

**UFRRJ**  
**INSTITUTO DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**  
**CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**DISSERTAÇÃO**

**Peneiras Moleculares MCM-41 Apresentando Propriedades Ácidas**  
**Obtidas Por Várias Técnicas**

**Wanderson Vittorazzi Fasolo**

**2006**



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

**Peneiras Moleculares MCM-41 Apresentando Propriedades Ácidas  
Obtidas Por Várias Técnicas**

**WANDERSON VITTORAZZI FASOLO**

*Sob a Orientação do Professor*  
**Lindoval Domiciano Fernandes**

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciências** em Engenharia Química, Área de Concentração em Cinética, Catálise Heterogênea e Cálculo de Reatores.

Seropédica, RJ  
Fevereiro de 2006

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço, em primeiro lugar, a Deus por estar sempre ao meu lado em todos os momentos da minha vida, principalmente nas horas difíceis.

Aos meus pais, meu irmão Thiago e todos meus familiares, que mesmo separados pela distância, estiveram sempre ao meu lado em pensamento me incentivando e apoiando.

Aos meus amigos e companheiros pela torcida.

E especialmente a minha noiva Gianaína pelo apoio, carinho e compreensão estando sempre ao meu lado em todos os momentos desde a graduação.

Por fim, agradeço à Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro, FAPERJ pela concessão da bolsa de mestrado e também ao NUCAT/PEQ/COPPE/UFRJ pelas análises por difração de raios X.

# SUMÁRIO

ÍNDICE DE TABELAS

ÍNDICE DE FIGURAS

RESUMO

ABSTRACT

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA .....</b>	<b>3</b>
2.1	Peneiras Moleculares.....	3
2.2	Mecanismos de Formação da MCM-41.....	4
2.3	Preparação dos Materiais Mesoporosos M41S.....	6
2.3.1	Agente direcionador .....	6
2.3.2	Efeito das condições de síntese .....	8
2.4	Caracterização da MCM-41 .....	9
2.4.1	Difração de raios X.....	9
2.4.2	Adsorção de nitrogênio .....	10
2.4.3	Análise térmica (TGA) .....	11
2.4.4	Ressonância magnética nuclear (RMN) .....	12
2.4.5	Espectroscopia no infravermelho (IV).....	13
2.4.6	Adsorção de piridina .....	13
2.5	Propriedades e Aplicações Catalíticas da MCM-41 .....	13
2.6	Incorporação de Heteroátomos .....	14
2.7	Incorporação de Heteropoliácidos .....	15
2.8	Incorporação de Zircônia Sulfatada .....	17
<b>3</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>18</b>
3.1	Reagentes.....	18
3.2	Síntese das Amostras de MCM-41 .....	18
3.3	Calcinação das Amostras .....	18
3.4	Incorporação de Heteropoliácido.....	18
3.5	Incorporação de Zircônia Sulfatada .....	19
3.6	Nomenclatura das Amostras .....	19
3.7	Caracterização das Amostras .....	19
3.7.1	Difração de raios X.....	19
3.7.2	Espectroscopia no infravermelho.....	20
3.7.3	Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio .....	20
3.8	Avaliação Catalítica.....	22
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>23</b>
4.1	Difração de Raios X.....	23

4.1.1	Amostras de MCM-41 sintetizadas em diferentes temperaturas.....	23
4.1.2	Amostras de MCM-41 sintetizadas a 150°C.....	27
4.1.3	Efeito da incorporação da função ácida .....	28
4.2	Espectroscopia no Infravermelho .....	30
4.3	Propriedades Texturais das Amostras.....	32
4.4	Resultados da Avaliação Catalítica.....	33
5	CONCLUSÕES E SUGESTÕES .....	37
5.1	Conclusões .....	37
5.2	Sugestões.....	37
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	38

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 4.1</b> – Espaço interplanar $d_{100}$ e parâmetro de cela unitária $a_0$ das amostras de MCM-41 depois de calcinadas. ....	23
<b>Tabela 4.2</b> – Espaço interplanar $d_{100}$ e parâmetro de cela unitária $a_0$ das amostras de MCM-41(150°C/2d).....	28
<b>Tabela 4.3</b> – Caracterização textural das amostras de MCM-41 calcinadas. ....	32
<b>Tabela 4.4</b> – Rendimento mássico inicial (%) da reação do cumeno das amostras impregnadas.....	35

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 2.1</b> – Possíveis mecanismos para a formação da MCM-41: (1) Fase cristal líquido (2) mecanismo cooperativo (BECK <i>et. al.</i> , 1992).....	5
<b>Figura 2.2</b> – Difratoograma de difração de raios X da Si-MCM-41 sintetizada com CTMA-Br e calcinada a 600°C por 12 horas (OCCELLI & BIZ, 2000).....	9
<b>Figura 2.3</b> – Isotherma de adsorção-dessorção de nitrogênio da MCM-41 (PARK <i>et al.</i> , 1998).....	11
<b>Figura 2.4</b> – Curva de TGA: (a) Al-MCM-41 (Si/Al= 104), (b) Zn-Al-MCM-41 (Si/Al= 380), (c) Al-MCM-41 (Si/Al= 93), e (d) Zn-Al-MCM-41 (Si/Al= 340) (SELVARAJ <i>et al.</i> , 2003). ....	12
<b>Figura 2.5</b> – Representação da estrutura do íon Keggin.....	15
<b>Figura 3.1</b> – Programação de temperatura para a calcinação das amostras BASTOS (2004). ....	19
<b>Figura 3.2</b> – Programação de temperatura para a análise dos produtos de reação BASTOS (2004). ....	22
<b>Figura 4.1</b> – Difratoograma de raios X da amostra MCM-41(150°C/2d) .....	23
<b>Figura 4.2</b> – Difratoograma de raios X da amostra MCM-41(150°C/2d) após calcinação. ....	24
<b>Figura 4.3</b> – Difratoograma de raios X das amostras de Si-MCM-41, sintetizadas em diferentes temperaturas, após calcinação.....	24
<b>Figura 4.4</b> – Difratoograma de raios X da amostra de MCM-41(150°C/2d) contendo 15% de ácido tungstenofosfórico.....	25
<b>Figura 4.5</b> – Difratoograma de raios X da amostra de MCM-41(150°C/2d) contendo 30% de ácido tungstenofosfórico. ....	26
<b>Figura 4.6</b> – Difratoograma de raios X da amostra de MCM-41(150°C/2d) contendo 45% de ácido tungstenofosfórico. ....	26
<b>Figura 4.7</b> – Difratoograma de raios X das amostras de MCM-41(100°C/5d) impregnadas com diferentes concentrações de ácido tungstenofosfórico.....	27
<b>Figura 4.8</b> – Difratoograma de raios X da amostra de MCM-41(150°C/2d) contendo 30% de ácido tungstenofosfórico. ....	29
<b>Figura 4.9</b> – Difratoograma de raios X da amostra de MCM-41(150°C/2d) contendo zircônia sulfatada.....	29

<b>Figura 4.10</b> – Espectro no infravermelho da amostra de Si-MCM-41(150°C/2d): (a) pura, (b) 15% de HPA, (c) 30% de HPA, (d) 45% de HPA e (e) Zircônia.....	31
<b>Figura 4.11</b> – Isotherma de adsorção (símbolos vazios) e dessorção (símbolos cheios) de nitrogênio sobre a amostra MCM-41 calcinada e sua distribuição de tamanho de poros pelo método de Broekhoff-deBoer utilizando a equação de Frenkel-Halsey-Hill.....	32
<b>Figura 4.12</b> – Variação da conversão em função do tempo de corrida para as amostras de MCM-41 impregnadas com 15% de ácido tungstenofosfórico.....	33
<b>Figura 4.13</b> – Variação da conversão em função do tempo de corrida para as amostras de MCM-41 impregnadas com 30% de ácido tungstenofosfórico.....	34
<b>Figura 4.14</b> – Variação da conversão em função do tempo de corrida para as amostras de MCM-41 impregnadas com 45% de ácido tungstenofosfórico.....	34
<b>Figura 4.15</b> – Variação da conversão em função do tempo de corrida para a amostra de MCM-41(150°C/2d) impregnada com zircônia sulfata.....	36



FASOLO, Wanderson Vittorazzi. **Peneiras Moleculares MCM-41 Apresentando Propriedades Ácidas Obtidas Por Várias Técnicas**. Seropédica: UFRRJ, 2006. 44p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Química).

## RESUMO

Amostras de peneira molecular MCM-41 apresentando diferentes tamanhos de poros foram preparadas partindo-se de um gel com a seguinte composição molar: 1,0 SiO<sub>2</sub>: 0,12 CTABr: 0,28 TMAOH: 100 H<sub>2</sub>O. O diâmetro dos poros das amostras foi controlado variando o tempo e a temperatura de síntese. A incorporação de uma função ácida foi feita por meio de dois métodos descritos na literatura: impregnação úmida de ácido tungstenofosfórico e incorporação de zircônia sulfatada a partir de ZrOCl<sub>2</sub>.8H<sub>2</sub>O.

De acordo com a análise por difração de raios X, a amostra sintetizada a 150°C por dois dias apresentou estruturas cristalinas mais ordenadas, valores mais altos da distância interplanar ( $d_{100}$ ) e foi mais estável à incorporação da função ácida. Assim sendo, esta amostra foi utilizada para os demais testes de caracterização e avaliação catalítica.

Por meio da adsorção de nitrogênio foi calculada uma área específica de 723 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> e diâmetro de poros de 46,1Å para a amostra sintetizada a 150°C por dois dias. Foi demonstrado por espectroscopia no infravermelho que, provavelmente, houve uma boa incorporação da função ácida nos poros da MCM-41. A avaliação catalítica foi realizada utilizando-se a reação de craqueamento do cumeno, para qual todas as amostras impregnadas apresentaram atividade, sendo a maior atividade apresentada pela amostra contendo 30% de ácido tungstenofosfórico.

**Palavras chave:** Heteropoliácido, zircônia sulfatada, ácido tungstenofosfórico.

## ABSTRACT

Samples of MCM-41 mesoporous molecular sieves presenting different pore sizes were prepared from a gel presenting the following molar composition: 1,0 SiO<sub>2</sub>: 0,12 CTABr: 0,28 TMAOH: 100 H<sub>2</sub>O. The samples pores diameter was controlled by changing temperature and time synthesis. An acid function was incorporated by two different methods taken from literature: the impregnation of tungstophosphoric acid and incorporation of sulphated zirconium from ZrOCl<sub>2</sub>.8H<sub>2</sub>O.

According to the X-ray diffraction analysis, the sample synthesized at 150°C for two days presented more ordered crystalline structure, higher values of interplanar ( $d_{100}$ ) distance and was more stable to acid function incorporation. Based on that, this sample was choose to be catalytically evaluated.

From nitrogen adsorption isotherms, a BET surface area of 723 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> and a pore size of 46,1Å were determined for the sample synthesized at 150°C for two days. It was shown by infrared spectroscopy that acid function was incorporated very efficiently into MCM-41 pores. The samples were catalytically evaluated by using cumene cracking reaction. It was observed that all functionalized samples presented activity and that the most active one was that with 30% of tungstophosphoric acid.

**Keywords:** Heteropolyacid, sulphated zirconium, tungstophosphoric acid

# 1 INTRODUÇÃO

Materiais mesoporosos têm sido intensamente estudados a respeito de suas aplicações tecnológicas como catalisadores e suportes catalíticos. De acordo com a definição da IUPAC, materiais porosos são divididos em três classes: microporosos (tamanho de poros menor que 20Å), mesoporosos (tamanho de poros entre 20 e 500Å) e macroporos (tamanho de poros maiores que 500Å) (SING *et al.*, 1985).

Nos anos recentes considerações econômicas e ambientais têm levantado forte interesse na revisão de processos comerciais importantes, que usam substâncias nocivas e que geram resíduos tóxicos. Não há dúvida que catalisadores heterogêneos, em substituição de catalisadores ácidos líquidos, podem ser a chave no desenvolvimento de processos que sejam ambientalmente menos agressivos como, por exemplo, na indústria petroquímica.

Especialmente as zeólitas têm atraído forte atenção não só em catálise ácida, como também em básica e em redox. Porém, as zeólitas apresentam várias limitações quando reações com moléculas maiores estão envolvidas, especialmente em sistemas em fase líquida, como frequentemente é o caso da química fina. Devido a este fato limitações de transferência de massa são muito severas em sólidos microporosos. Muitas tentativas para melhorar a difusão de reagentes pelo aumento do tamanho dos poros de zeólitas têm sido estudadas (DAVIS *et al.*, 1988).

A primeira síntese de materiais mesoporosos ordenados foi descrito na literatura em 1969. Porém, devido à falta de análises, as propriedades do material não foram reconhecidas (CHIOLA *et al.*, 1971; DI RENZO *et al.*, 1997). Em 1992, Pesquisadores da Mobil Oil descobriram uma nova classe de materiais pertencentes a uma extensa família denominada M41S, com diâmetro de poros entre 20 e 100Å, conhecidas como peneiras moleculares mesoporosas (BECK *et al.*, 1992). A MCM-41, “*Mobil Composition of Matter No. 41*”, um dos membros dessa família, possui um arranjo hexagonal de poros de tamanho uniforme e bem definido, com canais lineares construídos com uma matriz de sílica (KRESGE *et al.*, 1992). Além disso, apresentam grande área superficial, geralmente superior a 700 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, alta estabilidade hidrotérmica e acidez (McINTOSH *et al.*, 2000). As paredes, porém, se assemelham muito a sílica amorfa. Outras fases foram relatadas, como a MCM-48 e MCM-50, que possuem uma mesoestrutura cúbica e lamelar, respectivamente.

Estes materiais, como a MCM-41 em particular, exibem um sistema de poros com tamanhos ajustáveis (HUO *et al.*, 1996). Estes podem se preparados a partir de uma variedade de condições experimentais variando-se o pH, a concentração, a composição, a temperatura e tempo de síntese (TANEV *et al.*, 1995).

Diferentes técnicas experimentais podem ser utilizadas para a caracterização de materiais mesoporosos. Essas técnicas podem ser usadas em combinação para determinar informações das suas propriedades estruturais e físico-químicas. Entre as principais técnicas destacam-se a difração de raios X, adsorção-dessorção de nitrogênio, ressonância magnética nuclear, espectroscopia no infravermelho, etc. (ØYE *et al.*, 2001).

Embora materiais mesoporosos sejam considerados como catalisadores potenciais em reações envolvendo moléculas grandes, por possuírem poros relativamente largos, eles são constituídos de uma estrutura de sílica quimicamente inerte apresentando baixa força ácida.

A indução de uma atividade catalítica específica pelo aumento do número de sítios ácidos pode ser obtida pela incorporação de uma variedade de metais na mesoestrutura por síntese direta, por impregnação ou por troca iônica (ESWARAMOORTHY *et al.*, 2004). A dispersão espontânea de sais inorgânicos em materiais mesoporosos durante a impregnação é um fenômeno de interação sólido-sólido (XIAO, *et al.* 1998), e este é um método relativamente simples para a preparação de catalisadores sólidos suportados se comparado com métodos usuais por troca iônica.

O objetivo principal deste trabalho foi o estudo de materiais mesoporosos do tipo MCM-41, impregnados com tipos diferentes de compostos ácidos em diferentes concentrações, aplicados em reações de catálise ácida. A caracterização das amostras foi feita por difração de raios X (DRX), adsorção de nitrogênio e espectroscopia no infravermelho. Para a incorporação de uma função ácida dois métodos foram utilizados: impregnação de ácido tungstenofosfórico por via úmida e de zircônia sulfatada a partir de  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ . As amostras ácidas foram avaliadas cataliticamente na reação de craqueamento de cumeno.

Nesta dissertação apresentamos no capítulo II um levantamento bibliográfico da literatura sobre a síntese, a caracterização e a utilização de materiais mesoporosos em catálise, bem como, da impregnação de tipos diferentes de compostos ácidos sobre estas estruturas. No capítulo III, tratamos sobre os materiais e métodos descrevendo-se os procedimentos experimentais de síntese das amostras, as técnicas de caracterização e a avaliação catalítica das amostras. 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.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Peneiras Moleculares

Peneiras moleculares são sólidos porosos que possuem elevada capacidade de adsorção e troca iônica. O termo peneira molecular foi introduzido por McBain em 1932, para definir sólidos que atuavam como verdadeiras “peneiras” em nível molecular, sendo capazes de separar os componentes de uma mistura com base em diferenças de tamanho e forma das moléculas. Naquela época, somente duas classes de peneiras moleculares eram conhecidas: as zeólitas e os carvões, sendo ambos microporosos.

As peneiras moleculares microporosas cristalinas são representadas principalmente pelas zeólitas e pelos alumino-fosfatos cristalinos e seus derivados. As zeólitas são alumino-silicatos formados pelas ligações de tetraédros  $TO_4$  (onde T representa um átomo de Si ou de Al) pelos vértices, formando uma estrutura tridimensional aberta, possuindo canais e cavidades de dimensões moleculares. Os alumino-fosfatos cristalinos são formados por tetraédros  $AlO_4$  e  $PO_4$ . Estes materiais apresentam alta área superficial específica e microporos de dimensões bem definidas na faixa de 4-8Å.

Pesquisadores da *Mobil Oil* relataram, em 1992 (KRESGE *et al.*, 1992), a obtenção uma família de materiais mesoporosos com tamanho e formato de poros bem definidos e ajustáveis, na faixa de 1,6 a 10 nm, o qual foi denominada M41S. Estes materiais foram sintetizados originalmente empregando um arranjo molecular tipo cristal líquido de tensoativos catiônicos tais como CTAX (X é igual a OH ou Cl e CTA é o cátion cetiltrimetilamônio) como agentes direcionadores para a condensação de silicatos e aluminossilicatos, em meio básico.

Esta família de materiais é formada por três fases distintas. A primeira é uma fase hexagonal pertencente ao grupo espacial  $P6mm$ , denominada MCM-41. A segunda é uma fase cúbica apresentando simetria  $Ia3d$ , denominada MCM-48. A terceira é uma fase lamelar instável, denominada MCM-50 (FYFE *et al.*, 1995).

Vários estudos demonstram que os materiais da família M41S podem ser obtidas a partir de alquiltrimetilamônio apresentando diferentes contra-íons e vários comprimentos de cadeia orgânica ( $C_nTMAX$ , onde  $10 \leq n$  e  $X = Br, Cl-, OH-$ ) e várias fontes de sílica (fontes de sílica moleculares hidrofóbicas como o tetrametoxissilano, TMOS; e o tetraetoxissilano, TEOS; bem como de fontes hidrossolúveis, como silicato de sódio,  $Na_2SiO_4$ ; e silicato de tetrametilamônio,  $(TMA)_2SiO_4$  (HUO *et al.*, 1994a).

