

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

DISSERTAÇÃO

OBTENÇÃO DE ZEÓLITA β MESOPOROSA POR SÍNTESE DIRETA

CARLOS RAYMUNDO FILHO

2011



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

DISSERTAÇÃO

**OBTENÇÃO DE ZEÓLITA β MESOPOROSA
POR SÍNTESE DIRETA**

Carlos Raymundo Filho

Sob a Orientação do Professor Dr.
Lindoal Domiciano Fernandes

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

Seropédica, RJ
Outubro de 2011

547.2

R273o

T

Raymundo Filho, Carlos, 1969-

Obtenção de zeólita β mesoporosa por síntese direta / Carlos Raymundo Filho - 2011.

89 f. : il.

Orientador:Lindoval Domiciano Fernandes.

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

Bibliografia: f. 3-23.

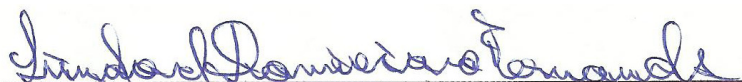
1. Síntese - Teses. 2. Zeólitos - Síntese - Teses. 3. Craqueamento catalítico - Teses. I. Fernandes, Lindoval Domiciano, 1965-. II. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química . III. Título.

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

CARLOS RAYMUNDO FILHO

Dissertação submetida ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, área de Concentração em Tecnologia Química, como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Engenharia Química**.

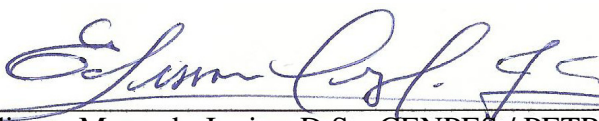
DISSERTAÇÃO APROVADA EM 13 / 10 / 2011



Lindoval Domiciano Fernandes. D.Sc. DEQ / IT / UFRRJ



Sibeles Berenice Castellã Pergher. D.Sc. IQ / UFRN



Edisson Morgado Junior. D.Sc. CENPES / PETROBRAS

AGRADECIMENTOS

Muito obrigado a Deus e Pai do nosso Senhor Jesus Cristo pela oportunidade ímpar da realização desse mestrado, cômescio que sem o Seu amor, cuidado, sabedoria, inteligência e graça, jamais conseguiria chegar aonde cheguei.

Agradeço a minha amada esposa Silvanira que corajosamente entrou comigo nesse mestrado, me apoiando e absorvendo muitas tarefas além das suas, com o fim de ver esse nosso sonho realizado, te amo.

Aos meus filhos Gabriel e Sarah que são minhas razões de existir. Elétricos, lindos e carinhosos, amo vocês.

À minha família, sobretudo a melhor mãe do mundo, que nunca mediu esforços, nem recursos, nem orações para que os cinco filhos tivessem educação e dignidade. Especialmente te agradeço pelas palavras de amor e encorajamento que não me deixaram trancar a faculdade, nem jamais desistir.

Não tem como esquecer a turma de mestrado de 2009-I: Eduardo, Isabel, Carol, Bruna, Joice, Samantha, Talita, Eller, Wagner, Arantes... Pelo companheirismo e trabalho em equipe, lições eternas.

Ao corpo docente do curso de pós-graduação em engenharia química da UFRRJ pelo acolhimento, respeito e confiança depositados a mim que não mediram esforços em transmitir com eficiência e eficácia o conteúdo programático.

Agradeço especialmente ao meu orientador e amigo professor Dr^o Lindoval Domiciano Fernandes que muitas vezes foi como um pai, compartilhando não só seus conhecimentos acadêmicos como também experiência profissional.

Agradeço a banca examinadora composta pela D.Sc. Sibele Berenice Castellã Pergher e o D.Sc. Edisson Morgado, pelas valiosas observações e correções que propiciaram o enriquecimento deste trabalho.

Ao Guilherme e Ícaro pelo valioso suporte oferecido na realização de análises de caracterização no laboratório de catálise.

A Shirley Rocha e Luis Roberto, pelo apoio pessoal e análises de raios X realizados.

Aos Pastores e irmãos da querida Igreja Batista Peniel pelas constantes orações e compreensão das constantes ausências.

Também agradeço àqueles que direta ou indiretamente cooperaram pela realização desse mestrado.

A minha esposa Silvanira, Gabriel e Sarah e família...

Todo amor e gratidão

*“E ouvi toda criatura dizer: Ao que está assentado sobre o trono,
e ao Cordeiro, sejam dadas ações de graças, e honra, e glória,
e poder para todo o sempre, amém.” - Ap.5:13.*

RESUMO

FILHO, Carlos Raymundo. **Obtenção de Zeólita β Mesoporosa por Síntese Direta.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química, Tecnologia Química). Instituto de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2011.

Foram obtidas amostras de zeólita β mesoporosa via síntese direta, utilizando o carbono mesoporoso CMK-3, o carvão ativo e o negro de fumo como direcionadores de mesoporosidade. Para avaliar o efeito desses direcionadores foram preparadas amostras de zeólita β com razões molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SAR) iguais a 25, 60, 90 seguindo procedimentos descritos na literatura e adicionando quantidades diferentes desses direcionadores ao gel de síntese. As amostras preparadas foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX), adsorção de N_2 , dessorção de amônia a temperatura programada (TPD- NH_3) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Foi realizada uma avaliação catalítica de algumas amostras utilizando a reação de craqueamento de n-heptano a 350°C . Para as amostras de zeólita β com razões molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SAR) iguais a 25 e 60 foi observado ligeiro aumento do volume do mesoporos com aumento da quantidade de carvão ativo utilizado. Todas as amostras avaliadas cataliticamente apresentaram seletividades e atividades muito próximas, formando principalmente hidrocarbonetos C_3 e C_4 .

Palavras-chave: direcionadores de carbono, zeólita mesoporosa, craqueamento catalítico

ABSTRACT

FILHO, Carlos Raymundo. Mesoporous β Zeolites were obtained by Direct Synthesis. Dissertation (Master in Chemical Engineering, Chemical Tecnology). Instituto de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2011.

Mesoporous β zeolite samples were obtaining through direct synthesis by using mesoporous carbon molecular sieve CMK-3, activated charcoal and carbon black as templates for mesoporosity. In order to evaluate the effect of these templates, samples of β zeolite presenting $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratios equal to 25, 60 and 90 were prepared following procedures described in the literature and adding different amounts of these templates to the synthesis gel. The β zeolite samples obtained were characterized by X-ray diffraction (XRD), by X-ray fluorescence (XRF), by N_2 adsorption/desorption, by temperature programmed desorption of ammonia (NH_3 -TPD) and by scanning electron microscopy (SEM). An evaluation of some samples was carried out using the n-heptane cracking reaction at 350°C . For the β zeolite samples having $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratio equal to 25 and 60 was observed a slight increase of the mesopore volume as the amount the activated charcoal was increased. All samples presented similar catalytic activity and selectivity, forming mainly C_3 and C_4 hydrocarbons in the n-heptane cracking reaction.

Keywords: carbon templates, mesoporous zeolites, catalytic cracking

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	REVISÃO BIBLIOGRAFICA.....	3
2.1	Histórico.....	3
2.2	Aplicação de Zeólitas.....	6
2.3	Mercado Mundial de Zeólitas.....	6
2.4	Estrutura das Zeólitas.....	8
2.4.1	Subunidades de construção.....	8
2.4.2	Fórmula química da cela unitária.....	11
2.4.3	Classificação dos poros.....	12
2.5	Propriedades das Zeólitas.....	13
2.5.1	Peneira molecular.....	13
2.5.2	Seletividade de forma.....	13
2.5.3	Acidez.....	15
2.6	Propriedades Catalíticas.....	15
2.6.1	Principais fatores que influenciam a síntese.....	16
2.6.2	Mecanismo de formação.....	17
2.6.3	Aspectos cinéticos da síntese.....	17
2.7	Direcionadores de Carbono.....	18
2.7.1	SBA-15.....	18
2.7.2	Carbono mesoporoso CMK-3.....	19
2.7.3	Carvão ativo.....	19
2.7.4	Negro de fumo.....	20
2.8	Obtenção de Zeólitas Mesoporosas.....	20
2.8.1	Obtenção da zeólita β mesoporosa.....	22
2.9	Conclusão.....	22
2.10	Trabalho Motivador.....	23
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	27
3.1	Reagentes.....	27
3.1.1	Preparo de SBA-15.....	27
3.1.2	Síntese de CMK-3.....	28
3.1.3	Procedimento A: Preparo de zeólita β mesoporosa de SAR = 25.....	29
3.1.4	Procedimento B: Preparo de zeólita β mesoporosa de SAR = 60.....	31
3.1.5	Procedimento C: Preparo de zeólita β mesoporosa de SAR = 90.....	32
3.3	Caracterização das Amostras.....	33
3.3.1	Difração de raios X (DRX).....	33
3.3.2	Fluorescência de raios X (FRX).....	34
3.3.3	Carbono residual.....	34
3.3.4	Adsorção/dessorção de N_2	34
3.3.5	Dessorção de amônia a temperatura programada (TPD- NH_3).....	35
3.3.6	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	35
3.3.7	Avaliação catalítica.....	36
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	37
4.1	Direcionadores de Carbono.....	37
4.1.1	Carbono mesoporoso CMK-3.....	39
4.1.2	Carvão ativo.....	41
4.1.3	Negro de fumo.....	41
4.2	Procedimento A.....	42

4.3	Procedimento B	56
4.4	Procedimento C	61
4.5	Acidez e Teste de Catalítico	65
4.5.1	Acidez	65
4.5.2	Teste Catalítico	66
5	CONCLUSÃO	67
6	SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	68
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	69
8	ANEXO	77
8.1	PUBLICAÇÕES E PARTICIPAÇÕES CIENTÍFICAS	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Cronologia de trabalhos pioneiros sobre zeólitas.....	4
Tabela 2 - Etapas de Desenvolvimento de importantes zeólitas sintéticas.....	5
Tabela 3 - Propriedades texturais dos direcionadores de mesoporosidade utilizados.....	39
Tabela 4 - Propriedades texturais e composição química das amostras de zeólita β	45
Tabela 5 - Propriedades texturais e composição química das amostras de zeólita β	58
Tabela 6 - Propriedades texturais e composição química das amostras de zeólita β	63
Tabela 7 - Acidez total por TPD/ NH_3 das amostras de zeólita β preparadas de.....	65
Tabela 8 - Atividade e estabilidade catalítica para a reação de craqueamento de n-heptano...	66

