

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

SÍNTESE DA MORDENITA A PARTIR DA AI-SBA-15

DISSERTAÇÃO

TAINÁ DIAS VALENTE

2015

660

V154s

T

Valente, Tainá Dias, 1987-

Síntese da mordenita a partir da Al-SBA-15 / Tainá Dias Valente. - 2015.

74 f.: il.

Orientador: Lindoval Domiciano Fernandes.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2015.

Bibliografia: f. 70-74.

1. Engenharia química - Teses. 2. Mordenita - Síntese - Teses. 3. Peneiras moleculares - Teses. 4. Materiais porosos - Teses. I. Fernandes, Lindoval Domiciano, 1965- II. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.



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

SÍNTESE DA MORDENITA A PARTIR DA Al-SBA-15

TAINÁ DIAS VALENTE

Sob a Orientação de
Lindoal Domiciano Fernandes

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

Seropédica, RJ.
Dezembro de 2015

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

TAINÁ DIAS VALENTE

Dissertação submetida como requisito parcial para a obtenção do grau de **Mestre em Ciências**, no Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, área de Concentração em Tecnologia Química.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM __/__/_____

Lindoal Domiciano Fernandes, D. Sc., DEQ/UFRRJ
(Orientador)

Marco André Fraga, D. Sc., Instituto Nacional de Tecnologia

Izabel de Oliveira Mota, D. Sc., UniFOA

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho primeiramente à minha família, em especial à minha mãe, que nunca mediu esforços para me proporcionar a melhor educação possível. Dedico também ao meu namorado e amigos, que sempre me dão o suporte necessário para continuar a caminhada.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família, em especial à minha mãe Maria Luiza, por toda paciência, dedicação e força para o desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço ao meu namorado Igor e amigos pela compreensão em todos os momentos dedicados exclusivamente ao aperfeiçoamento deste estudo.

Agradeço ao meu orientador, Prof. D. Sc Lindoval Domiciano Fernandes, por toda atenção, dedicação e ensinamentos.

À amiga da vida pessoal e profissional, Nathalia Ferreira de Araújo, pelos ensinamentos e conselhos dados para o melhor desenvolvimento desta pesquisa.

À Claudia Carvalho, diretora da PROCAT, pelos ensinamentos e pela compreensão.

Aos técnicos da PROCAT, em especial Rodrigo Almeida, que muito contribuíram na realização dos experimentos.

Agradeço também a todos os membros do Laboratório de Catálise da UFRRJ pelo apoio prestado sempre que solicitado.

RESUMO

Valente, Tainá Dias. **Síntese da mordenita a partir da Al-SBA-15**. 2015. 74p. Dissertação (Mestrado em Ciências). Instituto de Tecnologia, Departamento de Engenharia química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2015.

No presente trabalho foi realizado o estudo da síntese da peneira molecular mesoporosa Al-SBA-15 a partir da síntese direta em reator agitado apresentando a seguinte proporção molar: 14 SiO₂: 1 Al₂O₃: 0,235 P123: 1800 H₂O. Inicialmente, foi feito um estudo visando otimizar a síntese da Al-SBA-15. Através deste estudo, foi verificado que as condições operacionais que resultaram na amostra de SBA-15 com maior grau de ordenamento foram com tempo de envelhecimento do gel de síntese igual a 15 horas a 40°C e depois a 100°C por 8 horas. Estas condições otimizadas foram utilizadas para efetuar o aumento de escala para o reator de 5 galões. As amostras de Al-SBA-15 foram submetidas a carbonização com o objetivo de preencher os poros da SBA-15 com material carbonáceo e evitar o colapso de sua estrutura. As amostras carbonizadas foram utilizadas como fonte de sílica para a síntese da mordenita em meio seco utilizando a técnica de transporte em fase vapor (VPT). O objetivo deste procedimento foi a obtenção de mordenita tendo mesoporos. Para o preparo da mordenita por VPT, várias condições foram utilizadas, variando o tempo de síntese e forma de adição dos reagentes, presença ou ausência de um direcionador orgânico. As amostras obtidas foram caracterizadas por difração de raios X e adsorção de nitrogênio. Foi observado que na maioria dos experimentos não houve a formação da fase mordenita. Nos experimentos em que esta fase foi obtida, não foi observada formação de mesoporosidade significativa. Aparentemente, a presença de material carbonáceo não foi suficiente para preservar a estrutura mesoporosa da SBA-15.

Palavras chave: microporos, mesoporos, agitação.

ABSTRACT

Valente, Tainá Dias. **Synthesis of mordenite from the Al-SBA-15**. 2015. 74p. Dissertation (Science Master). Technology Institute, Chemical Engineering Department, UFRuralRJ, Seropédica, RJ, 2015.

In the present dissertation it was conducted the study of the synthesis of mesoporous molecular sieve Al-SBA-15 by direct synthesis in agitated reactor having the following molar ratio: 14 SiO₂: 1 Al₂O₃: 0.235 P123: 1800 H₂O. Initially, a study was done to optimize the synthesis of Al-SBA-15. Through this study, it was found that the operating conditions that resulted in the SBA-15 sample with a higher degree of ordering were gel aging time equal to 15 hours at 40 ° C and then at 100 ° C for 8 hours. These optimal conditions were used to perform scaling up to 5 gallon reactor. Samples of Al-SBA-15 were subjected to carbonization in order to fill the pores of SBA-15 with carbonaceous material and prevent the collapse of its structure. The carbonized samples were used as a source of silica for the synthesis of mordenite in dry medium using the transmission technique in the vapor phase (VPT). The purpose of this procedure was to obtain the mordenite having mesopores. For the preparation of the mordenite by VPT, several conditions were used, varying the synthesis time and form of addition of the reactants, presence or absence of an organic driver. The samples were characterized by X-ray and nitrogen adsorption. It was observed that in most of the experiments, there was no formation of mordenite phase. In the experiments in this phase was obtained, there was no significant mesoporosity training. Apparently, the presence of carbonaceous material was not sufficient to preserve the mesoporous structure of SBA-15.

Key words: microporous, mesoporous, agitation.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Principais diferenças entre adsorção física e adsorção química.....	35
Tabela 2: Descritivo das amostras utilizadas no estudo da síntese agitada em nível de bancada.....	41
Tabela 3: Descritivo das amostras utilizadas no ganho de escala.....	42
Tabela 4: Relação de amostras do estudo do envelhecimento no reator.....	51
Tabela 5: Dados texturais obtidos no estudo do envelhecimento do gel de síntese no reator.....	53
Tabela 6: Equivalência entre os sistemas de agitação de 300 mL e 19L.....	54
Tabela 7: Descrição das amostras sintetizadas no estudo de ganho de escala.....	54
Tabela 8: Dados texturais obtidos no estudo de ganho de escala.....	56
Tabela 9: Descrição das amostras geradas no estudo do VPT da Al-SBA-15 (SAR 14) a 175°C.....	60
Tabela 10: Dados texturais das amostras utilizadas no estudo da Al-SBA-15 com SAR 14.....	61
Tabela 11: Descritivo das amostras geradas no estudo do VPT da Al-SBA-15 (SAR 20).	62
Tabela 12: Dados texturais das amostras utilizadas no estudo da Al-SBA-15 com SAR 20.....	64
Tabela 13: Descrição das amostras geradas no estudo dos diferentes tipos de preparo das amostras para o VPT.....	64
Tabela 14: Dados texturais das amostras utilizadas no estudo de diferentes preparos para o VPT.....	66
Tabela 15: Descrição das amostras geradas no estudo do VPT com e sem direcionador orgânico.....	66
Tabela 16: Dados texturais das amostras utilizadas no estudo do VPT com e sem direcionador orgânico.....	68
Tabela 17: Análise de Área BET das amostras carbonizadas.....	68

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Ilustração do aumento da concentração de reagentes no interior dos cristalitos de uma zeólita pela presença de mesoporos. Fonte: Christensen et al., 2007. _____	20
Figura 2: Classificação dos materiais mesoporosos. Fonte: Meng et al., 2009. _____	21
Figura 3: Mecanismo de formação da SBA-15. Fonte: Zhao et al., 1998. _____	22
Figura 4: Canais hexagonais presentes nas sílicas mesoporosas MCM-41 e SBA-15. Fonte: Ogura et al., 2005 _____	23
Figura 5: Estrutura da mordenita. Fonte: Adaptado de Simoncic & Armbruster (2004). _____	25
Figura 6: Diagrama esquemático da síntese direta de materiais de carbono a partir da carbonização de seu template orgânico. Fonte: Adaptado de Kim et al., 2004. _____	28
Figura 8: Ilustração esquemática da autoclave e suporte de amostras utilizados para a síntese de zeólitas pelo método de transporte da fase vapor. Fonte: Kim et al., 1993. _____	30
Figura 9: Composição do gel para síntese de MFI e FER. Fonte: Matsukata et al., 1999. _____	31
Figura 10: Diagrama esquemático da cristalização seletiva do material mesoporoso em zeólita. Fonte: Ogura et al., 2005. _____	32
Figura 11: DRX padrão da: (a) SBA-15 e (b) Al-SBA-15. Fonte: Liang et al., 2007. _____	34
Figura 12: Difratoograma de raios X padrão da mordenita. Fonte: Autor. _____	34
Figura 13: Isotermas (n versus P/P ₀) do tipo I ao tipo VI. Fonte: Silva et al., 2008. _____	36
Figura 14: Tipos mais frequentes de histereses em isotermas de adsorção e a relação com os formatos do poro: P ₀ é a pressão de saturação e P é a pressão de equilíbrio. Fonte: Rodella, 2001. _____	37
Figura 15: Fluxograma do procedimento de síntese da Al-SBA-15 segundo Araújo, 2013. Fonte: Araújo, 2013. _____	39
Figura 16: Fluxograma do procedimento de carbonização. Fonte: Adaptado de Ryoo et al., 2000. _____	39
Figura 17: Reator de 300 mL utilizado nas sínteses da Al-SBA-15. Fonte: PROCAT. _____	41
Figura 18: Reator de 5 galões utilizado na síntese da Al-SBA-15. Fonte: PROCAT. _____	42
Figura 19: Autoclave utilizada no VPT. _____	44
Figura 20: Porta amostras de Teflon utilizado no VPT. _____	44
Figura 21: Aparato para a realização das trocas iônicas. _____	48

Figura 22: DRX D2PHASER Bruker. Fonte: PROCAT.	49
Figura 23: ASAP 3020 (Micromeritics). Fonte: PROCAT.	49
Figura 24: Difratoograma de raios X das amostras geradas no estudo do envelhecimento do gel de síntese no reator.	51
Figura 25: Vista ampliada para melhor visualização dos picos (110) e (200).	52
Figura 26: Isotermas de adsorção de nitrogênio das amostras geradas no estudo do envelhecimento do gel de síntese no reator.	52
Figura 27: Coloração azulada da TV-SB5.	55
Figura 28: Gel formado na síntese TV-SB5.	55
Figura 29: Difratoograma de raios X das amostras geradas no estudo de ganho de escala.	55
Figura 30: Isotermas de adsorção de nitrogênio das amostras geradas no estudo de ganho de escala.	56
Figura 31: Amostra antes do primeiro aquecimento de impregnação.	58
Figura 32: Amostra após a impregnação.	58
Figura 33: Amostra no calcinador para a pirólise.	59
Figura 34: Difratoograma de raios X das amostras geradas no estudo da Al-SBA-15 com SAR 14.	60
Figura 35: Isotermas de adsorção de nitrogênio das amostras obtidas no estudo da Al-SBA-15 com SAR 14.	61
Figura 36: Difratoograma de raios X das amostras geradas no estudo da Al-SBA-15 com SAR 20.	63
Figura 37: Isotermas de adsorção de nitrogênio das amostras obtidas no estudo da Al-SBA-15 com SAR 20.	63
Figura 38: Difratoogramas de raios X das amostras geradas no estudo dos diferentes tipos de preparo para o VPT.	65
Figura 39: Isotermas de adsorção de nitrogênio obtidas nos estudo de diferentes preparos para o VPT.	65
Figura 40: Difratoograma de raios X das amostras obtidas no estudo do VPT com e sem direcionador orgânico.	67
Figura 41: Isotermas de adsorção de nitrogênio das amostras obtidas no estudo do VPT com e sem direcionador orgânico.	67

LISTA DE ABREVIACOES E SÍMBOLOS

SBA- Santa Bárbara Amorphous

PROCAT - Unidade Protótipo de Catalisadores

VPT – Transporte pela fase vapor

DRX – Difratoograma de raios X

Sumário

OBJETIVOS	15
CAPÍTULO I.....	16
1. INTRODUÇÃO	16
CAPÍTULO II.....	18
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	18
2.1. A Catálise	18
2.2. Materiais Porosos	19
2.3. SBA-15.....	22
2.4. Mordenita.....	24
2.5. Síntese Agitada	26
2.6. Carbonização	27
2.7. Transporte Pela Fase Vapor.....	29
2.8. Métodos de Caracterização	32
2.8.1. Difractometria de raio X	32
2.8.2. Área superficial	34
CAPÍTULO III	38
3. MATERIAL E MÉTODOS	38
3.1. Síntese da Al-SBA-15 em Reatores Agitados	39
3.1.1. Síntese agitada da Al-SBA-15 em nível de bancada.....	39
3.1.2. Ganho de escala da síntese agitada da Al-SBA-15.....	41
3.2. Carbonização	43
3.3. Síntese da mordenita em meio seco.....	42
3.3.1. Transporte pela fase vapor da Al-SBA-15 (SAR 14).....	44
3.3.2. Transporte pela fase vapor da Al-SBA-15 (SAR 20).....	44
3.3.3. Comparação entre os tipos de preparo da amostra para o VPT.....	44
3.3.3.1. Síntese da mordenita por VPT com a utilização dos reagentes em pó.....	45
3.3.3.2. Síntese da mordenita por VPT através de gel de síntese seco em estufa.....	45
3.3.3.3. Síntese da mordenita por VPT através de gel de síntese seco sob agitação.....	45

3.3.4.	Comparação entre a síntese da mordenita por VPT com e sem direcionador orgânico.....	46
3.3.4.1.	Síntese da mordenita por VPT utilizando vapor d'água.....	46
3.3.4.2.	Síntese da mordenita por VPT utilizando direcionador orgânico.....	46
3.4.	Trocas iônicas com sulfato de amônio	48
3.5.	Caracterizações.....	47
3.5.1.	Difração de raios X.....	48
3.5.2.	Adsorção e Dessorção de Nitrogênio.....	48
	CAPÍTULO IV.....	49
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	49
4.1.	Formação da Al-SBA-15.....	49
4.1.1.	Estudo do envelhecimento do gel de síntese no interior do reator.....	49
4.1.2.	Estudo do ganho de escala.....	53
4.2.	Carbonização	57
4.3.	Síntese da mordenita por VPT	58
4.3.1.	Transporte pela fase vapor da Al-SBA-15 (SAR 14).....	59
4.3.2.	Transporte pela fase vapor da Al-SBA-15 (SAR 20).....	61
4.3.3.	Comparação entre os tipos de preparo da amostra para o VPT.....	63
4.3.4.	Comparação entre o VPT com e sem direcionador orgânico.....	65
4.4.	Análise do procedimento de carbonização.....	68
	CAPÍTULO V	70
5.	CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	69
5.1.	Conclusões.....	69
5.2.	Sugestões para Trabalhos Futuros.....	69
	CAPÍTULO VI.....	70
6.	BIBLIOGRAFIA	70

OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo geral o estudo da síntese da mordenita contendo micro e mesoporos a partir do transporte pela fase vapor da amostra carbonizada de Al-SBA-15 gerada em reator agitado de 5 galões.

Para que tal objetivo fosse atingido, os seguintes objetivos específicos foram propostos:

- Síntese da Al-SBA-15 em nível de bancada para estudo do envelhecimento do gel de síntese dentro do reator agitado.
- Ganho de escala da síntese da Al-SBA-15 de 300 mL para 5 gal.
- Carbonização da Al-SBA-15 por impregnação com solução de sacarose e calcinação em atmosfera inerte a 900°C.
- Síntese de mordenita em meio seco utilizando a técnica de transporte pela fase vapor, variando as condições operacionais.
- Caracterizações dos produtos finais através de difração de raios X e adsorção de nitrogênio.

CAPÍTULO I

1. INTRODUÇÃO

Desde os tempos antigos, o desenvolvimento e a utilização de materiais têm sido um dos objetivos fundamentais do nosso mundo. Eras como Idade da Pedra, Idade do Bronze, e Idade do Ferro, foram nomeadas após o uso destes materiais pela humanidade para construir suas ferramentas. A ciência de materiais é a atividade moderna que fornece a matéria prima para esta necessidade interminável, exigida pelo progresso em todos os campos da indústria e tecnologia, por novos materiais para o desenvolvimento da sociedade (FECHETE *et al.*, 2012).

A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) definiu um catalisador como "uma substância que aumenta a taxa de uma reação química sem alterar a energia padrão global de Gibbs da reação " (MCNAUGHT & WILKINSON, 1997). O processo químico de aumentar a velocidade da reação é chamado de catálise, o catalisador é ao mesmo tempo um reagente e um produto da reação, isto é, o catalisador é restaurado depois de cada ato catalítico. Além disso, o catalisador não influencia a composição de equilíbrio termodinâmico após o término das reações.

Zeólitas são aluminossilicatos microporosos e assumiram a posição de catalisadores mais importantes na indústria química (PAYRA & DUTTA, 2003).

A transferência de massa para os sítios ativos ácidos das zeólitas dentro dos microporos é muito importante, contudo, a eficiência da zeólita é algumas vezes limitada pela microporosidade, conduzindo a uma limitada transferência de massa dentro do cristal, resultando na redução da eficiência do catalisador (OGURA *et al.*, 2005).

Assim, tem sido gerado grande interesse na síntese de compósitos com distribuição de tamanho de poros bimodais de resultados combinados das peneiras moleculares micro e mesoporosas (ZHANG *et al.*, 2003).

Neste contexto, o objetivo do presente trabalho foi a síntese da mordenita contendo micro e mesoporos através do transporte pela fase vapor da amostra de Al-SBA-15 após o processo de carbonização para evitar o colapso da estrutura. A peneira mesoporosa utilizada foi sintetizada em reator agitado de 5 galões.

Este documento encontra-se dividido em seis capítulos. No capítulo I foi feita esta breve introdução e contextualização sobre o assunto. O capítulo II aborda o embasamento teórico, dissertando sobre a catálise, materiais porosos, a síntese e características da SBA-15 e

da mordenita, síntese agitada, carbonização, transporte pela fase vapor e métodos de caracterização. Os capítulos III e IV, respectivamente, descrevem os experimentos e discutem os resultados obtidos. No capítulo V, as conclusões são apresentadas e são feitas algumas sugestões para trabalhos futuros. Finalmente, o capítulo VI são apresentadas as fontes utilizadas para o entendimento e suporte para o desenvolvimento desta dissertação.

CAPÍTULO II

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. A Catálise

A catálise está presente em mais de 85% dos processos industriais e, apesar da importância, sua pesquisa iniciou-se de forma tardia no Brasil, tendo início somente nos anos 70. Devido às necessidades da indústria petroquímica e do setor de química limpa, que tendem a crescer nos próximos anos, devido à imposição econômica ou adequação ambiental, a demanda por conhecimento básico e aplicado na área de catálise vem aumentando significativamente (DUPONT, 2002).