Após a divulgação da rota sintética para a obtenção das peneiras moleculares mesoporosas, um grande interesse nas áreas de caracterização (RENZO *et al.*, 1999; ROSER *et al.*, 1998), mecanismos de formação (GÖLTNER *et al.*, 1997), controle da morfologia (YANG *et al.*, 1999) e síntese de novos materiais (MA *et al.*, 1999), foi verificado.

A estratégia empregada na síntese dos M41S foi estendida a diversas outras “mesofases” orgânico-inorgânicas condensadas, que puderam ser obtidas a partir de espécies inorgânicas catiônicas, aniônicas ou neutras (HUO *et al.*, 1994b). Distintas condições de síntese (por exemplo, solvente, temperatura e pH) também foram avaliadas na obtenção dos mesmos (ÅGREN *et al.*, 1999).

Ao contrário de outros materiais mesoporosos, que geralmente apresentam espaçamento de poros irregular, a MCM-41 possui canais unidirecionais, que são

arranjados em uma forma hexagonal regular. A parede dos poros, contudo, é formada por sílica que não apresenta uma boa ordenação a curta distância, podendo ser considerada amorfa. Entretanto, o difratograma de raios X da MCM-41 apresenta até cinco picos dependendo da regularidade do ordenamento da estrutura do material (MARLER *et al.*, 1996).

## 2.2 Mecanismos de Formação da MCM-41

Segundo propostas feitas por cientistas da Móbil, existem duas rotas possíveis para descrever a formação das peneiras moleculares mesoporosas MCM-41 (BECK *et al.*, 1992; KRESGE *et al.*, 1992).

Inicialmente, devido à notável semelhança entre as estruturas finais dos M41S e as estruturas de mesofases de cristal líquido, apresentadas por sistemas constituídos de agente direcionador puro em água, os pesquisadores da Mobil propuseram um mecanismo, conhecido como mecanismo de direcionamento por cristal líquido, LCT (*Liquid Crystal Templating*), para a formação das peneiras moleculares mesoporosas M41S (KRESGE *et al.*, 1992). De acordo com este mecanismo, ânions silicato sofrem polimerização na superfície de micelas do agente direcionador existentes em uma fase de cristal líquido pré-formada. Após a remoção do direcionador, por calcinação ou qualquer outro procedimento de extração, o material mesoporoso é obtido.

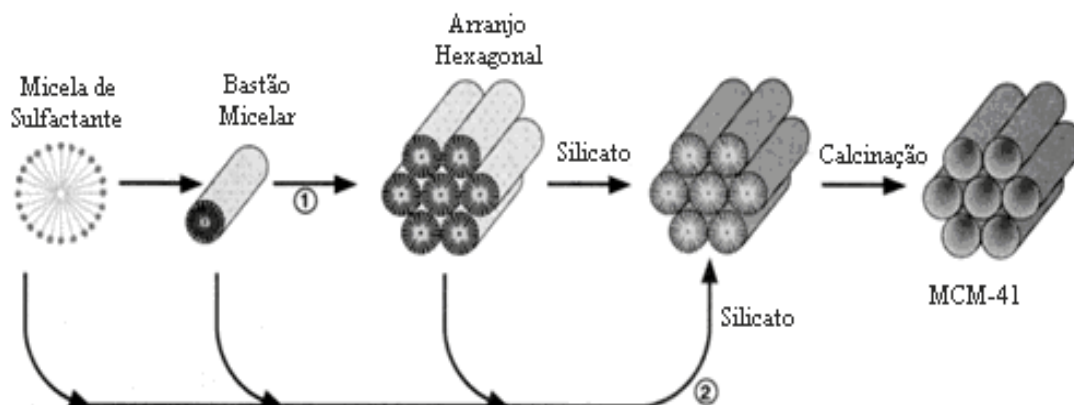
Segundo este mecanismo, o agente direcionador de estrutura se auto-organiza dentro de uma fase de cristal líquido hexagonal, isto é, as micelas do tensoativo se agrupam em um ordenamento hexagonal antes de serem encapsulados por espécies inorgânicas, assim os ânions de silicato presentes no meio interagem com os grupamentos catiônicos do tensoativo e se condensam nas paredes das micelas. Com o processo de calcinação, o agente direcionador é removido do interior dos poros formando cilindros de sílica de forma hexagonal (CHEN *et al.*, 1993).

Este mecanismo foi deduzido a partir de dados obtidos na presença de altas concentrações do tensoativo. Segundo CHENG *et al.* (1995a) a fase hexagonal de cristal líquido em solução aquosa, tendo como tensoativo C<sub>16</sub>TMACl a 25°C, só pode existir se a concentração do C<sub>16</sub>TMACl for superior a 40%, caso contrário, apenas ocorre a formação de micelas isoladas na solução. Sabe-se que concentrações menores de 1% do tensoativo na solução são suficientes para formação de MCM-41. Assim, o modelo em que o cristal líquido hexagonal se forma primeiro é questionável.

Este modelo não explica ainda o fato das amostras de M41S poderem ser obtidas sob condições nas quais espécies de silicato, em ausência do agente direcionador, não sofrem condensação, por exemplo, pH 12-14, e na qual a concentração do agente direcionador, em ausência de silicato, está abaixo daquelas que levariam à formação de fases de cristal líquido (0,1% a 5% em massa) (CAI *et al.*, 1999).

Uma segunda rota proposta sugere que as espécies inorgânicas presentes na solução participam do processo de ordenação da estrutura da mesofase direcionador-estrutura e tem influência em sua morfologia. Este mecanismo, proposto por Stucky e colaboradores (FIROUZI *et al.*, 1997), sugere que tais materiais resultam de um processo de organização cooperativo, envolvendo fortes interações eletrostáticas entre a superfície catiônica das micelas e os precursores inorgânicos, constituídos de ânions silicato ou aluminossilicato multivalentes. Segundo os autores, antes da adição dos precursores inorgânicos, monômeros do agente direcionador estão em equilíbrio dinâmico com seus agregados micelares esféricos e/ou cilíndricos. Quando da adição da sílica, ânions de silicato multivalentes deslocam os contra-íons originais do agente direcionador, promovendo o crescimento das micelas, o qual seria consequência direta

da diminuição da área ocupada pelas partes polares catiônicas do agente direcionador, devido à diminuição da repulsão entre as mesmas. Em última instância, estruturas orgânico-inorgânicas, organizadas em uma “mesofase silicatrópica”, seriam formadas, antecedendo ao processo de polimerização da sílica.



**Figura 2.1** – Possíveis mecanismos para a formação da MCM-41: (1) Fase cristal líquido (2) mecanismo cooperativo (BECK *et. al.*, 1992).

STUCKY *et al.* (1994) relataram que os arranjos de monômeros do agente direcionador governam a formação da estrutura das M41S, mas, tão logo a polimerização das espécies de silicato seja iniciada, o processo passa a ser controlado pela estrutura inorgânica.

Geralmente, na síntese de M41S assume-se que ocorre a organização de entidades hidrofóbicas e hidrofílicas na composição bifásica do material. Três tipos de interações são envolvidas neste processo cooperativo: interação inorgânico-orgânico, interação orgânico-orgânico e interação inorgânico-inorgânico.

As espécies inorgânicas de silicato, inicialmente dissolvidas no meio reacional, são ordenadas em camadas, entre as quais as micelas do agente direcionador catiônico estão confinadas. A polimerização dos ânions silicato promove deformações ou o “enrugamento” das camadas, as quais terminam por originar os canais hexagonais, onde a concentração de agente direcionador é baixa.

Davis *et al.* (1994) baseado em dados de difração de raios X, ressonância magnética nuclear e análise termogravimétrica, concluíram que micelas do tipo bastão se formam encapsuladas com duas ou três monocamadas de sílica antes destas se auto-organizarem, em uma fase hexagonal. Foi relatada uma condensação adicional de sílica durante o processo de calcinação da MCM-41.

É necessário que o agente direcionador de estrutura tenha uma cadeia molecular longa e sua concentração seja pelo menos semelhante à segunda concentração micelar crítica para que ocorra a transformação de uma micela esférica para uma micela cilíndrica. CHENG *et al.* (1995a; 1995b) afirmaram que a síntese da MCM-41 tendo tetraetoxi-silano como fonte de sílica, só ocorre se a concentração do tensoativo for maior que a primeira concentração micelar crítica.

HUO *et al.* (1994a) propuseram que, dependendo do tipo de tensoativo (aniônico ou catiônico), ocorrerá uma interação diferente deste com a espécie inorgânica, exercendo influência no processo de formação de fases mesoporosas.

Na utilização de tensoativos não iônicos tipo aminas primárias e óxidos de polietileno para a preparação de silicatos mesoporosos cilíndricos, a ligação de hidrogênio desempenha um papel importante na determinação da morfologia da mesofase. No caso dos agentes direcionadores carregados ionicamente as interações iônicas entre o direcionador e o material inorgânico desempenham esse papel.

### **2.3 Preparação dos Materiais Mesoporosos M41S**

Os materiais mesoporos da família M41S são obtidos por síntese hidrotérmica a partir de um gel aquoso alcalino de silicatos ou de alumino-silicato, ocorrendo a cristalização por um processo de nucleação em uma faixa de temperatura. A síntese hidrotérmica geralmente é realizada a partir de uma mistura de água, uma fonte de sílica, uma fonte de alumínio, um agente mineralizante e um agente direcionador de estrutura.

Em seus trabalhos de pesquisa pioneiros sobre a síntese da M41S pesquisadores da Móbil (KRESGE *et al.*, 1992; BECK *et al.*, 1992) descreveram o uso de haletos de alquil-trimetil-amônio como agentes direcionadores de estrutura em uma combinação de silicato de sódio,tetraetoxi-silano (TEOS) e sílica coloidal (Ludox) como fonte de sílica. Hidróxido de sódio ou hidróxido de tetraetilamônio foram usados como aditivos básicos para a síntese. No caso de alumino-silicatos, uma fonte de alumínio foi adicionada. A solução de síntese foi colocada em temperaturas variando de 100 a 150°C por 2 a 144 horas. O sólido produzido foi filtrado, lavado e seco. Finalmente o material foi calcinado a 540°C sob fluxo de nitrogênio ou ar.

As concentrações, bem como as características das espécies presentes na solução de síntese têm grande importância para a estrutura final dos poros.

A preparação de sílica mesoporosa pode ser acompanhada por diferentes rotas baseadas na interação iônica das cargas das micelas do agente direcionador e a espécie inorgânica (HUO *et al.*, 1994) ou por uma rota neutra, pela interação por meio de pontes de hidrogênio entre aminas não carregadas ou oxido de polietileno e espécies inorgânicas neutras (TANEV & PINNAVAIA, 1995; PROUZET & PINNAVAIA, 1997).

Na utilização do processo de preparação de M41S pela rota neutra, alcoxissilanos são normalmente usados como fonte de sílica. Por exemplo, KESGE *et al.* (1992) descrevam o uso de triton X100 como agente direcionador neutro e tetraetoxi-silano como fonte de sílica para este tipo de rota.

#### **2.3.1 Agente direcionador**

O agente direcionador para a síntese dos materiais mesoporosos da família M41S são formados por moléculas anfifílicas que apresentam um grupamento hidrofílico polar e um grupamento hidrofóbico apolar. Por influência da temperatura e da concentração em solução tendem a se organizar formando micelas esféricas, onde o grupamento polar do agente direcionador constitui a superfície externa da micela, enquanto o grupamento apolar se direciona para o seu interior. A partir de uma dada concentração crítica (segunda concentração crítica, CMC<sub>2</sub>), ocorre uma agregação adicional das micelas esféricas podendo formar micelas cilíndricas ou do tipo bastão (HUO *et al.*, 1994b).

Uma grande variedade de tipos de agentes direcionadores está disponível comercialmente. Estes podem ser classificados em catiônicos, aniônicos e não aniônicos, de acordo com seu grupamento polar.



A formação das micelas é fortemente dependente da solubilidade do tensoativo a uma determinada temperatura conhecida como “temperatura K<sub>roff</sub>”, na qual o tensoativo é suficientemente solúvel para poder formar micelas. Essa solubilidade também é influenciada pelo tipo de solvente utilizado, isto é, se o solvente é polar ou apolar.

As características do solvente influenciarão também no tipo de micela formada, se normais ou inversas. Quando o solvente é polar como a água, se formam micelas normais com a parte hidrofóbica voltada para o interior das micelas, por outro lado, se o solvente possui características apolares, o grupamento hidrofóbico se orienta para o exterior das micelas, sendo neste caso denominadas de micelas inversas.

O tipo de agente direcionador utilizado durante o processo de formação do gel é de fundamental importância na estrutura de um material mesoporoso. Assim, embora se utilize o mesmo tipo de silicato e de aluminato na preparação da MSA e da, MCM-41, o uso de diferentes dispersantes, irá resultar em um material com propriedades físicas distintas: para a MSA utilizou-se hidróxido de tetrapropilamônio obtendo uma área superficial de 928 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> e o diâmetro dos poros de 25Å; para a síntese da MCM-41 foi utilizado hidróxido de cetiltrimetilamônio (CTMA-OH) obtendo um material com área superficial de 1140 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> e o diâmetro de 25Å (PEREGO *et al.*, 1999). Já o uso do brometo de cetiltrimetilamônio, gerou uma MCM-41 com área superficial igual a 1099 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> e diâmetro dos poros de 37,4Å (SELVARAJ *et al.*, 2004).

Pela redução do tamanho do grupo alquila do agente direcionador de C<sub>15</sub> para C<sub>12</sub>, pela troca equimolar de CTMA-Br por brometo de meristil-trimetil-amônio, o diâmetro dos poros também decresce. Substituindo o grupo metil do CTMA-Br pelo grupo etil do CDMEA-Br, somente uma pequena variação do diâmetro dos poros foi observada.

OCELLI *et al.* (2000) relataram que a substituição do agente direcionador CTMA-Br pelo MTMA-Br provocou uma redução no diâmetro dos poros de 42 para 34Å, porém, sua área superficial específica aumentou de 1234 para 1437 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> respectivamente. Embora a substituição do CTMA-Cl por CTMA-Br não tenha causado grandes variações no diâmetro dos poros, a utilização do CTMA-Br na síntese da MCM-41 gerou um produto com uma ordenação da estrutura muito superior ao obtido com o uso do tensoativo CTMA-Cl.

LINDLAR *et al.* (2001) descreveram que, com o aumento do tamanho do grupamento alquila do agente direcionador, ocorreu um aumento do tamanho dos poros. Porém, o uso de agente direcionador apresentando cadeias muito longas não são bons agentes direcionadores de estrutura (BECK *et al.*, 1992), devido a problemas de solubilidade.

O diâmetro dos poros pode ser aumentado pelo uso de agentes auxiliares de expansão e variações nas condições de síntese. HUO *et al.* (1996) pelo uso de uma mistura de CITMA-Br com mesitileno obtiveram a MCM-41 com diâmetro de poros superior a 50Å. SAYARI *et al.* (1999) obtiveram MCM-41 com poros superiores a 80Å usando aminas de cadeia longa, com agentes de expansão.

O uso de aminas de cadeia longa, como a dimetildecilamina (DMDA) e dimetrlhexadecilamina (DMHA) resultou em uma MCM-41 com alto volume de poros (superior a 3,3 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>), tamanhos de poros largos (superiores a 135Å) e alta área superficial. A estrutura do material resultante foi dependente do tipo de amina usada e de sua concentração. A DMDA apresentou maior poder de expansão do que a DMHA, mas a mesofase formada durante a síntese direta com grandes concentrações de DMDA sofreu colapso durante a calcinação, enquanto que o material preparado em condições

semelhantes usando DMHA exibiu poros lagos (superiores a 90Å) e largos volumes de poros, demonstrando ser mais estável à calcinação (KRUK *et al.*, 2000).

### 2.3.2 Efeito das condições de síntese

O diâmetro dos poros, espessura das paredes e o tipo estrutura resultante são largamente afetados por parâmetros como o tipo de agente direcionador, a razão molar sílica/agente direcionador, o pH e a temperatura do meio reacional e o uso de condições hidrotérmicas (BLIN *et al.*, 2001). A preparação de sílica mesoporosa pode ser efetuada por diferentes rotas de síntese baseadas na interação iônica entre o agente direcionador e as espécies inorgânicas (HUO *et al.*, 1994b). O aumento no tamanho dos poros com o pH e a concentração de sódio depende da conformação do agente direcionador e o arranjo das cadeias orgânicas na superfície da sílica (MOLINA *et al.*, 2004).

Uma grande variedade de fontes de sílica e de alumina, como silicato de sódio, gel de sílica, sulfato de alumínio ou alumina podem ser usados para a obtenção do gel, sendo o material obtido dependente dos produtos utilizados. Também, o tipo de cátion presente (Na, K, etc.) tem influência na estrutura do material formado.

SELVARAJ *et al.* (2002), citaram a utilização de metassilicato de sódio dissolvido em água misturado com isopropóxido de alumínio para a preparação de MCM-41. Também  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  em solução alcoólica pode ser usado para a preparação deste material (PEREGO *et al.*, 1999).

Já PARK *et al.* (1998), também para a síntese da MCM-41, utilizaram um silicato de sódio preparado pela combinação de uma solução aquosa de NaOH com Ludox HS40 (39,5% de  $\text{SiO}_2$ , 0,4% de  $\text{Na}_2\text{O}$  e 60,1% de  $\text{H}_2\text{O}$ ) sem a utilização de alumínio.

Quanto à temperatura e o tempo de síntese, CHEN *et al.* (1997a) observaram que o rendimento da fase MCM-41 passa por um máximo com o tempo de tratamento hidrotérmico a 100 °C em torno de 50 horas. Após este máximo, ocorre a formação de uma fase lamelar ou amorfa. Foi observado que, para uma mesma composição do meio reacional, ao se aumentar a temperatura de síntese, aumenta a distância interplanar da MCM-41 formada. Os autores também observaram que o ordenamento da estrutura é maior para amostras sintetizadas a temperaturas mais baixas. Para períodos de tratamento hidrotérmico longos, a fase Si-MCM-41 se transforma, por meio de condensação, na fase lamelar MCM-50 e, para temperaturas suficientemente altas, evolui para uma fase microporosa.

