D. N., US Patent N° 5, 264, 116, 1993.
- Armengol, E., Cano, M. L., Corma, A., Garcia, H., Navarro, M. T.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 519, 1995a.
- Armengol, E., Corma, A., Garcia, H., Primo, J.; *Appl. Catal. A. General.*, 126, 391, 1995b.
- Armengol, E., Corma, A., Garcia, H., Primo, J.; *Appl. Catal. A. General.*, 149, 411, 1997.
- Aufdembrink, B. A., Chester, A. W., Herbst J. A., Kresge, C. T.; U.S. Patent N° 5,258,114, 1995.
- Bastos, F. S., Lima, O. A., Fernandes, L. D.; “*Síntese de Peneiras Moleculares Mesoporosas MCM-41 em Meio Fluorídrico*”, Anais do 11° Congresso Brasileiro de Catálise e 1° Congresso de Catálise do Mercosul, Bento Gonçalves-RS, Setembro de 2001, Vol. 1, p 928-933, 2001.
- Bastos, F. S. & Fernandes, L. D.; “*Influência das Condições de Síntese no Preparo de Peneiras Moleculares Mesoporosas MCM-41*”, 4° Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica (COBEQ-IC), Novembro de 2001, 2001.
- Beck, J. S., Chu, C., Jhonson, I. D., Kresge, C. T., Leonovicz, M. E., Roth, W. J., Vartuli, J. C.; WO 9111390.
- Beck, J. S.; “*Method for Synthesizing Mesoporous Crystalline Material*”, US Pat. 5057296, 1991.
- Beck, J. S., Vartuli, J. C., Roth, W. J., Leonovicz, M. E., Kresge, C. T., Smith, K. D., Chu, C.T.W., Olson, D. H., Sheppard, E. W., MacCullen, S. B., Higgins, J. B., Schlenker, J. L.; *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 10834, 1992.
- Beck, J. S., Socha, R. F., Shihabi, D. S., Vartuli, J. C.; U.S. Patent N° 5,143,707, 1992b.
- Beck, J. S., Calabro, D. C., McCullen, S. B., Pelrine, B., Schmitt, K. D., Vartuli, J. C.; U.S. Patent N° 5,200,058, 1993.
- Bellussi, G., Perego, C., Carati, A., Peratello, S., Massara, Previde, Perego, G.; *Stud. Surf. Sci. Catal.* 84, 85 1994.

- Bhore, N. A., Johson, I. D., Keville, K. M., Le, K. N., Yokomizo, G. H.; U.S. Patent N° 5,260,501, 1993.
- Biz, S. & Occelli, M. L.; CATAL. REV.-SCI. ENG., 40 (3), 329-407 1998.
- Blasco, T., Corma, A., Navarro, M. T., Perez-Pariente, J.; J. Catal, 156, 65, 1995.
- Blasco, T.; Corma, A.; Martinez, A.; Martinez-Escolano, P.; *Journal of Catalysis* 177, 306-313 1998.
- Boghard, W. S., U.S. Patent N° 5,264,641, 1993.
- Borade, R. B., Clearfield, A.; *Synthesis of Porous Materials: Zeolites, Clays and Nanostructures* (M. L. Occelli and H. Kessler, eds.), Marcel Dekker, Inc., New York, 1997a.
- Borade, R. B., Clearfield, A.; *Catal. Lett.*, 31, 267 1997b.
- Branton, P. J.; Sing, K. S. W.; Kanemo, K.; Inagaki, S.; Fukushima, Y.; *Langmuir*, 12, 599, 1996.
- Burch, R., Cruise, N., Gleeson, D., Tsang, S. Ch., Chem. Commun.; 951 1996.
- Busio, M., Janchen, J., van Hooff, J. H. C.; *Microporous Mater.*, 5, 211-218 1995.
- Chen, C-Y., Li, H-X., Davis, M. E. *Microporous Mater.*, 2, 17 1993.
