



**Universidade de Brasília**

**Instituto de Química**

**Programa de Pós-Graduação em Química**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAL MICRO-  
MESOESTRUTURADO A PARTIR DE PRECURSORES  
MICROPOROSOS.**

**Dissertação de Mestrado**

**André Luiz Teixeira**

**Orientador: Prof. Dr. Gesley Alex Veloso Martins**

**Brasilia – DF**

**2013**

**Universidade de Brasília – UNB**

**Instituto de Química  
Programa de Pós-graduação em Química**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAL MICRO-  
MESOESTRUTURADO A PARTIR DE PRECURSORES  
MICROPOROSOS.**

Dissertação apresentada ao Instituto  
de Química da Universidade de  
Brasília como parte do requisito para  
obtenção do título de Mestre em  
Química.

**André Luiz Teixeira**

**Orientador: Prof. Dr. Gesley Alex Veloso Martins**

**Brasília – DF**

**2013**



# Agradecimentos

Em primeiro lugar agradeço a nosso Senhor Deus, por ter permitido a execução e finalização deste trabalho, que é mais uma etapa em minha vida a qual pertence a Nosso Senhor Deus. Porque sem a presença e ajuda do Espírito Santo, eu não teria conseguido.

Agradeço aos meus pais, Luiz Gonzaga Teixeira e Terezinha Pereira Teixeira, e ao restante de minha família e a todos os meus amigos pelo carinho dedicação e estima em todos os momentos desta jornada.

Quero agradecer a todas as pessoas que de uma forma ou de outra contribuíram para a execução deste trabalho, são elas: Isma Lino Guerra, Catharina Araújo de Sá, Carrollina Gabrielle Salazar, Maria Clara Hortêncio Clemente, Nichollas Serafim Camargo e Caroline Lucena Matos, que Deus os abençoe em todos os seus projetos.

Agradeço também aos professores e técnicos que colaboraram direta ou indiretamente, na execução deste trabalho, em especial aos técnicos da Central Analítica do IQ, aos técnicos do Laboratório de Microscopia Eletrônica do IB, e ao apoio Institucional do IQ-UnB.

Quero muito agradecer, nesta oportunidade a professora Dra. Tais Pitta Cotta, pelos incentivos e oração, nos momentos mais difíceis da execução do trabalho.

Em especial quero muito agradecer ao meu orientador, professor Dr. Gesley Alex Veloso Martins, pela sua dedicação, paciência e pelo profissionalismo na conduta e execução do trabalho, porque sem sua colaboração nos momentos cruciais, o trabalho não teria chegado ao seu final.

*“Se eu falar as línguas dos homens e dos anjos, e não tiver a caridade, sou como o bronze que soa, ou como o cimbalo que time. E se eu tiver o dom de profecia, e a conhecer todos os mistérios e toda a ciência; se eu tiver toda a Fé, a ponto de transportar montanhas, e não tiver a caridade, nada sou. E se eu distribuir todos os meus bens para sustento dos pobres, e se entregar o meu corpo para ser queimado, e todavia não tiver caridade, nada disto me aproveita”.*

I COR 13, 1-3.

*“Conheça todas as teorias, domine todas as técnicas, mas ao tocar uma alma humana seja apenas outra alma humana”.*

Carl G. Jung

# Resumo

As peneiras moleculares microporosas por apresentarem boa atividade catalítica em relação ao craqueamento do petróleo, são os mais importantes catalisadores, usados para estes fins. Entretanto o seu uso no craqueamento do petróleo é limitado em relação à difusividade, já que as moléculas de diâmetro cinético maiores, não se difundem no interior dos canais do catalisador, não sendo assim catalisada uma gama muito grande de moléculas. Com o objetivo de ampliar o número de aplicações destes catalisadores, os pesquisadores conseguiram obter peneiras moleculares mesoporosas com os poros maiores que os dos materiais zeolíticos. Devido aos seus mesoporos, estas apresentam uma ótima difusividade em relação às moléculas de diâmetros maiores sendo possível assim, catalisar uma gama maior de moléculas. Entretanto estas estruturas apresentam uma baixa atividade catalítica, o que torna limitado seu uso em reações que precisam de sítios catalíticos. Recentemente, pesquisas realizadas nesta área têm obtido estrutura, que tenha atividade catalítica, estabilidade térmica das zeólitas e a difusividade das estruturas mesoporosas. Assim este trabalho foi realizado com o intuito de obter um material, que tenha difusividade e sítios catalíticos acessíveis a moléculas de maior diâmetro molecular. A metodologia desenvolvida se propôs como alternativa para obter um material com as propriedades das zeólitas e das estruturas mesoporosas. Como a estratégia buscou-se a cristalização das paredes da estrutura meso-SAPO contendo cristais de micro-SAPO-5, em forma de pó, originando assim, o material micro-meso-SAPO-5. Sendo que o método utilizando o precursor micro-SAPO-5 em forma de pó, para a obtenção do material micro-meso-SAPO-5, não foi eficiente. Entretanto a utilização do micro-SAPO-C em forma de gel, sintetizado, durante os estudos de síntese de micro-SAPO-5, produziu em certas condições de pH, temperatura e tempo de tratamento hidrotérmico resultado satisfatório na obtenção da estrutura micro-meso-SAPO-C. As técnicas de caracterizações utilizadas, foram: Difractometria de Raios X, Microscopia Eletrônica de Varredura e Análise Termogravimétrica.

**Palavras-chaves:** micro-SAPO-5, micro-SAPO-C, micro-mesoestruturado

# Abstract

The microporous molecular sieves show good activity for catalytic cracking compared to oil are the most important catalysts used for these purposes. However its use in the cracking of petroleum is limited with respect to the diffusivity, since the kinetic diameter larger molecules do not diffuse within the channels of the catalyst and thus not a very large range catalyzed molecules. Aiming to expand the number of applications of these catalysts, the researchers were able to obtain molecular sieves with larger pores than zeolitic materials are mesoporous structures. Because of their mesopores, they provide a great diffusivity in relation to molecules of larger diameters being possible thereby catalyzing a wider range of molecules. However, these structures have a low catalytic activity, which makes limited use in reactions that need to catalytic sites. Recently, studies in this area have obtained structure, which has catalytic activity, thermal stability of zeolites and mesoporous structures with diffusivity. Then, this work was carried out in order to obtain a material that has diffusivity and catalytic sites accessible to molecules of greater molecular diameter. The methodology proposed as an alternative to obtain a material with the properties of zeolites and mesoporous structures. As strategy aimed to crystallization of the meso-structure walls of SAPO crystals containing micro-SAPO-5 in powder form, thereby causing the material micro-meso-SAPO-5. Since the method using the precursor micro-SAPO-5 in powder form for obtaining material micro-meso-SAPO-5 was not effective. However, the use of micro-SAPO-C gel synthesized during the studies of the synthesis of micro-SAPO-5, produced under certain conditions of pH, temperature and time of the hydrothermal treatment, satisfactory results in obtaining the micro-structure meso-SAPO-C. The characterization techniques used were: X-ray diffraction, scanning electron microscopy and thermogravimetric analysis.

**Keywords:** micro-SAPO-5, micro-SAPO-C, micro-mesostructured.

# Sumário

Lista de Abreviaturas e Acrônimos.....	X
Lista de Tabelas.....	XI
Lista de Figuras.....	XII

## Índice

1. Introdução.....	1
1.1. Zeólitas: Histórico e Definição.....	3
1.2. Zeólita: Estrutura.....	4
1.3. Zeólitas: Composição.....	8
1.4. Características físicas e aplicações das zeólitas.....	11
1.5. Acidez em zeólitas.....	12
1.6. Método de síntese hidrotermica de zeólita.....	16
1.7. Silicoaluminofosfato-SAPO.....	17
1.7.1 Silicoaluminofosfato de estrutura AFI (SAPO-5) e APC (SAPO-C).....	20
1.8. Estruturas Mesoporosas.....	22
1.8.1. Síntese de peneiras mesoporosas.....	22
2. Objetivos.....	28
3. Revisão Bibliografica.....	29
3.1. Materiais micro-mesoestruturados de origem zeolítica.....	29
4. Parte Experimental.....	42
4.1 Materiais.....	42
4.1.1 Reagentes.....	42
4.2 Obtenção dos Materiais.....	42
4.2.1. Síntese tradicional do meso-SAPO.....	43
4.2.2. Estudo da influencia do tempo de tratamento hidrotérmico na obtenção do precursor micro-SAPO-5.....	43
4.2.3. Estudo da influencia da temperatura de tratamento hidrotérmico na obtenção dos precursores micro-SAPO-5.....	44
4.2.4. Método de síntese de micro-meso-SAPO a partir dos precursores microporosos de micro-SAPO.....	44
4.3. Caracterização dos materiais.....	46
4.3.1. Difractometria de Raios X (DRX).....	46
4.3.2. Análise Termogravimétrica (TG).....	46

4.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	46
4.3.4. Fluorescência de Raios X (XRF).....	46
4.3.5. Calcinação. ....	47
5. Resultados e discursões.....	48
5.1. Síntese tradicional de meso-SAPO.....	48
5.1.1. Difractometria de Raios X.....	48
5.1.2. Análise Termogravimétrica.....	49
5.1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	52
5.2. Estudo da influência do tempo no tratamento hidrotérmico na obtenção dos precursores micro-SAPO-5.....	53
5.2.1. Difractometria de Raios X.....	53
5.2.2. Análise Termogravimétrica.....	56
5.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	58
5.3. Estudo da influência da temperatura no tratamento hidrotérmico na obtenção dos precursores micro-SAPO-5.....	60
5.3.1. Difractometria de Raios X.....	60
5.3.2. Análise Termogravimétrica.....	62
5.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	64
5.4. Síntese de micro-meso-SAPO a partir dos precursores microporosos de SAPO-5 e SAPO-C.....	66
5.4.1. Difractometria de Raios X.....	66
5.4.2. Análise Termogravimétrica.....	68
5.4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	69
6. Conclusão.....	71
7. Perspectivas.....	72
8. Bibliografia.....	73

# Lista de Abreviaturas e Acrônimos

MCM-41	Mobil Compostion Mater 41.
M41S MCM-50.	Familia de estrutura mesoporosa que agrega o MCM-41, MCM-48 e
TEOS	Ortossilicato de tetraetila.
ET <sub>3</sub> N	Trietilamina.
CTABr	Brometo de Cetil-Trimetil-Amônio.
SBA-15	Saint Barbara University.
OMS	Ordered Mesoporows Silica.
ZSM-5	Zeólita- ZSM-5, código IZA: MFI.
IUPAC	International union of pure and applied Chemistry.
EFAI	Extra Framework Aluminun.
SAR	Silica/Alumina Ratio.
LCT	Liquid Crystal Templating.
MFI	Mobil Five.
KIT-1	Korea Advanced Institute of Science and Technology number 1.
SAPO	Silicoaluminofosfato.
ALPO	Aluminofosfato.
CMC1e2	First end Second Critical Micelle Concentration..
TPAOH	Hidróxido de Tetrapropilamonio.
DRX	Difratometria de Raios X.
pH	Potencial hidrogeniônico.
DSL	Dynamic Ligth Scattering.
TMAOH	Hidróxido de tetrametilamonio.
NaOH	Hidróxido de Sódio.
FTIR Fourier	Espectroscopia na Região do Infravermelho com transformada de
IZA	Internacional Zeolite Association.
TGA	Análise Termogravimétrica.
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura.
FRX	Fluorescência de Raios X por energia dispersiva (XRF).
CPS	Ciclo por Segundo.
DTA	Análise Termodiferencial.

# Lista de Tabelas

<b>Tabela 1.</b> Classificação das zeólitas conforme a razão Si/Al na estrutura.....	11
<b>Tabela 2.</b> Características da BEA e do material recristalizado... ..	39
<b>Tabela 3.</b> Instante de adição do pó ou do gel do precursor microporoso durante a síntese da estrutura adaptada micro-meso-SAPO.....	44
<b>Tabela 4.</b> Relação entre a temperatura de síntese da SAPO-5 e a composição da cela unitária. ....	56

# Lista de Figuras

<b>Figura 1.</b> Representação das unidades Básicas de formação das zeólitas.....	4
<b>Figura 2.</b> Unidades secundárias de construção das estruturas zeolíticas. ....	5
<b>Figura 3.</b> Unidades poliédricas ou cavidades de construção na zeólitas.....	5
<b>Figura 4.</b> Esquema da formação da Zeólita A, a partir das unidades básicas.....	6
<b>Figura 5.</b> Representação da abertura dos poros de zeólitas conforme o número de tetraedros presentes na formação dos poros.....	7
<b>Figura 6.</b> Representação das zeólitas Faujasita, ZSM-22, ZSM-5 e ZSM-12 com suas estruturas e respectivas dimensões de poros. ....	7
<b>Figura 7.</b> Esquema da estrutura de uma zeólita Faujasita.. ....	8
<b>Figura 8.</b> Compensação de carga negativa gerada pelo alumínio em estrutura zeolítica. ....	9
<b>Figura 9.</b> Diferentes tipos de seletividade impostas pelos poros das estrutura zeolítica. ....	10
<b>Figura 10.</b> Esquema representativo de: (A) Sítio ácido de Brønsted e (B) Sítio ácido de Lewis. ....	12
<b>Figura 11.</b> Esquema representativo, das reações envolvidas, na formação de sítios ácidos de Brønsted e Lewis em zeólitas. ....	13
<b>Figura 12.</b> Gráfico representativo da força acida em função da razão Si/Al.....	14
<b>Figura 13.</b> Esquema representativo da interação de uma espécie de EFAI com uma hidroxila ácida de rede zeolítica. ....	15
<b>Figura 14.</b> Representação da formação de peneira molecular zeolítica, desde a fase de indução até a fase cristalina.....	16
<b>Figura 15.</b> Esquema representativo da estrutura de AIPOs .....	17
<b>Figura 16.</b> Mecanismo da inserção de silício na estrutura de aluminofosfato.....	19
<b>Figura 17.</b> Possibilidades de inserção de silício em aluminofosfato. ....	20
<b>Figura 18.</b> Representação da célula unitária da estrutura SAPO-5 (AFI) (A) e SAPO-C (APC) (B).....	21
<b>Figura 19.</b> Representa as três fases, sintetizada pela Mobil Oil em, 1992. (A) Fase hexagonal; (B) Fase cúbica; (C) Fase lamelar. ....	22
<b>Figura 20.</b> Esquema representativo do mecanismo via cristal líquido para síntese de material mesoporoso.....	24
<b>Figura 21.</b> Esquema representativo da formação de micelas esférica e posterior formação dos bastões da fase hexagonal, a partir das moléculas do surfactante.. ..	25
<b>Figura 22.</b> Esquema representativo da agregação dos direcionadores orgânicos em micelas e posteriormente em fase cristalina líquida, em função da concentração inicial	

dos direcionadores orgânicos e da temperatura, correspondendo aos estágios CMC1 e CMC2. ....	26
<b>Figura 23.</b> Esquema representativo do mecanismo cooperativo para formação da MCM-41 proposto por Firouzi.....	27
<b>Figura 24.</b> Esquema representativo da síntese do catalisador micro-mesoestruturado..	29
<b>Figura 25.</b> Difratoformas de Raios X das estruturas micro-mesoporosa sintetizadas com seus precursores. ....	31
<b>Figura 26.</b> Representação dos materiais micro-mesoporosos formados, devido as diversas maneiras de combinar os materiais micro e mesoporoso. ....	32
<b>Figura 27.</b> Representação de formação do híbrido Beta/MCM-48. ....	33
<b>Figura 28.</b> DSL da solução precursora de partículas zeolítica ante do tratamento hidrotérmico e depois do tratamento hidrotérmico. ....	34
<b>Figura 29.</b> DSL da suspensão dos materiais micro-mesoestruturado com 11 dias de tratamento hidrotérmico e solução precursora de MCM-48, com 24 horas de tratamento hidrotérmico.....	34
<b>Figura 30.</b> Difratoformas de Raios X das amostras não calcinada (a) calcinada (b) (A) Zeólita Beta e MCM-48 sintetizada da solução M; (B) Zeólita beta sintetizada da solução B1, Si/Al = 24; (C e D) material micro-mesoporo sintetizado a partir da solução BM4.....	35
<b>Figura 31.</b> Difratoformas de Raios X do precursor: MCM-22(P) (a); Precursores inchados: MCM-22 (SP) (b); estrutura micro-mesoporosa (A) (c)..	37
<b>Figura 32.</b> Difratoformas de Raios X de: (A) MCM-22 recém sintetizada (a), MCM-22(PS550) (b), micro-mesoporosa B550 (c); (B) micro-mesoporosa B550 tratada hidrotérmicamente em: 450 °C (c1), 550 °C (c2) e 650 °C (c3).....	38
<b>Figura 33.</b> Difratoformas de Raios X da recristalização da zeólita BEA: (A) região de auto ângulo; (B) região de baixo ângulo.....	39
<b>Figura 34.</b> Isoterma da adsorção e dessorção de N <sub>2</sub> a 77K obtida da recristalização da zeólita BEA.....	40
<b>Figura 35.</b> Difratoformas de Raios X das amostras sintetizadas à: (A) 90 °C, (B) 110 °C, (C) 130 °C, (D) 140 °C e (E) 150 °C. ....	41
<b>Figura 36.</b> Difratoformas de Raios X do meso-SAPO tradicional, não calcinada, tratada hidrotérmico por 48 horas a 70 °C.....	49
<b>Figura 37.</b> Análise Termogravimétrica de meso-SAPO tradicional tratada hidrotérmicamente por 48 horas a 70 °C (—) e gel da meso-SAPO tradicional (—). 50	
<b>Figura 38.</b> Análise Termo Diferencial (DTA) de meso-SAPO tradicional tratada hidrotérmicamente por 48 horas a 70 °C (—) e gel da meso-SAPO tradicional (—)....	51
<b>Figura 39.</b> Micrografias do meso-SAPO tradicional, ampliação de 750 vezes (A) e 13000 vezes (B). ....	52

<b>Figura 40.</b> Difratoformas de Raios X do estudo cinético da influência do tempo no tratamento hidrotérmico na síntese dos precursores micro-SAPO-5, nos tempos de 10 a 40 minutos.....	54
<b>Figura 41.</b> Difratoformas de Raios X do estudo cinético da influência do tempo no tratamento hidrotérmico na síntese dos precursores micro-SAPO-5, nos tempos de 1 a 30 horas. ....	55
<b>Figura 42.</b> Difratoformas de Raios X de micro-SAPO-5, calcinada e recém-sintetizada .....	56
<b>Figura 43.</b> Análise Termogravimétrica de precursor de SAPO-5.....	57
<b>Figura 44.</b> Análise Termodiferencial (DTA) de micro-SAPO-5.....	58
<b>Figura 45.</b> Micrografia do micro-SAPO-5 ampliação de 750 vezes (A) e 13.000 vezes (B). ....	59
<b>Figura 46.</b> Difratoformas de Raios X do estudo da temperatura no tratamento hidrotérmico da síntese dos precursores de micro-SAPO-5.....	60
<b>Figura 47.</b> Difratoformas de Raios X do gel de SAPO-C obtida sobre tratamento hidrotérmico de 24 horas a temperatura de 120 °C, em banho de área com agitação magnética.....	61
<b>Figura 48.</b> Difratoformas de Raios X de micro-SAPO-C calcinada e não calcinada	62
<b>Figura 49.</b> Análise termogravimétrica de SAPO-C obtida por 24 horas de tratamento hidrotérmico, a 120 °C em banho de área com agitação magnética. ....	63
<b>Figura 50.</b> Análise Termodiferencial (DTA) da SAPO-C.....	64
<b>Figura 51.</b> Micrografia do SAPO-C, ampliação de 3700 (A) e 19000(B). ....	65
<b>Figura 52.</b> Difratoformas de Raios X das amostras das estruturas micro-meso-SAPO, obtidas com o pó do micro-SAPO-5. ....	66
<b>Figura 53.</b> Difratoformas de Raios X do gel de meso-SAPO tradicional, micro-meso-SAPO e SAPO-C.....	67
<b>Figura 54.</b> Análise termogravimétrica do gel de meso-SAPO tradicional, micro-meso-SAPO-C e SAPO-C .....	68
<b>Figura 55.</b> Análise Termodiferencial (DTA) da estrutura micro-meso-SAPO-C.....	69
<b>Figura 56.</b> Micrografia do meso-SAPO tradicional ampliada, 750 vezes (A) e 13.000 vezes (B); e estrutura micro-meso-SAPO-C ampliada, 4.300 vezes (C) e 23.000 vezes (D). ....	70

## 1. Introdução

A destilação direta do petróleo era o processo de obtenção da gasolina até a metade do século XX. Entretanto o processo produz grandes variações na qualidade e no rendimento da gasolina. Porém com o grande desenvolvimento da indústria automobilística, no início do século XX, começou-se a ter necessidade, de pesquisar, um processo no qual a qualidade e o rendimento da gasolina fossem, melhor explorados. Surgiu assim o craqueamento térmico, porém com as pesquisas no sentido de otimizar este processo, o mesmo foi substituído pelo craqueamento catalítico fluidizado (Fluid Catalytic Cracking).<sup>1</sup>

O craqueamento catalítico fluidizado é um processo onde hidrocarbonetos residuais de fração gasóleo são convertidos em olefinas, gasolina, diesel e outros produtos. Este processo inicialmente era baseado em um catalisador feito com argilas tratadas com ácidos. Posteriormente este catalisador foi substituído por zeólitas tipo Faujasita, no início da década de 1960, trazendo uma substancial melhora no desempenho do craqueamento catalítico fluidizado. Estes catalisadores apresentavam rendimento e atividade mais elevadas que os anteriores.<sup>2</sup>

Atualmente o processo de craqueamento catalítico fluidizado, utilizado pela indústria de petróleo, utiliza a zeólita Y como principal catalisador.<sup>3,4,5</sup> Porém o uso desta zeólita, que apresenta poros de acesso ao seu interior com abertura em torno de 0,74 nm, não apresenta acessibilidade às moléculas com diâmetro maior. Não permitindo assim que essas moléculas atinjam os sítios ativos localizados no interior do sistema poroso, como consequência tem-se baixo rendimento do catalisador. Esse ponto negativo torna-se acentuado nos dias de hoje, devido ao fato que o petróleo vem sendo extraído de profundidades cada vez maiores, onde apresentam em sua composição, moléculas alta massa molar de composição naftênicas.

O Mercado de derivados de petróleo aponta nos dias de hoje, um fator de muita importância que se refere ao progressivo aumento do preço do petróleo. O que está indicando a necessidade cada vez maior de processar, de um lado, frações com pontos de ebulição mais elevados, para obtenção de gasolina, combustíveis para aviação e diesel e, por outro lado, o craqueamento de frações pesadas para a produção de olefinas leves, de grande demanda nos dias de hoje, com alto valor de mercado.

Tem-se assim, uma grande necessidade de desenvolver catalisadores com atividade específica, tentando assim otimizar o processamento dessas frações, fato este que está relacionada com a descoberta de novas jazidas de petróleo no Brasil, em águas profundas, a qual sustentará a independência do Brasil, em relação à produção de petróleo e seus derivados. Impulsionando assim a Petrobras a adotar mudanças cada vez mais profundas, na estratégia do domínio tecnológico e do conhecimento necessário para o processamento e produção de derivados do petróleo com boa qualidade e custo mais baixos. Sem prejuízos ambientais, bem como fornecer matéria prima para atender a demanda das indústrias de derivados de petróleo.

Com a necessidade de processar moléculas cada vez maiores, pesquisadores da Mobil Oil Corporation sintetizaram na década de 1990, materiais com poros maiores do que os materiais até então usados, estes materiais com estruturas mesoporosas apresentaram arranjo hexagonal e foram chamados de família M41S. Desta Família, a estrutura mesoporosa mais importante tem sido a peneira molecular MCM-41 (Mobil Composition Mater). As duas propriedades mais importantes deste material são sua alta área superficial e a sua uniformidade de poros, os quais apresentam diâmetros em torno de 2 a 10 nm. A síntese da peneira molecular MCM-41 é obtida a partir do uso do Ortossilicato de Tetraetila (TEOS) como fonte de silício e Brometo de Cetil-Trimetil-amônio (CTABr) como agente direcionador da estrutura mesoporosa MCM-41.<sup>6,7</sup> Na tentativa de obter estruturas mesoporosas, com melhores propriedades, Zao e colaboradores em 1998 sintetizaram a peneira molecular mesoporosa chamada de SBA-15 (Santa Barbara Amorphous Type Material), utilizando nesta síntese um direcionador de estrutura mesoporosa do tipo Tri-bloco-compolimero.<sup>8</sup> A SBA-15 também apresenta estrutura mesoporosa hexagonal, com poros de diâmetro maior e paredes mais grossas que a peneira molecular MCM-41.

Apesar das pesquisas terem levado a materiais com mesoporos ordenados (OMS—Ordered Mesoporous Silica), o que já apresenta um grande passo neste campo de pesquisa, as estruturas obtidas apresentam baixo potencial de acidez necessária para o desenvolvimento da reação de craqueamento de hidrocarbonetos, ou seja, estas estruturas não apresentam propriedades catalíticas como às encontradas nos zeólitos. Essa diferença nas propriedades tem sido atribuída à

natureza amorfa das paredes que conseqüentemente resulta em baixa estabilidade térmica e/ou hidrotérmica.<sup>9</sup>

Na tentativa de melhorar esta diferença, nas propriedades entre os materiais microporosos e mesoporosos, pesquisadores têm apresentado vários procedimentos de síntese. Pode-se citar em primeiro lugar, a linha de pesquisa, onde procuram a substituição isomórfica de heteroátomos na estrutura da sílica mesoporosa. Apesar de apresentar fácil acesso aos sítios ativos dentro de sua rede, apresentam também atividade catalítica e estabilidade térmica e/ ou hidrotérmica bem abaixo das verificadas nos zeólitos. Em segundo lugar cita-se a linha de pesquisa, que apresenta procedimento de síntese, na qual, obtêm-se sólidos com acidez peculiar dos zeólitos e poros como os dos materiais mesoporosos, apresentando dessa maneira, propriedades dos dois materiais. Esse tipo de material foi denominado de material híbrido micro-mesoporoso.<sup>10,11,12</sup>

Em uma terceira linha de pesquisa, cita-se o trabalho de Qi e colaboradores 2009.<sup>13</sup> Eles desenvolveram um trabalho onde as peneiras moleculares micromesoporosas foram formadas a partir do tratamento alcalino da zeólita beta, o qual originava a fonte de sílica-alumina, que formava os nanoclusters que posteriormente se agregam para formar a estrutura zeolítica nanométrica, aqui foi usado como direcionador de estrutura o CTABr.<sup>13</sup> Em seguida eles, usando a mesma metodologia, publicaram trabalhos para as zeólitas ZSM-5 e aluminofosfatos respectivamente.<sup>14</sup>

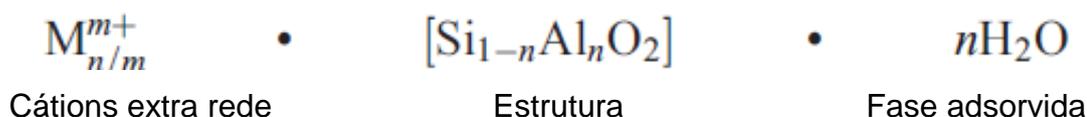
Os catalisadores desenvolvidos nesta pesquisa seguem a metodologia onde um gel é preparado com o direcionador de estrutura mesoporosa (CTABr), porém com um precursor microporoso, onde obtêm-se uma estrutura mesoporosa com material microporoso inseridos em suas paredes.

### **1.1. Zeólitos: Histórico e Definição.**

Zeólito tem origem etimológica nos termos gregos: prefixo Zeo (que significa que ferve) e no sufixo Lithos (que significa Pedra), o vocábulo significando assim pedra que ferve.<sup>15</sup> A primeira citação sobre zeólita foi do Barão Sueco Axel Fredrick Cronsted em 1756, quando relatou a descoberta do zeólito mineral Stilbita.<sup>16</sup> Ele observou que, depois de aquecidas rapidamente as pedras, do mineral natural,

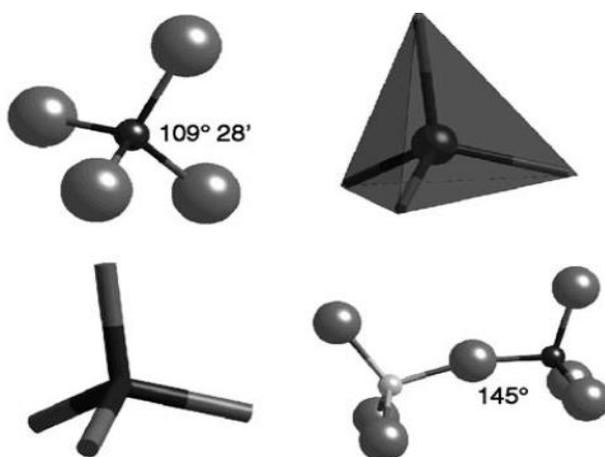
começavam a saltar à medida que a água evaporava. No entanto transcorreram duzentos anos desde a descoberta das zeólitas e sua aplicação como catalisadores em reações químicas.<sup>17</sup>

Zeólitos são aluminosilicatos hidratados de ocorrência natural ou sintética de estrutura cristalina, formada por um arcabouço de tetraedros (unidades primarias) interligados através dos átomos de oxigênio, cada um consistindo de quatro átomos de oxigênio envolvendo um cátion ( $TO_4$ , onde T= Si, Al). A descrição da composição química dos zeólitos pode ser melhor descrita através dos três componentes estruturais:



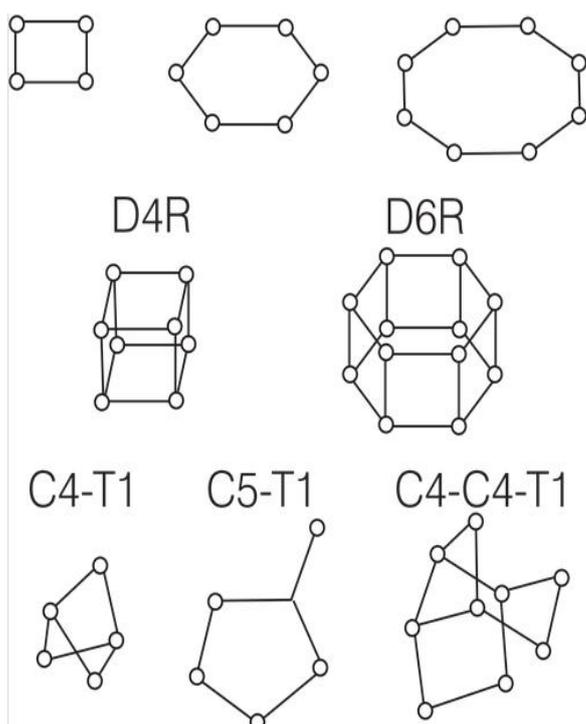
## 1.2. Zeólito: Estrutura.