A importância da catálise é frequentemente renovada na indústria e no meio acadêmico, fato evidenciado através da conquista dos Prêmios Nobel em Química de 2001 e 2005. Em muitos casos, o catalisador é o principal responsável pela proteção intelectual de processos químicos (SANTOS & LAGO, 2007).

De acordo com Busacca *et al.* (2011), catálise é o processo que afeta a velocidade de uma reação pela adição de uma substância química para diminuir a barreira de ativação (E_a) e, então, alterar o mecanismo de reação, fornecendo assim um caminho alternativo, com energia de ativação menor que o caminho convencional. Os catalisadores permitem que as reações ocorram com maior velocidade e em temperaturas mais baixas. Além disso, os catalisadores devem ser utilizados em pequenas proporções e serem recuperados intactos ao final da reação.

Existem três propriedades catalíticas básicas: atividade, seletividade e estabilidade. A atividade refere-se à taxa de transformação dos reagentes em produtos provocada pelo catalisador. Seletividade é a medida da extensão na qual o catalisador acelera a reação para a formação de um ou mais produtos desejados, que normalmente são intermediários, em relação aos outros produtos. Normalmente a seletividade é expressa como a razão entre a taxa de formação de um determinado produto e a taxa de formação de todos os produtos. A estabilidade é uma propriedade desejável em um catalisador para que ele mantenha sua atividade e seletividade por tempos de corrida longos. Algumas causas do decréscimo de atividade dos catalisadores são a deposição de coque, sinterização e envenenamento. A combinação destas propriedades revela a aplicabilidade do catalisador (FOGLER, 2002; FIGUEIREDO, 1989).

2.2. Materiais Porosos

Segundo Breck (1974), peneiras moleculares são sólidos porosos com poros de dimensões moleculares entre 3 a 20 Å de diâmetro interno. Alguns desses materiais, como as zeólitas, por exemplo, são cristalinos e com estreita distribuição de tamanho de poros. Peneiras moleculares com poros maiores que 20Å, são classificadas como mesoporosas (TANEV, 1994).

Segundo Pires (2001), as zeólitas destacam-se entre os materiais porosos, com sua vasta aplicação na catálise, bem como em processos de separação e purificação, devido às suas características uniformes de tamanho dos poros, alta área superficial, estruturas flexíveis e composição química controlada.

As zeólitas são ambientalmente seguras, não corrosivas, e apresentam vantagens na sua separação de misturas reacionais quando comparadas com catalisadores homogêneos. Além disso, as propriedades das zeólitas de seletividade de forma devido à presença de uma rede porosa pode restringir a formação de produtos indesejáveis através do controle de difusão do produto ou do reagente, bem como do volume disponível para os estados de transição (GROEN *et al.*, 2007).

Em aplicações industriais, zeólitas são conhecidas como um componente promissor na catálise ácida. A transferência de massa para os sítios ativos ácidos das zeólitas dentro dos microporos é muito importante, contudo, a eficiência da zeólita é algumas vezes limitada pela microporosidade, conduzindo a uma limitada transferência de massa dentro do cristal, resultando na redução da eficiência do catalisador (OGURA *et al.*, 2005).

A descoberta de materiais mesoporosos à base de sílica vem atraindo a atenção de muitos pesquisadores para o desenvolvimento deste tipo de peneira molecular, contribuindo para o aumento da gama de materiais zeolíticos microporosos e materiais mesoporosos ordenados (TAGUCHI & SCHUTH, 2005). As principais vantagens de sólidos mesoporosos ordenados em catálise são (i) poros relativamente grandes, em comparação com materiais microporosos, facilitando a difusão de reagentes / produtos, e (ii) área superficial elevada, que permite a introdução de heteroátomos na estrutura, como o alumínio, por exemplo, gerando sítios ácidos. Estas características contribuem para o aumento global das taxas de reação dos processos catalíticos catalisados por peneiras moleculares mesoporosas (LÓPEZ-SANZ *et al.*, 2012).

Materiais mesoporosos ordenados apresentam diversas aplicações, dentre elas os mais diversos campos da alta tecnologia como eletrônica, catálise, e materiais nano estruturados. Como vantagem, esses materiais podem ser sintetizados com diferentes tamanhos e geometrias de poros, apresentam elevada área superficial e volume de poros, podem ter sua superfície modificada e normalmente são estáveis termicamente (LIMA *et al.*, 2012).

Estes suportes são particularmente atraentes para a aplicação em reações heterogêneas envolvendo grandes moléculas orgânicas onde as zeólitas microporosas não podem ser utilizadas (KLIMOVA *et al.*, 2008).

Materiais micro e mesoporosos fornecem um sistema de poros bimodal e combina os benefícios de cada tipo de tamanho dos poros, melhorando potencialmente a eficiência catalítica da zeólita, pois aumenta a zona de reação, conforme ilustrado pela Figura 1. Assim, tem sido gerado grande interesse na síntese de compósitos bimodais de resultados combinados das peneiras moleculares micro e mesoporosas (ZHANG *et al.*, 2003).

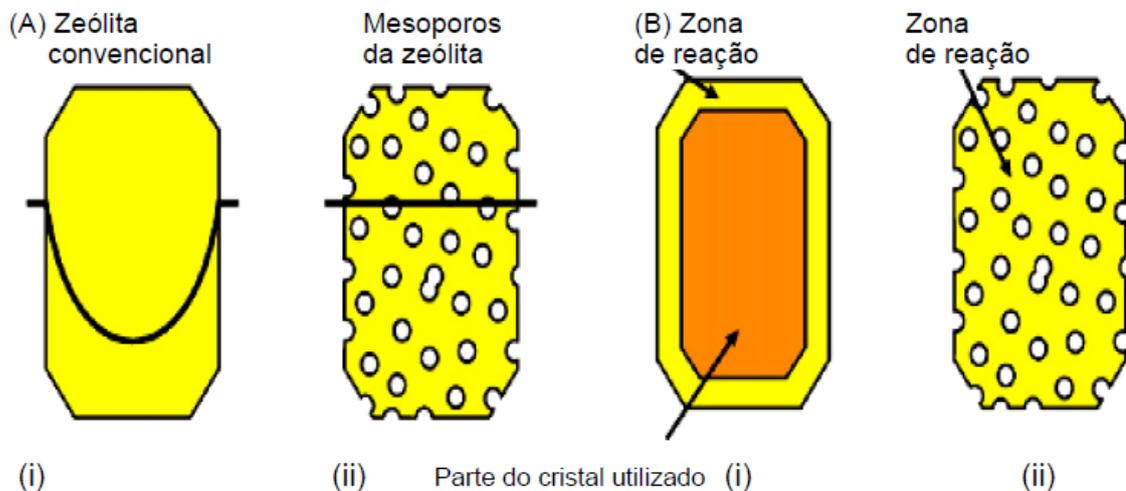


Figura 1: Ilustração do aumento da concentração de reagentes no interior dos cristalitos de uma zeólita pela presença de mesoporos. Fonte: Christensen *et al.*, 2007.

Materiais híbridos micro e mesoporosos são definidos como uma combinação de duas estruturas inorgânicas intimamente ligadas através de um sistema homogêneo, cujas propriedades originam-se das características individuais de cada um dos componentes.

Estes materiais são muito interessantes porque combinam a elevada atividade catalítica das zeólitas com a fácil acessibilidade das estruturas mesoporosas. Estas estruturas híbridas, em sua maioria, são compostas por aluminossilicatos de fases cristalina e amorfa com a estrutura formada por um combinado de micro e mesoporosos, e estão atraindo a

atenção de pesquisadores devido às suas potenciais aplicações em tecnologias de catálise e adsorção para as indústrias químicas e petroquímicas (CORIOLANO *et al.*, 2013).

Diversas técnicas foram descritas na literatura para a síntese de materiais contendo micro e mesoporos. Karlsson e seus colaboradores (1999) desenvolveram fases MFI / MCM-41 utilizando a mistura de dois *templates* orgânicos em diferentes tempos de cristalização. Coriolano *et al.* (2013) sintetizaram estruturas micro e mesoporosas ZSM-5 / MCM-41, utilizando a mesma técnica de mistura de *templates*.

A criação de mesoporos desordenados (5-50 nm) em cristais de zeólita por pós-tratamentos, como tratamento com vapor e tratamentos químicos (ácido, alcalino, EDTA, etc.) têm sido relatados por um longo período de tempo (Figura 2). Contudo, os pós-tratamentos resultam em uma diminuição da cristalinidade da zeólita, o que pode influenciar as propriedades catalíticas em muitas reações. Além disso, estes tratamentos também levam à formação de fragmentos de aluminossilicatos amorfos, que tem efeito negativo para a transferência de massa (MENG *et al.*, 2009).

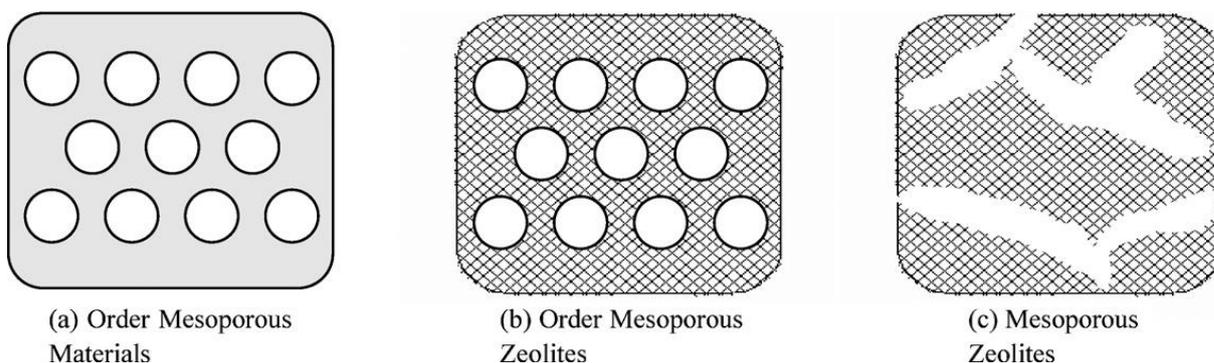


Figura 2: Classificação dos materiais mesoporosos. Fonte: Meng *et al.*, 2009.

Wang e colaboradores (2007) sintetizaram a zeólita MFI mesoporosa através do preenchimento dos poros da estrutura mesoporosa da SBA-15 com carbono, para que a estrutura não entrasse em colapso durante o crescimento dos cristais, adição do direcionador orgânico e água e posterior aquecimento a 130°C.

Alguns autores utilizam tratamento básico para criar mesoporos em zeólitas microporosas. Li *et al.* (2013) utilizaram este tipo de tratamento para sintetizar a zeólita contendo micro e mesoporos H-ZSM-5/MCM-41.

Em 2003, Zhang e colaboradores sintetizaram uma zeólita contendo micro e mesoporos através de tratamento térmico da zeólita comercial. De acordo com os autores, as

características dos poros podem ser controladas com a variação nas condições de tratamento térmico.

Ogura *et al.* (2007 & 2011) desenvolveram estruturas cristalinas compostas por micro e mesoporos a partir do transporte pela fase vapor da estrutura mesoporosa Al-SBA-15 preenchida com carbono. Os autores observaram que o carbono funciona não só como material de preenchimento para manter a estrutura mesoporosa, mas também como um controlador de difusão para ajustar a velocidade de formação da unidade zeolítica. Neste trabalho, este mesmo método será utilizado.

2.3. SBA-15

Embora as zeólitas tenham sido utilizadas em muitos campos (tais como adsorção, troca iônica e catálise), durante muitos anos, os seus poros relativamente pequenos (<2 nm) impediam o acesso das moléculas mais volumosas. A síntese de materiais mesoporosos (2-50 nm) foi capaz de superar este inconveniente (DRAGOI *et al.*, 2008).

A sílica mesoporosa ordenada Santa Barbara Amorphous-15 (SBA-15) foi descoberta em 1998 por Zhao e seus colaboradores, utilizando surfactantes poliméricos neutros, como o Pluronic 123 como direcionador de estrutura. A Figura 3 ilustra os estágios da formação da estrutura da SBA-15.

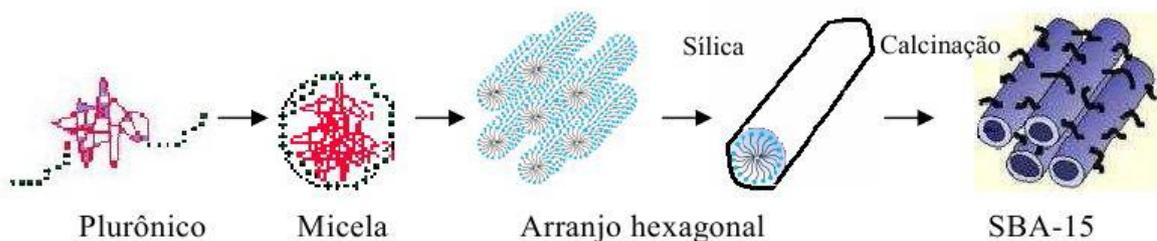


Figura 3: Mecanismo de formação da SBA-15. Fonte: Zhao *et al.*, 1998.

Originalmente, a SBA-15 foi considerada estruturalmente análoga à MCM-41, particularmente ao que se referia ao sistema de poros hexagonais paralelos. Acreditava-se que a principal diferença fosse as paredes mais espessas da SBA-15 (ZHAO *et al.*, 1998). A Figura 4 ilustra a estrutura hexagonal dos canais da MCM-41 e SBA-15. No entanto, estudos detalhados de adsorção mostraram que além da mesoporosidade, a SBA-15 apresentava quantidade significativa de microporos (RYOO *et al.*, 1999). Jun *et al.* (2000), demonstraram

experimentalmente a ocorrência de microporosidade por meio da síntese de réplicas de carbono.

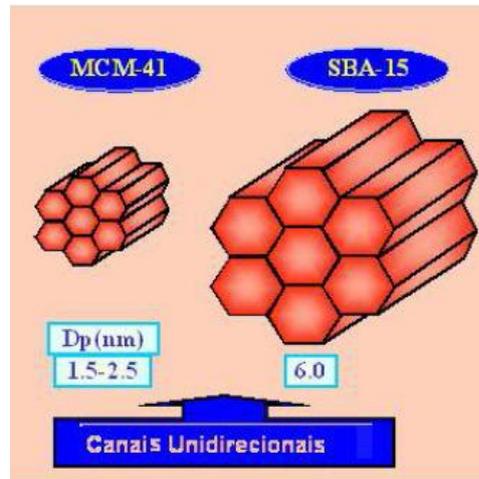


Figura 4: Canais hexagonais presentes nas sílicas mesoporosas MCM-41 e SBA-15. Fonte: Ogura *et al.*, 2005

Esta evidência direta de que os microporos estão efetivamente ligados aos canais mesoporosos facilita a difusão dentro de toda a estrutura porosa. Permite que a réplica de carbono possa ser estável após a remoção da sílica ou que a estrutura não colapse durante a realização de uma síntese através do procedimento de transporte pela fase vapor, que é o caso deste trabalho. Tais procedimentos não foram possíveis com a utilização da matriz de sílica mesoporosa com a ausência dos microporos MCM 41 (OGURA *et al.*, 2005).

Galameau e seus colaboradores (2002) mostraram que além dos microporos, alguns mesoporos secundários também conectam os canais mesoporos paralelos.

Comparada com zeólitas microporosas, a SBA-15 caracteriza-se por poros de tamanho maiores e permite que moléculas volumosas possam entrar nos poros. Adicionalmente, possui maior estabilidade hidrotérmica e paredes mais espessas (3,1-6,4 nm) em comparação com outros materiais mesoporosos (DRAGOI *et al.*, 2008).

Entretanto, materiais constituídos exclusivamente por sílica, como a SBA-15, são desprovidos de sítios ativos em sua estrutura. Para sua utilização, a incorporação de heteroátomos faz-se necessária (TAGUSHI *et al.*, 2005).

Duas abordagens são tipicamente utilizadas na síntese de aluminossilicatos mesoporosos: a síntese direta e a impregnação pós-síntese. Na síntese direta, o precursor do íon metálico é condensado com o precursor da espécie de silício antes da etapa de síntese hidrotérmica. Os átomos de silício são substituídos isomorficamente na rede pelos correspondentes íon metálicos. O íon utilizado neste trabalho será o Al³⁺. Na impregnação

pós-síntese não se pode assegurar que os componentes ativos se encontrem localizados exclusivamente nos canais dos materiais mesoporosos.

As diferenças entre as propriedades da adsorção de sílica-aluminas amorfas e zeólitas microporosas e cristalinas já foram observadas. A cristalinidade da rede contribui amplamente para a força dos sítios ácidos das zeólitas. Por este motivo, sílica-aluminas foram, em muitas aplicações, substituídas por zeólitas como catalisadores ácidos.

Alumino silicatos amorfos são atualmente utilizados como matrizes mesoporosas para hidrotratamento ou craqueamento catalítico e como matéria-prima para a síntese de zeólitas (MORSLI *et al.*, 2007).

No entanto, a estrutura eletricamente neutra da sílica oferece a materiais como a SBA-15 uma acidez fraca devido aos grupos silanóis localizados nas paredes dos poros (LI *et al.*, 2010). Por este motivo, neste trabalho é realizada incorporação de alumínio na estrutura da SBA-15 através da síntese direta, usando como base um trabalho anterior do grupo (ARAÚJO, 2013).

2.4. Mordenita

Apesar de a mordenita ser considerada uma das oito zeólitas naturais de maior abundância para a exploração comercial, sua forma natural vem sendo substituída há décadas pela forma sintética (MORTIER *et al.*, 1978).

Zeólitas naturais são adequadas para aplicações em que a pureza não é importante ou quando grandes quantidades são necessárias. As zeólitas naturais podem ser utilizadas como catalisadores, após concentração e purificação, contudo, a maior eficiência e o controle de qualidade realizados na síntese de zeólitas superam quaisquer potenciais vantagens de custo das zeólitas naturais (PUJADÓ *et al.*, 1992).

A mordenita sintética, devido à sua pureza e estrutura de poros controlada, é melhor adaptada para satisfazer as exigências rigorosas impostas às peneiras moleculares na adsorção e processos catalíticos. É cada vez mais utilizada como peneira molecular nas separações adsorptivas de gases ou de misturas líquidas que envolvam componentes ácidos. Também encontra extensiva aplicação como catalisador para várias reações industrialmente importantes como hidrocraqueamento, hidroisomerização, alquilação, reforma e craqueamento. (BAJPAI, 1986).

Em seu trabalho, Simoncic & Armbruster (2004) descreveram a estrutura cristalina da mordenita como folhas enrugadas. Estas folhas estão ligadas por quatro tetraedros que

permitem a observação de dois tipos de séries de canais: (1) paralelos ao eixo c, de formato elipsoidal com abertura de $6,5 \times 7,0 \text{ \AA}$, constituído por 12 tetraedros (12MR) e, ainda de 8 tetraedros (8MR), fortemente comprimidos, com abertura de $2,6 \times 5,7 \text{ \AA}$; e (2) paralelos ao eixo b, formado por 8 tetraedros (8MR) de abertura de $3,4 \times 4,8 \text{ \AA}$, que conecta os grandes canais com aqueles fortemente comprimidos. A estrutura da mordenita está ilustrada na Figura 5.

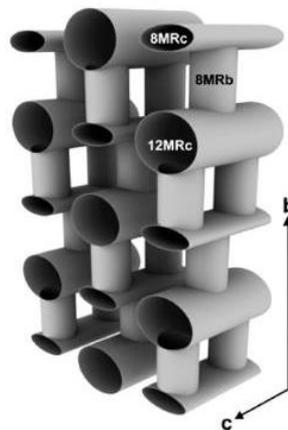


Figura 5: Estrutura da mordenita. Fonte: Adaptado de Simoncic & Armbruster (2004).