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Gráfico representativo do consumo mundial de zeólitas em 2008 (DAVIS, 2008). .	7
Figura 2 - Arranjo estrutural das zeólitas	8
Figura 3 - Unidades de construção secundária (SBU), cada vértice ou terminal é um átomo T e na mediana entre dois T, localiza-se um átomo de O (MEIER, 1992).....	9
Figura 4 - Poliedros presentes em estruturas zeolíticas: α (26-edro) ou cubooctaedro truncado; β (14-edro) ou octaedro truncado; D8R ou duplo anel de 8 membros; D6R ou duplo anel de 6 membros (prisma hexagonal); γ (18-edro); ϵ (11-edro); D4R ou duplo anel de 4 membros (DRZAT, 1985).	10
Figura 5 - a) Estrutura de uma zeólita A e destaque para uma caixa sodalita ou β . b) destaque para a supercaixa α . c) destaca a interconectividade das caixas sodalitas para formar os canais tridimensionais. d) destaca a abertura do poro de 8 anéis (IUPAC, 2001).....	11
Figura 6 - Seletividade de forma em peneiras moleculares (SMART, 1992)	14
Figura 7 - Sítios de Brönsted e de Lewis.....	15
Figura 8 - Síntese hidrotérmica de zeólita (CUNDY, 2003).....	18
Figura 9 - Representação esquemática da síntese do CMK-3 (SANTOS, 2008).....	19
Figura 10 - MET da zeólita β sem adição de negro de fumo.....	24
Figura 11 - MET da zeólita β com adição de negro de fumo C/Si = 1.....	25
Figura 12 - MET da zeólita ZSM-12 sem adição de negro de fumo.....	25
Figura 13 - MET da zeólita ZSM-12 com adição de negro de fumo C/Si = 2	26
Figura 14: diagrama de preparo da sílica mesoporosa SBA-15	28
Figura 15: Diagrama de preparo do carbono mesoporoso CMK-3	29
Figura 16: Diagrama de preparo de zeólita β mesoporosa de SAR = 25	30
Figura 17: Diagrama de preparo de zeólita β mesoporosa de SAR = 60	31
Figura 18: Diagrama de preparo de zeólita β mesoporosa de SAR = 90	32
Figura 19 - Rampa de temperatura de calcinação das amostras de zeólitas β para eliminação de orgânicos e vapor d' água de síntese.	33
Figura 20 - (a) Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ e (b) distribuição de tamanho dos poros (BJH), (c) difratograma de raios X da amostra da SBA-15.....	38
Figura 21 - (a) Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ e (b) distribuição de tamanho dos poros (BJH), (c) difratograma de raios X da amostra da CMK-3.	40
Figura 22 - Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ e (b) distribuição de tamanho dos poros (BJH) da amostra de carvão ativo.....	41
Figura 23 - Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ e (b) distribuição de tamanho dos poros (BJH) da amostra de negro de fumo.	42
Figura 24 - (a) Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ , (b) distribuição de tamanho dos poros (BJH), (c) difratograma de raios X e (d) microscopia de eletrônica de varredura (MEV) da amostra de zeólita β de relação molar SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 25 sem adição de direcionador (amostra A-25).....	44
Figura 25 - (a) Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ , (b) distribuição de tamanho dos poros (BJH), (c) difratograma de raios X e (d) microscopia de eletrônica de varredura (MEV) da amostra de zeólita β de relação molar SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 25 com adição de 1,125g de CMK-3 (amostra A25-K (0,125)).	46
Figura 26 - (a) Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ , (b) distribuição de tamanho dos poros (BJH), (c) difratograma de raios X de zeólita β de relação molar SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 25 com adição de 2,25g de CMK-3 (amostra A25-K (0,250)).	47

Figura 27- (a) Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ , (b) distribuição de tamanho dos poros (BJH), (c) difratograma de raios X de zeólita β de relação molar SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 25 com adição de 4,5g de CMK-3 (amostra A25-K (0,500)).	48
Figura 28 - (a) Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ , (b) distribuição de tamanho dos poros (BJH), (c) difratograma de raios X e (d) microscopia de eletrônica de varredura (MEV) da amostra de zeólita β de relação molar SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 25 com adição de 2,25g de carvão ativo (amostra A25-C(0,250)).	49
Figura 29 - (a) Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ , (b) distribuição de tamanho dos poros (BJH), (c) difratograma de raios X da amostra de zeólita β de relação molar SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 25 com adição de 4,5g de carvão ativo (amostra A25-C (0,500)).	50
Figura 30 - (a) Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ , (b) distribuição de tamanho dos poros (BJH), (c) difratograma de raios X da amostra de zeólita β de relação molar SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 25 com adição de 9,0g de carvão ativo (amostra A25-C (1,000)).	51
Figura 31 - (a) Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ , (b) distribuição de tamanho dos poros (BJH), (c) difratograma de raios X da amostra de zeólita β de relação molar SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 25 sem adição de negro de fumo (amostra A25-N (0,0)).	52
Figura 32 - (a) Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ , (b) distribuição de tamanho dos poros (BJH), (c) difratograma de raios X da amostra de zeólita β de relação molar SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 25 com adição de 2,25g de negro de fumo (amostra A25-N (0,250)).	53
Figura 33 - (a) Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ , (b) distribuição de tamanho dos poros (BJH), (c) difratograma de raios X da amostra de zeólita β de relação molar SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 25 com adição de 4,5g de negro de fumo (amostra A25-N (0,500)).	54
Figura 34 - (a) Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ , (b) distribuição de tamanho dos poros (BJH), (c) difratograma de raios X da amostra de zeólita β de relação molar SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 25 com adição de 9,0g de negro de fumo (amostra A25-N (1,000)).	55
Figura 35 - (a) Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ , (b) distribuição de tamanho dos poros (BJH), (c) difratograma de raios X e (d) microscopia de eletrônica de varredura (MEV) da amostra de zeólita β de relação molar SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 60 sem adição de carvão ativo (amostra B60).	57
Figura 36 - (a) Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ , (b) distribuição de tamanho dos poros (BJH), (c) difratograma de raios X e (d) microscopia de eletrônica de varredura (MEV) da amostra de zeólita β de relação molar SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 60 com adição de 5,0g carvão ativo (amostra B60-C (1,20)).	58
Figura 37 - (a) Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ , (b) distribuição de tamanho dos poros (BJH), (c) difratograma de raios X de zeólita β de relação molar SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 60 com adição de 20g de carvão ativo (amostra B60-C(4,80)).	59
Figura 38 - (a) Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ , (b) distribuição de tamanho dos poros (BJH), (c) difratograma de raios X de zeólita β de relação molar SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 60 com adição de 40g carvão ativo (amostra B60-C(9,60)).	60
Figura 39 - (a) Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ , (b) distribuição de tamanho dos poros (BJH), (c) difratograma de raios X de zeólita β de relação molar SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 90 sem adição de carvão ativo (amostra C90).	62
Figura 40 - difratograma de raios X da amostra de zeólita β de relação molar SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 90 com adição de 15g carvão ativo (amostra C90-C (3,45)).	63
Figura 41 - difratograma de raios X da amostra de zeólita β de relação molar SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 90 com adição de 35g carvão ativo (amostra C90-C (6,92)).	64
Figura 42 - (a) Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ , (c) difratograma de raios X da amostra de zeólita β de relação molar SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 90 com adição de 70g carvão ativo (amostra C90-C (16,1)).	64

1 INTRODUÇÃO

As zeólitas são aluminossilicatos microporosos cristalinos que englobam um grande número de minerais naturais e sintéticos amplamente utilizados nas indústrias química e petroquímica, principalmente como catalisadores, adsorventes e trocadores iônicos (BHATIA, 1990).

Desde o início da aplicação industrial das zeólitas em 1950, a síntese das zeólitas tomou desenvoltura, haja vista que se conhecem mais de 10.000 patentes sobre esses materiais. Nesse cenário destaca-se a zeólita β de topologia tipo BEA, a antecessora da tão conhecida série das zeólitas (ZSM), primeiramente mencionada e patenteada pela MOBIL “Socony Mobil Oil Company” em 1967 (NEWSAM, 1988).

As zeólitas possuem propriedades físico-químicas notadamente reconhecidas e exploradas, dentre elas podem-se destacar as propriedades texturais, tais como a forma e a estrutura dos poros, canais e cavidades. A estrutura da zeólita β possui propriedades desejáveis em um catalisador para ser utilizado na indústria petroquímica, dentre elas podemos citar: grande estabilidade hidrotérmica, poros de diâmetros relativamente largos e grande área superficial, além de sítios ácidos muito fortes (CORMA, 2003).

Zeólitas são amplamente utilizadas como catalisadores heterogêneos microporosos e extremamente ácidos para processar frações pesadas do petróleo (CORMA, 1995). Os microporosos com cerca de 10^Å de diâmetro médio fornecem ao catalisador a importante função de atividade e seletividade de forma, bem como promovem a transferência de massa de reagentes e produtos (RUTHVEN, 2001).

Infelizmente, materiais microporosos não podem ser utilizados como catalisadores para as reações envolvendo moléculas volumosas por causa de seus poros pequenos, limitando gravemente o campo de aplicação em reações envolvendo moléculas volumosas (CUNDY, 2003).

Muitas pesquisas têm sido feitas para solução desse problema que pode ser contornado através da geração de mesoporos através de síntese direta ou tratamento pós-síntese da zeólita. A geração de mesoporosidade na zeólita por síntese direta pode vir da criação de partículas muito pequenas em espaço confinado, conhecidos como nanocristais (SCHMIDT, 2000), ou usando *templates* (direcionadores) de mesoporos como negro de fumo, o aerogel de carbono, carbonos mesoporosos, CaCO₃, polímeros catiônicos, aerossol orgânico.

OBJETIVOS

Este trabalho visa à obtenção de zeólita β apresentando mesoporos gerados por métodos de síntese direta utilizando-se carbono mesoporoso CMK-3, carvão ativo e negro de fumo como direcionadores de mesoporos no gel de síntese.

Os objetivos específicos são:

- Gerar mesoporos em zeólita β de composição molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SAR) = 25 utilizando CMK-3, carvão ativo e negro de fumo com diferentes razões atômicas C/Si.;
- Gerar mesoporos em zeólita β de composição molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SAR) = 60 utilizando carvão ativo com diferentes razões atômicas C/Si.;
- Gerar mesoporos em zeólita β de composição molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SAR) = 90 utilizando carvão ativo com diferentes razões atômicas C/Si.;
- Caracterizar todas as amostras de zeólita β obtidas por difração de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX), adsorção de N_2 , dessorção de amônia a temperatura programada (TPD- NH_3) e microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- Avaliar cataliticamente algumas amostras utilizando a reação de craqueamento de n-heptano a 350°C.

2 REVISÃO BIBLIOGRAFICA

2.1 Histórico

A história das zeólitas teve início em 1756 com a descoberta da estilbita ($\text{NaCa}_2\text{Al}_5\text{Si}_{13}\text{O}_{36}\cdot 14\text{H}_2\text{O}$), pelo químico e mineralogista sueco Axel Frederick Cronstedt, que intumescia quando aquecida por uma chama, assim, deu origem a família dos aluminossilicatos hidratados chamado zeólitas. A palavra zeólita é derivada das palavras gregas *zeo e lithos* - zeólita, pedra que ferve (CRONSTEDT, 1756).

As zeólitas por um longo período foram utilizadas como peças decorativas de joalheria, porém com a descoberta de grandes bacias sedimentares, houve uma rápida mudança na utilização desse mineral (Tabela 1) (BEKKUM, 1991), haja vista que hoje já se tem conhecimento de cerca 40 zeólitas naturais e mais de 130 sintéticas (Tabela 2) (THOMAS, 1994).

Tabela 1 - Cronologia de trabalhos pioneiros sobre zeólitas

1756	Cronstedt descobriu a estilbita
1777	Fontana descreveu o fenômeno de adsorção em carvão.
1845	Way descobriu que determinados tipos de solos tinham a propriedade de reter sais de amônia, e Breck constatou que os silicatos hidratados de alumínio no solo eram os responsáveis pela troca iônica.
1862	A primeira síntese produzida por St. Clair Deville, data de 1862, que produziu a levynita através do aquecimento em tubo de vidro, a 170°C, de uma solução aquosa de silicato de potássio e aluminato de sódio.
1925	Weigel e Steinholf foram os primeiros a constatar que a zeólita chabazita absorvia seletivamente moléculas orgânicas menores e rejeitava as maiores.
1932	McBain denominou esse fenômeno de peneiramento molecular, e já nas décadas de 40 e 50, as pesquisas sobre as propriedades das zeólitas tomaram um impulso muito grande. A partir de então, ficou claro o potencial de utilização das zeólitas em processos industriais.
1951	É outorgada à Barrer (1951), a primeira síntese da zeólita analcima, que foi adequadamente caracterizada por difração de raios-x, o que até então não havia sido feito.