Amostras sintetizadas a temperaturas de reação mais altas aumentam a fração de unidade  $Q^4$  (átomos de silício ligados por átomos de oxigênio a quatro átomos de silício), o que corresponde a paredes de sílicas altamente polimerizadas, mais espessas e com celas unitárias maiores (HOLMES *et al.*, 1998). A contração da cela unitária após a calcinação é causada pela condensação das unidades  $=\text{Si}-\text{OH}$  nas paredes do canal. É compreensível que as celas unitárias da MCM-41 com paredes mais finas (preparadas a temperaturas mais baixas) se contraíam mais durante a calcinação.

Na síntese de materiais mesoporos por aquecimento por indução de microondas ocorre um significativo efeito da redução do tempo de síntese. Em uma preparação típica de MCM-41 sob condições hidrotérmicas precisaram de 2 dias a 100°C para formar cristais, enquanto que na preparação por aquecimento em microondas, usando um gel similar, necessitou de somente 40 minutos a 100-120°C. A área superficial e o volume dos poros da MCM-41 obtidos por aquecimento por microondas foram de 1020  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$  e 0,743  $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$  respectivamente (PARK *et al.*, 1998).

## 2.4 Caracterização da MCM-41

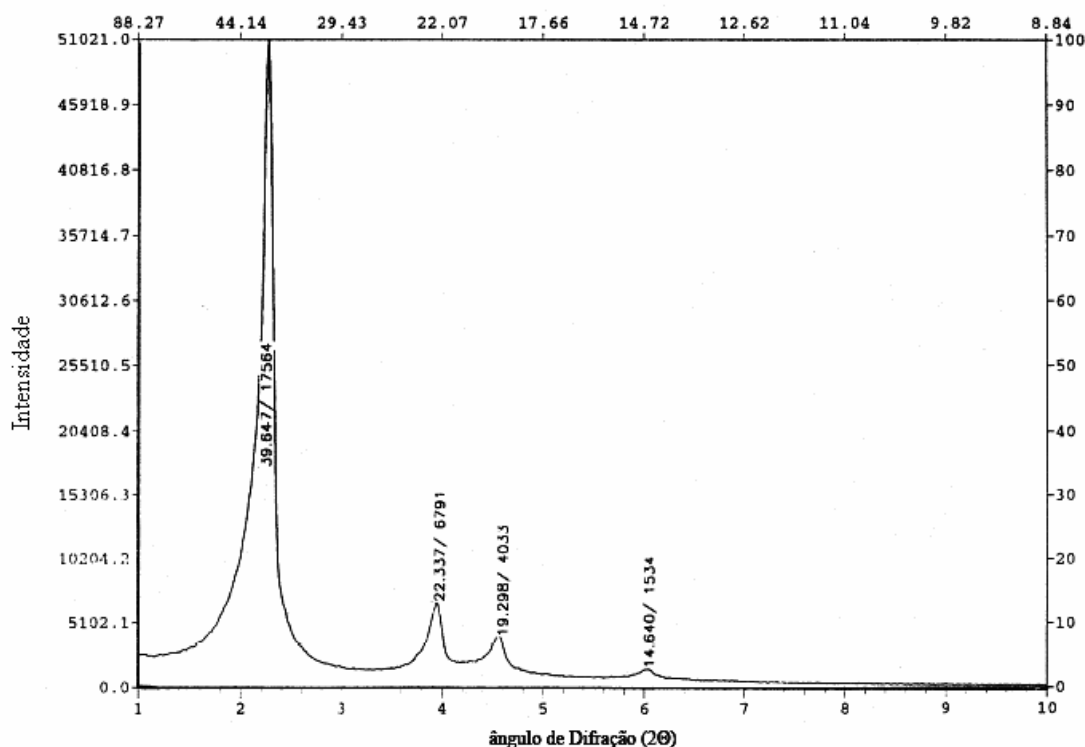
Por meio da caracterização físico-química dos catalisadores, é possível determinar algumas de suas principais propriedades como, por exemplo, sua estabilidade térmica, acidez, etc.

Vários métodos analíticos são utilizados para caracterizar a MCM-41, entre as técnicas mais usadas destacam-se a difração de raios X (DRX), espectroscopia no infravermelho, ressonância magnética nuclear (RMN), análise termogravimétrica, microscopia eletrônica de transmissão (MET), microscopia eletrônica de varredura (MEV), medidas de adsorção, entre outros.

### 2.4.1 Difração de raios X

Por meio da difração de raios X obtêm-se informações sobre a arquitetura dos poros do material mesoporoso, sendo possível determinar o arranjo cristalino, sua simetria e pureza de fase. (ČEJKA *et al.*, 2001).

Os difratogramas de raios X das estruturas da MCM-41 apresentam de modo geral um padrão típico de 4 picos, sendo um pico mais intenso, apresentando índice de Miller igual a 100, a ângulos baixos e três picos mais fracos a ângulos maiores (índices 110, 200 e 210). Um difratograma típico de MCM-41 é apresentado na figura 2.2.



**Figura 2.2** – Difratograma de difração de raios X da Si-MCM-41 sintetizada com CTMA-Br e calcinada a 600°C por 12 horas (OCCELLI & BIZ, 2000).

A distância entre os centros dos poros ou parâmetro de cela unitária pode ser calculada, tendo por base dados do difratograma de raios X, pela fórmula  $a_0 = 2d_{100} / \sqrt{3}$  onde  $d_{100}$  corresponde à distância interplanar com índice de Miller igual a 100. A

espessura da parede da MCM-41 é determinada como a diferença entre a distância  $a_0$  e o diâmetro de poros, geralmente determinado por adsorção de nitrogênio. COUSTEL *et al.* (1994) citaram que a espessura da parede da MCM-41 pode variar de 5 a 17Å por meio do controle da razão OH/SiO<sub>2</sub>, ou seja, por meio da solubilidade da fonte de sílica do meio.

Após a calcinação e, conseqüentemente, da eliminação do tensoativo, uma redução no valor do parâmetro de cela unitária é observada pelo deslocamento do pico 100 para ângulos mais altos, indicando uma contração da estrutura em cerca de 3 a 5Å devido à condensação de grupos silanois. Embora ocorra essa contração, o material mantém sua estrutura original (SCHMIDT *et al.*, 1994).

No caso da MCM-41, o aumento ou decréscimo da intensidade dos picos de difração de raios X não é necessariamente uma indicação de uma variação na regularidade do arranjo do canal. A intensidade dos picos de difração de raios X resulta da diferença no espalhamento da energia pelos elétrons localizados na parede de sílica e aqueles localizados nos poros MCM-41. A intensidade dos picos está correlacionada com a diferença de densidade de elétrons entre a parede e os poros (MARLER *et al.*, 1996). Assim, por exemplo, geralmente se observa um aumento da intensidade dos picos de difração após a calcinação das amostras de MCM-41 frescas.

De acordo com JALIL *et al.* (2001), após a impregnação da MCM-41 com heteropoliácidos, ocorre uma contração de cela unitária de cerca de 10Å, que pode ser observado pelo deslocamento do pico de difração de raios X.

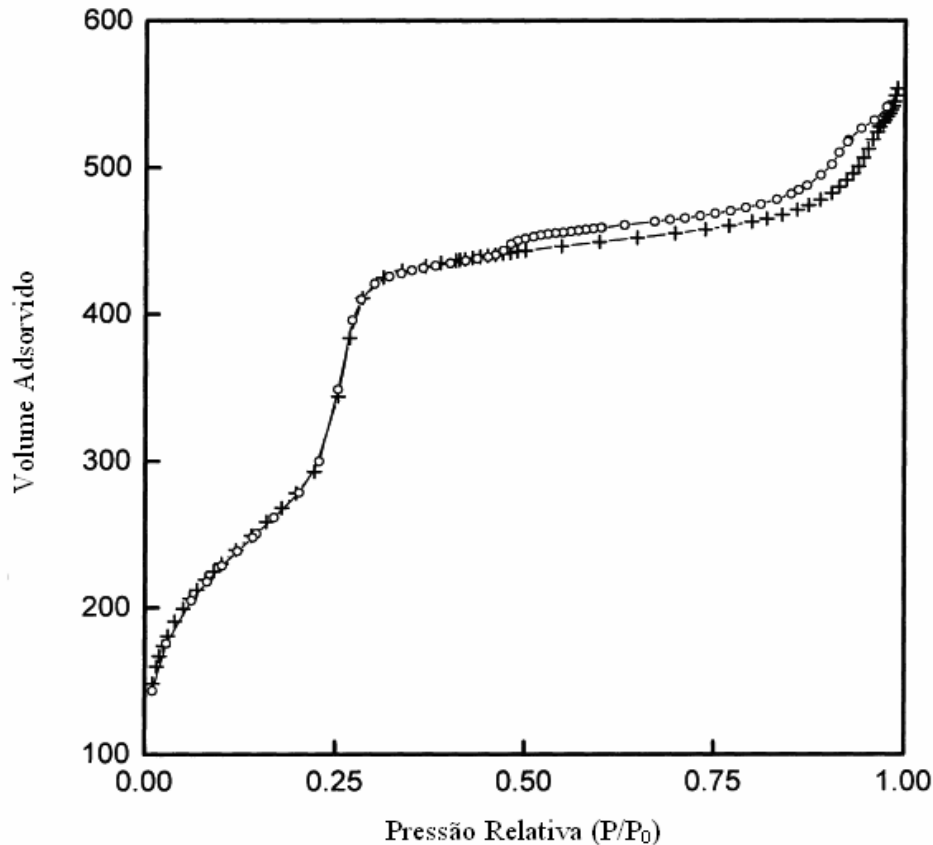
#### **2.4.2 Adsorção de nitrogênio**

Técnicas de adsorção são usadas para determinar a porosidade e área superficial específica dos materiais. Diferentes modelos podem ser usados para calcular a distribuição do tamanho dos poros, sendo que o adsorbato mais comumente usado é o nitrogênio a 77 K.

Medidas de adsorção indicam que sílicas mesoporosas tem alta porosidade (0,7 – 1,2 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>) e grande área específica, podendo ultrapassar 1000 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>.

Isotermas de adsorção-desorção de N<sub>2</sub> da MCM-41, segundo a IUPAC, são isotermas do tipo IV, que são típicas de materiais mesoporosos em que ocorre processo de adsorção em monocamada a baixas pressões seguida de adsorção em multicamadas com o aparecimento do ponto de inflexão a partir de pressões relativas intermediárias (P/P<sub>0</sub> na faixa de 0,25-0,50) associada à condensação capilar nos mesoporos. Neste ponto, a quantidade de gás adsorvido aumenta abruptamente com pequena variação de pressão devido à condensação das moléculas do adsorbato abaixo de sua pressão de vapor. O adsorbato no estado líquido preenche mesoporos primários até o ponto em que a inclinação da curva diminui formando um patamar quase horizontal. O volume adsorvido a baixas pressões corresponde à adsorção em múltiplas camadas sobre a parede dos poros e não indicam fases microporosas (BRANTON *et al.*, 1996).

Uma isoterma típica de adsorção-desorção do tipo IV com histerese de uma amostra de MCM-41 pode ser visto na Figura 2.3.



**Figura 2.3** – Isoterma de adsorção-desorção de nitrogênio da MCM-41 (PARK *et al.*, 1998).

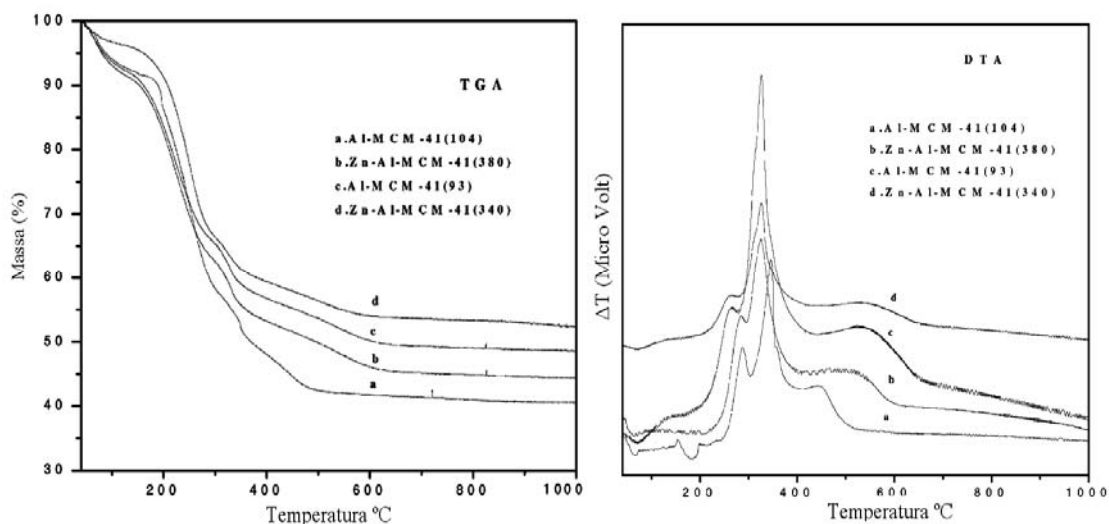
LLEWELLYN *et al.* (1994) relataram que histereses em isotermas de adsorção ocorrem em materiais com tamanho de poros superiores a  $40\text{\AA}$ .

A isoterma reversível com presença de histerese de condensação capilar é típica de materiais mesoporosos (SCHMIDT *et al.*, 1995a). Este comportamento corresponde a materiais porosos constituídos por aglomerados rígidos de partículas de tamanho aproximadamente uniforme ordenadas regularmente. Correspondem também ao modelo de cilindros abertos nas duas extremidades. As análises por *t-plot* da isoterma de adsorção para baixas pressões ( $p/p_0 < 0,3$ ) não revelaram a existência de microporos detectáveis. A pressões relativas mais altas ( $p/p_0 > 0,3$ ) observamos que as isotermas apresentaram a inflexão característica da condensação capilar nos mesoporos e o valor da pressão relativa ( $p/p_0$ ) deste ponto de inflexão que está relacionada ao diâmetro dos poros.

### 2.4.3 Análise térmica (TGA)

Análise térmica é o método por meio do qual uma propriedade física de uma substância e ou de seus produtos de reação é medida em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura. Por meio de análises por termogravimetria podemos obter um perfil da perda de massa de diferentes compostos com o aumento da temperatura (figura 2.4).

Segundo SELVARAJ *et al.* (2002) uma pequena perda de massa abaixo de 150°C corresponde à remoção ou dessorção de moléculas de água fisissorvidas na superfície externa dos cristais ou nos espaços existentes entre esses cristais. Uma segunda perda de massa ocorre a temperaturas ente 150-350°C com um acentuado pico de exotermicidade e é atribuída a decomposição e remoção de resíduos de compostos orgânicos. Na região de temperatura entre 350 e 550°C ocorre à remoção do agente direcionador associado aos grupos Al-O<sup>-</sup>.



**Figura 2.4** – Curva de TGA: (a) Al-MCM-41 (Si/Al= 104), (b) Zn-Al-MCM-41 (Si/Al= 380), (c) Al-MCM-41 (Si/Al= 93), e (d) Zn-Al-MCM-41 (Si/Al= 340) (SELVARAJ *et al.*, 2003).

Em amostras de Al-MCM-41, a baixas razões molares  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (inferiores a 40), ocorre uma maior perda de massa abaixo de 150°C devido ao material ser mais hidrofílico. Entre 150 e 300°C, ocorre menor perda de massa enquanto que acima de 340°C ocorre uma maior perda (LLEWELLYN *et al.*, 1994).

#### 2.4.4 Ressonância magnética nuclear (RMN)

Espectrometria de RMN é uma importante técnica de caracterização de materiais mesoporos e pode ser usada no estudo do grau de condensação das paredes dos poros. A estrutura desses materiais é relativamente semelhante ao da sílica amorfa e usualmente apresentam dois ou três picos (a -89/-92ppm, -98/-102 ppm e -108/-111 ppm) (SCHMIDT *et al.*, 1995b).

Em materiais mesoporosos contendo alumínio, a espectrometria de RMN é aplicada para distinguir entre alumínio na estrutura, coordenado tetraedricamente, e fora da estrutura, que é coordenado octaedricamente (SCHMIDT *et al.*, 1994). Assim, a estrutura de uma amostra contendo alumínio pode ser determinada e processos de desaluminação também podem ser monitorados (CORMA *et al.*, 1994).

Estudos de RMN de uma amostra preparada com alumina monomérica apresentam, após a calcinação e conseqüentemente a remoção das moléculas do agente direcionador, uma redução do teor de alumínio com coordenação octaédrica. Isto indica

que o alumínio octaédrico está associado com espécies orgânicas absorvidas nos poros (JANICKE *et al.*, 1994).

#### 2.4.5 Espectroscopia no infravermelho (IV)

Vários métodos podem ser usados para obter informações a respeito de outros elementos introduzidos na estrutura de materiais mesoporos, como por exemplo, espectroscopia no infravermelho.

#### 2.4.6 Adsorção de piridina

A acidez pode ser determinada pelo método de adsorção-dessorção de piridina, seguido por espectroscopia no infravermelho. A densidade dos sítios ácidos é estimada pela área dos picos no espectro no infravermelho a  $1455\text{ cm}^{-1}$  (Lewis) e a  $1545\text{ cm}^{-1}$  (Brønsted). A distribuição da força ácida pode ser determinada pela diferença entre a quantidade de piridina adsorvida em temperaturas diferentes ( $200^{\circ}\text{C}$ ,  $300^{\circ}\text{C}$  e  $>400^{\circ}\text{C}$ ), correspondendo a número de sítios fracos, médios e fortes, respectivamente (PEREGO *et al.*, 1999).

### 2.5 Propriedades e Aplicações Catalíticas da MCM-41

Zeólitas são extremamente interessantes para aplicações em catalise ácida e podem ser usadas como peneiras moleculares. Porém, elas são limitadas pelo seu pequeno tamanho de poros, sendo usadas com moléculas menores que  $12\text{Å}$ . Assim, seu uso em catálise está limitado em processos com moléculas orgânicas grandes, como em processos de química fina (GERCES, 1996). A MCM-41 apresenta muitas vantagens sobre as zeólitas no seu uso como catalisadores onde estão envolvidos compostos apresentando moléculas relativamente grandes. Entre suas principais propriedades, que lhe conferem um grande potencial de uso em catálise, está a sua alta área superficial e a presença de mesoporos de diâmetro bem definidos. Como a superfície destes materiais é constituída por sílica que não apresenta carga elétrica, para sua utilização como catalisadores é necessário a funcionalização desta (CORMA *et al.*, 1995a).

Por suas propriedades catalíticas a MCM-41 é empregada em uma enorme gama de processos químicos.

O alumínio é largamente usado para a formação de sítios ácidos da MCM-41. Sítios ácidos são gerados pela incorporação do Al na estrutura da MCM-41 (REDDY & SONG, 1996; MOKAYA & JONES, 2000).

