

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS  
UNIDADE ACADÊMICA CENTRO DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

CARLOS EDUARDO PONTES GUIMARÃES

**SÍNTESE DE ALUMINOSSILICATOS MESOPOROSOS A PARTIR DE SEMENTES  
DE ZEÓLITAS Y E ZSM-5**

Maceió

2012

CARLOS EDUARDO PONTES GUIMARÃES

SÍNTESE DE ALUMINOSSILICATOS MESOPOROSOS A PARTIR DE SEMENTES DE  
ZEÓLITAS Y E ZSM-5

Dissertação apresentada à Universidade Federal  
de Alagoas, como requisito para obtenção do grau  
de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Osimar Sousa da  
Silva

Maceió  
2012

**Catálogo na fonte**  
**Universidade Federal de Alagoas**  
**Biblioteca Central**  
**Divisão de Tratamento Técnico**

**Bibliotecária Responsável: Helena Cristina Pimentel do Vale**

- G963s Guimaraes, Carlos Eduardo Pontes.  
Síntese de aluminossilicatos mesoporosos a partir de sementes de zeólitas Y e ZSM-5 / Carlos Eduardo Pontes Guimaraes. – Maceió, 2012.  
71 f. : il., tabs., grafs.
- Orientador: Antônio Osimar Sousa da Silva.  
Dissertação (mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Maceió, 2012.
- Bibliografia: f. 67-71.
1. Sementes de Zeólitas. 2. Materiais Mesoporosos. 3. Síntese Hidrotérmica.  
I. Título.

CDU: 66.097

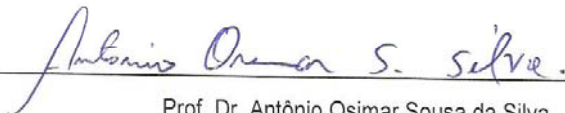
Carlos Eduardo Pontes Guimarães

SÍNTESE DE ALUMINOSSILICATOS MESOPOROSOS A PARTIR DE  
SEMENTES DE ZEÓLITA Y E ZMS-5

Dissertação apresentada à Universidade  
Federal de Alagoas, como requisito para a  
obtenção do Título de Mestre em Engenharia  
Química.

Aprovada em: Maceió, 04 de Outubro de 2012.

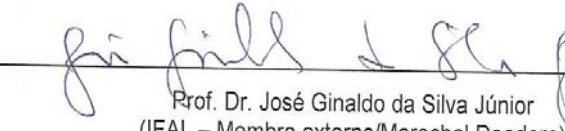
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Antônio Osimar Sousa da Silva  
(PPGEQ/UFAL – Orientador)



Prof.ª. Dr.ª. Renata Maria Rosas Garcia Almeida  
(PPGEQ/UFAL)



Prof. Dr. José Ginaldo da Silva Júnior  
(IFAL – Membro externo/Marechal Deodoro)

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, por ter permitido o alcance de mais este ideal;

Ao Prof. Dr. Antônio Osimar Sousa da Silva, pela orientação, incentivo, oportunidade e, acima de tudo a pessoa amiga;

À UFAL, por todo apoio ao trabalho;

À CAPES/FAPEAL, pelo incentivo financeiro;

A todos os meus colegas do Laboratório de Síntese de Catalisadores - LSCAT, agradeço pelos ensinamentos e a colaboração;

Ao companheiro do Laboratório GCAR Edgar, por compartilhar conhecimento bem como auxiliando em análises;

A todos os que possa estar esquecendo, porque não se chega a lugar algum sozinho;

Deixo o agradecimento especial à minha maior fonte incentivadora...

à minha família!!!

## RESUMO

Atualmente há uma tendência clara do aumento da produção de óleos mais pesados, à medida que as reservas com petróleo de melhor qualidade forem sendo exauridas. Isto implica no desenvolvimento de novas tecnologias de refino para o processamento destes óleos, de modo a maximizar a obtenção de combustíveis líquidos que são a principal demanda dos mercados. O principal processo de refino de correntes pesadas é o craqueamento catalítico em leito fluidizado (Processo FCC) que exige um catalisador ácido capaz de “quebrar” as moléculas de hidrocarbonetos presentes na carga. O problema é que os catalisadores atuais, a base de zeólita Y, possui poros pequenos que não permitem o acesso de grandes moléculas. Neste projeto, foi estudada a síntese de materiais mesoestruturados a partir de um gel formado por sementes de zeólitas Y e ZSM-5 que foi submetidos ou não ao ajuste de pH para a faixa de 8-10 pela adição de ácido. A partir das caracterizações físico-químicas foi observado que todas as amostras formaram uma fase mesoporosa do tipo MCM-41. Constatou-se que os materiais sintetizados a partir de sementes de zeólita ZSM-5 apresentaram evidências da presença de sementes de zeólitas no sólido mesoporoso, independentemente das amostras serem ou não submetidas ao ajuste de pH. Enquanto que os materiais sintetizados a partir de sementes de zeólita Y apenas aqueles com ajuste do pH do gel para faixa de 8 a 10 antes da cristalização hidrotérmica mostraram evidência das sementes nos difratogramas de raios X e nos espectros de infravermelho, indicando que a utilização de um gel com menor basicidade na etapa de formação da mesofase, preserva as sementes que foram formadas no processo de envelhecimento (pré-tratamento).

**Palavras-chave:** Sementes de zeólitas. Materiais mesoporosos. Síntese hidrotérmica.

## ABSTRACT

Currently there is a clear trend of increased production of heavier oils, as oil reserves with better quality are being depleted. This implies the development of new refining technologies for the processing of these oils in order to maximize the acquisition of liquid fuels that are the main demand of the markets. The main process of refining is the fluidized catalytic cracking (FCC process) that requires an acid catalyst able to crack the hydrocarbon molecules present in the feed. The problem is that the current catalysts, formulated with Y zeolite, which has small pores, do not allow access of large molecules. This project will be studied the synthesis of mesostructure materials from a gel formed by seeds of Y and ZSM-5 zeolites. Therefore, in this project, we studied the synthesis of materials mesoestructurados from a gel formed by seeds of zeolite Y and ZSM-5 which has been submitted or not to adjust the pH to the range of 8-10 by addition of acid. From the physico-chemical characterizations was observed that all samples formed a phase mesoporous MCM-41 type. It was found that the materials synthesized from seeds of zeolite ZSM-5 had evidence of the presence of seeds of the solid mesoporous zeolites, regardless of whether or not samples subjected to pH adjustment. While the materials synthesized from seeds of zeolite Y with only those adjust the gel pH to the range 8 to 10 before the hydrothermal crystallization seeds showed evidence of the X-ray diffractograms and infrared spectra, indicating that the use of gel with lower basicity to forming the mesophase preserves the seeds which were formed in the aging process.

**Keywords:** Seeds of zeolites. The cracking of petroleum. Mesoporous materials.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Carga e Produtos da uma Unidade de Craqueamento Catalítico Fluido.....	18
Figura 2 - Estrutura básica de formação do material mesoporoso do tipo MCM-41. ....	22
Figura3- Diferentes tipos de direcionadores de estrutura. a) um típico cátion quaternário de amônio utilizado na síntese de materiais microporosos e b) uma molécula tensoativa de cetiltrimetilamônio empregada na síntese de materiais mesoporosos. ....	23
Figura 4 - Fases mesoporosas típicas da família M41S. ....	24
Figura 5- Possíveis etapas de formação da MCM-41. (1) iniciado pela formação de cristal líquido e (2) iniciado pela formação de ânions silicatos.....	25
Figura 6- Mecanismo de direcionamento cooperativo para formação de MCM-41.....	27
Figura 7- Esquema representativo de formação do catalisador híbrido caracterizado por apresentar boa acessibilidade proveniente da parte mesoporosa e estabilidade e atividade catalítica satisfatória proveniente da parte zeolítica	29
Figura 8- Síntese de materiais mesoporosos com semente de zeólita Y sem ajuste de pH.....	34
Figura 9- Síntese de materiais mesoporosos com semente de zeólita Y com ajuste de pH.....	35
Figura 10-Síntese de materiais mesoporosos com semente de zeólita ZSM-5 com e sem ajuste de pH. ....	35
Figura 11-Difratograma de raios X, da amostra MESO1, na faixa de 1-40 graus da amostra de aluminossilicato mesoporoso, sintetizada empregando-se sementes de zeólita Y.....	40
Figura 12-Difratograma de raios X, da amostra MESO2, na faixa de 1-40 graus da amostra de aluminossilicato mesoporoso, sintetizada empregando-se sementes de zeólita Y.....	41
Figura 13-Difratograma de raios X, da amostra MESO3, na faixa de 1-40 graus da amostra de aluminossilicato mesoporoso, sintetizada empregando-se sementes de zeólita Y.....	41



Figura 14-Difratograma de raios X, da amostra MESO4, na faixa de 1-40 graus da amostra de aluminossilicato mesoporoso, sintetizada empregando-se sementes de zeólita Y.....	42
Figura 15-Difratograma de raios X, da amostra MESO5, na faixa de 1-40 graus da amostra de aluminossilicato mesoporoso, sintetizada empregando-se sementes de zeólita Y.....	42
Figura 16-Difratograma de raios X, da amostra MESO6, na faixa de 1-40 graus da amostra de aluminossilicato mesoporoso, sintetizada empregando-se sementes de zeólita Y.....	43
Figura 17-Difratograma de raios X, da amostra MESO7, na faixa de 1-40 graus da amostra de aluminossilicato mesoporoso, sintetizada empregando-se sementes de zeólita Y.....	43
Figura 18-Difratograma de raios X, da amostra MESO8, na faixa de 1-40 graus da amostra de aluminossilicato mesoporoso, sintetizada empregando-se sementes de zeólita Y.....	44
Figura 19-Difratograma de raios X, da amostra MESO9, na faixa de 1-40 graus da amostra de aluminossilicato mesoporoso, sintetizada empregando-se sementes de zeólita ZSM-5. ....	44
Figura 20-Difratograma de raios X, da amostra MESO10, na faixa de 1-40 graus da amostra de aluminossilicato mesoporoso, sintetizada empregando-se sementes de zeólita ZSM-5. ....	45
Figura 21-Difratograma de raios X, da amostra MESO11, na faixa de 1-40 graus da amostra de aluminossilicato mesoporoso, sintetizada empregando-se sementes de zeólita ZSM-5. ....	45
Figura 22-Difratograma de raios X, da amostra MESO12, na faixa de 1-40 graus da amostra de aluminossilicato mesoporoso, sintetizada empregando-se sementes de zeólita ZSM-5. ....	46
Figura 23-Espectros de absorção de IR da amostra MESO1. ....	50
Figura 24-Espectros de absorção de IR da amostra MESO2. ....	50
Figura 25-Espectros de absorção de IR da amostra MESO3. ....	51
Figura 26-Espectros de absorção de IR da amostra MESO4. ....	51

Figura 27-Espectros de absorção de IR da amostra MESO5. ....	52
Figura 28-Espectros de absorção de IR da amostra MESO6. ....	52
Figura 29-Espectros de absorção de IR da amostra MESO7. ....	53
Figura 30-Espectros de absorção de IR da amostra MESO8. ....	53
Figura 31-Espectros de absorção de IR da amostra MESO9. ....	54
Figura 32-Espectros de absorção de IR da amostra MESO10. ....	54
Figura 33-Espectros de absorção de IR da amostra MESO11. ....	55
Figura 34-Espectros de absorção de IR da amostra MESO12. ....	55
Figura 35-Análise termogravimétrica (TG) e sua derivada (DTG) da amostra MESO1. ....	56
Figura 36-Análise termogravimétrica (TG) e sua derivada (DTG) da amostra MESO2. ....	57
Figura 37-Análise termogravimétrica (TG) e sua derivada (DTG) da amostra MESO3. ....	57
Figura 38-Análise termogravimétrica (TG) e sua derivada (DTG) da amostra MESO4. ....	58
Figura 39-Análise termogravimétrica (TG) e sua derivada (DTG) da amostra MESO5. ....	58
Figura 40-Análise termogravimétrica (TG) e sua derivada (DTG) da amostra MESO6. ....	59
Figura 41-Análise termogravimétrica (TG) e sua derivada (DTG) da amostra MESO7. ....	59
Figura 42-Análise termogravimétrica (TG) e sua derivada (DTG) da amostra MESO8. ....	60
Figura 43-Análise termogravimétrica (TG) e sua derivada (DTG) da amostra MESO9. ....	60
Figura44- Análise termogravimétrica (TG) e sua derivada (DTG) da amostra MESO10.....	61
Figura 45-Análise termogravimétrica (TG) e sua derivada (DTG) da amostra MESO11.....	61
Figura46-Análise termogravimétrica (TG) e sua derivada (DTG) da amostra MESO12.....	62

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -Tipos de óleos classificados através do grau API (Adaptado de Agência Nacional do Petróleo, 2000). .....	17
Tabela 2- Principais parâmetros utilizados nas sínteses dos materiais mesoporosos a partir de sementes de zeólita Y. ....	36
Tabela 3- Principais parâmetros utilizados nas sínteses dos materiais mesoporosos a partir de sementes de zeólita ZSM-5. ....	36
Tabela 4- Valores das intensidades dos picos das amostras obtidas com semente da zeólita Y. ....	47
Tabela 5- Valores das intensidades dos picos das amostras obtidas com semente da zeólita ZSM 5. ....	47
Tabela 6-Dados relativos às frequências vibracionais observadas e suas respectivas atribuições feitas para o espectro de infravermelho dos materiais mesoporosos sintetizados a partir de sementes de zeólita Y e ZSM-5. ....	49
Tabela 7- Valores de Perda de Massa associadas às etapas de decomposição dos materiais sintetizados. ....	63
Tabela 8- Valores de Perda de Massa associadas às etapas de decomposição dos materiais sintetizados. ....	63

## LISTA DE ABREVIATURAS

<b>API</b>	American Petroleum Institute
<b>CTMABr</b>	Brometo de Cetiltrimetilamônio
<b>DRX</b>	Difração de Raios X
<b>DTA</b>	Análise Térmica Diferencial
<b>FCC</b>	Craqueamento catalítico em leito fluidizado
<b>FTIR</b>	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
<b>IR</b>	Infrared
<b>IZA</b>	International Zeolite Association
<b>IUPAC</b>	International Union of Pure and Applied Chemistry
<b>MEV</b>	Microscopia Eletrônica de Varredura
<b>MCM-41</b>	Mobil Composition of Materials - 41
<b>TG</b>	Termogravimetria
<b>ZSM</b>	Zeolite Socony Mobil

## SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	13
1 OBJETIVOS.....	15
1.1 Objetivo Geral.....	15
1.2 Objetivos Específicos.....	15
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	16
2.1 Petróleo.....	16
2.2 Craqueamento Catalítico.....	17
2.3 Catalisadores Zeolíticos.....	19
2.4 Materiais Micro e Mesoporosos.....	20
2.5 Mecanismos de Síntese Materiais da Família M41S.....	24
2.6 Procedimento de Síntese de Materiais do Tipo MCM-41.....	27
2.7 Sínteses de Materiais Mesoporosos com Sementes de Zeólitas.....	28
2.8 Fatores que Influenciam a Síntese dos Materiais Mesoporosos.....	30
3 MATERIAIS E MÉTODOS .....	32
3.1 Reagentes.....	32
3.2 Síntese dos Aluminossilicatos Mesoporosos.....	32
3.2.1 Preparação das Sementes das Zeólitas Y e ZSM-5.....	33
3.2.2 Síntese dos Materiais Mesoporosos.....	33
3.2.3 Nomenclatura das Amostras.....	36
3.3 Calcinação das Amostras.....	37
3.4 Caracterização.....	37
3.4.1 Difração de Raios X.....	37
3.4.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho.....	37
3.4.3 Análises Termogravimétricas.....	38
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	39
4.1 Difração de raios X.....	39
4.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho.....	48
4.3 Análises Termogravimétricas.....	56
5 CONCLUSÃO .....	64
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	66
REFERÊNCIAS .....	67

## INTRODUÇÃO

A indústria do petróleo cada vez ganha mais importância no cenário político, econômico, social e ambiental de qualquer país. Assim, até o momento em que o petróleo se mantiver como principal fonte de energia da humanidade, este continuará movendo o mundo.

O aumento da produção do petróleo pesado e com elevados teores de compostos sulfurados fez crescer a necessidade de novas tecnologias ou adaptações para o processamento deste óleo, visando extrair derivados de maior valor, como GLP, gasolina, diesel e nafta.

As técnicas de refino atuais para a produção de combustíveis são baseadas na destilação atmosférica e a vácuo, seguida de craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC) das frações mais pesadas para aumentar a produção de gasolina e diesel. Os catalisadores utilizados nas unidades de FCC são formados basicamente por dois componentes: uma zeólita e uma matriz (SCHERZER, 1989). A zeólita constitui a fase cataliticamente ativa, sendo a principal responsável pelas reações de craqueamento dos hidrocarbonetos com dimensões moleculares compatíveis com o seu diâmetro de poros. Enquanto que as matrizes ou um de seus componentes têm as seguintes funções: atuar como ligante dos diversos materiais que formam o catalisador de FCC; funcionar como meio diluente das partículas da zeólita moderando a atividade e evitando craqueamento excessivo; melhorar a transferência de calor durante o craqueamento e a regeneração; facilitar a difusão dos reagentes e dos produtos de craqueamento; capturar os íons sódios da zeólita através de troca iônica no estado sólido, aumentando a estabilidade térmica e hidrotérmica da zeólita (SCHERZER, 1989).

As matrizes de catalisadores de FCC atuais devem possuir atividade catalítica para o craqueamento, a qual está relacionada à acidez da matriz. Uma vez que, para o processamento de petróleos pesados é necessário que as grandes moléculas de hidrocarbonetos presentes nestes óleos sofram um craqueamento primário dentro dos macros- e mesoporos da matriz para formar moléculas menores que serão craqueadas dentro dos canais da zeólita. Um dos grandes desafios para a síntese de tais matrizes é ajustar as dimensões dos poros e a acidez em níveis específicos requeridos pelas cargas.

Devido a este problema, tem sido estudados materiais com dimensões estruturais maiores. Estes materiais seriam capazes de craquear hidrocarbonetos de alto peso molecular e no futuro poderiam ser utilizados como componente em matrizes de catalisadores de FCC. Alguns materiais têm sido apresentados (ROLAND, 1996), utilizando sementes de zeólitas dentro das paredes dos mesoporos, desta forma o material obtido oferece sítios ácidos de força similar aos dos catalisadores zeolíticos.

Neste trabalho, foi estudada a síntese de materiais mesoestruturados a partir de um gel formado por sementes de zeólitas com ou sem a adição de fósforo (P). Estes materiais serão empregados para o craqueamento de hidrocarbonetos pesados visando sua utilização como componente em matrizes de catalisadores de FCC. A utilização de sementes de zeólitas origina regiões zeolíticas dentro das paredes dos mesoporos, que apresentam sítios ácidos de força similar aos dos catalisadores zeolíticos, além de favorecer a obtenção de paredes mais espessas que podem apresentar uma maior estabilidade térmica e hidrotérmica (LIU et al., 2000; LIU & PINNAVAIA, 2003). Enquanto que a presença de fósforo pode facilitar a acomodação de elementos com diferentes estados de oxidação (SILVA, 1999; FLANIGEN, 1991) dentro das paredes dos mesoporos melhorando a estabilidade do material. Também foi estudada a influência dos materiais empregados como geradores de mesoporos CTMABr - surfactante (BECK et al., 1992) e amido - polímero natural (LIU & PINNAVAIA, 2003; ZHANG et al., 2002), sobre a estabilidade do material sintetizado.

## **1 OBJETIVOS**

### **1.1 Objetivo Geral**

O presente trabalho tem por objetivo a análise da síntese de materiais mesoporosos a base de aluminossilicatos visando a sua aplicação como componente em catalisadores de FCC.

### **1.2 Objetivos Específicos**

As principais metas a serem alcançadas neste projeto são:

- Síntese de sementes de zeólitas Y para utilização como precursor para a obtenção de aluminossilicatos mesoporosos contendo sítios ácidos de força comparável aos das zeólitas;
- Obtenção de materiais mesoestruturados a base de aluminossilicatos utilizando-se o direcionador Brometo de Cetiltrimetilamônio (CTMABr) como agentes formadores de mesoporos através de tratamento hidrotérmico;
- Caracterização dos materiais mesoporosos obtidos através das análises de Difração de Raios X (DRX), Termogravimetria (TG) e Espectroscopia na região do Infravermelho (IR);



## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Petróleo

O petróleo consiste, basicamente, de uma mistura de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos, com certa quantidade de elementos metálicos e metalóides, principalmente na forma de compostos organometálicos ou de dispersão de colóides inorgânicos. Em sua natureza, está associado ao gás natural, sedimentos e água salgada (SOUZA, 2003).

Embora muito pouco se conheça a respeito de sua origem, admite-se que esteja ligada a decomposição dos seres componentes do plâncton (organismo em suspensão nas águas doces ou salgadas tais como protozoários, celenterados e outros) e causada pela ação das bactérias e sua pouca oxigenação (SOUZA, 2003).

As propriedades físicas do petróleo podem variar bastante, podendo-se ter óleos muito fluídos e caros, com grandes proporções de destilados leves e óleos muito viscosos e escuros, com grandes proporções de destilados pesados. Mas apesar destas diferenças físicas, sua composição elementar varia muito pouco, já que o óleo cru é composto por séries homólogas de hidrocarbonetos. Portanto, as diferenças físicas são basicamente decorrentes das quantidades relativas de cada série homóloga dos componentes individuais (VALLE, 2002).

No Brasil, a produção de petróleo pesado em volumes consideráveis teve início nos anos 80, com a descoberta de grandes reservas, sobretudo na Bacia de Campos, que já ultrapassa a marca de 13,9 bilhões de barris (ANP, 2011), excluindo-se as reservas descobertas a serem exploradas na área do pré-sal. A busca brasileira pela autossuficiência em refino de petróleo pesado trás a tona uma carência de tecnologia adequada para produzir todo o óleo nacional. Isso gera para o Brasil um gasto de bilhões de dólares com a compra de petróleo (leve) e derivados, mesmo tendo alcançado a autossuficiência na produção no ano de 2006, obrigando a Petrobras a despejar o excedente de óleo pesado no mercado externo, a preços bem inferiores aos valores gastos com o produto importado.

Petróleo nacional de grau API (escala hidrométrica idealizada pelo American Petroleum Institute inferior a 22 e superior a 10 tem sido classificado pela ANP (Agência Nacional de Petróleo) como “óleo pesado”, cuja densidade é próxima à da água – acima de

aproximadamente  $920 \text{ kg/m}^3$  (BANNWART E TREVISAN, 2006), como mostrado na Tabela 1, onde a densidade relativa de uma substância é a relação entre o peso de um determinado volume de matéria e o peso de igual volume de água, medidos a  $20^\circ\text{C}$ .