Esta configuração de poros permite a difusão bidimensional apenas de moléculas pequenas, como N_2 , por exemplo. A difusão de moléculas maiores ocorre unidirecionalmente nos poros de maior abertura (BRAGA & MORGON, 2007).

Para melhorar o transporte físico nos canais unidimensionais, zeólitas mordenita são frequentemente submetidas a pós-tratamentos de desaluminação. Embora a desaluminação realmente provoque a geração de uma mesoporosidade adicional, esta retirada afeta diretamente as propriedades ácidas da estrutura. A facilidade de transporte adquirida pela introdução de mesoporos é parcialmente cancelada pela redução de densidade de sítios ácidos (BOVERI *et al.*, 2006).

Groen *et al.* (2007) conseguiram sintetizar a mordenita com micro e mesoporosidade através da extração controlada de sílica após sua síntese.

Li e colaboradores (2009) investigaram três métodos de síntese da mordenita mesoporosa: tratamento ácido seguido de um tratamento básico na mordenita tradicional, uso de um *soft template* (TPHAC) e uso de um *hard template* (negro de fumo). O melhor método foi a utilização dos tratamentos ácido e básico pós-síntese, onde conseguiram obter 100% de conversão de álcool benzílico a 80°C e pressão atmosférica, contra apenas 2% de conversão

com a utilização da mordenita tradicional. Os outros dois métodos não levaram à mordenita mesoporosa.

Várias fontes naturais de sílica e sílica-alumina como feldspatos, terra de diatomáceas, aluminossilicatos naturais e cinzas de casca de arroz têm sido utilizados para a síntese da mordenita. Entretanto, geralmente a mordenita é sintetizada a partir de produtos químicos como silicatos de sódio, hidróxido de alumínio e hidróxido de sódio. Por vezes, outras fontes químicas de sílica, tais como ácido silícico e gel de sílica também são utilizados (BAJPAI, 1986).

Neste trabalho, a fonte de sílica utilizada para a síntese da mordenita será a estrutura mesoporosa da Al-SBA-15. Para realizar tal procedimento, os poros da estrutura da Al-SBA-15 serão preenchidos com carbono e, posteriormente, será realizado o transporte pela fase vapor para a cristalização da zeólita.

2.5. Síntese Agitada

O primeiro registro de síntese da Al-SBA-15 em reator agitado ocorreu no trabalho de ARAÚJO, 2013. Em seu trabalho, Araújo (2013) conseguiu mostrar que com o uso da agitação, o tempo de reação poderia ser reduzido de 24h (tempo utilizando autoclaves estáticas descrito na literatura) para 8 horas. Possivelmente, esta formação da estrutura em menor tempo ocorreu devido à melhora na transferência de massa dos reagentes ocasionada pela agitação. Além desta conclusão, também foi realizado um *scale up* de um reator de 300 mL para um de 5 L de volume. Entretanto, em seu estudo de ganho de escala não foram asseguradas as mesmas características de cisalhamento. O cisalhamento é uma variável de suma importância já que é capaz de melhorar a transferência de massa e contato entre os reagentes e pode, se utilizada em excesso, prejudicar a formação das micelas do surfactante, que funcionam como *template* para a formação da Al-SBA-15.

O *scale-up* envolve a seleção de inúmeras variáveis de mistura para alcançar o desempenho desejado em todas as escalas, bancada, piloto e grande escala. Isso é muitas vezes uma tarefa difícil, às vezes até impossível, usando semelhança geométrica, de modo que a utilização de impelidores não geométricos na bancada ou planta piloto em relação aos impelidores utilizados na planta industrial, muitas vezes permite a modelagem mais próxima dos requisitos da mistura a serem alcançados (PERRY & GREEN, 1999).

Para as operações de mistura, o critério de aumento de escala é habitualmente dado como a equação geral (MONTANE *et al.*, 2003):

$$N * D_a^n = constante$$

Onde N é a velocidade de rotação e D_a o diâmetro do impelidor. O expoente (n) depende das características específicas do processo.

No presente trabalho, esta será a equação utilizada nos cálculos de agitação.

2.6. Carbonização

Na grande maioria dos trabalhos recentes que envolvem a carbonização, a estrutura da peneira molecular é utilizada como molde para a síntese de carbonos mesoporosos (JOO *et al.*, 2001; HE *et al.*, 2009). Nesta aplicação, a sacarose é impregnada nos poros da estrutura mesoporosa juntamente com ácido sulfúrico diluído e, após a pirólise, a estrutura de sílica é removida pela dissolução em solução aquosa contendo NaOH e etanol (RYOO *et al.*, 1999; JUN *et al.*, 2000). Através deste procedimento é formada a réplica da SBA-15, chamada de CMK-3 (JUN *et al.*, 2000).

Ryoo e seus colaboradores (1999) reportaram a primeira composição de peneira molecular mesoporosa com estrutura de carbono. A síntese foi realizada utilizando sacarose como fonte de carbono e sílica mesoporosa cúbica MCM-48 como *template*. Os autores concluíram que o método de carbonização usando sacarose e ácido sulfúrico é apropriado devido à fácil e uniforme infiltração de carbono no interior da sílica mesoporosa.

Joo *et al.* (2001) sintetizaram o carbono mesoporoso CMK-1 utilizando a sílica mesoporosa MCM-48 como *template*. Para isto, estudaram a quantidade ideal de sacarose e ácido sulfúrico para a impregnação da sílica mesoporosa. Segundo eles, o excesso de açúcar causa a coagulação das partículas da MCM-48, ocasionando, conseqüentemente, a formação de carbono nanoporoso amorfo. Concluíram também que quando a impregnação é realizada em uma única etapa, uma rígida estrutura de carbono é formada. Desta forma, a inserção de sacarose apresenta um melhor rendimento quando realizada em duas etapas.

Os pesquisadores propuseram ainda que a função inicial do ácido sulfúrico é a conversão da sacarose em uma substância menos hidrofílica para que seja capaz de entrar nos poros da sílica durante a evaporação do solvente no processo de secagem. Destacaram que a quantidade de ácido sulfúrico é um importante fator para o controle de formação de carbono no interior dos poros, já que se a quantidade ótima for excedida poderá ocorrer a rápida

decomposição e polimerização da sacarose, dificultando o acesso do precursor aos poros da estrutura mesoporosa.

Parmentier *et al.* (2004) analisaram a síntese de carbonos mesoporos utilizando diferentes rotas de infiltração e várias fontes de carbono (sacarose, piche e propileno). Os escritores observaram em sua pesquisa que o *template* de sílica utilizado exerce grande influência sobre a morfologia dos poros, já que a réplica de carbono apresenta poros com a forma da matriz utilizada. Concluíram também que outro fator de forte influência estrutural é a natureza do precursor de carbono. Cada precursor tem seu próprio teor máximo de carbono que deve ser infiltrado em cada impregnação. Foi observada a presença de uma microporridade adicional quando a sacarose é utilizada.

Kim e seus colaboradores (2004) utilizaram como fonte de carbono o *template* orgânico empregado na síntese da SBA-15. Antes da calcinação para a retirada do Plurônico (P123) é feita a pirólise do material com solução de ácido sulfúrico como catalisador. No entanto, apesar do P123 ter sido convertido satisfatoriamente a carbono, sua quantidade não é suficiente para preencher todo o interior do poro da estrutura mesoporosa, formando apenas um preenchimento parcial próximo das paredes, conforme ilustrado na Figura 6.

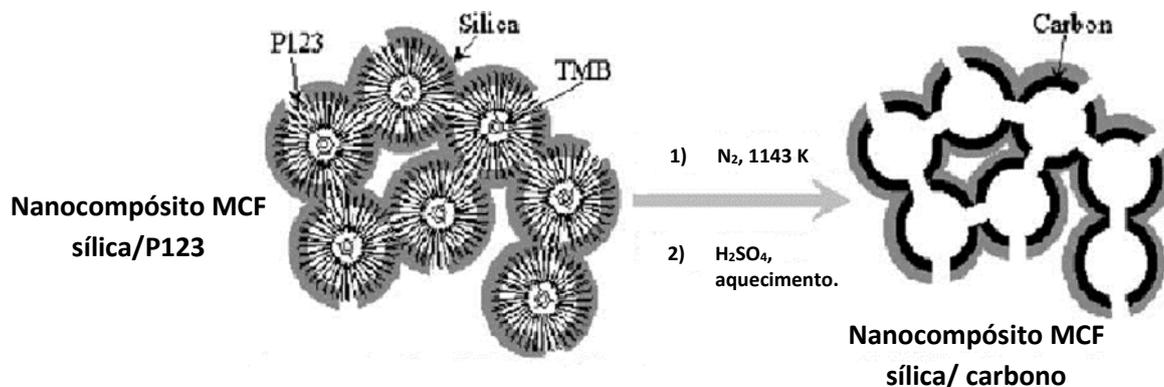


Figura 6: Diagrama esquemático da síntese direta de materiais de carbono a partir da carbonização de seu *template* orgânico. Fonte: Adaptado de Kim *et al.*, 2004.

Em 2007, Vinu *et al.* investigaram a influência exercida pela alteração da razão mássica sacarose/sílica nos parâmetros estruturais do carbono mesoporoso CMK-3, o qual utiliza a SBA-15 como *template*. Foram preparadas amostras com diferentes proporções sacarose/sílica e concluiu-se que a razão de 1,25 é a melhor condição para preparar o carbono com os mesoporos bem ordenados e com bons parâmetros texturais e estreita distribuição de poros.

O objetivo da carbonização neste trabalho é preencher integralmente os poros da Al-SBA-15 para evitar o colapso da estrutura devido à força de crescimento dos cristais da

zeólita, garantindo, desta forma, que os mesoporos estejam intactos após o VPT. Por este motivo, o método desenvolvido por Kim e seus colaboradores (2004), apesar de utilizar o *template* como fonte de carbono, reduzindo os custos da síntese, não é aplicável neste caso. Desse modo, a carbonização será realizada de maneira similar aos trabalhos já relatados na literatura por Joo *et al.* 2001 e outros pesquisadores, com a diferença de que após a pirólise será realizado o transporte na fase vapor para que seja formada a mordenita, sintetizada utilizando como fonte de sílica as paredes da estrutura da Al-SBA-15, e após a formação desta nova estrutura, o carbono utilizado como suporte para que a estrutura não colapse é removido, através de calcinação.

2.7. Transporte Pela Fase Vapor

Durante um longo período acreditou-se que zeólitas somente poderiam ser formadas via processo intermediado por solução, e com o solvente sendo quase exclusivamente a água. A possibilidade de formar uma zeólita sem qualquer adição de água em um processo de síntese com pó sempre foi excluído (ALTHOFF *et al.*, 1994).

Com o objetivo de reduzir o consumo de materiais orgânicos na síntese de zeólitas, Xu *et al.* (1990) desenvolveram um novo método onde o gel amorfo com os reagentes para a formação da zeólita é colocado em um suporte dentro da autoclave, de modo que o material em pó não tenha contato com a solução de solventes, colocada no fundo da autoclave. Há apenas o contato da mistura de reagentes com o vapor d'água contendo os solventes direcionadores de estrutura. A localização e intensidade dos picos das amostras preparadas pelos autores foram similares às da zeólita ZSM-5, indicando que o método de transporte pela fase vapor poderia ser amplamente aplicado na síntese de materiais cristalinos.

Kim *et al.* (1993) descreveram o método de transporte pela fase vapor (VPT) como sendo o uso de um agente direcionador de estrutura volátil em solução aquosa vertido no fundo da autoclave e então um gel seco colocado no meio, sem contato com a solução. Sob aquecimento, os vapores alcançam o gel seco e provocam a cristalização. Na

Figura 7 é ilustrado o esquema da autoclave utilizada para o VPT.

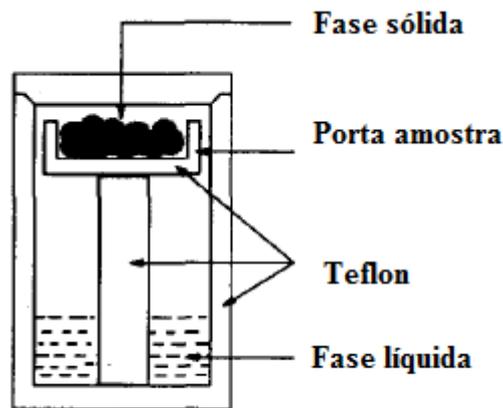


Figura 7: Ilustração esquemática da autoclave e suporte de amostras utilizados para a síntese de zeólitas pelo método de transporte da fase vapor. Fonte: Kim *et al.*, 1993.

O método VPT apresenta a vantagem de todas as espécies envolvidas na formação das estruturas dos cristais micro ou mesoporosos permanecerem na fase sólida, em contraste com os casos de síntese hidrotérmica, onde o material necessário à cristalização encontra-se disperso em solução aquosa e fases gel (sólida).

Além do aspecto científico descrito acima, algumas vantagens para a indústria podem ser desenhadas como se segue (MATSUKATA *et al.*, 1999):

- (1) Síntese de zeólitas possuindo a mesma razão $\text{SiO}_2 / \text{MxO}_y$ em relação à do gel original;
- (2) Possível produção contínua de zeólitas;
- (3) Redução do consumo de onerosos agentes orgânicos direcionadores de estrutura;
- (4) Cristalização rápida;

Matsukata *et al.* (1999) apresentou uma comparação entre a composição do gel utilizado na síntese pelo método VPT com a composição típica dos géis reportados pela síntese hidrotérmica convencional. Como é possível observar através da Figura 8, a formação da zeólita ocorre com menores razões $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ que os utilizados no método de síntese hidrotérmica, sugerindo que o método VPT tem a possibilidade de expandir a composição de formação das zeólitas.

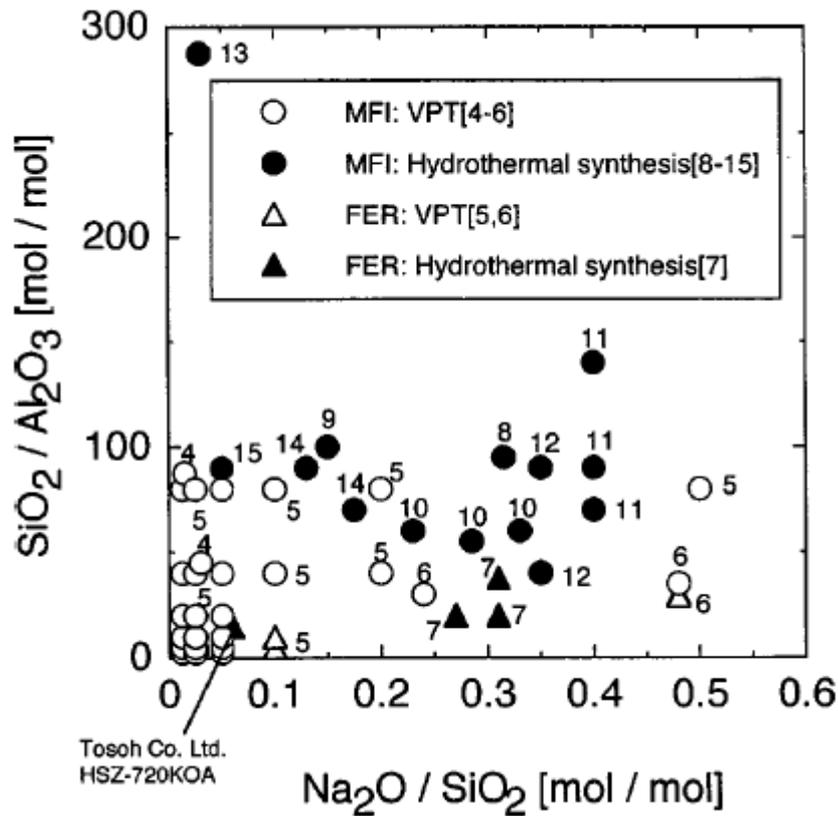


Figura 8: Composição do gel para síntese de MFI e FER. Fonte: Matsukata *et al.*, 1999.

A partir das propriedades da água pura, estima-se que a pressão autógena no interior da autoclave a 175 °C é suficiente para provocar a condensação capilar dentro dos poros do óxido amorfo.

Assim, a água provavelmente se condensa em microporos no interior das partículas de óxido amorfas. Esta pequena quantidade de água provavelmente irá dissolver alguns dos óxidos e estabelecer um equilíbrio líquido-vapor com qualquer amina que estiver presente na fase vapor.

A composição local desta fase de água não irá corresponder exatamente a da fase líquida na parte inferior da autoclave devido às espécies inorgânicas dissolvidas. A cristalização da zeólita começa no interior das partículas de óxido amorfas e vai em direção à superfície das partículas.

Deste modo, a homogeneidade do óxido de partida é crítico para a pureza do produto obtido pelo método de transporte em fase de vapor de zeólitas cristalinas.

Matsukata e colaboradores (1999) investigaram amplamente um novo método de síntese de zeólitas chamado conversão com gel seco. O mérito deste método para a síntese de zeólitas mesoporosas é que a nucleação das zeólitas ocorre sobre a superfície de materiais mesoporosos usando estes aluminossilicatos como fonte de sílica para a formação das

zeólitas. Usando o método de transporte da fase de vapor, uma zeólita mesoporosa pode ser facilmente obtida sem a necessidade da mistura física dos componentes (OGURA *et al.*, 2005).

Ogura *et al.* (2005) prepararam a zeólita ZSM-5 com mesoporos através do transporte pela fase vapor utilizando a Al-SBA-15 como fonte de sílica. Após a síntese tradicional da SBA-15 e a incorporação pós-síntese do alumínio, sacarose foi adicionada nos mesoporos da peneira molecular de acordo com o procedimento para obtenção de CMK-3. Após a carbonização, o VPT foi realizado e foi possível observar a formação da zeólita ZSM-5 com atividade similar à comercializada. O diagrama esquemático encontra-se na Figura 9:

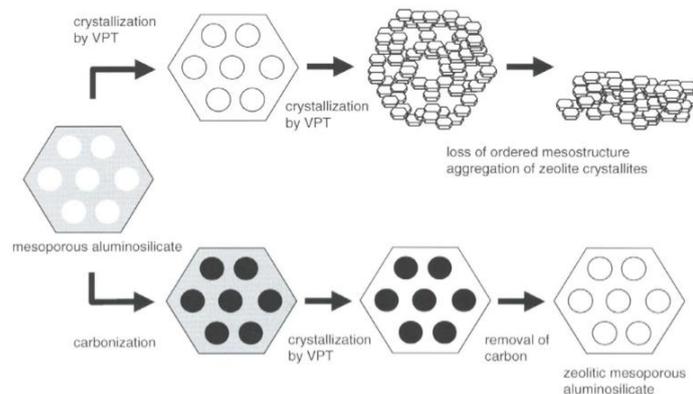


Figura 9: Diagrama esquemático da cristalização seletiva do material mesoporoso em zeólita. Fonte: Ogura *et al.*, 2005.

Como é possível observar na figura acima, caso a etapa de carbonização – inserção de carbono no interior dos poros – não seja realizada, há o colapso do material poroso.