- Chen, C-Y., Burkett, L., Li, H-X., Davis, M. E.; *Microporous Mater.*, 2, 27 1993.
- Cheng, W.-C & Luthra, N. P., *J. Catal.* 109, 163 1988.
- Cheng, C. F., He, H., Zhou, W., Klinowski, J.; Chem. Phys. Lett., 244, 117 1995.
- Climent, M. J., Corma, A., Iborra, S., Navarro, M. C., Primo, J.; *J. Catal.*, 161, 783, 1996.
- Corma, A., Fornés, V., Navarro, M.T., Pérez-Pariente, J.; “Acidity and Stability of MCM-41 Crystalline Aluminosilicates”, *Journal of Catalysis*, 148:569-574, 1994a.
- Corma, A., Fornes, V., Navarro, M. T., Perez-Pariente, J.; *J. Catal.*, 148, 569 1994b.
- Corma, A.; *Chem. Rev.* 95, 559 1995.
- Corma, A., Martinez, A., Martinez-Soria, V., Montón, J. B.; *Journal of Catalysis* 153, 25 1995.
- Corma, A., Grande, M.S., Gonzalez-Alfarro, V., Orchilles, A.V.; “Cracking Activity and Hydrothermal Stability of MCM-41 and Its Comparison with Amorphous Silica-Alumina and a USY Zeolite”, *J. Catalysis*, 159:375-382, 1996.
- Corma, A., Martinez, A., Martinez-Soria, V.; *Journal of Catalysis* 169, 480 1997.
- Das, T. Kr., Chaudari, K., Chandwakar A. J., Civansanker, S.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2495, 1995.
- Degnan, T. F., Del Rossi, K. J., Russain, H., Huss A., Jr; U.S. Pat. N° 5,191,147, 1993a.
- Degnan, T. F., Del Rossi, K. J., Huss A., Jr; U.S. Patent N° 5,191,148, 1993b.
- Del Rossi, K. J., Hatzikos, G. H., Huss, A.; U.S. Patent N° 5,256,277, 1993.
- Del Rossi, K. J., Jablonski, G. A., Kresge, C. T., Kuehl, G. A.; U.S. Pat. 5,475,178 1995.
- Echchahed, B., Moen, A., Nicholson, D., Bonneviot, L.; “Iron-modified MCM-48 Mesoporous Molecular Sieves”, *Chem. Mater.*, 9(8):1716-1719, 1997.
- Erwall, P., Mendell, L., Slyom, P.; *J. Colloid Interface Sci.*, 35, 519, 1971. Citado por Vautier-Giongo, C. & Bales, B. L.; *J. Phys. Chem. B*: 107, 5398-5403, 2003.
- Everett, D. H., in *IUPAC Manual of Symbols and Terminology*, Pure PPl. Chem., 31, 578 1972.
- Feng, X. ; Lee, J. S.; Lew, J. W.; Lee, J. Y.; Wei, D.; Haller, D.; *Chem. Eng. J.*, 64, 225, 1996.
- Firouzi, A.; Kumar, D.; Bull, L. M.; Besier, T.; Huo, Q.; Walker, S. A.; Zasadzinski, J. A.; Glinka, C.; Nicol, J.; Margolese, D.; Stucky, G. D.; Chmelka, B. F.; *Science.*, 267, 1138 1995.

- Fontell, K., Khan, A., Lindström, B., Maciejewska, D., Puang-Ngern, S.; *Colloid Polym. Sci.*, 269, 727 1991. Citado por Nooney, R. I., Dhanasekaran, T., Chen, Y., Josephs, R. Ostafun, A. E.; *Adv. Mater.*, 14, N° 7, 4 April 2002.
- Girgis M. J. & Tsao, Y. P., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 386, 1996.
- Gregg, S. J. & Tayyab, M. M., *J. Chem. Soc. Faraday* 174, 348 (1978). Citado por Blasco, T., Corma, A., Martinez, A., Martinez-Escolano, P.; *Journal of Catalysis* 177, 306-313, 1998.