**Tabela 1 - Tipos de óleos classificados através do grau API (Adaptado de Agência Nacional do Petróleo, 2000).**

Tipo de Óleo	Densidade ( $20^\circ\text{C}/20^\circ\text{C}$ )	°API
Leve	$\leq 0.87$	$\geq 31^\circ$
Mediano	$0.87 \leq \rho \leq 0.92$	$22^\circ \leq \text{API} < 31^\circ$
Pesado	$0.92 \leq \rho \leq 1.00$	$10^\circ \leq \text{API} < 22^\circ$
Extrapesado	$> 1.00$	$< 10^\circ$

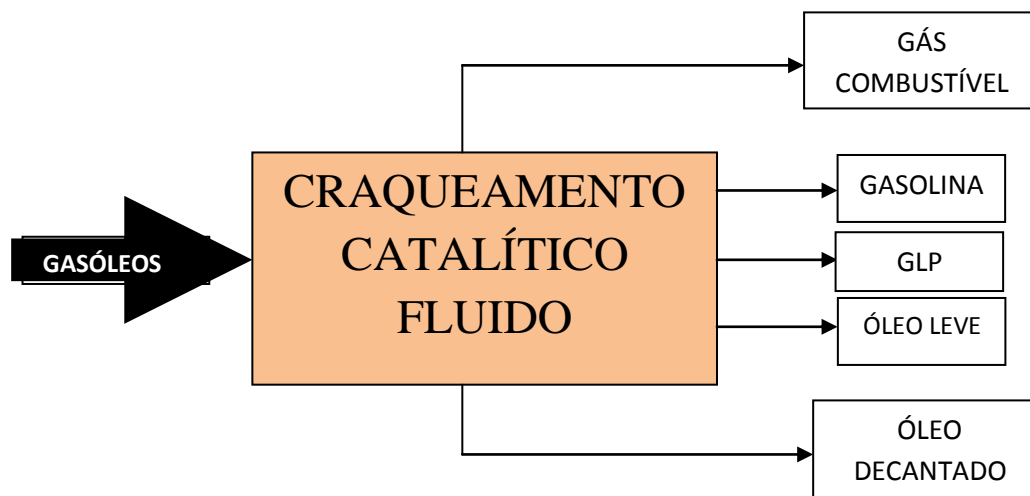
Fonte: Autor, 2012.

O petróleo pesado é caracterizado por apresentar grande proporção de hidrocarbonetos de alta massa molecular, tipicamente com mais de 15 átomos de carbono por molécula, e elevada viscosidade, o que dificulta a separação óleo-água nos separadores de superfície e faz com que o refino desses óleos, com as tecnologias atuais, resulte em menores quantidades de derivados de maior valor agregado, reduzindo o seu valor comercial. O petróleo pesado também se caracteriza por apresentar elevadas concentrações de enxofre e metais, como vanádio e níquel, o que causa preocupações, visto que desperdícios e subprodutos gerados a partir da extração e do refino desses materiais podem vir a ser descartados no meio ambiente (ANP, 2006).

## 2.2 Craqueamento Catalítico

De acordo com Abadie, 2003, o craqueamento catalítico é um processo de quebra molecular. Sua carga é o gasóleo proveniente do processo de destilação, que submetido a condições bastante severas em presença de um catalisador, é decomposto em várias outras frações mais leves, produzindo gás combustível, gás liquefeito de petróleo (GLP) e gasolina, entre outros (Figura 1).

**Figura 1- Carga e Produtos da uma Unidade de Craqueamento Catalítico Fluido.**



Fonte: Autor, 2012.

O processo surgiu um pouco antes da segunda guerra mundial, tomando um notável impulso com este conflito, face da grande necessidade dos aliados em suprir de gasolina e material petroquímico suas tropas. Com o fim da guerra, o craqueamento catalítico se estabeleceu devido principalmente a proporcionar a produção de uma gasolina de ótima qualidade e com custos de produção bem inferiores aos outros processos existentes à época.

É um processo destinado à produção de gasolina de alta octanagem, sendo este o derivado que aparece em maior quantidade, da ordem de 50 a 65% em volume com relação à carga processada. O segundo derivado que aparece em maior proporção é o GLP, com 25 a 40% em volume em relação à carga tratada.

As reações produzem ainda coque, que se deposita no catalisador e é integralmente queimado na etapa de regeneração do catalisador, formando um gás de combustão de alto valor energético usado na geração de vapor d'água de alta pressão. Trata-se de um processo de grande versatilidade e alta rentabilidade, que requer alto investimento, e destinado principalmente à obtenção de gasolina de alta octanagem, obtida na faixa de 50% a 60% em volume com relação à carga processada (LUNA e SCHUCHARDT, 2001).

O craqueamento catalítico é um dos processos mais utilizados na indústria do refino do petróleo. O objetivo do craqueamento é transformar hidrocarbonetos de alta massa

molecular em hidrocarbonetos leves de baixo peso molecular. Este processo é largamente utilizado em todo o mundo, uma vez que a demanda de gasolina em vários países é superior á dos óleos combustíveis. O craqueamento catalítico corrige o déficit da produção de gasolina e GLP, suplementando a diferença entre a quantidade obtida diretamente do petróleo e a requerida pelo mercado mundial crescente. De maneira bastante simplificada, o processo de craqueamento consiste em um reator, o *riser*; um ciclone, para separar as partículas de catalisador dos produtos; e um regenerador, onde estas partículas são reativadas pela queima do coque depositado sobre sua superfície. Desta forma, o craqueamento catalítico é realizado com a presença de catalisadores, que são partículas finamente divididas, que possuem a função de auxiliar na reação de craqueamento, aumentando sua eficiência sem interferir na reação (KANYANOV et al., 1996; YANG et al., 1998).

O papel dos catalisadores como principais responsáveis pela incomum longevidade do processo de craqueamento é destacado. A flexibilidade conferida ao processo pela presença de um catalisador cuja formulação tem variado enormemente ao longo dos anos é, sem sombra de dúvida, o grande trunfo do craqueamento em leito fluidizado, permitindo que cargas de diferentes procedências e apresentando composição variada sejam tratadas e que os inúmeros objetivos da refinaria sejam atendidos.

### 2.3 Catalisadores Zeolíticos

Numa estrutura cristalina, um íon de um elemento pode ser substituído por um íon de outro elemento cujo raio atômico é próximo, na condição de que as cargas elétricas sejam compatíveis. É o que acontece nos aluminossilicatos onde os íons silício, vem a ocupar o centro de tetraedros e são facilmente substituídos por íons de alumínio, cujo raio é muito similar (YAMAMOTO e OKUBO, 2000).

Por definição, as zeólitas são compostos por tetraedros  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4$  conectados pelos átomos de oxigênio dos vértices. A substituição de  $\text{Si}^{+4}$  por  $\text{Al}^{+3}$  gera uma densidade de carga negativa estrutural que é balanceada por cátions trocáveis ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{H}^+$ , dentre outros), assegurando a estabilidade do sólido. É notável a estabilidade térmica conferida as zeólitas quanto têm cátions de terras raras como contrabalanceadores de carga. Um aluminossilicato é considerado um zeólito quando tem mais de um íon alumínio por cela unitária do material. Quando isso não ocorre, o material é denominado silicalita e a presença do alumínio é

considerada uma dopagem. Por outro lado, outros metais representativos com número de oxidação III ou IV podem ser incorporados à estrutura de um silicato. Mais uma vez, se a concentração deste metal for maior que um íon por cela unitária, o material é considerado um metalossilicato zeolítico.

Devido à grande diversificação de composições disponíveis, convencionou-se chamar essa grande família de materiais micro e mesoporosos de peneiras moleculares, abrangendo, mas não eliminando, todas as denominações anteriores. Uma das principais diferenças entre uma zeólita e qualquer outra peneira molecular é o fato de que a estrutura de uma zeólita tem que ser obrigatoriamente cristalina, enquanto que a estrutura de outras peneiras moleculares não necessariamente (BONILLA et al., 2009). A outra grande diferença entre uma zeólita e uma peneira molecular é que as zeólitas são constituídas apenas por átomos de Si, Al, O e um cátion qualquer, e as peneiras moleculares podem possuir outros elementos em sua constituição, como o fósforo.

## **2.4 Materiais Micro e Mesoporosos**

As zeólitas foram descobertas em 1756 pelo cientista Sueco Cronstedt (BAHRUJI, 2005) que verificou a existência de um mineral que tinha a capacidade de se intumescer quando submetido à chama, o qual foi batizado de “zeolitho” (do grego, zeo = aquecer e litho = pedra). Posteriormente (MCBAIN, 1932) introduziu o termo peneira molecular para designar um grupo de materiais que tinham a capacidade de separar moléculas em função do seu tamanho e forma, sendo esta uma característica observada em todas as zeólitas conhecidas.

Na década de 60, (DONALD W. BRECK, 1964) um pesquisador da Mobil Co., conseguiu sintetizar uma zeólita denominada de Y. Este material revolucionou a indústria do refino do petróleo, pois possuía uma atividade marcante para as reações de craqueamento de hidrocarbonetos, sendo incorporada como um dos principais componentes do catalisador típico de craqueamento catalítico em leito fluidizado (processo FCC), que é atualmente um dos mais importantes processos para o refino de petróleo.

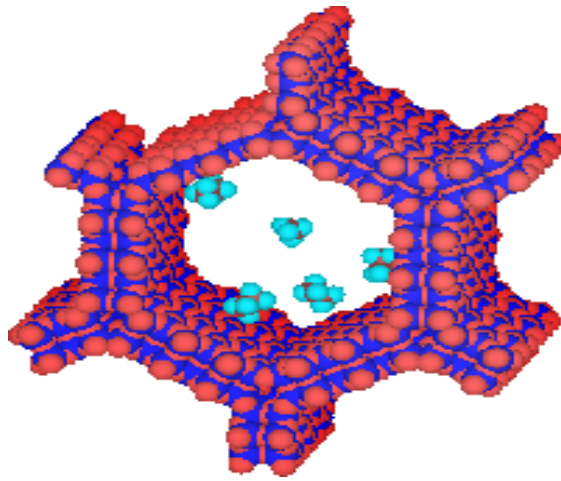
Na década de 80 foram descobertos novos materiais denominados de aluminofosfatos - ALPO's (WILSON et al., 1982) e de silicoaluminofosfatos - SAPO's (LOK et al., 1984).

Apesar das sínteses de diversos materiais novos, nenhum deles apresentava poros com anéis de abertura maiores que 12 membros (diâmetros menores que 1,2 nm). A expansão das dimensões dos poros era importante, principalmente para ampliar o potencial de aplicação destes materiais no campo de refino de petróleo e na petroquímica, que exigiam poros mais largos para o processamento de moléculas maiores. Somente na década de 80 e início dos anos 90 é que várias companhias de refino começaram a direcionar seus esforços no sentido de sintetizar materiais com poros maiores, principalmente em função da necessidade do processamento de petróleos cada vez mais pesados.

Em 1988, Davis sintetizou a VPI-5, uma peneira molecular a base de aluminofosfato contendo poros com abertura formada por anéis de 18 membros com diâmetro de 12,1 Å. Na mesma tendência, outros estudos realizados por (DESSAU, 1990) resultou na síntese do ALPO-8 um material com 14 membros no anel principal e poros de 7,8 x 8,7 Å e Jones (1993) sintetizou o JDF-20 com anéis de 20 membros e poros de 6,2 x 14,5 Å. Hoje são conhecidos mais de 200 tipos de estruturas diferentes de peneiras moleculares (International Zeolite Association, ([www.iza-online.com](http://www.iza-online.com))).

Como uma solução à limitação imposta pelos microporos das zeólitas, foi criada em 1992 a MCM-41 (Mobil Composition of Materials). Os aluminossilicatos mesoporosos são materiais gerados a partir de deposição sobre moléculas orgânicas aglomeradas radialmente que, após calcinação, formam tubos organizados em um padrão regular, caracterizando-se como cristais amorfos; estas sílicas possuem importância fundamental uma vez que sua estrutura regular permite uma maior versatilidade de sítios ativos, além de o arranjo formado se adaptar melhor aos reagentes químicos como vemos na Figura 2 (BECK et al., 1992).

**Figura 2: Estrutura básica de formação do material mesoporoso do tipo MCM-41.**



Fonte: BONILLA et al., 2009.

As peneiras moleculares têm vasta aplicação na indústria química, como no craqueamento catalítico nos processos petroquímicos, cujo uso foi iniciado em 1960; na conversão de alcoóis em hidrocarbonetos, realizada pela primeira vez por Mattox em 1962 e na isomerização de xilenos, produzindo o p-xileno, que é um dos importantes intermediários químicos requeridos em larga escala para produzir fibras sintéticas de poliéster.

De acordo com a IUPAC, os materiais porosos, incluindo as peneiras moleculares, são divididos em três classes: microporosos (< 2 nm), mesoporosos (2 - 50 nm) e macroporosos (> 50 nm).

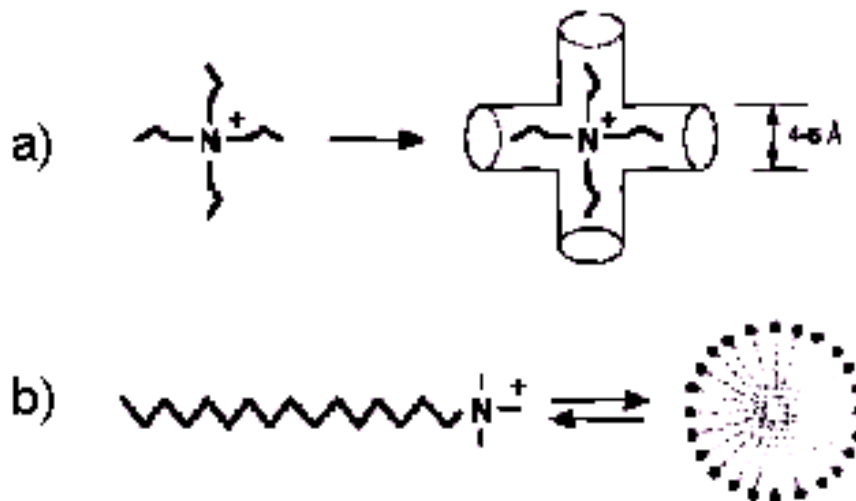
A utilização das peneiras moleculares mesoporosas é uma solução a esta limitação dos microporos das zeólitas. Materiais mesoporosos a base de aluminossilicatos meso-estruturados a partir de um gel formado por sementes de zeólitas apresenta como característica importante, a flexibilidade para o ajuste da acidez superficial, e isso permite a síntese de materiais com propriedades específicas para isomerização seletiva de correntes de hidrocarbonetos de uma dada composição (MARTINS e CARDOSO, 2006).

A isomerização catalítica resulta em produtos reformulados de boa octanagem e com vantagens de queima nos motores a combustão, pois não geram compostos danosos ao ambiente ou a saúde humana. O principal problema de tais processos é a excessiva produção de produtos leves durante a isomerização dessas correntes, o que pode ser contornado

utilizando-se catalisadores com propriedades ácidas e hidrogenantes (LUNA e SCHUCHARDT, 2001).

A grande diferença na tecnologia de síntese das peneiras moleculares mesoporosas da família M41S quando comparada a síntese das peneiras moleculares microporosas (zeolitas, ALPO's, SAPO's, etc.) é o tipo de moléculas orgânicas utilizadas como direcionadores de estrutura. No caso de materiais microporosos a síntese é realizada com base em pequenas moléculas direcionadoras orgânicas (BECK et al., 1992; VARTULI et al., 1994), como por exemplo, moléculas de amônio quaternário (Figura 3a), enquanto que na síntese de materiais mesoporosos se utiliza moléculas tensoativas de cadeia longa para promover o efeito de direcionamento de formação da estrutura (Figura 3b).

**Figura 3- Diferentes tipos de direcionadores de estrutura. a) um típico cátion quaternário de amônio utilizado na síntese de materiais microporosos e b) uma molécula tensoativa de cetiltrimetilamônio empregada na síntese de materiais mesoporosos.**



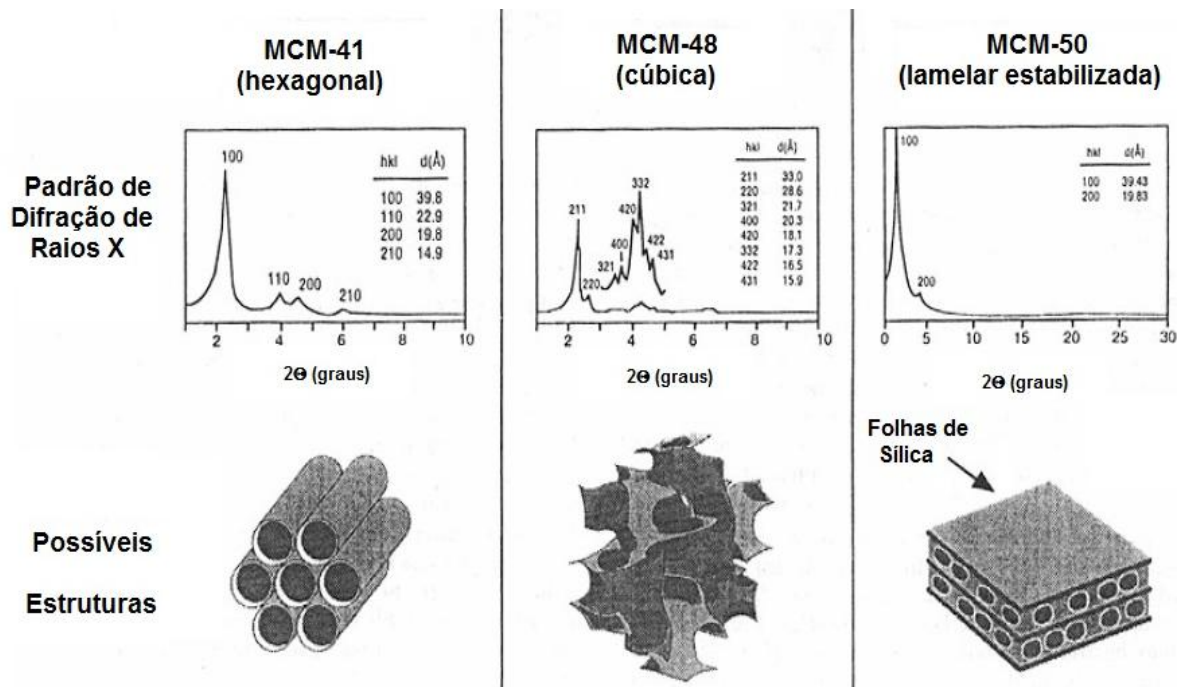
Fonte: Vartuli et al., 1994.

Podem ser identificados basicamente três tipos de fases mesoporosas da família M41S: a fase hexagonal (MCM-41) (BECK et al., 1992), a cúbica (MCM-48) (VARTULI et al., 1994) e a lamelar (MCM-50). Ocasionalmente podem ser observadas também outras fases menos ordenadas e menos estáveis como a fase hexagonal desordenada e a fase de octâmero cúbico, respectivamente. O MCM-41 consiste numa fase ordenada possuindo uma matriz



hexagonal formada por canais uniformes e unidimensionais de diâmetros que variam de 2 a 10 nm. O MCM-48 consiste numa fase cúbica formada por um sistema de poros tridimensionais. O MCM-50 consiste numa fase lamelar estabilizada de alto fator de empacotamento. As outras fases consistem do MCM-41 desordenados, apresentando sistema particular de poros bem definido para cada nanotubo, porém ausência de regularidade em termos de padrão hexagonal e o octâmero cúbico que constitui uma fase de espécies de sílica com caráter instável ((tensoativo-SiO<sub>2,5</sub>)<sub>8</sub>). A Figura 4 mostra as fases mesoporosas que surgem nas condições de síntese empregadas para se obter materiais da família M41S.

**Figura 4 - Fases mesoporosas típicas da família M41S.**



Fonte: Serrano e Grieken, 2001.

## 2.5 Mecanismos de Síntese Materiais da Família M41S

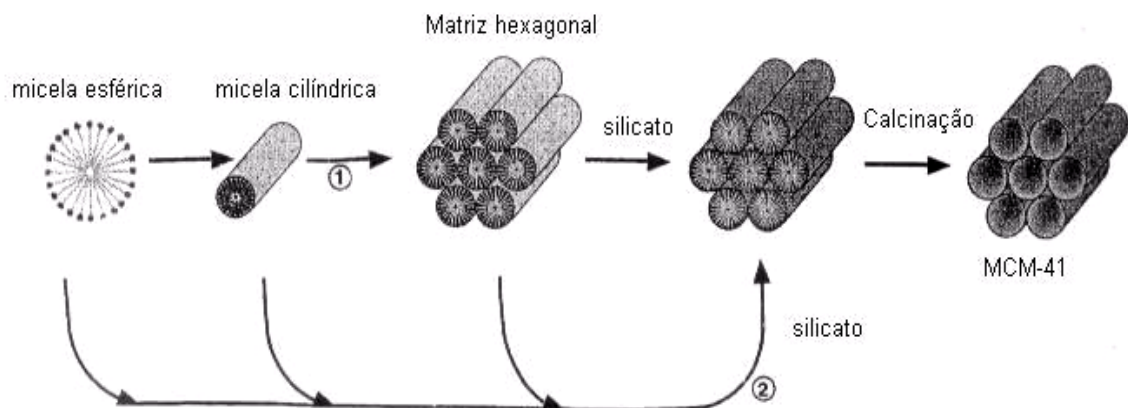
A formação das estruturas por direcionamento via cristal foi o primeiro mecanismo proposto para explicar tal estrutura. Em soluções aquosas, estas espécies tendem a se auto-organizar (moléculas agregadas) e podem formar, dependendo das condições da solução, micelas esféricas e/ou cilíndricas (MARTINS e CARDOSO, 2006).

O empacotamento das moléculas surfactantes é determinado pelo equilíbrio entre três forças: a tendência da cadeia alquílica para minimizar seu contato com a água e maximizar suas interações orgânicas, as interações coulombianas entre os grupos hidrofílicos e as energias de solvatação (BAHRUJI, 2005).

As espécies inorgânicas, silicatos ou aluminossilicatos, depois de formarem micelas cilíndricas interagem com o grupo polar do surfactante e polimerizam ao longo do cilindro (MARTINS e CARDOSO, 2006).

Originalmente foi proposto por pesquisadores da *Mobil Co.* que a formação dos materiais mesoporosos da família MCM-41 obedece fundamentalmente os mecanismos apresentado na Figura 5 (AURAY et al., 1989).

**Figura 5: Possíveis etapas de formação da MCM-41. (1) iniciado pela formação de cristal líquido e (2) iniciado pela formação de ânions silicatos.**



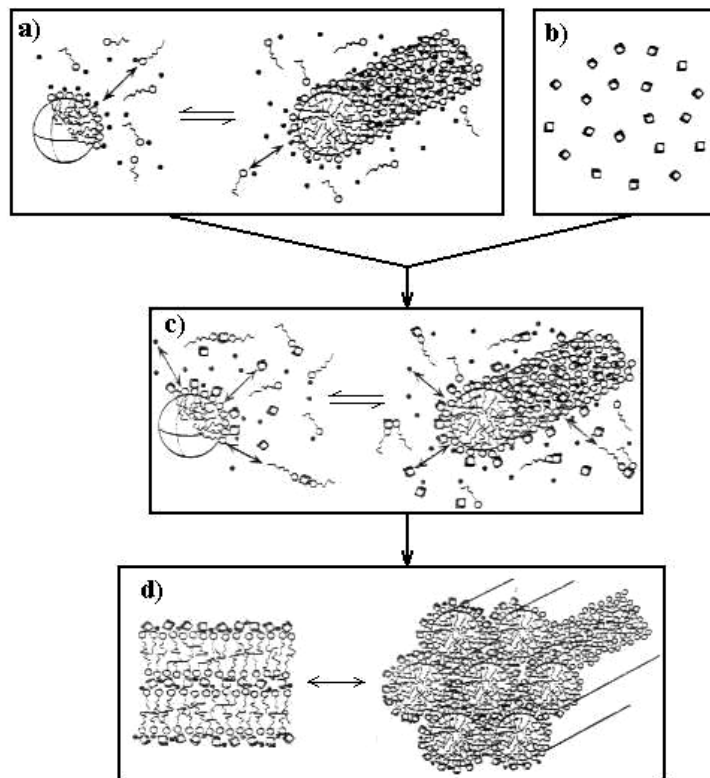
Fonte: Auray et al., 1989.

No primeiro mecanismo ocorre a formação de um cristal líquido antes da etapa de adição das espécies silicáticas, ou seja, a uma determinada CMC (concentração micelar crítica), ocorre formação de micelas esféricas, com o aumento progressivo da concentração das moléculas de tensoativos. A partir dessas micelas esféricas há formação de micelas cilíndricas que se organizam para formar estruturas com empacotamento hexagonal, seguido da migração e polimerização dos ânions silicatos em volta dessas estruturas, resultando na formação da estrutura do MCM-41. No segundo o processo de auto-organização das estruturas cristalinas líquidas ocorre por um efeito mútuo de interação entre os ânions silicatos

e os grupos catiônicos presentes nos seguimentos hidrofílicos das moléculas de tensoativos em solução. As espécies silicáticas geradas no hidrogel reativo influenciam na formação das micelas tensoativas para direcionar a formação da fase cristalina líquida (cristais microscópicos) GUO et al., 2005).