Neste trabalho, o transporte pela fase vapor foi utilizado para sintetizar a zeólita mordenita mesoporosa a partir da Al-SBA-15. O alumínio foi incorporado na estrutura da SBA-15 durante a síntese em reator agitado, de acordo com Araújo (2013). A fonte de carbono utilizada foi a sacarose na presença de ácido sulfúrico, e o VPT ocorreu na presença de vapor d'água e de vapor d'água com direcionadores orgânicos.

2.8. Métodos de Caracterização

2.8.1. Difratometria de raio X

O conhecimento estrutural de um catalisador é de suma importância devido à obtenção de informações a respeito de sua estrutura cristalina e estado químico dos elementos que o

constituem, bem como a dimensão de seus cristais. A difratometria de raio X é amplamente utilizada na catálise heterogênea.

A difração de raios X pode ser definida como a interação elástica entre um feixe de raios X monocromático e uma amostra de um sólido. No caso particular da matéria cristalina pode observar-se uma difusão intensa da radiação em direções discretas – difração.

Sendo a amostra constituída por um grande número de cristalitos, existe sempre um dado número destes para as quais se verifica a relação de Bragg entre o ângulo de incidência da radiação e uma família de planos cristalinos, definida pelos índices de Miller (h k l):

$$\text{sen } \theta = \frac{n\lambda}{2d(hkl)}$$

A relação de Bragg define as direções possíveis de eventuais raios difratados. Dados suplementares são igualmente fornecidos pelas intensidades da radiação difratada. Estas intensidades estão ligadas, por um lado, ao conteúdo da malha cristalina elementar e, por outro, à forma dos cristais.

A análise qualitativa apoia-se na comparação entre o espectro de difração X da amostra em estudo e uma ficha ASTM (American Society for Testing Materials). Para conhecer a natureza química dos compostos a identificar, utilizam-se catálogos onde as substâncias estão classificadas (ordem alfabética, por elemento principal, entre outros). A identificação considera-se efetuada logo que se encontra um registro contendo uma lista de pares $|d(hkl)|$, $I(hkl)$ idêntica à do composto a identificar.

A difração de raios X foi utilizada neste trabalho com o objetivo de examinar a cristalização das amostras iniciais de Al-SBA-15 para a possível formação da zeólita mordenita.

A Figura 10 mostra o difratograma de raio X padrão da SBA-15 e da Al-SBA-15. É possível visualizar que tanto a SBA-15 como a Al-SBA-15 têm padrões muito semelhantes com três picos característicos bem resolvidos que são atribuídas aos índices de Bragg 100, 110 e 200, respectivamente. Comparando a Figura 10 (a) e (b), os picos de difração da Al-SBA-15 foram deslocadas para valores ligeiramente mais baixos do que os de SBA-15. Isto é o resultado da inserção de alumínio (LIANG *et al.*, 2007).

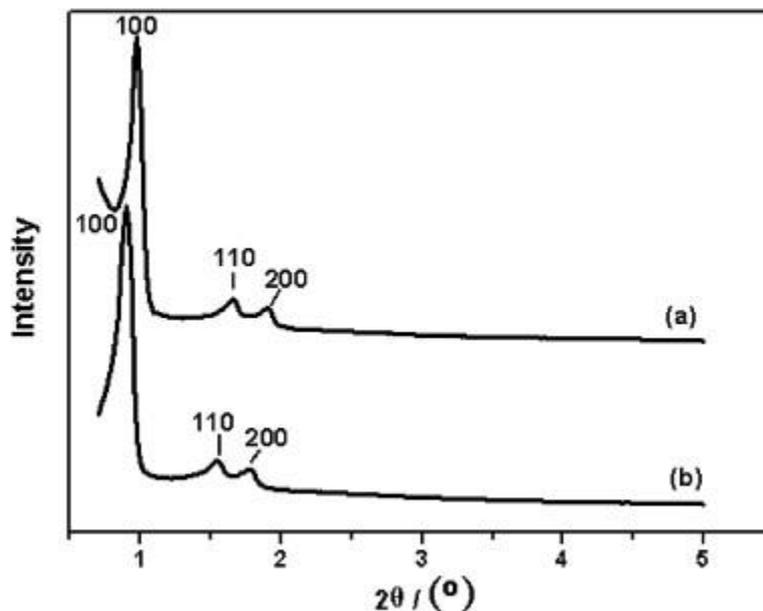


Figura 10: DRX padrão da: (a) SBA-15 e (b) Al-SBA-15. Fonte: Liang *et al.*, 2007.

A Figura 11 ilustra o DRX da mordenita padrão. Os valores dos picos de difração característicos em 2θ são, aproximadamente, $6,54^\circ$, $8,76^\circ$, $9,78^\circ$, $13,56^\circ$, $15,30^\circ$, $19,74^\circ$, $22,40^\circ$, $25,80^\circ$, $26,43^\circ$, $27,74^\circ$ e $31,06^\circ$. Os picos estão associados com os planos [110], [020], [200], [111], [310], [330], [150], [202], [350], [132] e [402], respectivamente (NARAYANAN *et al.*, 2015).

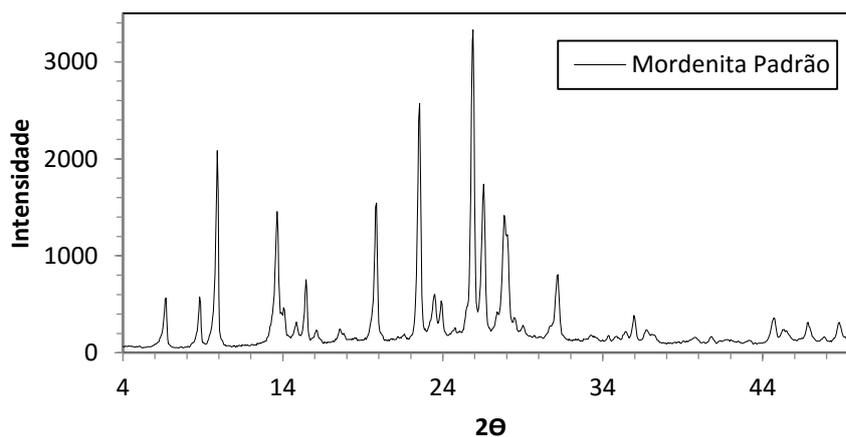


Figura 11: Difratograma de raios X padrão da mordenita. Fonte: Autor.

Os difratogramas da Al-SBA-15 e da mordenita servirão como fonte de comparação para os materiais sintetizados neste trabalho.

2.8.2. Área superficial

Um dos principais parâmetros a ser determinado na caracterização de um catalisador sólido é sua área específica, ou área de superfície total do sólido por unidade de massa. O ideal é que a superfície disponível seja a maior possível para que os reagentes tenham uma maior área de contato com o catalisador, facilitando a conversão dos produtos.

O método mais comum de determinação da área específica de um sólido baseia-se na determinação da quantidade necessária de um adsorvato para formar uma monocamada sobre a superfície a ser medida. Os adsorvatos normalmente utilizados para esse fim são gases, portanto, é necessário o estudo da interação entre o gás e o sólido no processo de adsorção.

A quantidade de gás adsorvida é função da interação entre o gás e o sólido, sendo, portanto, dependente da natureza dessas espécies. O processo de adsorção pode ser classificado como um processo físico ou químico, dependendo do tipo de força envolvida: a adsorção física, também denominada adsorção de van der Waals, é causada por forças de interação entre as moléculas. A adsorção química ou quimissorção envolve interações específicas entre o adsorvente e o adsorvato com energia quase tão alta quanto à de formação de ligações químicas. A Tabela 1 apresenta as principais diferenças entre adsorção física e química (TEIXEIRA *et al.*, 2001).

Tabela 1: Principais diferenças entre adsorção física e adsorção química. Fonte: Silva *et al.*, 2008.

Adsorção Física	Adsorção Química
Causada por forças de van der Waals.	Causada por forças eletrostáticas e ligações covalentes.
Não há transferência de elétrons.	Há transferência de elétrons.
Calor de adsorção varia de 2 a 6 Kcal/mol.	Calor de adsorção de 10 a 200 Kcal/mol.
Fenômeno geral para qualquer espécie.	Fenômeno específico e seletivo.
A camada adsorvida pode ser removida por aplicação de vácuo à temperatura de adsorção.	A camada adsorvida só é removida por aplicação de vácuo e aquecimento a temperatura acima da de adsorção.
Formação de multicamadas abaixo da temperatura crítica.	Somente há formação de monocamadas.
Acontece somente abaixo da temperatura crítica.	Acontece também a altas temperaturas.
Lenta ou rápida.	Instantânea.
Adsorvente quase não é afetado.	Adsorvente altamente modificado na superfície.

A construção de uma isoterma de adsorção é de suma importância quando o objetivo é obter informações sobre a área específica e a estrutura porosa de um sólido. Sua forma revela detalhes sobre as características do material.

A isoterma mostra a relação entre a quantidade molar de gás n adsorvida ou dessorvida por um sólido, a uma temperatura constante, em função da pressão do gás. A Figura 12 ilustra os possíveis tipos de isotermas encontradas neste tipo de análise.

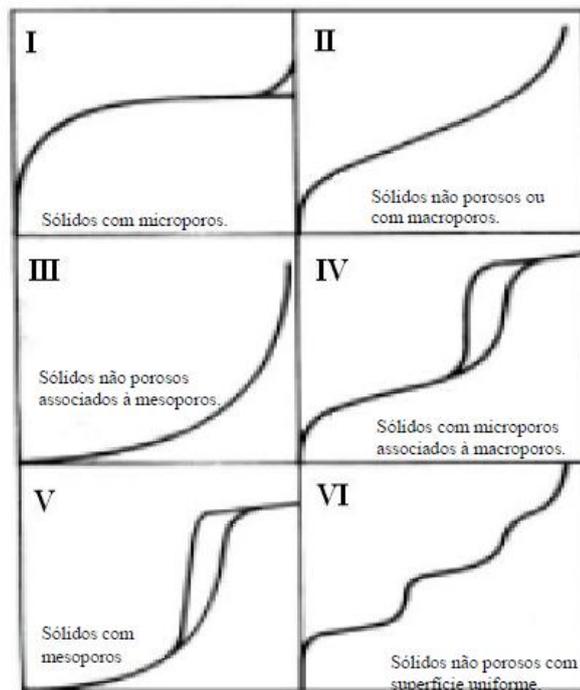


Figura 12: Isotermas (n versus P/P_0) do tipo I ao tipo VI. Fonte: Silva *et al.*, 2008.

A isoterma do tipo I é característica de sólidos com microporosidade. As isotermas do tipo II e IV são típicas de sólidos não porosos e de sólidos com poros razoavelmente grandes, respectivamente. As isotermas do tipo III e V são características de sistemas onde as moléculas do adsorvato apresentam maior interação entre si do que com o sólido (esses tipos não são muito interessantes para a análise da estrutura porosa). A isoterma do tipo VI é obtida através da adsorção do gás por um sólido não poroso de superfície quase uniforme, o que representa um caso muito raro entre os materiais mais comuns (TEIXEIRA *et al.*, 2001).

É importante ressaltar que a ausência de histerese não significa a ausência de porosidade, já que alguns formatos de poros podem levar a processos iguais de adsorção e dessorção. A histerese é um fenômeno que resulta da diferença de mecanismos de condensação e evaporação do gás adsorvido, e este processo ocorre em diferentes valores de pressão relativa, e sua forma é determinada principalmente pela geometria dos poros.

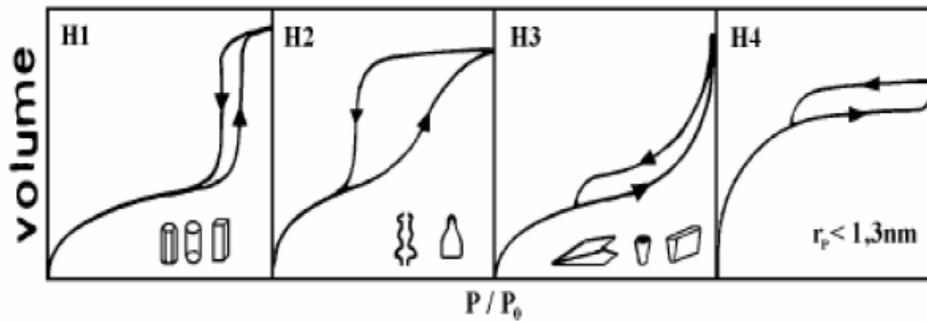


Figura 13: Tipos mais frequentes de histereses em isotermas de adsorção e a relação com os formatos do poro: P_0 é a pressão de saturação e P é a pressão de equilíbrio. Fonte: Rodella, 2001.

A histerese do tipo H1, apresentada na Figura 13, é encontrada em materiais cujos poros são regulares, de formato cilíndrico e/ou poliédrico com as extremidades abertas. O tipo H2 é formado pela composição de poros cilíndricos, abertos e fechados com estrangulações, resultando numa morfologia irregular do tipo “garrafa”. Na histerese H3 os poros apresentam formatos de cunhas, cones e/ou placas paralelas. O tipo H4 ocorre em sólidos cujo raio do poro (r_p) é menor que 1,3 nm, ou seja, com dimensões da molécula do adsorvato, a morfologia dos poros não é definida (RODELLA, 2001).

CAPÍTULO III

3. MATERIAL E MÉTODOS

Este capítulo descreve todos os procedimentos e metodologias experimentais utilizados na execução deste trabalho. De forma geral, este trabalho foi dividido em três partes. Na primeira parte foi feito um estudo para otimizar a síntese da Al-SBA-15 com aumento de escala (reator de 5 galões). Este teve como ponto de partida um trabalho anterior do grupo (ARAÚJO, 2013) em que a Al-SBA-15 foi sintetizada de acordo com o fluxograma apresentado na Figura 14, diferindo deste trabalho apenas na etapa de envelhecimento. Na segunda etapa, a amostra da Al-SBA-15, impregnada com uma solução de sacarose, tinha seus poros preenchidos por carbono em um procedimento de carbonização a temperatura elevada e em atmosfera inerte. Esta etapa foi baseada no procedimento relatado por Ryoo *et al.*, 2000 e ilustrado no fluxograma da Figura 15.

A amostra de Al-SBA-15 tendo seus poros preenchidos com carbono era então utilizada para a síntese da mordenita em meio seco, utilizando a técnica de transporte pela fase vapor (VPT), em um procedimento baseado no trabalho de Matsukata *et al.*, 1999. Nesta etapa, foram variadas algumas condições de síntese, com formação de gel seco com agitação; com formação de gel seco em estufa; sem a formação do gel, apenas com a mistura homogênea dos reagentes em pó; com e sem direcionador orgânico.

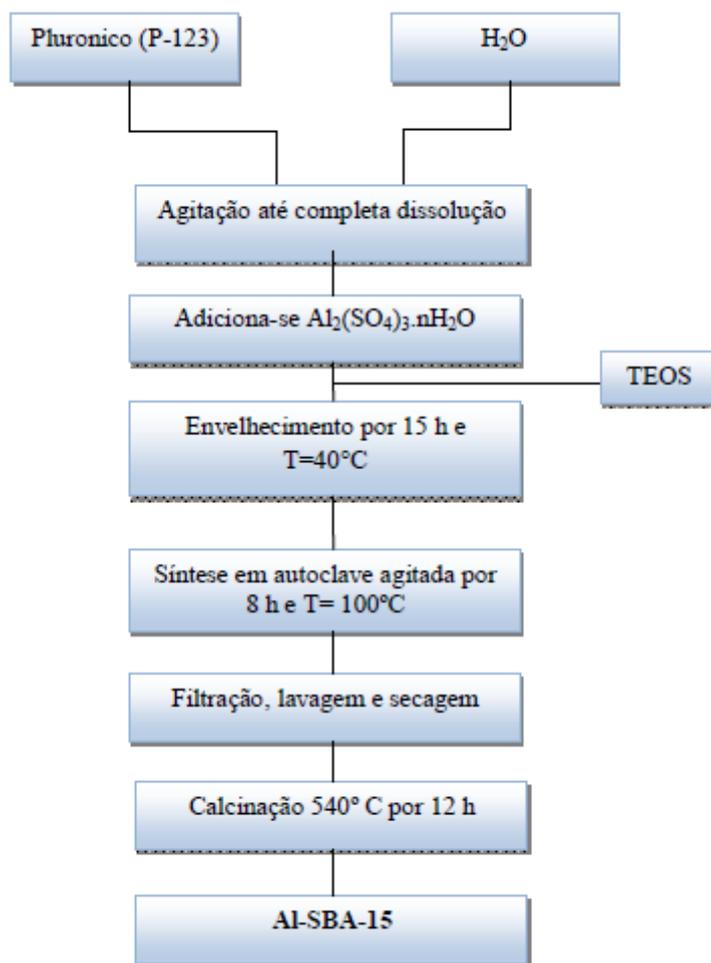


Figura 14: Fluxograma do procedimento de síntese da Al-SBA-15 segundo Araújo, 2013. Fonte: Araújo, 2013.

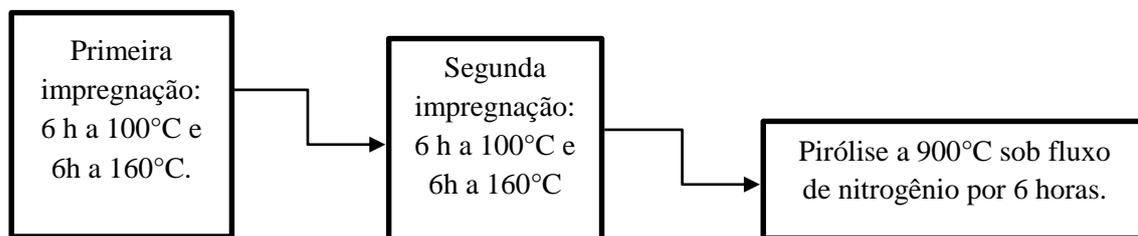


Figura 15: Fluxograma do procedimento de carbonização. Fonte: Adaptado de Ryoo *et al.*, 2000.

3.1. Síntese da Al-SBA-15 em Reatores Agitados

3.1.1. Síntese agitada da Al-SBA-15 em nível de bancada

Foram realizadas quatro diferentes sínteses da Al-SBA-15 em bancada para que o melhor método observado fosse então utilizado no ganho de escala para o reator de 5 galões. Nos métodos reportados na literatura, o envelhecimento do gel de síntese ocorre em bécher aberto para a atmosfera, o que permite que o etanol produzido na hidrólise do tetraetoxissilano evapore. Com o intuito de facilitar uma possível produção em grande escala, neste trabalho foi feito o estudo do envelhecimento já no interior do reator agitado onde ocorrerá a reação.

Inicialmente, a Al-SBA-15 foi sintetizada em reator autoclave agitado de 1L, de aço inox 316L da marca Parr Instruments. Esta amostra foi identificada como TV-SB1.

O gel de síntese foi preparado dissolvendo-se 21,89g de PEO₂₀-PPO₇₀-PEO₂₀ (PLURONIC-P123 - Sigma Aldrich) em 520,58g de H₂O deionizada por cerca de 30 minutos, até a completa dissolução. A esta solução, adicionou-se 10,70g de sulfato de alumínio (Bauminas - Cataguases) e agitou-se por aproximadamente 1 hora. Então, adicionou-se 46,84g de tetraetilortossilicato (TEOS - Sigma Aldrich) e o gel envelheceu a 40°C por 15 horas no reator com copo de teflon sob agitação de 100 rpm. O envelhecimento ocorreu com a válvula de exaustão fechada, que permaneceu de tal forma durante o aquecimento a 100°C por 8 horas, também a 100 rpm. O precipitado obtido foi filtrado, lavado com água quente e posteriormente seco a temperatura de 100°C por uma noite. Após a secagem, as amostras foram calcinadas a 540°C por 12 horas para remoção do direcionador de estrutura. Este aquecimento ocorreu a uma taxa de 10°C/min e sem fluxo gasoso.