Os zeólitos, são constituídas em um primeiro nível de organização, pelas unidades primarias, que são os tetraedros de  $(SiO_4)^{4-}$  e  $(AlO_4)^{5-}$  os quais apresentam o átomo de silício ou alumínio coordenado por quatro átomos de oxigênio cada um, (Figura 1).<sup>18</sup>



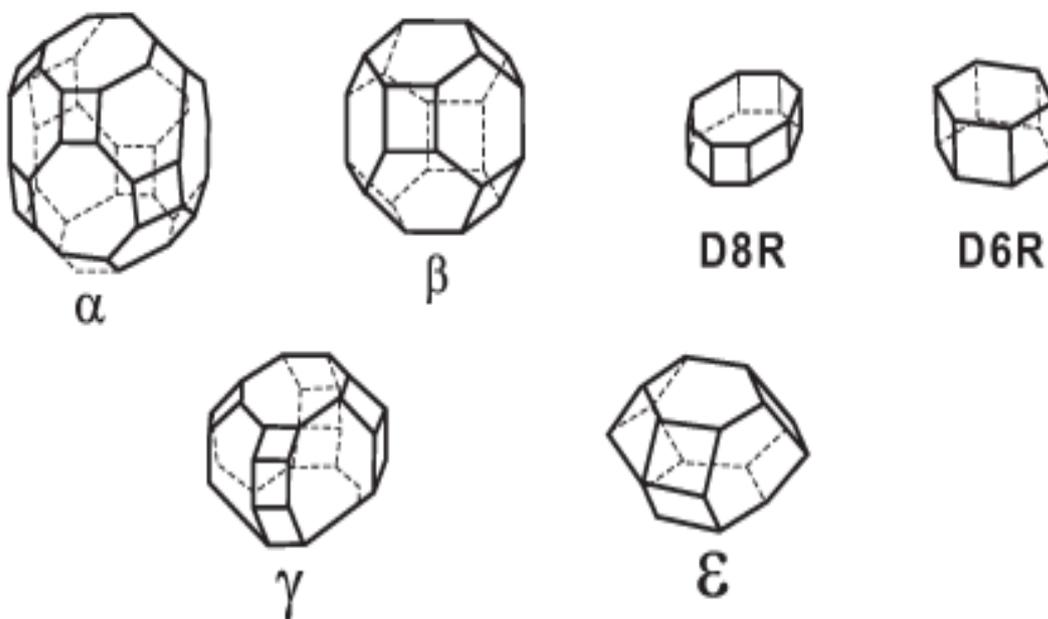
**Figura 1.** Representação das unidades Básicas de formação das zeólitas. Retirada de Averrach e colaboradores.<sup>18</sup>

Já em um segundo nível de organização, os zeólitos são formadas pelas unidades secundarias, as quais são obtidas pelas combinações das unidades primarias, em diversas seqüências, resultando assim em cadeias e/ou anéis simples (C) ou Duplo (D) com diversos arranjos conforme representação da (Figura 2).<sup>15</sup>



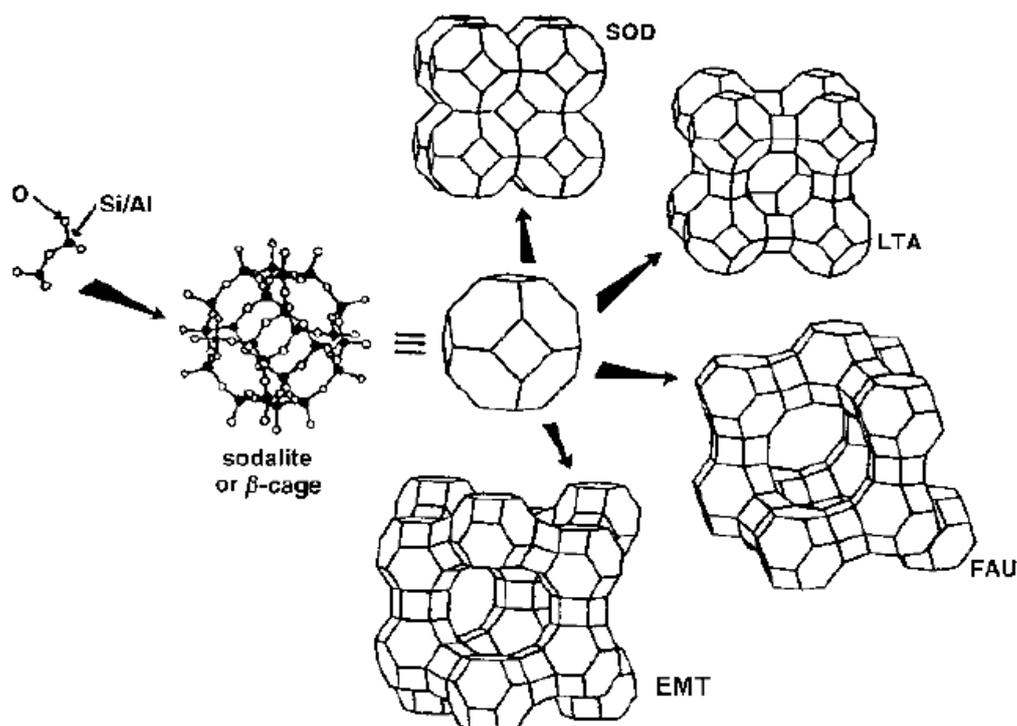
**Figura 2.** Unidades secundárias de construção, as letras C designam ciclo e a letra D significa anéis duplos, ou seja, dois ciclos unidos e a letra T significam tetraedro isolado. Retirada de Giannetto e colaboradores.<sup>15</sup>

No terceiro e último nível de organização as unidades secundária de construção agrupam-se de diferentes maneiras em poliedros, os quais são também conhecidos por cavidades (Figura 3).<sup>15</sup>



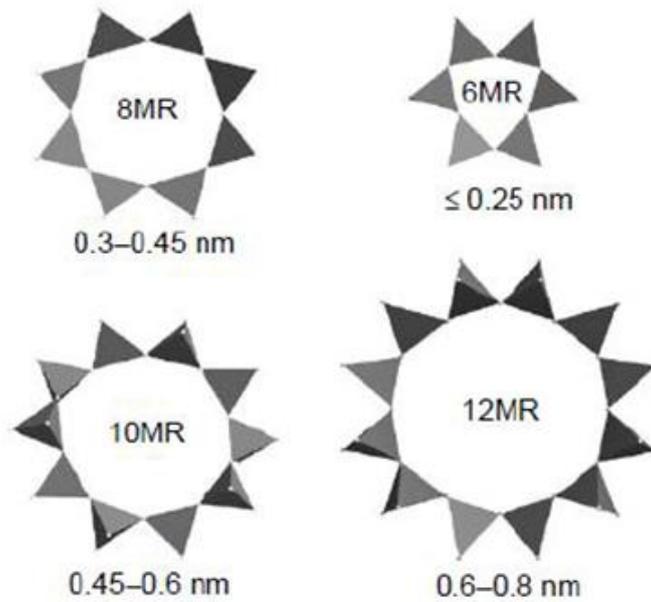
**Figura 3.** Unidades poliédricas de construção Retirada de Giannetto.e colaboradores.<sup>15</sup>

A Figura 3 mostra algumas unidades poliédricas ou cavidades, as quais são formadas pela união das unidades básicas. As variadas combinações destas unidades poliédricas ou cavidades resultam em diversas configurações (Zeólitos), as quais apresentando alta simetria são denotadas pelas letras  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\epsilon$ ,  $\gamma$ , D8R e D6R, essas unidades unem-se de diversos modos, formando as estruturas zeolítica, conforme exemplificado na Figura 4.<sup>19</sup>



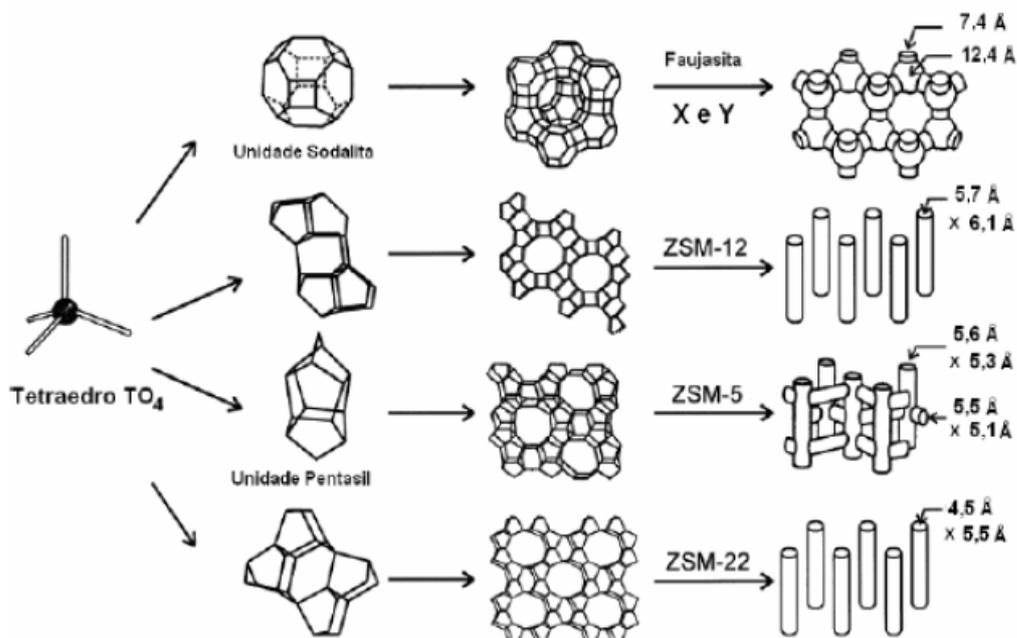
**Figura 4.** Esquema da formação do Zeólito A, a partir das unidades básicas. Retirada de Newsam e colaboradores.<sup>19</sup>

Os zeólitos apresentam internamente diversos tipos de cavidades e uma rede de canais que cortam toda a estrutura internamente. Assim cada tipo de zeólita apresenta estrutura cristalina, com poros bem característicos, O tamanho depende da quantidade de unidades básicas ( $TO_4$ ) apresentada pelos poros. Os poros das peneiras moleculares são classificados conforme o tamanho dos mesmos em: pequenos, intermediários e grandes. Os poros pequenos apresentam diâmetro de 0,30 nm a 0,45 nm com oito átomos T. Já as peneiras moleculares com poros intermediários, apresentam diâmetro de 0,45 nm a 0,60 nm com dez átomos T em sua formação, e finalmente as peneiras moleculares com poros grandes apresentam diâmetro de poros entre 0,60 nm e 0,80 nm com 12 átomos T em sua formação (Figura 5).<sup>20</sup>



**Figura 5.** Representação da abertura dos poros de zeólitos conforme o número de tetraedros presentes na formação dos microporos. Retirada de Schmidt e colaboradores.<sup>20</sup>

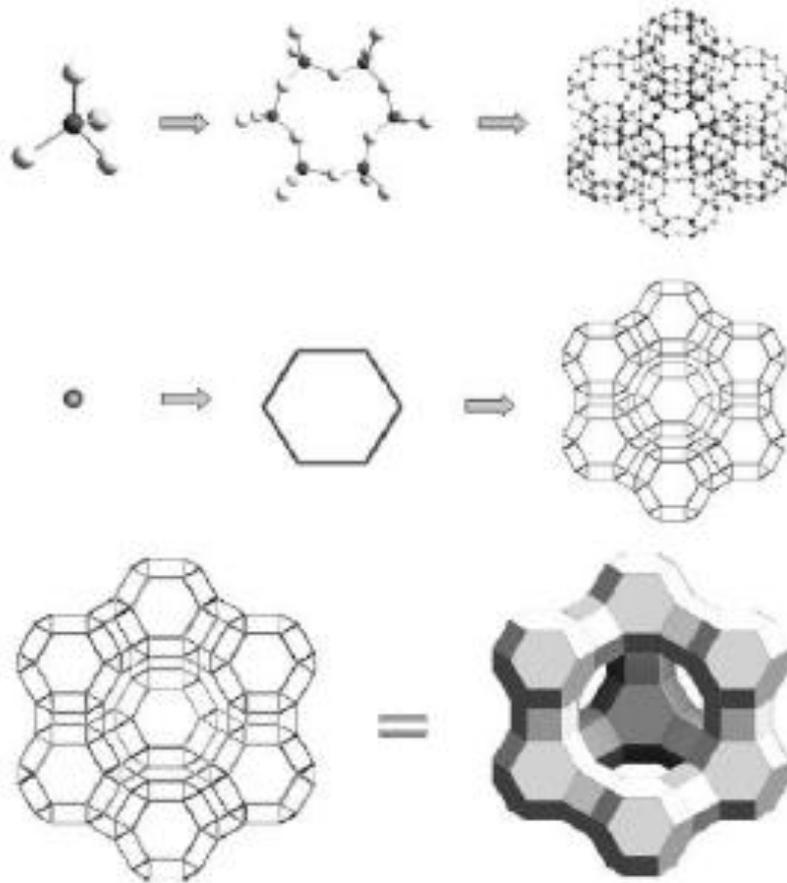
Desta forma cada espécie de zeólito apresenta uma estrutura cristalina bem definida, com diâmetro de poros específicos.<sup>21,22</sup> A Figura 6 apresenta alguns zeólitos com suas dimensões de poros.



**Figura 6.** Representação dos zeólitos Faujasita, ZSM-22, ZSM-5 e ZSM-12 com suas estruturas e respectivas dimensões de poros. Retirada de Giannetto e colaboradores.<sup>15</sup>

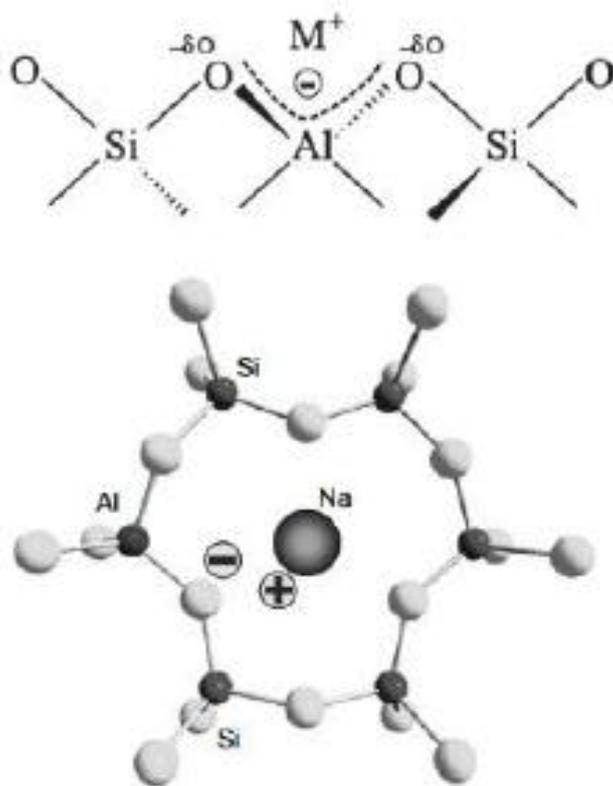
### 1.3. Zeólito: Composição

Os zeólitos, de forma geral, apresentam composição química dada pela fórmula  $M_{x/n}(AlO_2)_x(SiO_2)_y$  em que  $n$  é a valência do Cátion  $M$ , a soma de  $x+y$  é a quantidade total de estruturas tetraédricas dos tipos  $AlO_4^-$  e  $SiO_4$  por célula unitária e  $y/x$  a razão atômica  $Si/Al$  que pode varia de 1 a  $\infty$ . A Figura 7 representa a estrutura Faujasita, que exemplifica uma dessas redes cristalina.



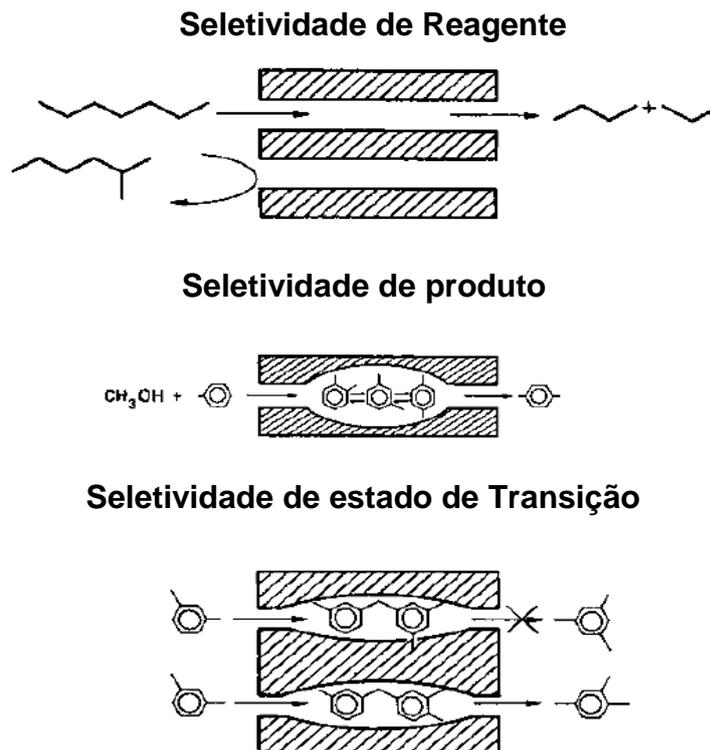
**Figura 7.** Esquema da estrutura de um zeólito Faujasita. Retirada de Schmidt e colaboradores.<sup>20</sup>

A presença de alumínio na rede produz uma carga negativa que deve ter um cátion como contra íon na rede. Este fato é devido ao alumínio ser trivalente e tetracoordenado por átomos de oxigênio, que no balanço final apresenta uma carga negativa, sendo assim os átomos de alumínio não podem ser adjacentes na rede (Al-O-Al) (regra de Loewenstein).<sup>23</sup> A Figura 8 esquematiza a carga gerada pelo alumínio e sua compensação, na estrutura.



**Figura 8.** Compensação de carga negativa gerada pelo alumínio. Retirada de Schmidt e colaboradores.<sup>20</sup>

Assim a estrutura interna do zeólito, apresenta cavidades e canais de dimensões moleculares, onde estão presentes água e cátions de compensação. São por esses canais e cavidades que ocorre a difusividade de matéria entre o meio externo e o arcabouço interno do zeólito. Mais essa difusividade de matéria está limitada pelas dimensões dos poros presentes na superfície da estrutura zeolítica. A seletividade pode ser em relação aos reagentes, caso as moléculas dos reagentes apresentem diâmetro maior que os poros da estrutura, elas serão impedidas de entrar na estrutura. Os poros também podem apresentar seletividade em relação ao estado de transição, que pode apresentar uma conformação, não favorável para atingir os sítios catalíticos da estrutura. De outra maneira a seletividade dos poros pode ser em relação aos produtos formados dentro da estrutura, os quais podem ser impedidos de sair caso seu diâmetro seja maior que os poros do catalisador, (Figura 9).<sup>24</sup>



**Figura 9.** Diferentes tipos de seletividade impostas pelos poros das estruturas zeolítica. Retirada de Csicserry e colaboradores.<sup>24</sup>

Sendo assim em 1923 McBain, considerando a propriedade dos zeólitos de permitir a difusão de moléculas compatíveis com seus poros e reter seletivamente moléculas grandes, introduziu o conceito de peneira molecular.

Atualmente as peneiras moleculares são classificadas conforme a união internacional de química pura e aplicada (IUPAC), em microporosas, mesoporosas e macroporosas. As peneiras moleculares microporosas apresentam diâmetro de poro menor que 2 nm; já as peneiras moleculares mesoporosas apresentam diâmetro de poro no intervalo de 2 nm a 50 nm; e por último as peneiras moleculares macroporosas apresentam diâmetro de poro maior que 50 nm.

Outra classificação conforme a união internacional de química pura e aplicada é em relação a sua estrutura, na qual se utiliza um código de três letras, como exemplo, citam-se, FAU para estruturas zeolíticas do tipo faujasita, CLO para estruturas interrompidas do tipo clovelita e BEA (zeólita Beta) para estruturas intercrescidas.

Os zeólitos são também classificadas em relação à proporção de silício e alumínio na estrutura em: baixa, intermediária ou alta sílica, a baixa sílica são as zeólitas naturais; tendo também algumas de ocorrência natural de sílica intermediária; já os zeólitos de alta sílica são as estruturas sintetizadas, esta classificação é apresentada na Tabela 1.<sup>25</sup>

**Tabela 1.** Classificação dos zeólitos conforme a razão Si/Al na estrutura. Retirada de Payara e colaboradores.<sup>25</sup>

Teor de Sílica	Si/Al	Exemplo	
		Natural	Sintética
Baixa	1 a 1,5	A e X	A e X
Intermediária	~ 2 a 8	Mordenita	Y
Alta	~ 10 a $\infty$	Mordenita	ZSM-5

#### 1.4. Características físicas e aplicações dos zeólitos.

Os zeólitos apresentam de forma geral as seguintes características físicas: diâmetro de poros no intervalo de 0,2 nm a 1,4 nm; diâmetro de cavidades no intervalo de 0,6 nm a 1,2 nm; uma superfície interna de centenas de m<sup>2</sup>/g; estabilidade térmica desde 200 °C até pouco mais de 1000 °C. Estas características levaram os pesquisadores a buscar aplicações para estas estruturas, dentre as quais pode citar: adsorção; purificação, separação e mobilização de substâncias; troca iônica; catalisador e suporte para catalisador, sendo a principal nos dias de hoje, a aplicação como catalisador nas indústrias de refino de petróleo, o qual devido a isto se tornou de grande importância estratégica na economia global nos dias de hoje.

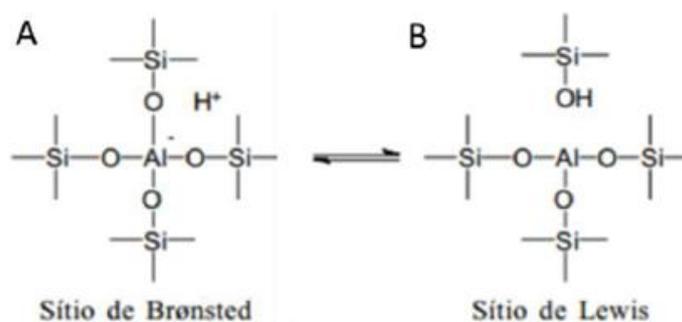
Os zeólitos começaram a ser utilizadas como catalisadores em reações químicas a partir da década de 60. Foi no ano de 1962 que ocorreu sua primeira aplicação importante no craqueamento catalítico de petróleo. Devido suas propriedades, estes materiais microporosos são usados como catalisadores em uma gama muito grande de funções orgânicas. As propriedades mais importantes dos zeólitos, que tornam seu uso tão versátil em reações orgânicas são:

- Alta estabilidade térmica e hidrotérmica;
- Alta área superficial específica e boa capacidade de adsorção;
- Capacidade de troca iônica envolvendo os cátions compensadores de carga da estrutura;
- Permite o controle da acidez ou basicidade superficial;

- Seletividade de forma e tamanho molecular, devido ao tamanho de seus microporos.

### 1.5. Acidez em zeólitos.

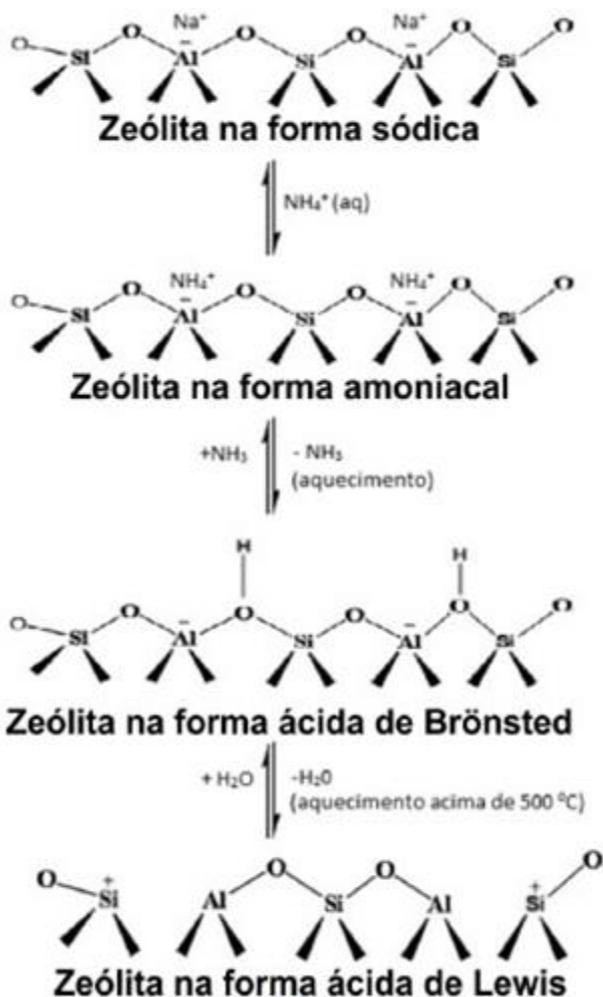
Com a descoberta da aplicação do zeólito como catalisador ácido, a mesma tornou-se em poucos anos, de vital importância para a indústria de refino de petróleo. A atividade catalítica dos zeólitos está diretamente relacionada com a quantidade e o tipo de sítios ácidos de Brønsted, Figura 10 (A) e Lewis, Figura 10 (B), presentes na estrutura das mesmas. Porém nos zeólitos, o tipo de acidez predominante é a acidez de Brønsted.<sup>26</sup>



**Figura 10** Sítio ácido de Brønsted (A) e sítio ácido de Lewis (B). Retirada de Gonçalves, V.L.C. Dissertação de mestrado.<sup>27</sup>

Os zeólitos, que possuem apenas  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , como unidades primárias de construção de sua estrutura, são eletricamente neutras, não apresentando assim acidez. Entretanto quando o cátion tetravalente,  $\text{Si}^{4+}$  é isomorficamente substituído pelo cátion trivalente  $\text{Al}^{3+}$  na unidade primária de construção,  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , produz uma carga negativa na rede, a qual é neutralizada na superfície do sólido por outros cátions que podem ser do tipo  $\text{H}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ , íons alcalinos e íons alcalinos terrosos que são chamados de “cátions de compensação”. O sítio ácido de Brønsted é gerado na estrutura quando um desses cátions é substituído por prótons, via troca iônica, com uma solução de cloreto de amônia. Os prótons ligam-se fracamente a átomo de oxigênio, formando grupo hidroxila, o qual está ligado a átomos de alumínio e Silício, em forma de ponte, conforme Figura 11. Os sítios ácidos de Lewis são formados, neste caso, pelo aquecimento da estrutura, promovendo assim, uma reação com perda de água, quando são geradas regiões com defeito na estrutura cristalina, as quais formam elementos capazes de receber um par de elétrons Figura 11. Esta acidez também é promovida por alumínios, fora de rede (EFAI), alumínios

tricoordenados e alumínios com coordenação tetraédrica com possibilidade de expansão de sua coordenação.<sup>28</sup>



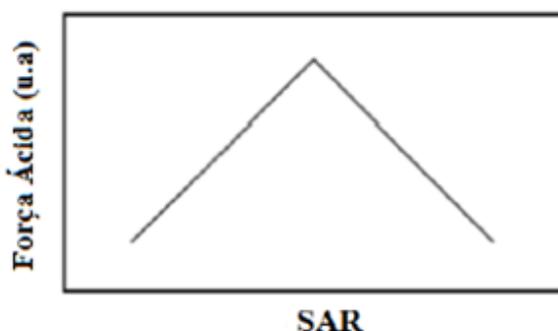
**Figura 11.** Esquema representativo, das reações envolvidas, na formação de sítios ácidos de Brønsted e Lewis em zeólitas. Retirada de Moreno e colaboradores.<sup>29</sup>

A força ácida do sítio catalítico do zeólito depende principalmente de alguns parâmetros, tais como: Quantidade e localização de alumínio na rede, coordenação do alumínio e o ângulo da ligação  $\text{Al}(\text{OH})\text{-Si}$ .

Em relação à quantidade de alumínio na rede a acidez da zeólita depende principalmente da razão  $\text{Si}/\text{Al}$  (SAR – sílica/alumina ratio). Este aspecto apresenta duas considerações, primeira: A formação dos sítios ácidos está relacionada ao desbalanceamento de cargas, gerada pelas substituições isomórficas da rede, que mostra que quanto maior o número de átomos de alumínio na rede menos desbalanceada estará a rede, portanto menor será a força dos sítios ácidos. Segundo: Quanto maior for a razão  $\text{Si}/\text{Al}$  (até uma certa concentração), maior é a força ácida da

estrutura, isto significa densidade dos centros ácidos mais baixa, ou seja, menos alumínio está presente na rede, cabe ressaltar que, diminuindo-se ainda mais a razão Si/Al, a força ácida começa a cair, a estrutura torna-se menos estável, comprometendo ou até mesmo destruindo o arranjo cristalino.<sup>30</sup>

A aumento da razão Si/Al conforme Barthomeuf 1997 leva a diminuição dos sítios ácidos, contudo a diminuição da razão produz aumento da força ácida até determinada proporção, após a qual a força começa a cair, fato este que tem conseqüência no campo eletrostático gerado dentro da estrutura.<sup>31</sup> Assim este fato esta ilustrado na Figura 12<sup>32</sup>



**Figura 12.** Força ácida em função da razão Si/Al. Retirada de Pine e colaboradores.<sup>32</sup>

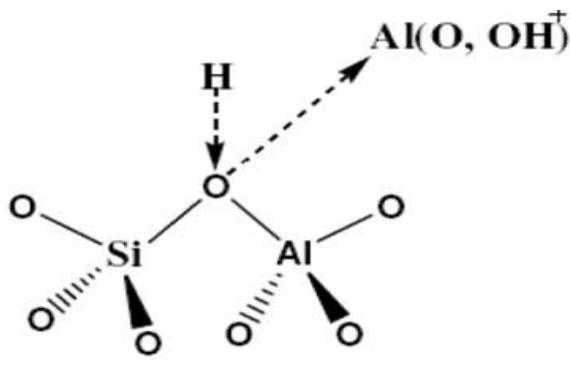
A alteração no campo eletrostático pode ser explicado pela comparação da acidez dos aluminossilicatos amorfos e cristalinos com a mesma razão Si/Al, sendo que os aluminossilicatos amorfos, neste caso, apresentam acidez menor que os aluminossilicatos cristalinos. Esse fenômeno é conseqüência de interação maior entre acceptor-doador de elétrons, que é resultado de deslocalização de elétrons nas ligações Al-O e Si-O, que altera o campo eletrostático. Como os prótons  $H^+$  têm uma pequena liberdade de movimento na estrutura, devido a sua fraca ligação com o oxigênio da estrutura e grupos silanois, sugere-se que a estrutura responde a esse movimento dos prótons  $H^+$ ,

por rearranjo global de todas as ligações da estrutura zeolítica, evitando assim distorções localizadas nas ligações que produziria perda de simetria de longo alcance e conseqüentemente modificação na estrutura cristalina.<sup>33</sup>

Por um efeito indutivo a ligação H-O torna-se mais iônica, quando se verifica baixas razões Si/Al, assim à medida que a razão Si/Al aumenta, o caráter iônico da ligação H-O vai se acentuando, devido ao maior caráter eletronegativo do Si em relação ao alumínio, provocando assim um deslocamento de elétrons do oxigênio ao

silício que por conseqüência provoca um deslocamento de elétrons do hidrogênio para o oxigênio.