Alquilações de Friedel-Crafts podem ser feitas na presença da MCM-41. Sua excelente seletividade foi demonstrada durante a alquilação de 2,3-di-terc-butil-fenol com álcool cinâmico (ARMENGOL *et al.*, 1995). A Al-MCM-41 também é muito eficiente na diacetalização do aldeído com trimetil-orto-formaldeído, que requer baixa força ácida (CLIMENT *et al.*, 1996).

CLIMENT *et al.* (1998) relatam o uso da  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Al-MCM-41}$  na preparação de um material de perfumaria tradicional, o jasminaldeído. Esta síntese envolve os seguintes passos: primeiro ocorre a acetalização do heptanal com metanol seguido pela hidrólise do acetal e finalmente com a condensação do aldol, sendo todas as etapas catalisadas por  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Al-MCM-41}$ .

SEVARAJ *et al.* (2004) descreveram a alta eficiência da Al-MCM-41 na auto condensação da acetofenona em fase líquida para a produção da dipnona.

Várias patentes descrevem o uso da MCM-41 em aplicações catalíticas na indústria do refino do petróleo. A forma ácida da Al-MCM-41 junto com  $A_2O_3$  foi usada no craqueamento da nafta (LE, *et al.*, 1993). A utilização da Al-MCM-41 no craqueamento do gásóleo, resulta em mais fluidos líquidos com menor formação de gases e coque se comparada com a sílica-alumina amorfa.

Nas reações de oxidação seletiva de parafinas, olefinas e álcoois são muito usados tâtânio-silicato como catalisadores.

MCM-41 impregnada com heteropoliácidos (HPAs) apresentou boa atividade catalítica na esterificação em fase líquida do 1-propanol com ácido hexanóico, sendo observada uma atividade significativamente superior ao HPA puro (VERHOEF *et al.*, 1999).

Jin *et al.* (2005) concluíram que ácido tungstenofosfórico apresenta uma alta dispersão na superfície da MCM-41 aumentando a acessibilidade dos reagentes aos sítios ácidos na reação de condensação do tolueno a formaldeído.

O uso de MCM-41 como peneiras moleculares em catálise ambiental, tem despertado muito interesse (TABATA *et al.*, 1994). Também o uso como adsorvente para adsorção e separação de compostos biológicos são novas áreas da aplicação de MCM-41.

A dificuldade na utilização de catalisadores ácidos minerais fortes em processos de alquilação devido a sua alta periculosidade para contato e transporte, corrosão e difícil separação destes do produto final, encontra no uso de catalisadores sólidos como a MCM-41 a solução a esses problemas, pois são mais seletivos, seguros, menos agressivos ao meio ambiente, regeneráveis e de mais fácil separação no final do processo (SELVARAJ, *et al.*, 2003).

## 2.6 Incorporação de Heteroátomos

A utilização da MCM-41 em reações catalisadas por sítios ácidos demonstrou que essas peneiras moleculares apresentam um grau de acidez muito inferior ao encontrado em zeólitas convencionais, sendo muito próxima as encontradas em sílica alumina amorfas.

Visando melhorar a acidez da MCM-41 para sua utilização em aplicações catalíticas, um aumento do número de sítios ácidos pode ser obtido pela incorporação de heteroátomos na sua estrutura. Um método é a incorporação direta de um precursor do elemento extra na solução de síntese. Uma outra possibilidade é a modificação após o material ser sintetizado.

JANA *et al.* (2003) revelaram que no craqueamento do cumeno, a atividade da Al-MCM-41 aumenta com o aumento da concentração de alumínio e, por conseguinte, com o aumento do número de sítios ácidos de Brønsted.

A incorporação de alumínio na MCM-41 causa uma diminuição da intensidade dos picos do difratograma de raios X e um alargamento significativo na distribuição dos poros (LUAN *et al.*, 1995; BORADE & CLEARFIELD, 1995; CHEN *et al.*, 1997b) indicando a formação de estruturas com graus de ordenamento maiores. CORMA *et al.* (1994) descreveram que a calcinação da Al-MCM-41 em presença de ar levou a um aumento significativo da quantidade de alumínio extra-rede e diminuição quantidade de sítios ácidos de Brønsted, se comparado com a calcinação em presença de nitrogênio.

Vários outros heteroátomos podem ser incorporados a MCM-41 buscando o aumento de sua acidez.

KOWALAK *et al.* (2001) descreveram a modificação de materiais de sílica mesoporosos como a MCM-41, HMS e SBA-3 pela introdução de zinco na estrutura



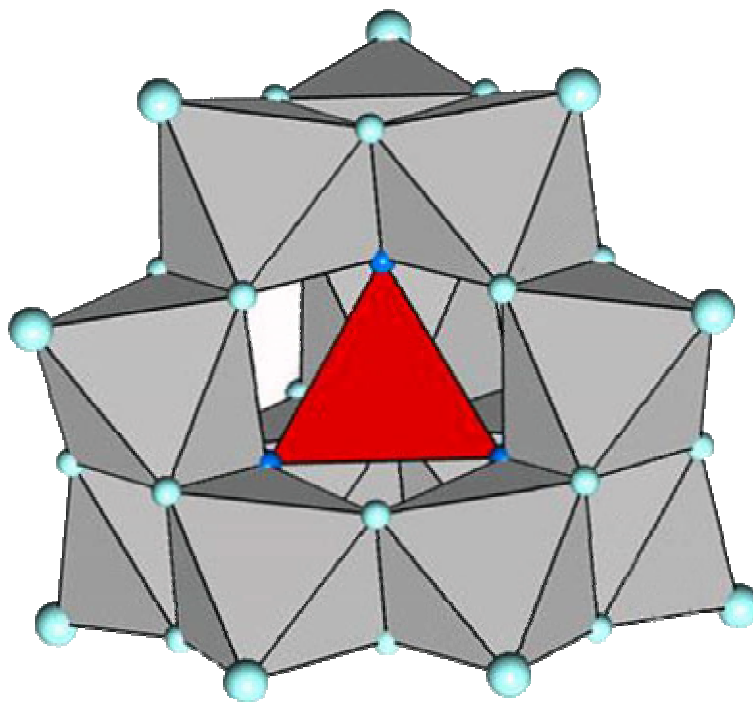
pela impregnação com acetilacetonato de zinco e posterior calcinação. Foi observada uma redução tanto do volume dos poros quanto da área superficial específica. No caso da MCM-41 após a impregnação de zinco (razão Zn/Si=0,15), houve uma degradação da estrutura inicial. Esta degradação já pode ser vista a baixas concentrações de zinco (Zn/Si=0,04). Já TISMANEANU *et al.* (2001) na incorporação da MCM-41 com urânio e tório observaram um aumento na área superficial específica.

A incorporação de metais de transição na parede da estrutura da M41S é necessário para sua utilização em catálise de oxi-redução.

## 2.7 Incorporação de Heteropoliácidos

Heteropolicompostos envolvem uma larga classe de sais de coordenação e ácidos livres que são formados pela condensação de dois ou mais tipos diferentes de oxianions. Esses materiais contêm um átomo central, normalmente de silício ou fósforo, coordenados tetraedricamente com o oxigênio e circundados por 2 a 18 átomos de oxigênio hexavalentes.

Heteropoliácidos possuem estrutura de Keggin (Figura 2.5), que pode ser resumidamente descrita pela junção por meio de átomos de oxigênio posicionados nos vértices de quatro unidades  $M_3O_{13}$  (chamadas tríades). Dentro da unidade tríade, três grupos  $MO_6$  são conectados pelas arestas compartilhando 8 átomos de oxigênio e deixando cinco oxigênios terminais. Quatro átomos de oxigênio, um de cada unidade tríade, ficam coordenados ao heteroátomo central X (e.g., P, Si). Com isso, quatro tipos de átomos de oxigênio são identificados na estrutura (terminal, conectado ao heteroátomo, compartilhado pelo vértice e compartilhado pela aresta), o que fornece o espectro de absorção no infravermelho que identifica este tipo de estrutura (MIZUNO & MISONO, 1998).



**Figura 2.5** – Representação da estrutura do íon Keggin.

A estabilidade térmica do  $H_4SiW_{12}O_{40}$  foi testada a diferentes tratamentos térmicos. A estrutura de Keggin é estável até  $350^\circ C$ , como monitorado por espectroscopia no infravermelho. A acidez foi testada pela adsorção de piridina e quinolina. A piridina neutralizou cerca de 25% dos prótons disponíveis ( $1,39 \text{ mmol g}^{-1}$ ) enquanto que a quinolina apenas 3%. Ambas demonstraram penetrar na estrutura, pela neutralização de uma quantidade de prótons superior presentes na superfície ( $0,019 \text{ mmol g}^{-1}$ ), o que confirma a importante propriedade de fase pseudolíquida dos heteropoliácidos, também evidenciada pela expansão da rede observada por DRX. Os sítios ácidos de Brønsted do  $H_4SiW_{12}O_{40}$  foram confirmados por picos associados ao íon piridinium no espectro no infravermelho com transformada de Fourier. Assim o ácido tungstosfórico tem grande aplicação em catálise, sendo usado desde processos de oxidação seletiva até transformações de moléculas orgânicas por catálise ácida (CORMA *et al.*, 1995b).

O ácido tungstosfórico é relatado como sendo o heteropoliácido de maior força ácida (DRAGO *et al.*, 1997). Normalmente heteropoliácidos são materiais sólidos não porosos com área superficial de cerca de  $10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e somente poucos sítios ácidos estão presentes na superfície e são avaliados como moléculas não polares, assim limitando a sua aplicação em catálise.

Seu potencial de utilização aumenta quando suportados em materiais com alta área superficial, como alumina, sílica amorfa e compostos mesoporosos de sílica (KOZHEVNIKOV *et al.*, 1996; NA *et al.*, 1997).

GHANBARI-SIAHKALI, *et al.* (2000) observaram a geração de sítios ácidos na MCM-41 após a incorporação de tungstênio. Observaram ainda um aumento da atividade catalítica com o aumento da concentração de tungstênio incorporado até um valor ótimo de concentração. Após essa concentração ótima, o aumento da concentração de tungstênio impregnado provou um decréscimo no desempenho do catalisador. Este decréscimo pode estar relacionado com a obstrução dos poros da MCM-41 devido ao aumento da quantidade de tungstênio presente no interior dos poros.

BLASCO *et al.* (1998) relataram que o aumento da atividade do ácido tungstosfórico quando suportado em relação ao ácido livre esta relacionado com o aumento do número de sítios ácidos disponíveis pela dispersão do ácido tungstosfórico na superfície do suporte.

SHEN *et al.* (2004) compararam a atividade da W-MCM-41 em diferentes solventes e concentrações de tungstênio. Quando utilizado hexano como solvente na alquilação de fenol com terc-butil álcool não houve variação considerável da conversão com o aumento da concentração de tungstênio impregnado. Porém, quando foi usado  $BF_4$ , a conversão de fenol aumentou com o aumento de tungstênio incorporado. Comparando a conversão do fenol em uma mesma concentração de tungstênio, quando essa concentração é menor (15 e 30%) a conversão tendo hexano como solvente foi maior, porém quando a concentração foi de 50% o uso de  $BF_4$  apresentou melhor desempenho. Esse resultado pode ter sido causado pela maior interação entre o solvente  $BF_4$  e o W-MCM-41.

Quanto à estabilidade térmica dos compostos de MCM-41 impregnados com ácido tungstosfórico, VERHOEF *et al.* (1999) relataram que uma maior atividade em fase líquida para a esterificação do 1-propanal do que em fase vapor.

JALIL *et al.* (2001) observaram que ocorre uma perda da estabilidade térmica dos materiais suportados com ácido tungstosfórico quando tratados a temperaturas superiores a  $400^\circ C$  e que ocorre uma rápida desativação da amostra a temperaturas menores que  $200^\circ C$ .

## 2.8 Incorporação de Zircônia Sulfatada

Zircônia sulfatada é um catalisador ácido forte que é capaz de promover a isomerização do butano a temperatura ambiente (SONG & SAYARI, 1996). Outros catalisadores ácidos sólidos típicos, como as zeólitas, não apresentam atividade para essa reação a baixas temperaturas. A preparação convencional da zircônia sulfatada produz um material com mesoporos, indicado para reações com moléculas pequenas em fase vapor. Quando essa zircônia sulfatada é calcinada a elevadas temperaturas, os microporos sofrem colapso e poros largos são formados com ampla distribuição do tamanho (MERCERA *et al.*, 1990).

Um dos fatores que controlam a atividade catalítica da zircônia sulfatada é sua área superficial e a quantidade de sulfato na sua superfície (PARVULESCU *et al.*, 1998). Tipicamente, a área superficial da zircônia sulfatada está em torno de  $100 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  em uma fase cristalina tetragonal. Porém foram obtidas zircônias sulfatadas com área superficial superior a  $269 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , com alta atividade (WANG *et al.*, 1998). Para a zircônia pura, a área superficial é usualmente controlada pela temperatura de calcinação (TANABE *et al.*, 1979), porém, o material sulfatado apresenta baixa estabilidade térmica e após a sulfatação somente a porção sulfatada presente na superfície externa apresenta sítios ativos (PARVULESCU *et al.*, 1998).

Embora apresente uma elevada acidez, a zircônia sulfatada, pela sua baixa área superficial e pequeno diâmetro de poros, é muito limitada no uso em catálise com moléculas orgânicas maiores.

Por sua alta estabilidade térmica elevada, área superficial e diâmetro de poros, as peneiras moleculares mesoporosas destacam-se como excelentes suportes para a zircônia sulfatada, apresentando assim atividade e seletividade superiores ao uso de sílica amorfa, alumina e zeólitas (CORMA *et al.*, 1997).

ESWARAMOORTHY *et al.* (2004) compararam a atividade da zircônia e zircônia incorporada em Al-MCM-41. Segundo o autor, a introdução de zircônia na estrutura da Al-MCM-41 aumentou tanto a conversão como a seletividade para a isomerização do n-hexano e n-heptano em todas as temperaturas estudadas.

Muitos fatores afetam a estrutura interna final na síntese de materiais mesoporosos incorporados com zircônia sulfatada. Fatores como tamanho da cadeia alquila e a natureza do co-solvente são os mais conhecidos (McINTOSH & KYDD *et al.*, 2000). Outros fatores como pH, concentração, temperatura e tempo de síntese também podem ter efeito no produto final. Porém, o uso de agente direcionador neutro teve resultado similar quando variado o tamanho da cadeia alquila e não houve relação entre a variação do tamanho da cadeia com o diâmetro de poros.

### 3 MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1 Reagentes

Foram utilizados para as sínteses das amostras e sua funcionalização, os seguintes reagentes:

- Sílica amorfa (Aerosil 200, Degussa);
- Brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr, Vetec);
- Hidróxido de tetrametilamônio (TMAOH 25%, Aldrich);
- Ácido tungstenofosfórico ( $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (HPW, Vetec, 99% puro));
- $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (Vetec);
- $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Vetec);
- $\text{NH}_4\text{OH}$  (Vetec).

#### 3.2 Síntese das Amostras de MCM-41

A síntese das amostras de MCM-41 puramente sílicea foi baseada no procedimento descrito em CORMA *et al.* (1997b), onde foi obtido um gel com a seguinte composição molar: 1,0  $\text{SiO}_2$ : 0,12 CTABr: 0,28 TMAOH: 100  $\text{H}_2\text{O}$ . Em uma síntese típica, 0,63g de sílica amorfa foram dissolvidas em 6,32g de uma solução aquosa a 25% de TMAOH. Em seguida, a mistura resultante foi adicionado a uma solução contendo 2,72g de CTABr em 107,22g de água deionizada e agitada por 15 minutos. A esta mistura foram adicionados 2,72g de sílica amorfa sob agitação por 30 minutos. O gel formado foi colocado em autoclaves de Teflon e aço e aquecido a 100-150°C por 2-5 dias em condições estáticas e pressão autógena em estufas providas de controle automático de temperatura.

Depois de finalizado o tempo de cristalização, o processo foi interrompido mediante o rápido resfriamento dos autoclaves. A seguir, os produtos formados foram recuperados por meio de filtração, sendo exaustivamente lavados com água deionizada (aproximadamente 1 litro por grama de sólido) e secos em estufa a 80°C por um período de 12 horas.

#### 3.3 Calcinação das Amostras

A eliminação dos resíduos orgânicos das amostras de MCM-41 foi feita por calcinação (BASTOS, 2004).

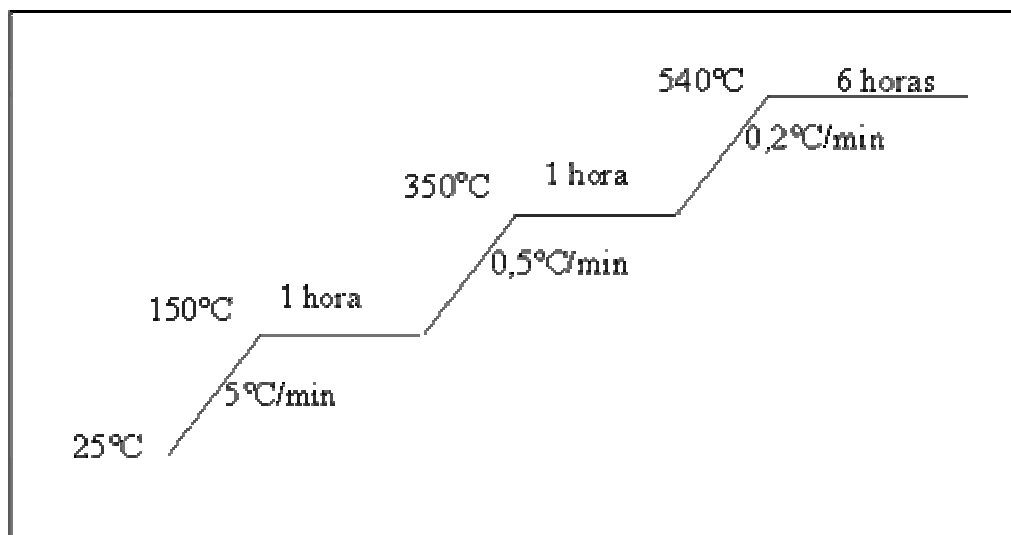
O método de calcinação empregado neste estudo foi o seguinte: em uma mufla com programação de tempo e temperatura, as amostras obtidas eram aquecidas em condições estáticas a 540°C por 6 horas sob ar, sendo o aquecimento feito a 5 °C/min; 0,5 °C/min e 0,2 °C/min, com patamares de 60 minutos cada a 150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

#### 3.4 Incorporação de Heteropoliácido

O ácido tungstenofosfórico foi incorporado às amostras de MCM-41 preparadas, por impregnação úmida, segundo procedimento descrito por Jalil *et al.* (2001). Neste, uma quantidade requerida de heteropoliácido foi dissolvida em 10  $\text{cm}^3$  de água

deionizada e a esta solução foi adicionado 1 g de MCM-41 calcinada. A suspensão foi agitada por 4 horas e seca em estufa a 80°C por 12 horas.