- Gunnewegh, E. A., Gopie, S. S., van Bekkum, H.; *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 106, 151, 1996.
- Guth, J. L., Kessler, H., Caullet, P., Hazm, J., Marrouche, A., Patarin, J., In: proceedings of the 9<sup>th</sup> International Zeolite Conference, R. Von Balmoos *et al.* Eds: Butterworth-Heinemann, London, 215, 1993.
- Hartmann, M. & Bischof, C.; “*Synthesis and Characterization of Aluminum-Containing MCM-48*”, in: Mesoporous Molecular Sieves 1998 (Studies in Surface Science and Catalysis 117), L. Bonneviot *et al.* (Eds.), 117: 249-256, 1998.
- Huo, Q., Margolese, D. I., Ciesla, U., Demuth, D. G., Feng, P., Gier, T. E., Sieger, P., Firouzi, A., Chmelka, B. F., Schuth, F., Stucky, G. D.; *Chem. Mater.*, 6, 1176, 1994a.
- Huo, Q., Margolese, D. I., Ciesla, U., Feng, P., Gier, T. E., Sieger, P., Leon, R., Petroff, P. M., Schuth, F., Stucky, G. D.; *Nature*, 368, 317, 1994b.
- Huo, Q., Margolese, D. I., Stucky, G. D.; *Chem. Mater.*, 8, 1147, 1996.
- Iler, R. K.; *The Chemistry of Silica*, Wiley, New York, 1979. Citado por Villalba, M. T. N.; *Síntesis, caracterización e actividad catalítica del material mesoporoso MCM-41*, Doctor in Ciencias Químicas, Universidad Politécnica de Valencia, Instituto de Tecnología Química, mayo, 1997.
- Iraelachvili, J. N., Mitchell, D. J., Ninham, B. W.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, 72, 1525, 1976. Citado por Villalba, M. T. N.; *Síntesis, caracterización e actividad catalítica del material mesoporoso MCM-41*, Doctor in Ciencias Químicas, Universidad Politécnica de Valencia, Instituto de Tecnología Química, mayo, 1997.
- Janicke, M., Kumar, D., Stucky, G. D., Chmelka, B. F.; *Aluminum Incorporation in Mesoporous Molecular Sieves*, Studies in Surface Science and Catalysis Vol. 84, Elsevier Science B. V. Amsterdam, pp. 243-250, 1994.
- Janowvski, F., Heyer, W., Poröse Gläser. VEB.Deutscher Verlag Für Grundstoffindustri, Leipzig 1982., Citado por Villalba, M. T. N.; *Síntesis, caracterización e actividad catalítica del material mesoporoso MCM-41*, Doctor in Ciencias Químicas, Universidad Politécnica de Valencia, Instituto de Tecnología Química, mayo, 1997.
- Jentys, A., Pham, N. H., Vinek, H., Englisch, M., Lercher, J. A.; *Microporous Mater.*, 6, 13, 1996.
- Khushalani, D., Kuperman, A., Ozin, G. A., tanaka, K., Garces, J., Olken, M. M., Coombs, N.; *Adv. Mater.*, 7, 842, 1995.
- Kim, J. B. & Inui, T.; *Catal. Lett.*, 36, 255, 1996.
- Kloetstra K. R. & van Bekkum, H., *J. Chem. Res. (S)*, 26, 1995a.
- Kloetstra, K. R. & van Bekkum, H.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1005, 1995b.
- Kloetstra, K. R., Zandbergen, H. W., Jansen, J. C., van Bekkum H.; *Microporous Mater.*, 6, 287, 1996.
- Kock, H. & Reschetilowski, W.; “*Is the Catalytic Activity of Al-MCM-41 Sufficient for Hydrocarbon Cracking?*”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 25:127-129, 1999.

- Kolodziejwski, W.; Corma, A.; Navarro, M. T.; Perez-Pariente, J.; *Solid State NMR*, 2, 253, 1993.