Os alumínio fora da rede zeolítica (Extra Framework Aluminum- EFAI) podem existir assumindo formas como  $Al^{+3}$ ,  $Al(OH)^{2+}$ ,  $AlO^+$ ,  $Al(OH)_2^+$ ,  $AlO(OH)$ ,  $Al(OH)_3$  e muitos outros. Essas espécies podem influenciar no comportamento catalítico da zeólita aumentando ou diminuindo a força dos sítios ácidos de Brønsted. Os EFAI podem interferir na força dos sítios ácidos de Brønsted das seguintes maneiras: Por troca iônica com prótons  $H^+$  pode bloquear um sítio ativo; Quando formar espécies oligoméricas pode bloquear o acesso aos microporos; e por efeito de polarização pode aumentar a acidez de um sítio de Brønsted.<sup>34</sup> O esquema deste efeito é ilustrado na Figura 13.<sup>35</sup>



**Figura 13** Esquema representativo da interação de uma espécie de EFAI com uma hidroxila ácida de rede zeolítica. Retirado de Mirodatos e colaboradores.<sup>35</sup>

Em relação ao ângulo das ligações nas unidades primárias  $TO_4$ , sabe-se que a energia da ligação H-O diminui à medida que aumenta o ângulo das ligações T–O–T relacionadas com a estrutura da rede do zeólito, sendo assim o próton  $H^+$  é liberado mais facilmente.

A acidez dos zeólitos também é influenciada pelo estado de coordenação do alumínio, onde a mais desejável é a coordenação tetraédrica. Sendo assim ao aumentar o número de coordenação do alumínio pelos oxigênios, também aumentam o comprimento das ligações, conseqüentemente aumenta-se o comprimento da ligação H-O, enfraquecendo assim a ligação e aumentando a força ácida do sítio hidroxila.<sup>35</sup>

## 1.6. Método de síntese Hidrotérmica de Zeólito.

As peneiras moleculares zeolíticas são sintetizadas hidrotermicamente, quando fontes de silício, alumínio e fósforo são acrescentados à água forma-se um gel inicial. Onde as ligações Si-O e Al-O são convertidas a Si-O-Al por um meio aquoso mineralizante ( $\text{OH}^-$ ), esta etapa é onde a microporosidade é definida pela estrutura, (Figura 14).<sup>36</sup>



**Figura 14.** Representação da formação de peneira molecular zeolítica, desde a fase de indução até a fase cristalina. Retirado de Cundy e colaboradores.<sup>36</sup>

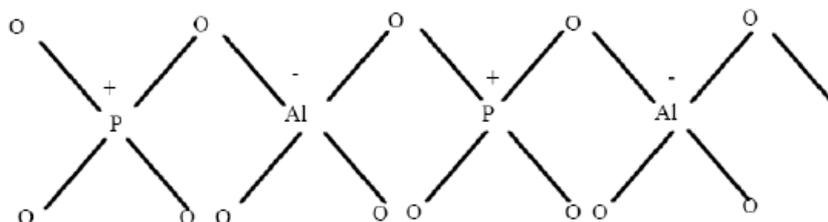
Conforme o conhecimento atual sobre síntese hidrotérmica de zeólito, acumulado nas últimas três décadas, pode-se conceber um mecanismo básico onde o gel formado inicialmente é aquecido à temperatura que varia de 120 °C a 220 °C em autoclaves selada. As horas iniciais de tratamento determinam um período chamado de indução, onde os reagentes estão amorfos, à hora seguinte a este período ocorre o processo de ordenamento das unidades primárias de construção ( $\text{TO}_4$ ), nesta etapa os núcleos vão crescendo e ganhando estabilidade.

Durante a fase de nucleação, os cristais formados já são detectáveis por difratometria de Raios-X, sendo possível até fazer um acompanhamento cinético das reações onde o crescimento dos cristais da fase cristalina formada é alimentado pelo material amorfo da fase de indução.

Após a síntese o gel obtido é lavado e seco e dependendo de suas aplicações pode-se ainda ser realizadas etapas de troca iônica ou calcinação.

## 1.7. Silicoaluminofosfato SAPO

Os pesquisadores da Union Carbide no início dos anos oitenta descobriram uma nova família de estruturas microporosas de aluminofosfato denominada por AIPO. Essa família possuem estruturas semelhantes aos zeólitos, sendo formada por uma rede cristalina de tetraedros alternados  $[AlO_4]^-$  e  $[PO_4]^+$ , essas redes são neutras e não necessitam de contra-íon, a Figura15 mostra o esquema desta estrutura.<sup>37</sup>



**Figura 15.** Esquema representativo da estrutura de AIPOs. Retirado de Urbina, M.M. Tese de doutorado.<sup>37</sup>

Conforme Urbina são conhecidos mais de vinte estruturas de aluminofosfatos microporoso, com variado tamanho de poros, que vão desde pequenos a supergrande. Neste conjunto somente nove são análogos a zeólitas conhecidas, os demais são estruturas novas sem similares na natureza ou já sintetizados em laboratório.

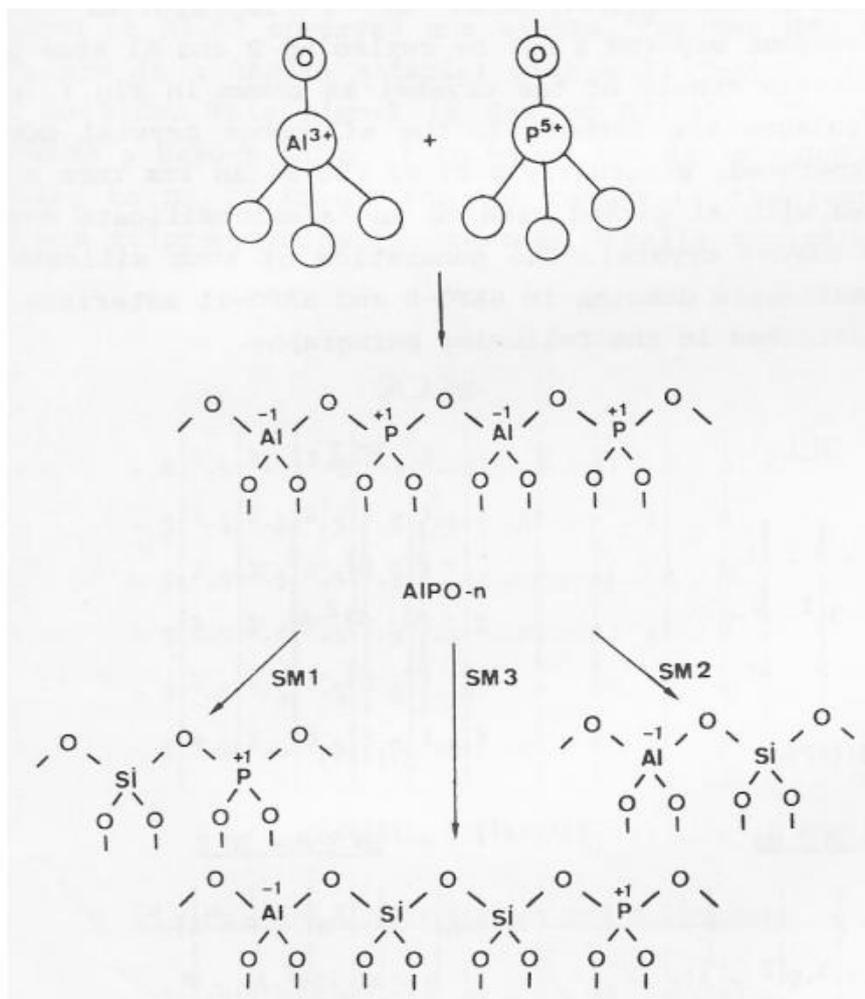
A inserção de silício na rede de aluminofosfato, forma novas estruturas com acidez de Brønsted, os silicoaluminofosfatos (SAPO's). Assim como as demais estruturas microporosas, as peneiras moleculares de silicoaluminofosfatos são constituídas de unidades tetraédricas com arestas compartilhadas, formando estruturas de anéis de 4, 6, 8, 10 ou 12 membros.<sup>18</sup> As peneiras moleculares de silicoaluminofosfatos que apresenta melhor atividade catalítica são as que apresentam poros com diâmetros no intervalo de 3,5 a 4,2 Å, as quais possuem 8 membros no anel.<sup>38</sup>

As peneiras moleculares de silicoaluminofosfato apresentam diversificação de estruturas, devido às variadas combinações entre as cavidades formadas pelas unidades secundárias de construção.

Os materiais tipo SAPO substituídos apresentam difusividade e atividade catalítica que podem ser moldadas conforme a necessidade de seu uso, pelo tipo e pelas concentrações dos materiais de substituição utilizados.<sup>39-44</sup>

A inserção de silício na rede dos silicoaluminofosfatos origina uma acidez de Brønsted considerável, para uso em catalise orgânico, que leva a formação de carga negativa, a qual é compensada por prótons ligados a estrutura.

Há na literatura três propostas de mecanismo de inserção de silício nos silicoaluminofosfatos como esquematizado na Figura 16. O primeiro mecanismo proposto é a substituição de Al por Si, o que levaria a formação de pontes Si-O-P, que vem a ser uma estrutura energeticamente desfavorável, sugerida por estudo computacional e por produzindo rede catiônica que nunca foi observada.<sup>45</sup> O segundo mecanismo proposto é a substituição de P por Si, formando cargas negativas, que são contrabalanceadas por prótons, ligados por pontes, a estrutura Si-O-Al, gerando sítios que são responsáveis pela acidez dos SAPO. O terceiro mecanismo proposto substitui átomos vizinhos de P e Al por dois Si, gerando rede neutra, e a formação de longas ilhas de silício, as quais, tornam a estrutura termicamente instáveis, prejudicando assim a acidez da estrutura. A Figura 16 traz o esquema dos três mecanismos de inserção de silício nas estruturas de aluminofosfato.<sup>46</sup>



**Figura 16.** Mecanismo da inserção de silício na estrutura de aluminofosfato. Retirado de Martens e colaboradores.<sup>46</sup>

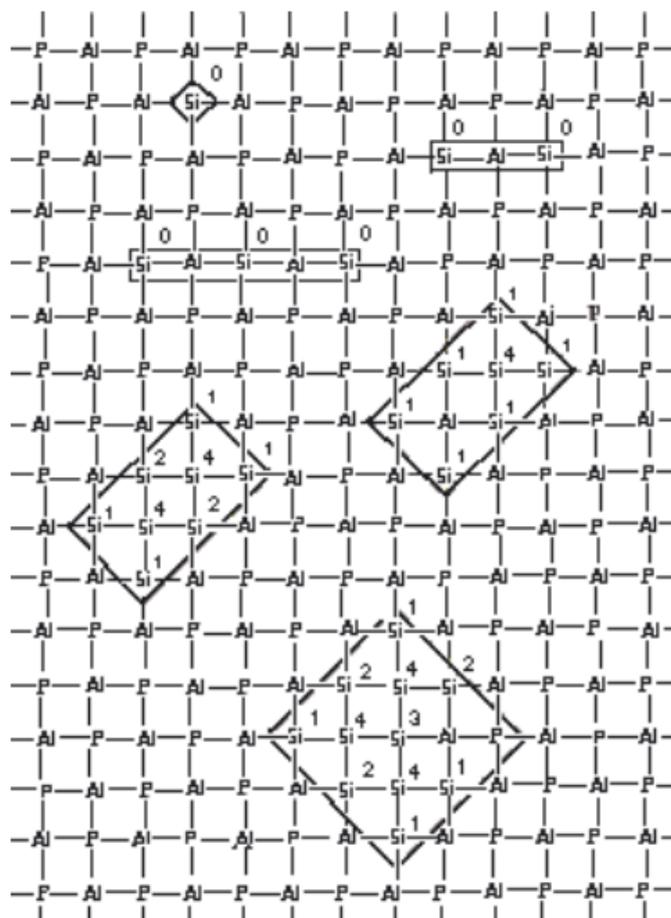
A estrutura dos sítios ácidos, de Brønsted, da zeólita e SAPO são semelhantes, formada pela unidade Si-O(H)-Al, podendo variar muito, mesmo no caso de estruturas semelhantes. O ambiente atômico em torno do sítio ácido desempenha papel fundamental, considerando que no zeólito o sítio ácido está coordenado praticamente por silício e enquanto no SAPO, esta coordenação é feita por Si e P, o que afeta de maneira significativa a acidez em relação ao SAPO. Além disso, o número de sítios ácidos aumenta muito nos SAPO's devido à formação de ilhas de silício, o que pode tornar a acidez dos SAPO's controlada mais que em zeólitos devido à inserção de silício.

Muitos esforços têm sido realizados para o entendimento entre a relação força ácida de Brønsted e inserção de silício na rede zeolítica e posteriormente estendido as SAPO.<sup>47</sup> Barthomeuf e colaboradores iniciaram os estudos da relação entre a

inserção de silício na rede e os parâmetros que controlam o número e a força ácida de Brønsted dos sítios ácidos na rede AIPO.<sup>48,49</sup>

Utilizando um sistema planar para representar a distribuição de átomos em zeólitas e na rede de SAPO (Figura 17), Barthomeuf mostrou que a relação entre a ocupação de átomos de Si, Al, e P em torno de átomo de silício central regula a força ácida da estrutura.<sup>48</sup>

A Figura 17 representa o esquema, onde são mostradas as ilhas de silício em uma rede de silicoaluminofosfato, provocada pela inserção de Si.<sup>49</sup>

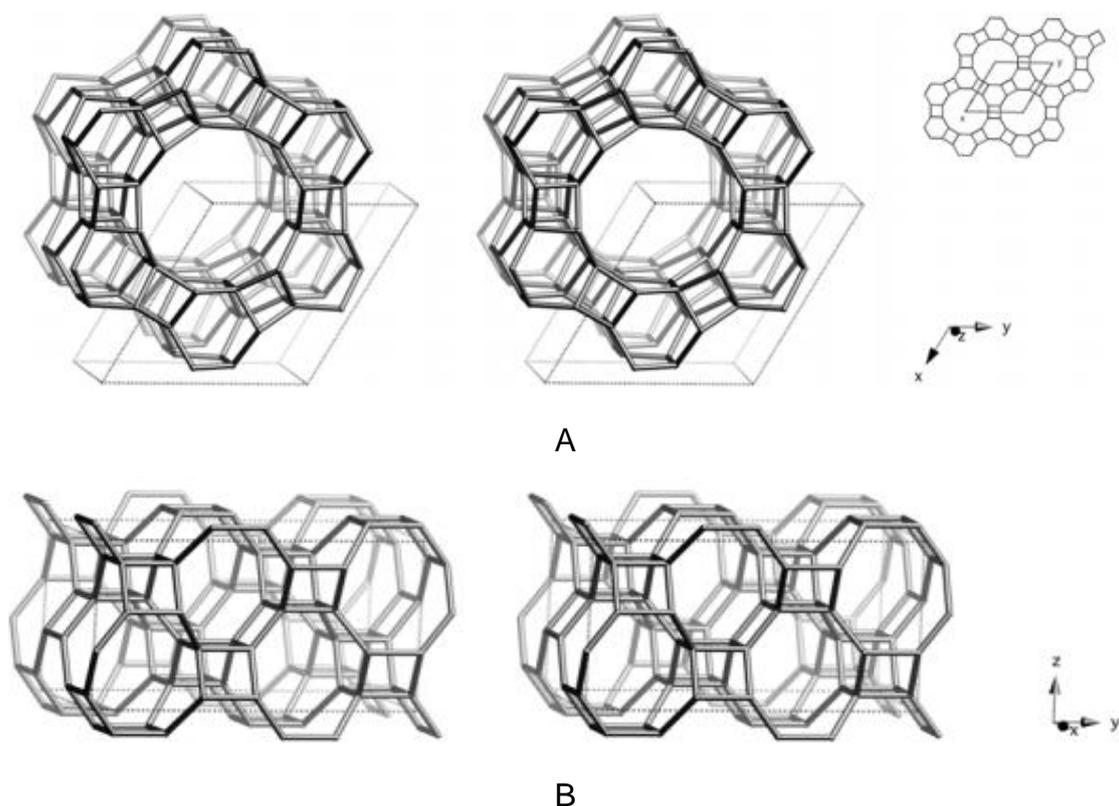


**Figura 17.** Possibilidades de inserção de silício em aluminofosfato. Retirado de Barthomeuf e colaboradores.<sup>48,49</sup>

### 1.7.1. Silicoaluminofosfato de estrutura AFI (SAPO-5) e APC (SAPO-C).

Dois tipos de silicoaluminofosfatos foram sintetizados neste trabalho para serem usados com fonte de precursores microporosos na síntese de materiais micro-mesoestruturados. São eles: o SAPO-5 e SAPO-C que são detalhados a seguir.

O SAPO-5 tem estrutura AFI a composição desta estrutura é tipicamente definida como  $(Si_xAl_yP_z)O_2$ , onde  $x \leq 0,2$ , entretanto Martens e colaboradores relataram a síntese de SAPO-5 com  $x \approx 0,4$ .<sup>50</sup> As unidades de construção secundárias, anéis de quatro e seis membros ligados alternadamente formam um sistema de canais paralelos e independentes de 12 membros com diâmetro médio de 7,3 Å (Figura 18 A).



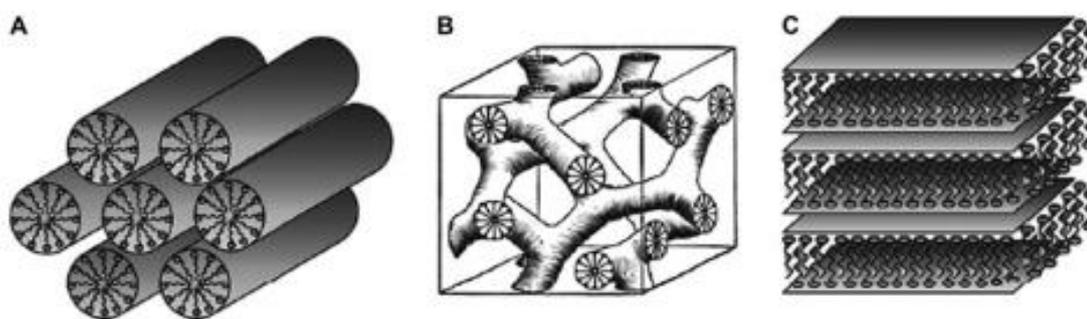
**Figura 18.** Representação da célula unitária da estrutura SAPO-5 (AFI) (A) e SAPO-C (APC) (B).<sup>15</sup>

No caso do silicoaluminofosfatos de estrutura (APC), as estruturas secundárias são constituídas de anéis de quatro e oito membros formando dois sistemas de canais perpendiculares de oito membros, sendo um deles distorcido (Figura 18 B).<sup>51</sup>

## 1.8 Estruturas Mesoporosas.

Muitos esforços têm sido realizados na busca por peneiras moleculares, que otimizasse o refino do petróleo, pois as peneira moleculares microporosas, apesar de apresentarem ótima atividade catalítica, apresenta contra si a seletividade ao tamanho das moléculas, permitindo o acesso aos sítios catalíticos, somente a moléculas pequenas.

Com o intuito de obter materiais com os poros maiores, que permitisse uma difusividade de moléculas maiores, em 1992 os pesquisadores da Mobil Oil anunciaram a obtenção de uma família de material mesoporoso, com tamanho de poros bem definidos, na faixa de 1,6 nm a 10 nm, que foi denominada M41S.<sup>52</sup> Esta família de materiais é formada por três tipos de peneiras moleculares bem distintas, Figura 19.



**Figura 19.** Representa as três fases, sintetizada pela Mobil Oil em, 1992. (A) Fase hexagonal; (B) Fase cúbica; (C) Fase lamelar. Retirada de Ciesla e colaboradores.<sup>53</sup>

A primeira é de fase hexagonal, denominada MCM-41, a segunda é de fase cúbica denominada MCM-48 e a terceira e última é de fase lamelar instável denominada de MCM-50 (Figura 19. A, B e C respectivamente).

Dentre as fases, obtida, a mais estudada, é a fase hexagonal e neste trabalho, buscaremos inserir nas paredes deste sistema estruturas microporosas de precursores de SAPO-5 e SAPO-C.

### 1.8.1. Síntese de peneiras mesoporosas.

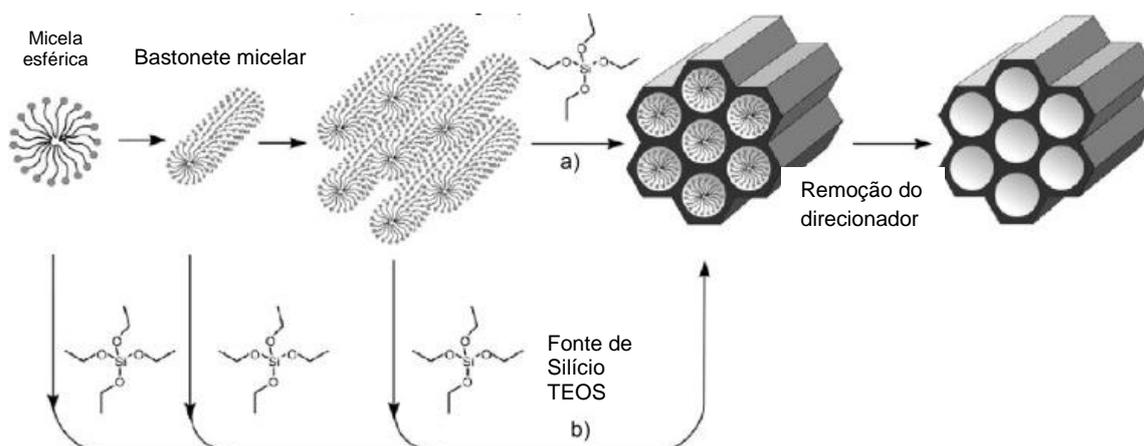
A síntese dos materiais mesoporosos, de uma forma geral, segue o procedimento padrão descrito a seguir: inicia-se com a formação de um gel aquoso, o

qual é formado, quando se acrescenta água, uma fonte de alumínio, fósforo e silício. O sistema é mantido sobre agitação a temperatura ambiente por um determinado tempo, para sua homogeneização, em seguida é adicionado o agente direcionador, o qual além de atuar na definição da topologia específica da estrutura, onde a densidade de carga, forma e volume do agente direcionador são de vital importância e atua também como moderador do pH do gel de síntese.<sup>54</sup> O gel formado, em seguida é colocado dentro de uma autoclave, onde ocorrerá a cristalização do mesmo, em temperaturas brandas que ficam em torno de 70 °C, por um período de tempo que pode variar de horas até dias.

O provável mecanismo de síntese hidrotérmica pode ser esquematizado conforme a Figura 20, onde o direcionador orgânico, servindo como uma espécie de molde, para que as unidades primárias (TO<sub>4</sub>) se organizem em torno do agente direcionador, durante a etapa de nucleação do gel, gerando assim as unidades que darão início ao crescimento do retículo cristalino. O material assim obtido é lavado e calcinado para remover o direcionador orgânico, sendo que esta etapa muitas vezes é precedida de extrações para retirada do direcionador orgânico em excesso. Os parâmetros escolhidos durante a calcinação também podem influenciar na obtenção do material calcinado já que este material pode ser colapsado durante este procedimento.

Na época da síntese da Família M41S, pelos pesquisadores da Mobil Oil, a síntese das zeólitas utilizava espécies catiônicas mais simples, como agente direcionador, a inovação que os pesquisadores da Mobil Oil, fizeram, foram à utilização de moléculas orgânicas auto-organizadas como agente direcionador, que resultou na síntese de materiais mesoporosos M41S.<sup>52</sup>

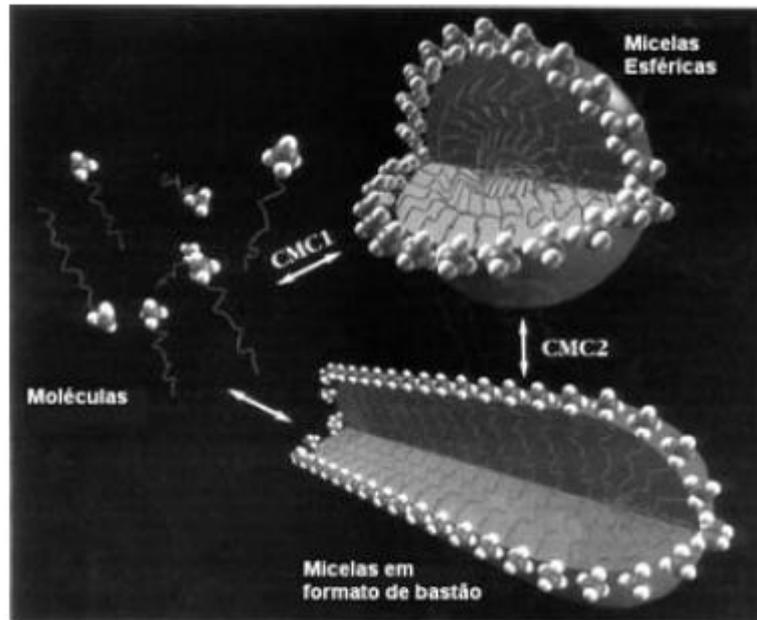
O mecanismo dessa síntese ainda não é totalmente elucidado, sendo propostos dois mecanismos para explicar a formação do material mesoporoso organizado em um sistema hexagonal. O primeiro mecanismo, proposto por Beck e colaboradores, usado para explicar a formação das estruturas da família M41S foi o via cristal líquido (Mecanismo de direcionamento por cristal líquido LCT), (Figura 20).<sup>55</sup>



**Figura 20** Esquema representativo do mecanismo via cristal líquido para síntese de material mesoporoso. Modificado de Zhao e colaboradores.<sup>55</sup>

O mecanismo é o mesmo usado para explicar o comportamento de moléculas formadas por parte hidrofóbica e outra hidrofílica, quando em solução aquosa, onde a parte hidrofóbica, é formada por compostos alifáticos ou hidrocarbonetos aromáticos, enquanto que a parte hidrofílica é formada por grupos hidroxila, carboxílicos ou amônios quaternários.

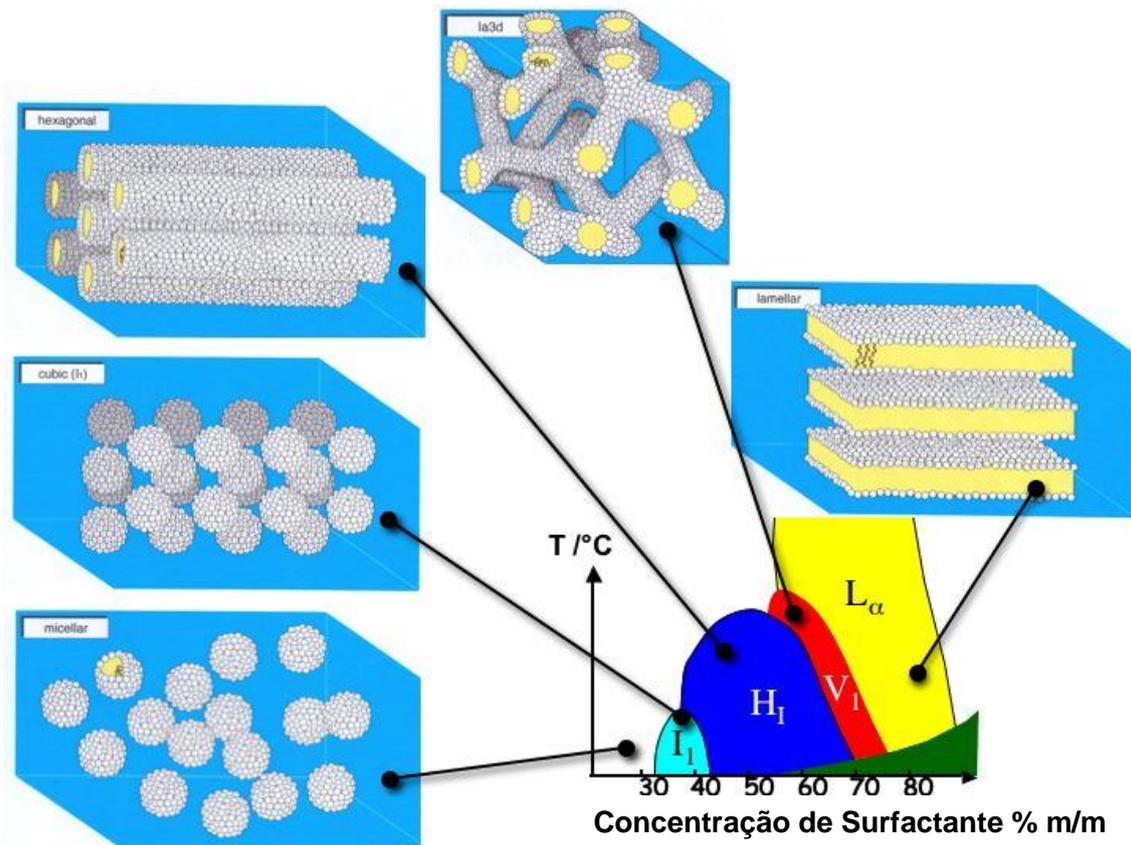
Estes direcionadores orgânicos, em solução aquosa, tendem a se organizar, conforme as condições da solução formando micelas esféricas. As micelas são formadas conforme a concentração da solução ultrapasse um nível crítico (CMC1 First Critical Micelle Concentration) as micelas esféricas formadas neste estágio, apresenta do lado externo, o grupo hidrofílico das moléculas do direcionador, enquanto que os grupos hidrofóbicos ficam direcionados para o centro da micela, Figura 21.<sup>56</sup> Este tipo de empacotamento é devido a três forças que se equilibram, para determinar o empacotamento das moléculas do direcionador (Surfactante), são elas: o grupo hidrofóbico (cadeia alquílica) procura se organizar de maneira a minimizar seu contato com a água e maximizar suas interações orgânicas; as interações eletrostáticas (Coulombianas) entre os grupos hidrofílicos; energia de solvatação.