Na literatura podem ser encontrados também outros estudos sobre os mecanismos que envolvem a formação dos materiais mesoporosos da família M41S (SUZUKI et al., 2009). Dentre as várias rotas possíveis estudadas para a síntese desses materiais, outro mecanismo proposto é o de direcionamento cooperativo descrito por Firouzi e colaboradores (1995) e verificado por Ciesla e Schüth (1999). Este mecanismo propõe fundamentalmente que antes da adição das espécies silicáticas deve existir um equilíbrio dinâmico entre as moléculas simples de tensoativo e as micelas (tanto esféricas quanto cilíndricas) na solução (Figura 6a). Dessa forma após a adição da fonte de sílica (Figura 6b), são geradas espécies multicarregadas de silicatos que realizam um processo de troca iônica com os ânions  $[\text{BrP}^{\text{P}}]$  ligados aos seguimentos catiônicos polares das moléculas tensoativas (Figura 6c). Através de forças de atração eletrostática entre as espécies formadas e dependendo da densidade de empacotamento das interfaces geradas ocorre a formação de uma morfologia bifásica que em seguida sofre uma transição de fase que conduz a formação da fase hexagonal (Figura 6d). Outro trabalho publicado por Frasci e colaboradores (2000) vem reportar a importância da concentração de tensoativo na orientação preferencial do mecanismo de síntese.

Figura 6. Mecanismo de direcionamento cooperativo para formação de MCM-41.



Fonte: FRASCH, 2000.

## 2.6 Procedimento de Síntese de Materiais do Tipo MCM-41

Em uma síntese padrão de MCM-41 uma solução aquosa contendo uma fonte de sílica (sílica *fumed*, silicato de sódio, tetraetilortosilicato, sílica amorfa, etc.) é adicionada a outra solução contendo as espécies tensoativas (haletos de amônio quaternário de cadeia longa) sobre agitação constante. As moléculas tensoativas direcionadoras (com fórmula geral:  $C_nH_{2n+1}(CH_3)_3N^+$  ( $n=8-22$ ) e  $C_nH_{2n+1}C_5H_5N^+$  ( $n=12$  ou  $16$ )) (LIN E MOU, 1999; KRESGE et al., 1992), possuem caráter hidrofílico no agrupamento da cabeça e hidrofóbico na cauda. Opcionalmente podem ser usados outros tensoativos com natureza: catiônica, aniônica, neutra e anfótera. A fonte de sílica é hidrolisada e condensada para formar ânions multidentados e multicarregados que podem se coordenar com os seguimentos catiônicos das moléculas tensoativas. As espécies de sílica e os tensoativos organizam-se formando então uma matriz sílica-tensoativo com aspecto de gel. O pH deve ser ajustado numa faixa de 9-10 usando um

ácido ou uma base, como  $\text{CH}_3\text{COOH}$  e  $\text{NaOH}$ , respectivamente. O ajuste do pH nessa faixa é importante para a formação do MCM-41, pois é nesse intervalo que a maioria das espécies silicáticas se encontram solubilizadas preferencialmente na forma de monômeros e dímeros, sendo essas formas altamente reativas, favorecendo o processo de cristalização. Opcionalmente podem ser adicionados cátions de tetralquilamônio ( $\text{TMA}^+$ ,  $\text{TEA}^+$ , etc.) e  $\text{Na}^+$ . Segundo Dou e colaboradores (1999) a adição desses cátions pode aumentar consideravelmente a estabilidade hidrotérmica dos materiais obtidos.

O gel obtido na fase de mistura dos reagentes deve permanecer em repouso, formando uma fase siloxana pela condensação das espécies de sílica sobre as micelas de direcionadores, ou então, o gel pode ser transferido para um vaso de teflon envolto por uma autoclave de aço e aquecido na faixa de temperaturas de 100 - 150°C por períodos de 1-5 dias. Após a cristalização, os sólidos obtidos são recuperados por filtração, lavados com água destilada e secos. A remoção das moléculas de tensoativas dos poros do material cristalizado pode ser realizada em parte por lavagem com solução ácida (ARAUJO & JARONIEC, 2000; ARAUJO et al., 2001) e/ou eliminadas completamente por uma etapa de calcinação (SOUZA et al., 2004). Outros autores também apresentam métodos alternativos como extração supercrítica de fluido (KAWI & LAI, 1998), extração líquida (KIM & RYOO, 1999) e tratamento com oxigênio de plasma (SCHUTH, 1995).

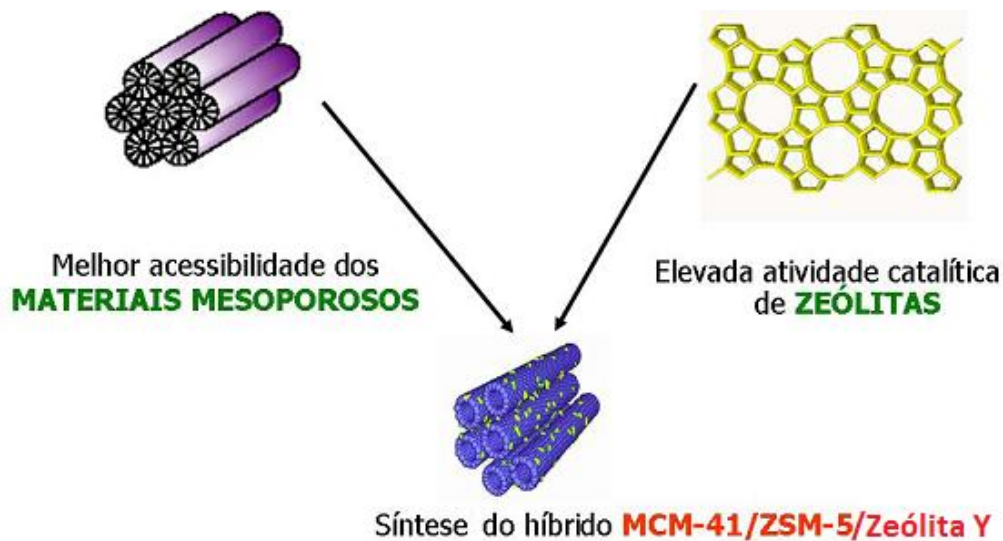
## 2.7 Sínteses de Materiais Mesoporosos com Sementes de Zeólitas

No intuito de superar algumas restrições, pesquisadores buscam a preparação de materiais que combinem a elevada atividade catalítica de zeólitas com a melhor acessibilidade de materiais mesoporosos (Figura 7). A obtenção de zeólitas contendo mesoporos foi estudada através de síntese do híbrido MCM-41/ZSM-5/ e MCM-41/Zeólita Y, com base no procedimento experimental adaptado das sínteses de Huang et al. (2000). Esse material apresenta propriedades morfológicas distintas, como área superficial de aproximadamente metade da área superficial do MCM-41 convencional e formação de paredes com o dobro da espessura (RAMÍREZ et al., 2004).

A zeólita ZSM-5 pertence a família MFI, também foi sintetizada pelos cientistas da *Mobil Oil Research and Development Corporation* (ARGAUER & LANDOLT, 1972). Atualmente no Brasil, a ZSM-5 é utilizada pela Petrobras no processo de FCC (Craqueamento

Catalítico Fluidizado) como o princípio ativo para maximização de GLP (Gás Liquefeito do Petróleo) e propeno, assim como para aumento de octanagem da gasolina, que são produtos com grande demanda no mercado nacional.

**Figura 7. Esquema representativo de formação do catalisador híbrido caracterizado por apresentar boa acessibilidade proveniente da parte mesoporosa e estabilidade e atividade catalítica satisfatória proveniente da parte zeolítica.**



Fonte: SERRANO;GRIEKEN, 2001.

A substituição dos aluminossilicatos amorfos por materiais derivados da zeólita Y nos catalisadores de craqueamento de gasóleo 40 anos atrás resultou em melhores distribuições de produto, menor formação de coque, melhor estabilidade e uma velocidade de consumo do catalisador mais baixa (SUZUKI et al., 2009). Zeólitas continuam sendo o componente ativo principal do catalisador de refino atual (MARTINS e CARDOSO, 2006). Como atualmente é dada mais ênfase na conversão de frações mais pesadas do petróleo em combustíveis limpos, há um desejo para craquear frações de óleo residuais de vácuo (ponto de ebulição maior que 565 °C), que constituem tipicamente 10-25% do petróleo cru em comparação com os 30% das frações de gasóleos. Catalisadores a base de zeólitas são capazes de craquear estes óleos residuais com moléculas de alta massa molar, mas, devido a reação esta limitada a superfície

externas da partícula de zeólita, a atividade é grandemente reduzida e a taxa de utilização do catalisador é aumentada substancialmente.

Embora os materiais derivados de sílicas meso-estruturadas do tipo M41S, por substituição com alumínio, serem imediatamente reconhecidos como tendo grande tamanho de poros e superfícies necessárias para acomodar as moléculas de alto peso molecular de certas frações de petróleo, estudos iniciais indicaram que estes materiais não possuíam a acidez intrínseca e estabilidade hidrotérmica para aplicações no craqueamento de hidrocarbonetos (BECK et al., 1992; CORMA et al. 1996). Mais recentemente, a incorporação de nanopartículas geradoras de zeólitas (denominadas “sementes de zeólita”) na estrutura dos aluminossilicatos de meso-estruturados, originou materiais com melhor acidez superficial e maior estabilidade hidrotérmica (LIU et al., 2000). Apesar das meso-estruturas contendo semente de zeólitas serem estáveis a exposição em atmosferas contendo 20% de vapor na faixa de temperatura de 750-800 °C e exibirem acidez superficial comparável as zeólitas, a estabilidade hidrotérmica ainda permanece inadequada para o craqueamento contínuo de hidrocarboneto em grande escala. Estabilidade hidrotérmica substancialmente melhorada, comparável à estabilidade exibida pelas zeólitas Y ultra-estabilizada (USY) e trocada com terras raras (REY) é necessária para o processamento de frações de petróleo de elevado peso molecular.

## **2.8 Fatores que Influenciam a Síntese dos Materiais Mesoporosos**

A preparação dos materiais mesoporosos passa uma grande variedade de condições e, por isso, existem diversos fatores que influenciam em sua obtenção.

Os principais fatores que afetam a síntese dos materiais mesoporosos são:

- Temperatura de Cristalização
- Fonte de Silício
- pH
- Utilização de Co-solventes
- Tipos de Surfactantes
- Razão Surfactante/SiO<sub>2</sub>

A cristalização pode ocorrer à temperatura ambiente a depender das condições de síntese. Na maioria dos casos, a temperatura de cristalização fica em torno de 80 a 120 °C. Quando submetidos a baixas temperaturas, a condensação dos grupos silanóis também é baixa e a agregação das moléculas é dirigida por interações iônicas. Já a altas temperaturas (>50 °C), a cinética da condensação dos grupos inorgânicos domina favorecendo à sua diminuição (SAYARI, 1996).

Utiliza-se na síntese vários tipos de fontes inorgânicas. Quanto à fonte de silício, normalmente é utilizado o silicato de sódio, TEOS (tetraetilortosilicato), TMA-silicate (tetrametilamônio silicato), sílica amorfa (BIZ & OCCELLI, 1998).

O presente trabalho tem como objetivo estudar a síntese de materiais meso-estruturados na presença de sementes de zeólitas, de modo a se obter catalisadores com maior acidez superficial e melhor estabilidade térmica e hidrotérmica. O desenvolvimento deste tipo de material permitirá a sua utilização como aditivo para a produção de catalisadores de craqueamento catalítico em leito fluidizado mais adequado ao refino de frações de petróleo mais pesadas.



### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Reagentes

Para obter as amostras, os seguintes reagentes foram empregados na síntese:

- Sílica fumed (Sigma Aldrich, 98% pureza);
- Sílica Gel (Sigma Aldrich, 93% pureza);
- Aluminato de Sódio ( $\text{NaAlO}_2$ );
- Hidróxido de sódio (Merck, 98% pureza);
- Água destilada;
- Brometo de Cetiltrimetilamônio - CTMABr (Sigma-Aldrich, 98% pureza).

#### 3.2 Síntese dos Aluminossilicatos Mesoporosos

Os aluminossilicatos mesoporosos foram sintetizados através da utilização do reagente orgânico para a formação do sistema de mesoporoso (CTMABr).

Os géis para as sínteses das peneiras moleculares mesoporosas serão preparados através de um procedimento similar ao empregado na obtenção de *sementes de zeólitas*. Utilizar-se-á os seguintes materiais como precursores: como fonte de Al: o aluminato de Na e como fonte de Si; e as sílicas gel e *fumed*; a fonte de Na adicional foi o NaOH. O brometo de tetrapropilamônio será utilizado como direcionador para a obtenção do gel de seementes da ZSM-5. Os reagentes serão combinados em proporções estequiométricas para gerar dois géis de seementes diferentes correspondentes as zeólitas Y e ZSM-5, conforme indicado abaixo:

Sementes de Y: 0,26  $\text{Na}_2\text{O}$ :  $\text{SiO}_2$ : 0,05  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 10  $\text{H}_2\text{O}$

Sementes de ZSM-5: 0,6 TPABr: 0,025  $\text{Na}_2\text{O}$ :  $\text{SiO}_2$ : 0,02  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 18  $\text{H}_2\text{O}$

O procedimento para obtenção do gel de seementes será baseado em metodologias proposta na literatura para as zeólita Y (LIU et al., 2000) e ZSM-5 (LIU & PINNAVAIA, 2003; LECHERT & KLEINWORT, 2001).

### 3.2.1 Preparação das Sementes das Zeólitas Y e ZSM-5

A preparação do gel de sementes da zeólita Y foi realizada dissolvendo-se o aluminato de sódio e o silicato de sódio em quantidades iguais de água. Em seguida, misturam-se as duas soluções, mantendo-se o sistema, sob agitação por 1 hora. O gel obtido foi envelhecido a 100 °C por 10 e 24h.

Em uma preparação típica de um gel de sementes das zeólitas ZSM-5:

- (i) Dissolveu-se o aluminato de sódio em água e o direcionador orgânico (TPABr) em quantidades iguais de água;
- (ii) Adicionou-se a sílica fumada a solução contendo o direcionador mantendo-se o sistema sob agitação por 2 horas;
- (iii) Adicionou-se a solução de aluminato a suspensão do item (ii), mantendo-se a suspensão formada, sob forte agitação por 1 hora;
- (iv) Finalmente, o gel obtido foi transferido para uma autoclave e aquecido em estufa a 100 °C por 10 e 24 horas.

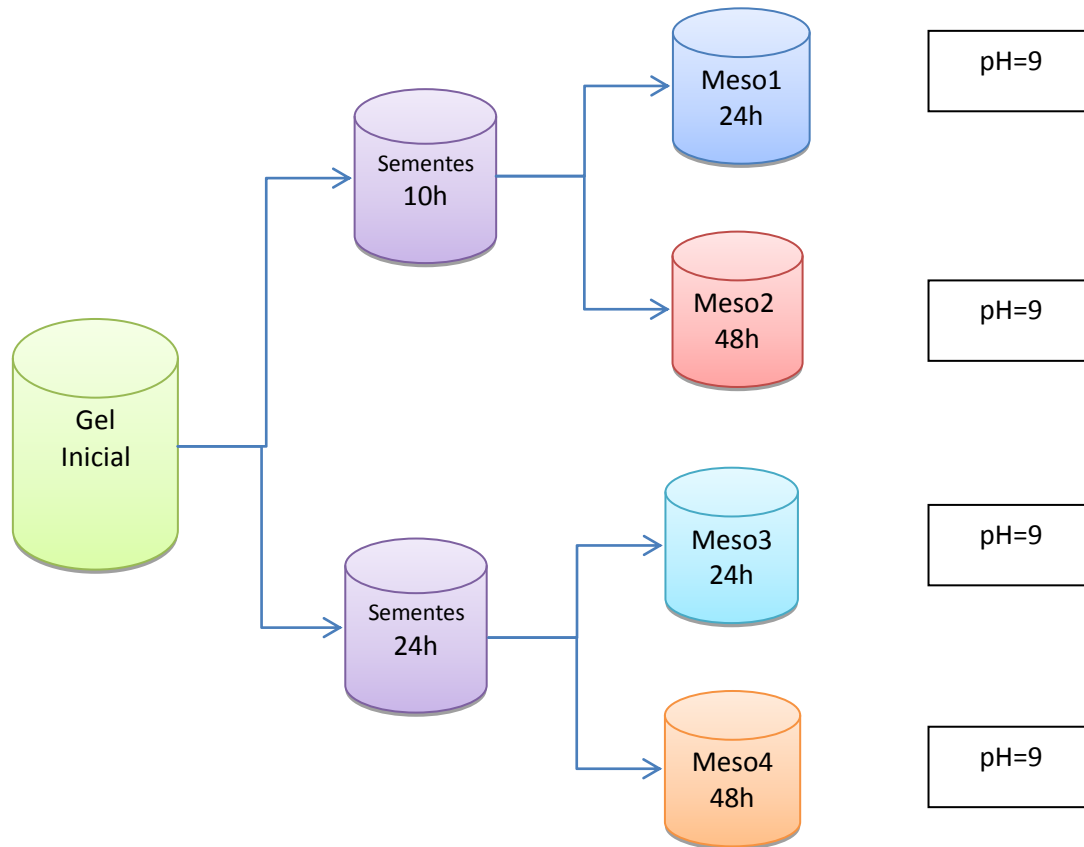
### 3.2.2 Síntese dos Materiais Mesoporosos

A formação dos materiais mesoporosos utilizando-se CTMABr realizar-se-á adicionando um determinado volume de uma solução aquosa de CTMABr, de modo que as razões molares CTMABr/SiO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> sejam iguais a 0,22 e 155, respectivamente, em todos os géis puros. Após a homogeneização do sistema por agitação durante 20 min, o pH de algumas amostras foi ajustado pela adição de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado para um valor aproximado de 9, enquanto que outra foi mantida na forma original, com pH em torno de 14. Em seguida, o gel de síntese foi colocado em um autoclave e submetido a um aquecimento a 100 °C por intervalos de (24 ou 48 horas) sem agitação.

O resumo do procedimento geral de síntese dos materiais deste estudo para o caso do uso de sementes de zeólita Y é mostrado nas Figuras 8 (com ajuste de pH) e 9 (sem ajuste de

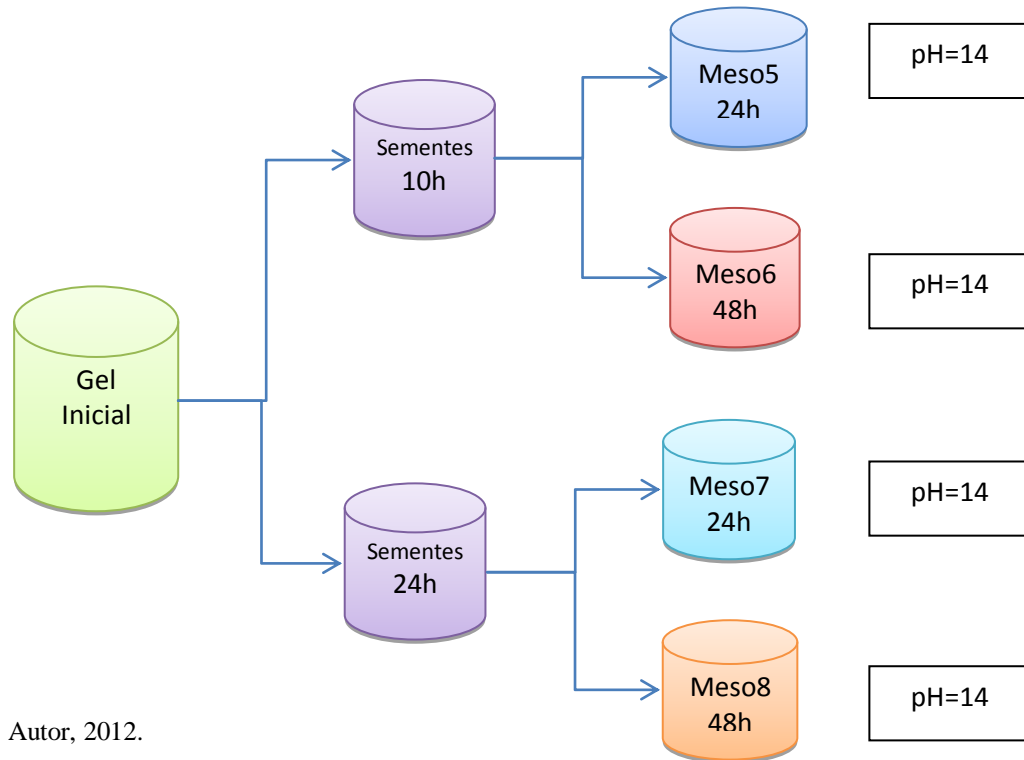
pH). Enquanto que o procedimento para o caso onde se utilizou as e sementes de zeólita ZSM-5 é mostrado na Figura 10.

**Figura 8 - Síntese de materiais mesoporosos com semente de zeólita Y sem ajuste de pH.**



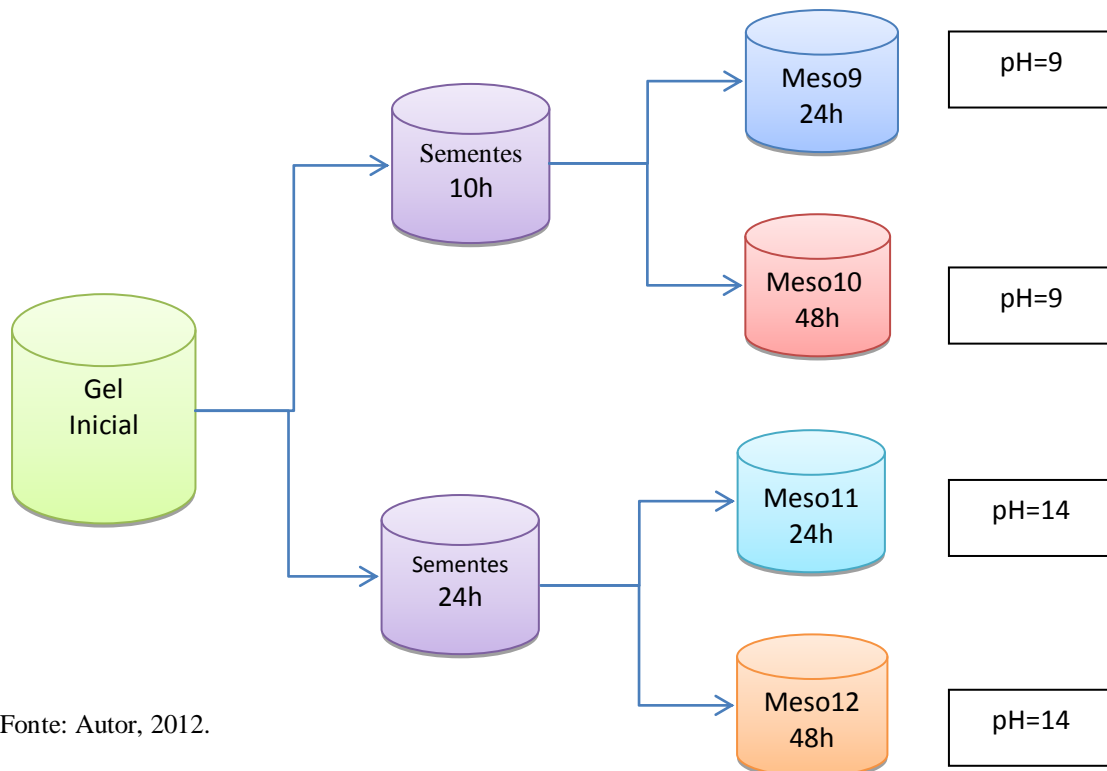
Fonte: Autor, 2012.