Como nos relatos da literatura o envelhecimento é feito em bécher aberto, outras sínteses foram realizadas, em reator autoclave agitado de 300 mL da Parr Instruments (Figura 16), simulando esta condição.

Os géis de síntese foram preparados dissolvendo-se 6,57g de PEO₂₀-PPO₇₀-PEO₂₀ (PLURONIC-P123 - Sigma Aldrich) em 156,17g de H₂O deionizada por cerca de 30 minutos, até a completa dissolução. A estas soluções adicionou-se 3,21g de sulfato de alumínio (Bauminas - Cataguases) e agitou-se por aproximadamente 1 hora. Então, adicionou-se 14,05g de tetraetilortossilicato (TEOS - Sigma Aldrich) e os géis envelheceram a 40°C por 15 horas no reator com copo de teflon sob agitação de 300 rpm. O processo de envelhecimento foi realizado de três formas distintas: com a válvula de exaustão do reator aberta (TV-SB2), com a válvula de exaustão aberta e fluxo de ar comprimido de 500 mL/min (TV-SB3) e com a válvula de exaustão aberta e fluxo de 1000mL/min de ar comprimido (TV-SB4) para efeito de

comparação. O gel obtido em todos os casos foi aquecido a 100°C por 8 horas ainda no reator sob 300 rpm de agitação. Os precipitados obtidos foram filtrados, lavados com água quente e, posteriormente, secos a temperatura de 100°C por uma noite. Após a secagem, as amostras foram calcinadas a 540°C por 12 horas para remoção do direcionador de estrutura. O aquecimento ocorreu a uma taxa de 10°C/min e sem fluxo gasoso.

A Tabela 2 apresenta o descritivo das amostras avaliadas com seus respectivos parâmetros.

Tabela 2: Descritivo das amostras utilizadas no estudo da síntese agitada em nível de bancada.

Amostra	Volume do reator (mL)	Parâmetros
TV-SB1	1000	Agitação de 100 rpm; envelhecimento e síntese no reator com válvula de exaustão fechada.
TV-SB2	300	Agitação de 300 rpm; envelhecimento com válvula de exaustão aberta e síntese com válvula fechada.
TV-SB3	300	Agitação de 300 rpm; envelhecimento com fluxo de ar comprimido de 500 mL/min e síntese com válvula de exaustão fechada.
TV-SB4	300	Agitação de 300 rpm; envelhecimento com fluxo de ar comprimido de 1000 mL/min e síntese com válvula de exaustão fechada.



Figura 16: Reator de 300 mL utilizado nas sínteses da Al-SBA-15. Fonte: PROCAT.

3.1.2. Ganho de escala da síntese agitada da Al-SBA-15

Após a otimização das condições experimentais obtida no reator de bancada, foi feito o ganho de escala com os melhores parâmetros observados. A Al-SBA-15 foi sintetizada em reator autoclave agitado de 5 galões de volume, de aço inox 316L da marca Parr Instruments, conforme ilustrado na Figura 17.

Foram feitos dois experimentos no reator de 5 galões, conforme descrito na Tabela 3.

Tabela 3: Descritivo das amostras utilizadas no ganho de escala.

Amostra	Volume do reator (gal)	Parâmetros
TV-SB5	5	Agitação de 20 rpm com chicana; envelhecimento e síntese com válvula de exaustão fechada.
TV-SB6	5	Agitação de 20 rpm sem chicana; envelhecimento e síntese com válvula de exaustão fechada.

Os géis de síntese foram preparados dissolvendo-se 414,33g de PPO₇₀-PEO₃₀-PEO₇₀ (PLURONIC-P123 - Sigma Aldrich) em 9854,52g de H₂O deionizada por cerca de 30 minutos, até a completa dissolução. A esta solução adicionou-se 202,54g de sulfato de alumínio (Bauminas - Cataguases) e agitou-se por aproximadamente 1 hora. Então, adicionou-se 886,60g de tetraetilortosilicato (TEOS - Sigma Aldrich) e o gel envelheceu a 40°C por 15 horas no reator autoclave sob agitação de 20 rpm, com e sem chicana (TV-SB5 e TV-SB6, respectivamente) e com a válvula de exaustão fechada. Os géis obtidos foram aquecidos a 100°C por 8 horas ainda no reator sob 20 rpm de agitação e válvula de exaustão fechada. O precipitado obtido foi filtrado, lavado com água e posteriormente seco a temperatura de 100°C por uma noite. Após a secagem, as amostras foram calcinadas a 540°C por 12 horas, com taxa de aquecimento de 10°C/min, para remoção do direcionador de estrutura.



Figura 17: Reator de 5 galões utilizado na síntese da Al-SBA-15. Fonte: PROCAT.

3.2. Carbonização

As carbonizações foram realizadas segundo o procedimento descrito por Ryoo *et al.*, 2000, utilizando a melhor amostra gerada no ganho de escala. O procedimento é dividido em três etapas: duas etapas iniciais de impregnação de sacarose e a terceira etapa de pirólise do material resultante das duas anteriores. Na primeira impregnação, a cada 1 grama de Al-SBA-15 foi adicionada uma solução contendo 1,25g de sacarose, 0,14g de ácido sulfúrico e 5,00g de água. A mistura resultante foi colocada para secar a 100°C por 6 horas e depois, aumentou-se a temperatura para 160°C e permaneceu por mais 6 horas. Na segunda impregnação, à mistura resultante do processo anterior era adicionada uma solução contendo 0,8g de sacarose, 0,09g de ácido sulfúrico e 5g de água por grama de Al-SBA-15 utilizada inicialmente. O material foi submetido ao mesmo processo de aquecimento da primeira impregnação e, posteriormente, à pirólise, onde o pó, já com coloração escura, foi submetido a 900°C por 6 horas sob fluxo de aproximadamente 0,02L/g.min de nitrogênio e com taxa de aquecimento de aproximadamente 2°C/min. Após a pirólise, o material encontra-se pronto para ser utilizado na síntese da mordenita em meio seco através da técnica de transporte pela fase vapor.

3.3. Síntese da mordenita em meio seco

A síntese da mordenita em meio seco foi realizada em autoclaves estáticas de 300 mL, com porta amostras especiais de Teflon, conforme ilustrado nas Figura 18 e Figura 19.



Figura 18: Autoclave utilizada no VPT.

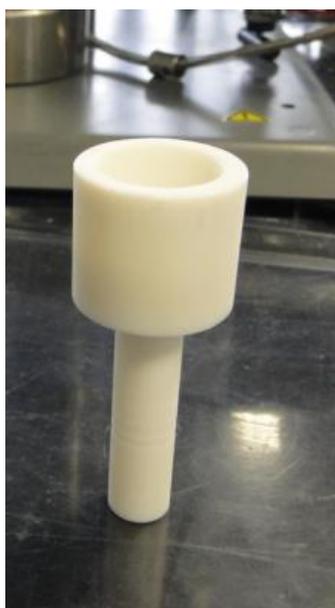


Figura 19: Porta amostras de Teflon utilizado no VPT.

Foram realizadas comparações entre os métodos de preparação descritos na literatura: preparação de gel seco em estufa, gel seco com agitação ou somente através da mistura dos componentes em pó, sem o processo de formação do gel. Também foi analisado o VPT da Al-SBA-15 com SAR 14 e SAR 20, ajustado através da adição de sílica amorfa, em diversos tempos de síntese. As amostras de SAR 20 foram preparadas através da adição de sílica amorfa à amostra já sintetizada de Al-SBA-15 de SAR 14. O uso de direcionador orgânico na

fase aquosa também foi avaliado e comparado ao uso somente de água. Todos os procedimentos visavam a formação da mordenita contendo micro e mesoporos.

3.3.1. Transporte pela fase vapor da Al-SBA-15 (SAR 14)

A Al-SBA-15 sintetizada no reator de 5 galões, de razão sílica/alumina 14, foi utilizada no VPT após a carbonização. Para isso, 4,85g da Al-SBA-15 carbonizada foram moídos e homogeneizados com 1,15g de hidróxido de sódio micropérolas (VETEC) em um graal. O material foi colocado em três autoclaves especiais com 30 mL de água deionizada por grama de sólido, sem contato com a amostra. As autoclaves foram aquecidas a 175°C por 24h, 72h e 120h para que a formação da mordenita fosse observada ao longo do tempo. Após este tempo, a amostra foi suspensa em água deionizada, filtrada e seca. Este sólido foi então submetida à troca iônica com sulfato de amônio em relação NH_4^+/Al igual a 10 e refluxo a 100°C por 2 horas. Após a troca, a amostra foi calcinada a 550°C por 12 horas com taxa de aquecimento de 10°C/min e sem fluxo gasoso.

3.3.2. Transporte pela fase vapor da Al-SBA-15 (SAR 20)

Foram moídos 3,49g de Al-SBA-15 (SAR 14) com 1,18g de NaOH micropérolas (VETEC) em um graal. À esta mistura foi adicionado 1,33g de CAB-O-SIL (CABOT) e, após a homogeneização, colocados nas autoclaves especiais com 30 mL de água deionizada por grama de amostra. As autoclaves foram aquecidas a 175°C por 24h, 72h e 120h para que a formação da mordenita fosse observada ao longo do tempo. As amostras resultantes foram submetidas aos mesmos tratamentos das amostras anteriores, ou seja, troca iônica e calcinação.

3.3.3. Comparação entre os tipos de preparo da amostra para o VPT

Três possíveis modos de preparo da amostra para o VPT foram avaliadas. São elas: utilização dos reagentes em pó, conforme subitens anteriores; preparação de um gel com os reagentes, com secagem em estufa; preparação de um gel com os reagentes, secos com agitação.

3.3.3.1. Síntese da mordenita por VPT com utilização dos reagentes em pó

Para comparação com os outros métodos, foi utilizada a amostra do subitem 3.3.1 sintetizada em 120h.

3.3.3.2. Síntese da mordenita por VPT através de gel de síntese seco em estufa

Neste procedimento, 1,54g de hidróxido de sódio em micropérolas (VETEC) foi dissolvido em 80g de água sob agitação por 10 minutos. À esta solução foi adicionado 6,46g de Al-SBA-15 (SAR 14) carbonizada e agitado por 30 minutos. O material resultante foi seco em estufa a 100°C por 24 horas.

Após este período, a amostra seca foi colocada no porta amostra especial com 30 mL de água deionizada por grama de sólido, sem contato com o pó. A autoclave foi aquecida a 175°C por 5 dias. Posteriormente a amostra foi filtrada, lavada com água deionizada quente e seca a 100°C por 12 horas. Após a secagem, foi feita a troca com sulfato de amônio e calcinação a 550°C por 12 horas com uma taxa de aquecimento de 10°C/min e sem fluxo de ar.

3.3.3.3. Síntese da mordenita por VPT através de gel de síntese seco sob agitação

Nesta síntese, 0,58g de hidróxido de sódio em micropérolas (VETEC) foi dissolvida em 80g de água deionizada sob agitação por 10 minutos. Após este tempo, 3,73g da Al-SBA-15 carbonizada (SAR 14) foi adicionada e a mistura foi agitada por mais 30 minutos para homogeneização. O material foi seco a 80°C sob agitação.

Após a secagem, a amostra foi colocada no porta amostra especial com 30 mL de água deionizada por grama de sólido, sem contato com o pó. A autoclave foi aquecida a 175°C por 5 dias. Posteriormente a amostra foi filtrada, lavada com água deionizada quente e seca a 100°C por 12 horas. Após a secagem, foi feita a troca com sulfato de amônio e calcinação a 550°C por 12 horas com uma taxa de aquecimento de 10°C/min e sem fluxo de ar.

3.3.4. Comparação entre a síntese da mordenita por VPT com e sem direcionador orgânico

Para esta comparação, duas amostras foram preparadas.

3.3.4.1. Síntese da mordenita por VPT utilizando vapor d'água

Na primeira delas, 0,58g de hidróxido de sódio em micropérolas (VETEC) foi dissolvida em 80g de água deionizada sob agitação por 10 minutos. Após este tempo, 3,73g da Al-SBA-15 carbonizada (SAR 14) foi adicionada e a mistura foi agitada por mais 30 minutos para homogeneização. O material foi seco a 80°C sob agitação.

Após a secagem, a amostra foi colocada no porta amostra especial com 30 mL de água deionizada por grama de sólido, sem contato com o pó. A autoclave foi aquecida a 175°C por 5 dias. Posteriormente a amostra foi filtrada, lavada com água deionizada quente e seca a 100°C por 12 horas. Após a secagem, foi feita a troca com sulfato de amônio e calcinação a 550°C por 12 horas.

3.3.4.2. Síntese da mordenita por VPT utilizando direcionador orgânico

Esta amostra foi preparada com a dissolução de 1,06g de hidróxido de sódio em micropérolas (VETEC) em 80g de água deionizada sob agitação por 10 minutos. Após este tempo, 6,84g da Al-SBA-15 carbonizada (SAR 14) foi adicionada e a mistura foi agitada por mais 30 minutos para homogeneização. O material foi seco a 80°C sob agitação.

Após a secagem, a amostra foi colocada no porta amostra especial com 42,41g de água deionizada, 183,43g de trietilamina (VETEC) e 14,16g de etilenodiamina, (VETEC) sem contato com o pó. A autoclave foi aquecida a 175°C por 5 dias. Posteriormente a amostra foi filtrada, lavada com água deionizada quente e seca a 100°C por 12 horas. Após a secagem, foi feita a troca com sulfato de amônio e calcinação a 550°C por 12 horas.

3.4. Trocas iônicas com sulfato de amônio

Para a troca iônica com sulfato de amônio, 5g de amostra eram suspensas em 95g de uma solução de sulfato de amônio, contendo uma massa deste suficiente para resultar em uma relação NH_4^+/Al igual a 10. Esta suspensão foi aquecida sob refluxo por duas horas. Após este

tempo, o sólido foi recuperado por filtração e seco em estufa por uma noite. O aparato montado para a realização deste procedimento encontra-se ilustrado na Figura 20.



Figura 20: Aparato para a realização das trocas iônicas.

3.5. Caracterizações

3.5.1. Difração de raios X

As amostras geradas nos procedimentos descritos anteriormente foram caracterizadas por difração de raios X utilizando um difratômetro da Bruker (D2PHASER), ilustrado na Figura 21, utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$. Os difratogramas foram obtidos na faixa de $0,7\text{-}2,5^\circ$ (2θ) para a Al-SBA-15 e $4\text{-}50^\circ$ (2θ) para a mordenita, com resolução $0,02^\circ$ e contagem de tempo de 0,05s para cada ponto, utilizando um filtro de níquel de 0,1mm e faca de 3 mm. A faca geralmente é utilizada para análises de ângulos menores que 5° (2θ) e foi utilizada em todas as análises.



Figura 21: DRX D2PHASER Bruker. Fonte: PROCAT.

3.5.2. Adsorção e Dessorção de Nitrogênio

As propriedades texturais das amostras foram determinadas a partir do método volumétrico, onde o volume adsorvido do gás é medido indiretamente pela diferença de pressão antes e durante o equilíbrio de adsorção. Através da quantidade de nitrogênio adsorvido fisicamente (o hélio nestas condições de temperatura – 77 K - não adsorve), detectada na saída, foram geradas isotermas de adsorção e dessorção.

A partir das isotermas, foi determinada a área superficial pelo método BET e volume de mesoporos primários, microporos e área externa pelo método t-plot.

O equipamento utilizado na análise foi o ASAP 3020 (Micromeritics), ilustrado na Figura 22:

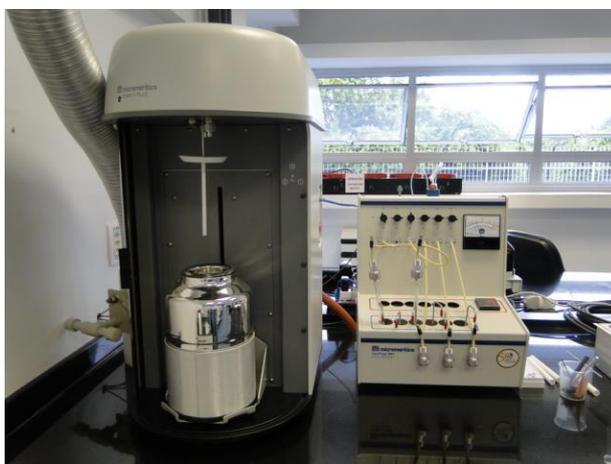


Figura 22: ASAP 3020 (Micromeritics). Fonte: PROCAT.

CAPÍTULO IV

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Formação da Al-SBA-15

Muitos estudos são encontrados na literatura descrevendo a síntese estática da Al-SBA-15. Os métodos descritos utilizam longos tempos de reação, o que se tratando de escala industrial, poderia inviabilizar a fabricação do produto. Levando-se em consideração a análise financeira de produção da sílica mesoporosa, Araújo 2013 analisou, em sua dissertação de mestrado, a inserção da agitação na síntese da Al-SBA-15, conseguindo reduzir o tempo de reação de 24 para 8h, somente através da introdução da agitação no processo.

Neste contexto, a síntese da Al-SBA-15 realizada neste trabalho será a síntese direta com as etapas de envelhecimento e reacional agitadas, tomando como referência o trabalho supracitado.

Apenas uma diferença em relação ao referido trabalho é aplicada. Em seu trabalho, Araújo, 2013, assim como na literatura, realizou o envelhecimento em bécher aberto e, após as 15 horas desta etapa, a mistura foi transferida para o reator, onde ocorreu a reação com agitação. No presente estudo, a etapa de envelhecimento já foi realizada no interior do reator visando a diminuição de perdas de transferência e a facilidade da síntese visando a escala industrial. Deste modo, o reator foi programado para realizar as duas etapas consecutivamente.

4.1.1 Estudo do envelhecimento do gel de síntese no interior do reator

Tratando-se da produção em escala industrial, a eliminação de qualquer possível fonte de perda é de suma importância. Nesta conjuntura, a realização da etapa de envelhecimento do gel de síntese já no interior do reator onde ocorrerá a reação, minimiza as perdas decorrentes da transferência da mistura entre equipamentos e reduz tempo no processo de síntese.

Com este objetivo, um estudo foi realizado no intuito de verificar qual seria a melhor condição para o envelhecimento do gel. Foram testadas 3 possíveis alternativas. O envelhecimento com a válvula de exaustão do reator fechada, que seria a melhor opção levando-se em consideração o processo, já que o reator seria mantido nas mesmas condições

físicas nas etapas de envelhecimento e reação, não necessitando de intervenção para fechamento da válvula no início do período de reação. O envelhecimento com a válvula de exaustão do reator aberta, e o envelhecimento utilizando fluxo de ar comprimido, visando a remoção do etanol produzido durante a hidrólise do tetraetoxissilano, aproximando-se das condições já descritas na literatura.

Para possibilitar esta comparação, 4 amostras foram sintetizadas, de acordo com a Tabela 4:

Tabela 4: Relação de amostras do estudo do envelhecimento no reator.