**Figura 21.** Esquema representativo da formação de micelas esférica e posterior formação dos bastões da fase hexagonal, a partir das moléculas do surfactante. Retirada de Huo e colaboradores.<sup>56</sup>

Em seguida tem-se um segundo estágio denominado de CMC2 (Second Critical Micelle Concentration) é onde as micelas esféricas se agrupam formando barras cilíndricas, Figura 22.<sup>57,58</sup>

Este estágio é fortemente dependente da temperatura, da concentração e comprimento da cadeia do direcionador, Figura 22.<sup>59,60</sup>



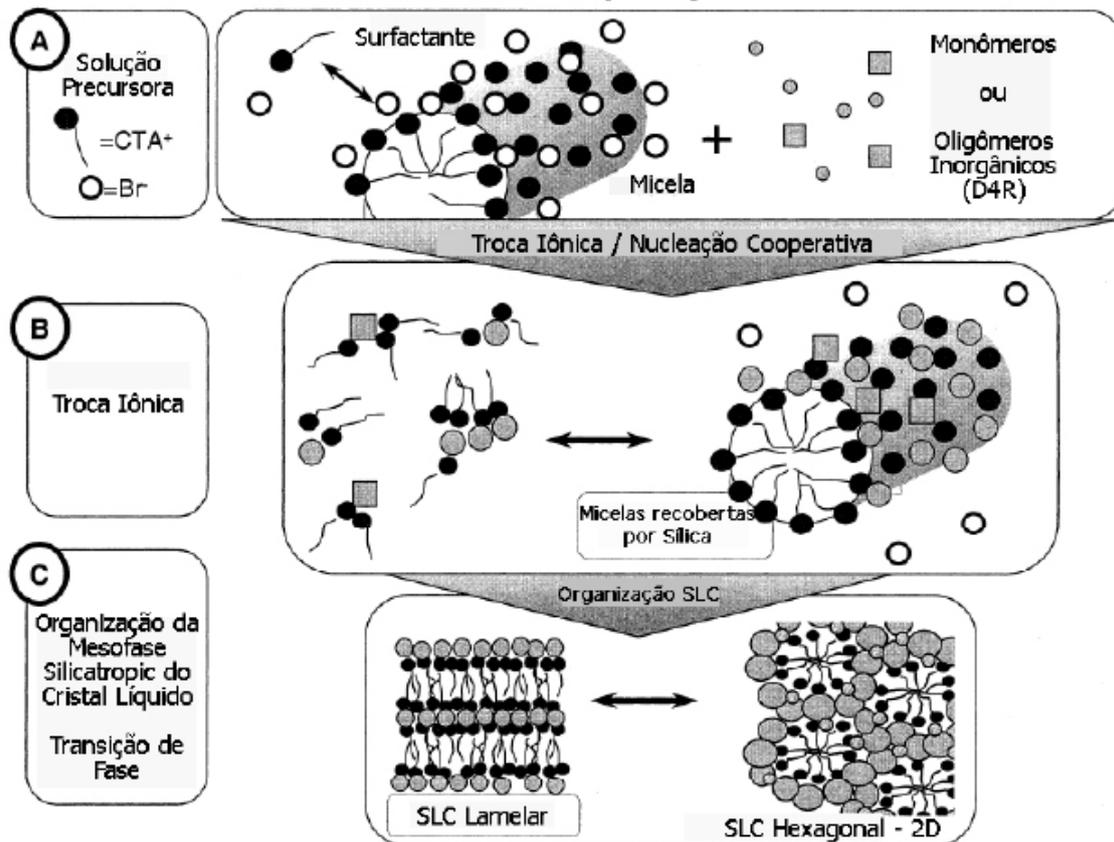
**Figura 22.** Esquema representativo da agregação dos direcionadores orgânicos em micelas e posteriormente em fase cristalina líquida, em função da concentração inicial dos direcionadores orgânicos e da temperatura, correspondendo aos estágios CMC1 e CMC2. Retirada de Wikipedia.org –The free encyclopedia.<sup>61</sup>

Após o segundo estágio, onde são formadas as barras cilíndricas, pelo agrupamento das micelas esféricas, devido à alta concentração das mesmas, ocorre à polimerização das espécies inorgânicas, silicato ou aluminossilicato, pela interação dos grupos polares do surfactante e das espécies inorgânica. A polimerização acontece ao longo dos cilindros formados. Sendo posteriormente, o material, lavado e calcinado para remoção do material orgânica.

O segundo mecanismo para a síntese de material mesoporoso MCM-41, proposto por Firouzi e colaboradores, chamado mecanismo cooperativo, o silicato é colocado em uma etapa anterior ao proposto no mecanismo LCT.<sup>62</sup> Segundo este mecanismo, é a interação entre a micela de surfactante e os ânions silicatos que promovem a formação dos cilindros e o arranjo silicato/micela para formar a fase hexagonal.

De forma geral, segundo os autores há um equilíbrio entre monômeros do surfactante e seus agregados micelares esféricos e/ou cilíndricos, antes da adição

dos precursores inorgânicos, Figura 23 (A), após o qual ânions silicatos, deslocam os contraíons do surfactante, formando estruturas orgânica-inorgânicas, Figura 23 (B), no final desta fase as forças de atração eletrostáticas entre as espécies resultante, fato este que depende diretamente da densidade de empacotamento das áreas superficiais formadas pode origina uma estrutura bifásica, a qual resulta na formação da fase hexagonal, Figura 23 (C).



**Figura 23.** Esquema representativo do mecanismo cooperativo para formação da MCM-41 proposto por Firouzi. Retirada de Soler-Illia e colaboradores.<sup>63</sup>

## **2. Objetivos.**

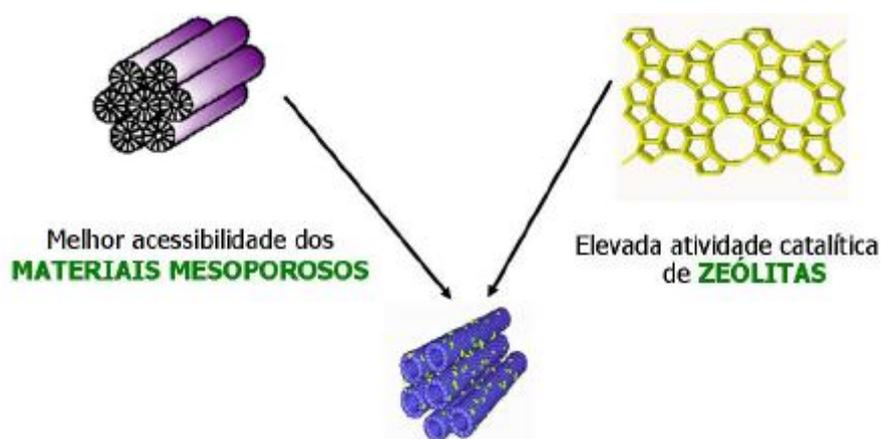
Este trabalho teve por objetivo, sintetizar e caracterizar, peneiras moleculares do tipo micro-mesoporosas, que contém silício, alumínio e fósforo (SAPO) como unidades de construção primária, obtendo assim catalisadores que tenha ao mesmo tempo a difusividade dos materiais mesoporos e a atividade catalítica dos materiais microporosos. Desta maneira, procurando obter catalisadores com propriedades específicas, para reações catalíticas, com desempenho melhor que os materiais precursores. A obtenção desses materiais foi realizada em duas etapas: a primeira etapa consistiu na síntese dos precursores microporosos do tipo SAPO-5, onde foram desenvolvidos estudos da influência da temperatura e do tempo nas estruturas em ambiente estático e dinâmico. Já na segunda etapa obteve-se a estrutura micromesoporosa, a partir da adaptação do gel do meso-SAPO, com os precursores microporosos, preparados na etapa anterior. A síntese para obtenção de micro-meso-SAPO foi realizada em géis, nos quais o pó ou o gel do precursor foi adicionado em determinados momentos e condições de interesse.

### 3. Revisão Bibliográfica.

#### 3.1. Materiais micro-mesoestruturados de origem zeolítica.

Os materiais mesoporosos apresentam uma ótima difusividade de moléculas de diâmetro maior, devido aos seus mesoporos, mas uma baixa atividade catalítica. Já os materiais microporosos (zeolíticos) apresentam uma alta atividade catalítica, porém uma seletividade por parte de seus microporos, deixando somente moléculas de diâmetros pequenos, chegarem aos seus sítios ácidos, quando usados como catalisadores.

Para minimizar estas limitações os pesquisadores têm preparado materiais que combinem a boa acessibilidade dos materiais mesoporosos com a melhor atividade catalítica dos materiais microporosos. Estes materiais micro-mesoestruturados geralmente apresentam propriedades morfológicas diferentes das dos materiais de partida usados. Como exemplo desta diferença na morfologia tem-se o material micro-mesoestruturado MCM-41/ZSM-5 que apresenta aproximadamente metade da área superficial e o dobro da espessura, das paredes, do material mesoporoso de partida.<sup>64</sup> Dentre varias metodologias de síntese deste tipo de material tem-se, devido aos bons resultados, a de formação de mesoporos, usando como precursor, partículas zeolítica, que resultam em estruturas formadas por mesoporos, com microporos inseridos em suas paredes que são amorfas, Figura 24.



**Figura 24.** Esquema representativo da síntese do catalisador micro-mesoestruturado. Modificada de Ramirez e colaboradores.<sup>64</sup>

A formação de mesoporos em zeólitas apresenta métodos bem sucedidos e atuais, de síntese dos materiais micro-mesoestruturados,<sup>65,66</sup> que apresente em uma única estrutura, poros com diâmetro semelhante aos dos materiais mesoporosos, estabilidade termica e atividade catalítica, semelhante às dos zeólitos microporosos. É dada ênfase aos aspectos de preparação e caracterização destes materiais, com uma análise de suas principais propriedades e características visando a otimizar as vantagens e minimizar desvantagens do uso destes catalisadores principalmente no que se refere à acidez de seus sítios ativos.

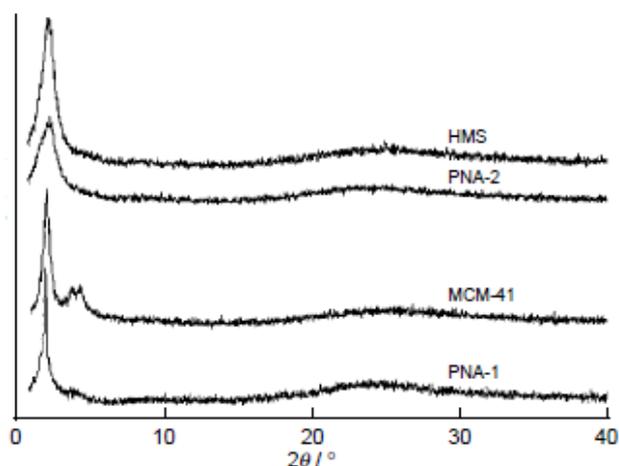
Considerando este conceito, os materiais micro-mesoestruturados, podem ser definidos como sendo uma estrutura obtida por um sistema de síntese homogênea, onde são combinadas duas substâncias inorgânicas, cujas propriedades são atribuídas à estrutura final e não a cada componente de maneira individual.

Encontra-se hoje na literatura uma serie de trabalhos que desde 1996, tem explorado a síntese desses materiais e também a combinação de estruturas, usando diferentes metodologias, visando à obtenção de estruturas mais eficientes do ponto de vista catalítico.

As tentativas de gerar mesoporos em estruturas zeolíticas resultaram no desenvolvimento de algumas técnicas.<sup>67</sup> De forma geral pode-se citar: i) formação de mesoporos por tratamento hidrotérmico pós-síntese; ii) obtenção de mesoporos por agregação de nanopartículas; iii) Obtenção de mesoporo por moldagem; iv) Síntese direta de zeólitos contendo mesoporo.

Metodologia na tentativa de síntese de materiais micro-mesoestruturado, onde utilizou a troca iônica com uma solução de tetrapropilamônio (TPAOH), direcionador de estruturas MFI, a partir das estruturas MCM-41 e ZSM-5 (Si/Al = 30) foi relatada por Kloetstra colaboradores em 1997.<sup>68</sup> Este trabalho fundamenta-se na troca iônica entre os cátions compensadores de carga da estrutura pelos cátions tetrapropilamônio, que se localizam na superfície da estrutura mesoporosa. Na etapa de recristalização, os cátions direcionadores induziriam a nucleação de MFI nas paredes da estrutura mesoporosa. Após o tratamento hidrotérmico e calcinação, foi realizado análise de Difractometria de Raios X (Figura 25), que mostrou uma diminuição da intensidade da reflexão do plano (100) e um completo desaparecimento da das reflexões em (110), (200) e (210) o que evidencia uma desorganização da estrutura mesoporosa. A análise do sólido por microscopia eletrônica de transmissão

mostrou a formação de uma única fase, o que, levar a conclusão da não formação de estrutura micro-mesoporosa.<sup>68</sup>



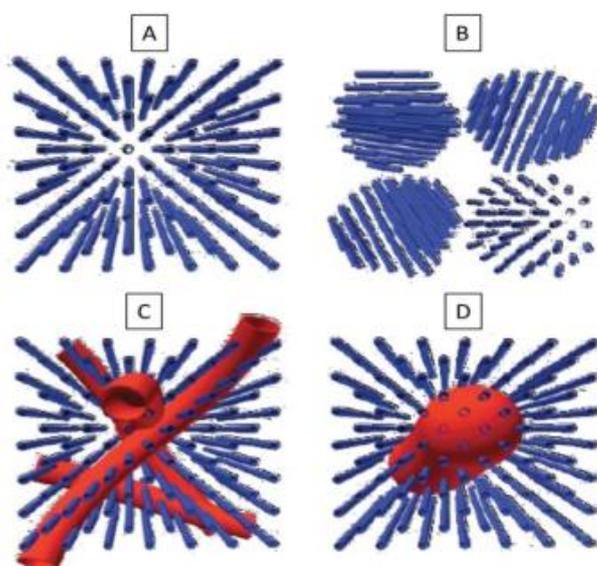
**Figura 25.** Difrátogramas de Raios X das estruturas micro-mesoporosa sintetizadas com seus precursores. Retirada de Kloetstra e colaboradores.<sup>68</sup>

Uma outra tentativa de sintetizar material micro-mesoporoso onde adicionaram-se simultaneamente os direcionadores da estrutura MFI e MCM-41 foi relatada por Karlsson e colaboradores em 1999.<sup>69</sup> A metodologia consiste em tratar o gel de pH 10, hidrotermicamente, em autoclaves, no intervalo de tempo de 6 a 12 dias, na faixa de temperatura de 150 a 175 °C. Karlsson tinha como objetivo neste trabalho determinar a concentração dos direcionadores, a temperatura e o tempo ideal para a síntese de ambas as fases. Quando Karlsson usou proporção de direcionador da fase MCM-41, igual a 15% e direcionador da fase ZSM-5 igual a 85% os Difrátogramas de Raios X evidenciava a presença de ambas as fases, já quando a proporção era 5% de direcionador da fase MCM-41 e 95% do direcionador da fase ZSM-5, verificava-se a formação de ambas as fases, mais apresentando picos de reflexão de intensidade bem menor para o plano (100). As micrografias de microscopia eletrônica de varredura evidenciaram a segregação das fases, ou seja, a presença de cristais de estrutura microporosa e materiais mesoporosos separados em duas fases. Portanto o procedimento apesar de conduzir a formação de ambas as fase, de maneira separada, não conduz a formação de estruturas micro-mesoporosa.<sup>69</sup>

Outra metodologia de obtenção de material micro-mesoestruturado do tipo MCM-41/ZSM-5, com ótimos resultados na degradação catalítica do polietileno, em relação às estruturas MCM-41 e ZSM-5 puros, foi relatado por Garcia e colaboradores

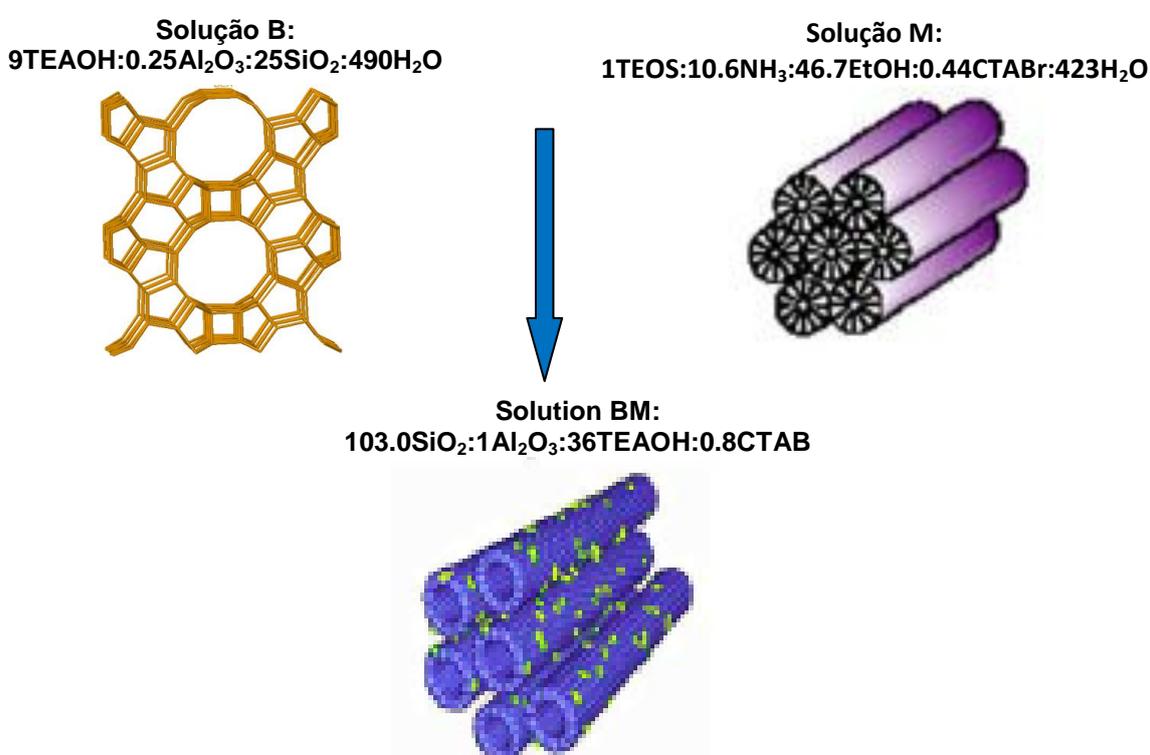
em 2005.<sup>70</sup> Aqui também foi utilizado a metodologia da troca iônica dos cátions de compensação de carga da estrutura pelos cátions tetrapropilamônio, que ocupam posições na superfície dos mesoporosa do MCM-41. A metodologia consiste em preparar a estrutura micro-mesoestruturada, partindo de um gel de síntese da ZSM-5, o qual foi agitado por 40 horas em temperatura ambiente, posteriormente envelhecido a 90 °C para formação dos precursores microporosos. Em seguida foi adicionado a este gel, o direcionador de mesofase, (CTABr) e a água a fim de promover a formação das micelas direcionadoras dos mesoporos. A solução foi colocada em autoclave, e envelhecida por dois dias, a 110°C e posteriormente calcinada a 550 °C. Foi observado um aumento na cristalinidade, através do difratometria de Raios X, da estrutura formada, devido a uma melhora na intensidade dos picos.<sup>70</sup>

Metodologia sobre a obtenção de diferentes estruturas micro-mesoporosas que são formadas quando combinam materiais micro e mesoporoso, (Figura 26), foi relatada por Pérez e Ramirez em 2008.<sup>71</sup> A Figura 26 (A) apresenta uma zeólita convencional, com suas limitações de difusividade de moléculas volumosas; A Figura 26 (B) representa a formação de nanocristais zeolíticos, que produzem mesoporosidade interpartículas; A Figura 26 (C) e (D) representam mesoporos intracristalinos em combinações com os microporos, sendo que no exemplo da última, os mesoporos são acessíveis somente pelos microporos.<sup>71</sup>



**Figura 26.** Representação dos materiais micro-mesoporosos formados, devido às diversas maneiras de combinar os materiais micro e mesoporoso. Retirada de Pérez – Ramirez e colaboradores.<sup>71</sup>

Em 2003 utilizando o método da síntese direta de zeólito contendo mesoporos foi sintetizado um compósito micro-mesoporo nanométrico Beta/MCM-48 (Figura-27) por P.Prokesova e colaboradores.<sup>72</sup> Neste trabalho misturaram-se duas soluções, preparadas separadamente, a primeira: fonte de cristais nanométricos de aluminosilicato (zeólito Beta), a segunda foi preparada com os precursores para a síntese da estrutura mesoporosa, MCM-48, tendo em diversas sínteses, diferentes combinações das fontes de silício e dos dois precursores, para obter diferentes razões Si/Al que resultaram nas soluções designadas por: B1, B2, B3, BM1, BM2, BM3 e BM4.

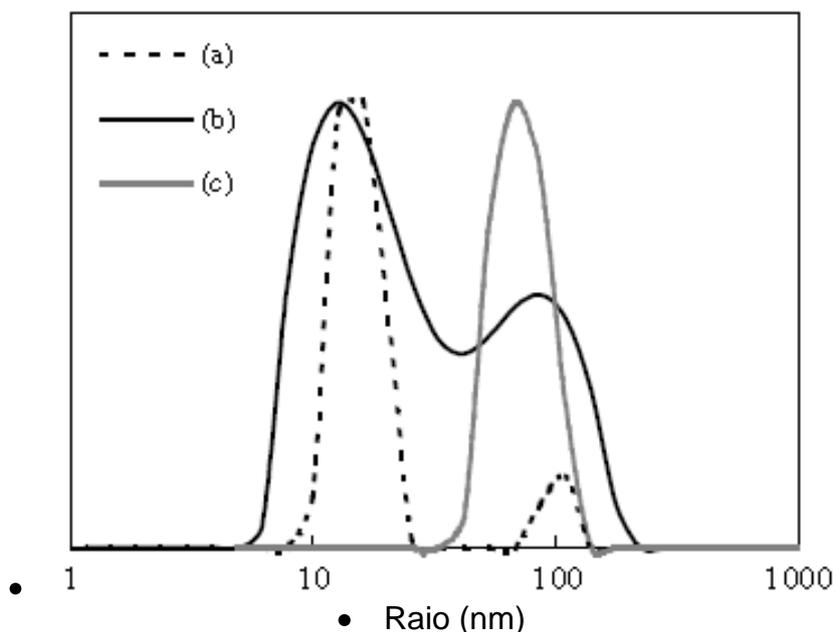


**Figura 27.** Representação de formação do híbrido Beta/MCM-48. Modificada de Ramirez e colaboradores.<sup>64</sup>

Finalmente a mistura foi submetida a um tratamento hidrotérmico variando o tempo de síntese, dentre as técnicas de caracterização usadas foi feito um estudo de dispersão da luz (*Dynamic Light Scattering – DSL*) para acompanhar a distribuição de partículas durante e depois do tratamento hidrotérmico, na formação dos nanoprecursor zeolítico para a síntese do material micro-mesoestruturado.

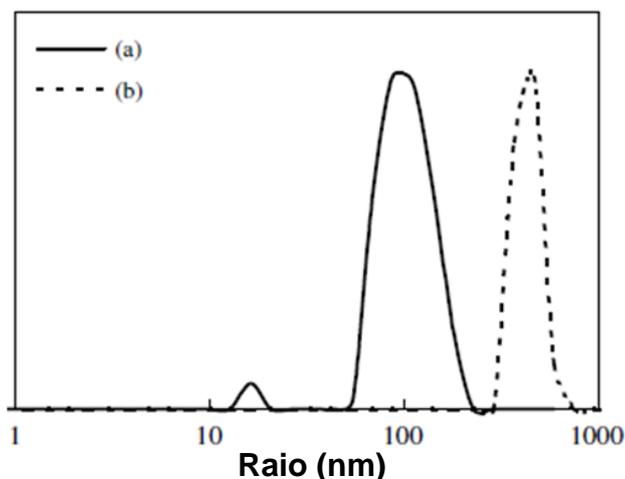
A Figura 28 mostra em (a) uma distribuição, antes do tratamento hidrotérmico, com a presença de duas frações de partículas coloidais com raio médio de 10 nm e

100 nm; (b) após 3 dias de tratamento, observa-se um aumento na intensidade de espalhamento devido à presença de partículas com raio médio de 100 nm, (c) entre 3 e 7 dias de tratamento hidrotérmico observa-se a formação de partículas com uma distribuição de raio médio de 70 nm.



- **Figura 28.** DSL da solução precursora de partículas zeolítica ante do tratamento hidrotérmico (a) e depois do tratamento hidrotérmico (b) 3 dias e (c) 7 dias. Retirada de Prokesová e colaboradores.<sup>72</sup>

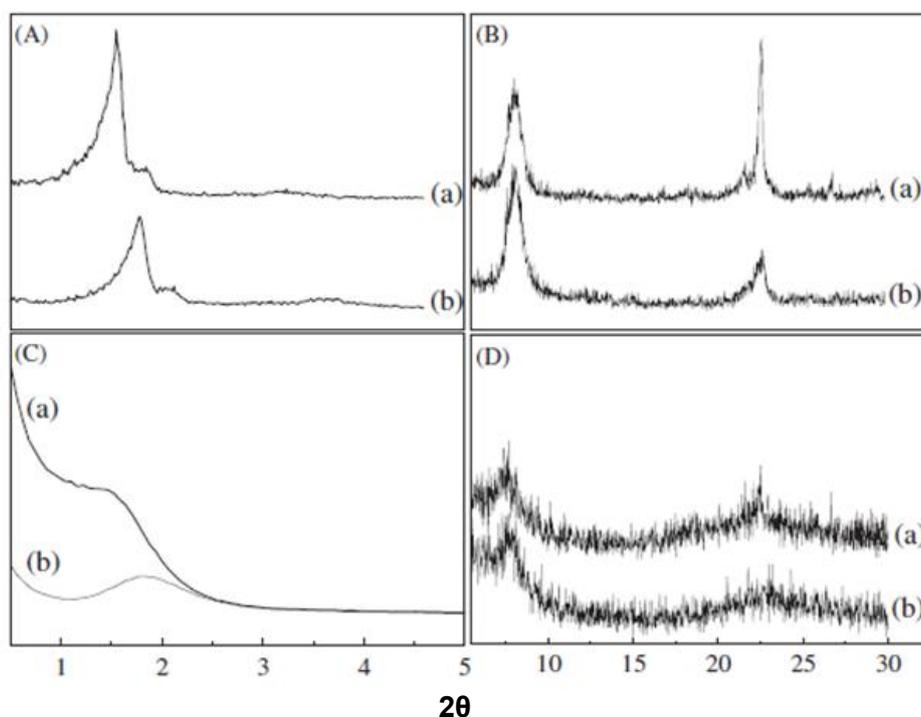
A Figura 29, mostra que nas curvas de distribuição de partículas o material micro-mesoestruturado apresenta partículas com raio médio (100 nm) entre as da zeolita Beta e da MCM-48.



- **Figura 29.** DSL da suspensão dos materiais micro-mesoestruturado com 11 dias de tratamento hidrotérmico (a) e solução precursora de MCM-48, com 24 horas de tratamento hidrotérmico (b). Retirada de Prokesová e colaboradores.<sup>72</sup>

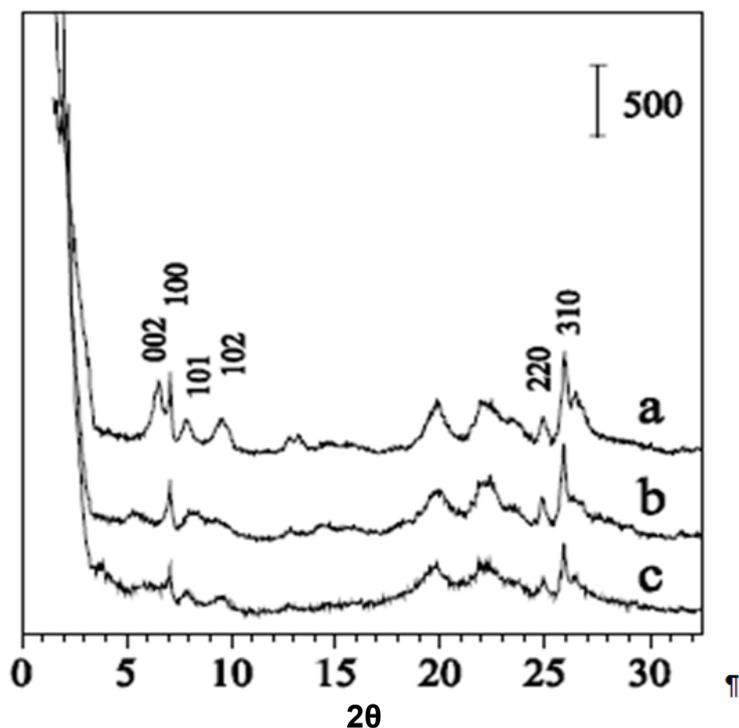
Também foi realizada caracterização por Difração de Raios X, das suspensões precursoras e dos materiais micro-mesoestruturado antes e depois de calcinado, onde apareceram as reflexões características de cada material (Figura 30 A, B, C e D). As reflexões de Difractometria de Raios x, características dos materiais de partida, da zeólita Beta e da MCM-48 puros, são mostrados na Figura 30 A e B respectivamente.

Os resultados de Difração de Raios X mostraram a ocorrência de meso fase organizada através dos picos em  $2,3^\circ$ ,  $2,6^\circ$  e  $4,3^\circ$  em  $2\theta$ , os quais, depois de calcinado ainda são preservados. Após a calcinação, houve diminuição da intensidade dos picos, assim concluiu que houve um colapso parcial tanto da meso fase como da micro fase (zeólito Beta), onde tem-se uma diminuição dos picos em  $7,7^\circ$ ,  $21,6^\circ$  e  $22,6^\circ$   $2\theta$  dos planos (101), (205) e (116). A presença dos microporos nos materiais micro-mesoestruturado é mostrada nas Figuras 30 C e D, onde os picos em  $1,8^\circ$  em  $2\theta$  (antes de calcinado) e  $1,9^\circ$  em  $2\theta$  (depois de calcinado) apresentam uma diminuição de intensidade, além de dois picos adicionais característicos das zeólitas Beta presentes no material micro-mesoestruturado. Já na região de alto ângulo em  $7,7^\circ$  e  $22,2^\circ$  em  $2\theta$  observa-se o mesmo comportamento em relação ao sinal de Difractometria de Raios x.