Foram preparadas amostras contendo 15, 30 e 45% (em massa) de heteropoliácido.



**Figura 3.1** – Programação de temperatura para a calcinação das amostras BASTOS (2004).

### 3.5 Incorporação de Zircônia Sulfatada

A incorporação de zircônia foi baseada no procedimento descrito por Sun *et al.* (2002) onde  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  foi misturada a 1g de MCM-41 por via seca e a mistura aquecida a 80°C por 12 horas. Após esse tempo, a amostra foi agitada em solução de amônia por 5 minutos, filtrada e seca a temperatura ambiente e aquecida a 140°C por 5 horas. A amostra foi então tratada com solução de  $H_2SO_4$  0,5M por 10 minutos e depois seca em estufa e calcinada a 600°C em ar sob condições estáticas por 3 horas.

### 3.6 Nomenclatura das Amostras

As amostras sintetizadas foram denominadas de acordo com a temperatura e o tempo de síntese:

- MCM-41(100°C/5d): amostra de MCM-41 sintetizada a 100°C por cinco dias;
- MCM-41(135°C/5d): amostra de MCM-41 sintetizada a 135°C por cinco dias;
- MCM-41(150°C/2d): amostra de MCM-41 sintetizada a 150°C por dois dias;

### 3.7 Caracterização das Amostras

#### 3.7.1 Difração de raios X

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

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

$$\frac{1}{d_{(h,k,l)}^2} = \frac{4(h^2 + hk + k^2)}{3a_0^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (1)$$

onde  $a_0$  é o parâmetro de cela unitária;  $h$ ,  $k$  e  $l$  são os índices de Miller de uma dada reflexão e  $d_{(h,k,l)}$  é a distância interplanar correspondente.

Portanto, conhecendo-se o espaçamento interplanar 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:

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

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

### 3.7.2 Espectroscopia no infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro Perkin Elmer FT-IR 1600 em pastilhas de KBr contendo cerca de 3% de amostra. Os espectros foram registrados entre 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.7.3 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°C por 3 horas sob vácuo.

A partir destas isotermas, obtidas à temperatura do nitrogênio líquido (77K), 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:

$$\frac{P}{V_{ad}(P_0 - P)} = \frac{1}{cV_m} + \frac{C-1}{cV_m} \frac{P}{P_0} \quad (3)$$

onde:

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

$P_0$  = 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  $P/V_{ad}(P_0-P)$  contra  $P/P_0$  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 dos pontos experimentais, empregando-se as expressões:

$$c = \frac{\alpha + \beta}{\alpha} \quad (4)$$

$$V_m = \frac{1}{\alpha + \beta} \quad (5)$$

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:

$$S_{\text{BET}} = \frac{4,374 * V_m}{m} \quad (6)$$

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 7) para descrever a espessura estatística do filme, respectivamente (LUKENS, *et al.*, 1999). No método  $t$ , a Equação (8), sugerida por KRUK *et al.* (1997), 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.

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{a_0}{t^3} \quad (7)$$

$$t = \left\{ \frac{60,65}{0,03071 - \log\left(\frac{P}{P_0}\right)} \right\}^{0,3968} \quad (8)$$

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 (9),

$$b = \frac{2}{\sqrt{3}} a_0 - d_p \quad (9)$$

### 3.8 Avaliação Catalítica

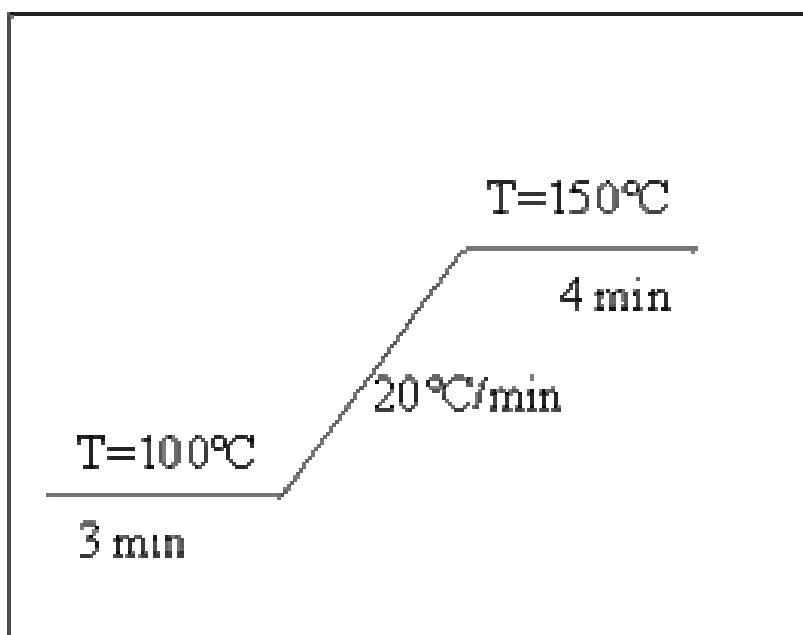
A reação de craqueamento do cumeno foi utilizada como teste para se avaliar a atividade catalítica das amostras em estudo, sendo que os ensaios catalíticos foram realizados de forma similar para todos os catalisadores.

Para os ensaios catalíticos foi utilizado um reator tubular de vidro em forma de U. A alimentação do reagente foi feita por meio de um saturador mantido à temperatura ambiente, onde era borbulhado o nitrogênio como gás de arraste. A vazão do gás de arraste era mantida a  $80\text{cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$  por um controlador de vazão MKS.

Antes da reação, o catalisador foi submetido a uma calcinação a  $300^\circ\text{C}$  por 60 minutos, para ativação. O aquecimento foi realizado a  $8^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  com dois patamares de 30 minutos cada a  $100$  e  $200^\circ\text{C}$  e a reação era realizada a  $250^\circ\text{C}$ .

Os produtos de reação foram analisados em linha 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 foram  $200^\circ\text{C}$  e  $250^\circ\text{C}$ , respectivamente.



**Figura 3.2** – Programação de temperatura para a análise dos produtos de reação BASTOS (2004).



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Difração de Raios X

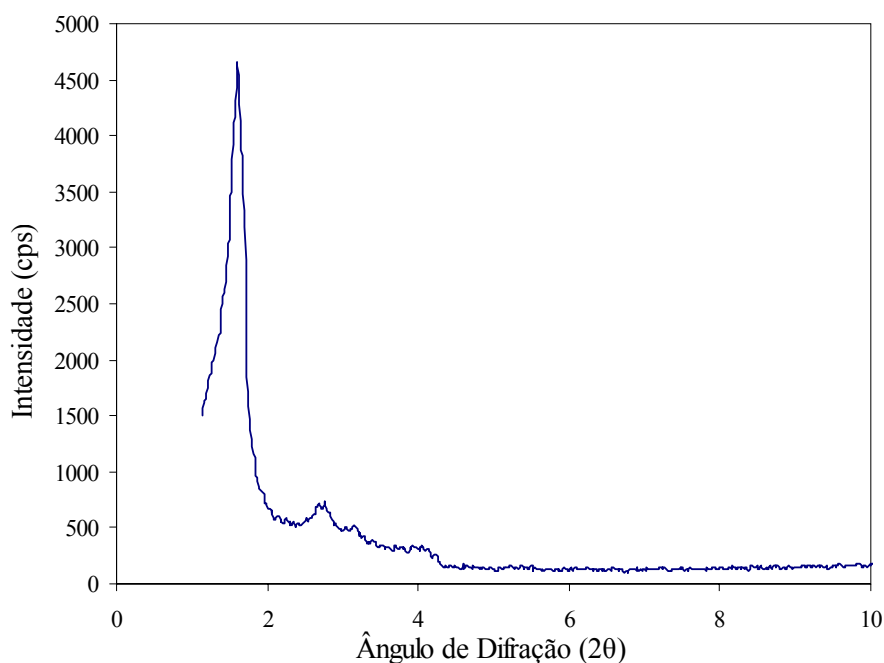
#### 4.1.1 Amostras de MCM-41 sintetizadas em diferentes temperaturas

A partir dos procedimentos descritos no item 3.2 foram preparadas amostras de Si-MCM-41 em diferentes temperaturas e tempo de sínteses. Os difratogramas de raios X das amostras estão apresentados nas Figuras 4.1 a 4.3.

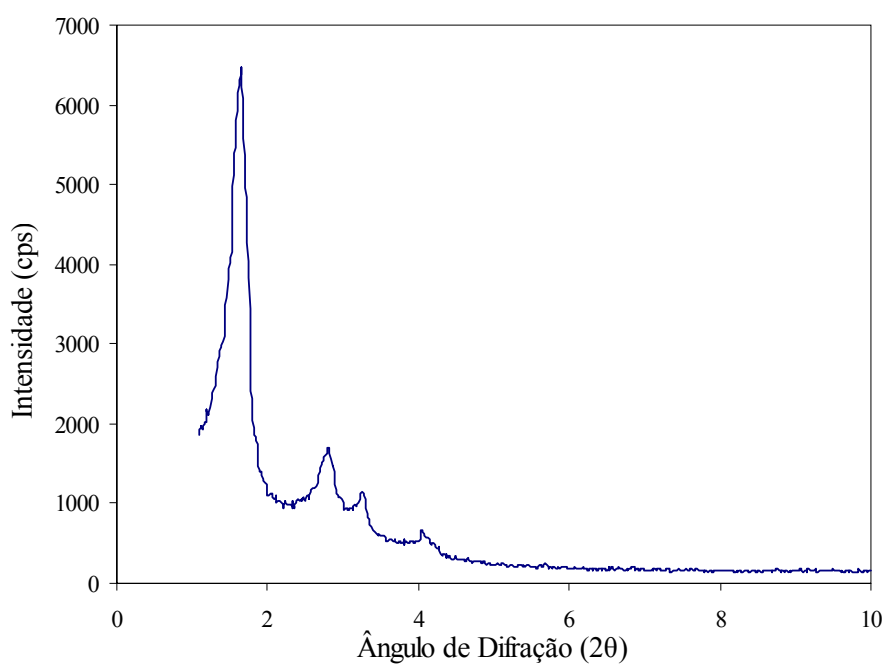
Pode-se observar que foram obtidas amostras apresentando estrutura bem ordenada. Pode-se notar, também, que as sínteses a temperaturas mais elevadas resultaram em amostras mais ordenadas e apresentando distâncias interplanares  $d_{100}$  maiores, conforme pode ser visto na Tabela 4.1.

**Tabela 4.1** – Espaço interplanar  $d_{100}$  e parâmetro de cela unitária  $a_0$  das amostras de MCM-41 depois de calcinadas.

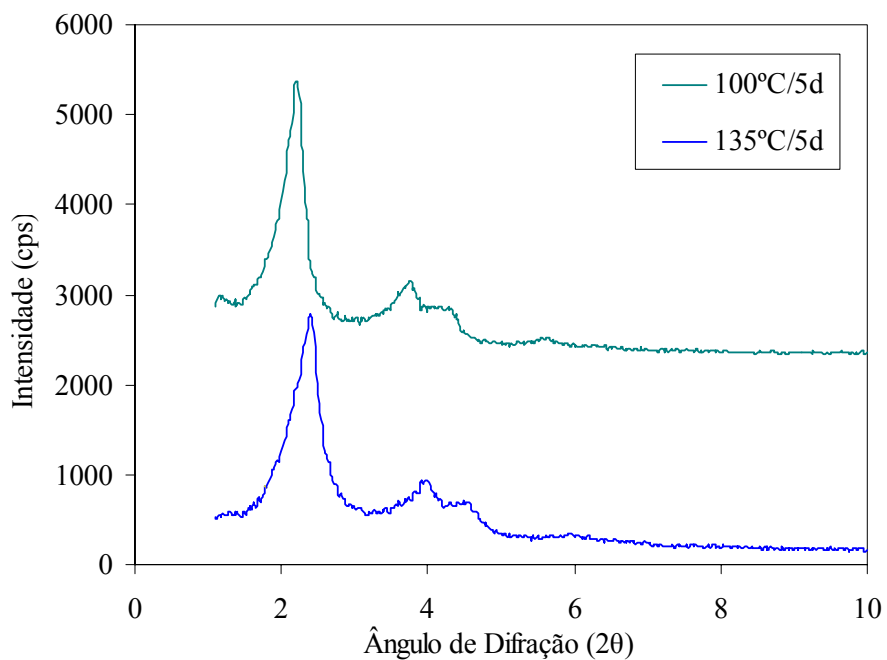
Amostras	$2\theta$	$d_{100}(\text{Å})$	$a_0 (\text{Å})$
MCM-41(100°C/5d)	2,4	38,39	42,48
MCM-41(135°C/5d)	2,3	36,79	44,33
MCM-41(150°C/2d)	1,64	53,83	62,16



**Figura 4.1** – Difratograma de raios X da amostra MCM-41(150°C/2d)



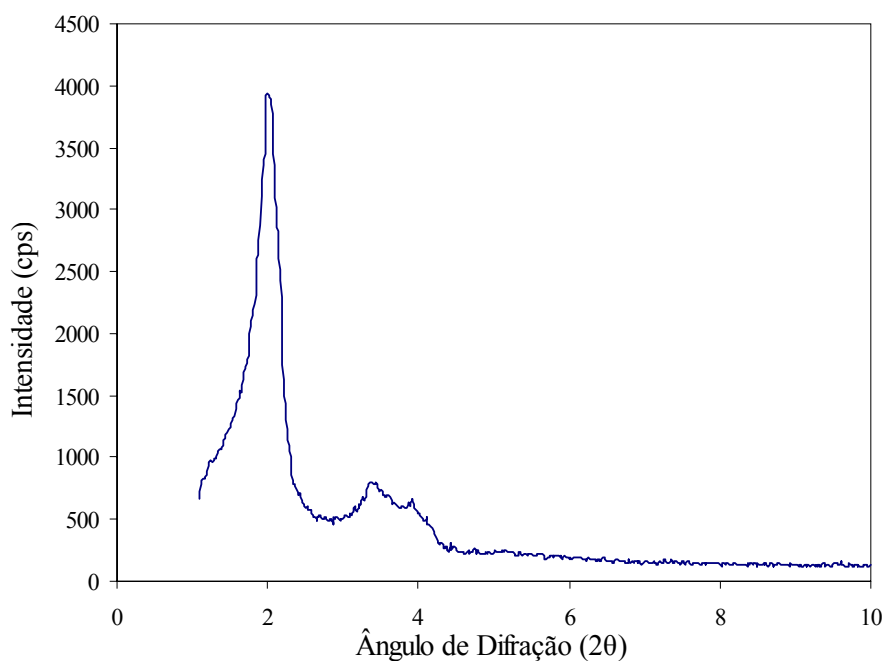
**Figura 4.2** – Difratoograma de raios X da amostra MCM-41(150°/2d) após calcinação.



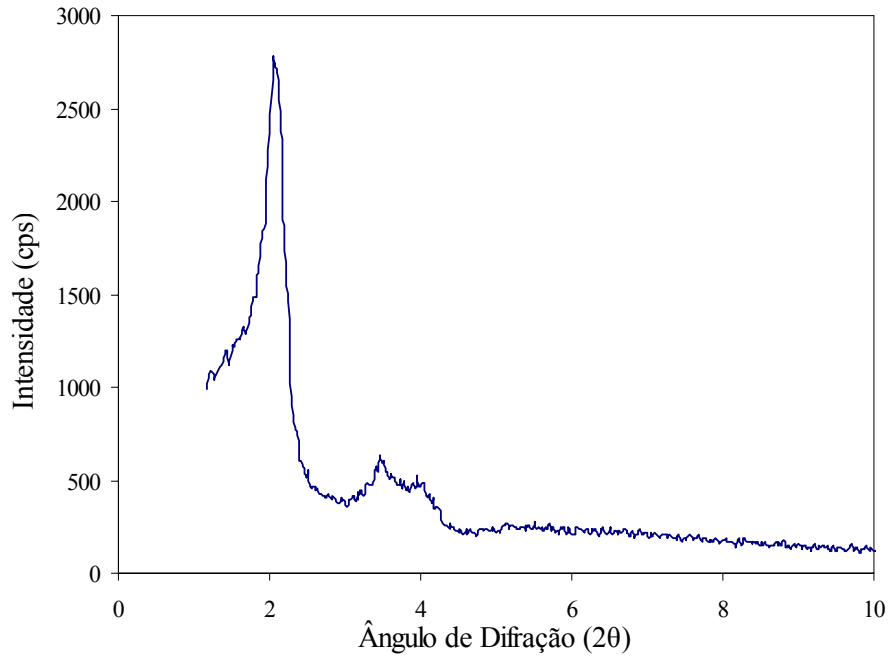
**Figura 4.3** – Difratoograma de raios X das amostras de Si-MCM-41, sintetizadas em diferentes temperaturas, após calcinação.

Nas Figuras 4.4 a 4.7, são apresentados os difratogramas de raios X das amostras MCM-41(150°C/2d) e MCM-41(100°C/5d) após a impregnação de ácido tungstenofosfórico.

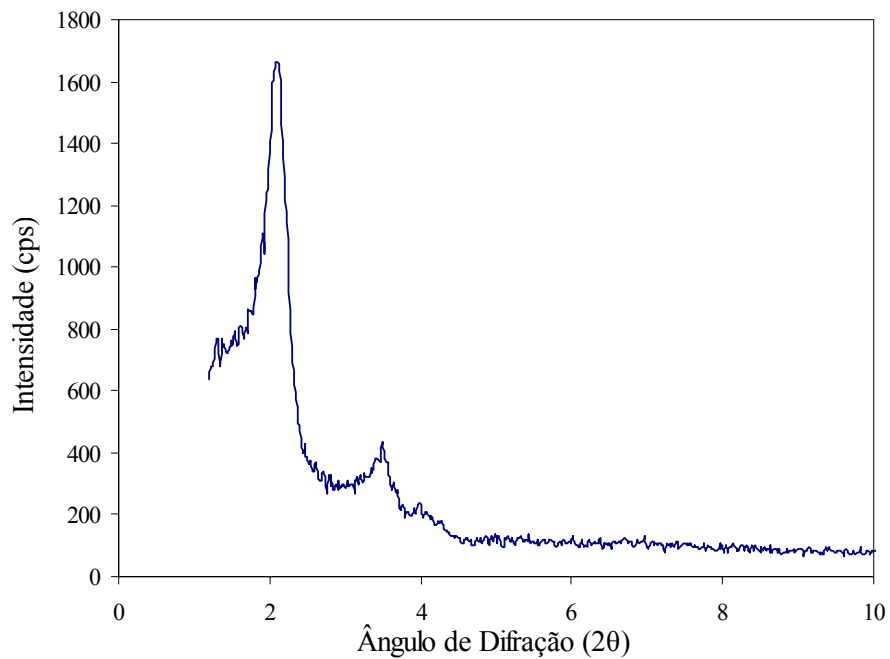
Nestas figuras observa-se que a amostra sintetizada a temperatura mais alta praticamente não sofreu perda do grau de ordenamento com a impregnação de heteropoliácido. No entanto, a amostra MCM-41(100°C/5d) sofreu uma perda acentuada da cristalinidade quando impregnada com 45% de heteropoliácido e uma perda parcial de ordenamento para outros teores. Isto indica que a amostra MCM-41(150°C/2d) possui maior resistência às condições de impregnação, provavelmente devido à maior espessura de suas paredes, conforme relatado em BASTOS (2004). Assim sendo, a amostra sintetizada a 150°C por dois dias foi escolhida para as demais análises.