Tabela 2 - Etapas de Desenvolvimento de importantes zeólitas sintéticas.

1930 -1940`s	Trabalhos de Barrer em síntese e adsorção
1949 -1954	Descoberta e síntese das zeólitas A, X e Y (Milton e Breck)
1954	Comercialização das zeólitas A, X, Y (Union Carbide)
1959	Secagem e separação de n-isoalcanos
1962	<i>A Mobil Oil Company</i> introduziu o uso da zeólita X no craqueamento catalítico.
1960 -1970`s	Síntese das zeólitas ZSM-5 ou MFI (Mobil), USY (Grace) que proporcionaram o desenvolvimento de numerosos processos comerciais seletivos: conversão do metanol em gasolina (MTG), <i>dewaxing</i> , isomerização de xilenos, etc.
1974	Uso da zeólita A no fabrico de detergentes, em substituição aos poluentes polifosfatos utilizados.
1980`s	Tratamento pós-síntese (desaluminação, substituição isomórfica).
1982 -1986	Síntese de aluminofosfatos, SAPO, MeAPO, etc., aplicado á <i>isodewaxing</i> , e conversão de metanol em olefinas (MTO)
1983	Síntese de titanossilicatos TS1: aplicado a hidroxilação de fenol.
1992	Síntese de peneiras moleculares mesoporosas MCM41 (Mobil).
1994 – 1998	Síntese de zeólitas nanocristalinas.

2.2 Aplicação de Zeólitas

As principais aplicações das zeólitas são (DUNNE, 2010):

- Adsorventes
- Dessecantes
- Processos de separação
- Purificação e secagem de gases e líquidos
- Separação de parafinas lineares de ramificadas, sendo que para estes fins são usadas zeólitas sintéticas (A, X) e naturais (erionita, chabazita, mordenita)
- Catalisadores de refino de petróleo: craqueamento catalítico de gasóleo (Y, ZSM-5), hidrotratamento (Y, mordenita) e hidroisomerização (mordenita e ZSM-5).
- Catalisadores na indústria petroquímica: alquilação de aromáticos (ZSM-5), isomerização de xilenos (ZSM-5) e desproporcionamento de aromáticos (mordenita e ZSM-5).
- Como suporte de catalisadores
- Detergentes atuando no amolecimento de águas duras (zeólita A)
- Também para tratamento de águas residuais e de efluentes nucleares, para ração animal e para condicionamento de solos.

2.3 Mercado Mundial de Zeólitas

Em 1988 o consumo de zeólitas distribuídos entre Japão, oeste europeu e Estados Unidos, como mostra a Figura 1, era de 550.000 toneladas/ano (SNIART, 1988).

O maior uso de zeólitas sintéticas é destinado à formulação de detergentes em pó, todavia nos países desenvolvidos tem-se observado declínio do seu uso devido a substituição por detergentes líquidos que não contém zeólita, popularização de máquinas de lavar mais eficientes que requerem menos água e detergentes, produção de zeólitas com melhor performance, entre outras.

O segundo maior uso de zeólitas, cerca de 17% do volume total da produção em 2008 foi destinado á produção de catalisadores. Estes catalisadores são usados principalmente para o craqueamento catalítico de petróleo e em menor escala para hidrocraqueamento e síntese química.

O terceiro maior uso de zeólitas é para adsorventes e dessecantes, estimado em 10% do volume de 2008; com crescente demanda para desumidificação de correntes gasosas da indústria petroquímica e em sistemas de geração de oxigênio.

Em resumo, quase toda zeólita produzida é destinada ao refino de petróleo ou à síntese de produtos petroquímicos. Catalisadores de FCC (catalisador de craqueamento em leito fluidizado) que usam zeólitas USY ingrediente ativo, absorvem cerca de 95% desse volume (DAVIS e INOBUCHI, 2008).

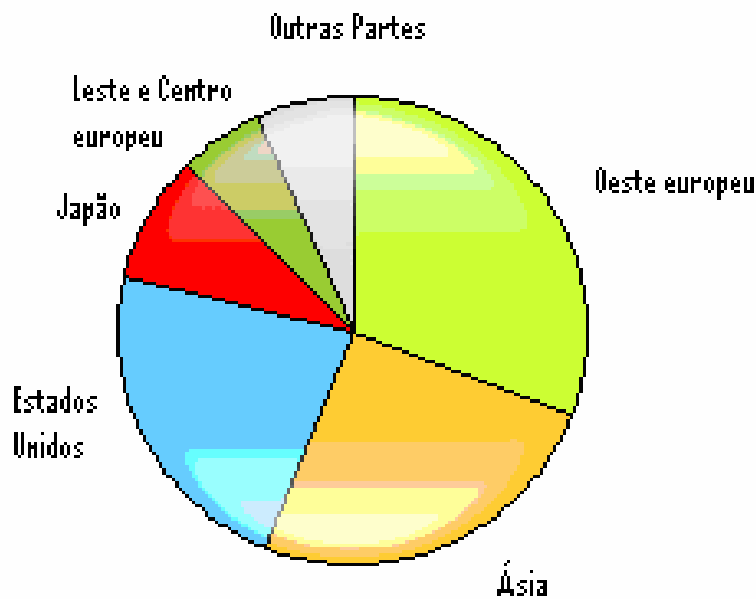


Figura 1 - Gráfico representativo do consumo mundial de zeólitas em 2008 (DAVIS, 2008).

2.4 Estrutura das Zeólitas

Zeólitas são aluminossilicatos dos grupos IA e IIA, hidratados e perfeitamente cristalinos, Estruturalmente, as zeólitas são polímeros cristalinos caracterizados por uma rede tridimensional de tetraedros interconectados formando poros e cavidades da ordem do tamanho de moléculas orgânicas simples (ARENDS, 1997).

2.4.1 Subunidades de construção

As zeólitas são sólidos cristalinos formados pela combinação tridimensional de tetraedros TO_4 , onde T são os átomos de Al e Si que ocupam o centro do tetraedro e os átomos de oxigênio ocupam os vértices (SiO_4 ou AlO_4^-) (GALLEZOT, 1988). Como o Al é trivalente, existe um desbalanceamento de carga que deve ser compensado por outros cátions, que possuem uma grande mobilidade e são sujeitos à troca iônica. Os tetraedros TO_4 são chamados de unidade básica de construção (BBU) CLIFTON, 1987 (Figura 2).

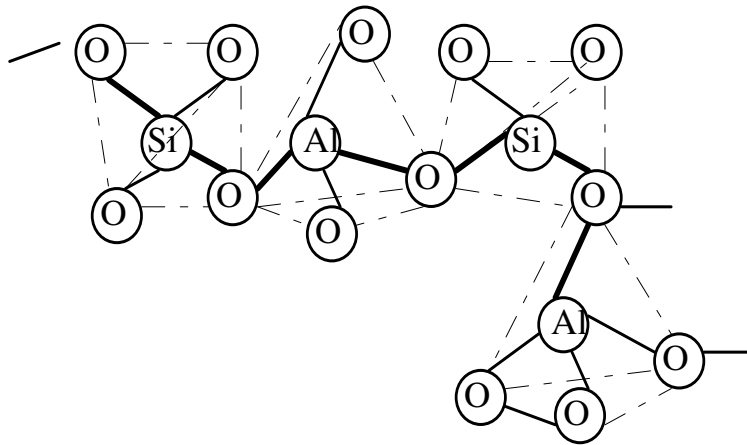


Figura 2 - Arranjo estrutural das zeólitas

Os tetraedros são unidos uns aos outros por átomos de oxigênio para formar uma estrutura maior, dependendo da zeólita. Essa estrutura é chamada de unidade secundária de construção (SBU) (Figura 3), que então se combina em uma estrutura maior ainda, formando estruturas de poliedros (Figura 4), conhecidas como subunidades estruturais (SSU).

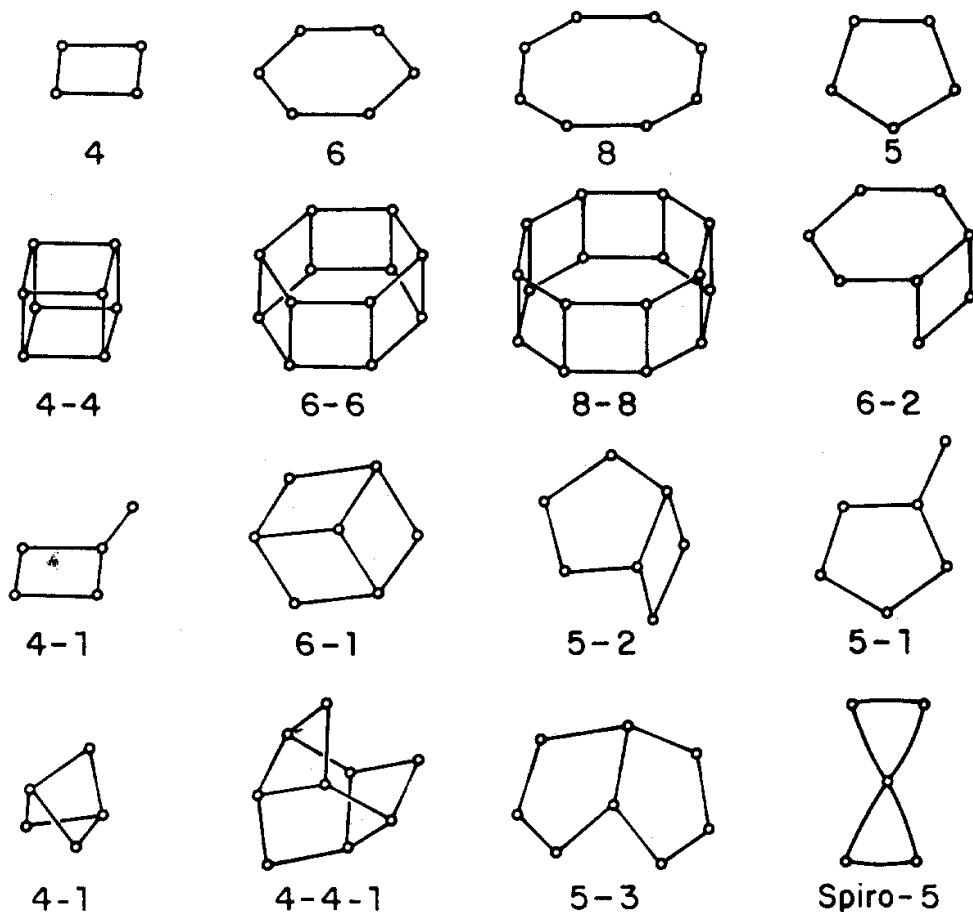


Figura 3 - Unidades de construção secundária (SBU), cada vértice ou terminal é um átomo T e na mediana entre dois T, localiza-se um átomo de O (MEIER, 1992).

Diferentes combinações das SBU's no espaço permitem a construção de unidades "terciárias", mais complexas. Várias formas de combinações são possíveis, envolvendo unidades finitas e infinitas, como cadeias simples, duplas e triplas, malhas 2D e poliedros. Por exemplo, a cavidade- β , um octaedro truncado, dá origem as zeólitas A, como apresentado na Figura 5.