- Kosslick, H., Landmesser, H., Fricke, R.; "Acidity of Substituted MCM-41 Type Mesoporous Silicates Probed by Ammonia", *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 93(9):1849-1854, 1997.
- Kosslick, H., Lischke, G., Landmesser, H., Parlitz, B., Storek, W., Fricke, R.; "Acidity and Catalytic Behavior of Substituted MCM-48", *Journal of Catalysis*, 176:102-114, 1998.
- Kosslick, H., Lischke, G., Parlitz, B., Storek, W., Fricke, R.; "Acidity of Active Sites of Al-MCM-41", *Appl. Catalysis A: General*, 184:49-60, 1999.
- Koyano, K.A. & Tatsumi, T.; *Chem. Commun.*, 145 1996.
- Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E., Michael, E., Roth, W. J. & Vartuli, J. C. "Synthetic Mesoporous Crystalline Material", US Pat. 5098684, 1992a.
- Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Michael, E., Roth, W. J., Vartuli, J. C.; "Composition of Synthetic Porous Crystalline Material, Its Synthesis", US Pat. 5102643, 1992b.
- Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Michael, E., Roth, W. J., Vartuli, J. C., Beck, J. S.; "Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesized by a Liquid-crystal Template Mechanism", *Nature*, 359:710-712, 1992c.
- Kresge, C. T., Marler, D. O., Rav, J. S., Rose, B. H.; U.S. Pat. N° 5,366,945, 1994.
- Kruk; M., Jaroniec; M., Sayari, A., Langmuir; 13 (23), 6267, 1997.
- Koyano, K.A. & Tatsumi, T.; *Chem. Commun.*, 145, 1996.
- Koyano, K. A. & Tatsumi, T.; "Synthesis of Titanium-containing Mesoporous Molecular Sieves with a Cubic Structure", in: *Progress in Zeolite and Microporous Materials (Studies in Surface Science and Catalysis, 105)*, H. Chon *et al.* (Eds), 105: 93-100, 1997.
- Kozhevnikov, I. V.; *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 37, 311, 1995a.
- Kozhevnikov, I. V., Sinnema, A., Jansen, R. J. J., Pamin, K., van Bekkum, H.; *Catal. Lett.* 30, 241 1995b.
- Kozhevnikov, I. V., Sinnema, A., Jansen, R. J. J., Parmin, K., van Bekkum, H.; *Catal. Lett.*, 30, 241, 1995c.
- Le, Q. N.; U.S. Patent N° 5,118,894, 1992a.
- Le, Q. N. & Thomson, R. T.; U.S. Patent N° 5,134,241, 1992b.
- Le, Q. N.; U.S. Patent N° 5,191,134, 1993.
- Le, Q. N. & Thomson, R. T.; U.S. Pat. N° 5,232,580, 1995.
- Luan, Z., Cheng, C. F., Zhou, W., Klinowski, J.; *J. Phys. Chem.*, 99, 1018 1995a.
- Luan, Z., He, H., Zhou, W., Cheng, C. F., Klinowski, J.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 91, 2955 1995b.
- Luan, Z., Cheng, C. F., He, H., Klinowski, J.; *J. Phys. Chem.*, 99, 10590, 1995c.
- Lukens, W.W., Schmidt-Winkel, P., Zhao, D., Feng, J., Stucky, G.D.; *Langmuir*, 15, 5403, 1999.
- Marler, B.; Oberhagemann, U.; Voltrmann, S.; Gies, H. *Microporous Materials*, 6, 375 1996.
- Mastikhin, V. M., Terkikh, W., Timofeeva, M. N., Krivoruchko, O. P.; *J. Mol. Catal. A: Chemical* 95, 135, 1995.
- McCullen, S. B. & Vartuli, J. C.; U. S. Patent 5, 156, 829, 1992. Citado por S. Biz and M. L. Occelli, *CATAL. REV.-SCI. ENG.*, 40 (3), 329-407, 1998.