**Figura 9 - Síntese de materiais mesoporosos com semente de zeólita Y com ajuste de pH.**



Fonte: Autor, 2012.

**Figura 10 - Síntese de materiais mesoporosos com semente de zeólita ZSM-5 com e sem ajuste de pH.**



Fonte: Autor, 2012.

### 3.2.3 Nomenclatura das Amostras

A nomenclatura das amostras se deu baseada no tipo de semente utilizada (Y ou ZSM-5), se houve ou não ajuste do potencial hidrogeniônico (pH), bem como os tempos de pré-tratamento do gel (envelhecimento) e de cristalização hidrotérmica a 100°C em estufa. Com base nestas características foi elaborada a nomenclatura indicada nas Tabela 2 e 3.

**Tabela 2 – Principais parâmetros utilizados nas sínteses dos materiais mesoporosos a partir de sementes de zeólita Y.**

Amostra	pH <sup>1</sup>	Tempo de pré-tratamento <sup>2</sup>	Tempo de cristalização
MESO1	9	10	24
MESO2	9	10	48
MESO3	9	24	24
MESO4	9	24	48
MESO5	14	10	24
MESO6	14	10	48
MESO7	14	24	24
MESO8	14	24	48

<sup>1</sup> Devido as medidas de pH terem sido realizadas com fita com indicadores a precisão é limitada a unidade de pH.

<sup>2</sup> Condições de pré-tratamento para gerar as sementes: amostras acondicionadas em autoclaves fechado a 100 °C em estufa, sem agitação.

Fonte: Autor, 2012.

**Tabela 3 Principais parâmetros utilizados nas sínteses dos materiais mesoporosos a partir de sementes de zeólita ZSM-5.**

Amostra	pH <sup>1</sup>	Tempo de pré-tratamento <sup>2</sup>	Tempo de cristalização
MESO9	9	24	24
MESO10	9	24	48
MESO11	14	24	24
MESO12	14	24	48

<sup>1</sup> Devido as medidas de pH terem sido realizadas com fita com indicadores a precisão é limitada a unidade de pH.

<sup>2</sup> Condições de pré-tratamento para gerar as sementes: amostras acondicionadas em autoclaves fechado a 100 °C em estufa, sem agitação.

Fonte: Autor, 2012.

### 3.3 Calcinação das Amostras

Os materiais mesoporosos previamente sintetizados foram calcinados de acordo com o seguinte procedimento: As amostras foram depositadas num reator e inseridas num forno de calcinação, onde foram submetidas a um aquecimento progressivo do material, iniciando á temperatura ambiente até 570°C com taxa de aquecimento de 10°C/min. Após atingir uma temperatura de 570°C as amostras permaneceram nesta condição por 7 horas.

### 3.4 Caracterização

As amostras foram caracterizadas por: difração de raios X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR) e análises termogravimétrica (TG/DTG).

#### 3.4.1 Difração de Raios X

As análises de difração de raios X pelo método do pó das amostras sintetizadas (na forma não calcinada e calcinada) foram realizadas em um difratômetro da SHIMADZU Lab X modelo XRD 6000, controlado por computador, no qual utiliza radiação  $\text{CuK}\alpha$ , que passa por um filtro de níquel. Os dados foram coletados na faixa de  $2\theta$  entre 1 e 50 graus com uma velocidade de varredura de 2°/min. Os difratogramas obtidos foram utilizados para a identificação dos materiais (tipo de estrutura cristalina) e para a determinação do percentual de cristalinidade.

#### 3.4.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho

Os espectros na região do infravermelho médio (IR) foram obtidos num espectrofotômetro da marca VARIAN 660-IR, utilizando o método de transmissão com um porta amostra da PIKE e janela de KBr. Os espectros são resultado da média de 32 varreduras numa resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Os espectros foram obtidos na região de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , entretanto os resultados apresentados restringem-se a faixa de 1400 a 520  $\text{cm}^{-1}$ , região na qual aparecem as bandas de absorção associadas às estruturas dos materiais sintetizados.

### 3.4.3 Análises Termogravimétricas

As análises termogravimétricas (TG) efetuadas neste trabalho foram realizadas numa termobalança da SHIMADZU modelo DTG 60H, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min, na faixa de temperatura ambiente a 800°C. Utilizou-se atmosfera dinâmica de nitrogênio como gás de arraste com fluxo de 50 mL/min. Em todas as corridas utilizaram-se cadinhos de platina e uma massa de amostra entre 8 e 12 mg. A partir das curvas termogravimétricas das zeólitas, na forma não calcinada, foram determinadas as quantidades de água intracristalina e intercristalina. Estes dados são fundamentais para a determinação da menor temperatura de calcinação necessária para a remoção do direcionador orgânico dos mesoporos das amostras sintetizadas.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste tópico serão discutidos os resultados experimentais obtidos através das sínteses realizadas com e sem o ajuste do potencial hidrogeniônico durante intervalos de tempo de envelhecimento de 10 e 24 h, e subsequente cristalização em períodos de 24 e 48 horas. Estes materiais foram em seguida caracterizados por análises de difração de raios X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR), análises termogravimétricas (TG) e derivadas das curvas termogravimétricas (DTG), conforme detalhados em seguida:

### 4.1 Difração de raios X

Os resultados das análises de difração de raios X (DRX) das amostras de aluminossilicatos mesoporosos sintetizada a partir das sementes de zeólitas Y são mostrados nas Figuras de 11 a 18, enquanto que para os materiais obtidos com sementes de zeólita ZSM-5 são mostradas nas Figuras de 19 a 22. Estes difratogramas foram medidos na faixa de  $2\theta$  de 1-40 , porém para uma melhor visualização dos picos a baixo ângulos (1 a 10 graus), foram colocadas inserções neste intervalo. De um modo geral, todas as amostras apresentaram a formação de fase mesoporosa, que é caracterizada pela presença de um forte pico em baixo ângulo (localizado a aproximadamente 2,2 graus, referente à reflexão hkl [100]). Com base neste pico e empregando a lei de Bragg é possível determinar a distância interplanar para este pico como sendo de aproximadamente 4 nm, que é um valor que se encontra dentro da faixa dos mesoporos, conforme estabelecido pela IUPAC (SUZUKI et al., 2009). Além deste pico principal, foram localizados 3,8 e 4,4 graus correspondentes às reflexões hkl, [110] e [200] que quando comparada aos dados da literatura (Beck et al., 1992) mostrado na Figura 4, indicam de forma inequívoca que trata-se da fase mesoporosa do tipo MCM-41.

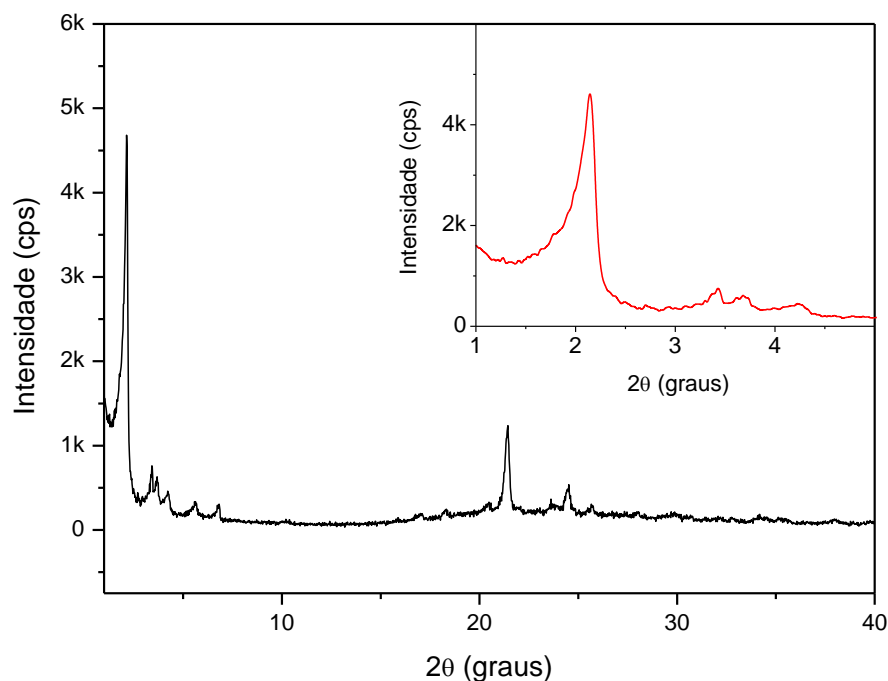
As amostras MESO1 a 4 e MESO9 a 12 apresentaram um pico adicional próximo a 3,4 graus que pode esta relacionado as sementes das zeólitas empregadas para a síntese dos materiais, contudo este pico não estar presente em todos os materiais. De fato, analisando os difratogramas completos na faixa de 1 a 50 graus foi possível verificar que as mesmas amostras MESO1 a 4 e MESO9 a 12 apresentam picos adicionais, principalmente na faixa de 20 a 30 graus, que é a região onde surgem os picos característicos das zeólitas utilizadas como sementes nas sínteses.



Os materiais que exibiram evidências da presença de sementes de zeólita Y (MESO 1 a 4) têm como característica o ajuste de pH do gel para 9 antes da cristalização hidrotérmica. Isto indica que a utilização de um gel menos básico para a etapa de formação da mesofase, preserva as sementes que foram formadas no processo de envelhecimento (pré-tratamento). No caso das amostras em que o gel não foi ajustado o pH, apenas aquelas onde o tempo de envelhecimento para gerar sementes foi de 24 horas apresentou evidências da presença de picos, pouco intensos, na faixa de 20 a 30 graus que são correlacionados com as fases zeolíticas. Com base nestas observações pode-se inferir que o maior tempo de envelhecimento gera sementes mais resistentes à dissolução em meio extremamente básico (pH entre 13 e 14).

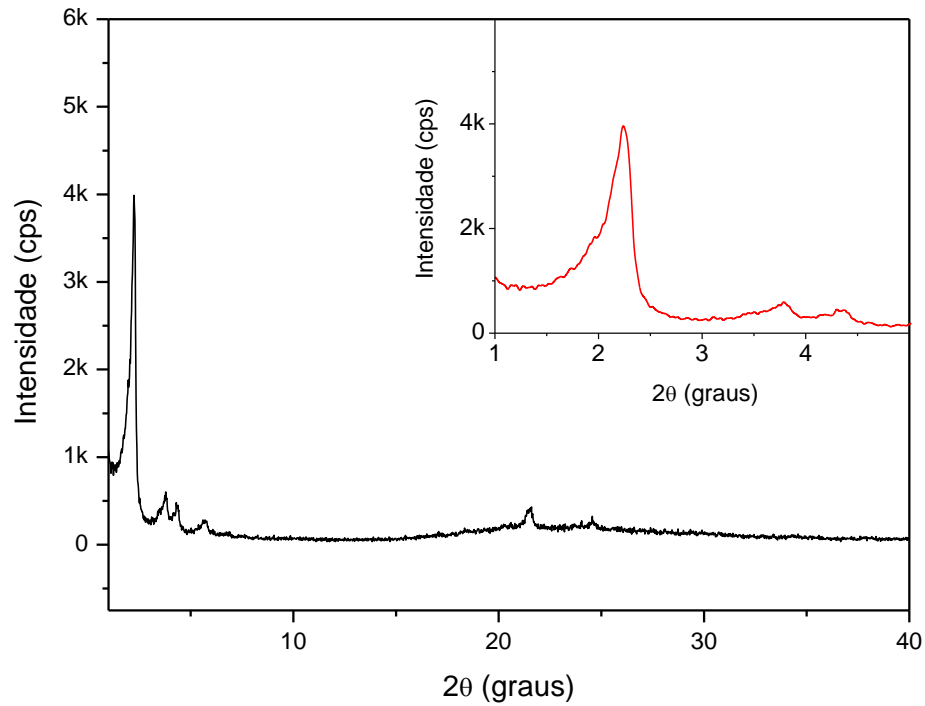
Todos os materiais sintetizados a partir de sementes de zeólita ZSM-5 (amostras MESO9 a 12) apresentaram evidências da presença de sementes, através dos picos entre 20 e 30 graus, independentemente de amostras serem ou não submetidas ao ajuste de pH. Contudo, os materiais que foram sintetizados a partir de géis com pH menos básico ( $9\pm 1$ ) apresentaram picos relacionadas as sementes um pouco mais intensos, indicando que estas sofreram menor dissolução durante a cristalização do que as sementes de zeólita Y.

**Figura 11 - Difratograma de raios X, da amostra MESO1, na faixa de 1-40 graus da amostra de aluminossilicato mesoporoso, sintetizada empregando-se sementes de zeólita Y.**



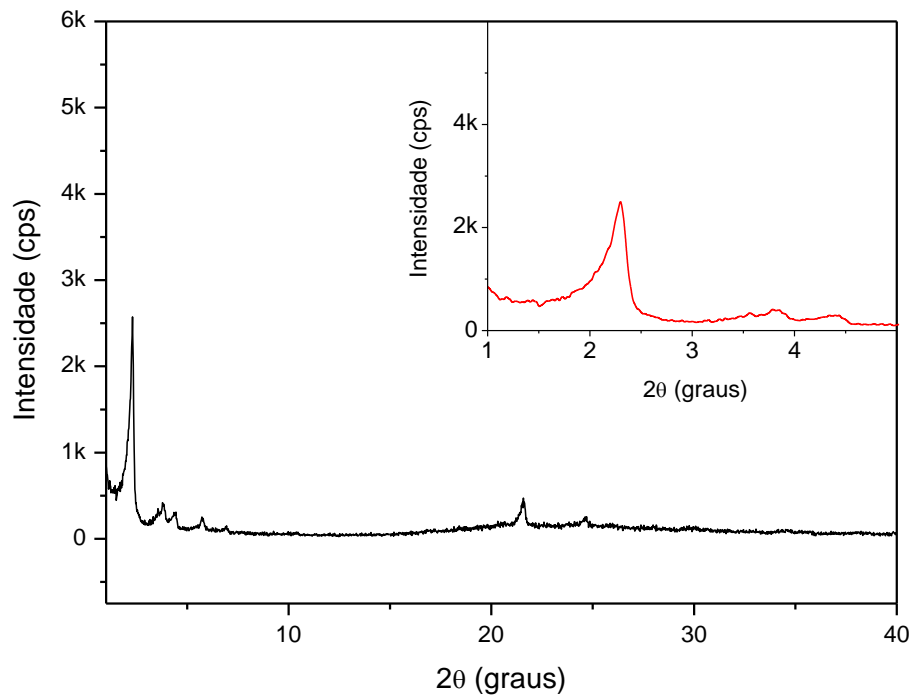
Fonte: Autor, 2012.

**Figura 12 - Difratoograma de raios X, da amostra MESO2, na faixa de 1-40 graus da amostra de aluminossilicato mesoporoso, sintetizada empregando-se sementes de zeólita Y.**



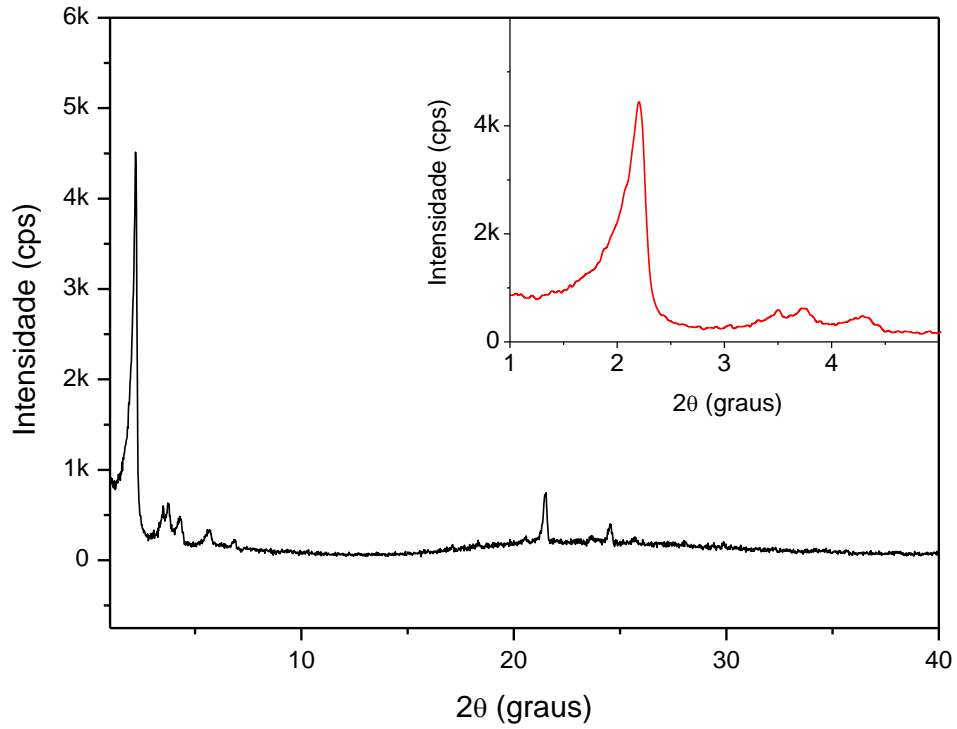
Fonte: Autor, 2012.

**Figura 13 - Difratoograma de raios X, da amostra MESO3, na faixa de 1-40 graus da amostra de aluminossilicato mesoporoso, sintetizada empregando-se sementes de zeólita Y.**



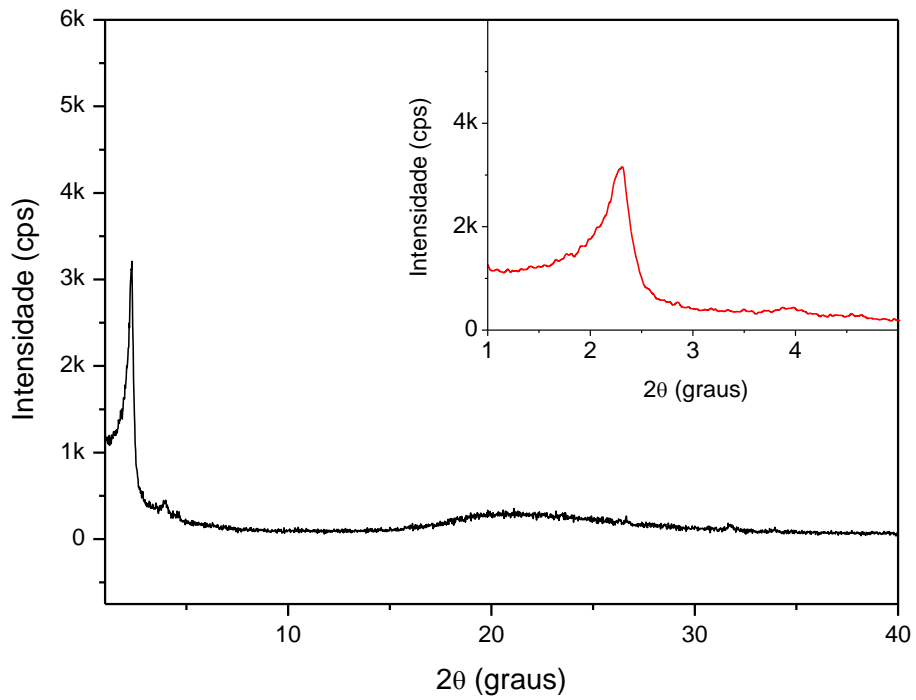
Fonte: Autor, 2012.

**Figura 14 - Difratoograma de raios X, da amostra MESO4, na faixa de 1-40 graus da amostra de aluminossilicato mesoporoso, sintetizada empregando-se sementes de zeólita Y.**



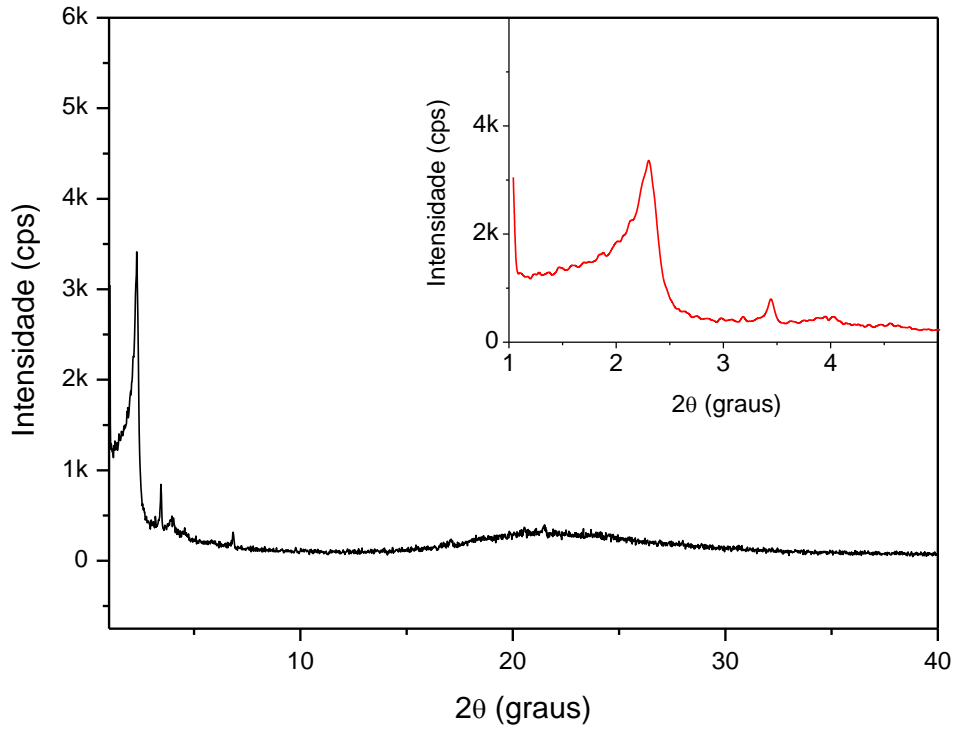
Fonte: Autor, 2012.

**Figura 15 - Difratoograma de raios X, da amostra MESO5, na faixa de 1-40 graus da amostra de aluminossilicato mesoporoso, sintetizada empregando-se sementes de zeólita Y.**



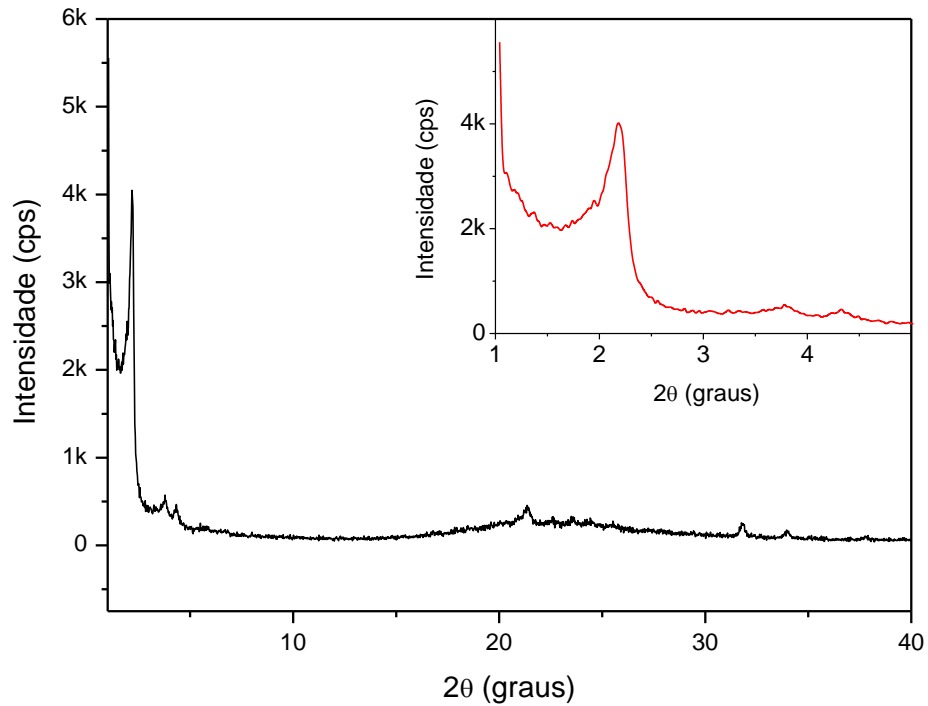
Fonte: Autor, 2012.