Amostra	Descrição	Volume do reator (mL)	Parâmetros
TV-SB1	Síntese da Al-SBA-15	1000	Agitação de 100 rpm; envelhecimento e síntese no reator com válvula de exaustão fechada
TV-SB2	Síntese da Al-SBA-15	300	Agitação de 300 rpm; envelhecimento com válvula de exaustão aberta e síntese com válvula fechada.
TV-SB3	Síntese da Al-SBA-15	300	Agitação de 300 rpm; envelhecimento com fluxo de ar comprimido de 500 mL/min e síntese com válvula de exaustão fechada.
TV-SB4	Síntese da Al-SBA-15	300	Agitação de 300 rpm; envelhecimento com fluxo de ar comprimido de 1000 mL/min e síntese com válvula de exaustão fechada.

Conforme descrito na Tabela 4, foram sintetizadas amostras com o envelhecimento utilizando a válvula de exaustão do reator fechada, aberta, com fluxo de ar comprimido de 500 mL/min e 1000 mL/min a fim de comparar as características das Al-SBA-15 obtidas.

Os resultados das análises seguem descritos abaixo.

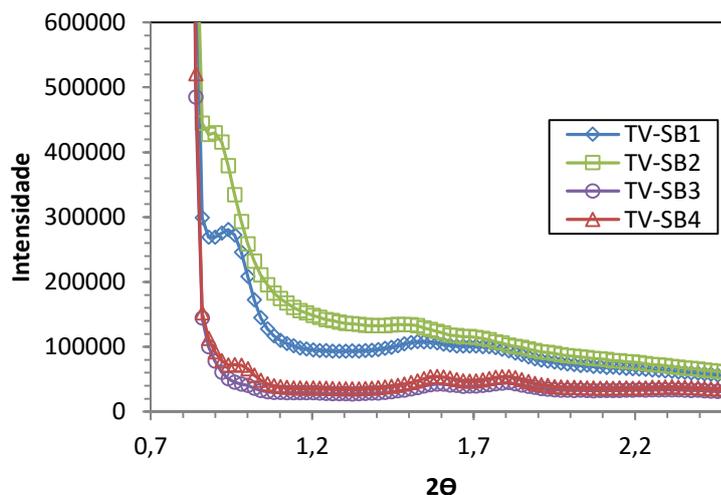


Figura 23: Difratograma de raios X das amostras geradas no estudo do envelhecimento do gel de síntese no reator.

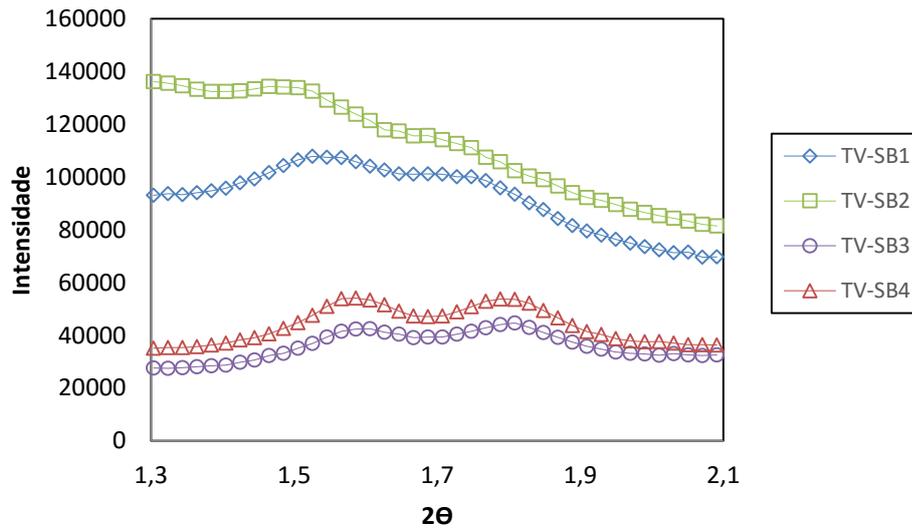


Figura 24: Vista ampliada para melhor visualização dos picos (110) e (200).

Ao analisar a Figura 23 e a Figura 24, é possível observar que apenas a amostra TV-SB1 apresentou os três picos de difração característicos da estrutura hexagonal indicando a formação da Al-SBA-15. Estes picos são atribuídos aos índices de Miller (100), (110) e (200) (ZHAO *et al.*, 1998). A amostra TV-SB2 apresentou somente o pico relativo ao índice (100) pronunciado e as amostras TV-SB3 e TV-SB4, somente os picos (110) e (200), indicando que estas amostras possuem o arranjo hexagonal. A visualização do primeiro pico (100) foi dificultada no equipamento utilizado devido a interferência do pico atribuído ao espalhamento de raios X pelo ar atmosférico.

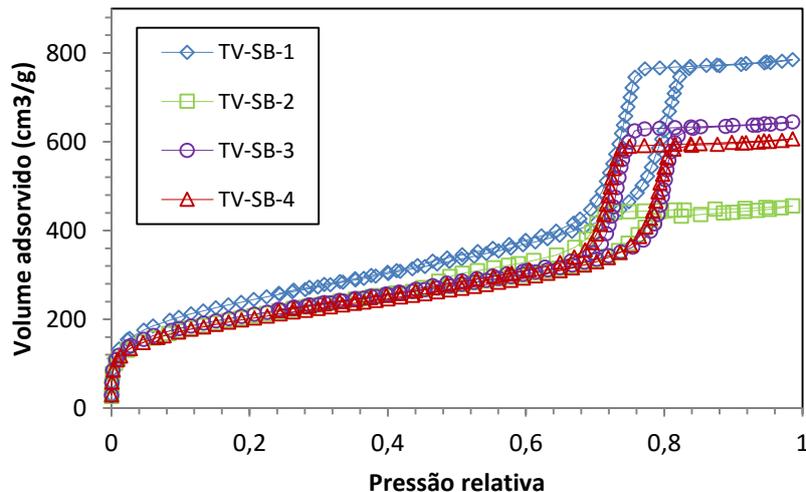


Figura 25: Isotermas de adsorção de nitrogênio das amostras geradas no estudo do envelhecimento do gel de síntese no reator.

A análise das isotermas de adsorção das amostras sintetizadas em escala de bancada, representada na Figura 25, indicou a formação de isotermas do tipo IV em todos os casos. Este tipo de isoterma é característico de sólidos mesoporosos com poros cilíndricos com distribuição estreita de tamanho. É possível observar também que a amostra TV-SB1 apresenta maior volume de mesoporos primários devido ao maior degrau de adsorção associado ao processo de condensação capilar, característico deste tipo de material. Através desta análise observa-se que a amostra TV-SB2 apresentou o menor número de mesoporos primários quando comparada às demais amostras.

A partir das isotermas, as propriedades texturais das amostras geradas no estudo do envelhecimento no reator, descritas na Tabela 5, foram determinadas.

Tabela 5: Dados texturais obtidos no estudo do envelhecimento do gel de síntese no reator.

Amostra	Área BET [m ² /g]	Volume de microporos [cm ³ /g] ^a	Volume de mesoporos primários [cm ³ /g] ^a	Volume de mesoporos [cm ³ /g] ^b	Área externa [m ² /g] ^a
TV-SB1	855	0,038	0,765	1,121	34,00
TV-SB2	726	0,039	0,590	0,598	40,50
TV-SB3	727	0,061	0,885	0,890	27,20
TV-SB4	701	0,052	0,832	0,841	28,20

a: obtidos pelo método t-plot, sendo o volume de microporos calculado na faixa de 3-6 Å e o volume de mesoporos calculado na faixa de 12-19Å.

b: obtidos pelo método BJH calculado na faixa de 17-3000 Å.

Através da Tabela 5 é possível observar que o volume de mesoporos primários da amostra sintetizada com a válvula de exaustão do reator fechada, TV-SB1, foi maior que o das amostras sintetizadas com a válvula de exaustão aberta, indicando que este material possui maior grau de ordenamento.

A área externa considera a área externa propriamente dita das partículas somadas à área de poros com diâmetro maior que 100Å. Ela aumenta quando o sólido apresenta imperfeições com dimensões maiores em comprimento que em profundidade. A amostra TV-SB2 apresentou a maior área externa dentre as amostras sintetizadas.

A amostra TV-SB1 apresentou maior área superficial BET, que é a soma da área externa mais a área mesoporosa.

Através da interpretação deste conjunto de análises, conclui-se que a amostra TV-SB1, gerada com o envelhecimento no reator com a válvula de exaustão fechada, foi a que apresentou estrutura mais ordenada. Desta forma, o ganho de escala foi realizado utilizando os mesmos parâmetros desta síntese.

4.1.2 Estudo do ganho de escala

Após a conclusão do melhor método de síntese da Al-SBA-15, descrita no subitem anterior, iniciou-se o estudo do ganho de escala. Partiu-se do reator de 300 mL para o reator de 5 galões, que corresponde a aproximadamente 19 litros.

Para garantir a equivalência entre os dois volumes de reação, buscou-se manter a mesma taxa de cisalhamento máxima. Uma taxa de cisalhamento muito alta possivelmente prejudica a formação das micelas do surfactante. Como estas micelas são o *template* para a formação da Al-SBA-15, uma taxa de cisalhamento muito alta deve prejudicar a síntese. A agitação deve somente interferir positivamente no aumento da transferência de massa dos reagentes, atrapalhando o menos possível na formação das micelas.

Mesmo a agitação sofrendo a influência de diversos parâmetros, no presente trabalho buscou-se manter o mesmo número de Reynolds nos dois sistemas, resultando nas seguintes relações:

Tabela 6: Equivalência entre os sistemas de agitação de 300 mL e 19L.

Volume do reator (mL)	Diâmetro do impelidor (m)	Agitação (rpm)
300	0,03	300
19000	0,13	20

Foram realizadas dois experimentos no reator de 5 galões, conforme indicado na Tabela 7:

Tabela 7: Descrição das amostras sintetizadas no estudo de ganho de escala.

Amostra	Descrição	Volume do reator (mL)	Parâmetros
TV-SB5	Síntese da Al-SBA-15	19000	Agitação de 20 rpm; envelhecimento e síntese no reator com exaustão fechada
TV-SB6	Síntese da Al-SBA-15	19000	Agitação de 20 rpm; envelhecimento e síntese com válvula de exaustão fechada.

A Al-SBA-15 resultante do experimento TV-SB5 apresentou coloração azulada e formou uma espécie de rede gelatinosa que dificultou muito a filtração, conforme ilustrado nas Figura 26 e Figura 27, respectivamente. Provavelmente, esta coloração ocorreu devido à contaminação do material por algum íon presente na chicana. Por este motivo, problemas operacionais fizeram com que a amostra ficasse 15 horas em contato com a água mãe. Após as 15 horas, a amostra seguiu os outros passos da síntese normalmente.



Figura 26: Coloração azulada da TV-SB5.



Figura 27: Gel formado na síntese TV-SB5.

Para evitar qualquer alteração estrutural causada pelo contato excessivo com o meio reacional, outro experimento foi realizado: TV-SB6. Esta síntese contou com as mesmas condições da reação anterior, apenas com a ausência da chicana, mas foi programada para evitar os problemas operacionais do primeiro experimento.

Os resultados das análises obtidas para as amostras descritas encontram-se a seguir:

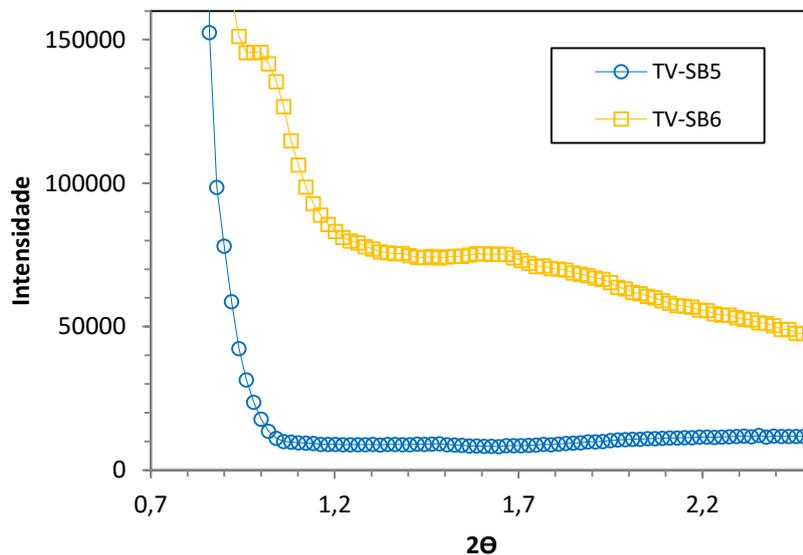


Figura 28: Difratoograma de raios X das amostras geradas no estudo de ganho de escala.

Ao analisar a Figura 28, é possível observar que apenas a amostra TV-SB6 apresentou os três picos de difração característicos da estrutura hexagonal, indicando a formação da SBA-15. Estes picos são atribuídos aos índices de Miller (100), (110) e (200) (ZHAO *et al.*, 1998). Não foi observado nenhum pico para a amostra TV-SB5.

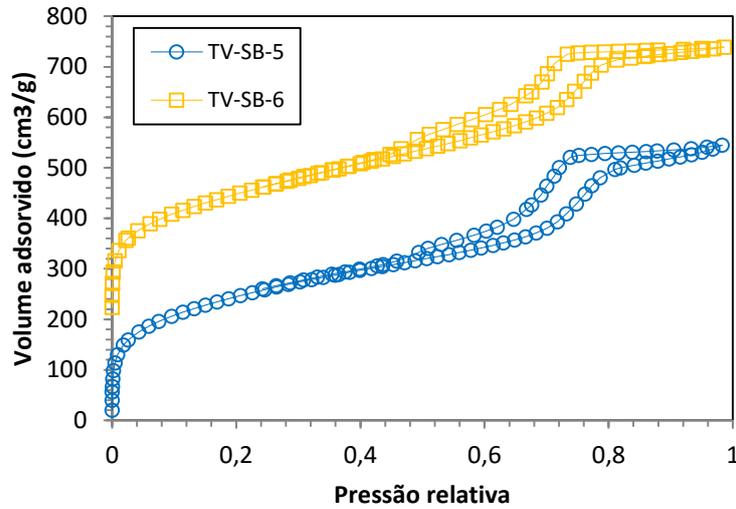


Figura 29: Isotermas de adsorção de nitrogênio das amostras geradas no estudo de ganho de escala.

A análise das isotermas de adsorção das amostras sintetizadas no ganho de escala, representada na Figura 29, indicou a formação de isotermas do tipo IV nos dois casos. Este tipo de isoterma é característico de sólidos mesoporosos com poros cilíndricos. É possível observar também que a amostra TV-SB6 apresentou volume de mesoporos primários levemente maior que a TV-SB5 devido ao maior degrau de adsorção associado ao processo de condensação capilar, característico deste tipo de material.

A partir das isotermas, as propriedades texturais das amostras geradas no estudo do envelhecimento no reator, descritas na Tabela 8, foram determinadas.

Tabela 8: Dados texturais obtidos no estudo de ganho de escala.

Amostra	Área BET [m ² /g]	Volume de microporos [cm ³ /g] ^a	Volume de mesoporos primários [cm ³ /g] ^a	Volume de mesoporos [cm ³ /g] ^b	Área externa [m ² /g] ^a
TV-SB5	862	0,062	0,631	0,701	81,20
TV-SB6	874	0,040	0,727	0,693	35,90

a: obtidos pelo método t-plot, sendo o volume de microporos calculado na faixa de 3-6 Å e o volume de mesoporos calculado na faixa de 12-19Å.

b: obtido pelo método BJH calculado na faixa de 17-3000 Å.

Através das análises foi possível observar que o tempo superior de contato do meio reacional com a água mãe provocou uma perda do grau de ordenamento da amostra.

Analisando as propriedades texturais é possível observar que o volume de mesoporos primários da amostra lavada imediatamente após a retirada do reator, TV-SB6, foi maior que

o da amostra lavada 15 horas após a saída do reator, demonstrando que este material possui maior grau de ordenamento.

A maior área externa deve ser resultado de mesoporosidade secundária. A amostra TV-SB5 apresentou mais que o dobro área externa da TV-SB6, indicando uma possível superfície com sulcos e fissuras.

A amostra TV-SB6 apresentou maior área superficial BET, que é a soma da área externa mais a área mesoporosa.

Através da interpretação das análises, conclui-se que a amostra TV-SB6, gerada com o envelhecimento no reator com a válvula de exaustão fechada e lavagem do material imediatamente após a saída do reator, apresentou propriedades superiores à TV-SB5. Apesar de considerável área BET e volume de mesoporos primários, a amostra TV-SB5 não apresentou a organização estrutural característica da Al-SBA-15.

A amostra TV-SB6 foi utilizada em todos os experimentos seguintes.

4.2 Carbonização

A carbonização das amostras visando o preenchimento dos poros da estrutura mesoporosa foi realizada da mesma forma em todos os experimentos. A cada 1 grama de Al-SBA-15 foi adicionada uma solução contendo 1,25g de sacarose, 0,14g de ácido sulfúrico e 5,00g de água. A mistura resultante foi colocada para secar a 100°C por 6 horas e depois, aumentou-se a temperatura para 160°C e permaneceu por mais 6 horas. Após estas duas impregnações, foi realizada a pirólise a 900°C sob fluxo de nitrogênio de aproximadamente 0,02L/g.min e com taxa de aquecimento de aproximadamente 2°C/min.

A Figura 30 ilustra a amostra contendo Al-SBA-15, sacarose e ácido sulfúrico antes do aquecimento da primeira impregnação.



Figura 30: Amostra antes do primeiro aquecimento de impregnação.

Na Figura 31 é possível visualizar a amostra após o processo de impregnação, com a cor bem escura devido à presença do carbono.



Figura 31: Amostra após a impregnação.

A Figura 32 mostra o esquema de pirólise com o reator dentro do calcinador para o aquecimento até 900°C.

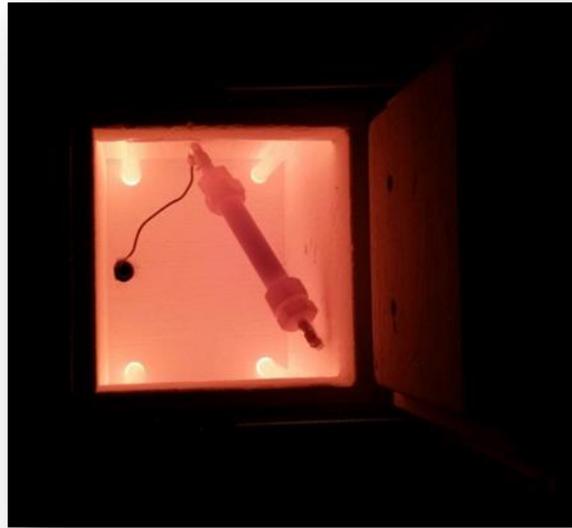


Figura 32: Amostra no calcinador para a pirólise.

Foram carbonizadas duas amostras da TV-SB6, nomeadas de C1 e C2, de acordo com as condições descritas acima.

4.3 Síntese da mordenita por VPT

As amostras carbonizadas foram submetidas ao transporte pela fase vapor. Nesta etapa do processo, buscou-se a cristalização da amostra formando a estrutura da zeólita mordenita, utilizando a estrutura da Al-SBA-15 como fonte de sílica e alumínio, na parede externa da estrutura mesoporosa. A carbonização visava permitir que os poros da sílica mesoporosa sejam mantidos, resultando em uma estrutura composta por micro e mesoporos.

Para efeito de comparação, foram realizados VPTs com diferentes razões sílica/alumina, com diferentes modos de preparo da amostra para o VPT e na presença e ausência do direcionador orgânico.