- McMonagle, J. B. & Moffat, J. B., *J. Colloid Interface Sci.* 101, 479 1984. Citado por Blasco, T., Corma, A., Martinez, A., Martinez-Escolano, P.; *Journal of Catalysis* 177, 306-313 1998.

- Misono, M.; *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 29, 269 (1987). [M. Misono, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 30, 339 1988.
- Misono, M., Mizuno, N., Katamura, K., Kasai, A., Konishi, Y., Sakata, K., Okuhara, T., Yoneda, Y.; *Bull. Chem. Soc. Japan* 55, 400 (1982). Citado por Blasco, T., Corma, A., Martinez, A., Martinez-Escolano, P.; *Journal of Catalysis* 177, 306-313, 1998.
- Moffat, J. B.; *J. Mol. Catal.* 52, 169, 1989.
- Mokaya, R.; Zones, W.; Luan, Z.; Alba, M. D., Klinowski, J.; *Catal. Lett.*, 37, 113, 1996.
- Monnier, A. ; Schuth, F.; Huo, Q.; Kumar, D.; Margolese, D.; Maxuell, R. S.; Stucky, G. D.; Krishnamurty, M.; Petroff, P.; Firouzi, A.; Janicke, M.; Chmelka, B. F.; *Science.*, 261, 1299, 1993.
- Murray, R. C., Hartley, G. S.; *Trans Faraday Soc.*, 31, 183, 1935. Citado por Villalba, M. T. N.; *Síntesis, caracterización e atividade catalítica del material mesoporoso MCM-41*, Doctor in Ciencias Químicas, Universidad Politécnica de Valencia, Instituto de Tecnología Química, mayo, 1997.
- Nowinska, K., Fiedorow, R., Adamiec, J.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 87, 749, 1991.
- Occelli, M. L., Biz, S., Aroux, A., Ray, G. J.; citado por Biz, S. & Occelli, M. L.; *CATAL. REV.-SCI. ENG.*, 40 (3), 329-407, 1998.
- Okahara, M., Masuyama, A., Sumidaand, Y., Zhu, Y-P; *J. Jpn. Oil Chem. Soc. (Yukagaku)* 37, 746, 1991. Citado por Villalba, M. T. N.; *Síntesis, caracterización e atividade catalítica del material mesoporoso MCM-41*, Doctor in Ciencias Químicas, Universidad Politécnica de Valencia, Instituto de Tecnología Química, mayo, 1997.
- Okuhara, T.; Mizuno, N., Misono, M.; *Adv. Catal.* 41, 113, 1996.
- Pelrine, B., Schmitt K. D., Vartuli, J. C.; U.S. Patent N° 5,105,051, 1992.
- Pelrine, B., Schmitt K. D., Vartuli, J. C.; U.S. Patent N° 5,270,273, 1993.
- Rao, K. M., Gobetto, R., Lannibello, R., Zecchina, A.; *J. Catal.* 119, 512, 1989.
- Reis-Husson, F., Luzzati, V.; *J. Phys. Chem.*, 68, 3504, 1964. Citado por Patisb, A., Oh, S. G., Leung, R., Shah, D. O.; *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 176, 3-16, 2001.
- Rocha, S. R. & Fernandes, L. D.; “*Estudo das Variáveis de Síntese de Peneiras Moleculares Mesoporosas do Tipo MCM-48*”, Anais do 17 Simpósio Iberoamericano de Catálise, Porto – Portugal, Vol. CDROM, 2000.
- Rocha, S. R. & Fernandes, L. D.; “*Synthesis of Mesoporous Molecular Sieves MCM-48 Under Several Reaction Conditions*”, in: *Zeolites and Mesoporous Materials at the Dawn of the 21<sup>st</sup> Century (Studies in Surface Science and Catalysis, Volume 135)*, A. Galarneau, F. DiRenzo, F. Fajula & J. Viedrine (Eds.), Elsevier Sci. Pub., CDROM, 2001.