**Figura 16 - Difratoograma de raios X, da amostra MESO6, na faixa de 1-40 graus da amostra de aluminossilicato mesoporoso, sintetizada empregando-se sementes de zeólita Y.**



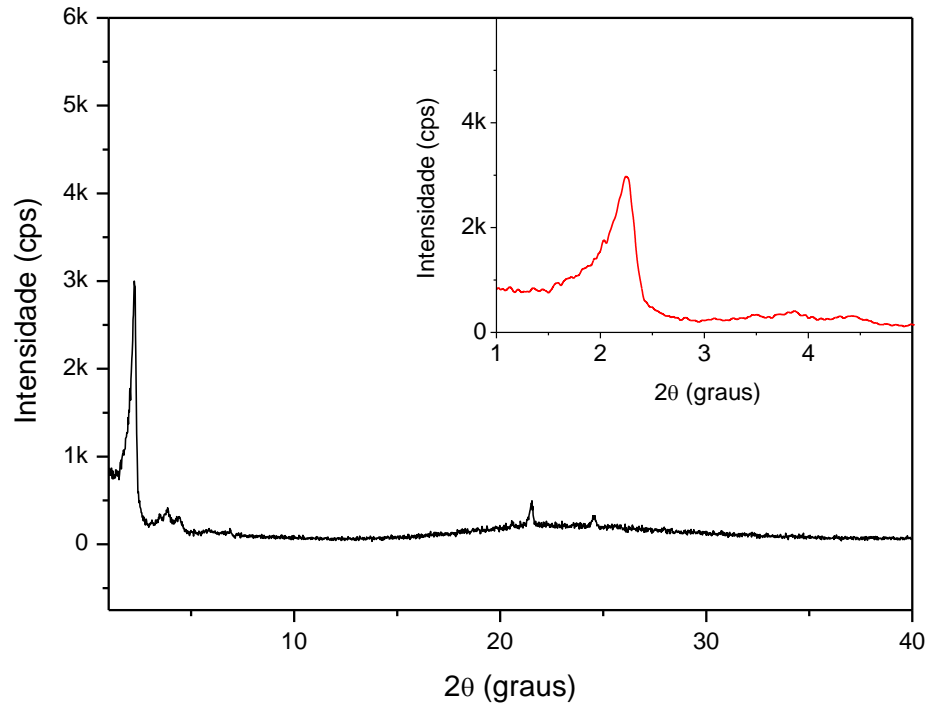
Fonte: Autor, 2012.

**Figura 17 - Difratoograma de raios X, da amostra MESO7, na faixa de 1-40 graus da amostra de aluminossilicato mesoporoso, sintetizada empregando-se sementes de zeólita Y.**



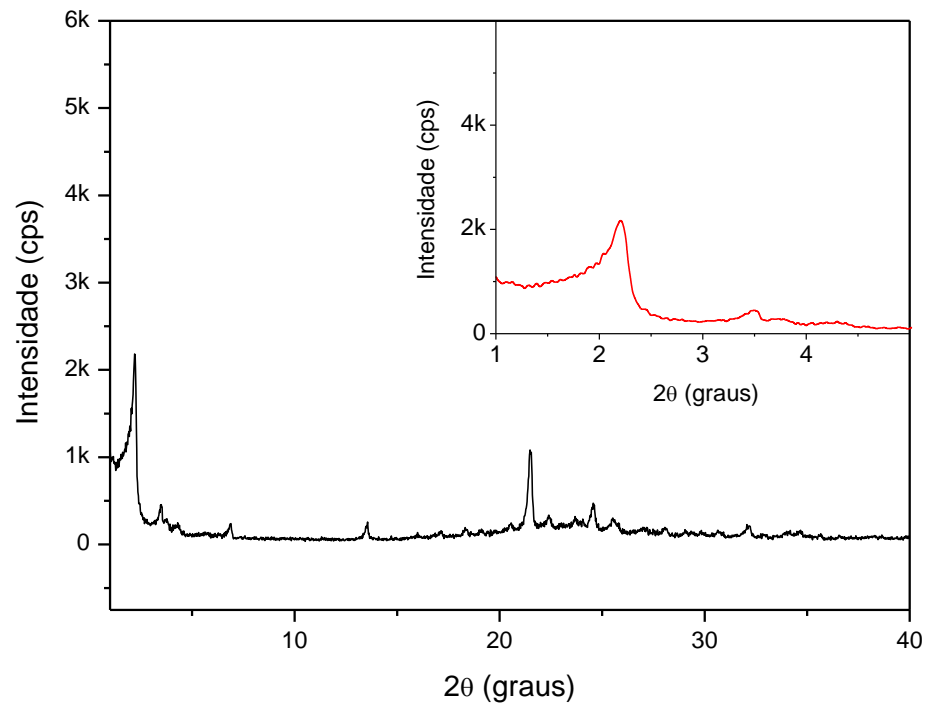
Fonte: Autor, 2012.

**Figura 18 - Difratoograma de raios X, da amostra MESO8, na faixa de 1-40 graus da amostra de aluminossilicato mesoporoso, sintetizada empregando-se sementes de zeólita Y.**



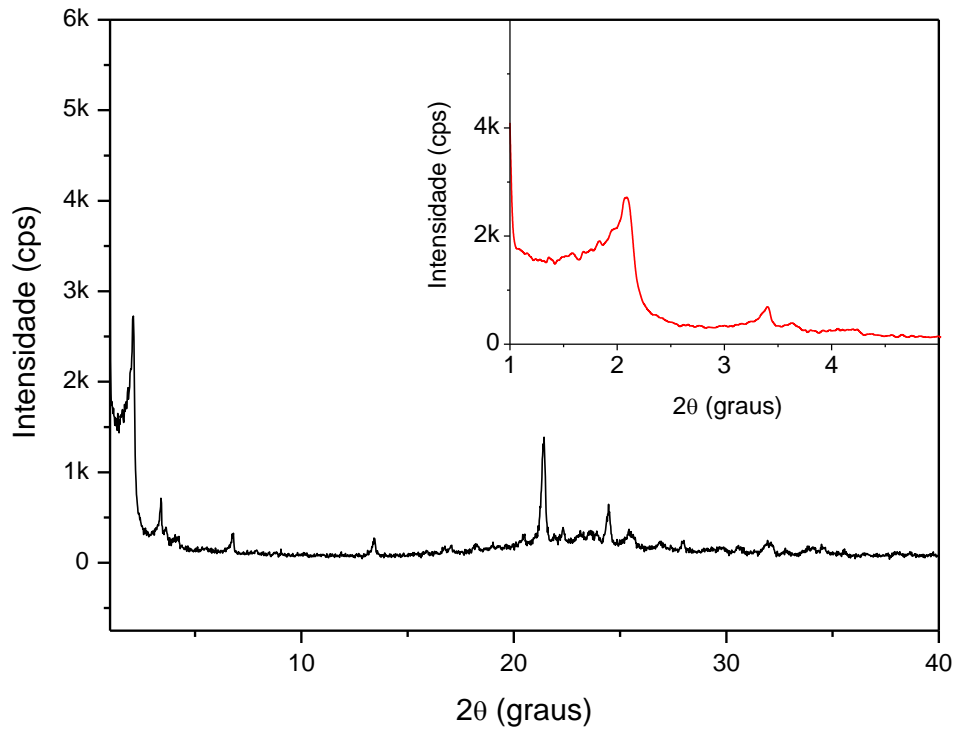
Fonte: Autor, 2012.

**Figura 19 - Difratoograma de raios X, da amostra MESO9, na faixa de 1-40 graus da amostra de aluminossilicato mesoporoso, sintetizada empregando-se sementes de zeólita ZSM-5.**



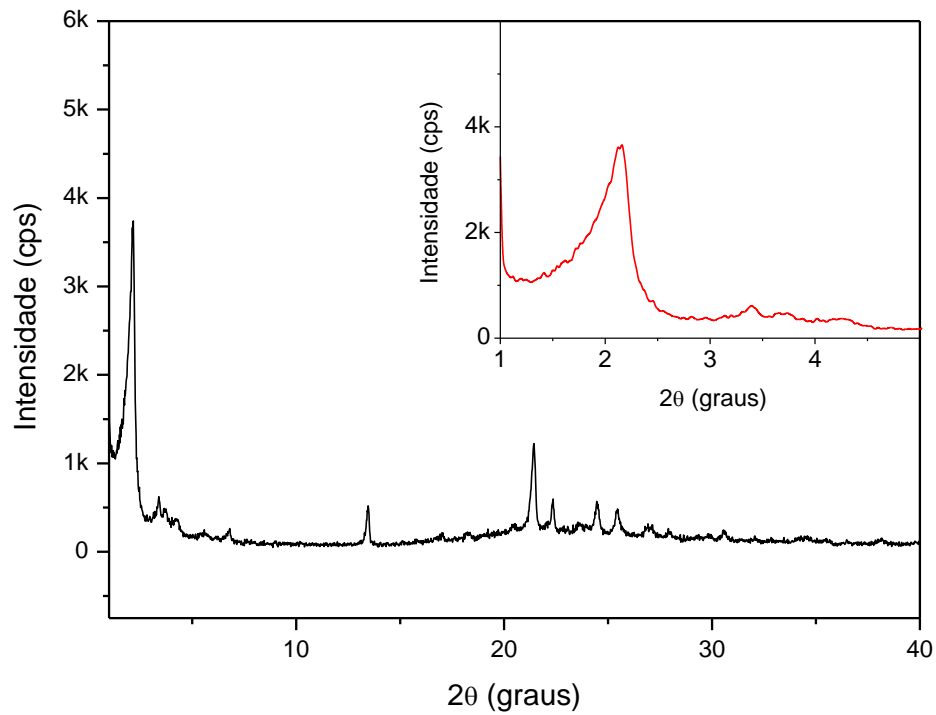
Fonte: Autor, 2012.

**Figura 20 - Difratoograma de raios X, da amostra MESO10, na faixa de 1-40 graus da amostra de aluminossilicato mesoporoso, sintetizada empregando-se sementes de zeólita ZSM-5.**



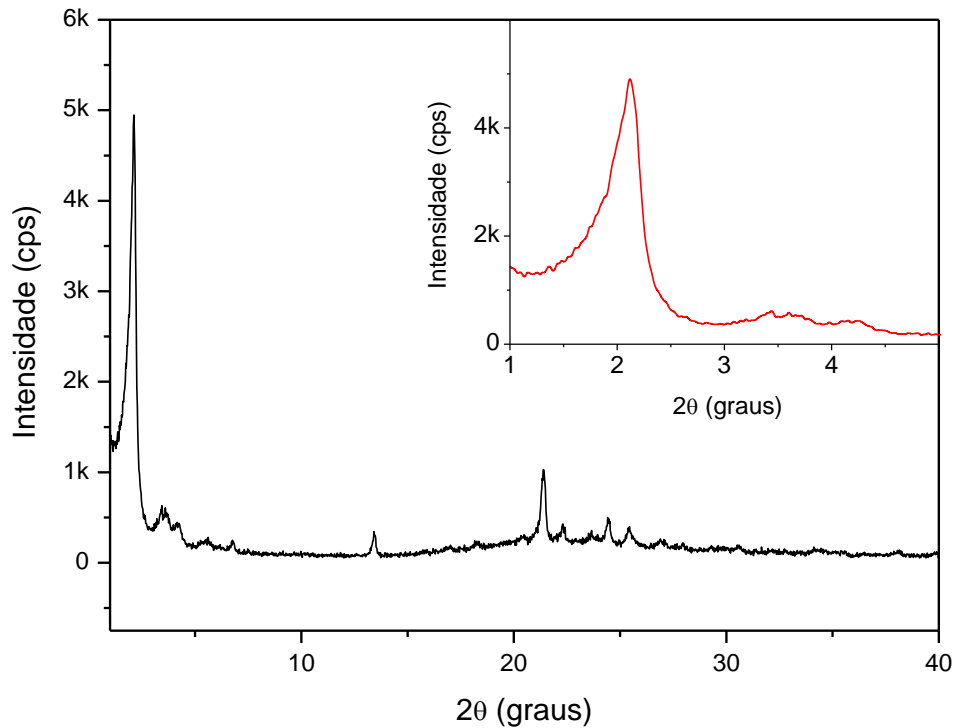
Fonte: Autor, 2012.

**Figura 21 - Difratoograma de raios X, da amostra MESO11, na faixa de 1-40 graus da amostra de aluminossilicato mesoporoso, sintetizada empregando-se sementes de zeólita ZSM-5.**



Fonte: Autor, 2012.

**Figura 22 - Difratoograma de raios X, da amostra MESO12, na faixa de 1-40 graus da amostra de aluminossilicato mesoporoso, sintetizada empregando-se sementes de zeólita ZSM-5.**



Fonte: Autor, 2012.

Similarmente ao procedimento utilizado para materiais verdadeiramente cristalinos, como as zeólitas, ALPO's e SAPO's onde se atribui 100% de grau de cristalinidade para a amostra que possui os picos mais intensos e faz-se a comparação com a intensidade das demais (ZSOSTAK, 1989). A partir das medidas de intensidade do pico característico dos materiais mesoporos localizado em aproximadamente 2,2 graus, nos difratogramas, foi possível determinar o grau de ordenamento da mesofase formada, conforme indicado nas tabelas 4 e 5. Este tipo de quantificação da qualidade dos materiais mesoporos também foi adota por MOHAMED (2005).

**Tabela 4 – Valores das intensidades dos picos das amostras obtidas com semente da zeólita Y.**

<b>Amostra</b>	<b>Localização do pico (graus)</b>	<b>Intensidade do pico*</b>	<b>Grau de ordenamento** (%)</b>
MESO1	2,32	4680	100
MESO2	2,30	3990	85
MESO3	2,29	2573	55
MESO4	2,21	4513	96
MESO5	2,14	3210	69
MESO6	2,21	3413	73
MESO7	2,28	4047	86
MESO8	2,21	3000	64

\* Intensidade do pico no difratograma de raios X.

Fonte: Autor, 2012.

A análise dos dados da Tabela 4 para a síntese de sólidos mesoporosos a partir de sementes de zeólita Y indicam que os materiais submetidas aos menores tempos de envelhecimento (10h) e aos menores tempo de cristalização (24h) são as mais ordenadas, independentemente de o pH do gel de síntese ter sido ou não ajustado para a faixa de  $9 \pm 1$  pela adição de ácido sulfúrico. Enquanto que os dados da tabela 5, para a síntese de materiais mesoporosos com sementes de zeólita ZSM-5 indicam que o melhor ordenamento é alcançado quando não se faz o ajuste de pH para a faixa de 9 e para tempos de cristalização maiores (pelo menos 48 horas).

**Tabela 5 – Valores das intensidades dos picos das amostras obtidas com semente da zeólita ZSM- 5.**

<b>Amostra</b>	<b>Localização do pico (graus)</b>	<b>Intensidade do pico (cps)</b>	<b>Grau de ordenamento* (%)</b>
MESO9	2,15	2183	44
MESO10	2,14	2727	55
MESO11	2,21	3740	76
MESO12	2,01	4947	100

\* Intensidade do pico no difratograma de raios X.

Fonte: Autor, 2012.



## 4.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho

O espectro de absorção de infravermelho dos materiais mesoporosos obtidos a partir das sementes de zeólita Y e ZSM-5 apresentam bandas de absorção características de uma estrutura da MCM-41 na forma não calcinada sintetizada pelo método convencional. Com base em dados da literatura (SOUZA, 2005) foram feitas as diversas atribuições para as bandas de absorção, conforme indicado na Tabela 6.

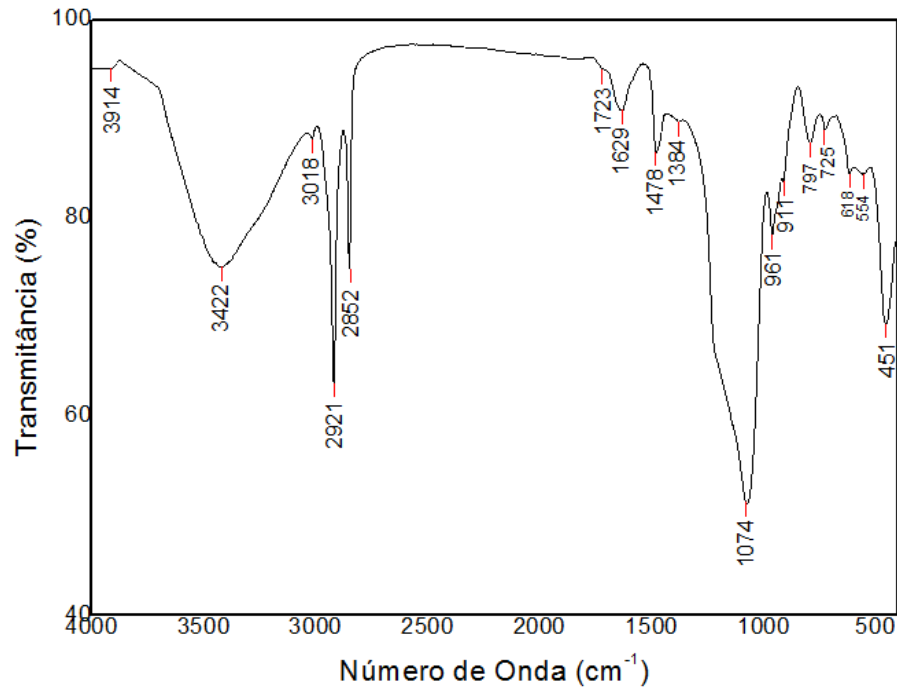
A partir dos espectros de infravermelho, verificou-se que as amostras (MESO1 a 4, MESO9 e MESO10) que sofreram ajuste de pH para  $9\pm 1$ , apresentaram duas bandas adicionais de absorção na região de 614-620 e 554-570  $\text{cm}^{-1}$ , enquanto que as amostras que não sofreram ajuste de pH (MESO5 a 8, MESO11 e 12) apresentaram nesta região apenas uma banda na faixa de 574-592  $\text{cm}^{-1}$ . Alguns trabalhos indicam que estas bandas são típicas da vibração de anéis duplos de 4, 5 ou 6 membros presentes em aluminossilicatos microporosos (WANGA, 2004; ZSOSTAK, 1989), dessa forma isto corrobora o que já tinha sido verificado a partir das análises de DRX, que dentro das paredes do materiais mesoporosos se encontram cristais de sementes de zeólitas, que podem gerar sítios ácidos bastante ativos para as reações de craqueamento de hidrocarbonetos.

**Tabela 6. Dados relativos às frequências vibracionais observadas e suas respectivas atribuições feitas para o espectro de infravermelho dos materiais mesoporosos sintetizados a partir de sementes de zeólita Y e ZSM-5.**

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição
3250 – 3750	Grupos hidroxilas internos e externos na estrutura mesoporosa
2850 – 3000	Estiramentos entre o C-H dos grupos CH <sub>2</sub> e CH <sub>3</sub> do CTMA+
1550 – 1750	Água adsorvida na superfície do material
1450 – 1520	Deformações do íon CTMA+
1460- 1465	Deformação assimétrica da ligação CH <sub>3</sub> -R
1470 - 1475	Deformação da ligação CH <sub>2</sub>
1480 - 1490	Deformação assimétrica da ligação CH <sub>3</sub> -N+
1240-1260	Estiramento Si-O assimétrico
1200-1000	Vibrações nos tetraedros da ligação T-O-T (T = Si, Al)
955 - 965	Estiramento assimétrico da ligação CH <sub>3</sub> -N+
950 - 700	Estiramentos simétricos das ligações T-O (T = Si, Al)
480 - 420	Estiramento assimétricos da ligação T-O (T = Si, Al)

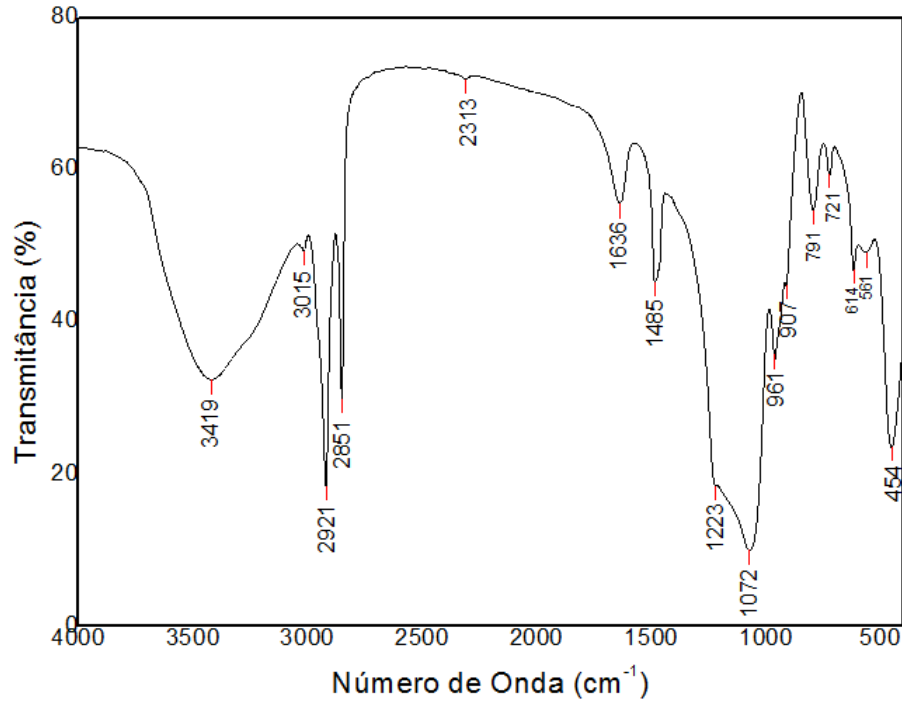
Fonte: Autor, 2012.