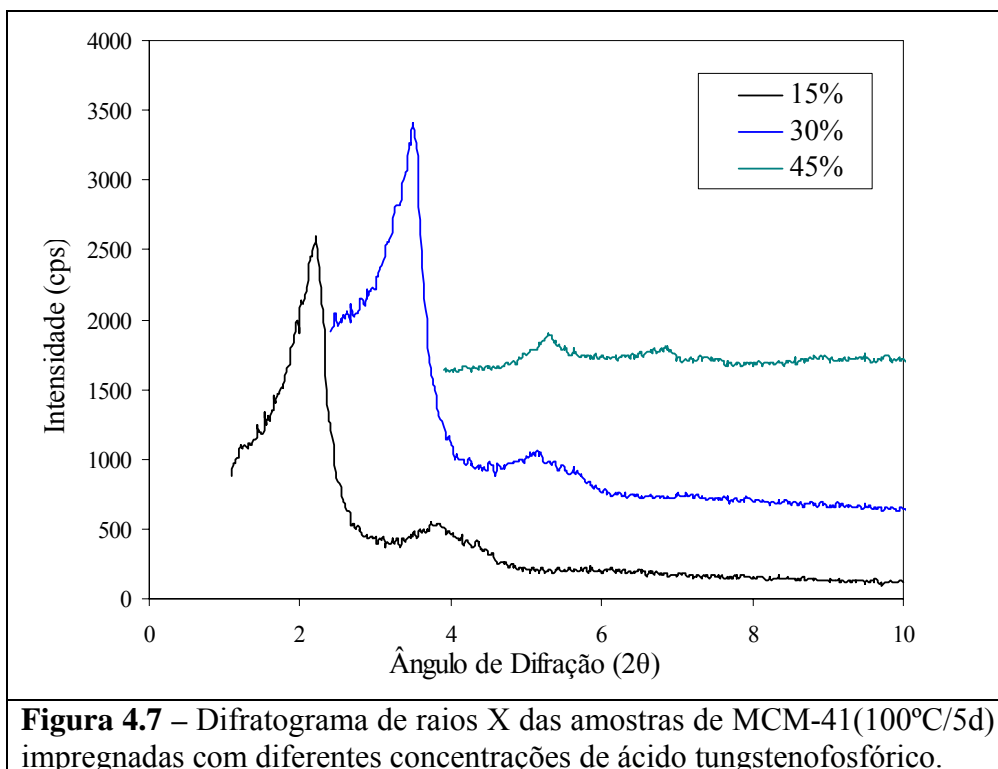
**Figura 4.4** – Difratograma de raios X da amostra de MCM-41(150°C/2d) contendo 15% de ácido tungstenofosfórico.



**Figura 4.5** – Difratoograma de raios X da amostra de MCM-41(150°C/2d) contendo 30% de ácido tungstenofosfórico.



**Figura 4.6** – Difratoograma de raios X da amostra de MCM-41(150°C/2d) contendo 45% de ácido tungstenofosfórico.



#### 4.1.2 Amostras de MCM-41 sintetizadas a 150°C

O difratograma de raios X da amostra de Si-MCM-41(150°/2d) (Figura 4.1) antes da calcinação apresentou um pico (100) com alta intensidade indicando uma estrutura hexagonal bem definida e picos (110, 200 e 210) também com alta intensidade, entretanto, menos definidos. Este padrão de difração indica uma estrutura hexagonal bem ordenada.

Após a calcinação (Figura 4.2), observou-se um aumento da intensidade de todos os picos e os picos de maiores ângulos tornaram-se mais definidos, confirmando assim uma estrutura hexagonal bem definida e sua estabilidade quanto ao tratamento térmico. O aumento da intensidade dos picos também está relacionado à remoção da matéria orgânica presente no interior dos poros, aumentando o contraste para a difração e, consequentemente, a magnitude desses picos (MARLER *et al.*, 1996).

Pode-se observar que houve um deslocamento dos valores de  $2\theta$  de todos os picos, principalmente para a reflexão (100) que passou de  $2\theta=1,61$  da amostra antes da calcinação para  $2\theta=1,64^\circ$  após a calcinação. Este deslocamento está relacionado a condensação de grupos silanois provocando a contração da cela unitária.

O parâmetro de cela unitária hexagonal ( $a_0$ ) foi calculado pela equação (2), onde o espaço interplanar  $d_{100}$  foi obtido a partir da equação de Bragg:

$$2d.\text{sen}(\theta) = \lambda \quad (10)$$

onde:

$\lambda = 1,5406\text{\AA}$  para a radiação  $\text{Cu K}\alpha$ .

Os valores obtidos do espaço interplanar  $d_{100}$  e o parâmetro de cela unitária  $a_0$  de todas as amostras de MCM-41(150°/2d) são apresentados na Tabela 4.2.

**Tabela 4.2** – Espaço interplanar  $d_{100}$  e parâmetro de cela unitária  $a_0$  das amostras de MCM-41(150°C/2d).

Amostras de MCM-41(150°/2d)	$2\theta$ (°)	$d_{100}$ (Å)	$a_0$ (Å)
Fresca	1,61	54,83	63,32
Calcinada	1,64	53,83	62,16
Contendo 15% de HPW	2	44,14	50,97
Contendo 30% de HPW	2,06	42,86	49,49
Contendo 45% de HPW	2,1	42,04	48,55
Contendo zircônia sulfatada	2,16	40,88	47,20

#### 4.1.3 Efeito da incorporação da função ácida

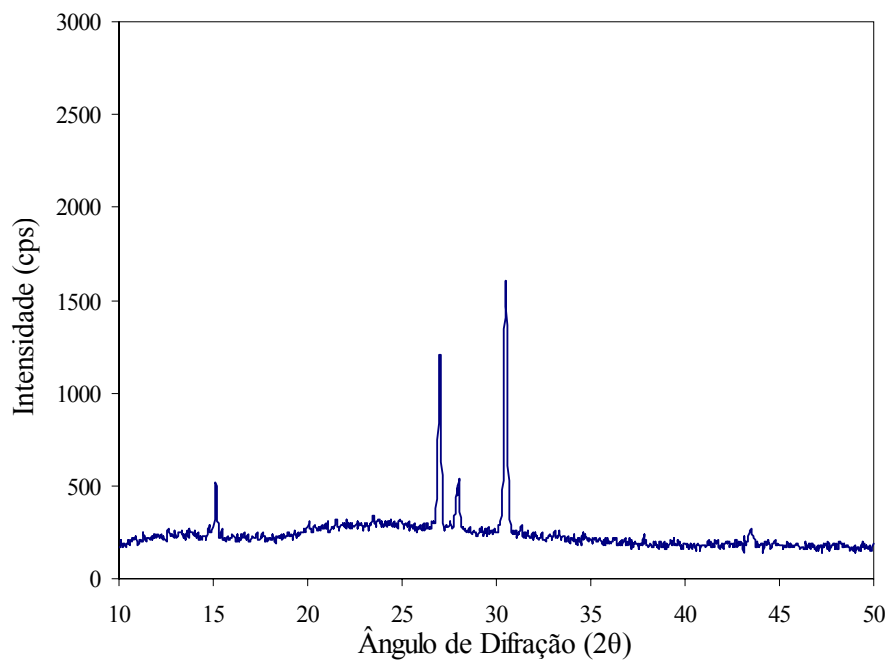
Nas Figuras 4.4-4.6 estão representados os difratogramas das amostras de MCM-41(150°C/2d) incorporadas com ácido tungstenofosfórico.

Em todos os casos pode-se observar que os picos de difração são mais largos se comparados com a amostra de MCM-41 pura. Também nota-se que ocorre uma diminuição da intensidade dos picos e o deslocamento desses picos para ângulos de difração maiores. A distância interplanar (100) pode ter sido alterada pelo aumento da espessura da parede da MCM-41 pela presença de ácido tungstenofosfórico nos poros.

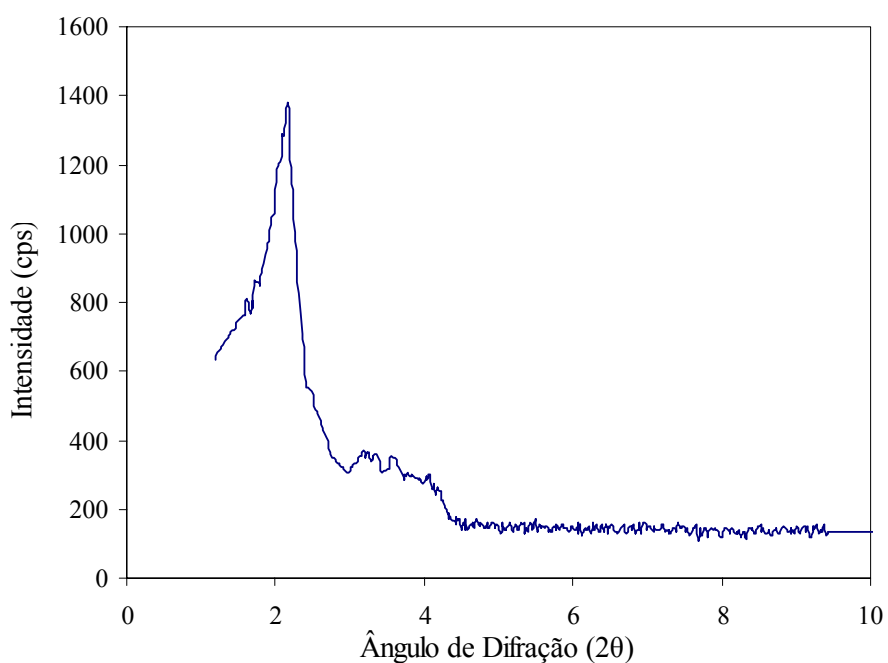
A diminuição da intensidade e definição dos picos sugere que a incorporação de ácido tungstenofosfórico na estrutura da MCM-41 provoca a diminuição do grau de ordenamento da mesma. Esta diminuição do grau de ordenamento provavelmente ocorreu durante o tratamento para a incorporação do heteropoliácido, que pode ter causado um colapso parcial da estrutura. Na Figura 4.8 pode-se observar picos de difração característicos do ácido tungstenofosfórico, indicando a presença de partículas relativamente grandes fora dos poros.

Foram observados os mesmos efeitos na amostra MCM-41(150°C/2d) incorporada com zircônia (Figura 4.9), indicando que este tratamento também provoca o colapso parcial da estrutura.

Embora tenha ocorrido uma pequena perda de ordenamento da estrutura das amostras incorporadas, sendo que, no caso da amostra de MCM-41 impregnadas com zircônia, esse desordenamento foi mais acentuado, todas as amostras apresentaram padrões de difração de raios X típicos de materiais mesoporosos MCM-41.



**Figura 4.8** – Difratoograma de raios X da amostra de MCM-41(150°C/2d) contendo 30% de ácido tungstenofosfórico.



**Figura 4.9** – Difratoograma de raios X da amostra de MCM-41(150°C/2d) contendo zircônia sulfatada.

## 4.2 Espectroscopia no Infravermelho

Os espectros no infravermelho das amostras Si-MCM-41(150°C/2d) sintetizadas estão representados nos gráficos a seguir.

Por se tratar de um material altamente higroscópico, devido ao elevado número de grupamentos silanóis, os espectros no infravermelho de todas as amostras apresentam uma banda larga acima de  $3000\text{ cm}^{-1}$ , região onde ocorre a absorção relativa ao grupo OH da água. A absorção em aproximadamente  $1630\text{ cm}^{-1}$  também pode ser causada pela presença de alguma umidade nas amostras.

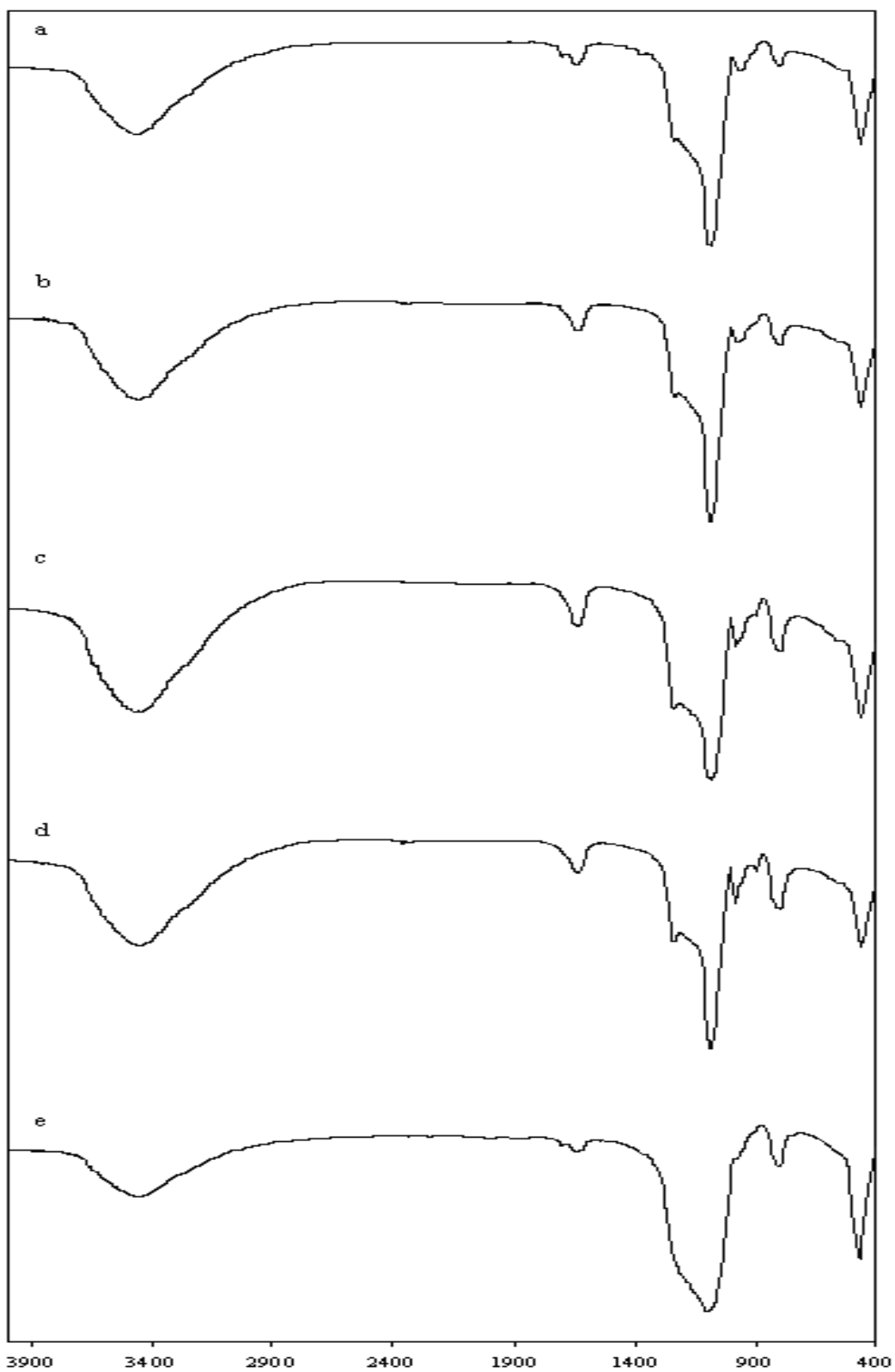
Na região compreendida entre  $1400$  e  $400\text{ cm}^{-1}$  são observados as bandas referentes às vibrações fundamentais da rede.

Os picos em aproximadamente  $470$ ,  $800$  e  $1080\text{ cm}^{-1}$ , que são comuns a todas as amostras, estão relacionados a bandas típicas de materiais silícios devido às ligações Si-O-Si. Já os picos em torno de  $3450$  e  $3740\text{ cm}^{-1}$ , são devidos à absorção de infravermelho relacionada ao grupo Si-OH hidratado.

No espectro da amostra de MCM-41 pura observa-se um pico em  $964\text{ cm}^{-1}$ , associado aos grupamentos Si-OH da rede. O desaparecimento desse pico nas amostras tratadas com ácido tungstenofosfórico e zircônia podem indicar que houve a incorporação desses compostos na estrutura da MCM-41.

O surgimento de um pico em aproximadamente  $980\text{ cm}^{-1}$  nas amostras tratadas com ácido tungstenofosfórico, que são característicos de ligações O=W, também podem indicar o sucesso da incorporação deste heteropoliácido na estrutura da MCM-41.

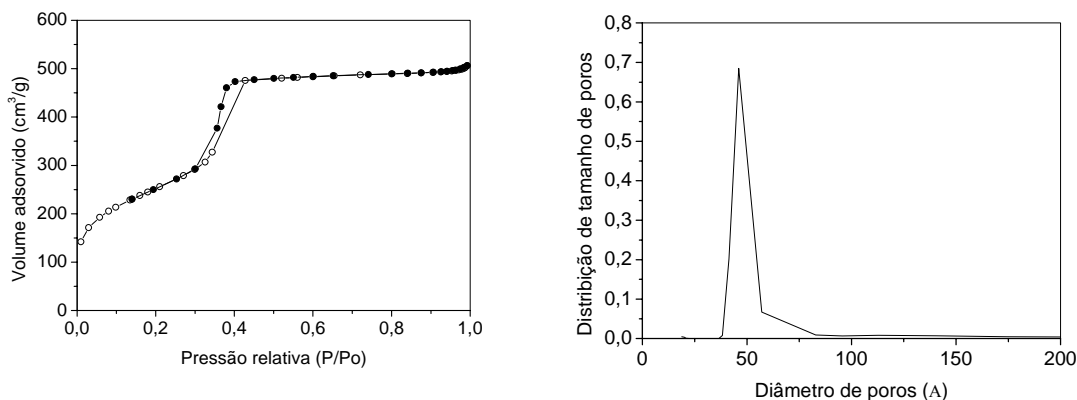




**Figura 4.10** – Espectro no infravermelho da amostra de Si-MCM-41(150°C/2d): (a) pura, (b) 15% de HPA, (c) 30% de HPA, (d) 45% de HPA e (e) Zircônia.