- Rocha, S. R. & Fernandes, L. D.; “*Estudo da Composição do Gel na Síntese de Peneiras Moleculares Mesoporosas MCM-48*”, Resumos da 10<sup>o</sup> Jornada de Iniciação Científica da UFRRJ, Novembro de 2000, 10:511-512, 2000.
- Romero, A. A., Alba, M. D., Zhou, W., Klinowski, J.; “*Synthesis and Characterization of the Mesoporous Silicate Molecular Sieve MCM-48*”, *J. Phys. Chem. B*, 101:5294-5300, 1997.
- Roos, K., Liepold, A., Roschetilowski, W., Schmidt, R., Karlsson, A., Stöcker, M.; *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 84, 389, 1994.
- Roth, W. J., Vartuli, J. C., Beck, J. S., Leonowicz, M. E., Kresge, C. T., Smith, K. D., Chu, C.T-W., Olson, D. H., Sheppard, E. W., McCullen, S. B., Higgins, J. B., Schlenker, J.L.; “*A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Cristal Templates*”, *J. Am. Chem. Soc.*, 114:10834-10843, 1992.

- Ryoo, R., Ko, C. H., Kim, J. M., Howe, R.; *Catal. Lett.*, 37, 29, 1996.
- Ryoo, R., Kim, J. M., Ko, C. H.; In: *Mesoporous Molecular Sieves 1998 (Studies in Surface Science and Catalysis, 117)*, L. Bonneviot *et al.* Eds.: Elsevier Sci. Pub., Amsterdam, 151, 1998.
- Ryoo, R. & Jun, S.; "Improvement of Hydrothermal Stability of MCM-41 Using Salt Effects During the Crystallization Process", *J. Phys. Chem. B*, 101:317-320, 1997.
- Scherzer, J. & Gruia, A.; *Hydrocracking Science and Tecnology*, Marcel Dekker, Inc., New York, 1960.
- Schmidt, R., Akporiaye, D., Stocker M., Ellestad, O.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1493 1994a.
- Schmidt, R., Akporyae, D., Stocker, M., Ellestad; *Synthesis of Al-containing MCM-41 Materials: Template Interaction and Removal*, Studies in Surface Science and Catalysis Vol. 48, Elsevier Science, B. V., Amsterdam, pp. 61-68, 1994b.
- Schmidt, R.; Stocker, M.; Akporyae, D.; Heggelund, E.; Olsen, A.; *Microporous Materials.*, 5, 1, 1995.
- Schmidt, R., Junggreen, H., M. Stöcker; "Synthesis of a Mesoporous MCM-48 Material Containing Only Tetrahedral Aluminum", *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 875-876, 1996a.
- Schmidt, R., Junggreen, H., Stocker, M.; *Chem. Commun.*, 875, 1996b.
- Schüth, F., Ber., Bunsenges.; *Phys. Chem.*, 99, 1306 (1995). Citado por Villalba, M. T. N.; *Síntesis, caracterización e atividade catalítica del material mesoporoso MCM-41*, Doctor in Ciencias Químicas, Universidad Politécnica de Valencia, Instituto de Tecnología Química, mayo, 1997.
- Song, K. M. Ch.; *Catal. Lett.*, 36, 103, 1996.
- Stucky, G. D., Monnier, A., Schuth, F., Huo, Q., Margolese, D., Kumar, D., Krishnamurty, M., Petroff, P., Firouzi, A., Janicke, M., Chmelka, B. F.; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 240, 187 1994.
- Stucky, G. D., Huo, Q., Firouzi, A., Chmelka, B. F., Schcht, S., Voigt-Martin, I. G., Schuth, F.; *Directed Synthesis of Organic/Inorganic Composite Structures*, Studies in Surface Science and Catalysis Vol. 105, Elsevier Science B. V., Amsterdam, pp. 69-76, 1997.
- Tanev, P. T., Chibwe, M., Pinnavaia, T. J.; *Nature*, 368, 321, 1994.
- Tanev, P. T. & Pinnavaia, T. J. *Science*, 267, 865, 1995.