**Figura 23 - Espectros de absorção de IR da amostra MESO1.**



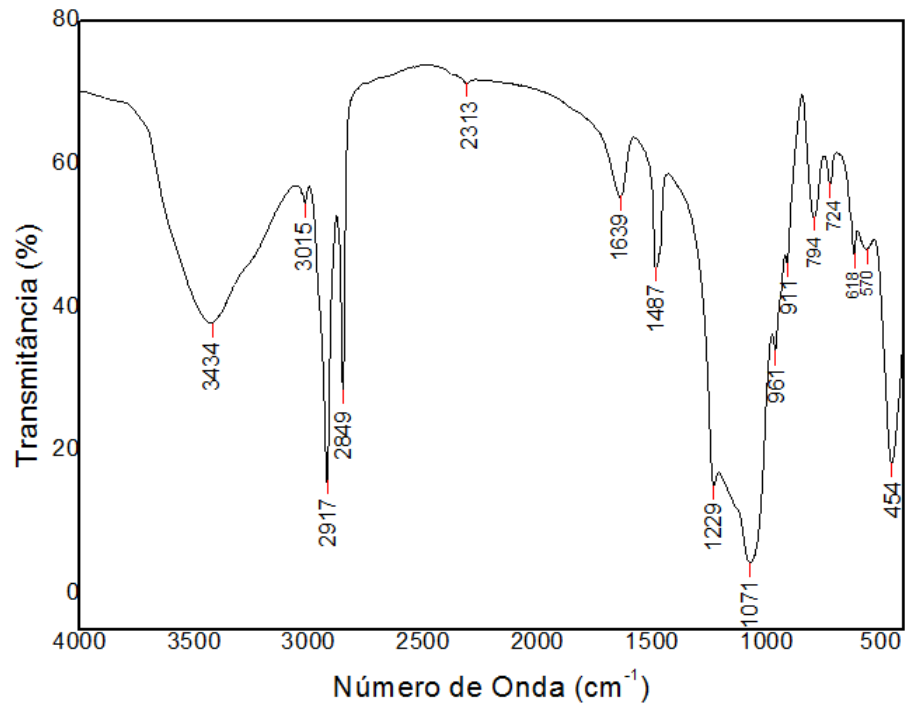
Fonte: Autor, 2012

**Figura 24 - Espectros de absorção de IR da amostra MESO2.**



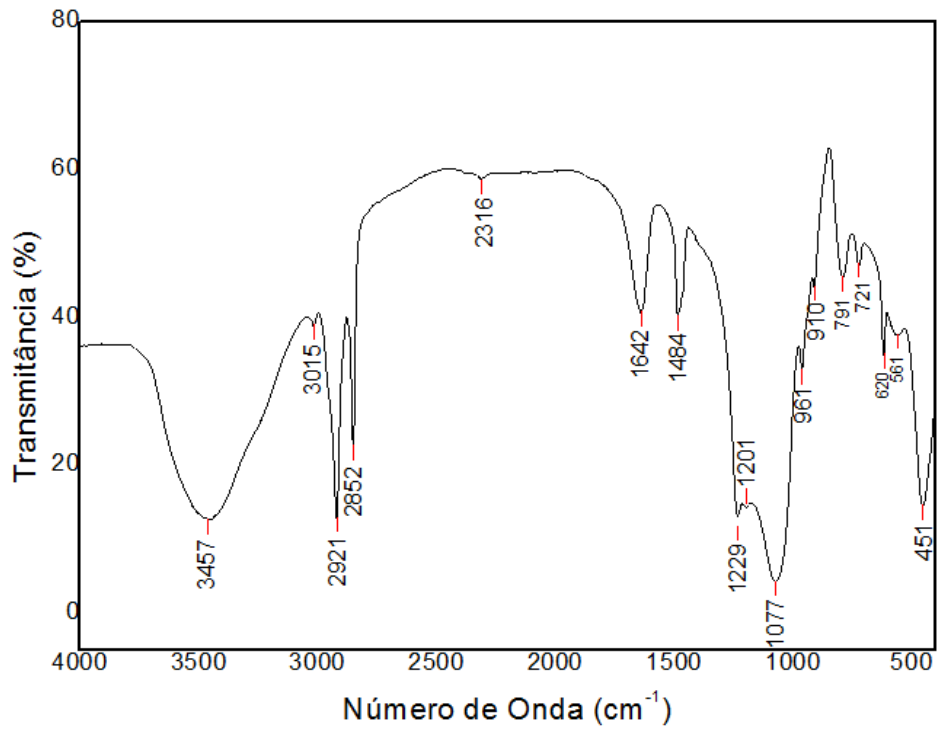
Fonte: Autor, 2012.

**Figura 25 - Espectros de absorção de IR da amostra MESO3.**



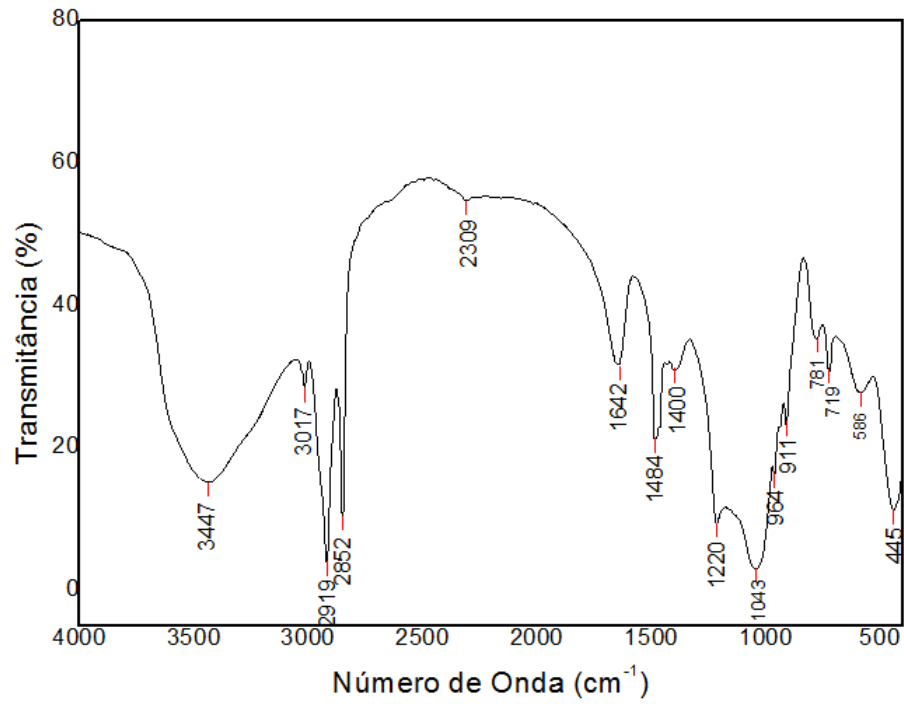
Fonte: Autor, 2012.

**Figura 26 - Espectros de absorção de IR da amostra MESO4.**



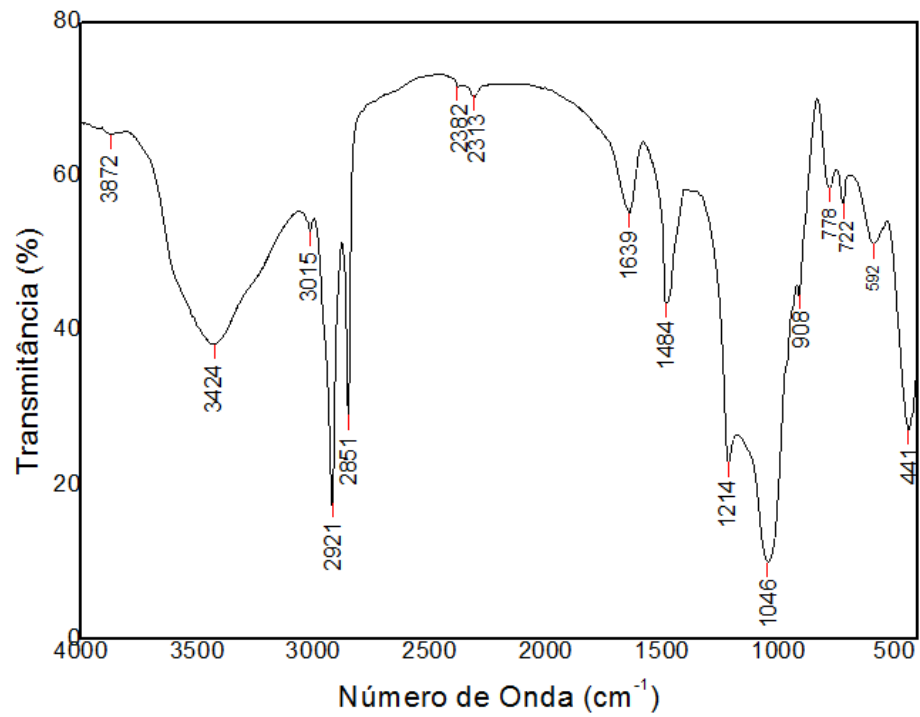
Fonte: Autor, 2012.

**Figura 27 - Espectros de absorção de IR da amostra MESO5.**



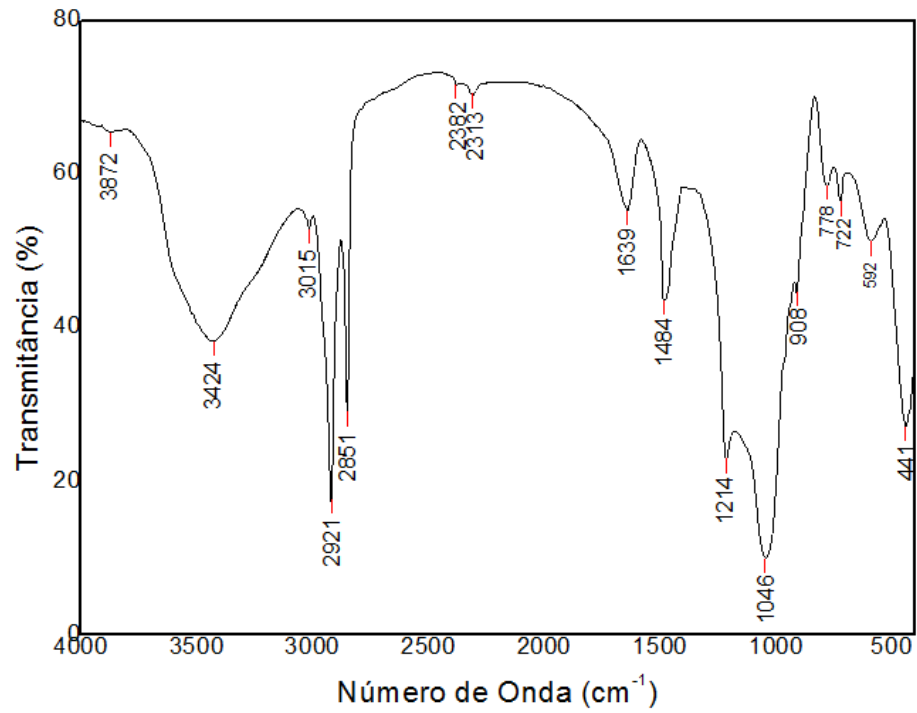
Fonte: Autor, 2012.

**Figura 28 - Espectros de absorção de IR da amostra MESO6.**



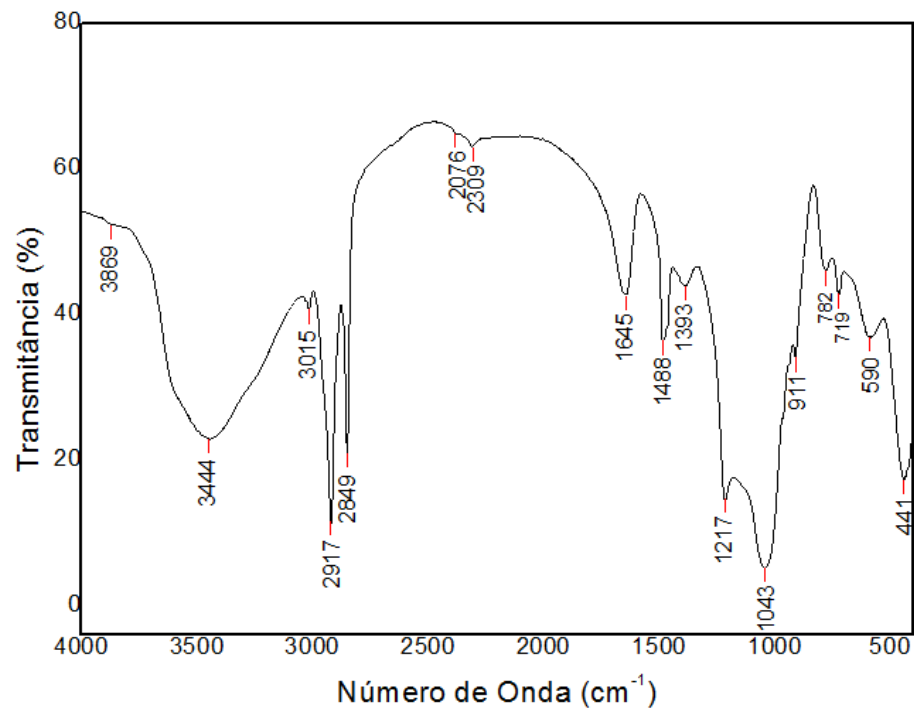
Fonte: Autor, 2012.

**Figura 29 - Espectros de absorção de IR da amostra MESO7.**



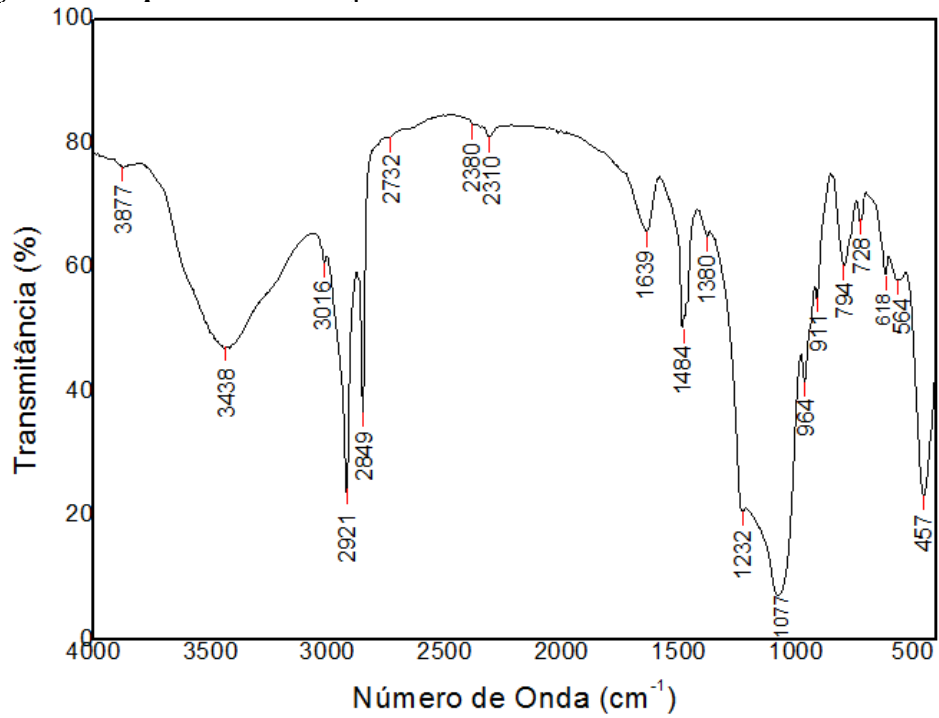
Fonte: Autor, 2012.

**Figura 30 - Espectros de absorção de IR da amostra MESO8.**



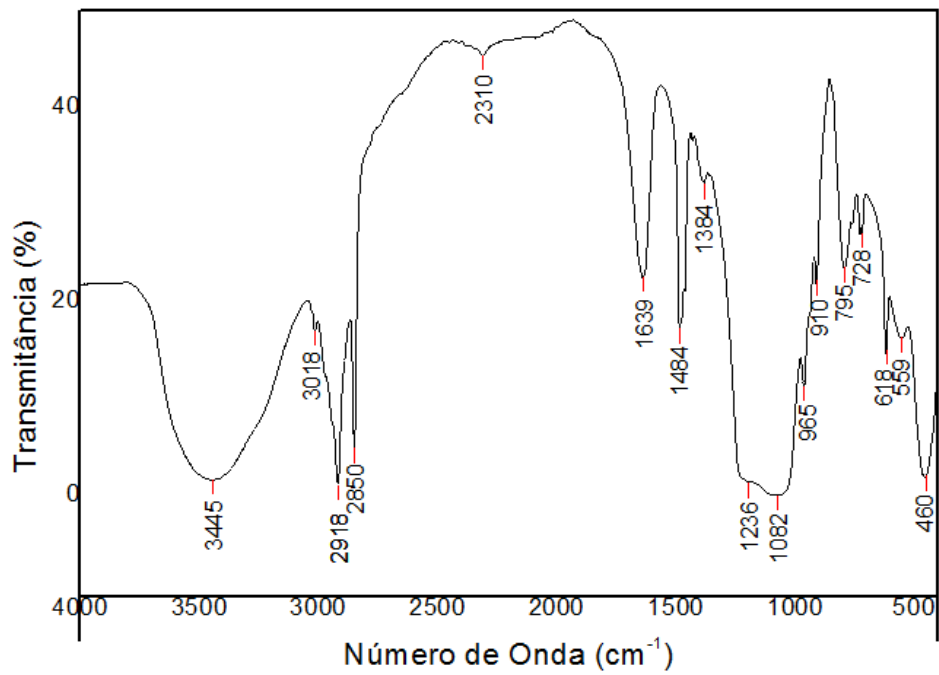
Fonte: Autor, 2012.

**Figura 31 - Espectros de absorção de IR da amostra MESO9.**



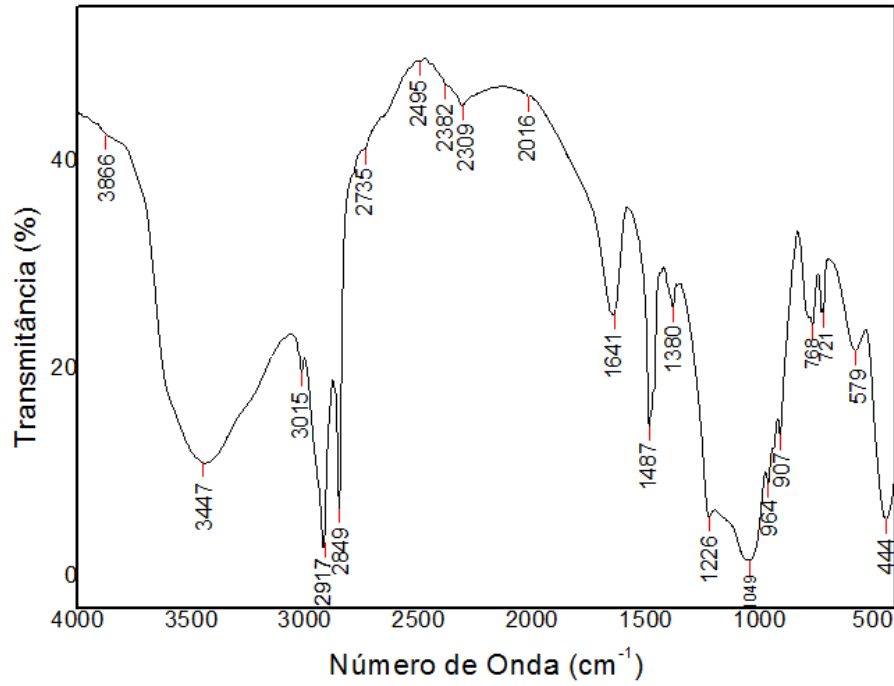
Fonte: Autor, 2012.

**Figura 32 - Espectros de absorção de IR da amostra MESO10.**



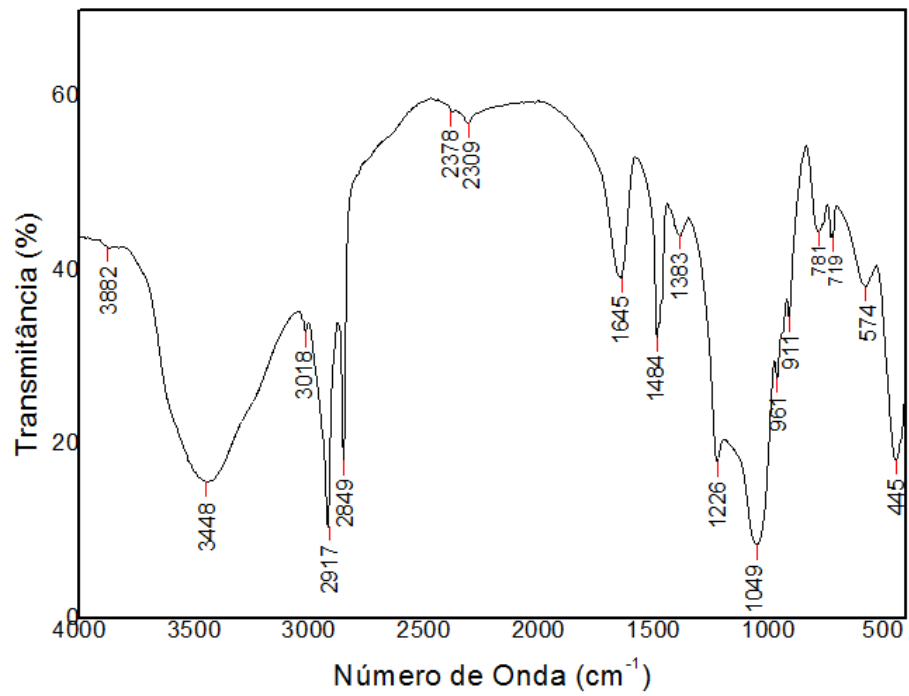
Fonte: Autor, 2012.

**Figura 33 - Espectros de absorção de IR da amostra MESO11.**



Fonte: Autor, 2012.

**Figura 34 - Espectros de absorção de IR da amostra MESO12.**



Fonte: Autor, 2012.

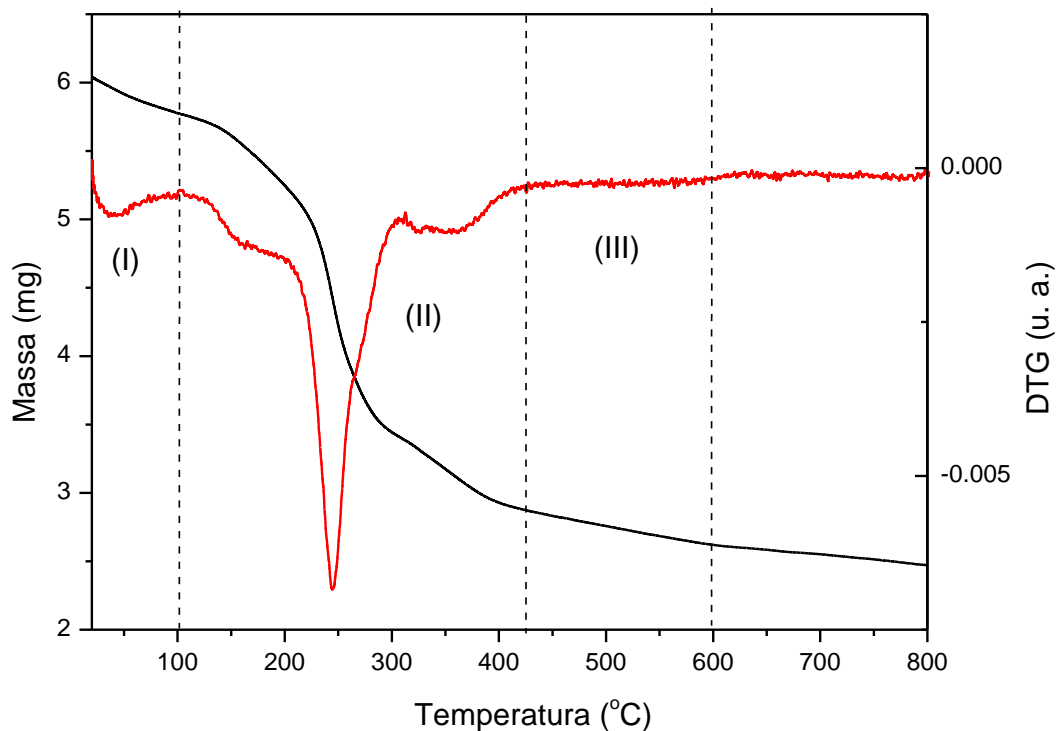


### 4.3 Análises Termogravimétricas

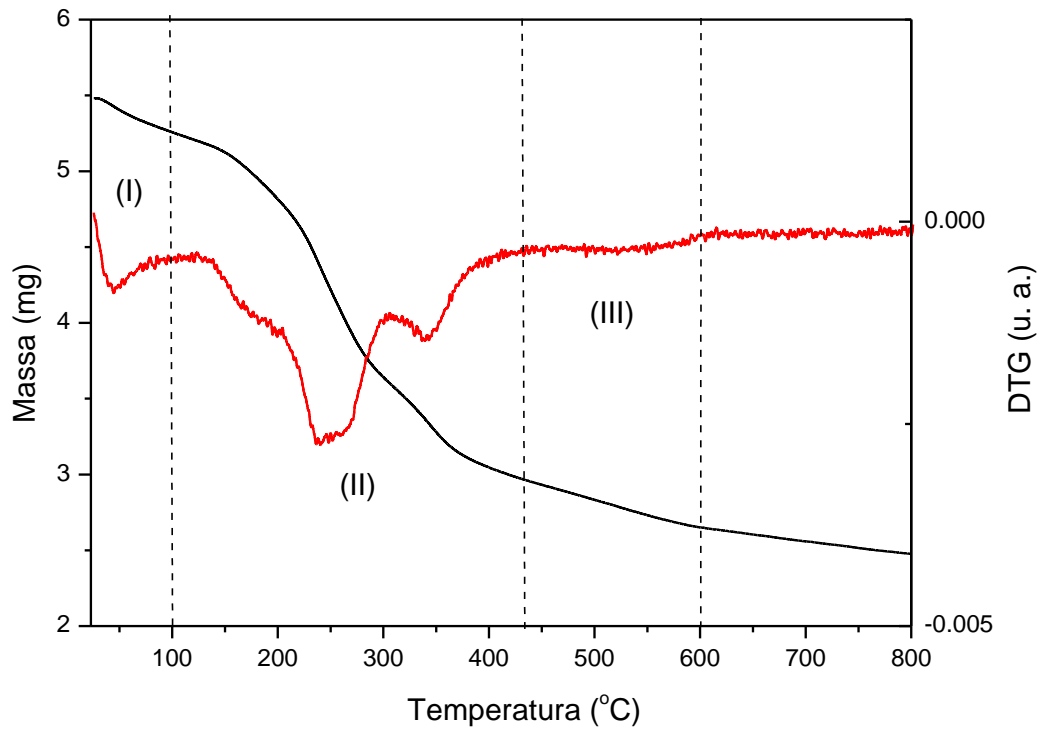
Estes dados são fundamentais para a determinação da menor temperatura de calcinação necessária para a remoção do direcionador orgânico dos mesoporos das amostras sintetizadas e desta forma permite o acesso de moléculas ao sistema de poros do material mesoporoso em aplicações catalíticas.