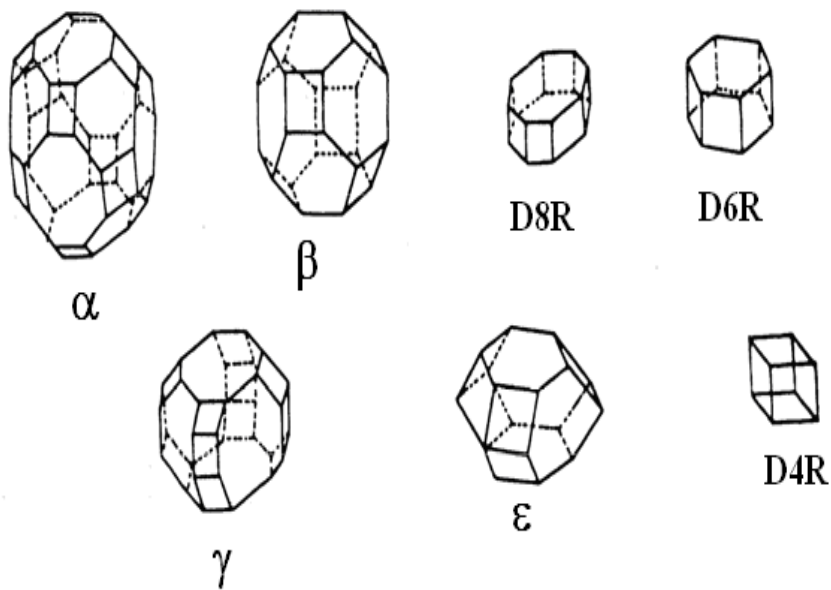


Figura 4 - Poliedros presentes em estruturas zeolíticas: α (26-edro) ou cubooctaedro truncado; β (14-edro) ou octaedro truncado; D8R ou duplo anel de 8 membros; D6R ou duplo anel de 6 membros (prisma hexagonal); γ (18-edro); ϵ (11-edro); D4R ou duplo anel de 4 membros (DRZAT, 1985).

As subunidades estruturais de poliedros interconectados formam uma estrutura tridimensional, a qual fornece uma rede cristalina de canais e cavidades, característica desse material (GUISNET, 2004).

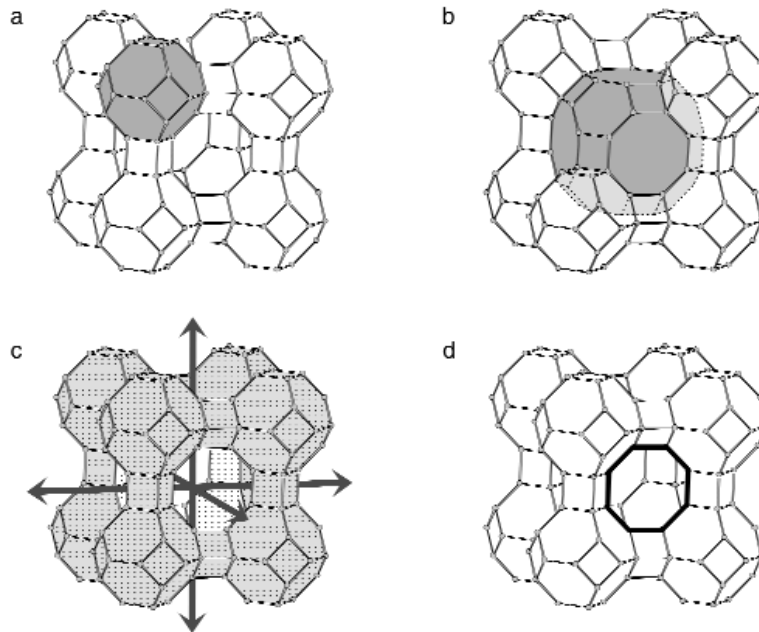
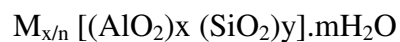


Figura 5 - a) Estrutura de uma zeólita A e destaque para uma caixa sodalita ou β . b) destaque para a supercaixa α . c) destaca a interconectividade das caixas sodalitas para formar os canais tridimensionais. d) destaca a abertura do poro de 8 anéis (IUPAC, 2001).

2.4.2 Fórmula química da cela unitária

A fórmula química da cela unitária das zeólitas (GIANETTO, 1990) é:



Sendo:

- M = Cátions de valência n
- x + y = total de tetraedros
- m = número de moléculas de água

2.4.3 Classificação dos poros

A abertura dos poros de uma peneira molecular microporosa é caracterizada pelo tamanho ou número de átomos de oxigênio dos anéis que os define. Temos aberturas de poros de tamanhos diferentes. São considerados poros pequenos aqueles que possuem anéis de 8 membros com diâmetro da ordem de 3,5 a 4,5 Å (zeólita A). Anéis com 10 membros geram poros medianos com diâmetro de 4,5 a 6,0 Å (ZSM-5). Anéis com 12 membros geram poros grandes com diâmetro de 6,0 a 8,0 Å (zeólitas X e Y), anéis com 18 membros geram poros extragrandes com abertura de diâmetro maiores que 9,0 Å (MCM-9, VIP-5) (BEKKUM, 1991).

Para designar as estruturas zeolíticas, a comissão da “*International Zeolite Association*” (IZA) definiu um código composto por três letras maiúsculas. Por exemplo, o símbolo FAU corresponde à estrutura da faujasita, à qual pertence as famílias das zeólitas Y e X (ČEJKA, 1991).

Até janeiro de 2011, o atlas de zeólitas “*Atlas of Zeolite Framework Types*” descreveu 194 estruturas zeolíticas. No portal *web* IZA (<http://www.iza-structure.org/databases>) apresenta uma notação curta sobre a descrição do sistema poroso: direção dos canais (índice de *Miller*), números de átomos T nas aberturas de poro (em negrito), diâmetro cristalográfico livre da abertura (em Å) e 1, 2 e 3 asteriscos conforme o modelo seja mono, bi ou tridimensional. Essa notação é complementada pela representação gráfica do sistema de poros, que mostra a presença de cavidades e/ou canais e seu tamanho. Como exemplo temos a faujasita FAU (X,Y) [111] **12** 7,4 x 7,4*** supercavidades 13 Å (GUINET, 2004).

2.5 Propriedades das Zeólitas

2.5.1 Peneira molecular

Peneiras moleculares são sólidos porosos com poros do tamanho de dimensões moleculares entre 3 a 20 Å de diâmetro interno (BRECK, 1974). Neste grupo estão incluídas zeólitas, silicatos e aluminofosfatos e derivados. Alguns desses materiais são cristalinos com estreita distribuição de tamanho de poros delineada por sua estrutura cristalina, por exemplo, zeólitas. A maioria das peneiras moleculares que apresentam utilização prática são zeólitas (DUNNE, 2010). Peneiras moleculares com poros maiores que 20Å, são classificadas como mesoporosas (TANEV, 1994).

Apesar de considerável empenho para se obter um sistema de poros grandes e regulares em materiais mesoporosos, não houve êxito até a descoberta da MCM-41, em 1992 pela “*Mobil Company*”. Pela primeira vez, se introduziu o conceito de direcionadores de poros também chamados de *templates* na síntese desses materiais. Esse conhecimento científico abriu caminho para a síntese de numerosos silicatos mesoporosos tais como as famílias SBA-n, KIT-n, FDU-n, HMS-n usando o método de direcionador surfactante (KRESGE, 1992).

2.5.2 Seletividade de forma

A seletividade de forma nas zeólitas pode surgir através da impossibilidade de certas moléculas de reagentes penetrarem nos poros, da dificuldade de difusão dos produtos formados ou da impossibilidade de formação de um intermediário volumoso. Assim as zeólitas podem ser modificadas segundo estratégias variadas visando melhorar substancialmente sua atividade e seletividade catalítica (GUISNET, 2004).

A seletividade de forma de uma zeólita deve-se ao fato da maioria dos centros ativos estarem localizados nas cavidades, nas interseções dos canais ou nos canais do sistema poroso das zeólitas, cujas dimensões são próximas daquelas moléculas. Esses poros podem ser considerados como pequenos reatores; então se compreende que a disposição e número desses reatores nos cristalitos, sua forma e tamanho, formam os poros das zeólitas, onde se determinam a velocidade, a estabilidade e a seletividade das reações (CHEN, 1996).

Pode-se ter seletividade de reagente e seletividade de produto, seletividade do estado de transição (Figura 6).

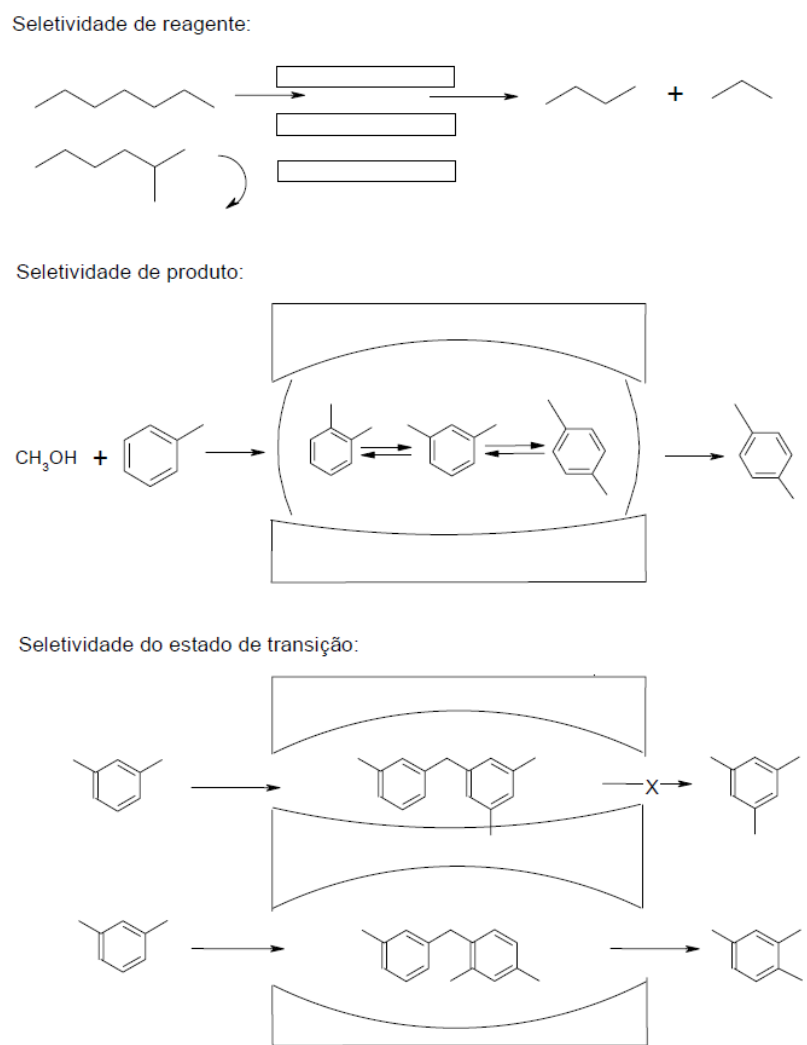


Figura 6 - Seletividade de forma em peneiras moleculares (SMART, 1992)

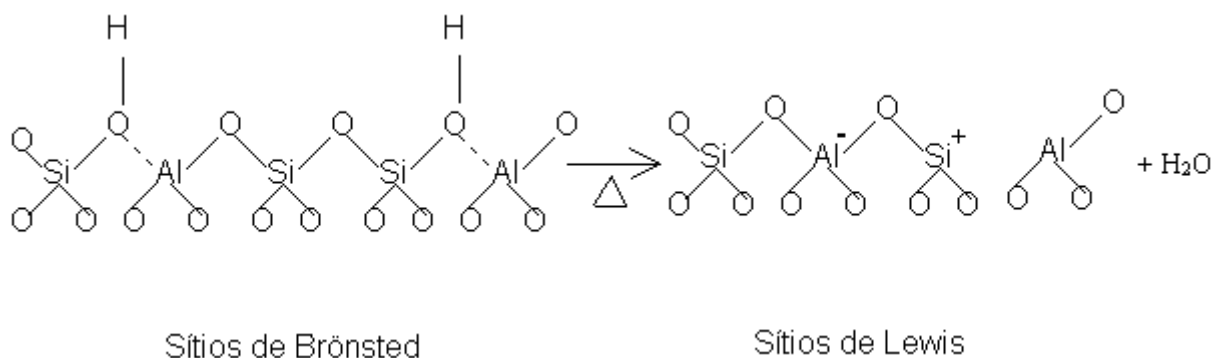


Figura 7 - Sítios de Brønsted e de Lewis.