**Figura 30:** Difractogramas de Raios X das amostras não calcinada (a) calcinada (b) (A) Zeólito Beta e MCM-48 sintetizada da solução M; (B) Zeólita beta sintetizada da solução B1, Si/Al = 24; (C e D) material micro-mesoporo sintetizado a partir da solução BM4. Retirada de Prokesová e colaboradores.<sup>72</sup>

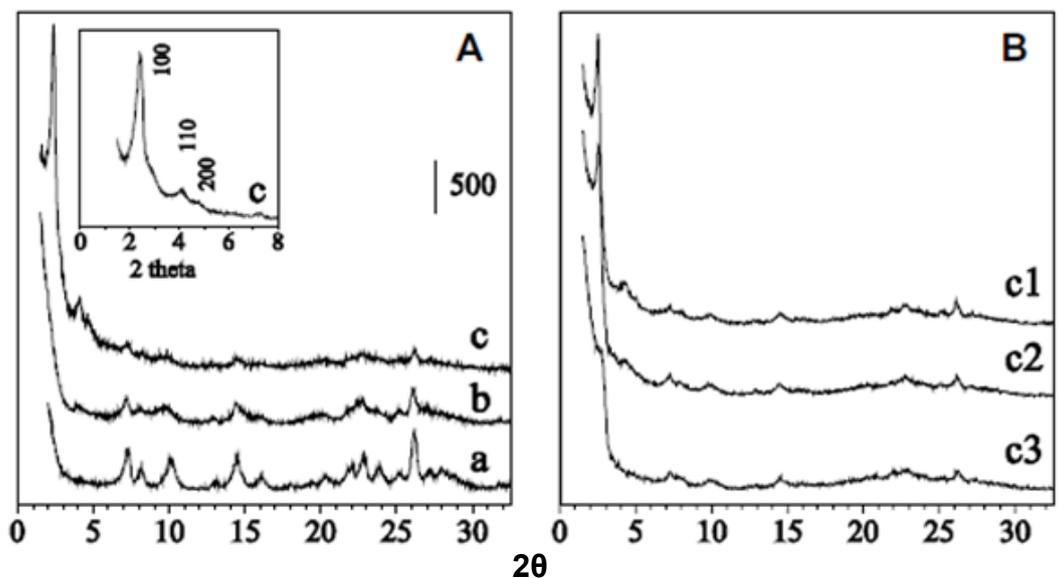
Um material micro-mesoporo, no qual procuraram obter estabilidade e acidez do zeólito MCM-22 e a acessibilidade da MCM-41 mesoporosa foi sintetizado por Kollár e colaboradores em 2007.<sup>73</sup> Neste trabalho foi usando um método de síntese em duas etapas. Na primeira etapa, produção de uma mistura contendo o precursor MCM-22 inchada e parcialmente delaminado com uma fonte de silício e o template CTABr (formadores da MCM-41). Na segunda etapa, foi realizado o tratamento térmico da solução contendo o precursor MCM-22 sem prévio tratamento e a MCM-22, inchada e delaminada, em seguida foi realizado estudos de todas as condições de síntese, estrutura e acidez da MCM-41, assim como da MCM-22, delaminada e inchada, usada como precursor zeolítico. A síntese do precursor MCM-22, designado MCM-22(P), seguiu o procedimento descrito por Kollár e colaboradores 2007.<sup>73</sup> O material obtido foi delaminado em refluxo a 85 °C por 36 horas, onde foram usados 9 g da MCM-22 sintetizada anteriormente com 36,5 g de CTABr e 53 ml TPAOH 1M, sendo o pH final de mistura igual a 14. O material obtido foi lavado com água destilada e tratado em banho de ultrassom por 36 horas, o produto foi chamado de MCM-22(PS). Na síntese da estrutura, MCM-41 micro-mesoestruturada quando usou o precursor MCM-22, o material foi designado como estrutura micro-mesoestruturado (A) e quando foi usado MCM-22 delaminado e inchada de micro-mesoestruturado (B), a estrutura foi obtida por síntese hidrotérmica a 100 °C por 3 dias, e apresentou a seguinte composição molar:  $1\text{SiO}_2 : 0.289\text{Na}_2\text{O} : 0.325\text{CTABr} : 35.8\text{H}_2\text{O}$ . Os difratogramas de raios-X dos precursores e das estruturas obtidas com estes precursores são mostrados nas duas Figuras a seguir.



**Figura 31:** Difratomogramas de Raios X do precursor: MCM-22(P) (a); Precursores inchados: MCM-22 (SP) (b); estrutura micro-mesoporosa (A) (c) Retirada de Kollar e colaboradores.<sup>73</sup>

A Figura 31 mostra os Difratomogramas de raios-X dos precursores MCM-22(P), MCM-22(PS) e da estrutura micro-mesoporosa (A) onde nota-se o inchamento da região interlamela da MCM-22 pela união e alagamento dos picos que aparecem no plano de deflexão (101) e (102) da curva c. Já na Figura-31 b e c têm-se também, a ausência do pico que aparece no plano de deflexão (002) em a da Figura 31, conforme W. J. Roth e colaboradores.<sup>74,75</sup>

A Figura-32 mostra o Difratomogramas de Raios X da MCM-22, recém sintetizada (a), MCM-22(PS550) (b) e das estruturas micro-mesoporosas B550 (c). Os planos de difração (100), (110) e (200) são reflexões característica de MCM-41 mesoporosa provando assim a formação do material micro-meso estrutura.<sup>73</sup>



**Figura 32:** Difratoogramas de Raios X de: (A) MCM-22 recém sintetizada (a), MCM-22(PS550) (b), micro-mesoporosa B550 (c); (B) micro-mesoporosa B550 tratada hidrotermicamente em: 450 °C (c1), 550 °C (c2) e 650 °C (c3). Retirada Kollar e colaboradores.<sup>73</sup>

Ordonsky e colaboradores 2007,<sup>76</sup> desenvolveram um material micro-mesoestruturado, baseado na recristalização da zeólita BEA depois de um tratamento alcalino, com NaOH na presença do CTABr, onde foi estudado a natureza, força e acessibilidade de seus sítios ácidos no material micro-mesoporoso formado.<sup>76</sup>

Usou-se uma zeólita com razão Si/Al igual a 42, como material de partida, suspenso em solução aquosa de NaOH de concentrações 0,75M, 2M e 3M pra obter as estruturas que foram designadas, RB-1, RB-2 e RB-3 respectivamente.

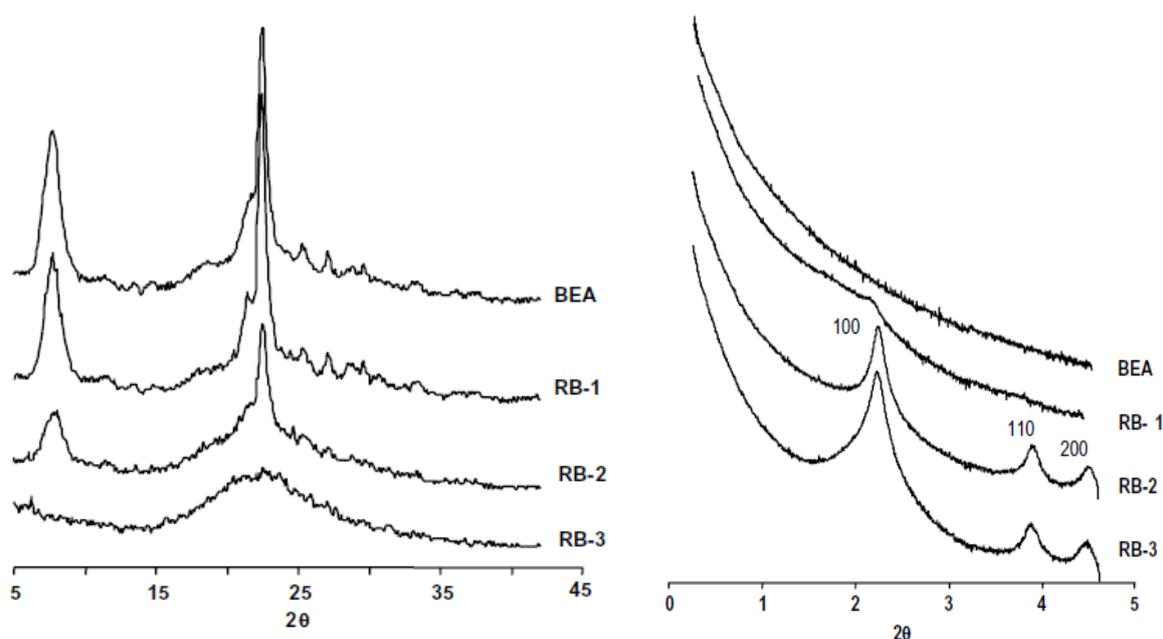
O material micro mesoporoso foi obtido em duas etapas: 1) A parcial destruição da zeólita em solução aquosa de NaOH, 2) Tratamento hidrotérmico da solução feita anteriormente, a 100 °C, na presença do direcionador CTABr.<sup>77,78</sup> Dentre os métodos de caracterização do material, os que merecem atenção para elucidação da estrutura são: difratogramas de raios-X e as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio à 77K.

Os dados da Tabela 2, mostram que a recristalização praticamente não afetou a razão Si/Al da amostra, somente um pequeno desvio na amostra RB-1, foi observado.

**Tabela 2.** Características da BEA e do material recristalizado. Retirada de Ordonsky e colaboradores.<sup>76</sup>

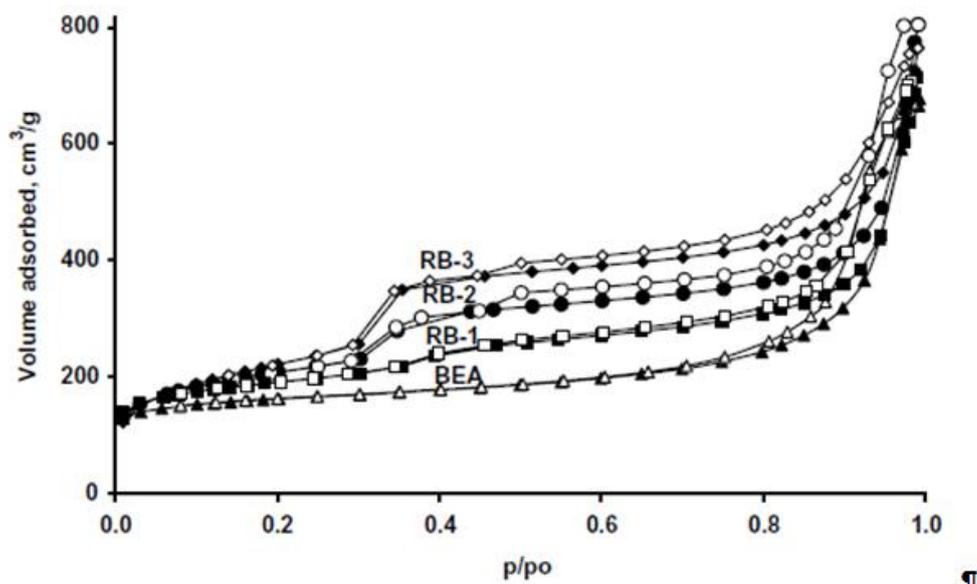
Amostra	$n_{Si}/n_{Al}$	$V_{mic}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$V_{meso}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$V_{mic}/V_{mic+meso}$
BEA	42	0.156	0.076	67
RB-1	31	0.135	0.258	35
RB-2	42	0.079	0.374	18
RB-3	44	0.020	0.549	3

Os resultados de Difração de Raios X mostram que as estruturas das amostras foram significativamente afetadas pela concentração da solução alcalina. Nota-se que o aumento da concentração da solução alcalina, leva a formação de um material amorfo (RB-3), com quase total desaparecimento do pico de absorção na região de  $5 < 2\theta < 50$ , relativo às estruturas microporosas, Figura 33. (Esquerda). As amostras RB-2 e RB-3 podem ser indexados aos planos de reflexão (100), m(110) e (200) que são associados à simetria hexagonal, notam-se que com o aumento da concentração da solução alcalina há um aumento no sinal do pico em  $\approx 2,4^\circ$  em  $2\theta$ , o qual é característico do material mesoporoso, Figura 33 (Direita).



**Figura 33.** Difratogramas de Raios X da recristalização da zeólita BEA: (Esqu.) região de alto ângulo; (Dir.) região de baixo ângulo. Retirada de Ordonsky e colaboradores.<sup>76</sup>

A isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio, tipo IV, Figura 34 aponta para formação de material mesoporoso, em  $p/p_0 \approx 0,35$  há uma acentuada rampa que corresponde à existência de material mesoporoso uniforme, observa-se também histerese depois de  $p/p_0 \approx 0,45$  de material secundário com textura mesoporosa.



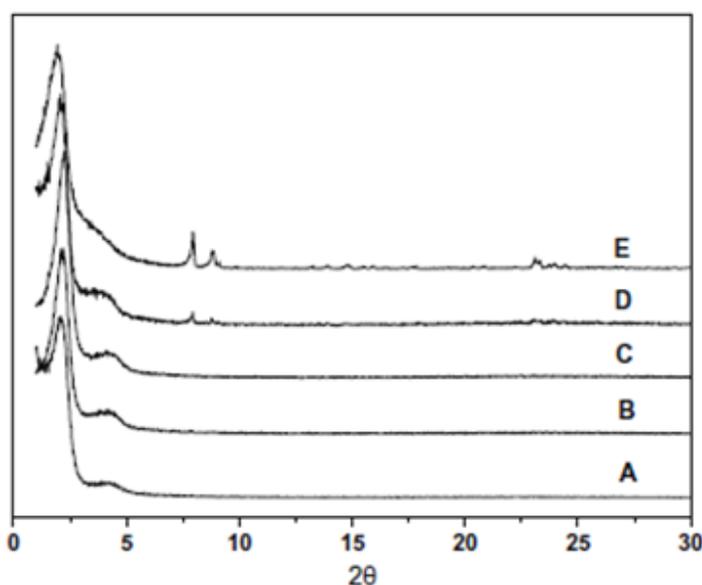
**Figura 34.** Isoterma da adsorção e dessorção de  $N_2$  a 77K obtida da recristalização da zeólita BEA. Retirada de Ordonsky e colaboradores.<sup>76</sup>

Liu e colaboradores em 2009,<sup>79</sup> usaram o método de síntese direta de obtenção de material micro- mesoestruturado desordenada de ZSM-5-KIT-1.<sup>79</sup> Usando como precursor de partículas zeolíticas o ZSM-5 e como precursor mesoporoso o KIT-1, que é uma peneira molecular mesoporosa desordenada, com grande área superficial e estabilidade hidrotérmica maior do que a MCM-41. Mostrando assim uma boa oportunidade de obtenção de um catalisador promissor, para ser usado em reações com moléculas de grande volume.

A síntese deste material é feita de maneira simples sem custos altos, em dois passos, não sendo necessário no primeiro passo a cristalização dos precursores o que impede uma cristalização excessiva. Na etapa final da síntese é feito somente o controle de temperatura durante sua cristalização. Com o precursor zeolítico (ZSM-5) a síntese da estrutura micro-mesoporosa foi realizada da seguinte maneira: 1 g de isopropóxido de alumínio foi adicionado 45 mL de uma solução de hidróxido de tetrapropilamônio (TPAOH), 0,8344M, em seguida a mistura foi agitada a 0 °C até sua completa homogeneização, depois do qual foi adicionado TEOS com a razão molar  $SiO_2/Al_2O_3$  igual a 60. A Mistura foi agitada a temperatura ambiente por horas, depois foi adicionado uma mistura formada por 11,7 g de CTABr e 150 g de água deionizada e 50 g do precursor de aluminossilicato. Em seguida a solução foi agitada a temperatura ambiente.

A mistura foi dividida, em 5 autoclaves e tratada hidrotermicamente a 90 °C (120 horas), 110 °C, 130 °C, 140 °C e 150 °C por 48 horas. As amostras foram lavadas e calcinadas a 550 °C por 10 horas para remover os direcionadores orgânicos TPAOH e CTABr. A estabilidade térmica foi testada tratando as amostras suspensas em água deionizada seladas em autoclaves e tratadas por 120 horas a 100 °C. Em seguida é feita a caracterização do material calcinado, usando alguns métodos analíticos, como Difratoimetria de Raios X.

A Figura 35 apresenta picos característicos de KIT-1 em 2°-5° em  $2\theta$ , referentes aos planos cristalográficos (100) e (200). As amostras cristalizadas em 90°, 110° e 130 °C não apresentam picos de difração em ângulos altos, o que sugere a ausência de partículas microporosa. Já as amostras cristalizadas em 140 e 150 °C apresentam picos entre 7° e 25° em  $2\theta$ , característicos de material microporoso além dos picos característicos da KIT-1.



**Figura 35.** Difratomogramas de Raios X das amostras sintetizadas à: (A) 90 °C, (B) 110 °C, (C) 130 °C, (D) 140 °C e (E) 150 °C. Retirada de Liu e colaboradores.<sup>79</sup>

Os trabalhos supracitados mostram resultados significativos e promissores no sentido da viabilidade de se obter estruturas micro-mesoporosas. A formação destas estruturas pode ocorrer de diversas maneiras, dependendo somente do modo de como são combinados os precursores micro e mesoporos.

## 4. Parte experimental

Nesta secção serão apresentados os reagentes e solventes utilizados, suas preparações, bem como a metodologia empregada nas sínteses dos precursores micro-meso-SAPO-5 e micro-meso-SAPO-C, as quais foram usadas nas sínteses dos materiais micro-mesoestruturados e meso-SAPO. Descreve também, as técnicas de caracterização usadas para estudar as propriedades físicas e químicas dos materiais.

### 4.1 Materiais

#### 4.1.1 Reagentes

Ortosilicato de Tetraetila, Sgma-Aldrich, Lote: S88066-359, Validade: 03.06.2015.

Hidroxido de Tetrametilamonio, Sgma-Aldrich, Código: 0001419730 100908115.

Brometo de Cetiltrimetilamônio, Sgma-Aldrich, Lote: 059K0041, Validade: 10.01.2015.

Ácido Ortofosforico 85% P.A, VETEC, Lote: 100153, Validade: 02/2015.

Sulfato de Alumínio, ISOFAR, Lote: 990412.

CatapaL B (Pseudobohemita) 72,1% de  $Al_2O_3$ , Fornecedor (SASOL)

Trietilamina 99 % VETEC, Lote: 1006660, Validade: 08/2014.

#### 4.2. Obtenção dos materiais.

A metodologia desenvolvida neste trabalho baseia-se na preparação de um gel que contém os átomos precursores (Al,Si e P), assim como os direcionadores de estruturas mesoporosas, Brometo de Cetiltrimetilamônio (CTABr) e de estruturas microporosas, trietilamina ( $Et_3N$ ) ou até mesmo os dois direcionadores conjugados, quando se deseja obter um material de características micro-mesoporosa. Neste caso, vários métodos foram empregados a fim de obter materiais micro-mesoestruturados.

#### **4.2.1. Síntese tradicional de meso-SAPO.**

O gel do meso-SAPO foi preparado de acordo com a metodologia empregada por Pastore H.O. e colaboradores,<sup>80</sup> com as seguintes razões molares:  $1\text{Al}_2\text{O}_3:1,27\text{P}_2\text{O}_5:0,6\text{SiO}_2:2\text{CTABr}: 10,37\text{TMAOH}:409,6\text{H}_2\text{O}$ . As proporções molares Si/Al utilizadas no gel foi de 0,3. Nesta preparação do gel, normalizaram-se as quantidades de reagentes para que se tenha uma massa de água total de 19,05g. Assim 1,39g de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  foram dissolvidos em 4,87mL de água, quando foram adicionado a esse sistema, 0,394 mL de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  85% previamente dissolvido em 2,92 mL de água. Esta solução foi agitada magneticamente até completa homogeneização, quando então adicionaram-se 0,31mL de TEOS. O sistema foi mantido sob agitando por 3 horas a temperatura ambiente. Em seguida 1,92g de CTABr previamente suspenso por 3 horas em 4,87mL de água foi adicionado a solução de precursores, a qual foi novamente agitado por 2 horas a temperatura ambiente, até completa homogeneização. Decorrido esse tempo, o pH do sistema foi ajustado em 10,50 com hidróxido de tetrametilamônio (TMAOH) 25%. O gel foi envelhecido por 24 horas sob agitação magnética, a temperatura ambiente, após o qual foi tratado hidrotêrmicamente em autoclave por 48 horas à 70 °C. Os materiais obtidos nesta etapa foram lavados com água destilada, em centrifuga e secos em estufa à 70 °C por 24 horas.

#### **4.2.2. Estudo da influência do tempo de tratamento hidrotêrmico na obtenção dos precursores micro-SAPO-5.**

O gel de micro-SAPO-5 foi preparado de acordo com a metodologia empregada por pastore.<sup>80</sup>, com as seguintes razões molares:  $1\text{Al}_2\text{O}_3 : 1\text{P}_2\text{O}_5 : 0,2\text{SiO}_2 : 1\text{Et}_3\text{N} : 30 \text{H}_2\text{O}$  Assim as proporções molares Si/Al utilizada, no gel foi de 0,2. Na preparação do gel, normalizaram-se as quantidades de reagentes para que se tenha uma massa de água total de 70,00 g. Assim 15,52 g de  $\text{AlO}(\text{OH})$  (bohemita ou catapau B) foram adicionados em 70,00 mL de água sob agitação magnética a temperatura ambiente. Em seguida 17,55 mL  $\text{H}_3\text{PO}_4$  foi adicionado gota a gota e o sistema foi agitado por 3 horas a temperatura ambiente. Logo após, 5,39 mL de TEOS foi adicionada gota a gota ao sistema sob agitação magnética por mais 1 hora. Nesta

etapa, foi adicionado vagarosamente 17,92 mL de trietilamina quando então o sistema foi envelhecido por 4 horas sob agitação magnética a temperatura ambiente. Após esse tempo o gel foi dividido em treze partes onde uma delas foi lavada com água destilada sem ter sido tratado hidrotérmicamente. As outras treze foram adicionadas em autoclaves de teflon revestidas de aço e estas passaram por tratamento hidrotérmico por 10, 20, 30, 40 min e 1, 2, 3, 4, 5, 6, 24, 30 horas à 200 °C em estufa. Os materiais obtidos nesta etapa foram lavados com água destilada em centrifuga e secos em estufa à 60 °C por 24 horas.

#### 4.2.3. Estudo da influência da temperatura de tratamento hidrotérmico na obtenção dos precursores micro-SAPO-5.

Os géis foram tratados por 24 h a 120, 140 e 160 °C. Os géis foram preparados de forma idêntica quanto à razão molar e ao procedimento do estudo anterior. O tratamento hidrotérmico feito às 120 °C foi realizado também em condições dinâmicas em chapa de aquecimento e agitação magnética com banho de areia.

#### 4.2.4. Métodos de síntese de micro-meso-SAPO a partir dos precursores microporosos de micro-SAPO.

A síntese dos materiais micro-mesoestruturados foi realizada, onde um gel de síntese deste material mesoporoso (item 4.1.1) recebeu a adição do pó triturado ou do gel do precursor microporoso. A Tabela 3 abaixo, resume as condições destas adições.

**Tabela 3.** Condições de adição do pó ou do gel do precursor microporoso durante a síntese da estrutura adaptada micro-meso-SAPO.

Amostra	Momento <sup>1</sup>	Precursor	pH 1 <sup>2</sup>	pH 2 <sup>3</sup>	Envelh.1 <sup>4</sup>	Envelh.2 <sup>5</sup>
1	Após TEOS	Pó	2,1	10,5	0h00'	24h
2	Antes TMAOH	Pó	2,1	10,5	2h00'	22h
3	Após TMAOH	Pó	10,5	10,5	2h10'	22h
4	Após TMAOH	Pó	10,5	10,5	24h00'	0h30'
5	Após TMAOH	Pó	11,0	11,0	2h10'	22h
6	Após TMAOH	Pó	9,5	9,5	24h00'	0h30'
7	Após TMAOH	Pó	10,0	10,0	24h00'	0h30'
8	Após TMAOH	Gel	10,5	10,5	24h00'	0h30'
9	Após TMAOH	Gel	7,3	10,5	2h10'	22h
10	Após TMAOH	Gel	3,9	10,5	2h10'	22h

1. Momento de adição do pó ou gel precursor de micro-SAPO-5; 2. pH em que o pó ou gel foram adicionados; 3. pH final do gel; 4. Tempo de envelhecimento antes da adição do precursor de microporoso; 5. Tempo de envelhecimento após da adição do precursor de microporoso.

A quantidade de pó ou de gel adicionado foi calculada para que fosse inserido 10 % de alumínio em estrutura microporosa em relação ao alumínio total da síntese do material micro-mesoestruturado. No caso das adições de material microporoso em pó, a amostra utilizada para isso foi uma SAPO-5 tratada hidrotermicamente a 200 °C por 24 horas. Já no caso da adição de material micro poroso na forma de gel, a amostra utilizada foi um gel de SAPO-C tratado hidrotermicamente a 120 °C por 24 horas em um banho de areia sob agitação magnética.

### **4.3. Caracterização dos Materiais.**

#### **4.3.1. Difratometria de Raios X (DRX).**

As medidas foram realizadas em um difratômetro Bruker AXS, modelo D8 Focus, Diffraktometer D8, operando com radiação  $\text{CuK}_\alpha$  a 40 kV, 30 mA e monocromador de grafite. A região analisada foi de 1,5 a 50,0° em  $2\theta$  numa velocidade de 2°/min.

#### **4.3.2. Análise Termogravimétrica e Termo Diferencial (TGA-DTA)**

As amostras de aproximadamente 10 mg cada foram analisadas em balança termogravimétrica Shimadzu, modelo DTGA-60H com aquecimento até 900 °C, utilizando uma rampa de 10 °C/min sob fluxo de ar sintético de 20 mL/min.

#### **4.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

As amostras foram suspensas em acetona, ultra sonicadas e depositadas em suportes de latão. Após metalização com ouro, as micrografias foram coletadas em diferentes magnificações. O microscópio eletrônico de varredura foi um JEOL, JSM-7001F, operando a 20 kV.

#### **4.3.4. Análise Elementar por Fluorescência de Raios X (XRF)**

As medidas de fluorescência de Raios X foram realizadas por um Espectrômetro de Fluorescência de Raios X por energia dispersiva (FRX/EDX), modelo EDX 720 HZ, Shimadzu com tubo de Raios X com alvo de ródio. Os elementos selecionados para análise foram: Si, Al e P.

#### **4.3.5 Calcinação**

Os materiais obtidos foram calcinados em cadinhos de porcelana, para decomposição dos direcionadores orgânicos das estruturas obtidas. A calcinação foi realizada em uma mufla até 400 °C com uma taxa de aquecimento de 2 °C/mim sob nitrogênio e mantida essa temperatura por 3,5 horas. Após esse tempo, o nitrogênio foi trocado por oxigênio seco. A temperatura foi aumentada até 650° C a uma taxa de aquecimento de 2° C/mim, permanecendo essa temperatura por 6 horas. As amostras foram resfriadas ao ar por dissipação térmica a temperatura ambiente.

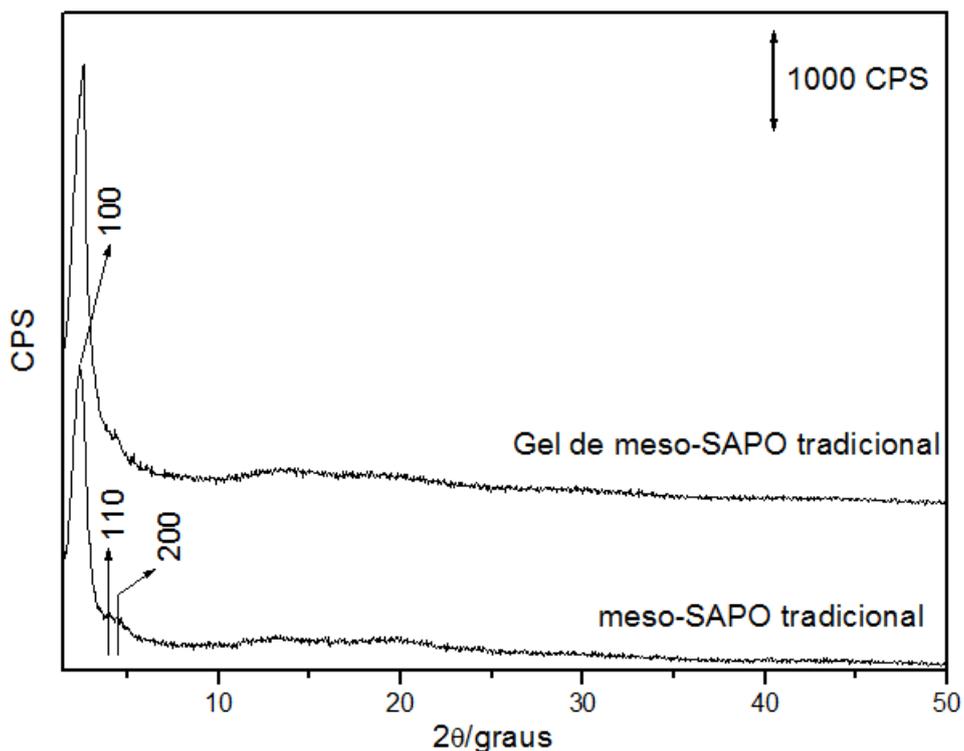
## **5. Resultados e Discussões**

Os resultados da caracterização das estruturas obtidas neste trabalho, que objetiva obter o melhor procedimento para síntese da estrutura micro-mesoporosa, são apresentados, analisados e discutidos, nesta secção, sendo primeiramente feito os estudos dos precursores e posteriormente das estruturas adaptadas.

### **5.1. Síntese tradicional de meso-SAPO.**

#### **5.1.1. Difractometria de Raios X.**

A Figura 36 mostra o Difratograma das estruturas meso-SAPO tradicional recém-sintetizada e do gel suspenso e lavado em água destilada, ou seja, sem tratamento hidrotérmico, o que mostra a formação da estrutura mesoporosa em temperatura ambiente. Através dos difratogramas pode-se comprovar a existência da estrutura mesoporosa, pela presença de três picos característicos em região de baixo ângulo. O primeiro de grande intensidade relativo ao plano de reflexão (100) em  $2,6^\circ$  em  $2\theta$  indica a presença de estrutura hexagonal mesoporosa e os outros dois picos com intensidade pequena, relativo aos planos de reflexão (110) e (200) em  $3,9^\circ$  e  $4,5^\circ$  em  $2\theta$  respectivamente, sugerindo ordem de organização das unidades mesoporosas. Portanto o difratograma da síntese destas estruturas mostra a formação do meso-SAPO tradicional em temperatura ambiente.<sup>81</sup>



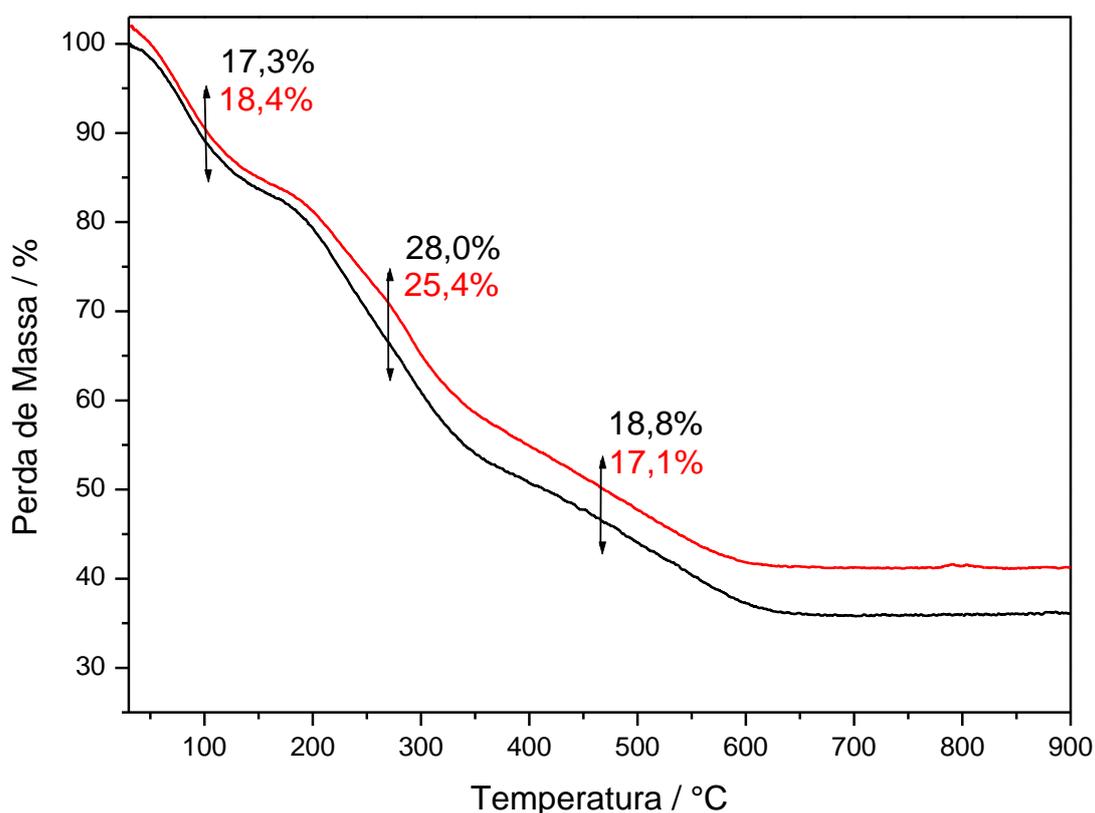
**Figura 36.** Difrátogramas de Raios X do meso-SAPO tradicional, não calcinada, tratada hidrotérmico por 48 horas a 70 °C.