As análises termogravimétricas das amostras sintetizadas com sementes de zeólitas Y (Figuras de 35 a 42) e com sementes de zeólitas ZSM-5 (Figuras 43 a 46) apresentaram um comportamento muito similar ao da amostra da MCM-41 sintetizada pelo método convencional (SOUZA, 2004). Analisando as curvas termogravimétricas verifica-se que água de superfície e o direcionador orgânico empregado na síntese da fase mesoporosa (brometo de cetiltrimetilamônio) foram completamente removidos na faixa de temperatura ambiente até 600°C, em atmosfera de nitrogênio, portanto esses materiais podem ser calcinados em temperaturas entre 500 e 600 °C para utilização como suporte ou catalisador.

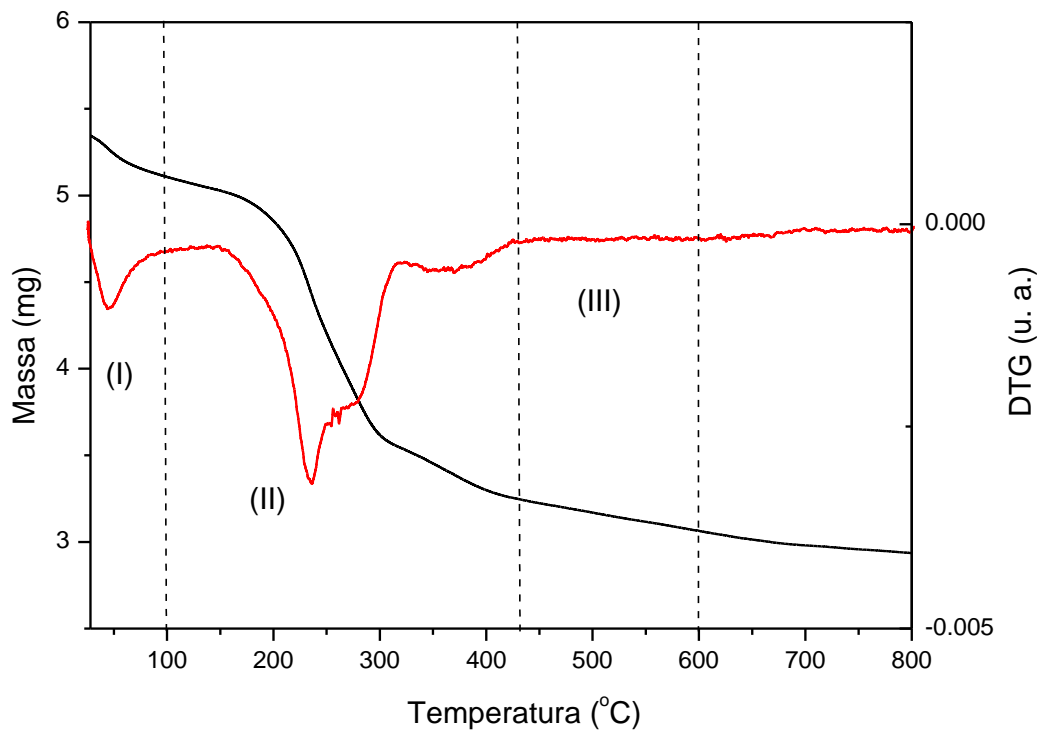
**Figura 35 - Análise termogravimétrica (TG) e sua derivada (DTG) da amostra MESO1.**



Fonte: Autor, 2012.

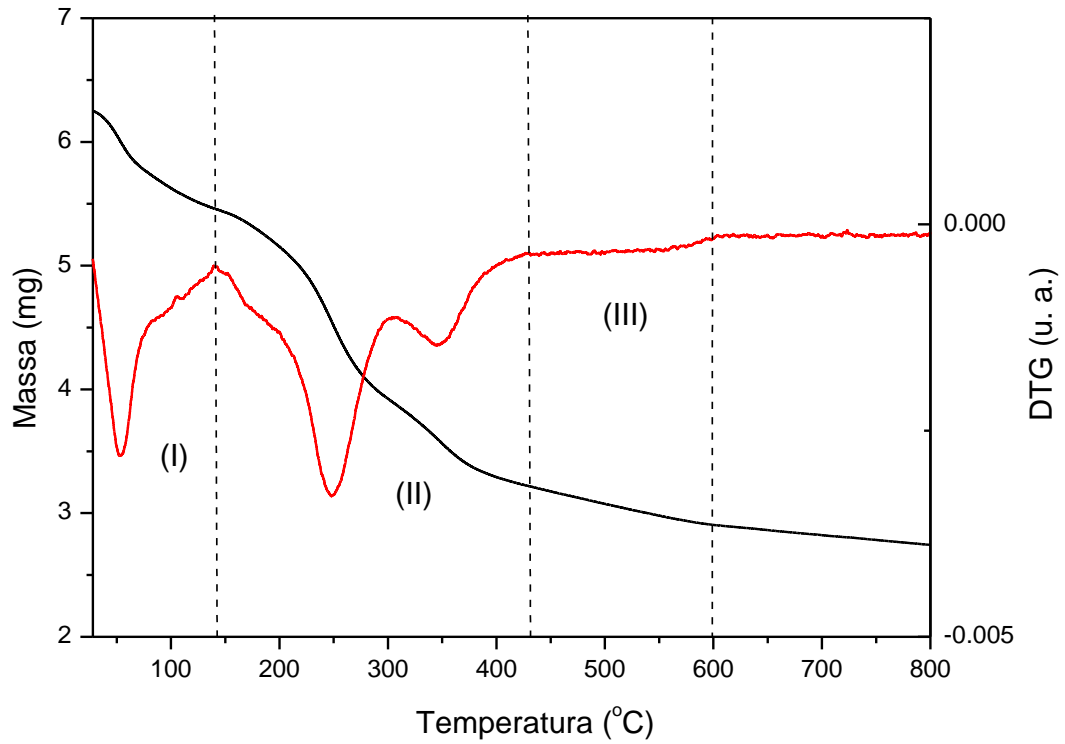
**Figura 36 - Análise termogravimétrica (TG) e sua derivada (DTG) da amostra MESO2.**

Fonte: Autor, 2012.

**Figura 37 - Análise termogravimétrica (TG) e sua derivada (DTG) da amostra MESO3.**

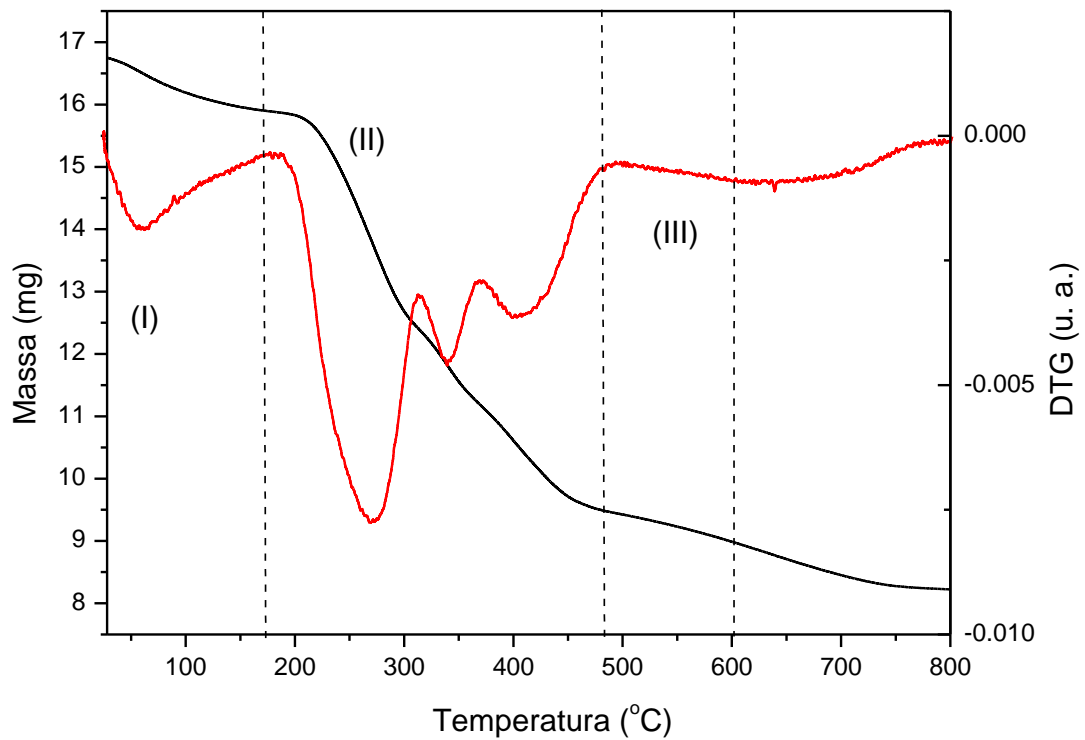
Fonte: Autor, 2012.

**Figura 38 - Análise termogravimétrica (TG) e sua derivada (DTG) da amostra MESO4.**



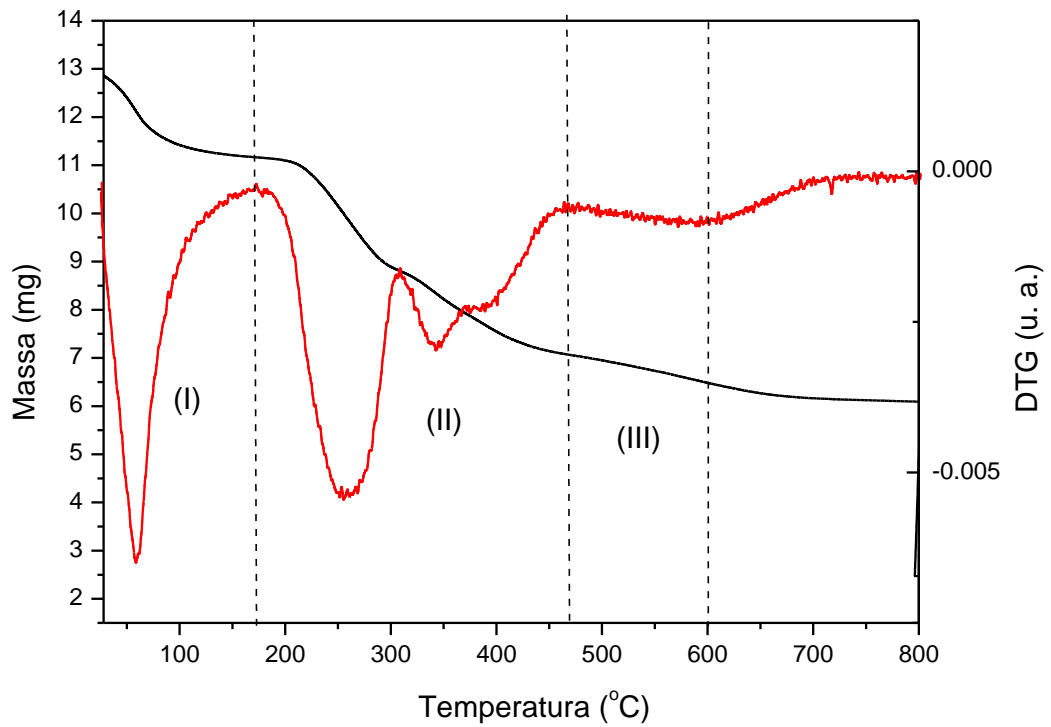
Fonte: Autor, 2012.

**Figura 39 - Análise termogravimétrica (TG) e sua derivada (DTG) da amostra MESO5.**



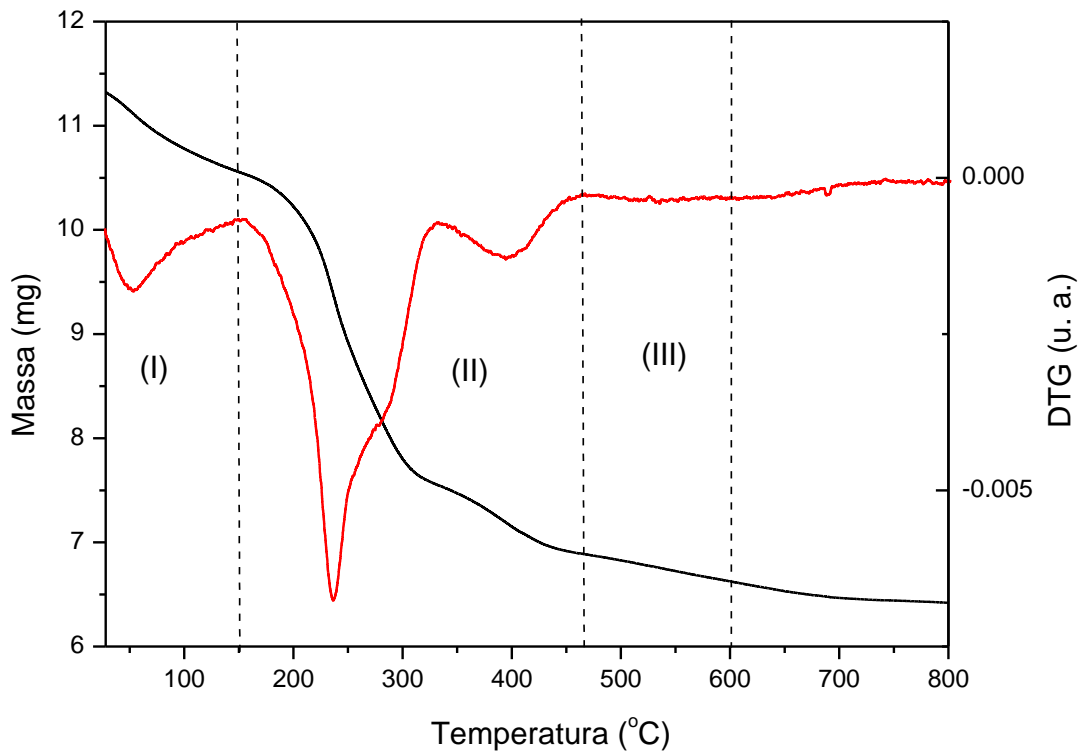
Fonte: Autor, 2012.

**Figura 40 - Análise termogravimétrica (TG) e sua derivada (DTG) da amostra MESO6.**



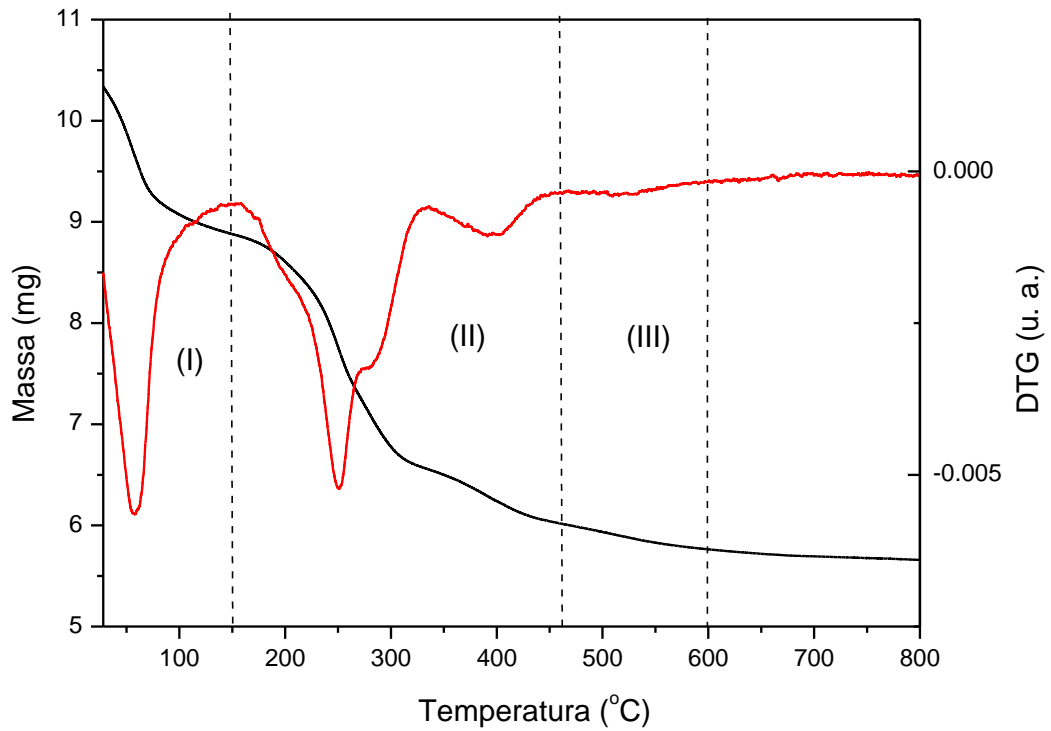
Fonte: Autor, 2012.

**Figura 41 - Análise termogravimétrica (TG) e sua derivada (DTG) da amostra MESO7.**



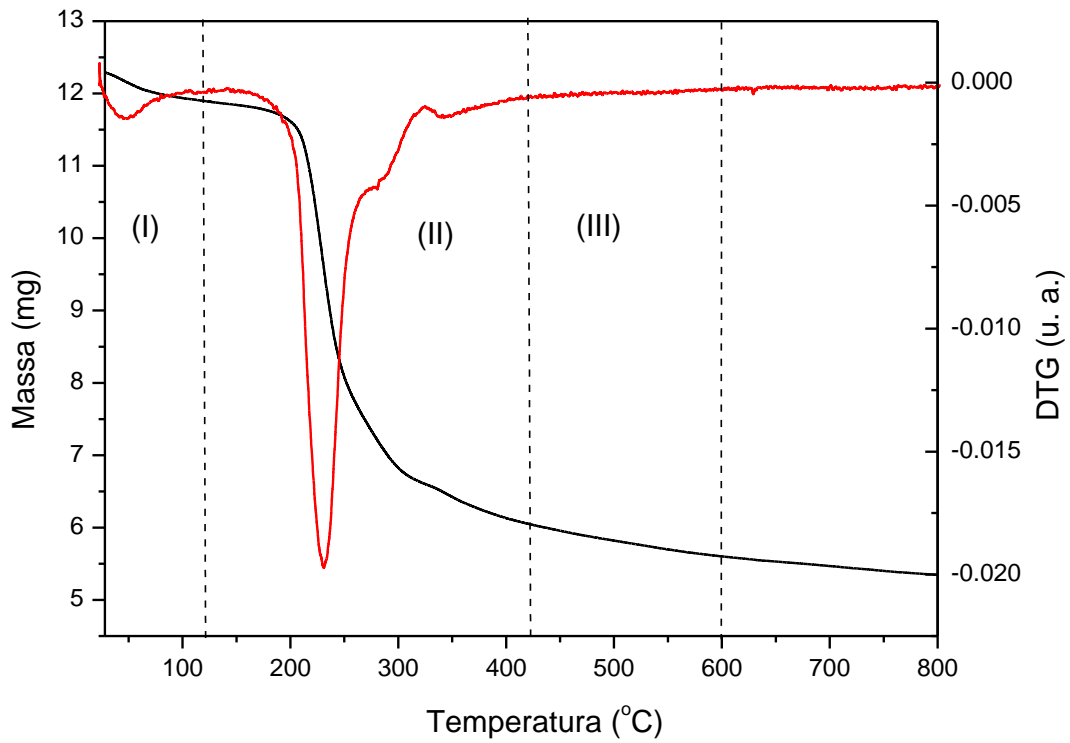
Fonte: Autor, 2012.

**Figura 42 - Análise termogravimétrica (TG) e sua derivada (DTG) da amostra MESO8.**

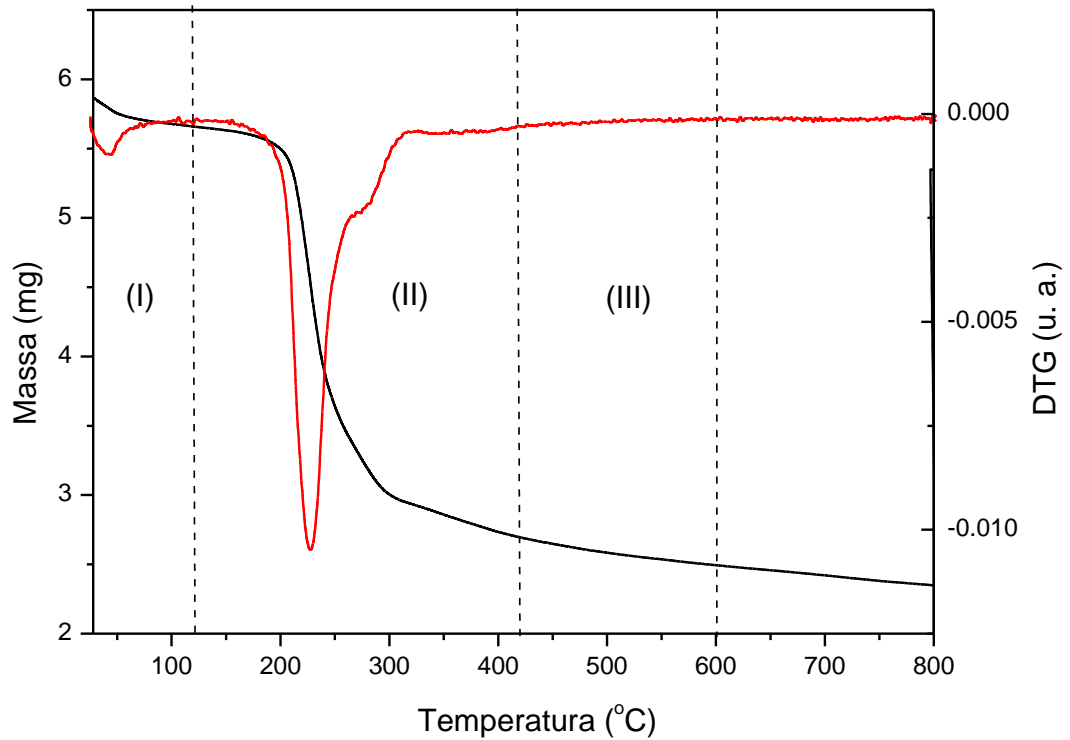


Fonte: Autor, 2012.