### 4.3 Propriedades Texturais das Amostras

A adsorção de N<sub>2</sub> sobre as amostras de MCM-41(150°C/2d) obtidas resultou em isotermas do tipo IV, com a presença de histerese (Figura 4.11).



**Figura 4.11** – Isotherma de adsorção (símbolos vazios) e dessorção (símbolos cheios) de nitrogênio sobre a amostra MCM-41 calcinada e sua distribuição de tamanho de poros pelo método de Broekhoff-deBoer utilizando a equação de Frenkel-Halsey-Hill.

Nesta isoterma, após o degrau de adsorção devido à condensação nos mesoporos primários, observa-se que a quantidade adsorvida permanece praticamente constante, indicando ausência de mesoporosidade secundária. A amostra de MCM-41 apresentou 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. Na Tabela 4.3 são apresentados os resultados da caracterização textural obtidos a partir destas isotermas.

**Tabela 4.3** – Caracterização textural das amostras de MCM-41 calcinadas.

Amostras de MCM-41	parâmetro de cela unitária $a_0$ (Å)	Área superficial BET ( $m^2/g$ )	Volume de poros ( $cm^3/g$ )		Diâmetro de poros (Å)		Espessura da parede (Å)
			t-plot	BdB <sup>(a)</sup>	t-plot	BdB <sup>(a)</sup>	
(100°C/5d)	42,48	nd <sup>(b)</sup>	nd <sup>(b)</sup>	nd <sup>(b)</sup>	nd <sup>(b)</sup>	nd <sup>(b)</sup>	nd <sup>(b)</sup>
(135°C/5d)	44,33	911	0,72	0,93	32,0	32,3	18,88
(150°C/2d)	62,16	723	0,80	1,03	45,0	46,1	25,67

(a) Broekhoff-deBoer utilizando a equação de Frenkel-Halsey-Hill

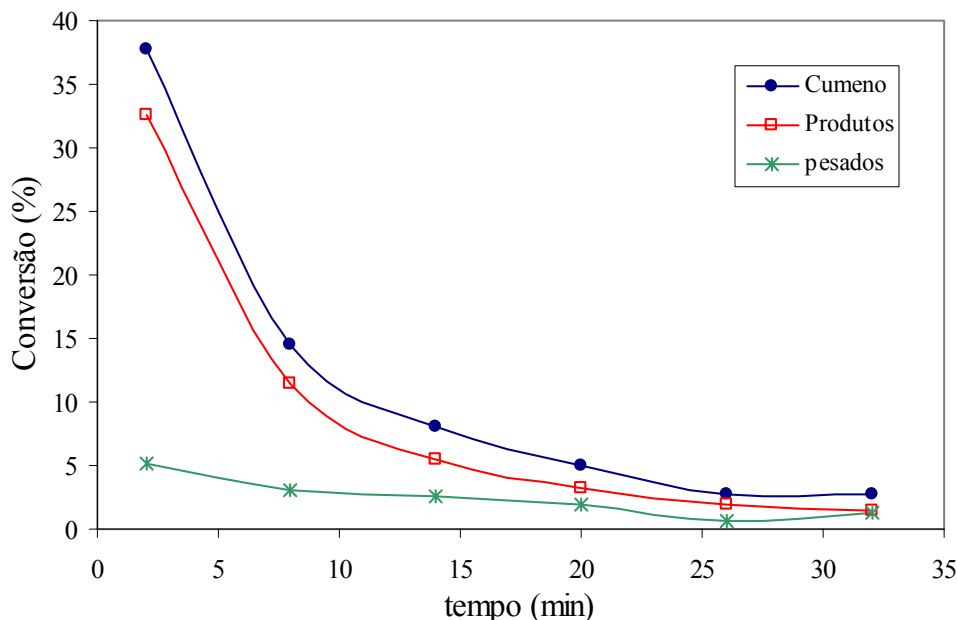
(b) não determinado

#### 4.4 Resultados da Avaliação Catalítica

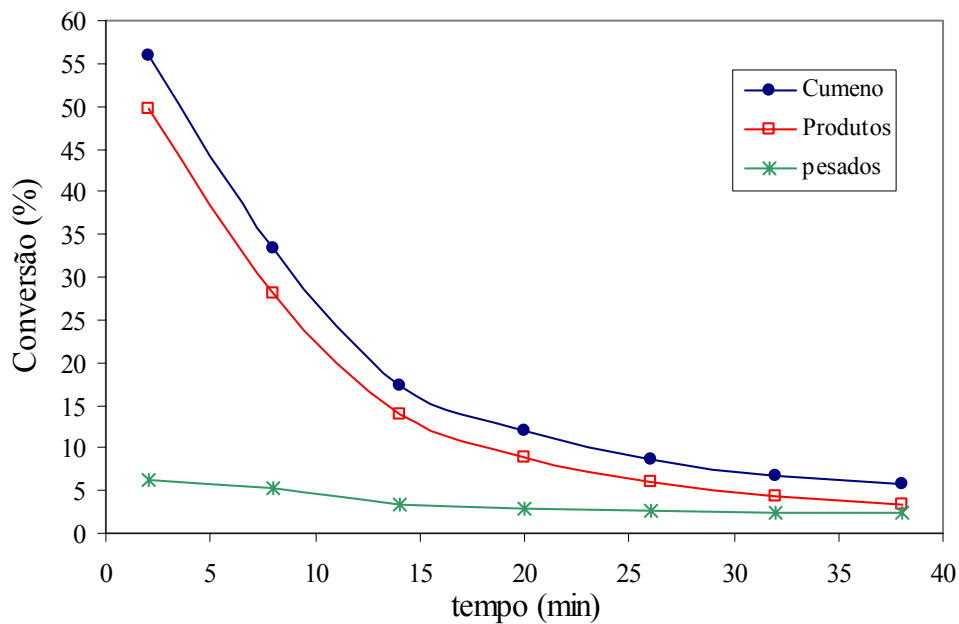
Inicialmente, para a avaliação catalítica, foi feito um teste em branco em uma amostra de MCM-41(150°C/2d) pura calcinada, a 250°C e com uma velocidade espacial (WHSV) de aproximadamente  $1 \text{ g.g}^{-1}_{\text{cat}}\cdot\text{h}^{-1}$ . Não foi obtida nenhuma conversão neste teste, ou seja, esta amostra não apresentou atividade catalítica na reação de craqueamento do cumeno a esta temperatura.

Para a avaliação das demais amostras, também se utilizou uma temperatura de 250°C e a velocidade espacial (WHSV) de aproximadamente  $1 \text{ g.g}^{-1}_{\text{cat}}\cdot\text{h}^{-1}$ .

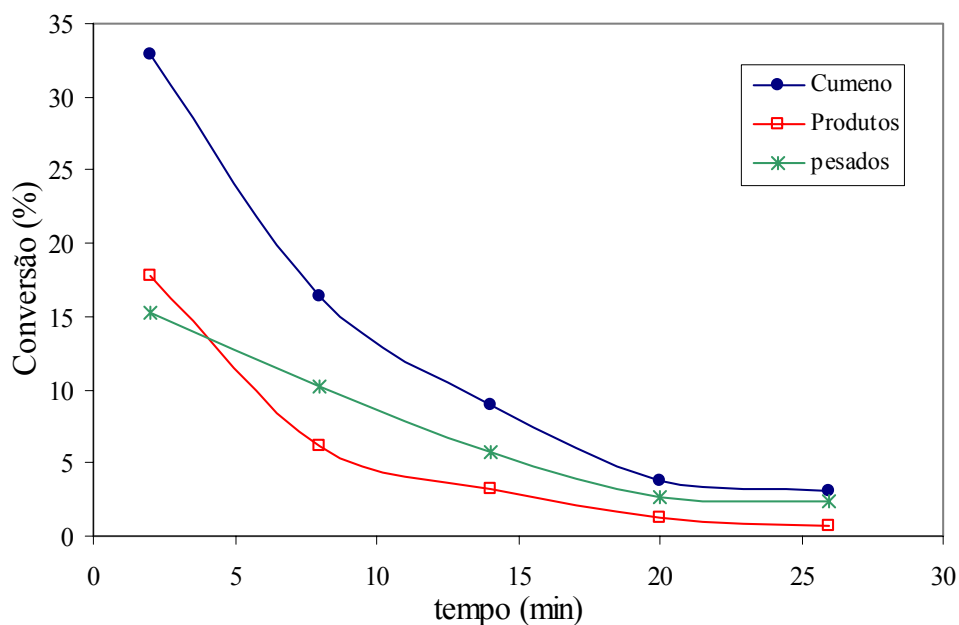
Nas Figuras 4.17-4.19 estão representados os resultados correspondentes ao rendimento de cumeno (reagente), rendimentos em produtos (benzeno e propano) e pesados (produtos com peso molecular mais elevado) ambos representando o rendimento mássico em função do tempo de corrida para as amostras de MCM-41 (150°C/2d) impregnadas com ácido tungstenofosfórico.



**Figura 4.12** – Variação da conversão em função do tempo de corrida para as amostras de MCM-41 impregnadas com 15% de ácido tungstenofosfórico.



**Figura 4.13** – Variação da conversão em função do tempo de corrida para as amostras de MCM-41 impregnadas com 30% de ácido tungstenofosfórico.



**Figura 4.14** – Variação da conversão em função do tempo de corrida para as amostras de MCM-41 impregnadas com 45% de ácido tungstenofosfórico.

Podemos observar que todas as amostras apresentaram atividade para a reação de craqueamento do cumeno, indicando que a introdução de heteropoliácido na amostra de MCM-41 gerou sítios ácidos.

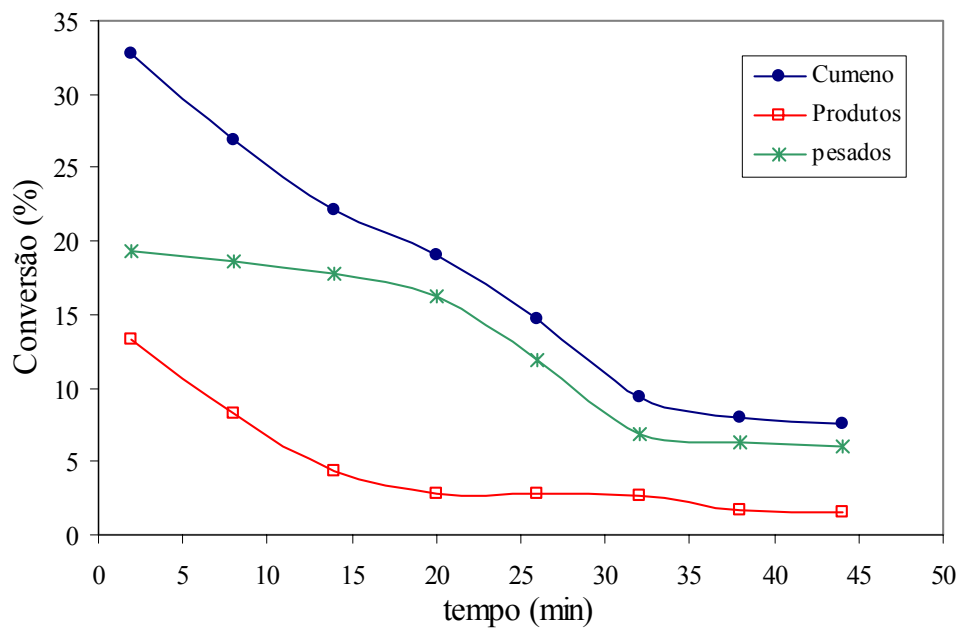
A Tabela 4.4 apresenta os resultados de rendimento inicial obtidos no primeiro ponto de medição. Podemos notar que ocorreu um aumento da conversão com o aumento da concentração do heteropoliácido incorporado até um máximo para um teor de HPW igual a 30%. Desempenho semelhante foi observado por GHANBARI-SIAHKALI *et al.*, (2000) para o craqueamento do tri-isopropil-benzeno. Este comportamento se deve provavelmente ao fato de que com o aumento do teor de ácido tungstenofosfórico incorporado acontece um aumento no número de sítios ácidos, porém, em teores mais elevados acontece a obstrução dos poros devido ao grande tamanho dos ânions de Keggin (12Å de diâmetro). Isto explica também a desativação mais rápida da amostra MCM-41 contendo 45% de heteropoliácido em relação aos outros teores.

**Tabela 4.4** – Rendimento mássico inicial (%) da reação do cumeno das amostras impregnadas

Amostras de MCM-41(150°/2d)	Rendimento		
	Cumeno	Produtos	pesados
Contendo 15% de HPW	37,79	32,66	5,13
Contendo 30% de HPW	55,90	49,74	6,15
Contendo 45% de HPW	32,96	17,76	15,20
Contendo zircônia sulfatada	32,70	13,32	19,38

A conversão de pesados das amostras contendo concentrações menores de ácido tungstenofosfórico variou pouco durante o teste catalítico, ocorrendo para todas as amostras, exceto aquela contendo 45% de heteropoliácido. Esta amostra, além de apresentar a menor conversão, teve a produção inicial de pesados basicamente igual à produção de benzeno e propano sendo que no decorrer da corrida a produção de pesados superou a produção de produtos.

Os resultados expostos na Figura 4.15 representam o comportamento da amostra de MCM-41(150°C/2d) incorporada com zircônia durante o teste catalítico.



**Figura 4.15** – Variação da conversão em função do tempo de corrida para as amostra de MCM-41(150°C/2d) impregnada com zircônia sulfata.

Esta amostra teve comportamento muito semelhante ao da amostra contendo 45% de ácido tungstenofosfórico e se mostrou muito mais ativa para a conversão de pesados e sofreu menor desativação do que as demais amostras.

## 5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

### 5.1 Conclusões

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, pode-se concluir que:

1. As amostras obtidas em temperaturas mais elevadas foram mais ordenadas, possuíam maior distância interplanar e possivelmente maior diâmetro de poros;
2. A incorporação da função ácida por impregnação de ácido tungstenofosfórico ou por zircônia sulfatada dá origem a amostras menos ordenadas, porém, mantem-se uma estrutura básica de uma fase hexagonal típica de MCM-41. As amostras sintetizadas a temperaturas mais altas foram mais estáveis;
3. A atividade das amostras impregnadas com ácido tungstenofosfórico tende a apresentar um máximo com o teor de ácido incorporado. A redução de atividade para teores mais alto que o ótimo provavelmente se deve à obstrução;
4. Amostras impregnadas com zircônia favoreceram reações paralelas, formando produtos de maior peso molecular.

### 5.2 Sugestões

1. Analisar as amostras incorporadas por adsorção de  $N_2$ , para avaliar a variação do diâmetro dos poros após a incorporação da função ácida;
2. Avaliar a acidez da peneira molecular MCM-41 depois de introdução da função ácida por meio da adsorção de piridina seguido de análise no infravermelho;
3. Avaliar a atividade catalítica das amostras de MCM-41 funcionalizadas utilizando moléculas maiores, como por exemplo, triisopropilbenzeno.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ÂGREN, P.; LINDÉN, M.; ROSENHOLM, J. B.; SCHWARZENBACHER, R.; KRIECHBAUM, M.; AMENITSCH, H.; LOGGNER, P.; SCHÜTH, F. Kinetics of cosurfactant-surfactant-silicate phase behavior short chain alcohols. **Journal Chem. Phys. B**, v.103, p.5943-5948, 1999.
- ARMENGOL, E.; CANO, M. L.; CORMA, A.; GARCIA, H.; NAVARRO, M. T. Mesoporous aluminosilicate MCM-41 as convenient acid catalyst for Friedel-Crafts alkylation of a bulky aromatic compound with cinnamyl alcohol. **Journal Chem. Soc. Chem. Commun**, v.5, p.519-520, 1995.
- BASTOS, F. S. 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).
- BECK, J. S.; CHU, C. T. W.; JOHNSON, I. D.; KRESGE, C.T.; LEONOWICZ, M. E.; ROTH, W. J.; VARTULI, J. W. **WO Patent** 91/11390, 1991.
- BECK, J. S.; VARLUTI, J. C.; ROTH, W. J.; LEONOWICZ, M. E.; KRESGE, C. T.; SCHIMITT, K. D.; CHU, C. T. W.; OLSON, D. H.; SHEPPARD, E. W.; McCULLEN, S. B.; HIGGINS, J. B.; SCHLENKER, J. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. **Journal American Chemical Society**, v.114, p.10834-10843, 1992.
- BLASCO, T.; CORMA, A.; MARTINEZ, A.; MARTINEZ-ESCOLANO, P. Supported heteropolyacid (HPW) catalysts for the continuous alkylation of isobutane with 2-butene: the benefit of using mcm-41 with larger pore diameters. **Journal of catalysis**, v.177, p.306–313, 1998.
- BLIN, J. L.; LEONARD, A.; SUN, B.L. well-ordered spherical mesoporous materials CMI-1 synthesized via an assembly of decaoxylene cetyl ether and TMOS. **Chemical Material**, V.13, p.3542, 2001.
- BORADE, R. B.; CLEARFIELD, A. Synthesis of aluminum rich MCM-41. **Catalysis Letter**, v.31, p.267-272, 1995.
- BRANTON, P. J.; SING, K. S. W.; KANEMO, K.; INAGAKI, S.; FUKUSHIMA, Y. Physisorption of nitrogen by mesoporous modified kanemite. **Langmuir**, v.12, p.599-600, 1996.
- CAI, Q.; LIN, W. Y; XIAO, F. S; PANG, W. Q; CHEN, X. H; ZOU, B. The preparation of highly ordered MCM-41 with extremely low surfactant concentration. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.32, p.1-15, 1999.
- ČEJKA, J.; KREJČÍ A.; ŽILKOVÁ, N.; DĚDEČEK, J.; HANIKA, J., Alkylation and disproportion of aromatic hydrocarbons over mesoporous molecular sieves, **Microporous and mesoporous materials** v.44-45, p.499-507, 2001.