### 5.1.2. Análise termogravimétrica

A Figura 37 mostra a curva da Análise Termogravimétrica do gel de meso-SAPO tradicional quando aquecida sob ar sintético, onde pode se observar, três perdas de massas. A curva de análise termogravimétrica (TGA) deste gel mostra a primeira perda de massa de 18,4 %, de 26 °C a 160 °C relativa à perda de água adsorvida fisicamente na estrutura, a segunda perda é observada na faixa de temperatura de 160 °C até 350 °C, quando ocorre uma variação de massa, de 25,4 % relativa queima do direcionador (Brometo de Cetiltrimetilamônio, CTABr) nos poros do material, já a terceira variação de massa ocorre a partir de 350 °C onde observa-se uma perda de massa de 17,1 %, relativo à queima do direcionador protonado, ocluído na região interna da estrutura. Também é mostrada a curva de análise térmica do meso-SAPO tradicional onde tem uma perde de massa de 17,3 % no intervalo de 26 °C a 160 °C relativo à variação de massa de água adsorvida fisicamente na estrutura. Já de 160 °C a 350 °C observa-se uma variação de massa de 28,0 % relativo a queima do direcionador (Brometo de Cetiltrimetilamônio, CTABr) nos poros da

estrutura, e a parti de 350 °C tem-se uma variação de massa de 18,8 % relativa a queima do direcionador protonado ocluído internamente na estrutura.

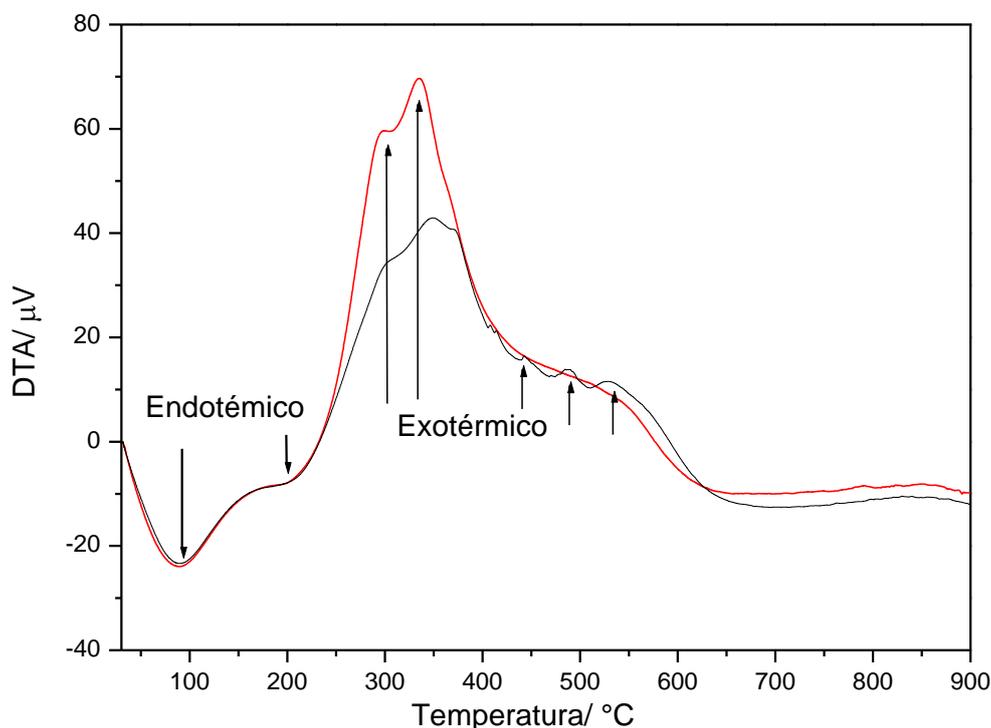
As duas curvas mostram que as variações de massas relativas à água adsorvida fisicamente e ao direcionador, pelas duas estruturas são semelhantes, mostrando assim, que mesmo usando metodologias de sínteses diferentes, pode se obter estruturas semelhantes.<sup>82</sup>



**Figura 37.** Análise Termogravimétrica de meso-SAPO tradicional tratada hidrotermicamente por 48 horas a 70 °C (—) e gel da meso-SAPO tradicional (—).

A Figura 38 apresenta a curva de Análise Termo Diferencial (DTA) obtida do meso-SAPO tradicional, onde pode se constatar quatro eventos. O primeiro evento observado é endotérmico, na faixa de temperatura de 26 °C até 150 °C, relativo à dessorção de água adsorvida fisicamente na superfície externa do meso-SAPO tradicional. O segundo evento é observado na faixa de 150 °C até 210 °C e vem a ser, um evento também endotérmico, relativo à liberação do direcionador orgânico e também da água adsorvida fisicamente na superfície da estrutura, já o terceiro evento na faixa de temperatura de 250 °C até 390 °C é exotérmico, que pode ser relativo à queima e liberação do direcionador brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr) adsorvida fisicamente no interior da superfície. O quarto evento, na faixa de temperatura de 400

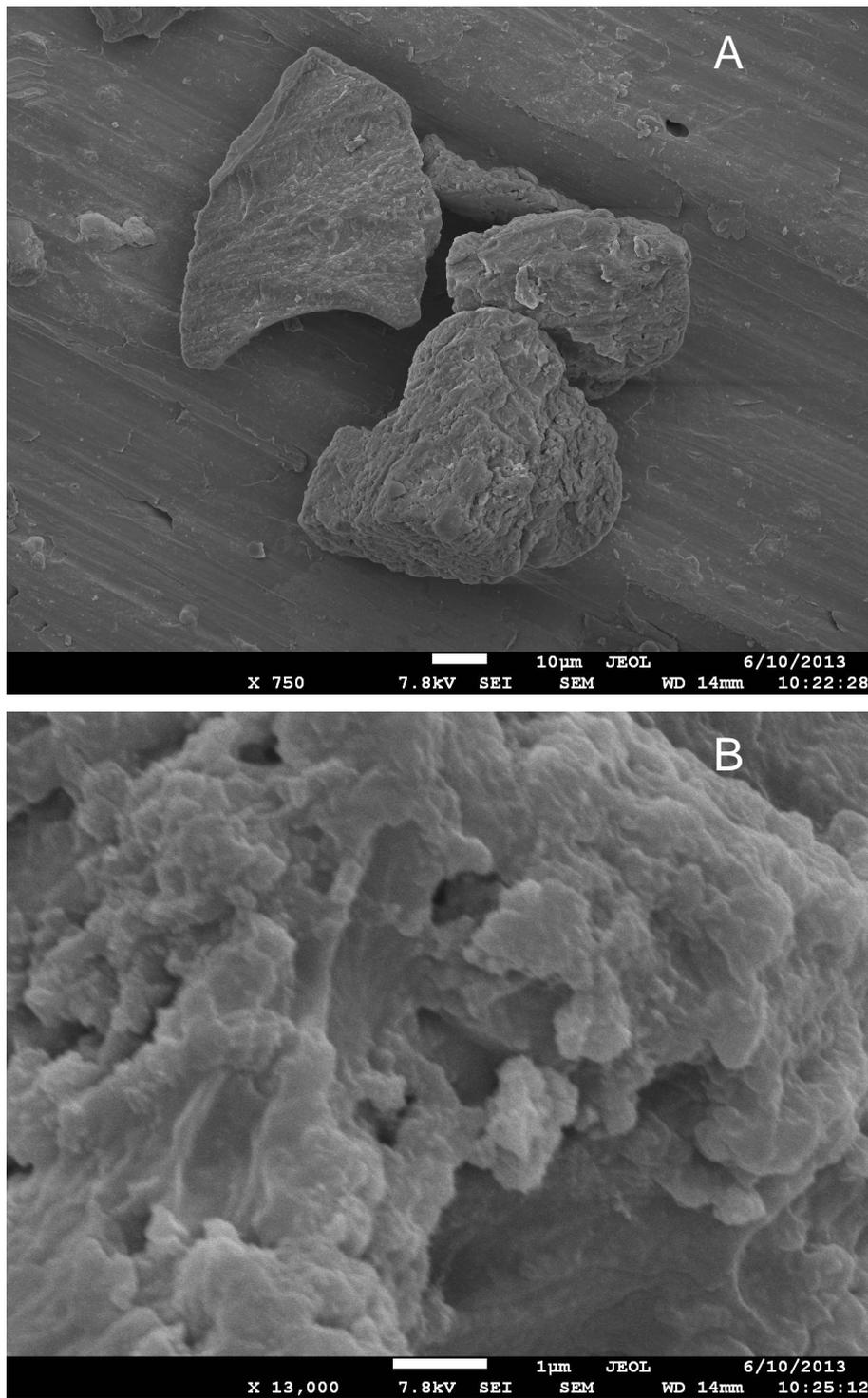
°C até 550 °C, é também exotérmico e está relacionado com a queima de liberação de coque que podem estar presentes nesta estrutura.



**Figura 38.** Análise Termo Diferencial (DTA) de meso-SAPO tradicional tratada hidrotermicamente por 48 horas a 70 °C (—) e gel da meso-SAPO tradicional (—).

### 5.1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

As Figuras 39 (A) e (B) apresentam as Micrografias obtidas através do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) para as amostras do meso sapo tradicional. As micrografias apresentadas nas Figuras 39 (A) e 39 (B) foram ampliadas de 750 e 13.000 vezes respectivamente. Como se observa na ampliação de 750 a amostra não apresenta morfologia bem definida, apresentando partículas com geometria e tamanho irregular. Mesmo com a aproximação de 13.000 vezes sobre a superfície da amostra, não é possível observar morfologia bem definida, na amostra, não sendo, portanto, observado cristais com simetria regular.

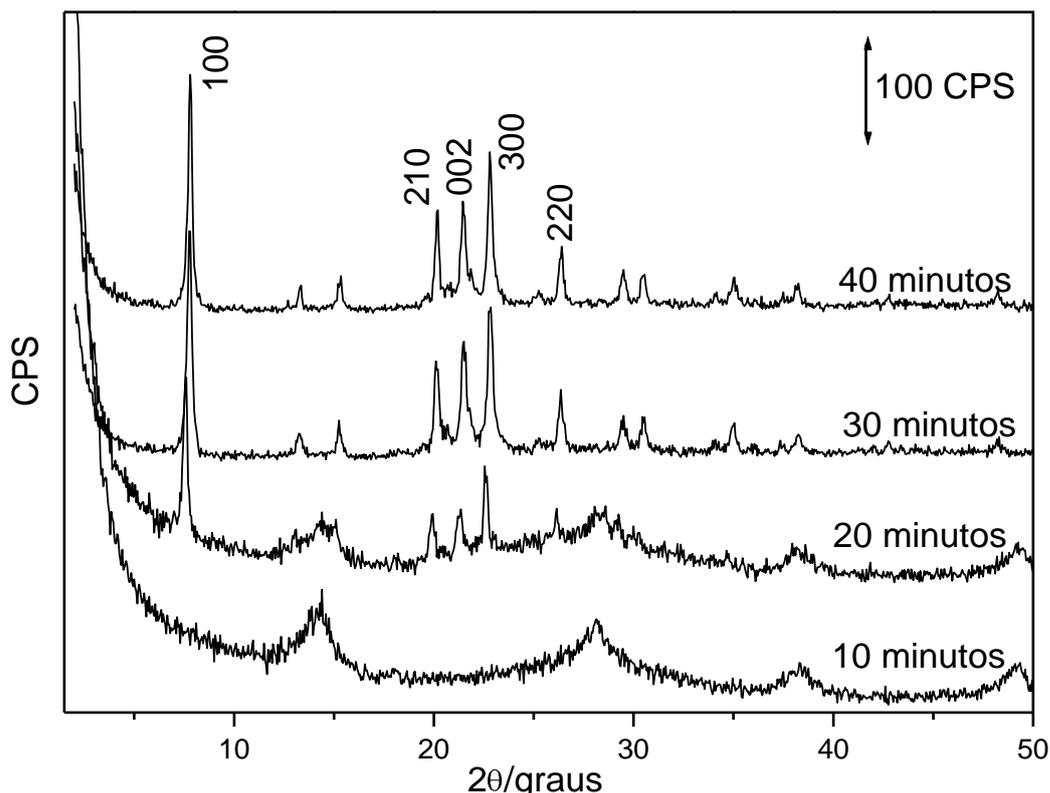


**Figura 39.** Micrografias do meso-SAPO tradicional, ampliação de 750 vezes (A) e 13.000 vezes (B).

## **5.2. Estudo da influência do tempo no tratamento hidrotérmico na obtenção dos precursores micro-SAPO-5.**

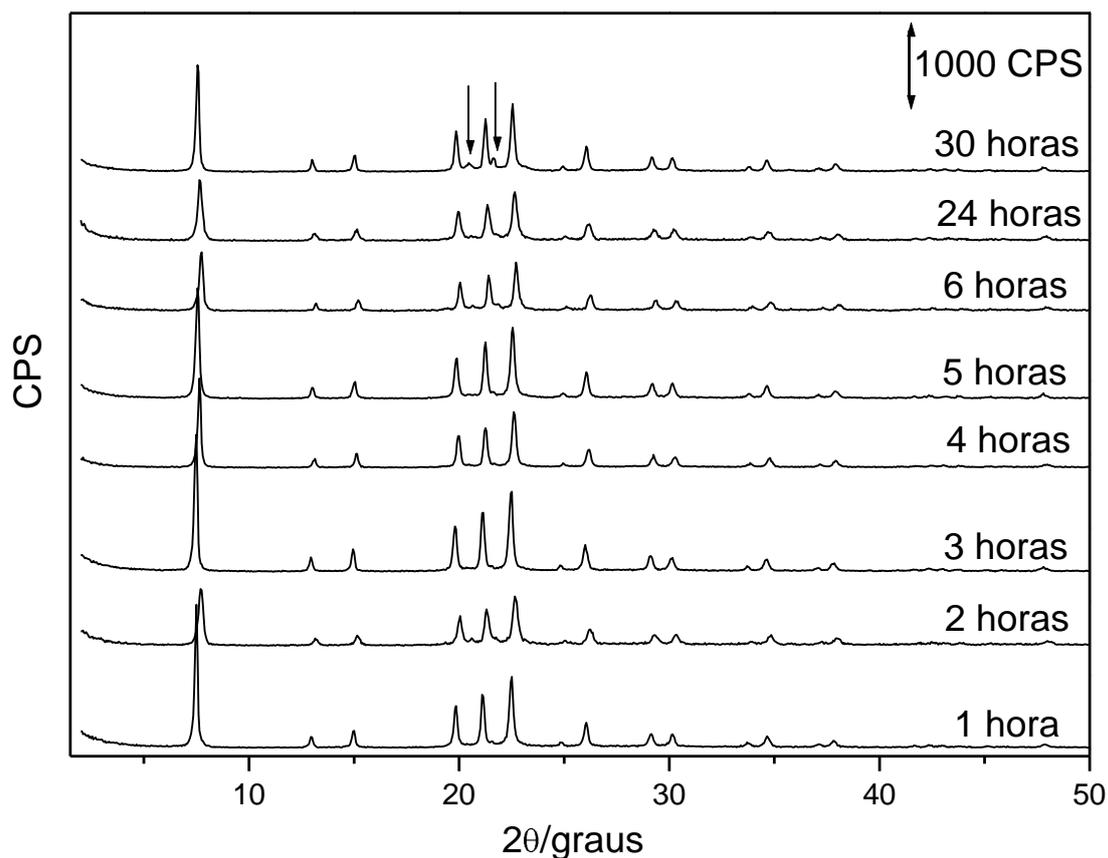
### **5.2.1. Difratometria de Raios X.**

As Figuras 40 e 41 mostram os Difratogramas dos precursores micro-SAPO-5 recém-sintetizados, sendo que por meio destes difratogramas pode-se comprovar a existência da estrutura microporosa AFI, pela presença dos picos característicos em região de alto ângulo.<sup>83</sup> Também se constata que no estudo realizado, sob a influência do tempo de reação na formação da estrutura microporosa, pode-se verificar que em 10 minutos de tratamento hidrotérmico só há presença de pseudobohemita. Considerando o tempo 20 minutos de tratamento hidrotérmico além de pseudobohemita, começa a cristalinidade da estrutura AFI, comprovada pelo surgimento de picos característicos, desta estrutura, em região de alto ângulo. Considerando o intervalo de tempo de 30 minutos até 24 horas, pode-se observar neste intervalo de tempo, de tratamento hidrotérmico, que a estrutura microporosa já está formada e com ausência de pseudobohemita. Observa-se, portanto que de 30 minutos até 24 horas os picos se intensificam, sugerindo um aumento na organização cristalina da estrutura.



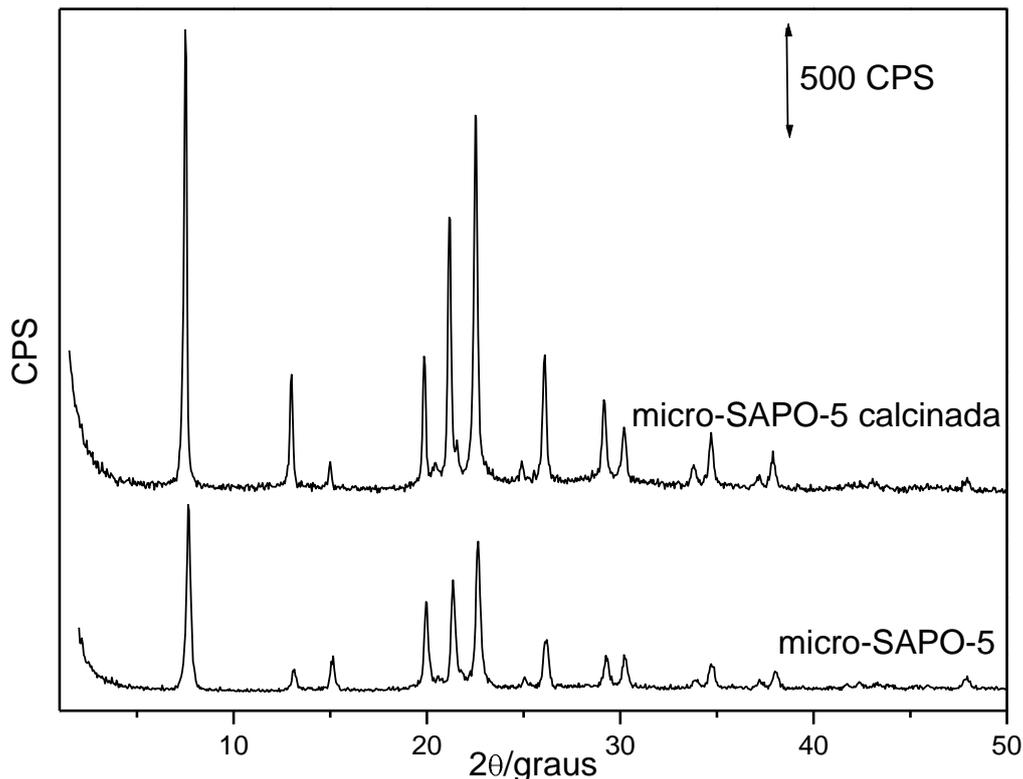
**Figura 40.** Difratogramas de Raios X do estudo cinético da influência do tempo no tratamento hidrotérmico na síntese dos precursores micro-SAPO-5, nos tempos de 10 a 40 minutos.

Observa-se também que após 24 horas de tratamento, ou seja, em 30 horas tem-se o aparecimento de dois picos de baixa intensidade na região de alto ângulo em  $20,5^\circ$  e  $21,6^\circ$  em  $2\theta$  relativos à formação de berlinita, ou seja, o tratamento hidrotérmico para síntese da micro-SAPO-5, tem seu melhor aproveitamento até 24 horas de tratamento hidrotérmico. A partir de 30 horas começa a formação da fase densa de berlinita como contaminante.



**Figura 41** Difrátogramas de Raios X do estudo cinético da influência do tempo no tratamento hidrotérmico na síntese dos precursores micro-SAPO-5, nos tempos de 1 a 30 horas.

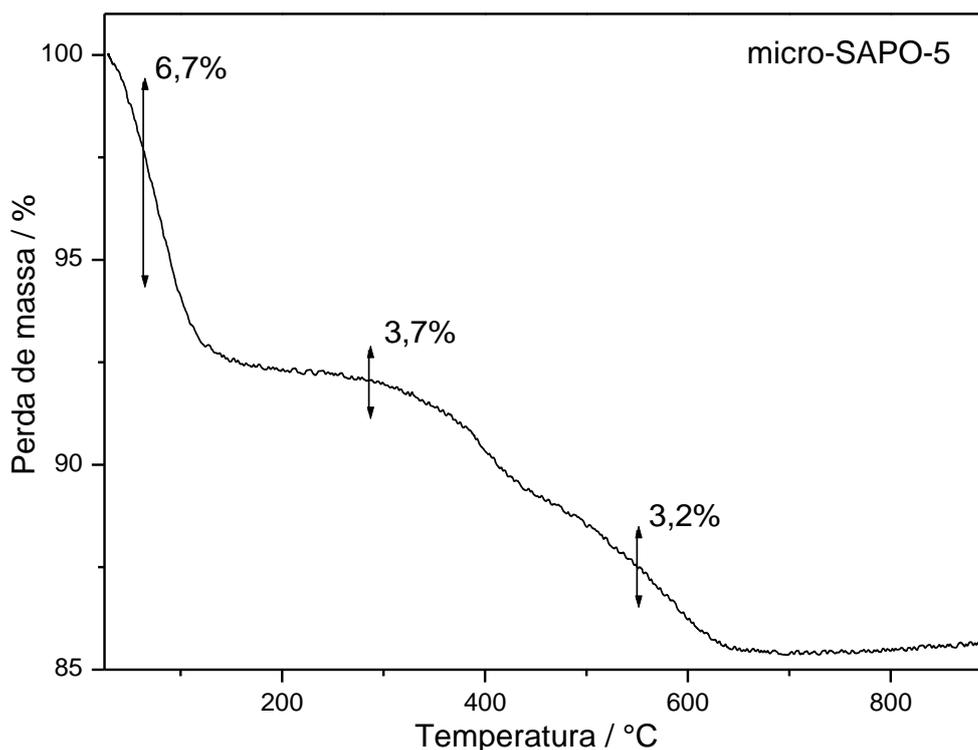
A Figura 42 mostra os Difrátogramas dos precursores micro-SAPO-5, calcinada e recém-sintetizada sendo que por meio destes difratogramas pode-se comprovar que o material sintetizado apresenta boa cristalinidade e uma única fase AFI, devido a picos com boa intensidade. O difratograma da estrutura calcinada apresentou uma intensificação dos picos, o que demonstra um aumento da cristalinidade com a calcinação. Sugerindo assim que a calcinação conduz a uma melhora na organização da estrutura AFI e conseqüentemente, uma maior estabilidade térmica. Provavelmente a calcinação contribuiu para um aumento na cristalinidade da estrutura do micro-SAPO-5.



**Figura 42.** Difratogramas de Raios X de micro-SAPO-5, calcinada e recém-sintetizada.

### 5.2.2 Análise Termogravimétrica.

A Figura 43 mostra a curva de Análise Termogravimétrica (TGA) do precursor micro-SAPO-5, quando aquecida sob ar sintético, onde se observa três regiões de perda de massa. A curva de Análise Termogravimétrica (TGA) mostra na primeira inicialmente uma variação de massa, no intervalo de temperatura entre 26 °C e 110 °C de 6,7% relativa à dessorção de água adsorvida fisicamente na estrutura. Já na segunda observa-se variação de massa, de 3,7%, a partir de 110 °C até 400 °C relativa à queima de material orgânico resultante da queima do direcionador orgânico trietilamina e na terceira a partir de 400° observa-se uma variação de massa de 3,2 %, relativo à queima do direcionador ocluído na região interna da estrutura.



**Figura 43.** Análise termogravimétrica de precursor de SAPO-5.

A Análise Elementar realizada em XRF/EDX para determinação da composição química, da SAPO-5, sintetizado em diferentes temperaturas, (Tabela 4), indica que há influência da temperatura na substituição de fósforo por silício e também de alumínio e fósforo em ilhas de silício, mas não existe uma tendência clara destas substituições conforme pode ser constatado através da Tabela 4.

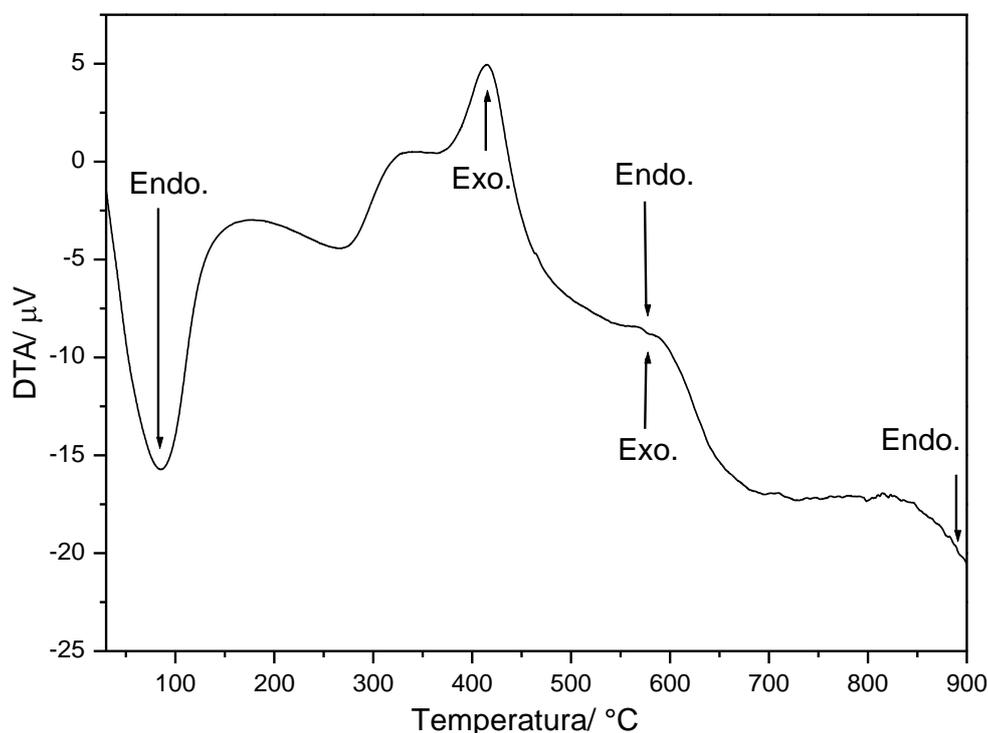
**Tabela 4.** Relação entre a temperatura de síntese da SAPO-5 e a composição da cela unitária.

Temperatura de T.H.*	Cela Unitária
120°C	[Si <sub>1,3</sub> Al <sub>11,9</sub> P <sub>10,8</sub> ]O <sub>48</sub>
140°C	[Si <sub>1,9</sub> Al <sub>10,5</sub> P <sub>11,6</sub> ]O <sub>48</sub>
160°C	[Si <sub>1,3</sub> Al <sub>8,9</sub> P <sub>13,8</sub> ]O <sub>48</sub>
200°C	[Si <sub>1,6</sub> Al <sub>9,2</sub> P <sub>13,2</sub> ]O <sub>48</sub>

\*Tratamento Hidrotérmico.

A Figura 44 apresenta a curva de Análise Termo Diferencial (DTA) obtida do micro-SAPO-5, onde pode se constatar quatro eventos. O primeiro evento observado é endotérmico, no intervalo de temperatura de 26 °C a 110 °C, relativo à dessorção de água adsorvida fisicamente na superfície externa do SAPO-5. O segundo evento é observado em aproximadamente 400 °C e vem a ser, um evento predominantemente

exotérmico, relativo à queima do direcionador trietilamina. O terceiro evento é predominantemente endotérmico apesar de estar em uma faixa de temperatura (aproximadamente 580 °C) que continua ocorrendo à queima do direcionador orgânico. Isso ocorre porque a quantidade de energia absorvida no processo de dessorção de água e aminas ocluídas nos microporos do SAPO-5 é maior do que a quantidade de energia liberada da queima do material orgânico. Já o quarto evento, próximo de 900 °C é endotérmico estando relacionado com a liberação de água por consequência da condensação dos grupos silanóis e sítios ácidos de Brønsted que podem estar presentes nesta estrutura.