2.5.3 Acidez

As propriedades ácidas das zeólitas estão intimamente ligadas à quantidade, natureza e distribuição dos átomos de alumínio presos na rede tridimensional cristalina. Estas propriedades ácidas originam-se da presença de prótons que estabilizam o excesso de carga negativa associada ao alumínio nos sítios tetraédricos (Figura 7). Geralmente é aceito que os sítios de Brønsted, nas zeólitas, sejam provenientes do próton ligado ao átomo de oxigênio da rede zeolítica e que a desidroxilação destes sítios, a temperaturas acima de 650°C, dá origem aos sítios de Lewis (GALLEZOT, 1988).

2.6 Propriedades Catalíticas

Zeólitas são catalisadores eficientes porque a aproximação forçada entre moléculas reagentes sob a influência dos fortes potenciais eletrostáticos existentes no interior dos canais e cavidades provoca o abaixamento da energia de ativação necessário ao fenômeno da catálise (BOND, 1987). Além disso, o acesso de moléculas do solvente ao sítio ativo é dificultado porque este se localiza dentro de uma cavidade de dimensões moleculares, de forma a isolar parcialmente as moléculas dos reagentes no interior do sítio ativo, em condições semelhantes às de reações em fase gasosa, que são geralmente mais rápidas do que reações em solução, (SHELDON, 1993).

2.6.1 Principais fatores que influenciam a síntese

As zeólitas são sintetizadas a partir de soluções saturadas de composição estabelecida, sob controle de temperatura compreendido entre 25 e 300°C, e sua natureza é especialmente influenciada por fatores cinéticos. Determinadas sínteses exigem agitação lenta, outras forte ou ainda para completar a sua formação, dependem de horas, dias, semanas ou meses sob temperatura e pressão variadas (CAMBLOR, 1996 e TUEL, 2000).

Existe um numero grande de variáveis que podem influenciar a síntese de uma zeólita. Podem ir desde a natureza de um reagente ao tipo de reator utilizado. Os principais fatores são (GIANETTO, 1990):

- a) Natureza dos reagentes
 - pH
 - Natureza química dos cátions de compensação
 - Fonte de Si e Al
 - Aditivos (*Templates* ou Direcionadores)
- b) Composição da mistura reacional
- c) Modo de preparação da mistura reacional
- d) Envelhecimento
- e) Tipo e natureza do reator
- f) Nucleação (Sementes)
- g) Temperatura de Cristalização
- h) Pressão
- i) Agitação
- j) Tempo de Reação

2.6.2 Mecanismo de formação

No método desenvolvido por Milton no fim dos anos 40 envolve a cristalização hidrotérmica de um gel de aluminossilicato de metal alcalino é proposto que o cátion hidratado ou outro direcionador de estrutura estabiliza a formação das subunidades estruturais. A hidroxila reage para formar a alumina e a sílica, o H e O são combinados para formar o gel de cristalização a temperaturas próximas ou maiores de 100°C (BEKKUM, 1991).

Em (1968), Breck e Flanigen propuseram um mecanismo em que a etapa de nucleação e crescimento dos cristais se dava na fase sólida, enquanto ZHDANOV, (1975) achavam ser na fase líquida. Na síntese de um aluminossilicato cristalino temos ao menos uma fase líquida e outra sólida onde se processa a cristalização em um gel (BRECK, 1974).

2.6.3 Aspectos cinéticos da síntese

A síntese de uma dada zeólita é bastante influenciada pela natureza dos reagentes e a forma como são misturados, a composição química da mistura reacional, o grau de agitação. Isso indica que este processo pode estar controlado por fatores cinéticos e não por variáveis termodinâmicas (pressão, temperatura). Estudos cinéticos revelam que a formação do cristal de zeólita se dá em função do tempo e graficamente quase sempre é esperada uma curva senoidal em que a formação do produto se dá em três eventos: Indução ou nucleação, cristalização, finalização (JACOBS, 1987) (Figura 8).

As condições de síntese influenciam diretamente na morfologia das zeólitas, assim uma alta velocidade de nucleação favorece a formação de menores cristais, em contra partida uma baixa velocidade de crescimento favorece a formação de nanopartículas de zeólitas (JACOBSEN, 2000).

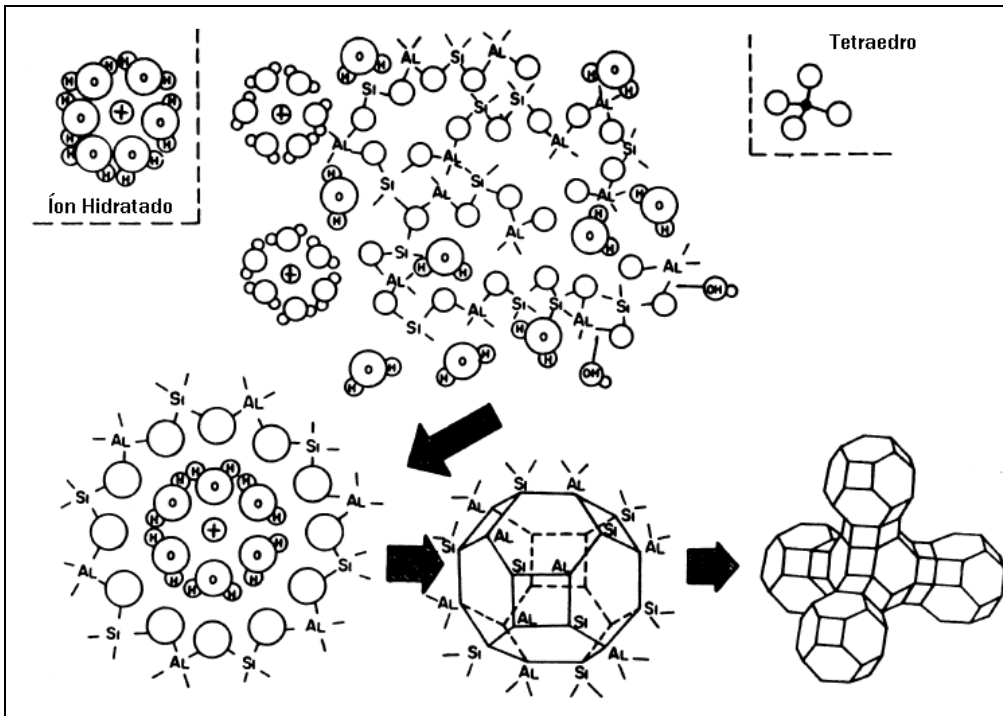


Figura 8 - Síntese hidrotérmica de zeólita (CUNDY, 2003).

2.7 Direcionadores de Carbono

2.7.1 SBA-15

Descoberta em 1998, a SBA-15 fez parte de uma nova família de sílica com estrutura mesoporosa altamente ordenada apresentando diâmetro de poros da ordem de (20-300Å) e simetria hexagonal ($p6mm$), preparada em meio ácido com adição de P123 ($EO_{20}PO_{70}EO_{20}$) - Copolímero em Bloco poli-(óxido de etileno)₂₀ poli-(óxido de propileno)₇₀ poli-(óxido de etileno)₂₀ (ZHAO, 1998).

Essa nova família de sílica mesoporosa imediatamente chamou a atenção dos pesquisadores por causa das suas características desejáveis tais como adsorção (KATIYAR, 2006), separação (FAN, 2003) e como suporte sólido para síntese de nanoestruturas (HAN, 2000).

2.7.2 Carbono mesoporoso CMK-3

Carbonos mesoporosos têm grande importância industrial como adsorvente, como suporte para construção de nanoestruturas metálicas ou cerâmicas, peneiras moleculares, catalisadores, entre outros usos. Dentre os carbonos mesoporosos existem aqueles apresentando estrutura tipo CMK, que é constituída por um arranjo regular mesoporos, apresentando uma distribuição estreita de diâmetro de poro. Devido a presença destes poros estes materiais apresentam uma alta área específica e uma grande capacidade de adsorção (ZHU, 2008).

Uma preparação típica de carbono mesoporoso CMK-3 foi realizada em 4 etapas (1) preparação de sílica mesoporosa; (2) saturação dos mesoporos com sacarose; (3) calcinação do carbono mesoporoso sob atmosfera de N₂; (4) dessilicização do compósito sílica/carbono com HF (Figura 9).

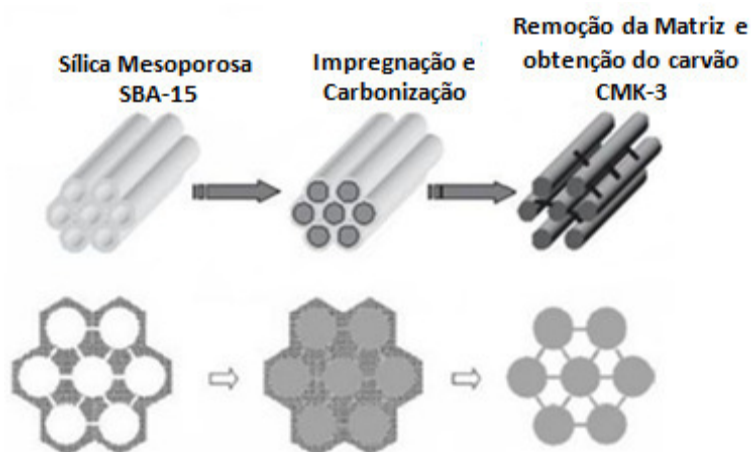


Figura 9 - Representação esquemática da síntese do CMK-3 (SANTOS, 2008).

2.7.3 Carvão ativo

Martínez *et.al* (2001) produziram um grande número de compósitos de silicalita/carbono e ZSM-5/carbono através da síntese hidrotérmica convencional e constatou a influencia da superfície química e porosidade do direcionador de carbono sobre o crescimento da zeólita.

A presença de grupos de oxigênio sobre a superfície do carbono tem sido necessário para permitir a camada de zeólita sobre o carbono. Nos casos onde a superfície é desprovida destes grupos de oxigênio fizeram-se necessário um prévio tratamento com agente oxidante

para favorecer essa interação. A pureza das soluções utilizadas e o tempo de envelhecimento antes da síntese garantiram o sucesso da síntese. A queima dos compósitos de silicalita e ZSM-5 gerou a zeólita ZSM-5 de estrutura tubular.

2.7.4 Negro de fumo

JACOBSEN *et.al* 2000 Relataram a síntese e caracterização cristais de zeólita com poros de diâmetro largos apresentando porosidade modificada através do uso de direcionador de carbono de diferentes tamanhos de partículas, a fim de gerar mesoporos.

A zeólita foi preparada adicionando o direcionador de carbono no gel de síntese. Foram avaliadas a cristalização os cristais da zeólita utilizando negro de fumo em pó de tamanhos de 8, 11, 12, 20, 53 nm, seguido pela cristalização da zeólita na presença da matriz de carbono inerte e posterior remoção dessas partículas pela combustão que apresentou aumento de porosidade com o uso de negro de fumo de diferentes tamanhos.