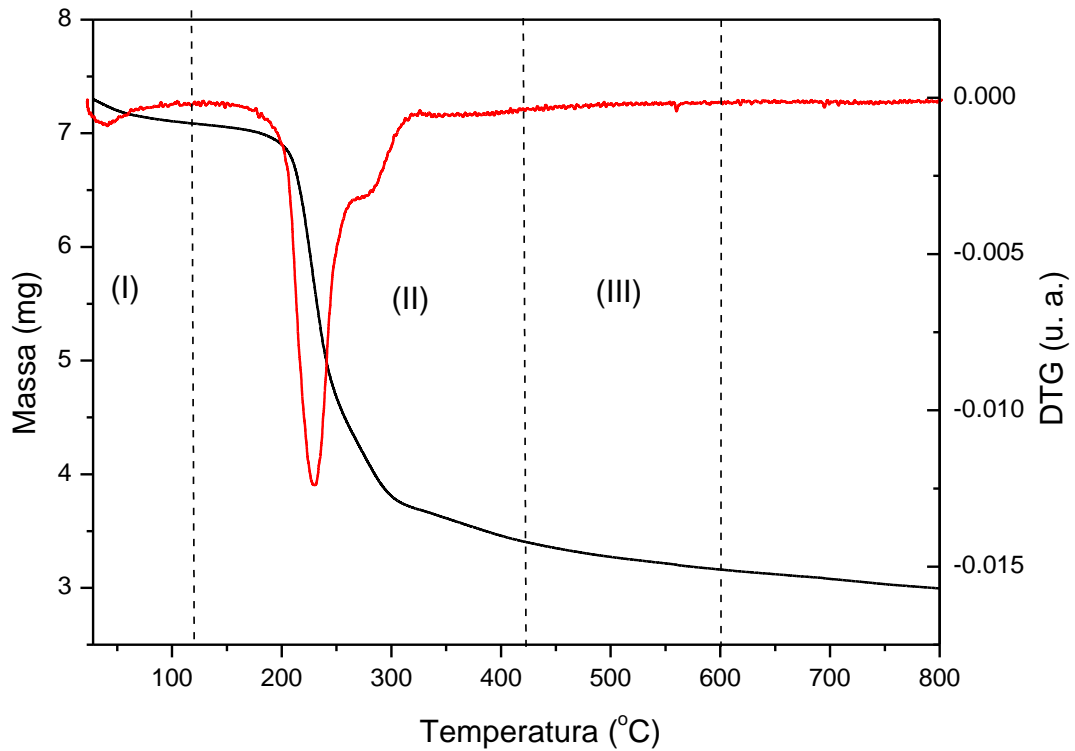
**Figura 43 - Análise termogravimétrica (TG) e sua derivada (DTG) da amostra MESO9.**



Fonte: Autor, 2012.

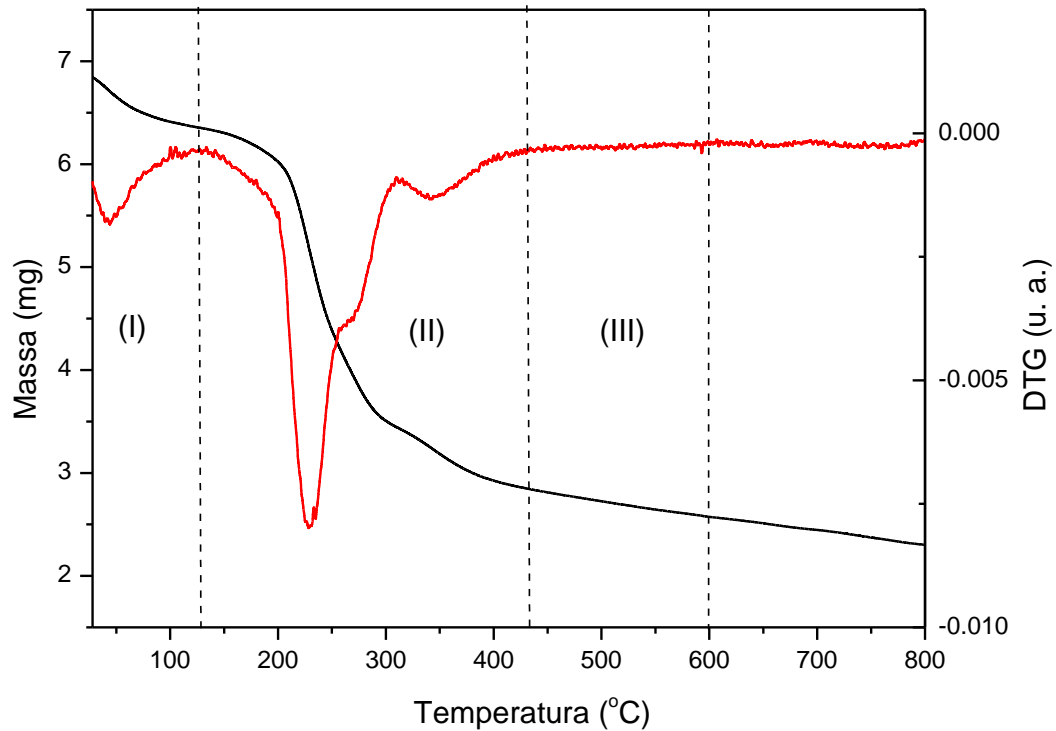
**Figura 44 - Análise termogravimétrica (TG) e sua derivada (DTG) da amostra MESO10.**

Fonte: Autor, 2012.

**Figura 45 - Análise termogravimétrica (TG) e sua derivada (DTG) da amostra MESO11.**

Fonte: Autor, 2012.

**Figura 46 - Análise termogravimétrica (TG) e sua derivada (DTG) da amostra MESO12.**



Fonte: Autor, 2012.

A partir das curvas TG juntamente com os DTG, foi possível identificar três etapas principais de perda de massa, as quais foram quantificadas na forma de percentual da massa inicial, conforme indicados na Tabela 7 para os materiais sintetizados com sementes de zeólita Y e na Tabela 8 para os materiais sintetizados com sementes de zeólita ZSM-5. Segundo ARAÚJO e JARONIEC (2000) esses eventos estão relacionados a:

- i) Na faixa de temperatura ambiente a cerca de 150 °C referente a dessorção de água fisiossorvida nos poros do material;
- ii) Na faixa de 150 a 430°C atribuído a remoção dos íons direcionadores (CTMA<sup>+</sup>), gerando fragmentos de natureza hidrocarbônica, que são liberados em menores temperaturas, e compostos amínicos que são desorvidos em maior temperatura devido a sua maior basicidade e interação com a superfície do sólido;

- iii) Na faixa de 430-600°C devido à remoção residual do CTMA<sup>+</sup> e liberação de água, proveniente do processo de condensação secundária dos grupos silanóis.

Tabela 7 – Valores de Perda de Massa associadas às etapas de decomposição dos materiais sintetizados.

Amostra Evento	Faixa de Temperatura (°C)			Perda de Massa (%)			Perda Total (%)
	(I)	(II)	(III)	(I)	(II)	(III)	
MESO1	28 - 100	100 - 430	430 - 600	4,3	48,2	4,1	56,6
MESO2	28 - 100	100 - 430	430 - 600	4,1	41,7	5,9	51,7
MESO3	28 - 100	100 - 430	430 - 600	4,6	34,7	3,4	42,7
MESO4	28 - 100	100 - 430	430 - 600	12,0	36,0	5,0	53,0
MESO5	28 - 170	170 - 480	480 - 600	5,1	38,2	3,0	46,3
MESO6	28 - 170	170 - 470	470 - 600	13,7	31,7	4,5	49,9
MESO7	28 - 150	150 - 465	465 - 600	6,8	32,4	2,3	41,5
MESO8	28 - 150	150 - 460	460 - 600	15,1	27,4	2,4	44,9

Fonte: Autor, 2012.

Tabela 8 – Valores de Perda de Massa associadas às etapas de decomposição dos materiais sintetizados.

Amostra Evento	Faixa de Temperatura (°C)			Perda de Massa (%)			Perda Total (%)
	(I)	(II)	(III)	(I)	(II)	(III)	
MESO9	28 - 120	120 - 320	320 - 600	3,1	47,6	3,7	54,4
MESO10	28 - 120	120 - 320	320 - 600	4,1	50,3	3,4	57,8
MESO11	28 - 120	120 - 330	330 - 600	3,5	50,1	3,4	56,9
MESO12	28 - 130	120 - 320	320 - 600	7,1	51,2	4,1	62,3

Fonte: Autor, 2012.



## 5 CONCLUSÃO

A partir das diversas técnicas de análises foi possível estabelecer as seguintes conclusões sobre a síntese de materiais mesoporosos a partir de sementes de zeólitas Y e ZSM-5:

- As análises de difração de raios X de todas as amostras apresentaram um forte pico localizado a aproximadamente 2,2 graus, juntamente com dois picos de baixa intensidade, localizados 3,8 e 4,4 graus que de acordo com a literatura (Beck et al., 1992) são característicos de materiais mesoporosos do tipo MCM-41;
- Todos os materiais sintetizados a partir de sementes de zeólita ZSM-5 apresentaram evidências da presença de sementes, através dos picos entre 20 e 30 graus, independentemente de amostras serem ou não submetidas ao ajuste de pH;
- Os materiais sintetizados a partir de sementes de zeólita Y com ajuste do pH do gel para faixa de 8 a 10 antes da cristalização hidrotérmica mostraram a evidência das sementes nos difratogramas de raios X, indicando que a utilização de um gel menos básico para a etapa de formação da mesofase, preserva as sementes que foram formadas no processo de envelhecimento (pré-tratamento);
- As amostras sintetizados a partir de sementes de zeólita Y em que o gel não foi ajustado o pH, apenas aquelas onde o tempo de envelhecimento para gerar sementes de 24 horas apresentaram evidências da presença de picos no difratogramas de raios X que são correlacionados com as fases zeolíticas; indicando que o maior tempo de envelhecimento forma sementes mais resistentes à dissolução em meio extremamente básico (pH entre 13 e 14);
- O grau de ordenamento dos sólidos mesoporosos sintetizados a partir de sementes de zeólita Y indicam que os materiais submetidas aos menores tempos de envelhecimento (10h) e aos menores tempo de cristalização (24h) são as mais ordenadas, independentemente de o pH do gel de síntese ter sido ou não ajustado para a faixa de 8 a 10;

- O grau de ordenamento dos materiais mesoporosos sintetizados com sementes de zeólita ZSM-5 indicam que o melhor ordenamento é alcançado quando não se faz o ajuste de pH para a faixa de 8-10 e para tempos de cristalização de pelo menos 48 horas;
- O espectro de absorção de infravermelho dos materiais mesoporosos obtidos a partir das sementes de zeólita Y e ZSM-5 apresentam bandas de absorção características de uma estrutura da MCM-41 na forma não calcinada sintetizada pelo método convencional;
- Os espectros de infravermelho, dos materiais que foram submetidos ao ajuste de pH para faixa de 8 a 10, apresentaram duas bandas adicionais de absorção na região de 614-620 e 554-570  $\text{cm}^{-1}$ , enquanto que as amostras que não sofreram ajuste de pH (apresentaram nesta região apenas uma banda na faixa de 574-592  $\text{cm}^{-1}$ ). Estas bandas são típicas da vibração de anéis duplos de 4, 5 ou 6 membros presentes em aluminossilicatos microporosos, confirmando que dentro das paredes do materiais mesoporosos se encontram cristais de sementes de zeólitas;
- As análises termogravimétricas mostram que a água de superfície e o direcionador orgânico empregado na síntese da fase mesoporosa são completamente removidos na faixa de temperatura ambiente até 600°C, em atmosfera de nitrogênio, indicando que estes materiais podem ser calcinados em temperaturas entre 500 e 600 °C para utilização como suporte ou catalisador;

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

De forma a expandir e melhor compreender os conhecimentos gerados neste trabalho, é importante realizar diversos estudos, dentre eles:

- Avaliar efeito de diferentes temperaturas no processo de cristalização bem como a alteração dos potenciais hidrogeniônicos (pH's) das misturas reacionais sobre as propriedades dos materiais mesoporosos sintetizados;
- Sintetizar materiais mesoporosos com sementes de outras zeólitas, como: beta, ZSM-12, ferrierita, entre outras;
- Estudar mais detalhadamente a influência do tempo de formação da semente de zeólita sobre as propriedades do material mesoporoso obtido;
- Sintetizar materiais mesoporosos a partir de sementes de zeólitas, empregando-se outros agentes de geração de mesoporosidade (tensoativos), tais como: P123, F106 e outros polímeros triblocos a base de óxidos de polietileno e polipropileno, de modo a se obter materiais com diversos diâmetros de poros;
- Caracterizar as sementes de zeólitas por diversas técnicas físico-químicas de análise, como microscopia eletrônica de varredura, adsorção de N<sub>2</sub>, distribuição de tamanho de partículas, difração de raios X, de modo a correlacionar as características das sementes com o material mesoporoso obtido;
- Estudar a acidez superficial dos materiais mesoporosos sintetizados através de adsorção e termodesorção de diversas moléculas básicas (amônia, piridina, n-butilamina, etc.);
- Realizar o estudo da estabilidade térmica e hidrotérmica dos materiais obtidos a partir de sementes;
- Avaliar as propriedades catalíticas dos materiais mesoporosos obtidos através de reações modelo de craqueamento de hidrocarbonetos, tais como: n-hexano, n-heptano, isopropilbenzeno, entre outros;

## REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO E BIOCOMBUSTÍVEIS, GÁS NATURAL e BIOCOMBUSTÍVEIS. **Desenvolvimento e produção**: a Lei 9.478/97 estabelece que o Contrato de Concessão deve prever duas fases: a de exploração e a de produção. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?pg=14479&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1311084119078.>> , 2011. Acesso em: 6 jun. 2011.

ARAUJO, A. S.; JARONIEC, M., Thermogravimetric monitoring of the MCM-41 synthesis, **Thermochim. Acta**, Amsterdam v. 175, p. 363, 2000.

\_\_\_\_\_. et al. Model free-kinetics applied to CTMA+ removal of AlMCM-41 molecular sieves. **Thermochim. Acta**, Amsterdam v. 413, p. 235, 2004.

ARAUJO, S. A. et al. Thermogravimetric investigations during the synthesis of silica-based MCM-41, **J. Therm. Anal. Calorim.**, v. 64, p. 801, 2001.

ARGAUER, R. J. et al. Crystalline zeolite ZSM-5 and method of preparing the same. **Thermochim. Acta**, Amsterdam, p. 702-886, 1972.

AUVRAY, X. et al. X-ray Study of mesophases of cetyltrimethylammonium bromide in water, formamide and glycerol, **J. Phys. Chem.**, Washington, v. 93, p. 7458, 1989.

BAHRUJI, H. Synthesis of zeolite ferrierite from rice husk ash, characterization and activity towards friedel-crafts acylation for the formation of p-methoxypropiophenone. **Journal of Non-Crystalline Solids**, p. 144, 2005.

BALL, P. Designing the molecular world. **J. Cat. Chemistry at the Frontier**, Princeton University Press, Princeton, 1994.

BANNWART, A. C.; TREVISAN, O. V. Óleos pesados: oportunidades e desafios para a pesquisa. Campinas: UNICAMP, 2006.

BECK, J. S. et al. A new family of mesoporous molecular-sieves prepared with liquid-crystal templates, **J. Am. Chem. Soc.**, Washington, v. 114, p. 10843, 1992.

BIZ, S. et al. Synthesis and characterization of mesostructured materials. **Catal. Rev. Sci. Eng.**, v. 40, p. 329, 1998.

BONILLA, A. et al. Desilication of ferrierite zeolite for porosity generation and improved effectiveness in polyethylene pyrolysis. **J. Catal.**, v. 265, p. 170-180, 2009.

BRECK, D. W. Zeolites and catalysis: synthesis, reactions and applications, **Catal. Rev. Sci. Eng.**, v. 1, p. 130, 1964.

BRECK, D. W. Zeolite **Molecular sieves**. New York: Wiley, 1974.

CIESLA, U. et al. Ordered mesoporous materials, **Microporous Mesoporous Mater.**, v. 27, p. 131, 1999.

CORMA, A. et al. Synthesis of MCM-41 with different pore diameters without addition of auxiliary organics. **Chem. Mat.**, v. 9, p. 2124, 1997.

DAVIS, M. E. A molecular sieve with eighteen-membered rings. **Nature**, v. 331, p. 698, 1988.

DESSAU, R. M. The first 14-ring molecular sieve. **Zeolites**, v. 10, p. 522-524, 1990.

DOU, D. et al. Topological construction of mesoporous materials. **Chem. Commun.**, v. 34, p. 473, 1999.

FIROUZI, A. et al. Mesoporous materials overview. **Science**, v. 267, p. 1138, 1995.

FLANIGEM, E. M. Descriptions of crystalline structures of zeolites **Stud. Surf. Sci. Catal.**, p. 58, 1991.

FRASCH, J. et al. In situ investigations on cetyltrimethyl ammonium surfactant/silicate systems, precursors of organized mesoporous MCM-41-type siliceous materials. **J. Langmuir**, v. 16, p. 9049, 2000.

GUO, J. et al. Studies on crystallography, stability, acidity and skeletal isomerization of C5 olefins of THF-FER zeolite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 79, p. 319-328, 2005.

HUANG, L. et al. Investigation of synthesizing MCM-41/ZSM5 composites. **J. Phys. Chem. B**, Washington, v. 104, p. 2817-2823, 2000.

INAGAKI, S. et al. Synthesis and characterization of highly ordered mesoporous material - fsm-16, from a layered polysilicate, **Stud. Surf. Sci. Catal.**, v. 84, p. 125, 1994.

KANYANOV, V. F. et al. Initiated low temperature cracking of natural bitume. **Petrol. Chem.**, v. 36, n. 2, p. 124-128, 1996.

KIRSCHHOCK, C. E. A. Dynamics of silicate species in solution studied by mass. **Phys. Chem. B**, v. 103, p. 4965, 1999.

\_\_\_\_\_. et al. Mesoporous material formed by acidic hydrothermal assembly of silicalite-1 precursor nanoparticles in the absence of meso-templates. **Phys. Chem. B**, v. 103, p. 4972, 1999.

KAWI, S. et al. Esterificação de ácido oléico sobre catalisadores mesoporosos tipo  $SO_4^{4-}$ /MCM-41 visando a produção de biodiesel. **Chem. Commun.**, v. 56, p. 1407, 1998.

KIM, J. M. et al. Synthesis and pore size control of cubic mesoporous silica SBA-1. **Chem. Mater.**, v. 11, p. 487, 1999.

KUEHNE, M. A. et al. Gallioaluminosilicate molecular sieves with the faujasite structure. **Appl. Catal., A**, v. 166, p. 293, 1998.

LECHERT, H. et al. Zeolites and Catalysis. In: ROBSON, H. (Ed.). **Verified synthesis of zeolites materials**. 2 ed. New York: Elsevier, 2001. , p. 198.

LIU, Y. et al. Synthesis and characterization of zeogrid molecular sieves. **Chem. Mater.**, v. 14, p. 3, 2002.

LOK, B. M. et al. Síntese das peneiras moleculares. **Am. Chem. Soc.**, v. 106, p. 6092, 1984.

LUNA, F. J. et al. Modificação de zeólitas para uso em catálise. **Química Nova**, v. 24, p.885-892, 2001.

MARCELO, J. B. S. et al. Kinetic study of template removal of MCM-41 nanostructured material. **J. Thermal Anal. Calorim.**, v. 75, p. 693–698, 2004.

MARTINS, L. et al. Aplicação catalítica de peneiras moleculares básicas micro e mesoporosas. **Química Nova**, v. 29, p.358-364, 2006.

MASELLI, J. M. et al. Advanced catalysis and nano structured materials **Catal. Rev. Sci. Eng.**, v. 26, p. 525, 1984.

McBAIN, J. W. The Sorption of gases and vapors by solids, rutledge and sons, **Am. Chem. Soc.**, London, 1932.

MOHAMED, A. Z. **Synthesis, characterization and activity of Al-MCM-41 catalyst for hydroxyalkylation of epoxides**. 2005. Tese (Dotorado em Engenharia Química)- University Technology Malasia, 2005.

MU HTAYL, M. O. O. **Preparation of zeolite y catalyst for petroleum cracking**. Myanmar: World Academy of Science, Engineering and Technology, p. 48, 2008.

RAMÍREZ, S. et al. Synthesis oshybrid materials composed by crystalline ZSM-5 and noncrystalline MCM-41 phases. **Petroleum Science and Technology**, v. 22, p. 119-127, 2004.

RAVISHANKAR R. et al. Synthesis of silicalite nanocrystals via the steaming of surfactant protected precursors. **Phys. Chem. B**, v. 102, p. 2633, 1998.

ROLAND, E. et al. Modificação de zeólitas para uso em catálise. In: ELVERS, B.; HAWKINS, S (Ed.). **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, 5. ed., 1996. v. A28. (VCH, Weinheim, 476).

ROUQUEROL J. et al. A method for the determination of accessible surface area, pore volume, pore size and its volume distribution for homogeneous pores of different shapes. **Pure & Appl. Chem.**, v. 66, n. 8, p. 1739-1758, 1994.

RYOO, R. et al. Síntese de peneiras moleculares mesoporosas MCM-41 em meio fluorídrico. **Stud. Surf. Sci. Catal.**, v. 117, p. 151-158, 1998.

SAYARI, A. Periodic mesoporous materials: synthesis, characterization and potential applications, **Stud. Surf. Sci. Catal.**, v. 102, p. 1, 1996.

SCHUTH, F. Surface properties and catalytic performance of novel mesostructured oxides, **Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.**, v. 99, p. 1306, 1995.

SERRANO, D. P. et al. Heterogenous events in the crystallization of zeolites. **J. Mater. Chem.**, v. 11, p. 2391-2407, 2001.

SILVA, A. O. S. **Síntese e caracterização de catalisadores de ferro e cobalto suportados nas zeólitas HZSM-12 e HZSM-5 para a conversão de gás de síntese em hidrocarbonetos.** 2004. 203 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2004.

\_\_\_\_\_. et al. Desenvolvimento de catalisadores bifuncionais para isomerização de n-parafinas. **J. Therm. Anal. Calorim.**, v. 76, p. 783, 2004b.

SOUZA, M. J. B. **Desenvolvimento de catalisadores de cobalto e molibdênio suportados em materiais tipo MCM-41 para a hidrodessulfurização de frações de petróleo.** 2005. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2005.

SOUZA, M. J. B. et al. Desenvolvimento de catalisadores de cobalto e molibdênio. **Therm. Acta**, v. 413, p. 235-240, 2004.

SOUZA, R. M. **Determinação de elementos refratários em óleo lubrificante usado e em óleo combustível por ICP OES após emulsificação da amostra.** 2003. Dissertação (Mestrado em Química) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2003.

SUZUKI, Y. et al. Cooperative effect of sodium and potassium cations on synthesis of ferrierite. **Topics in Catalysis**, v. 52, p. 67-74. 2009.

SZOSTAK, R. Molecular sieves principles of synthesis and identification, **Therm. Acta** New York: Van Nostrand Reinhold, p. 60, 1989.

VALLE M. L. M., **Caracterização de produtos destinados ao setor de petróleo e de lubrificantes.** Rio de Janeiro: UFRJ, 2002. Apostila de Graduação da Disciplina Caracterização de Produtos do Setor de Combustíveis e Lubrificantes, Escola de Química UFRJ.

VARTULLI, J. C. et al. Síntese e caracterização de peneiras moleculares mesoporosas do tipo MCM-41 e AIMCM-41 a partir de fontes alternativas de sílica e de alumínio. **Stud. Surf. Sci. Catal.**, v. 84, p. 53, 1994.

WANGA, S. et al. Biocatalysis in polymer chemistry **J. Sol. Stat. Chem.**, v. 177, p. 4800, 2004.

WILSON, S. T. et al. Catalytic activity of the acid sites on the outer surface of erionites **Am. Chem. Soc.**, v. 104, p. 1146. 1982.

YAMAMOTO, N. et al. Ionic conductivity of single-crystal ferrierite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 40, p. 283-288, 2000.

YANG, M. G. et al. Hydrothermal cracking of heavy oils and its model compound. **Catal. Today**, v. 43, p. 273-280, 1998.

ZHAO, X. S. et al. Advances in mesoporous molecular sieve MCM-41, **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 35, p. 2075, 1996.