**Figura 44.** Análise Termo Diferencial (DTA) de micro-SAPO-5.

### 5.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

A Figura 45 (A) e (B) apresenta a Micrografia do SAPO-5 com ampliações de 750 vezes e 13.000 vezes respectivamente. Como pode ser visto na ampliação de 750 vezes a amostra apresenta boa cristalinidade. A morfologia das partículas é bem regular com geometria próxima de uma esfera. A ampliação de 13.000 vezes, sobre a superfície das partículas, mostra cristais intercrescido de forma e tamanho regular, sendo que, os silicoaluminofosfatos de estrutura AFI, de forma geral, apresentam cristais com geometria ortorrômbica.<sup>84</sup>

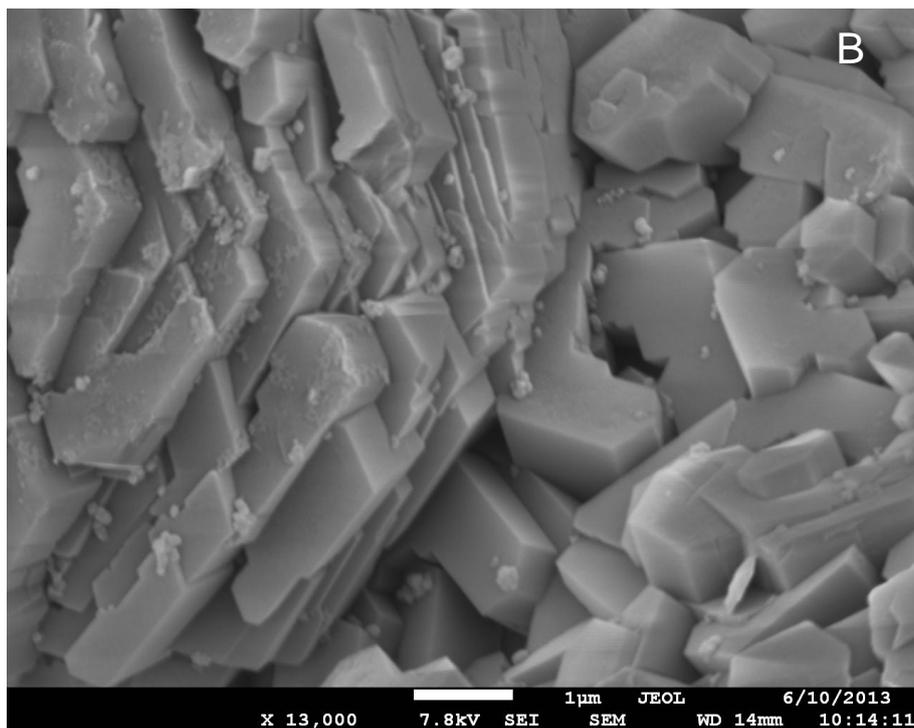
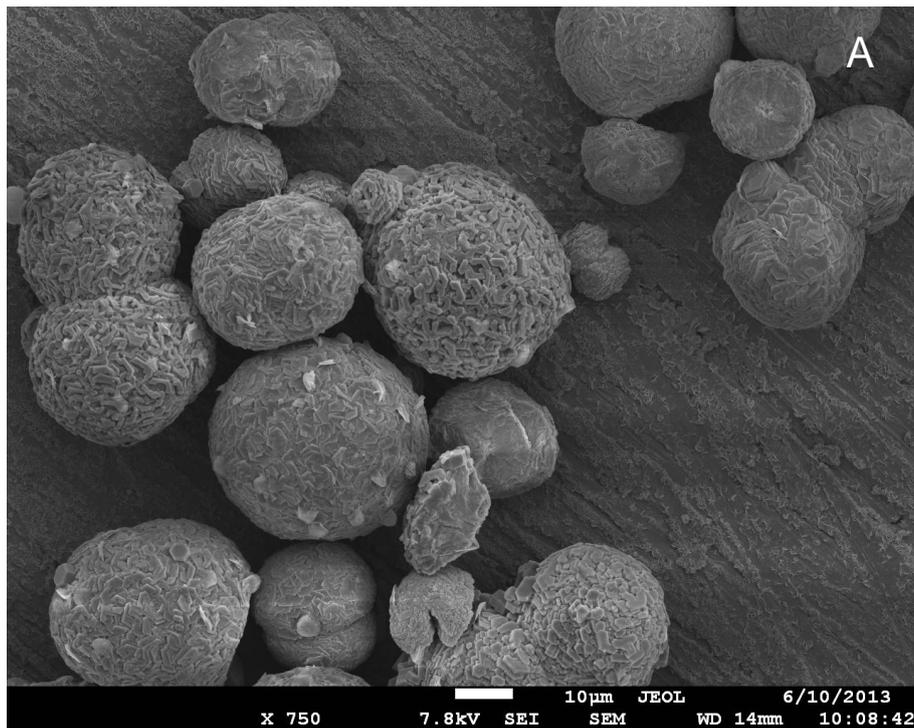
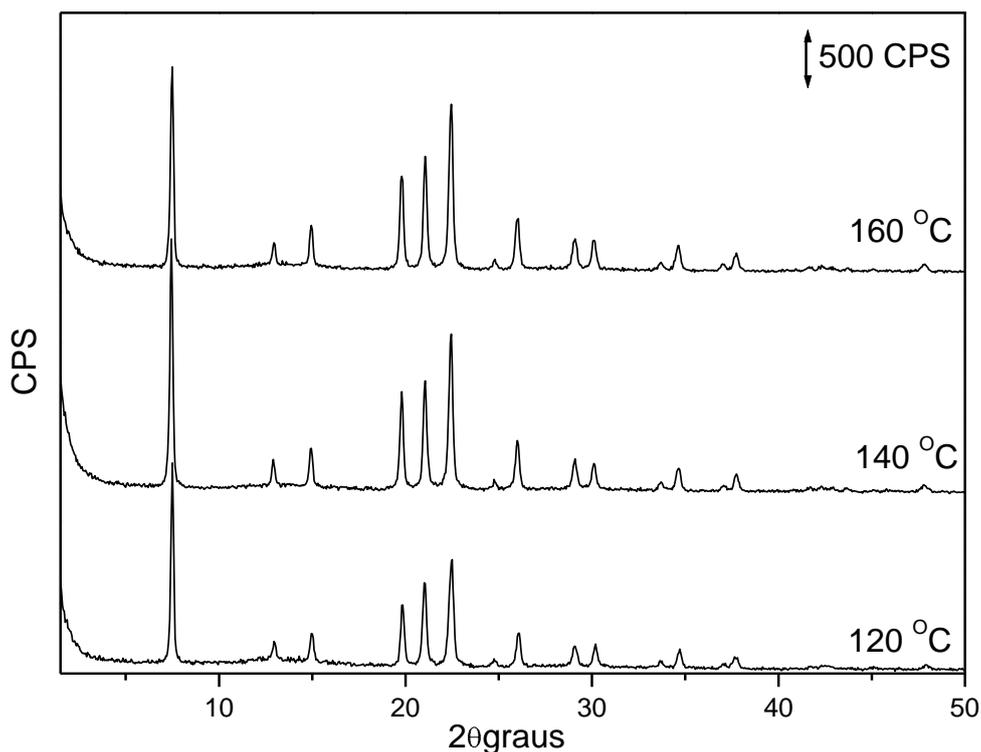


Figura 45. Micrografia do micro-SAPO-5 ampliação de 750 vezes (A) e 13.000 vezes (B).

### 5.3. Estudo da influência da temperatura de tratamento hidrotérmico na obtenção dos precursores micro-SAPO-5.

#### 5.3.1 Difratometria de Raios-X.

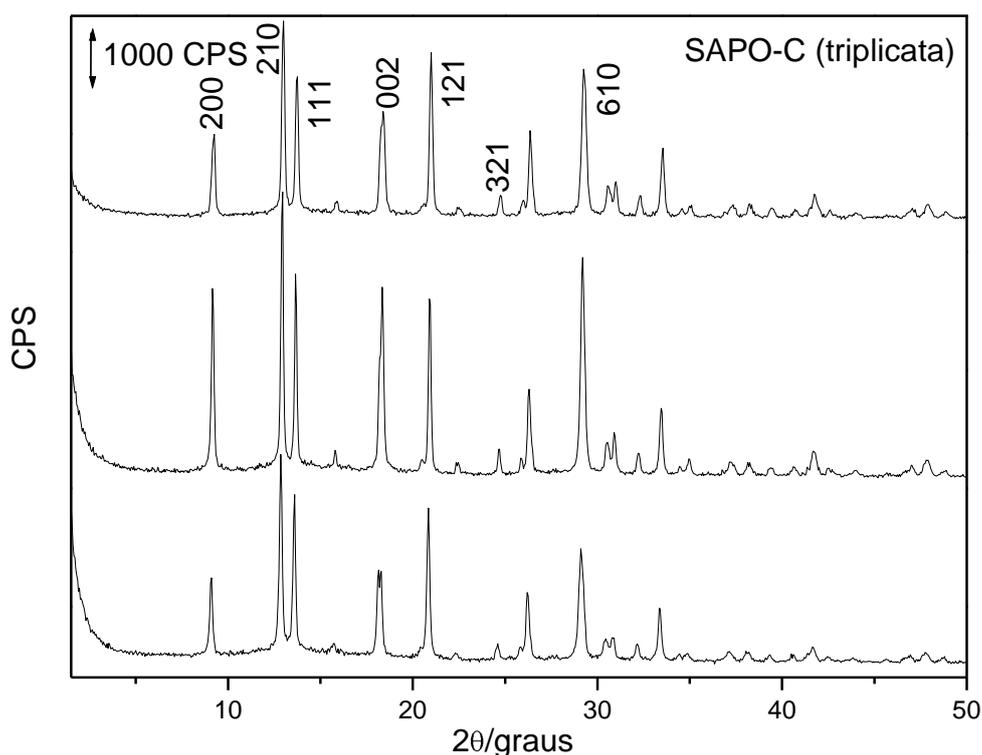
A Figura 46 mostra os Difratomogramas das estruturas dos precursores de micro-SAPO-5 recém-sintetizados, obtidos em estudo realizado sobre a influência da temperatura na formação destas estruturas microporosas. Sendo que por meio destes difratogramas, observa-se que no tratamento hidrotérmico realizado a 120 °C já se observa a formação de estrutura de SAPO-5 (AFI) sem a presença de pseudoboemita. Na temperatura de 140 °C têm-se intensidade de sinal mais intenso que a 120 °C, sugerindo uma melhor organização cristalina, nas temperaturas de 140 °C e também 160 °C.



**Figura 46.** Difratomogramas de Raios X do estudo da temperatura no tratamento hidrotérmico da síntese dos precursores de micro-SAPO-5.

Durante o estudo de temperatura no tratamento hidrotérmico foi realizado um estudo, no qual se tratou hidrotermicamente o gel por 24 horas em banho de areia a temperatura de 120 °C com agitação magnética, sendo obtida a estrutura APC

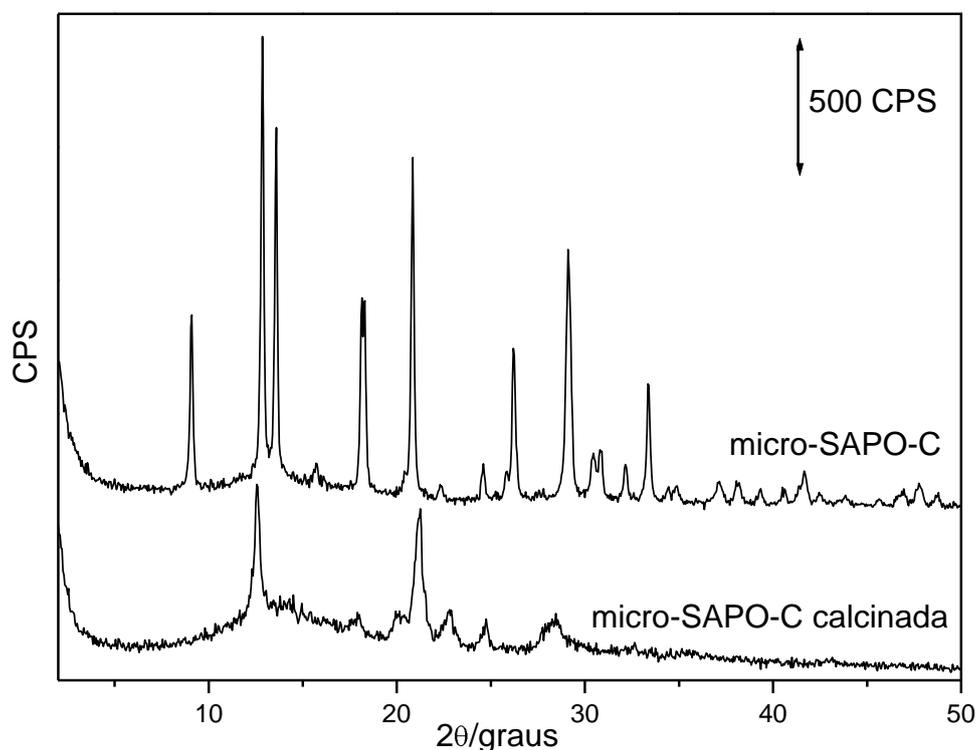
(SAPO-C). A estrutura APC apresenta o Difratoograma característico na Figura 47.<sup>85,86</sup> A cristalinidade da micro-SAPO-C, nas condições de síntese, apresentou-se muito boa, com picos expressivos, em regiões de alto ângulo, onde pode-se citar os picos, 9,0°, 12,9°, 13,6°, 18,2°, 20,8° e 29,1° em  $2\theta$  e seus respectivos planos de reflexão (200), (210), (111), (002), (121) e (610).<sup>86</sup> Assim pode-se constatar a presença de uma única fase cristalina APC, com ótimo grau de organização da mesma, conforme literatura.<sup>85</sup>



**Figura 47.** Difratoogramas de Raios X do gel de SAPO-C obtida sobre tratamento hidrotérmico de 24 horas a temperatura de 120 °C, em banho de área com agitação magnética.

A Figura 48 mostra os Difratoogramas dos precursores micro-SAPO-C calcinada e recém-sintetizada sendo que por meio destes difratogramas pode-se comprovar que o material sintetizado apresenta boa cristalinidade e uma única fase APC, devido a picos com boa intensidade. Entretanto o Difratoograma da estrutura calcinada apresentou uma diminuição na intensidade dos picos, o que demonstra uma grande diminuição da cristalinidade com a calcinação. Sugerindo assim que a calcinação conduziu a uma desorganização ou colapso da estrutura APC, Portanto esta perda, na cristalinidade é devido às condições inadequadas, usadas nesta calcinação, por

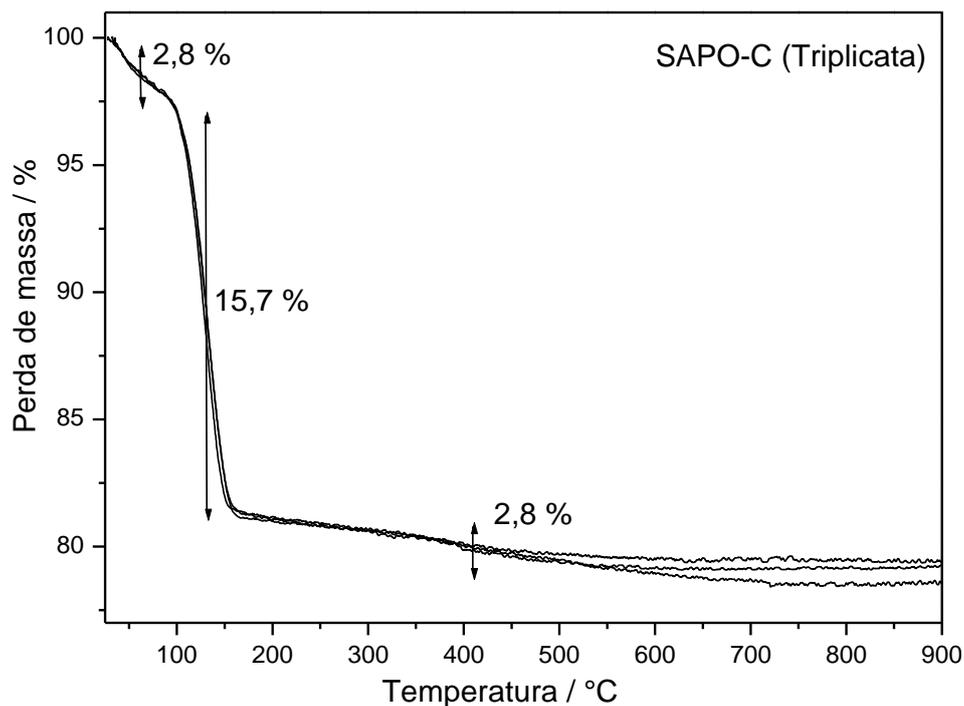
ocasião da qual, foram usadas condições apropriadas à calcinação da estrutura SAPO-5.



**Figura 48.** Difratomogramas de Raios X de micro-SAPO-C calcinada e não calcinada.

### 5.3.2. Análise termogravimétrica.

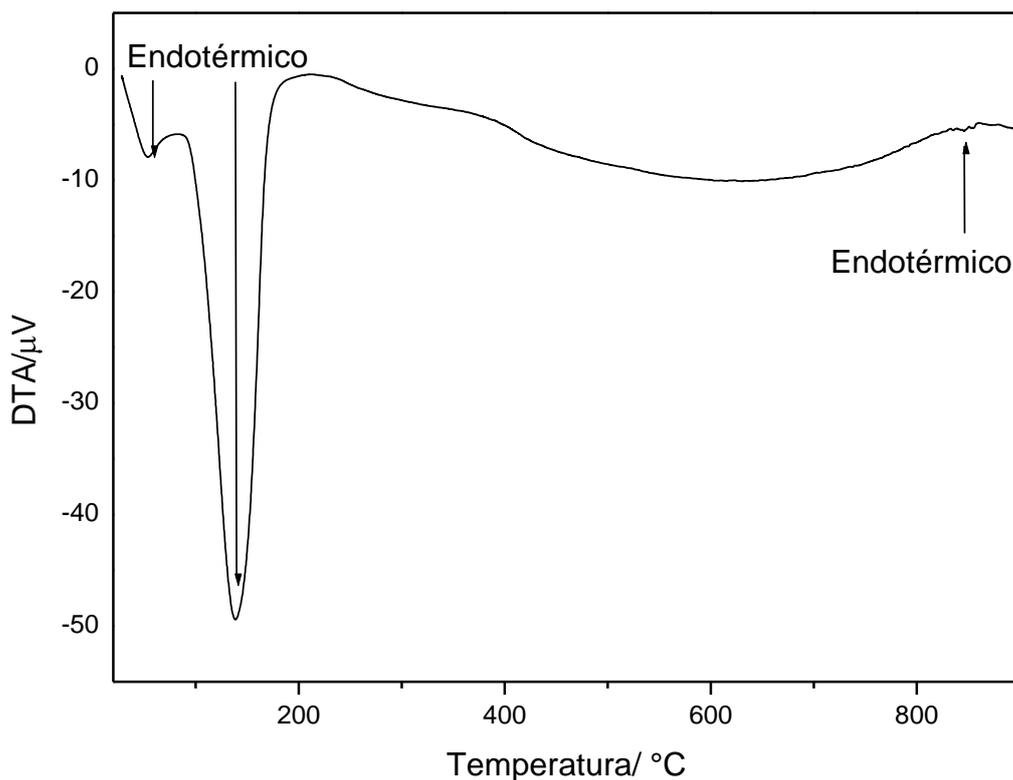
A Figura 49 mostra as curvas da Análise Térmica da meso-SAPO-C. As curvas de Análise Termogravimétrica (TGA) mostram perda de massa de 2,8 % de 26 °C a 130 °C relativa à perda de água adsorvida fisicamente na superfície da estrutura. Observa-se ainda uma grande perda de massa, 15,7 %, a partir de 130 °C até 150 °C relativa à perda de água adsorvida nos retículos cristalinos interno da estrutura e a partir de 150 °C observa-se uma perda de massa de 2,8 %, relativo à decomposição do agente direcionador ocluído na região interna da estrutura.



**Figura 49.** Análise termogravimétrica de SAPO-C obtida por 24 horas de tratamento hidrotérmico, a 120 °C em banho de área com agitação magnética.

A análise realizada para determinar a composição química da cela unitária da SAPO-C calculada a partir do EDX feito da amostra é representada pela seguinte fórmula  $[\text{Si}_{1,6}\text{Al}_{11,1}\text{P}_{19,3}]\text{O}_{64}$ , que mostra a composição molar entre o silício, alumínio e fósforo existente na estrutura da amostra.

A Figura 50 apresenta a curva de Análise Termo Diferencial (DTA) obtida do SAPO-C, onde pode se constatar três eventos. O primeiro evento observado é endotérmico, na temperatura de 90 °C, relativo à dessorção de água adsorvida fisicamente na superfície externa do SAPO-C. O segundo evento é observado em aproximadamente 150 °C e vem a ser, evento também endotérmico, relativo à queima e liberação do direcionador trietilamina e dessorção de aminas neutras ocluídas no interior da superfície. O terceiro evento, próximo de 900 °C é endotérmico estando relacionado com a liberação de água por consequência da condensação dos grupos silanóis e sítios ácidos de Brønsted que podem estar presentes nesta estrutura.



**Figura 50.** Análise Termo Diferencial (DTA) da SAPO-C.

### 5.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

A Figura 51 (A) e (B) apresenta a Micrografia da SAPO-C, obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), com ampliações de 3.700 vezes (A) e 19.000 vezes (B). Como pode ser observado na ampliação de 3.700 vezes, a morfologia geral, dessa amostra, apresenta boa cristalinidade assim como interstícios entre os cristais. As partículas apresentam morfologias aproximadamente esféricas e são formadas por cristais intercrescidos de SAPO-C que pode ser confirmada com a ampliação de 19.000 vezes sobre a superfície de uma dessas partículas.

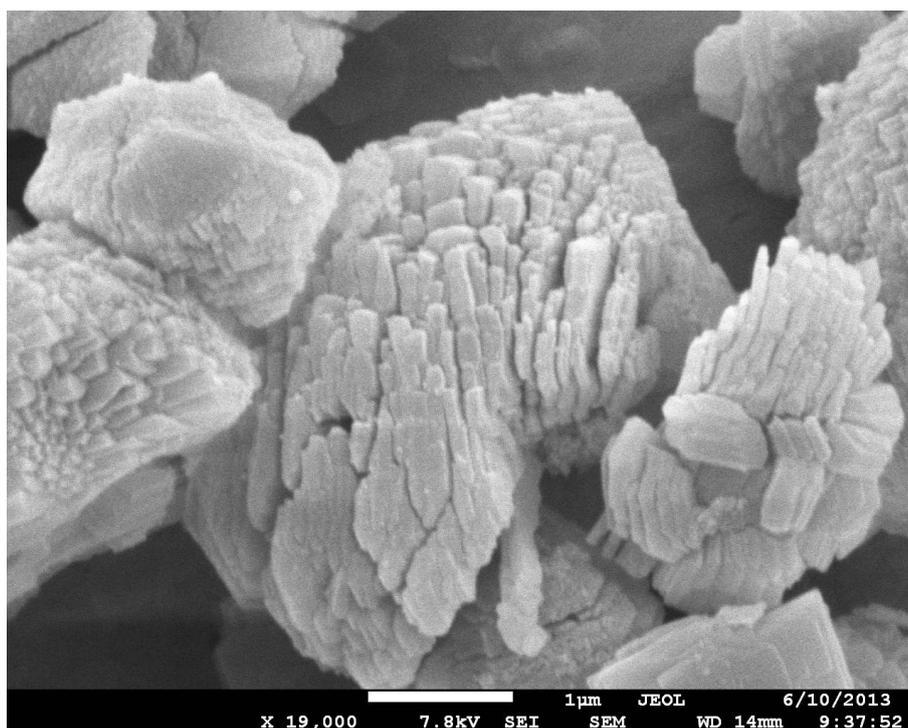
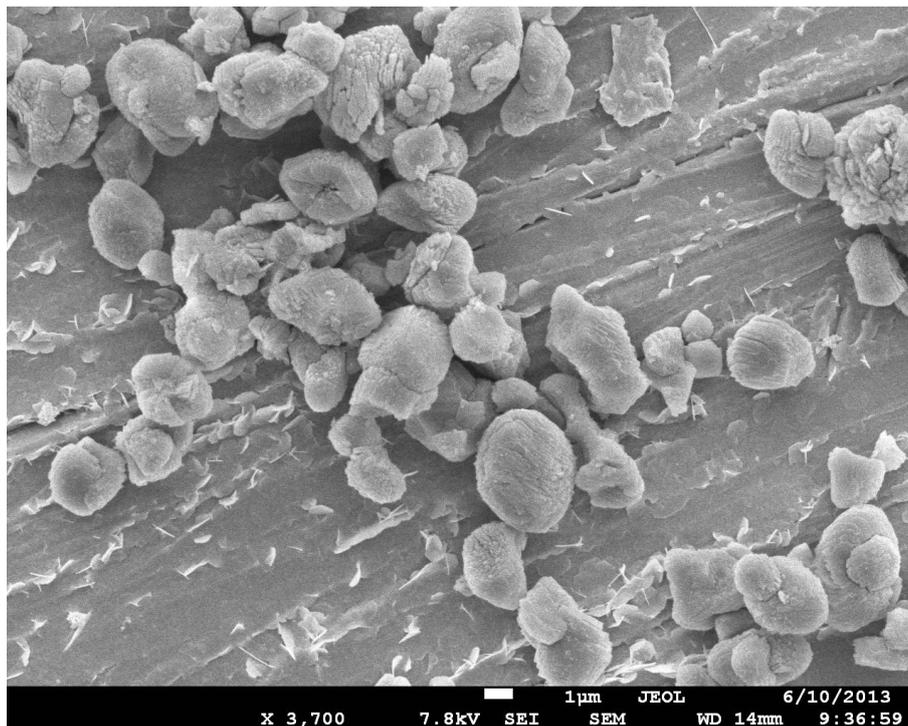


Figura 51. Micrografia do SAPO-C, ampliação de 3700 (A) e 19000(B).

## 5.4. Síntese de micro-meso-SAPO a partir dos precursores microporosos de SAPO-5 e SAPO-C.

### 5.4.1 Difratometria de Raios X.

A síntese do micro-meso-SAPO, sintetizado com precursor micro-SAPO-5 em forma de pó, apresenta nos Difratomogramas de Raios X, Figura 52, a presença de estrutura meso-porosa hexagonal, com pouca organização estrutural, ausência dos picos relativos à reflexão nos planos (110), (200) e (210) em baixo ângulo. Os difratogramas apresentam picos em  $2,2^\circ$  em  $2\theta$  (baixo ângulo) relativo à reflexão do plano (100) porém os Difratomogramas não mostram picos relativos ao precursor, SAPO-5, para todas as amostras, em auto ângulo, portanto esta metodologia não é adequada para a síntese de material micro-meso-SAPO.

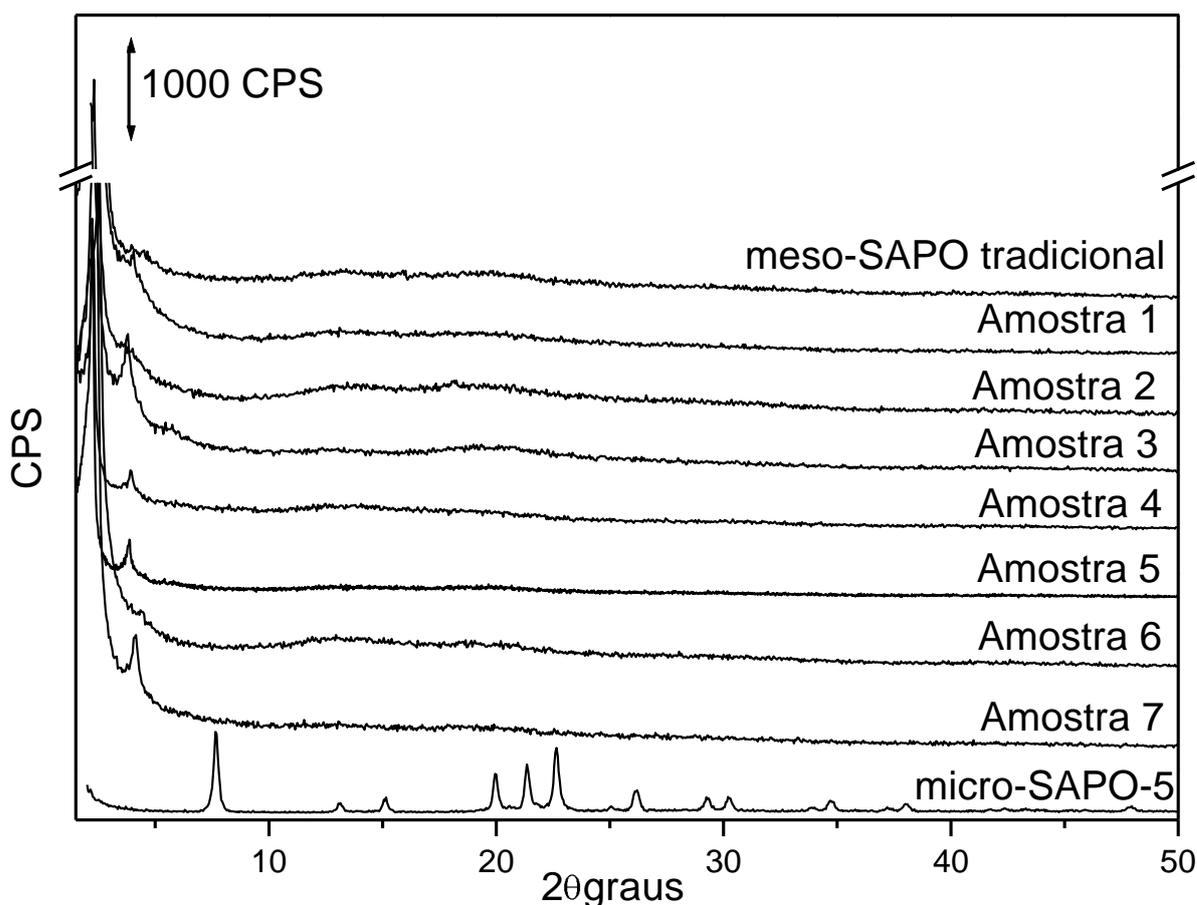
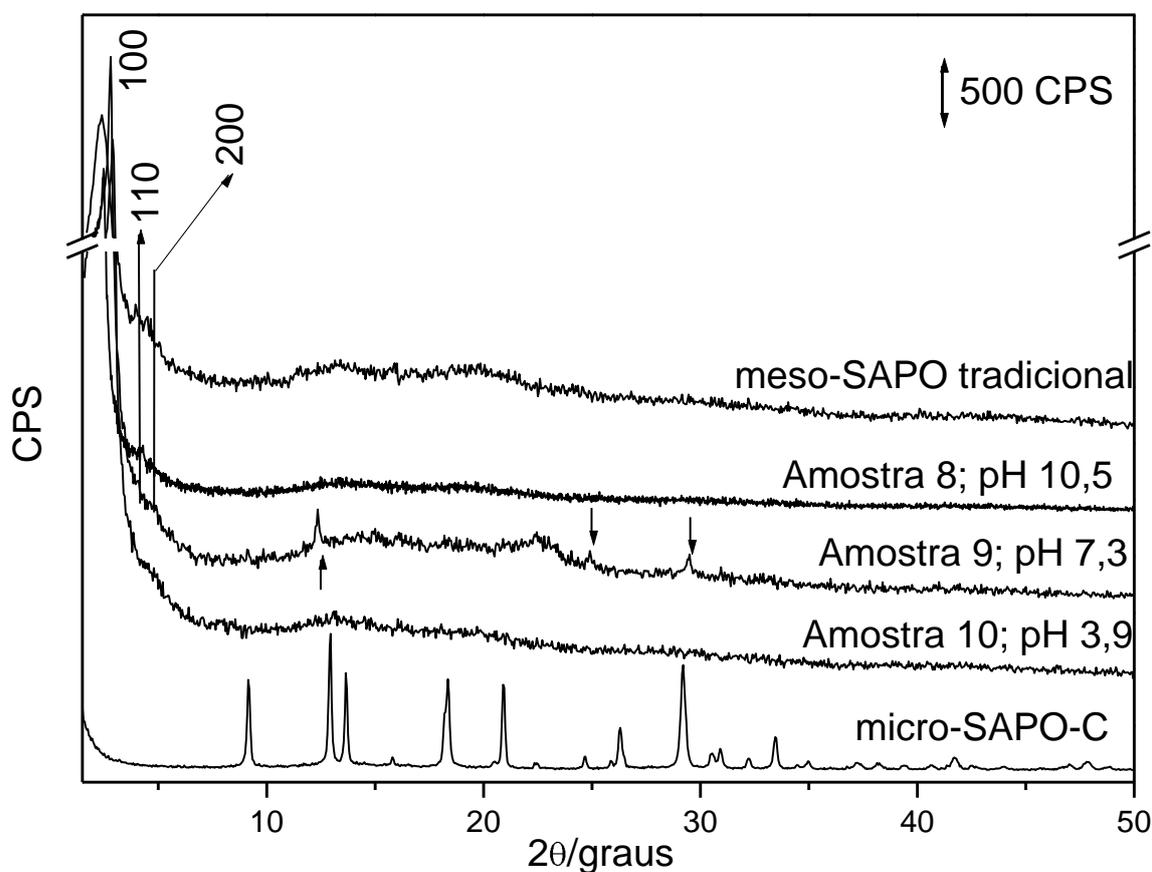


Figura 52. Difratomogramas de raios-X das amostras das estruturas micro-meso-SAPO, obtidas com o pó do micro-SAPO-5.