2.8 Obtenção de Zeólitas Mesoporosas.

Uma demanda por tecnologias eficientes e que minimize o impacto sobre o meio ambiente tem levado ao consumo cada vez maior de sólidos porosos (ZHANG, 2005).

De forma geral, a estrutura da zeólita define qual será sua aplicação industrial na química ou petroquímica, se será utilizada em processos físicos de purificação e separação ou químicos de craqueamento de petróleo (KIM, 2003).

A difusão dos produtos e reagentes numa zeólita se dá através dos poros, daí quase sempre a descrição da estrutura de uma zeólita começa com o conhecimento da abertura dos poros e o dimensionamento dos canais (Meynen, 2009).

As zeólitas destacam-se dentre esses materiais porosos como sendo amplamente utilizadas em catálise, bem como em processos de separação e purificação devido às suas características uniformes de tamanho dos poros, alta área superficial, estruturas flexíveis e composição química controlada (PIRES, 2001).

O pequeno diâmetro dos poros das zeólitas, cerca de 3 - 15 Å impõe limitação sobre a velocidade das reações bem como aumenta a contra pressão na difusão dos produtos de síntese (SMITH, 1988 e van DONK, 2001), no intuito de superar essa limitação.

Algumas soluções têm sido encontradas para vencer essa limitação, como por exemplo, produzindo zeólitas com tamanho de partículas nanométrico ou apresentando mesoporos. Muitas pesquisas têm sido feitas para se obter zeólitas mesoporosas, ou seja, segundo IUPAC são poros maiores que 20 Å e menores que 500 Å, que permitam um acesso rápido aos sítios ativos pelas moléculas aumentando dessa forma a transferência de massa de reagentes e produtos (TAO, 2006).

Muitas são as formas encontradas para gerar mesoporosidade em zeólitas com estrutura regular, podendo ser preparados com ou sem direcionadores por uma gama de diferentes métodos. Geralmente o uso de direcionadores específicos torna possível, a priori, obter zeólitas com tamanho dos poros com diâmetro específico. Destacam-se dentre essas metodologias, principalmente a síntese direta e o tratamento pós-síntese. (EGEBLAD, 2007).

A geração de mesoporosidade em zeólita através de tratamento pós-síntese tem sido realizada através do processo de desaluminização. Alguns processos de desaluminização produzem defeitos na estrutura, como por exemplo, o tratamento ácido (TRIANTAFÍLLIDS, 2001). O processo de dessilicização envolve a retirada de átomos de silício da rede por tratamento por meio alcalino (SUZUKI, 2001).

Zeólitas na forma de nanopartículas foram sintetizadas em espaço confinado, sendo obtido zeólitas ZSM-5 com mesoporos com tamanho de diâmetro de 12-30 nm impregnando-se o gel de síntese com nanotubos de carbono (JACOBSEN, 2000).

Foram sintetizadas zeólitas, como por exemplo, ZSM-5 de tamanho médio de cristal de (20-70 nm), zeólita β (7-30 nm), dentre outras, com estruturas uniformes e mesoporos apresentando grande volume, utilizando carbono aerogel como direcionador de mesoporosidade (TAO, 2003).

A partir de um procedimento tradicional de síntese de zeólita β microporosa, porém, utilizando temperatura de cristalização mais branda e alta relação Si / TEOH, obteve-se a zeólita β , que posteriormente tratada com refluxo em H₂O, apresentou mesoporosidade. A caracterização de material forneceu resultado de área superficial de 500-850 m², volume de poros de 0,35-1,5 cm³.g⁻¹ e diâmetro dos poros de 2,5-14 nm (MASIKA, 2011).

2.8.1 Obtenção da zeólita β mesoporosa

Zeólita β é uma zeólita rica em sílica, com um sistema de canais tridimensionais de poros grandes com diâmetros da ordem de 5,6 a 7,3 Å, que é o tamanho de moléculas orgânicas simples (ROLAND, 1996).

Além disso, a zeólita β apresenta alta estabilidade térmica e hidrotérmica com baixo impedimento espacial, o que potencialmente a torna um excelente catalisador em reações de catálise ácida como craqueamento de hidrocarbonetos, alquilação, acilação de aromáticos, isomerização de alcanos, dentre outros. (GABRIENKO, 2010).

A zeólita β é normalmente sintetizada pelo método hidrotérmico ou através de cristalização assistida por vapor. A maioria dos métodos utiliza hidróxido de tetraetilamônio (TEAOH) como agente direcionador de estrutura, gel de sílica ou sílica coloidal como fonte de sílica, sulfato (ou nitrato) de alumínio, aluminato de sódio ou pseudo-boemita, como fonte de alumina (CAMBLOR, 1991).

2.9 Conclusão

Zeólitas são aluminossilicatos cristalinos formados pelo arranjo tridimensional de tetraedros TO_4 , sendo que T representa um átomo de silício ou de alumínio que apresentam sítios ácidos ou básicos. Estes tetraedros são arranjados de tal forma que resulta em uma estrutura cristalina apresentando poros e/ou cavidades de dimensões da ordem de grandeza de moléculas orgânicas simples. A presença destes poros e/ou cavidades, origina um material apresentando área específica e capacidade de adsorção muito elevadas.

Normalmente as zeólitas apresentam poros apresentando diâmetros na faixa de 0,4 a 0,8 nm. No entanto, em algumas aplicações necessitamos que moléculas mais complexas sejam processadas e muitas vezes estas apresentam um diâmetro cinética maior que o diâmetro dos poros das zeólitas, como é o caso do craqueamento catalítico fluido de gásóleo. Este apresenta moléculas com peso molecular relativamente elevado (cadeias carbônicas com mais de 15 átomos de carbono) e, assim, o catalisador utilizado necessita de uma matriz ativa para pre-craquear estas moléculas grandes em outras moléculas menores, que possam entrar nos poros da zeólita utilizada como fase ativa dos catalisadores de FCC.

Um dos possíveis materiais para serem utilizados como matriz ativa destes catalisadores são zeólitas apresentando mesoporosidade, ou seja, tendo o diâmetro de poros (d) compreendido entre $2,0 \leq d \leq 50$ nm.

Uma forma tradicional de obter-se zeólita mesoporosa é submeter a zeólita a um tratamento pos-síntese denominado lixiviação alcalina ou lixiviação ácida. Outra forma de se obter esta mesoporosidade é ajustar as condições de síntese utilizando-se direcionadores de carbono, para que os cristais zeolíticos formados já apresentem mesoporos.

Assim, neste trabalho serão sintetizadas amostras de zeólita β apresentando mesoporos a partir de procedimentos da literatura, utilizando direcionadores de carbono como o carbono mesoporoso CMK-3, carvão ativo e negro de fumo.

2.10 Trabalho Motivador

MOUSHEY *et.al* (2008) prepararam e caracterizaram várias zeólitas, incluindo-se a zeólita β através de síntese hidrotérmica utilizando partículas de negro de fumo. Após a síntese e queima do carbono foi verificada a existência de mesoporos intracristalinos nas zeólitas estudadas. Foram empregadas técnicas de caracterização como difração de raios-x que demonstraram a integridade cristalina antes e depois da adição do negro de fumo. Nas amostras, além disso, foi constatada elevada atividade catalítica devido à redução da resistência à transferência de massa (T.M) através dos mesoporos. Desta forma, os autores puderam concluir que esta metodologia pode ser aplicada a uma vasta gama de zeólitas para formação de mesoporosidade.

Um ano depois (MOUSHEY, 2009) intensificando seus estudos, os autores reproduziram com sucesso a síntese de zeólitas mesoporosas com adição de negro de fumo no gel de síntese como direcionador de mesoporos. Assim, a zeólita ZSM-12, bem como a zeólita β foram reproduzidas desta forma obtendo-se um tamanho de poros de aproximadamente 400Å. As amostras foram analisadas por microscopia eletrônica de transmissão (MET), conforme se observa-se nas Figura 10 a 12. Nestas figuras vemos as amostras de zeólitas β sem nenhuma adição de negro de fumo (Figura 10), e com adição de negro de fumo (Figura 11). A zeólita ZSM-12 é mostrada sem nenhuma adição de negro de fumo (Figura 12) e com adição de negro de fumo (Figura 13). Os resultados constataram que o tamanho e a percentagem de mesoporos inter e intracristalinos aumentavam em função das diferentes razões atômicas C/Si.

As amostras que exibiram mesoporos apresentaram maior atividade para a reação de hidroisomerização com n-heptano. Esta maior atividade pode ser devido à geração de mesoporos nos cristais, que facilitou a acessibilidade dos reagentes aos sítios ácidos. Verificou-se um aumento de seletividade para isomerização contra craqueamento, que pode ser atribuída a um aumento da difusão dos produtos. Em consequência, resultaram em baixa produção de hidrocarbonetos leves (C_3 , C_4), propriedade que pode ser desejável em muitos processos do refino de petróleo.