CHEN, C. F.; BURKETT, S.; LI, H. X.; DAVIS, M. E. Studies on mesoporous materials I. Synthesis and characterization of MCM-41. **Microporous Materials**, v.2, p.17-26, 1993.

CHEN, X.; HUANG, L.; LI, Q. Hydrothermal transformation and characterization of porous silica templated by surfactants. **Journals Phys. Chem. B**, v.101, p.8460-8467, 1997a.

CHEN, X.; HUANG, L.; DING, G.; LI, Q. Characterization and catalytic performance of mesoporous molecular sieves Al-MCM-41 materials. **Catalysis Letter**, v.44, p.123-128, 1997b.

CHENG, C. F.; HE, H.; ZHOU, W.; KLINOWISKI, J. Crystal morphology supports the liquid crystal formation mechanism for the mesoporous molecular sieve MCM-41. **Chemical Physics Letter**, v.244, p.117-120, 1995a.

CHENG, C. F.; LUAN, Z.; KLINOWISKI, J. The role of surfactant micelles in the synthesis of the mesoporous molecular sieve MCM-41, **Langmuir**, v.11, p.2815-2819, 1995b.

CHIOLA, V.; RITSKO, J.E.; VANDERPOOL, C.D. **US Patent** No. 3 556 725, 1971.

CLIMENT, M. J.; CORMA, A.; IBORRA, S.; NAVARRO, M. C.; PRIMO J. Use of mesoporous MCM-41 aluminosilicates as catalysts in the production of fine chemicals: preparation of dimethylacetals. **Journal of Catalysis**, v.161, p.783-789, 1996.

CLIMENT, M. J.; CORMA, A.; GUIL-LOPEZ, R.; IBORRA, S.; PRIMO, J. Use of mesoporous MCM-41 aluminosilicates as catalysts in the preparation of fine chemicals. A new route for the preparation of jasminaldehyde with high selective. **Journal of Catalysis**, v.175, p.70-79, 1998.

CORMA, a.; FORNÉZ, V.; NAVARRO, M.; PÉREZ-PARIENTE, J. Acidity and stability of MCM-41 crystalline aluminosilicates. **Journal of catalysis**, v.148, p.569-574, 1994.

CORMA, A.; MARTINEZ, A.; MARTINEZ-SORIA, V.; MONTON, J. B. Hydrocracking of vacuum gasoil on the novel mesoporous MCM-41 aluminosilicate catalyst. **Journal of Catalysis**, V.153, p.25-31, 1995a.

CORMA, A. Inorganic solid acids and their use in acid-catalyzed hydrocarbon reactions. **Chemical Review**, v.95, p.559-624, 1995b.

CORMA, A.; MARTINEZ, A.; MARTINEZ-SORIA, V. Hydrogenation of aromatics in diesel fuels on Pt/MCM-41 catalysis. **Journal of Catalysis**, v.168, p.480-489, 1997a.

CORMA, A., KAN, Q.; NAVARRO, M.; PÉREZ-PARIENTE, J.; REY, F. Synthesis of MCM-41 with different pore diameters without addition of auxiliary organics. **Chem. Material**, v.9, p.2123-2126, 1997b.

COUSTEL, N.; Di RENZO, F.; FAJULA, F. Improved stability of MCM-41 though textural control. **J. Chem. Soc. Chem. Commum.**, v.967, 1994.

DAVIS, M. E.; SALDARRIAGA, C.; MONTES, C.; GARCES, J.; CROWDER, C. A. Molecular sieve with eighteen-membered rings. **Nature**, v.331, p.698-699, 1988.

DAVIS, M. E.; CHEN, C. Y.; BURKETT, S.; LOBO, R. F. Synthesis of (alumino)silicate materials using organic molecules and self-assembled organic aggregates as structure-directing agents. **Mat. Res. Soc. Symp. Proc.**, v.346, p.831-843, 1994.

Di RENZO, F.; CAMBON, H.; DUTARTRE, R. A 28-year-old synthesis of micelle-templated mesoporous silica, **Microporous Materials**, v.10, p.283-286, 1997.

DRAGO, R. S.; DIAS, J. A.; MAIER, T. O. An acidity scale for brönsted acids including  $H_3PW_{12}O_{40}$ . **Journal American Chemical Society**, V.119, p.7702-7710, 1997.

ESWARAMOORTHY, I.; SUNDARAMURTHY, V.; LINGAPPAN, N. Hydroisomerisation of  $C_6$ - $C_7$  n-alkanes Pt loaded zirconium containing Al-MCM-41 molecular sieves. **Microporous And Mesoporous Materials**, v.71, p.109-115, 2004.

FIROUZI, A.; ATEF, F.; OERTLI, A. G.; STUCKY, G. D.; CHMELKA, B. F. Alkaline lyotropic silicate-surfactant liquid crystals. **Journal American Chemical Society** v.119, p.3596-3610, 1997.

FYFE, C. A.; FU, G. Structure of silicate polyanions with surfactants: A new approach to de syntheses, structure transformations, and formation mechanisms of mesostructural materials. **Journal American Chemical Society**, v.117, p.9709-9714, 1995.

GERCES, J. M.; On void fraction and the nature of porous solids. **Advanced materials**, v.8, p.434-437, 1996.

GHANBARI-SIAHKALI, A.; PHILIPPOU, A.; DWYER, J.; ANDERSON, M. W. The acidity and catalytic of heteropoly acid on MCM-41 investigated by MAS NMR, FTIR and catalytic tests. **Applied Catalysis A: general** v.192, p.52-69, 2000.

GÖLTNER, C. G.; ANTONIETTI, M. Mesoporous materials by templating of liquid crystalline phases. **Advanced materials**, v.9, p.431-436, 1997.

HOLMES, S. M.; ZHOLOBENKO, V. L.; THURSFIELD, A. In situ FTIR study of the formation of MCM-41 **J. Chem. Soc., Faraday Trans** **1998**, v.94, p.2025-2032, 1998.

HUO, Q.; MARGOLESE, D. I.; CIESLA, U.; FENG, P.; GIER, T. E.; SIEGER, P.; LEON, R.; PETROFF, P. M.; SCHUTH, F.; STUCKY, G. D. Generalized synthesis of periodic surfactant/inorganic composite materials. **Nature**, v.368, p.317-321, 1994a.

HUO, Q.; MARGOLESE, D.; CIESLA, U.; DEMUTH, D. G.; FENG, P.; GIER, T. E., SIEGER, P.; FIROUZI, A.; CHMELKA, B. F.; SCHUTH, F.; STUCKY, G. D. Organization of organic molecules with inorganic molecular species into nanocomposite biphasic arrays. **Chem. Material**, v.6, p.1176-1191, 1994b.

HUO, Q.; MARGOLESE, D. L.; STUCKY, G. D. Surfactant control of phases in the synthesis of mesoporous silica-based materials. **Chem. Material**, v.8, p.1147-1160, 1996.

JALIL, A. P.; AL-DAOUS, M. A.; AL-ARFAJ, A. A.; AL-AMER, A. M.; BELTRAMINI, J.; BARRI, S. A. I. Characterization of tungstophosphoric acid supported on mcm-41 mesoporous silica using n-hexane cracking, benzene adsorption, and X-ray diffraction, **Applied Catalysis A: General**, v.207, p.159-171, 2001.

JANA, S. K.; TAKAHASHI, H.; NAKAMURA, M.; KANEKO, M.; NISHIDA, R.; SHIMIZU, H.; KUGITA, T.; NAMBA, S. Aluminum incorporation in mesoporous MCM-41 molecular sieves and their catalytic performance in acid-catalyzed reactions, **Applied Catalysis A: General**, v.245, p.33-41, 2003.

JANICKE, M.; KUMAR, D.; STUCKY, G. D.; CHMELKA, B. F. Aluminum incorporation in mesoporous molecular silver. **Microporous materials**, v.84, p.243-250, 1994.

JIN, D.; HOU, Z.; LUO, Y.; ZHENG, X. Synthesis of dimethyldiphenylmethane over supported 12-tungstophosphoric acid ( $H_3PW_{12}O_{40}$ ). **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.243, p.233-238, 2006.

KOWALAK, S.; STAWINSKI, K.; MACKOWIAK, A. Incorporation of zinc silica mesoporous molecular sieves. **Microporous and mesoporous materials**, v.44, p.283-293, 2001.

KOZHEVNIKOV, I. V.; KLOETSTRA, K. R.; SINNEMA, A.; ZANDHEVNIKOV, I. L.; MUDRAKOVSKY, I. L.; TIMOFEEVA, M. N.  $^1H$  and  $^{31}P$  MAS NMR studies of solid heteropolyacids and  $H_3PW_{12}O_{40}$  supported on  $SiO_2$ . **Journal of Molecular Catalysis**, v.60, p.65-70, 1990.

KRESGE, C. T.; LEONOWICZ, M. E.; MICHAEL, E.; ROTH, W. J.; VARTULI, J. C. "Synthetic mesoporous crystalline material". **US Pat.** 5098684, (1992).

KRESGE, C. T.; LEONOWICZ, M. E.; ROTH, W. J.; VARTULLI; BECK. J. S. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. **Nature**, v.359, p.710, 1992.

KRUK, M.; JARONIEC, M.; SAYARI, A. **Langmuir**, 13 (23), 6267, (1997).

KRUK, M.; JARONIEC, M.; SAYARI, A. New insights into pore-size expansion of mesoporous silicate using long-chain amines. **Microporous and mesoporous materials**, v.35-36, p.545-553, 2000.

LE, Q. N.; THOMSON, R. T. U. S. **Patent** n° 5232580, 1993.

LINDLAR, B.; KOGELBAUER, A.; KOOYMAN, P. J.; PRINS, R. Synthesis of large pore silica with a narrow pore size distribution. **Microporous and mesoporous materials**, v.44, p.89-94, 2001.

LLEWELLYN, P. L.; GRILLET, Y.; SCHUTH, F.; REICHERT, H.; UNGER, K. K. Effect of pore size on adsorbate condensation and hysteresis within a potential model adsorbent: M41S. **Microporous materials**, v.3, p.345-349, 1994.

LUAN, Z.; CHENG, C. F.; ZHOW, W.; KLINOWSKI, J.; G. **Phys. Chem.**, v.99, p.1018, 1995.

LUKENS, W. W.; SCHMIDT-WINKEL, P.; ZHAO, D.; Feng J.; Stucky, G. D. Evaluating pore sizes in mesoporous materials: a simplified standard adsorption method and a simplified broekhoff de boer method. **Langmuir**, v.15, p.5403-5409, 1999.

MA, Y.; TONG, W.; ZHOU, H.; SUIB, S. L. A review of zeolite-like porous materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.37, p.243-252, 2000.

MARLER, B.; OBERHAGEMANN, U.; VOLTMANN, S.; GIES, H. Influence of the sorbate type on the XRD peak intensities of load mcm-41. **Microporous materials**, v.6, p.375-383, 1996.

McINTOSH, D. J.; KYDD, R. A. Tailoring the pore size of mesoporous sulfated zirconia. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.37, p.281-289, 2000.

MERCERA, P. D. L.; VAN OMMEN, J. G.; DOESBURG, E. B. BURGGRAAF, A. J.; ROSS, J. R. H. Zirconia as a support for catalysts: Evolution of the texture and structure on calcination in air. **Applied Catalysis**, v.57, p.127-148, 1990.

MIZUNO, N.; MISONO, M. Heterogeneous Catalysis. **Chemical. Review**, v.98, p.199-218, 1998.

MOKAYA, R.; JONES, W. **Journals Catalysis**, v.172, p.211, 1997.

MOLINA, A. I.; MERIDA-ROBLES, J.; MAIRELES-TORRES, P.; FINOCCHIO, E.; BUSCA, G.; RODRIGUEZ-CASTELLON, E.; FIERRO, J.L.G.; JIMENEZ-LOPEZ, A. A new low-cost synthetic route to obtain zirconium containing mesoporous silica. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.75, p.23-32 2004.

NA, K.; IIZAKI, T.; OKURAMA, T.; MISONO, M. Molecular design of solid acid catalysts. Isomerization of *n*-butane catalyzed by acidic cesium salts of 12-tungstophosphoric acid combined with platinum. **Journal Molecular Catalysis A: chemical**, v.115, p.449-455, 1997.

OCCELLI, M.L.; BIZ, S. Surfactant effects on the physical properties of mesoporous silica and silicates. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.151, p.225-231, 2000.

ØYE, G.; SJÖBLOM, J.; STÖCKER, M. Synthesis, characterization and potential applications of new materials in the mesoporous range. **Advances in colloid and interface science**, v.89, p.439-466, 2001.

PARK, S.; KIN, D. S.; CHANG, J. S.; KIN, W. Y. Synthesis of mcm-41 using microwave heating with ethylene glycol. **Catalysis Today**, v.44, p.304-308, 1998.

PARVULESCU, V.; CMAN, S.; PARVULESCU, V. I.; GRANGE, P.; PONCELET, G. Reaction of hexane, cyclohexane, and methylcyclopentane over gallium-, indium-, and thallium-promoted sulfated zirconia. **Journal of Catalysis**, v.180, p.66-84, 1998.

PEREGO C., AMARILLI S., CARATI A., FLEGO C., PAZZUCONI G., RIZZO C.; BELLUSSI G. Mesoporous silica-aluminas as catalysts for the alkylation of aromatic hydrocarbons with olefins. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.27, p.345-354, 1999.

PROUZET, E.; PINNAVAIA, T. J. Assembly of mesoporous molecular sieves containing wormhole motifs. **Angew Chem. Int.**, v.36, p.516-518, 1997.

REDDY, K. M.; SONG, C. Synthesis of Mesoporous Molecular Sieves: Influence of Aluminum Source on Al Incorporation in MCM-41. **Catalysis letter**, v.36, p.103-109, 1996.

RENZO, F. D.; TESTA, F.; CHEN, J. D; CAMBON, H.; GALAMEAU, A.; PLEE, D.; FAJULA, F. Textural control of micelle-template mesoporous effects of co-surfactants and alkalinity. **Microporous Mesoporous Materials**, v.28, p.437-446, 1999.

ROSER, S. J.; PATEL, H. M.; LOVELL, M. R.; MUIR, J. E.; MANN, S. X-ray reflection studies on the monolayer mediated growth of mesostructured MCM41 silica at the air/water interface. **Chemical Commun.**, v.7, p. 829-830, 1998.

SAYARI, A.; YANG, Y. Expanding the pore size of mcm-41 silicas: use of amines as expanders in direct synthesis and post-synthesis procedures. **Journals Phys. Chem. B**, v. 103, 3651- 3658, 1999.

SCHMIDT, R.; AKPORYAE, D.; STOCKER, M.; ELLESTAD, B. V. Synthesis of Al-containing MCM-41 materials: template interaction and removal, studies in surface science and catalysis **Elsevier Science**, v.48, p.61-68, 1994.

SCHMIDT, R.; STOCKER, M.; AKPORYAE, D.; HEGGELUND, E.; OLSEN, A. **Microporous Materials**, v.5, p.1, 1995a.

SCHMIDT, R.; STOCKER, M.; HANSEN, E.; AKPORIAYE, D.; ELLESTAD, O.H. MCM-41: a model system for adsorption studies on mesoporous materials. **Microporous Materials**, v.3, p.443-448, 1995b.

SELVARAJ M.; PANDURANGAN A.; SESHADRI K. S.; SINHÁ P.K.; LAL K.B. Synthesis, characterization and catalytic application of MCM-41 mesoporous molecular sieves containing Zn and Al. **Applied Catalysis A: General** v.186, p.347-364, 2002.

SELVARAJ, M.; PANDURANGAN, A.; SESHADRI, K. S.; SINHÁ, P. K.; LAL, K. B. Synthesis, characterization and catalytic application of MCM-41 mesoporous molecular sieves containing Zn and Al. **Applied Catalysis A: General** , v.242, p.347–364, 2003.

SELVARAJ, M.; SINHÁ, P. K.; PANDURANGAN, A. Synthesis of dipenone using  $SO_4^{2-}/Al$ -MCM-41 mesoporous molecular sieves. **Mesoporous and microporous materials**, v.70, p.81-91, 2004.

SHEN, H.; JUDEH, Z. M. A.; CHING, C. B.; XIA, Q. Comparative studies on alkylation of phenol with tert-butyl alcohol in the presence of liquid or solid acid catalysts in ionic liquids. **Journal of molecular catalysis A: chemical**, v.212, p.301-308, 2004.

SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R.A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure Appl. Chem.** v.57, p.603-619, 1985.

SONG, X.; SYARI, A. Sulfated zirconia-based strong solid-acid catalyst: recent progress. **Catalysis review**, v.38, p.329, 1996.

SUN, Y.; ZHU, L.; LU, H.; WANG, E.; LIN, S.; JIANG, D.; XIAO F. Sulfated zirconia supported in mesoporous materials. **Applied Catalysis A: General**, v.237, p.21-31, 2002.

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.**, v.240, p.187, 1994.

TABATA, T.; KOKISU, M.; OKADA, O. Study on patent literature of catalysts for a new NO<sub>x</sub> removal process, **Catalysis today**, v.7, p.22,147, 1994.

TANABE, K.; NAKANO, Y.; EIZUKA, T.; HATTORI, H. Acid-base and catalytic properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO. **Journal of Catalysis**, v.57, p.34-40, 1979.

TANEV, P. T.; PINNAVAIA, T. J. **Science**, v.267, p.885, 1995.

TISMANEANU, R.; RAY, B.; KHALFIN, R.; SEMIAT, R.; EISEN, M. S. Synthesis, characterization and catalytic activity of actinide Th-mcm-41 and U-mcm-41 hexagonal packed mesoporous molecular sieves. **Journal of molecular catalysis A: chemical** v.171, p.299-241, 2001.

VERHOEF, M. J.; KOOYMAN, P. J.; PETERS, J. A.; BEKKUM, H. A study on the stability of mcm-41 supported heteropolyacids under liquid and gas phase esterification conditions. **Microporous and mesoporous materials** v.27, p.365-371, 1999.

WANG, J.; HUANG, L.; CHEN, H.; LI, Q. Acid function of Al-MCM-41 supported platinum catalysts in hydrogenation of benzene, toluene and o-xylene **Catalysis Letter**, v.55, p.157, 1998.

XIAO, F. S.; ZENG, S.; SUN, J. M.; YU, R. B.; QIU, S. L.; XU, R. R. Dispersion of inorganic salts into zeolites and their pore modification. **Journal of Catalysis**, v.176, p.474-487, 1998.

YANG, S. M.; YANG, H.; COOMBS, N.; SOKOLOV, L.; KRESGE, C. T.; OZIN, G. A. Morphokinetics growth of mesoporous silica curved shapes. **Advanced materials**, v.11, p.52, 1999.