Contudo as amostras 3, 4, 5, e 7 apresentaram um sinal nas proximidades de  $3,9^\circ$  em  $2\theta$  com reflexão no plano (211) que de acordo com a literatura é da estrutura MCM-48 (cúbica).<sup>87</sup> As estruturas Hexagonal e cúbica apresentam condições de síntese muito próximas, devido a isto as sínteses feitas para obter a meso-SAPO deve ter atingido em certos momentos as condições de síntese para a estrutura MCM-48.

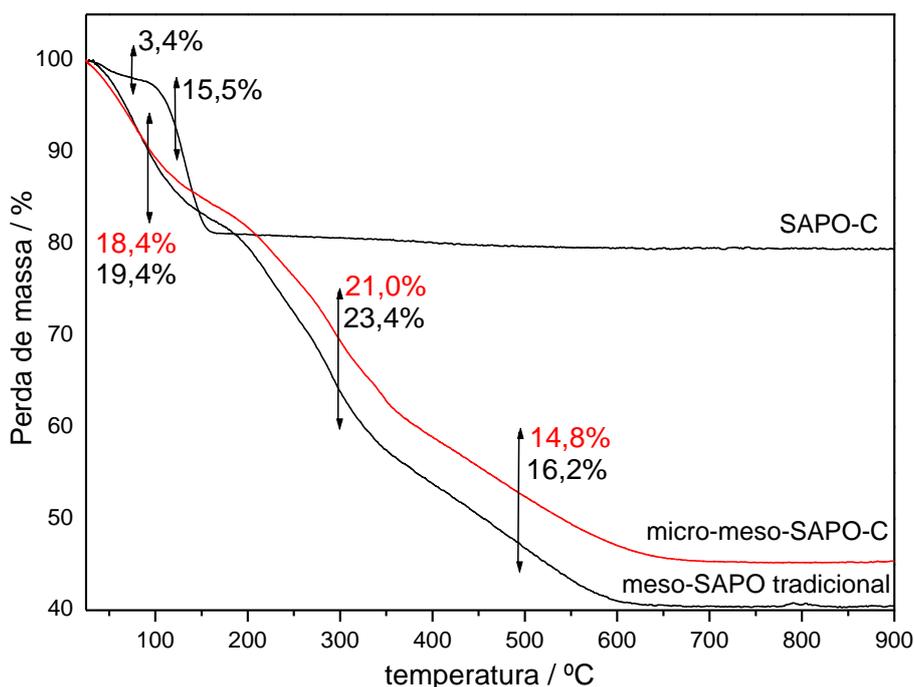
A síntese do micro-meso-SAPO, sintetizado com precursor micro-SAPO-C em estado de gel, onde foi realizado um estudo sobre a influencia do pH da solução, no momento de acrescentar o gel da SAPO-C. Das amostras sintetizadas apenas a realizada em  $\text{pH} = 7,3$  apresenta nos Difratomogramas de Raios X (Figura 53) a presença de estrutura meso-porosa hexagonal, com organização estrutural, comprovada pelos picos em  $2,7^\circ$ ,  $4,2^\circ$  e  $4,8^\circ$  em  $2\theta$  com reflexões nos planos (110), (200) e (210) respectivamente, em baixo ângulo e também picos, em auto ângulo,  $12,3^\circ$ ,  $24,9^\circ$  e  $29,4^\circ$  em  $2\theta$  com reflexões nos planos (210), (321) e (610) respectivamente, relativo a estrutura SAPO-C. Portanto no estudo realizado a amostra preparada com  $\text{pH} = 7,3$  apresenta a melhor condição para síntese do material micro-meso-SAPO-C.



**Figura 53.** Difratomogramas de Raios X: gel de meso-SAPO tradicional, micro-meso-SAPO e SAPO-C.

#### 5.4.2. Análise termogravimétrica

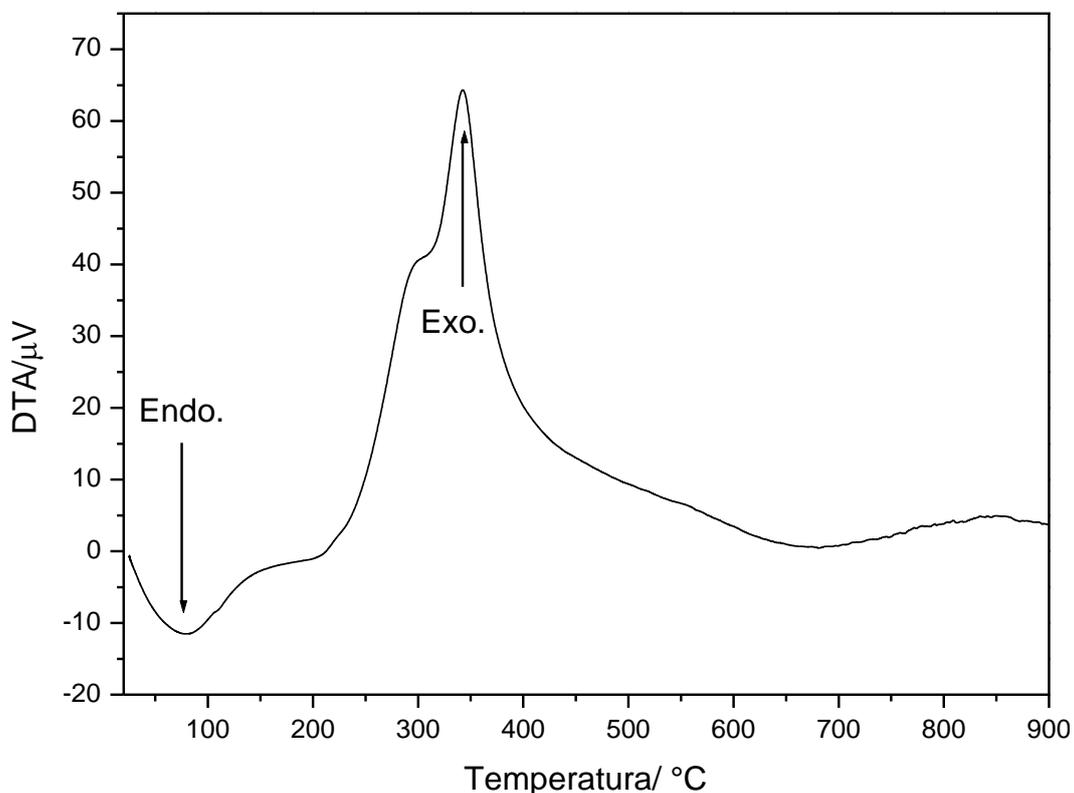
A Figura 54 mostra as curvas da Análise Térmica dos géis de SAPO-C, meso-SAPO tradicional e micro-meso-SAPO-5. Onde a análise da curva do SAPO-C mostra inicialmente uma perda de massa de 3,4 % de 26 °C a 130 °C, relativo à perda de água adsorvida fisicamente na estrutura. Observa-se ainda perda de massa, 15,5 %, acima de 130 °C relativo à decomposição do agente direcionador ocluído na região interna da estrutura. Já as isotermas do meso-SAPO tradicional e do micro-meso-SAPO-5, apresenta perda de massa de 19,4 % e 18,4 %, respectivamente de 26 °C a 160 °C relativa à perda de água adsorvida fisicamente na estrutura. Observa-se ainda uma grande perda de massa, de 23,4 %, e 21,0 % respectivamente a partir de 150 °C até 360 °C relativa à perda de material orgânico resultante da decomposição das cadeias orgânicas do direcionador, e a partir de 360 °C observa-se uma perda de massa de 16,2 % e 14,8 %, respectivamente relativo à dessorção do direcionador na forma de cátion quimissorvido, ocluído na região interna da estrutura.



**Figura 54.** Análise Termogravimétrica do gel de meso-SAPO tradicional, micro-meso-SAPO-C e SAPO-C.

A Figura 55 apresenta a curva de DTA obtida do micro-meso-SAPO, onde pode se constatar 2 eventos. O primeiro evento observado é endotérmico, na faixa de temperatura de 26 °C até 150 °C, relativo à dessorção de água adsorvida fisicamente

na superfície externa da estrutura. O segundo evento é observado na faixa de 300°C até 380°C e vem a ser, um evento exotérmico, relativo à queima do direcionador orgânico e também da liberação de água adsorvida fisicamente na superfície da estrutura.

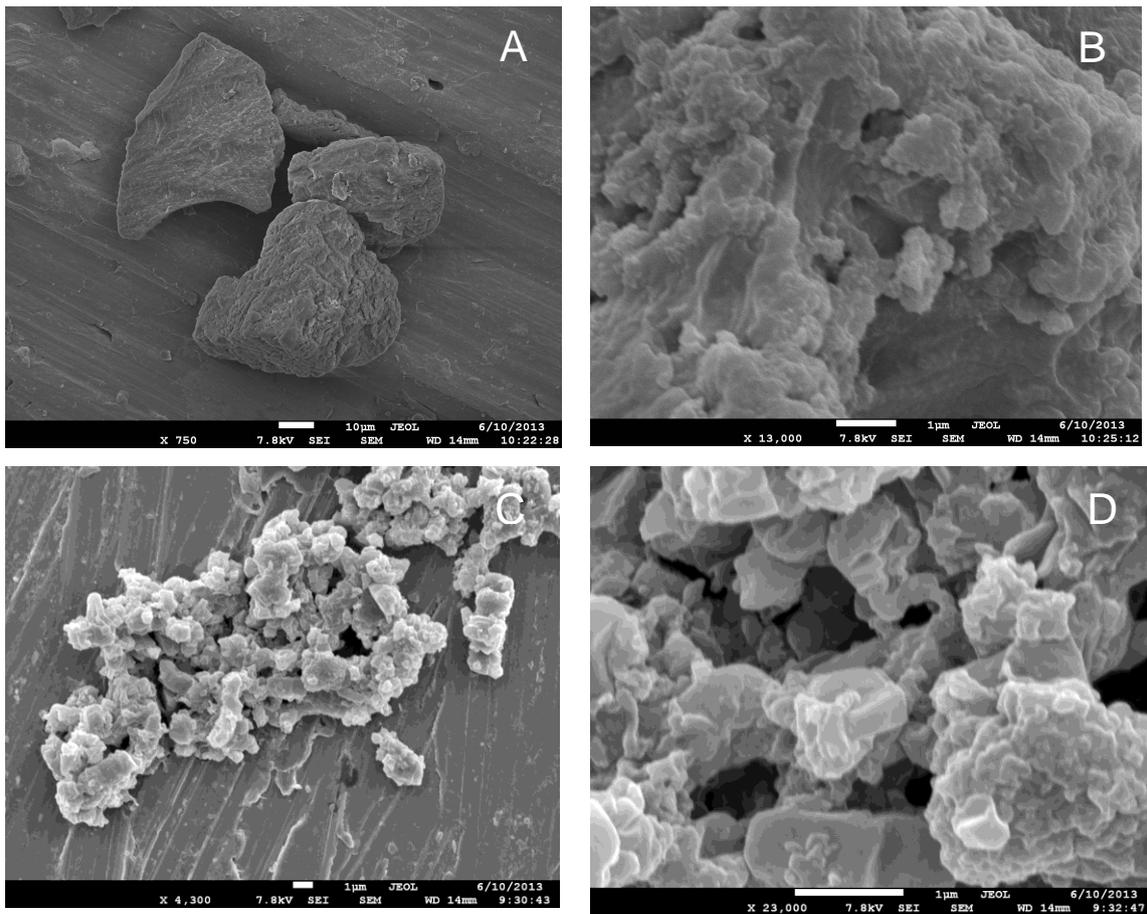


**Figura 55.** Análise Termo Diferencial (DTA) da estrutura micro-meso-SAPO-C.

### 5.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

As Figuras 56 (C) e (D) que são Micrografias da estrutura micro-meso-SAPO-C com diferentes ampliações mostra similaridade com as partículas do meso-SAPO tradicional, cujas Micrografias são apresentadas nas Figuras 56 (A) e (B). De forma geral a morfologia das partículas do micro-meso-SAPO-C é similar a das partículas do meso-SAPO tradicional.

Apesar de verificar picos relativos à estrutura micro-SAPO-C no Difractograma de Raios x da estrutura micro-meso-SAPO-C, não foi encontrado na micrografia da mesma, partículas ou estruturas que lembrem ou que são similares as partículas do micro-SAPO-C.



**Figura 56.** Micrografia do meso-SAPO tradicional ampliada, 750 vezes (A) e 13.000 vezes(B); e estrutura micro-meso-SAPO-C ampliada, 4.300 vezes (C) e 23.000 vezes (D).

Com estes resultados pode-se concluir que o material micro-mesoporoso sintetizado com partículas de SAPO-C podem ter fragmentos da estrutura APC inseridas nas paredes do material micro-mesoporoso.

## 6. Conclusões

A Partir dos resultados de caracterização das amostras obtidas pode-se concluir que foi obtido, com êxito, material, micro-meso-SAPO-C a partir dos géis de Meso-SAPO tradicional e do precursor micro-SAPO-C, através da cristalização das paredes do material meso-SAPO tradicional com cristais de micro-SAPO-C distribuídos nestas paredes. Foram realizados estudos para a síntese da estrutura micro-mesoestruturada, envolvendo medidas de temperatura, pH, tempo de tratamento hidrotérmico e estado físico do precursor microporoso adicionado, durante a cristalização do material meso-SAPO tradicional.

Analisando os Difractogramas de Raios X, constata-se que a síntese realizada com o precursor micro-SAPO-5 em pó mostra pico, em região de baixo ângulo, referente à organização hexagonal mesoporosa. Observa-se também a ausência de pico, relativos à presença do precursor micro-SAPO-5, em regiões de alto ângulo, indicando ausência de micro-SAPO-5 nas paredes do material desejado.

Durante a síntese do precursor micro-SAPO-5, com os experimentos realizados sob agitação magnética foi obtido micro-SAPO-C (APC). O gel de síntese tratado hidrotérmicamente deste material acrescentado durante a cristalização da estrutura meso-SAPO, em pH 7,3 foi o que apresentou a formação do material micro-meso-SAPO-C, conforme os difratogramas de Raios X. Observa-se nestes resultados que em baixo ângulo os picos em 2,7, 4,2 e 4,8 em  $2\theta$  se referem a reflexões nos planos (110), (200) e (210) respectivamente do sistema hexagonal. Já os picos, em alto ângulo, 12,3, 24,9 e 29,4 em  $2\theta$  referentes aos planos (210), (321) e (610) respectivamente, são relativos à estrutura SAPO-C (APC). Associado a este resultado, a ausência de cristais da estrutura microporosa de SASPO-C nas micrografias indicam a possível presença de SAPO-C nas paredes do material micro-mesoestruturado.

Assim no estudo realizado as melhores condições para síntese do material micro-meso-SAPO-C, são as usadas para síntese da estrutura com adição do gel de micro-SAPO-C em pH=7,3.

## 7. Perspectivas

Em estudos futuros ou na continuidade deste trabalho apresentado, nesta oportunidade, sugere-se:

Otimizar o procedimento experimental de forma a obter um entendimento melhor das condições de formação da estrutura micro-meso-SAPO-C quando da adição do gel em pH=7,3.

Realizar um estudo da estrutura micro-meso-SAPO-C com Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução para confirmar a presença do precursor micro-SAPO-C nas paredes da estrutura obtida.

Estudar as propriedades, aplicações e outras condições que levarão a formação do micro-meso-SAPO-C.

Estudar natureza ácida do material obtido de micro-meso-SAPO-C. Avaliar também a estabilidade térmica e características texturais.

## 8. Bibliografia

- <sup>1</sup> Corma, A.; Gonzalez – Alfaro, V.; Orchilles, A.V.;. *Journal of Catalysis*, **2001**, 34, 200.
- <sup>2</sup> Schmidt, W.; *Microporous and Mesoporous Catalysts.*; **2006**, 4, 95.
- <sup>3</sup> Beyer, H.K.; Belenykaja, I.; *Elsevier*, **1980**, 5, 203.
- <sup>4</sup> Szostar, R.; Cahpter 5; *Elsevier*, **1991**, 58, 153.
- <sup>5</sup> Maxwell, I.E.; Stork, W. H. J.; *Elsevier*, **2001**, 137, 747.
- <sup>6</sup> Beck, J.S.; Varluti, J.C.; Roth, W.J.; Leonowicz, M.E.; Kresge, C.T.; Schimitt, K.D.; Chu, C. T. W.; Olson, D.H.; Sheppard, E.W.; McCullen, S.B., Higgins, J.B.; Schlenker, J.A.;. *Journal American Chemical Society*, **1992**, 114, 10834.
- <sup>7</sup> Kresge. C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartulli; Beck, J. S.; *Nature*, **1992**, 359, 710.
- <sup>8</sup> Zhao, D.; Huo, Q.; Feng, j.; Chmelka, F.B.; Stucky, D.G.; *Journal of the Amercian Chemical Society*, **1998**, 120, 6024.
- <sup>9</sup> Taguchi, A.; Schuth, F.; *Microporous and Mesoporous Materials*, **2005**, 77, 1.
- <sup>10</sup> Kloeststra, K.R.; Zandbergen, H. W.; Jansen, J. C.; Vanberkum, H.; *Microporous Mater*, **1996**, 6, 287.
- <sup>11</sup> Corma, A.; Microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis. *Chem. Rev.* **1997**, 97, 2373
- <sup>12</sup> Liu, Y.; Zhang, W.; Pinnavaia, T. J.; *Jornal of the American Chemical Society*, **2000**, 122, 791.
- <sup>13</sup> Qi, J.; *Catalysis Communications*, **2009**, 10, 1523.
- <sup>14</sup> Qi, J.; *Jornal of Porous Material*, **2011**, 18, 69.
- <sup>15</sup> Giannetto, G.; *Zeolitas: caracterisiticas, propiedades y aplicaciones industriales*, editorial Innovacion Tecnologica: Caracas, **1990**.
- <sup>16</sup> Guisnet, M.; Ribeiro, F.R.; *Zeolitas um nanomundo ao serviço da catalise*. Lisboa: *fundação calouste Gulbenkian*, **2004**.
- <sup>17</sup> Luna, F.J.; Schuchardt, U.; Modioficação de zeólitas para uso em catálise , *Química Nova*, **2001**, 24, 885.
- <sup>18</sup> Averbach, S.M.; Carrado, R.A.; Dutta, P.K.; *Handbook of zeolite science and Tecnology, Part II*; **2003**,3.4.
- <sup>19</sup> Newsam, J.M.; Cheetham, A.K.; Day, P.; *Solid state Chemmistry*, New York; oxford university Press, Part I , **1992**, 1, 234.
- <sup>20</sup> Schmidt, W.; *Microporous and Mesoporous Catalysts.*; Em: Richrds, R.; *Surface and nanomolecular catalysis*, **2006**, 4, 98.
- <sup>21</sup> Schmidt, W.; Jobic, H. Krause, C.B.; Karger, J.; *Microp Mesop mater.* **2006**, 90, 299.
- <sup>22</sup> Braga, A.A.C.; Morgon, N.H.; *Química Nova*, **2007**, 30, 178.

- 
- <sup>23</sup> Silva, C.R.D.; *Dissertação de mestrado*, Universidade Federal de São Carlo, Brasil, **2008**.
- <sup>24</sup> Csicserry, S.M.; *Zeolites*, **1984**, 4, 202..
- <sup>25</sup> Payra P, Dutta, PK; *Handbook of Zeolite Science and Technology*, Ohio, USA, **2003**.
- <sup>26</sup> Pieterse, J.A.Z.; *Tese de Pós-Doutorado*, Universiteit twente, Netherlands, **1999**.
- <sup>27</sup> Gonçalves, V.L.C.; *Dissertação de mestrado em ciências*, Universidade federal do Rio de Janeiro, Brasil, **2006**.
- <sup>28</sup> Grecco, S.T.F.; Rangel, M.C.; Gonzáles, E.A.U, *Quim. Nova* **20013**, 1, 36
- <sup>29</sup> Moreno, E.L.; Rajagopal, K.; *Quim. Nova*, **2009**, 32, 538.
- <sup>30</sup> Teraishi, K.; Akanuma, K.; *Microporous Mesoporous Mater* **1997**, 11, 185.
- <sup>31</sup> Barthomeuf, D.; *Materials Chemistry and Physics*, **1987**, 17, 49.
- <sup>32</sup> Pine, L.A.; Maher, P.J.; Wachter, W. *Journal of catalysis*, **1984**, 85, 466.
- <sup>33</sup> Mortier, W.J.; *Journal of catalysis*, **1978**, 55, 138.
- <sup>34</sup> Corma, A.; *Chem. Rev.* **1995**, 95, 530.
- <sup>35</sup> Mirodatos, C.; Barthomeuf, D.; *Chemical Communications*, **1981**, 1, 39.
- <sup>36</sup> Cundy, C.C.; Cox, P. A.; *Chemical Review*, **2003**, 103, 663.
- <sup>37</sup> Urbina, m.m.; *tese de doutorado*, universidade federal de São Carlo. Brasil, **1997**.
- <sup>38</sup> Internacional patent, EXXO móbil W002/26677 A2
- <sup>39</sup> Akolekar, D.B.; *J.Catal.*, **1993** 144 148.
- <sup>40</sup> Lok, B.M.; Marcus, B.K.; Flanigen, E.M. *Eur. Patent*, **1987**, 121, 232.
- <sup>41</sup> Flanigen, E.M.; Patton, R.L.; Wilson, S.T.; *Stud. Surf. Sci. Catal.***1988** 37 13.
- <sup>42</sup> Akolekar, D. B.*J. Chem. Soc., Faraday Trans.***1994** 90 1041.
- <sup>43</sup> Akolekar, D. B.;Bhargava, S.; Foger, K. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*,**1997** 94 55.
- <sup>44</sup> Akolekar, D.B.;, *Appl. Catal.* **1998**,171 261.
- <sup>45</sup> Sastre. G.; Lewis D.W.; Catlow, C. R.A.; *Journal Physical Chemist*, **1996**, 100,22.
- <sup>46</sup> Martens, M.; Martens, J.A.; Grobet, P.J.; Jacobs, P.A.;*Effects of substitution in SAPO-n frameworks on their propesties as acid catalytis*, in Barthomeuf, D.; Derouane, E.G.; Hoelderich, W.; *Plenum Press*, New York, **1990**, pg. 1-52.
- <sup>47</sup> Martins, G.A.V.; Berlier, G.; Coluccia, S.; Pastore, H.O.;Superti, G.B.;Gatti, G.; Marchese, L.; **2007**, 111, 330.
- <sup>48</sup> Barthomeuf, D.; Derouane, E. G.; Hoelderich, W.; *Plenum Press*, New York, **1990**, pg. 1-52.
- <sup>49</sup> Barthomeuf, D.; Man, P. P.; Briend, M.; Peltre, M. J.; Lamy, Beaunier, A.; P.; *Zeolites*, **1991**,11 563

- 
- <sup>50</sup> Martens, M; Mertens, J.A.; Grobet, P.J. and Jacobs, P.A.; *Stud. Sur. Sci. Catal.* **1988**, *37*, 97.
- <sup>51</sup> [HTTP://www.iza-online.org/](http://www.iza-online.org/), acessado em 30 de maio de 2013.
- <sup>52</sup> Beck, J.S.; Kresge, C.T.; Leonowicz, M. E.; Vartuli, J.C.; Roth, W.J.; *American Chemical Society*, **1992**, *114*, 10834.
- <sup>53</sup> Ciesla, V.; Schuth, F.; *Microporus Mesoporous Mater*, **1999**, *27*, 131.
- <sup>54</sup> Costa, M.J. F.; *Dissertação de mestrado*, Universidade Federal do Rio Grande do norte, Brasil, **2008**.
- <sup>55</sup> Zhao, L.; Qin, H.; Wu, R.; Zou, H.; *journal of chromaatography*, **2012**, *1228*, 193.
- <sup>56</sup> Huo, Q.; Margolese, D.I.; Ciela, U.; Demuth, D.G.; Feng, P.; Gier, T.E.; Sieger, P.; Firouzi, A.; Chmelka, B. F.; Schuth, F.; Stucky, G. D.; *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1176.
- <sup>57</sup> Biz, S., Ocelli, M.L.; *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **1998**, *40*, 329.
- <sup>58</sup> Sayari, A., *Stud. Surf. Sci. Catal*, **1996**, *1*, 102.
- <sup>59</sup> Chao, Zi-S.; Ruckenstein, E.; *Langmuir*, **2002**, *18*, 734.
- <sup>60</sup> Schuth, F.; *Phys. Chem.*; **1995**, *99*, 1306.
- <sup>61</sup> [Wikipedia.org/](http://Wikipedia.org/) The Free Encyclopedia/Lyotropic Liquid cristal acessado em 26/05/20013.
- <sup>62</sup> Firrouzi, A.; Kunad, D.; Bull, L.M.; Besir, T. ; Sieger, p.; Huo, Q.; Walker, S.A.; Zasadzinski, J.A.; Glinka, C.; Nicol, J.; *Science*, **2002**, *267*, 1138.
- <sup>63</sup> Soler-Illia, G.J.A.A.; Sanchez, C.; Lebeau, B.; Patarin, J.; *Chemical Reviews*, **2002**, *102*, 4093.
- <sup>64</sup> Ramirez, S.; Dominguez, J.M.; Garcia, L.A.; Mantilla, M.A.; Flores, C.A.; Salmones, J.; Jerônimo, D. *Petroleum Science end Technology*, **2004**, *22*,119.
- <sup>65</sup> Saegusa, T.; *Pure and Applied Chemistry* **1995**, *67*, 196.
- <sup>66</sup> Pastterson, J.M.; Tsai, S.; *Encyclopedia of polymer science end engineering*, Mark, New York, **1989**, *14*.
- <sup>67</sup> Christensem, C.; Johannsen, K.; Tornquist, E.; Schmidt, I.; Topsoe, H.; *Catal. Today*, **2007**, *128*, 117.
- <sup>68</sup> Kloetstra, K.R.; Jansen, J.C.; Van Bekkum, H.J. *Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1997**, 2281.
- <sup>69</sup> Karlsson, A.; Stocker, M. Schimidt, R.; *Microporous Mesoporous Materials*, **1999**, *27*, 181,
- <sup>70</sup> Garcia, R.A.; Serrano, D.P.; Otero,D.; *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **2005**, *74*, 379.
- <sup>71</sup> Pérez-Ramirez, J. Egeblad, K.; Christensen, C.H.; Groen, *Chemical Society Reviews*, **2008**, *37*, 2530.
- <sup>72</sup> Prokesová, P.; Mintova, S.; Cejka, J.; Bein, T. *Microporous and mesoporous mareials* **2003**, *64*, 165.

- 
- <sup>73</sup> Kollar, M.; Mihálvi, R. M.; Pál-Borbélv, G.; Valyon, J.; *Microporous and Mesoporous Materials*, **2007**, *99*, 37
- <sup>74</sup> Roth, W.J.; Kresge, C.T.; Vartuli, J.C.; Leonowicz, M.F.; Fung, A.S.; McCullen, S.B.; in: Beyer, H.K.; Karge, H.G.; Kiricsi, I.; Nagy, J.B.; *Catalysis by Microporous Materials*, **1995**, *94*, 301.
- <sup>75</sup> Roth, W. J.; Vartuli, J.C.; in: Sayari, A.; Jaroniec, M.; *Studies in Surface Science and Catalysis*, **2002**, *141*, 273.
- <sup>76</sup> Ordonsky, V.V.; Murzin, V.Y.; Monakhova, Yu. V.; Zubacvichus, Y.V.; Knyazeva, E.E.; Nesterenko, N.S.; Ivanova, I.I.; *Microporous and Mesoporous Materials*, **2007**, *105*, 101.
- <sup>77</sup> Ivanova, I.I.; Knyazeva, E.E.; *patent RF No. 2282587*, **2006**.
- <sup>78</sup> Ivanova, I.I.; Ponomareva, O.A.; Knyazeva, E.E.; Yuschenko, V.V.; Timoshin, E. S.; Asachenko, E.V.; *Patent RF No. 2288034*, **2006**
- <sup>79</sup> Liu, L.; Xiong, G.; Wang, X.; Cai, J.; Zhao, Z.; *Microporous and Mesoporous Materials*, **2009**, *123*, 221.
- <sup>80</sup> Pastore, H.O.; Oliveira, E.C. *stud surf Sci Catal* **2002**, *141*, 297.
- <sup>81</sup> Masson, N.C.; Pastore, H.O.; *Micropor Mesopor Mater*, **2001**, 44-45, 173.
- <sup>82</sup> Brito, D.F.; Silva, E.F.B.; Ropdrigues, D.P.; Machado, M.C.N.; Silva, M.A.; Simões, V.; Carvalho, M. W.N.C.; Soledade, L.E.B.; Santos I.M.G.; Souza, A.G.; *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **2007**, *87*, 854.
- <sup>83</sup> Treacy, M.M.J.; Higgins, J.B. *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*, **2001** Fourth Revised Edition.
- <sup>84</sup> Höchtel, M.; Jentys, A.; Vierek, H.; *Catalysis Today*, **2001**, *65*, 171.
- <sup>85</sup> Danilina, N.; Krumeich, F.; Van Bokhoven, J.A. *Journal of Catalysis*. **2010**, *272*, 37.
- <sup>86</sup> Treacy, M.M.J.; Higgins, J.B.; *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for zeólitas*. Fourth Revised Edition, **2001**.
- <sup>87</sup> Sawant, D.P.; Vinv, A.; Lefebure, F.; Halligudi, S.B. *Journal of Molecular Catalysis*, **2007**, *262*, 98.