Para efeito comparativo, será utilizada uma amostra sintetizada de acordo com Matsukata *et al.* (1999), chamada neste trabalho de Mordenita padrão.

4.3.1. Transporte pela fase vapor da Al-SBA-15 (SAR 14)

Foram sintetizadas três amostras, com razão sílica/alumina 14, em diferentes tempos para que o período necessário para a formação da mordenita mesoporosa fosse analisado. A Tabela 9 contém o descritivo das amostras produzidas neste estudo:

Tabela 9: Descrição das amostras geradas no estudo do VPT da Al-SBA-15 (SAR 14) a 175°C.

Amostra	Tempo
TV-MOR1	24h.
TV-MOR2	72h.
TV-MOR3	120h.

Pela Figura 33, é possível notar o aparecimento de picos de difração característicos de uma fase mordenita e que a intensidade destes foi mais alta para 3 dias de síntese. No entanto, a intensidade dos picos foi bastante inferior aos da mordenita padrão. Isto indica a obtenção de amostras de mordenita, porém, de baixa cristalinidade.

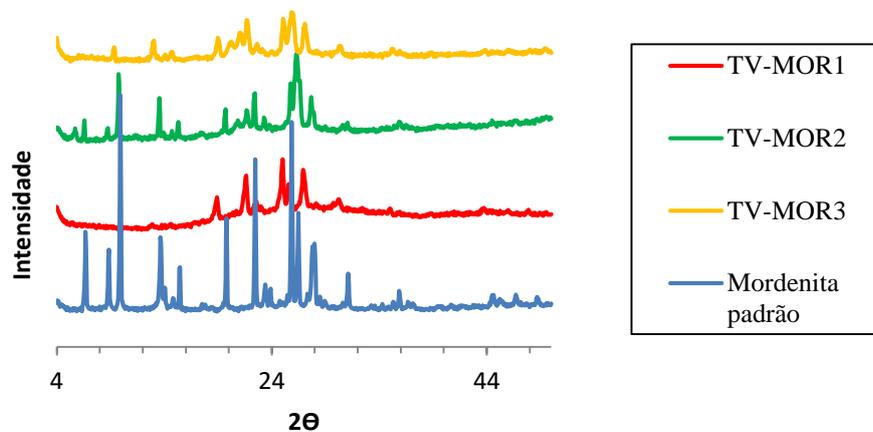


Figura 33: Difratograma de raios X das amostras geradas no estudo da Al-SBA-15 com SAR 14.

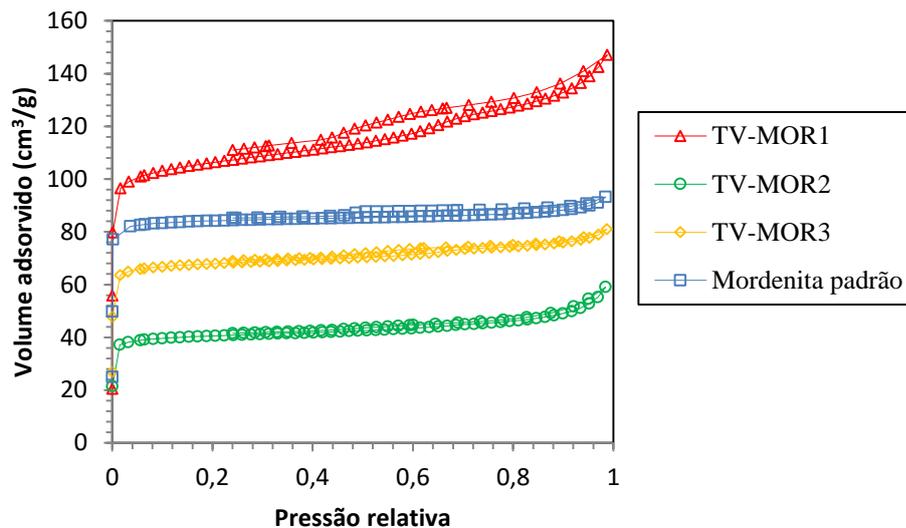


Figura 34: Isotermas de adsorção de nitrogênio das amostras obtidas no estudo da Al-SBA-15 com SAR 14.

A análise das isotermas de adsorção das amostras sintetizadas no estudo da Al-SBA-15 com SAR 14, representada na Figura 34, indicou a formação de isotermas predominantemente do tipo I em todos os casos. Este tipo de isoterma é característico de sólidos contendo microporos. É possível observar que a amostra TV-MOR1 apresentou histerese mais expressiva que a da mordenita tradicional, indicando a presença de mesoporos em sua estrutura. Através do degrau de adsorção, conclui-se que apenas a amostra TV-MOR1 apresentou maior volume de mesoporos primários que a mordenita tradicional.

A partir das isotermas, as propriedades texturais das amostras geradas no estudo da Al-SBA-15 com SAR 14, descritas na Tabela 10, foram determinadas.

Tabela 10: Dados texturais das amostras utilizadas no estudo da Al-SBA-15 com SAR 14.

Amostra	Área BET [m ² /g]	Volume de microporos ^a [cm ³ /g]	Volume de mesoporos primários ^a [cm ³ /g]	Volume de mesoporos [cm ³ /g] ^b	Área externa ^a [m ² /g]
TV-SB6	874	0,040	0,723	0,693	35,89
TV-MOR1	329	0,135	0,019	0,105	38,21
TV-MOR2	124	0,054	0,015	0,041	27,29
TV-MOR3	207	0,095	0,005	0,033	13,27
Mordenita padrão	407	0,187	0,000	0,004	7,60

a: obtidos pelo método t-plot, sendo o volume de microporos calculado na faixa de 3-6 Å e o volume de mesoporos calculado na faixa de 12-19 Å.

b: obtido pelo método BJH, calculado na faixa de 17-3000 Å.

A Tabela 10 compara os dados estruturais das amostras do VPT com a Al-SBA-15 de SAR 14 com a amostra original, TV-SB-6, e com a mordenita padrão.

Pela Tabela 10 é possível observar que a amostra TV-MOR1 apresentou um volume de microporos correspondente a cerca de 60% de uma estrutura porosa ideal de mordenita (que teria um volume de microporos de $0,21 \text{ cm}^3/\text{g}$). A partir destes dados podemos concluir que a TV-MOR1 é formada em sua maior parte de uma fase mordenira, provavelmente contendo uma parte de material amorfo. Esta amostra contém também uma pequena quantidade de mesoporos, porém, em nível muito inferior ao da amostra de Al-SBA-15 (TV-SB6). Isto indica que grande parte da Al-SBA-15 sofreu colapso, apesar de ter seus poros preenchidos com material carbonáceo.

As amostras obtidas em tempos de síntese superiores (TV-MOR2 e TV-MOR5), apresentaram cristalinidade e volume de microporos inferiores, indicando um colapso da estrutura da mordenita formada. A quantidade de mesoporos destas amostras também foram inferiores à da primeira amostra.

4.3.2. Transporte pela fase vapor da Al-SBA-15 (SAR 20)

Foram sintetizadas três amostras, com razão sílica/alumina 20, em diferentes tempos para que o período necessário para a formação da mordenita mesoporosa fosse analisado. A Tabela 11 contém o descritivo das amostras produzidas neste estudo:

Tabela 11: Descritivo das amostras geradas no estudo do VPT da Al-SBA-15 (SAR 20).

Amostra	Descrição
TV-MOR4	VPT durante o período de 24h.
TV-MOR5	VPT durante o período de 72h.
TV-MOR6	VPT durante o período de 120h.

Os resultados das análises seguem abaixo:

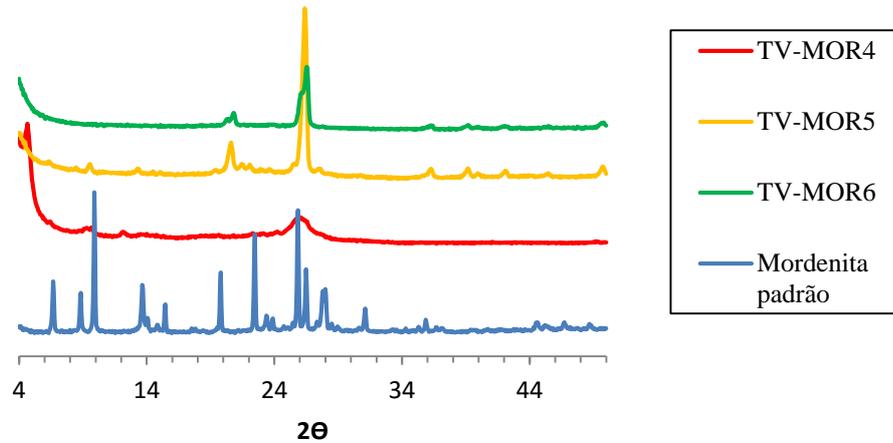


Figura 35: Difratoograma de raios X das amostras geradas no estudo da Al-SBA-15 com SAR 20.

Ao analisar a Figura 35, é possível observar somente alguns picos incipientes da fase mordenita para a amostra obtida com 24 horas de síntese. Para tempos mais longos, somente picos de baixa intensidade de fases mais densas.

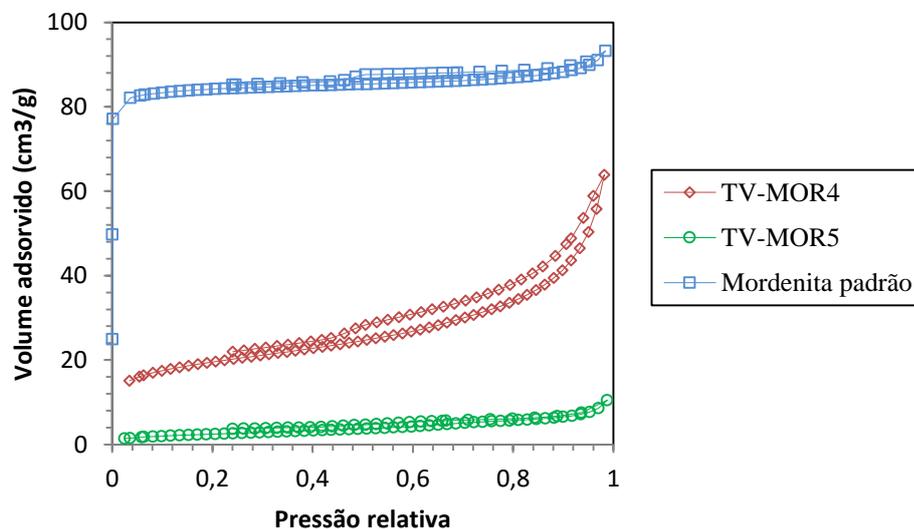


Figura 36: Isotermas de adsorção de nitrogênio das amostras obtidas no estudo da Al-SBA-15 com SAR 20.

A análise das isothermas de adsorção das amostras sintetizadas no estudo da Al-SBA-15 com SAR 20, representada na Figura 36, indicou a formação de isothermas predominantemente do tipo I em todos os casos. Este tipo de isoterma é característico de sólidos contendo microporos. A análise da TV-MOR6 não foi realizada por falta de amostra. A quantidade de amostra gerada no VPT é muito pequena, já que o copo de Teflon especial só

comporta cerca de 2g da mistura em pó. Contando que grande parte desta massa é formada de carbono e foi perdida depois da calcinação, a massa de amostra restante não foi suficiente para realizar todas as análises. Através do degraú de adsorção, conclui-se que nenhuma amostra apresentou maior volume de mesoporos primários que a mordenita tradicional.

A partir das isotermas, as propriedades texturais das amostras geradas no estudo da Al-SBA-15 com SAR 20, descritas na Tabela 12, foram determinadas.

Tabela 12: Dados texturais das amostras utilizadas no estudo da Al-SBA-15 com SAR 20.

Amostra	Área BET [m ² /g]	Volume de microporos [cm ³ /g] ^a	Volume de mesoporos primários [cm ³ /g] ^a	Volume de mesoporos [cm ³ /g] ^b	Área externa [m ² /g] ^a
TV-SB6	874	0,0404	0,727	0,693	35,89
TV-MOR4	69	0,114	0,000	0,101	64,50
TV-MOR5	9	0,000	0,000	0,019	9,64
Mordenita padrão	407	0,187	0,000	0,004	7,60

a: obtidos pelo método t-plot, sendo o volume de microporos calculado na faixa de 3-6 Å e o volume de mesoporos calculado na faixa de 12-19Å.

b: obtidos pelo método BJH calculado na faixa de 17-3000 Å.

A Tabela 12 compara os dados estruturais das amostras do VPT com a Al-SBA-15 de SAR 20 com a amostra original, TV-SB6, e com a mordenita padrão.

Verificou-se que provavelmente houve o colapso das estruturas sintetizadas devido à brusca queda nos valores de área e volume de mesoporos primários em relação à TV-SB6.

Através destes resultados, foi possível concluir que a inserção de sílica amorfa não provocou nenhum ganho estrutural às amostras. Todas apresentaram resultados inferiores ao estudo realizado com SAR 14.

4.3.3. Comparação entre os tipos de preparo da amostra para o VPT

Foram sintetizadas duas amostras, TV-MOR7 e TV-MOR8, para comparação com a amostra TV-MOR3, para que os diferentes tipos de preparo antes do VPT pudessem ser analisados. A Tabela 13 contém o descritivo das amostras produzidas neste estudo:

Tabela 13: Descrição das amostras geradas no estudo dos diferentes tipos de preparo das amostras para o VPT.

Amostra	Descrição
TV-MOR3	VPT de 120h, reagentes em pó seco.
TV-MOR7	VPT de 120h, gel seco em estufa.
TV-MOR8	VPT de 5 dias, gel seco com agitação.

Os resultados das análises seguem abaixo:

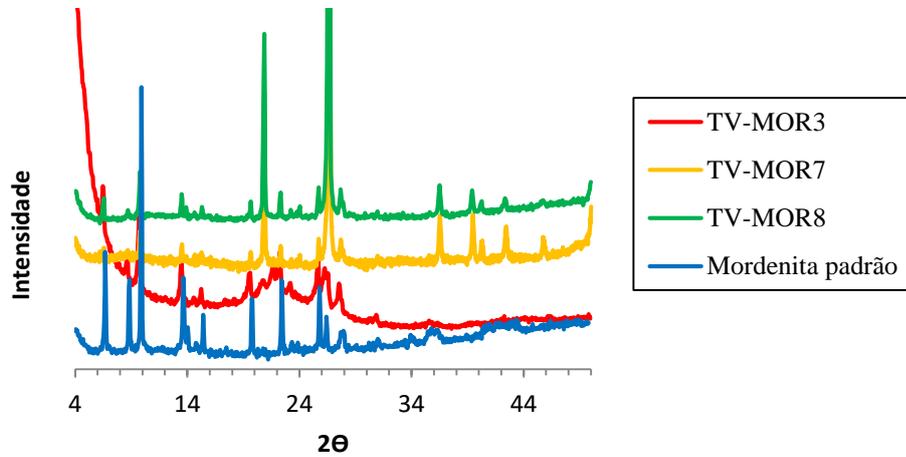


Figura 37: Difratogramas de raios X das amostras geradas no estudo dos diferentes tipos de preparo para o VPT.

Ao analisar a Figura 37, é possível observar o aparecimento de picos de difração para todas as amostras, porém, estes são atribuídos principalmente a fases mais densas. Somente alguns picos incipientes de mordenita podem ser observados.

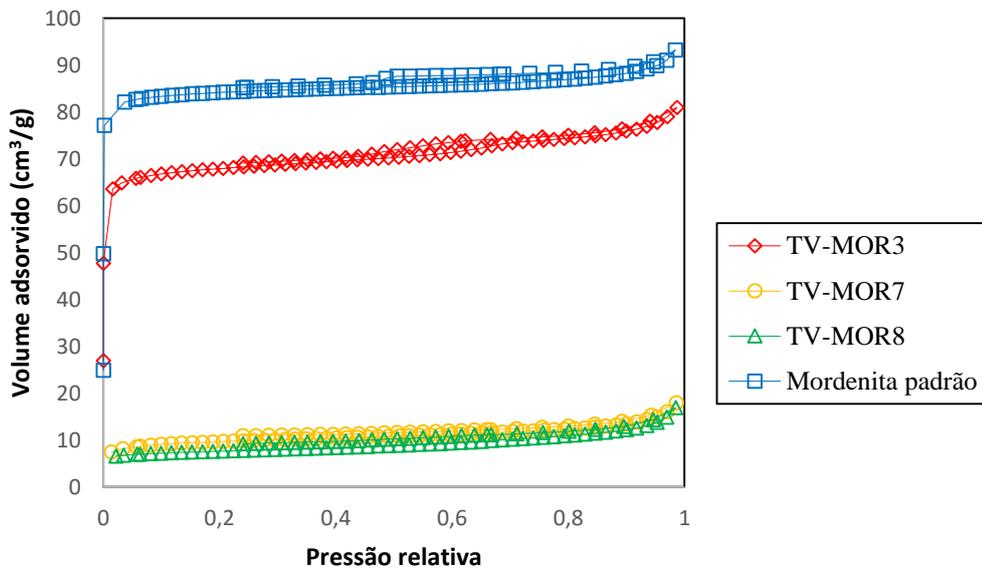


Figura 38: Isothermas de adsorção de nitrogênio obtidas nos estudo de diferentes preparos para o VPT.

A análise das isothermas de adsorção das amostras sintetizadas no estudo dos diferentes preparos para o VPT, representada na Figura 38, indicou a formação de isothermas do tipo I em

todos os casos. Este tipo de isoterma é característico de sólidos contendo microporos. Não observou-se nas isotermas destas amostras a presença de degrau de adsorção característico da condensação capilar, nem o fenômeno de histerese. Isto indica a ausência de mesoporosidade nestas amostras.

As isotermas das amostras TV-MOR7 e TV-MOR8 apresentaram baixa capacidade de adsorção de nitrogênio, indicando valores de área muito baixos.

A partir das isotermas, as propriedades texturais das amostras geradas neste estudo, descritas na Tabela 14, foram determinadas.

Tabela 14: Dados texturais das amostras utilizadas no estudo de diferentes preparos para o VPT.

Amostra	Área BET [m ² /g]	Volume de microporos [cm ³ /g] ^a	Volume de mesoporos primários [cm ³ /g] ^a	Volume de mesoporos [cm ³ /g] ^b	Área externa [m ² /g] ^a
TV-SB6	874	0,040	0,727	0,693	35,89
TV-MOR3	207	0,095	0,005	0,033	13,27
TV-MOR7	30	0,010	0,000	0,019	11,60
TV-MOR8	25	0,008	0,000	0,019	12,24
Mordenita padrão	407	0,187	0,000	0,004	7,60

a: obtidos pelo método t-plot, sendo o volume de microporos calculado na faixa de 3-6 Å e o volume de mesoporos calculado na faixa de 12-19Å.

b: obtido pelo método BJH calculado na faixa de 17-3000 Å.

Através da Tabela 14 foi possível observar que as amostras TV-MOR7 e TV-MOR8 apresentaram valores de volume de microporos muito baixos, indicando que a mordenita não se formou. Por outro lado, também não se observa a presença de mesoporos, indicando que a estrutura da SBA-15 sofreu colapso sem, no entanto, formar a mordenita.

4.3.4. Comparação entre o VPT com e sem direcionador orgânico

A amostra TV-MOR8, sintetizada sem direcionador orgânico, foi comparada com a amostra TV-MOR9, sintetizada com direcionador, para que as características estruturais dos dois materiais fossem comparadas. A Tabela 15 contém o descritivo das amostras produzidas neste estudo:

Tabela 15: Descrição das amostras geradas no estudo do VPT com e sem direcionador orgânico.