- Terres-Rojas, E.; Dominguez, J. M.; Leyva, M. A.; Salas R. P.; Lopez, E. In *Synthesis of Porous Materials: Zeolites, Clays and Nanoestruturas* (M. Ocelli & H. Kessler, eds.), Marcel Dekker, Inc., New York, pp. 567-594, 1997.
- Trota, J. F. & Fernandes, L. D.; "Estudo da Síntese de Peneiras Moleculares Mesoporosas MCM-48 Contendo Alumínio", Anais do 11º Congresso Brasileiro de Catálise e 1º Congresso de Catálise do Mercosul, Bento Gonçalves-RS, Setemb;ro de 2001, Vol. 1, p 855-860, 2001a.
- Trota, J. F. & Fernandes, L. D.; "Estudo da Síntese de Peneiras Moleculares Mesoporosas MCM-48 Contendo Vários Teores de Alumínio em sua Estrutura", Resumos da 11º Jornada de Iniciação Científica da UFRRJ, Novembro de 2001, 11., 2001b.
- Trota, J. F., Magalhães, J. B. T., Fernandes, L. D.; "Craqueamento de n-Heptano sobre Peneiras Moleculares Mesoporosas Al-MCM-48 Contendo Vários Teores de Alumínio", 4º Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica (COBEQ-IC), Novembro de 2001, 2001c.
- Ulagappan, N. & Rao, C. N. R., *Chem. Commun.*, 2243, 1996.



- Ulmius, J., Lindman, B., Lindblom, G., Drakenberg, T.; *J. Colloid Interface Sci.*, 65, 88 1978. Citado por Roy, B. K. & Moulik, S. P.; *Current Science*, vol. 85, N° 8, 25 October 2003.
- Vartuli, J. C., Schmitt, K. D., Kresge, C. T.; *Chem. Mater.*, 6, 2317 1994.
- Vartuli, J. C., Kresge, C. T., Roth, W. J., McCullen, S. B., Beck, J. S., Schmitt, K. D., Leonowicz, M. E., Lutner, J. D., Sheppard, E. W.; *American Chemical Society Meeting in Anaheim*, CA 1995.
- Villalba, M. T. N.; *Síntesis, caracterización e actividad catalítica del material mesoporoso MCM-41*, Doctor in Ciencias Químicas, Universidad Politécnica de Valencia, Instituto de Tecnología Química, mayo, 1997.
- Vaughan, D. E. W.; *Industrial Uses of Zeolite Catalysts, Properties and Applications of Zeolites*, The Chemical Society, Burlington House, London, 1980.
- Voetglin, A. C., Matijasic, A., Patarin, J., Sauerland, C., Grilet, Y., Huve, L.; *Microporous Materials*, 10, 137, 1997.
- Voetglin, A. C., Ruch, F., Guth, J. L., Patarin, J., Huve, L.; *Microporous Materials*, 9, 95, 1995.
- Wärhein, T. & Jönson, A.; *J. Colloid Interface Sci.*, 125, 627, 1988. Citado por Villalba, M. T. N.; *Síntesis, caracterización e actividad catalítica del material mesoporoso MCM-41*, Doctor in Ciencias Químicas, Universidad Politécnica de Valencia, Instituto de Tecnología Química, mayo, 1997.
- Whitehurst, D. D.; U.S. Patent N° 5143879, 1992.
- Wolf, T., von Bünao, G., Bunsenges., Ber.; *Phys. Chem.*, 88, 1089, 1984. Citado por Villalba, M. T. N.; *Síntesis, caracterización e actividad catalítica del material mesoporoso MCM-41*, Doctor in Ciencias Químicas, Universidad Politécnica de Valencia, Instituto de Tecnología Química, mayo, 1997.
- Yanagisawa, T., Shimizu, T., Kuroda, K., Cato, C.; *Bull. Chem. Soc. Japan*, 63, 988, 1990.
- Zhao, D. & Goldfarb, D.; *J. Chem. Soc., Commun.*, 875, 1995.