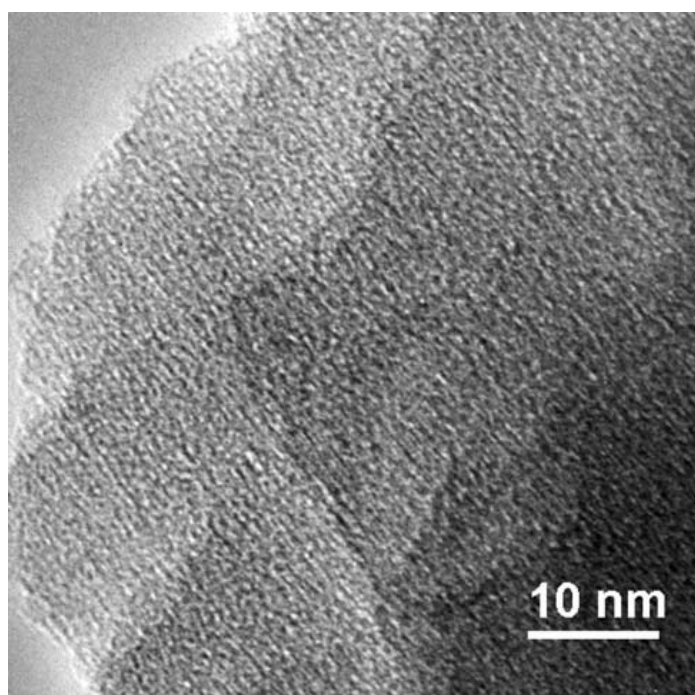


Figura 10 - MET da zeólita β sem adição de negro de fumo

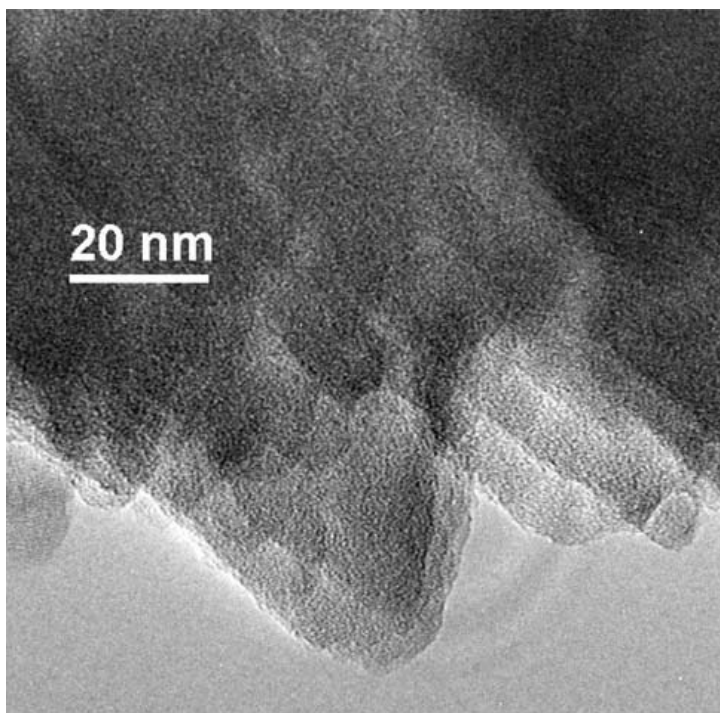


Figura 11 - MET da zeólita β com adição de negro de fumo C/Si = 1

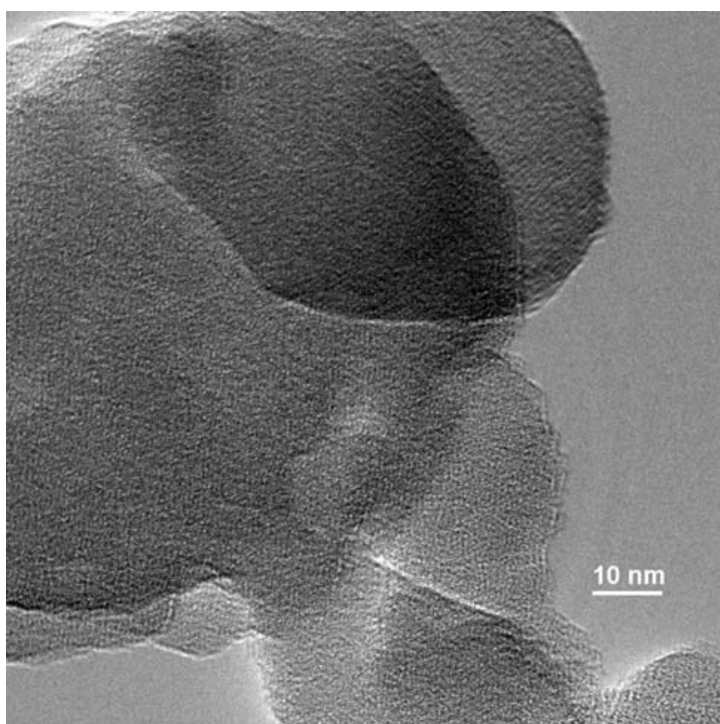


Figura 12 - MET da zeólita ZSM-12 sem adição de negro de fumo

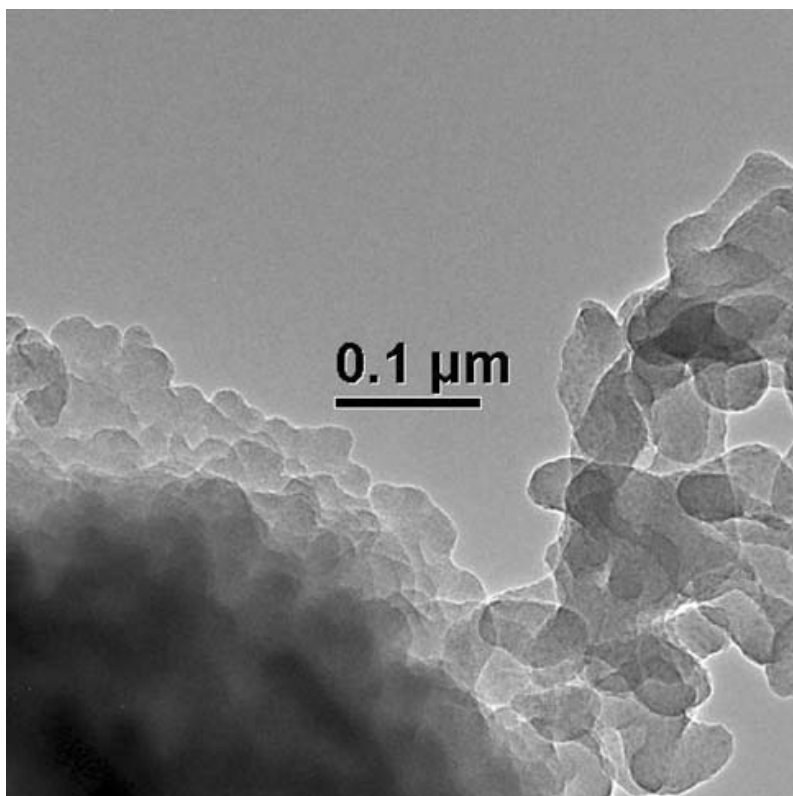


Figura 13 - MET da zeólita ZSM-12 com adição de negro de fumo C/Si = 2

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho foram sintetizadas amostras de zeólita β utilizando alguns procedimentos distintos, objetivando a geração de mesoporosidade por síntese direta. Para gerar mesoporos foram utilizados os seguintes direcionadores de mesoporosidade CMK-3, carbono ativo e negro de fumo.

3.1 Reagentes

Para o preparo das amostras de zeólita β , bem como dos precursores foram utilizados os seguintes reagentes: P123 ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$) - Copolímero em Bloco poli-(óxido de etileno)₂₀ poli-(óxido de propileno)₇₀ poli-(óxido de etileno)₂₀ (SIGMA), TEAOH - Hidróxido de Tetraetilamônio 20% e 25% e 40% p/p (VETEC), Sacarose em pó (VETEC), TEOS - Ortossilicato de Tetraetila (ALDRICH), LUDOX HS40 - Sílica Coloidal 40% p/p (SIGMA), Aluminato de Sódio (SIGMA), Sulfato de Alumínio (SIGMA), Isopropóxido de Alumínio $\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$ (SIGMA), HF - Ácido Fluorídrico (VETEC), HCl - Ácido Clorídrico (VETEC), H_2SO_4 98% (VETEC), NaOH - Hidróxido de sódio (VETEC), Negro de fumo 100 nm (CABOT CO.), Carvão Ativo (VETEC).

3.1.1 Preparo de SBA-15

Para obtenção de SBA-15 foi preparado um gel com a seguinte composição molar $\text{P123} : 60\text{SiO}_2 : 345\text{HCl} : 9240\text{H}_2\text{O}$, conforme mostrado no diagrama da Figura 14. Dessa forma 14,24g de copolímero tribloco P123 ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$) foram adicionados a uma solução de 85,86 g de HCl 36% e 369,7 g de H_2O . Esta mistura foi agitada por meia hora e após este tempo foi adicionado 30,19g de sílica (TEOS) e agitada por mais 24 horas a temperatura ambiente. A suspensão resultante foi colocada em autoclaves de aço e Teflon e aquecida por 48 horas a 100°C . O sólido foi recuperado por filtração, lavado com água deionizada e seco em estufa a 100°C por uma noite. A amostra foi calcinada a 550°C em condições estáticas por 8 horas com uma taxa de aquecimento de $0,5^\circ\text{C}/\text{min}$.

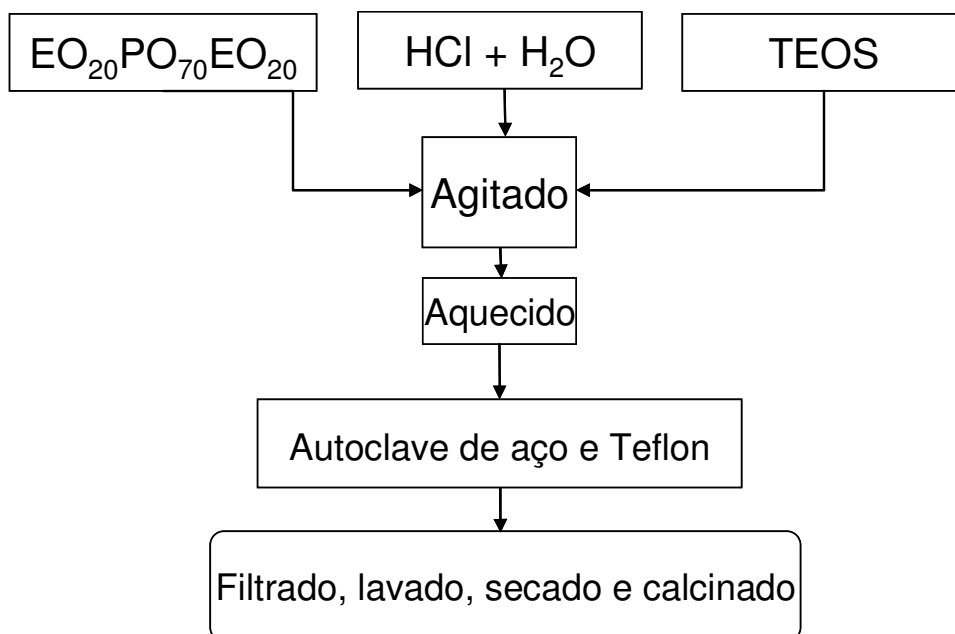


Figura 14: diagrama de preparo da sílica mesoporosa SBA-15

3.1.2 Síntese de CMK-3

A síntese do carbono mesoporoso CMK-3 foi realizada seguindo 4 etapas principais para sua preparação conforme mostrado no diagrama da figura 15.

Na etapa (1) - Foi sintetizada a sílica mesoporosa SBA-15 conforme item 3.1.1.

Na etapa (2) - A sílica mesoporosa obtida na etapa (1) teve seus poros impregnados com solução de sacarose como descrito por (RYOO, 1999) sendo que a relação C/Si usada correspondem a 1,25g de sacarose para cada grama de SiO₂. Nas etapas (3,4) foi seguido o procedimento de HAN, (2000).

Na etapa (3) - Foi pesado 10g de SBA-15 e cuidadosamente misturado com 12,5g de sacarose e (1,4g de H₂SO₄ 98% (p/p) em 50g de H₂O). Essa mistura foi aquecida a 100°C por 6 horas e logo após esse tempo foi seca a 160°C por 6 horas e novamente foi adicionado uma solução de (8,0g de sacarose em pó e 0,9g de H₂SO₄ 98% (p/p) em 50g de H₂O). O compósito foi aquecido novamente a 100°C por 6 horas e logo após seco a 160°C por 6 horas. O compósito formado de sílica/carbono foi calcinado a 900°C por 9 horas sob uma corrente de 20 cm³/min.g de N₂ sendo o aquecimento feito a uma taxa de 0,5°C/min.

Etapa (4) a amostra resultante sofreu tratamento com HF 40% (p/p) sob agitação magnética por 12 horas para remoção da estrutura da sílica mesoporosa e logo em seguida foi lavada exaustivamente com H₂O destilada até o filtrado atingir pH = 7. O material resultante foi designado carbono mesoporoso CMK-3.