Amostra	Descrição
TV-MOR8	VPT durante 5 dias, sem direcionador orgânico.
TV-MOR9	VPT durante 5 dias, com direcionador orgânico.

Os resultados das análises seguem abaixo:

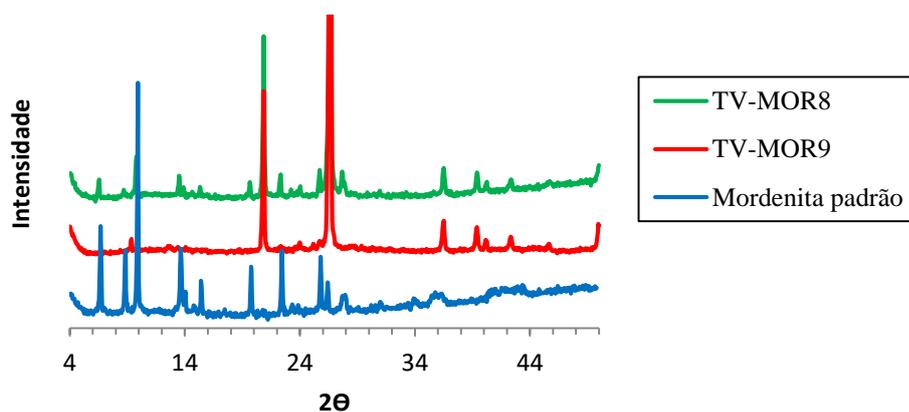


Figura 39: Difratograma de raios X das amostras obtidas no estudo do VPT com e sem direcionador orgânico.

Ao analisar a Figura 39, é possível observar que somente alguns picos incipientes da fase mordenita e outros picos de fases mais densas foram formados. A amostra obtida utilizando o direcionador orgânico apresentou picos de menor intensidade.

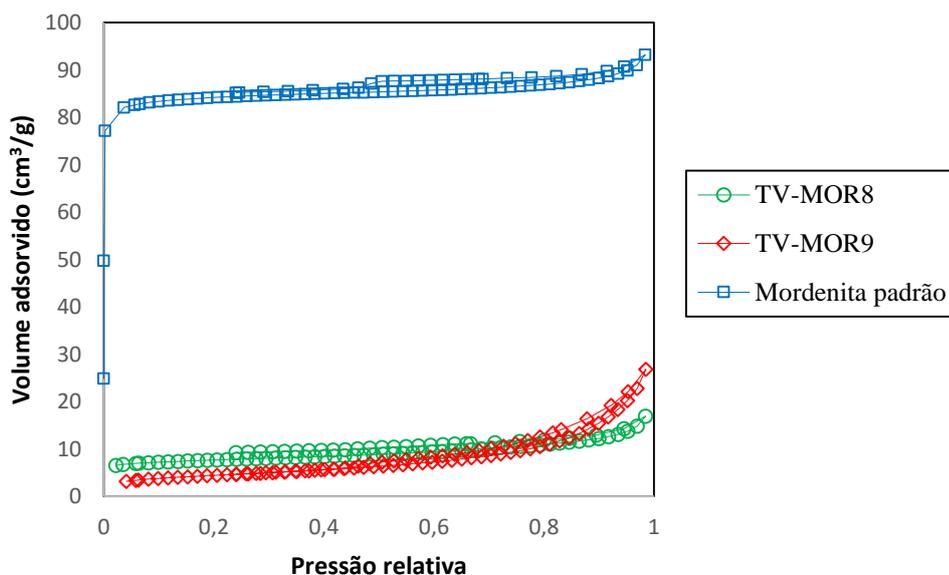


Figura 40: Isotermas de adsorção de nitrogênio das amostras obtidas no estudo do VPT com e sem direcionador orgânico.

A análise das isotermas de adsorção destas amostras, Figura 40, exibem valores muito baixos para os volumes adsorvidos, indicando uma área específica muito baixa.

A partir das isotermas, as propriedades texturais das amostras geradas no estudo do VPT com e sem direcionador orgânico, descritas na Tabela 16, foram determinadas.

Tabela 16: Dados texturais das amostras utilizadas no estudo do VPT com e sem direcionador orgânico.

Amostra	Área BET [m ² /g]	Volume de microporos [cm ³ /g] ^a	Volume de mesoporos primários [cm ³ /g] ^a	Volume de mesoporos [cm ³ /g] ^b	Área externa [m ² /g] ^a
TV-SB6	874	0,040	0,727	0,693	35,89
TV-MOR8	25	0,008	0,000	0,019	12,24
TV-MOR9	15	0,000	0,000	0,021	31,13
Mordenita padrão	407	0,187	0,000	0,004	7,60

a: obtidos pelo método t-plot, sendo o volume de microporos calculado na faixa de 3-6 Å e o volume de mesoporos calculado na faixa de 12-19Å.

b: obtido pelo método BJH calculado na faixa de 17-3000 Å.

A partir da Tabela 16 é possível notar que as amostras TV-MOR8 e TV-MOR9 não apresentam micro e mesoporos, indicando o colapso da estrutura da SBA-15, sem a formação da mordenita.

4.4 Análise do procedimento de carbonização

Com o intuito de verificar se o processo de carbonização foi o responsável pelo colapso da estrutura da Al-SBA-15, o procedimento citado foi investigado. Para tal, as amostras das duas carbonizações, C1 e C2, foram calcinadas a 600°C por uma hora para que o carbono fosse removido do interior dos poros. Com a remoção do carbono, a área das amostras foi avaliada para verificação da possível queda com a aplicação deste procedimento. Os resultados encontram-se na Tabela 17:

Tabela 17: Análise de Área BET das amostras carbonizadas.

Amostra	Área BET [m ² /g]
TV-SB6	874
C1	499
C2	541

De acordo com a Tabela 17 é possível concluir que o procedimento de carbonização não foi o responsável pelo colapso ocorrido na estrutura da Al-SBA-15. Apesar do

decréscimo na área BET, ocasionado possivelmente devido à obstrução de alguns poros por carbono mesmo após a calcinação, a queda observada após o VPT foi substancialmente maior que a observada, sugerindo que o colapso ocorreu durante este procedimento.

CAPÍTULO V

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

5.1. Conclusões

Neste trabalho, foi apresentada a síntese da Al-SBA-15 com razão sílica/alumina 14 em reator agitado e com a etapa de envelhecimento já realizada no interior do reator com a válvula de exaustão fechada. Esta síntese foi complementada com o ganho de escala bem sucedido do reator de 300 mL para o reator de 5 galões, mantendo-se os parâmetros e o número de Reynolds da agitação. Este aumento de escala é pouco efetuado em estudos convencionais.

Observou-se que em somente um procedimento foi obtida uma amostra de mordenita apresentando cristalinidade razoável e um pequeno volume de mesoporos. Porém, mesmo esta amostra possuía um nível de mesoporisidade muito inferior ao apresentado pela Al-SBA-15, indicando que quando esta era colocada no meio para a síntese da mordenita, sofria colapso da estrutura. Assim, o preenchimento dos poros da Al-SBA-15 não foi suficiente para proteger a estrutura mesoporosa, pois a mesma sofreu colapso após o procedimento de Transporte pela Fase Vapor (VPT).

5.2. Sugestões para Trabalhos Futuros

- Sugere-se o estudo de barateamento do surfactante e das fontes de sílica utilizadas na síntese da Al-SBA-15.
- Sugere-se a síntese de Al-SBA-15 com diferentes razões sílica /alumina para verificar as mudanças estruturais, ao invés de variar a proporção adicionando sílica amorfa.
- Sugere-se realizar o teste catalítico das melhores amostras obtidas neste trabalho.
- Sugere-se a síntese de Si-SBA-15 e seu uso com a carbonização e a impregnação com uma solução de alumínio (para resultar na razão Si/Al adequada) na síntese de mordenita por VPT.
- Estudo de outras formas de proteger a estrutura mesoporosa da SBA-15 durante a etapa de síntese de mordenita por VPT.

CAPÍTULO VI

6. BIBLIOGRAFIA

ALTHOFF, R.; UNGER, K.; SCHUTH, F., Is the formation of a zeolite from a dry powder via a gas phase transport possible?, **Microporous Materials**, v. 2, p. 557-562, 1994.

ARAÚJO, N. F., **Estudo das variáveis operacionais na síntese da peneira molecular mesoporosa Al-SBA-15**, Dissertação (Mestrado em ciências), Instituto de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio Janeiro, 2013.

BAJPAI, P. K., Synthesis of mordenite type zeolite, **Zeolites**, v. 6, p.2-8, 1986.

BOVERI, M., et al., Steam and acid dealumination of mordenite Characterization and influence on the catalytic performance in linear alkylbenzene synthesis, **Catalysis Today**, v. 114, p. 217–225, 2006.

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

BRECK, D. W., **Zeolite Molecular Sieves**, Wiley, Nova Iorque, 1974.

BUSACCA, C. A. et al., The growing impact of catalysis in the pharmaceutical industry, **Advanced Synthesis and Catalysis**, v. 353, p. 1825, 2011.

CHRISTENSEN, C. H. et al., Mesoporous zeolite single crystal catalysts: Diffusion and catalysis in hierarchical zeolites, **Catalysis Today**, v. 128, p. 117–122, 2007.

CORIOLOANO, A. C. F. et al., Development of HZSM-5/AlMCM-41 hybrid micro-mesoporous material and application for pyrolysis of vacuum gasoil, **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 172, p. 206–212, 2013.

CUNDY, C. S., Synthesis of zeolites and zeotypes, **Studies in Surface Science and Catalysis** v. 157, 2005.

WILLIAMS, D. B.; CARTER, C. B., Transmission Electron Microscopy. A Text Book for Materials Science, **Plenum Press**, New York, 1996.

DRAGOI, B. et al., Acidic and adsorptive properties of Al modified SBA-15 samples, **Zeolites and Related Materials: Trends, Targets and Challenges** Proceedings of 4th International FEZA Conference, 2008.

DUPONT, J., A CATÁLISE NO BRASIL NOS ÚLTIMOS 25 ANOS: UMA HISTÓRIA DE SUCESSO, **Química Nova**, v. 25, Supl. 1, p. 12-13, 2002.

FECHETE, I.; WANGB Y.; VÉDRINE, J. C., The past, present and future of heterogeneous catalysis, **Catalysis Today**, v. 189, p. 2– 27, 2012.

FIGUEIREDO, J. I.; RIBEIRO, F. R. (1989). **Catálise Heterogênea**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian.

FOGLER, H. S. (2002). Elementos de Engenharia das Reações Químicas. Ed. Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, RJ. Traduzido por Flávio Faria de Moraes e Luismar Marques Porto, da 3a ed. em inglês (1999) Elements of Chemical Reaction.

GALAMEAU A. et al., SBA-15 versus MCM-41: are they the same materials?, **Nanoporous Materials III**, v. 141, p. 395–402, 2002.

GALLETI, S. R., Palestra Introdução a microscopia eletrônica, Centro de Pesquisa e Desenvolvimento de Sanidade Vegetal, **Biológico**, v.65, p.33-35, 2003.

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

HE, J. et al., Preparation and characterization of octyl-modified ordered mesoporous carbon CMK-3 for phenol adsorption, **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 121, p. 173–177, 2009.

SILVA, B. S.; RODRIGUES J. A. J.; NONO M. C. A., Caracterização de materiais catalíticos, Tese de doutorado, **INPE**, 2008.

JOO, S. H.; JUN, S.; RYOO, R., Synthesis of ordered mesoporous carbon molecular sieves CMK-1, **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 44, p. 153-158, 2001.

JUN, S. et al., Synthesis of new nanoporous carbon with hexagonally ordered mesostructure, **Journal of the American Chemical Society**, v. 122, p. 10712–3, 2000.

KARLSSON, A.; STOCKER, M.; SCHAFER, K., Enhanced Hydrothermal Stability obtained for in situ Synthesized Micro-and Mesoporous MFI / MCM-41 like Phases, **Porous Materials in Environmentally Friendly Processes**, v. 125, p. 61-67, 1999.

KIM, J.; LEE, J.; HYEON, T., Direct synthesis of uniform mesoporous carbons from the carbonization of as-synthesized silica/triblock copolymer nanocomposites, **Carbon**, v. 42, p. 2711–2719, 2004.

KIM, M.; LI, H.; DAVIS, M. E., Synthesis of zeolites by water-organic vapor-phase transport, **Microporous Materials**, v. 1, p. 191-200, 1993.

KLIMOVA, T. et al., Novel bifunctional NiMo/Al-SBA-15 catalysts for deep hydrodesulfurization: effect of support Si/Al ratio, **Applied Catalysis**, v. 335, p. 159–171, 2008.

LI, H. et al., Micro-mesoporous composite molecular sieves H-ZSM-5/MCM-41 for methanol dehydration to dimethyl ether: Effect of SiO₂/Al₂O₃ ratio in H-ZSM-5, **Applied Catalysis A: General**, v. 450, p. 152–159, 2013.

LI, X.; PRINS, R.; BOKHOVEN, J. A., Synthesis and characterization of mesoporous mordenite, **Journal of Catalysis**, v. 262, p. 257-265, 2009.

LI, Q. et al., Highly hydrothermal stability of ordered mesoporous aluminosilicates Al-SBA-15 with high Si/Al ratio, **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 135, p. 95–104, 2010.

LIANG, X. et al., Synthesis and characterization of mesoporous Mn/Al-SBA-15 and its catalytic activity for NO reduction with ammonia, **Catalysis Communications**, v. 8, p. 1901–1904, 2007.

LIMA, L. A.; NOGUEIRA, A. C.; RODRIGUES, M. G. F., Síntese e caracterização da Peneira molecular SBA-15 sintetizada a partir da casca de arroz, **UFMG/CCT/UAEQ/LABNOV**, Campina Grande - Paraíba, Brasil, 2012.

LÓPEZ-SANZ, J. et al., New inorganic–organic hybrid materials based on SBA-15 molecular sieves involved in the quinolines synthesis, **Catalysis Today**, v. 187, p. 97–103, 2012.

MATSUKATA, M. et al., Conversion of dry gel to microporous crystals in gas phase, **Topics in Catalysis**, v. 9, p. 77-92, 1999.

MCNAUGHT, A. D.; WILKINSON, A., IUPAC Compendium of Chemical Terminology, 2nd edition, **British Royal Society of Chemistry**, Cambridge, UK, 1997.

MENG, X.; NAWAZ, F.; XIAO, F., Templating route for synthesizing mesoporous zeolites with improved catalytic properties, **Nano Today**, v. 4, p. 292-301, 2009.

MORSLI, A. et al., Microporosity of the amorphous aluminosilicate precursors of zeolites: The case of the gels of synthesis of mordenite, **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 104, p. 209–216, 2007.

MORTIER, W. M.; PLUTH, J. J.; SMITH, J. V., Positions of cations and molecules in zeolites with the mordenite-type framework. IV. Dehydrated and rehydrated K-exchanged “ptilolite”. In: Sand L.B., Mumpton F.A. (eds.) *Natural Zeolites: occurrence, properties, use*. New York, Pergamon Press, p.53-62, 1978.

NARAYANAN, S. et al., Characterization and catalytic reactivity of mordenite – Investigation of selective oxidation of benzyl alcohol, **Polyhedron**, v. 89, p. 289–296, 2015.

OGURA, M., et al., Preparation of zeolitic mesoporous aluminosilicate by vapor phase transport method, **Studies in Surface and Catalysis**, v. 158, p. 493-500, 2005.

OGURA, M., et al., Formation of ZMM-n: The composite materials having both natures of zeolites and mesoporous silica materials, **Microporous and Mesoporous Materials**, v.101, p. 224–230, 2007.

OGURA, M., et al., A mechanistic study on the synthesis of MCM-22 from SBA-15 by dry gel conversion to form a micro- and mesoporous composite, **Catalysis Today**, v. 168, p. 118–123, 2011.

PARMENTIER, J., et al., New carbons with controlled nanoporosity obtained by nanocasting using a SBA-15 mesoporous silica host matrix and different preparation routes, **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 65, p. 139–146, 2004.

PAYRA, P.; DUTTA, P. K., Zeolites: A Primer. In: Auerbach, S.M.M., Carraro, K. A., Dutta, P. K., Handbook Of Zeolite Science And Technology, **Marcel Dekker Inc.**, p. 1-17, 2003.

PERRY, R.H.; GREEN, D.W., Chemical Engineers Handbook. McGraw-Hill, 7th edition, New York (1999).

PIRES, J., C., A.; CARVALHO, M. B., Template synthesis and characterization of mesoporous zeolites, **Microporous and Mesoporous Materials**, v.43, p. 277, 2001.

PUJADO, P. R. et al., Industrial catalytic applications of mole-sieves, **Catalysis Today**, v.13, p.113-141, 1992.

RODELLA, C.B. Preparação e caracterização de catalisadores de V₂O₅ suportado em TiO₂, Tese de Doutorado, **USP**, 2001.

RYOO, R.; JOO, S. H.; JUN, S., Synthesis of highly ordered carbon molecular sieves via template-mediated structural transformation, **The Journal of Physical Chemistry**, v. 103, n° 37, 1999.

SANTOS, E. N.; LAGO, R. M., Publicações na área de catálise envolvendo instituições brasileiras: uma comparação entre os periódicos especializados e os da SBQ, **Química Nova**, v. 30, N° 6, p. 1480-1483, 2007.

SILVA, J. B. et al., **Caracterização de materiais catalíticos**, Qualificação de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, Ministério da Ciência e Tecnologia, 2008.

SIMONCIC, P.; ARMBRUSTER T., Peculiarity and defect structure of the natural and synthetic zeolite mordenite: a single-crystal study, **American Mineralogist**, v. 89: p. 421-431, 2004.

QUINTELLA, S. A., Síntese, caracterização e propriedades catalíticas da peneira molecular nanoestruturada modificada com lantânio, Tese de doutorado, **UFRN**, 2009.

TAGUCHI, F. S, **Microporous and Mesoporous Materials** v. 77, p. 1, 2005.

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

TANEV, P. T.; CHIBWE, M.; PINNAVAIA, T. J.; Titanium-Containing Mesoporous Molecular Sieves for Catalytic Oxidation of Aromatic Compounds, **Nature**, v.368, p.321, 1994.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S., Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno, **Química Nova**, v. 24, p. 808-818, 2001.

THIELEMANN, J. P. et al., Pore structure and surface area of silica SBA-15: influence of washing and scale-up, **Beilstein J. Nanotechnol**, v. 2, p. 110–118, 2011.

VINU, A. et al., Controlling the textural parameters of mesoporous carbon materials, **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 100, p. 20–26, 2007.

WANG, J., COPPENS, M., Synthesis of meso-structured silicalite-1 by combining solid phase crystallization and carbon templating, **Recent Progress in Mesostructured Materials**, p. 503-506, 2007.

XU W. et al., A novel method for the preparation of zeolite ZSM-5, **Journal of the Chemical Society**, 1990.

ZHANG C. et al., Synthesis and characterization of composite molecular sieves with mesoporous and microporous structure from ZSM-5 zeolites by heat treatment, **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 62, p. 157–163, 2003.

ZHAO D. et al., Using the organic-inorganic interface to define pore and macroscale structure, **Mesoporous molecular sieves**, *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 117, 1998.

ZHOLOBENKO V. L. et al., Initial stages of SBA-15 synthesis: An overview, **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 142, p. 67–74, 2008.