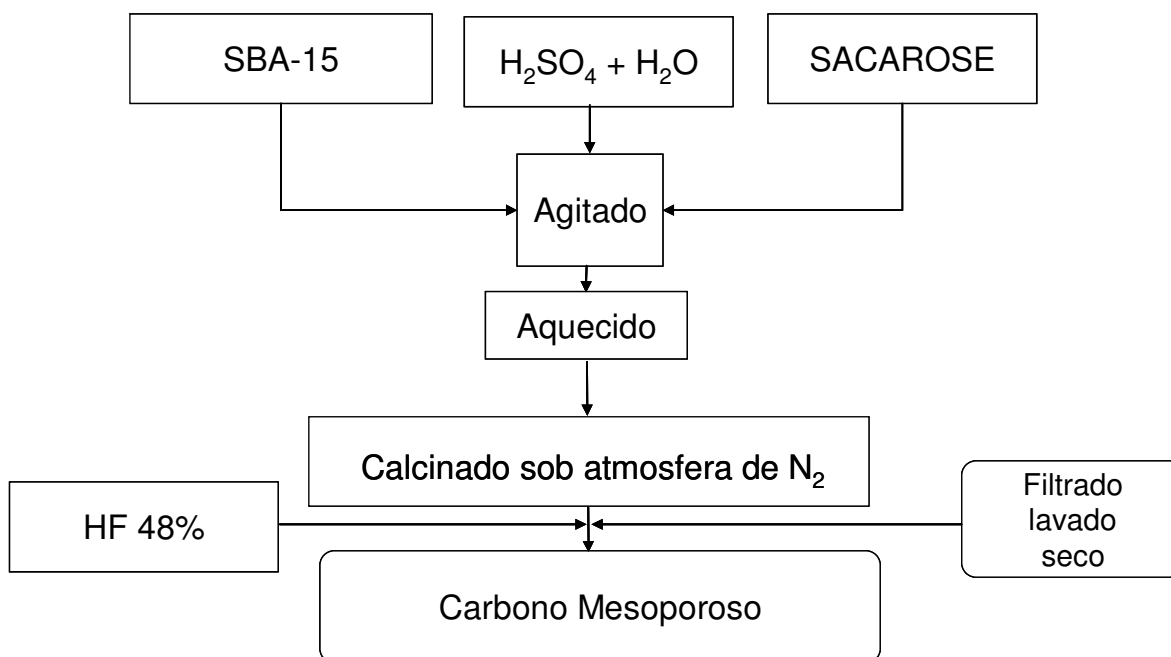


Figura 15: Diagrama de preparo do carbono mesoporoso CMK-3

3.1.3 Procedimento A: Preparo de zeólita β mesoporosa de SAR = 25

Baseado no procedimento de MOUSHEY, (2009) foi feito um gel com a seguinte composição molar $25\text{SiO}_2 : 1,0\text{Al}_2\text{O}_3 : 1,3\text{Na}_2\text{O} : 4,5\text{TEAOH} : 240\text{H}_2\text{O}$ para o preparo da zeólita β mesoporosa de SAR = 25 conforme mostrado no diagrama da Figura 16. Para tal, foram dissolvidos 5,67g de aluminato de sódio em uma mistura de 49,62g de TEAOH 40% e 32,2g de H₂O seguido de agitação por 10 minutos. Então foram adicionados 112,5g de sílica coloidal (HS40) montando-se a agitação por mais 0,5 hora. Após esse tempo, a mistura resultante foi colocada em autoclave de aço e Teflon e aquecida a 150°C por 10 dias.

O sólido foi recolhido em filtro e lavado em seguida com 4 porções de 400 mL de água deionizada a 80°C. O produto foi seco e calcinado em forno mufla com uma

programação de aquecimento conforme esquematizado na Figura 19. O material resultante foi denominado amostra A25.

No procedimento A25-K foi utilizado o CMK-3 como direcionador de mesoporosidade. Para tal, foram adicionados durante o preparo de gel de síntese, antes da adição da sílica (LUDOX HS40), as seguintes quantidades de CMK-3: 1,12g (amostra A25-K(0,125)), 2,25g (amostra A25-K(0,250)) e 4,5g (amostra A25-K(0,500)), o valor entre parênteses indica a razão atômica C/Si no gel de síntese.

No procedimento A25-C foram preparadas 3 amostras utilizado-se carvão ativo como direcionador de mesoporosidade. Para tal, foram adicionados durante o preparo do gel de síntese, antes da adição da sílica (LUDOX HS40), as seguintes quantidades de carvão ativo: 2,25g (amostra A25-C(0,25)), 4,5g (amostra A25-C(0,50)) e 9,0g (amostra A25-C(1,00)), o valor entre parênteses indica a razão atômica C/Si no gel de síntese.

No procedimento A25-B foram preparadas 3 amostras utilizado-se o negro de fumo como direcionador de mesoporosidade. Para tal, foram adicionadas durante o preparo de gel de síntese, antes da adição da sílica (LUDOX HS40), as seguintes quantidades de negro de fumo: 2,25g (amostra A25-B(0,25)), 4,5g (amostra A25-B(0,50)) e 9,0g (amostra A25-B(1,00)), o valor entre parênteses indica a razão atômica C/Si no gel de síntese.

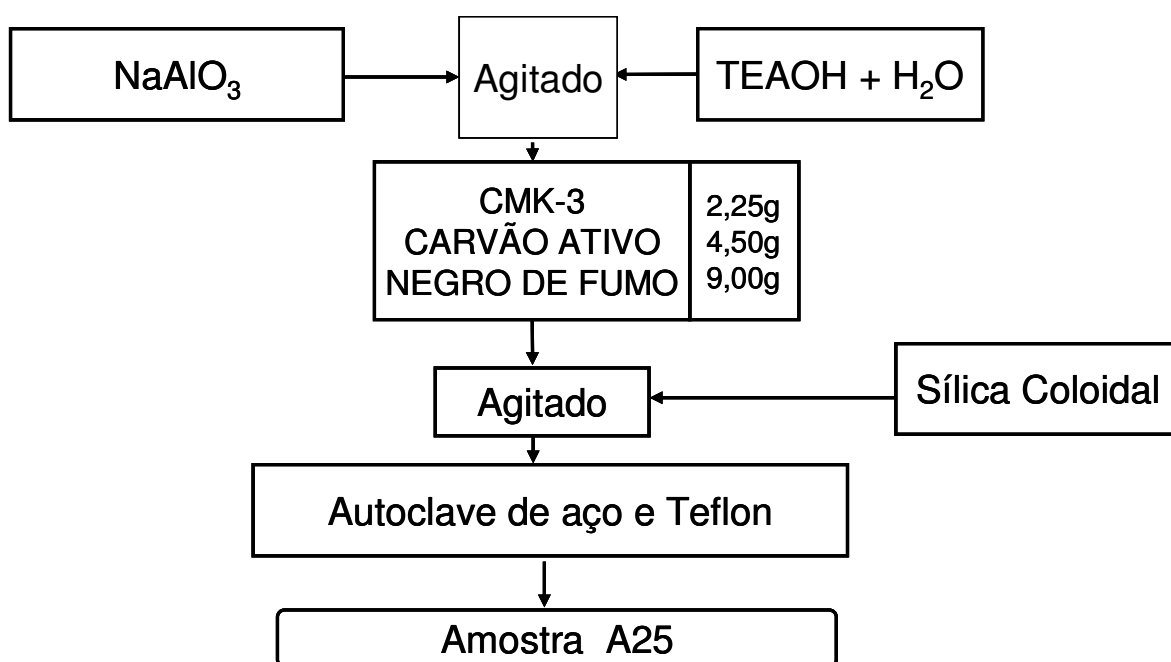


Figura 16: Diagrama de preparo de zeólita β mesoporosa de SAR = 25

3.1.4 Procedimento B: Preparo de zeólita β mesoporosa de SAR = 60

Baseado nos procedimentos de MATSUKATA *et al.*, (2001, 2002) RAO *et al.*, (1998a, 1998b) foi preparado um gel com a seguinte composição molar $60\text{SiO}_2 : 1,0\text{Al}_2\text{O}_3 : 3,16\text{Na}_2\text{O} : 30,3\text{TEAOH} : 1400\text{H}_2\text{O}$ conforme mostrado no diagrama da Figura 17. Para tal, foi feita uma solução de 1,48g de NaOH em 130,45g de TEAOH. Após agitar por 10 min, foram adicionados 52,72g de sílica coloidal (LUDOX HS40) e a suspensão resultante foi agitada por mais 30 minutos. Então, foi adicionado uma solução de 3,90g de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ em 11,45g de H_2O . A suspensão resultante foi agitada por 6 horas e seca a 100°C por 48 horas. O sólido foi aquecido a 180°C por 3 dias em autoclave de aço e Teflon sob vapor de H_2O (0,50mL). O produto foi seco e calcinado em forno mufla conforme programação esquematizada na Figura 19. O material resultante foi denominado amostra B60.

No procedimento B60-C foram preparadas 3 amostras utilizado-se o carvão ativo como direcionador de mesoporosidade. Para tal, foram adicionados durante o preparo do gel de síntese, antes da adição da sílica (HS40), as seguintes quantidades de carvão ativo: 5g (amostra B60-C(1,20)), 20.0g (amostra B60-C(4,80)) e 40g (amostra B60-C(9,60)), o valor entre parênteses indica a razão atômica C/Si no gel de síntese.

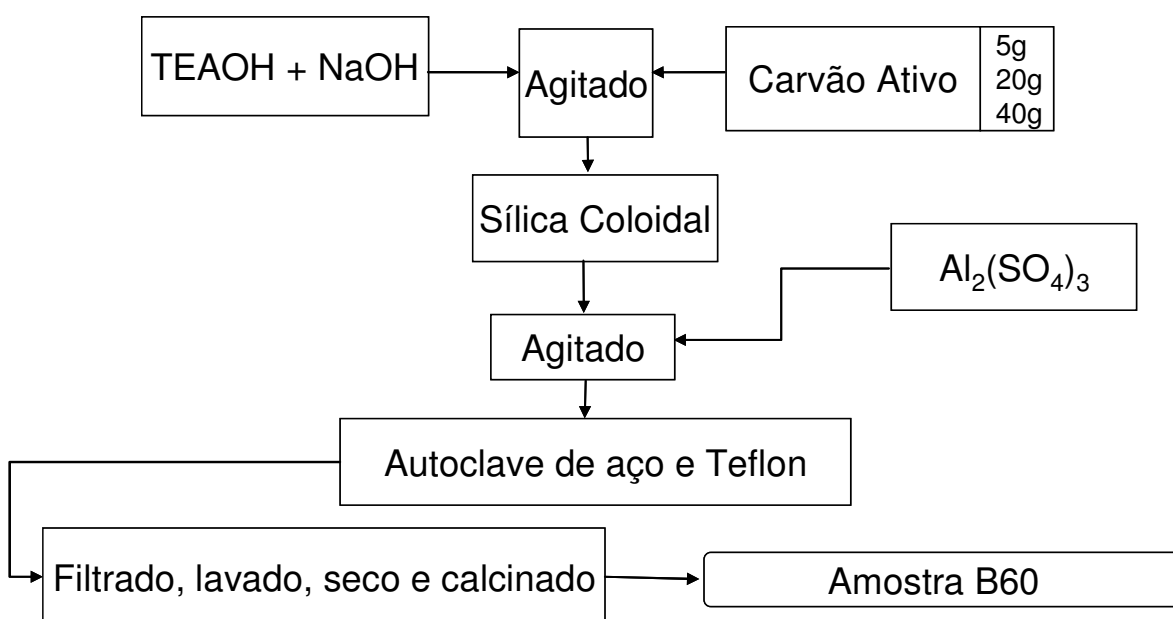


Figura 17: Diagrama de preparo de zeólita β mesoporosa de SAR = 60

3.1.5 Procedimento C: Preparo de zeólita β mesoporosa de SAR = 90

Seguindo o procedimento de EGEBLAD, (2007) foi preparado um gel com a seguinte composição molar $90\text{SiO}_2 : 1,0\text{Al}_2\text{O}_3 : 100\text{TEAOH} : 100\text{HF} : 139\text{H}_2\text{O}$ conforme mostrado no diagrama da Figura 18. Para tal, foi preparada uma solução de 6,56g de isopropóxido de alumínio, 591,32g de TEAOH 40% e 301,16g de ortossilicato de tetraetila (TEOS) e agitada por 6 horas. O gel resultante foi dividido em 4 partes iguais e em cada parte foi adicionado 20,07g HF 48% e agitada por 1 hora. Uma parte sem adição de carbono foi aquecido a 140°C por 5 dias em autoclave de aço e Teflon. O produto foi seco e calcinado conforme mostra a Figura 19. O material resultante foi denominado amostra C90.

No procedimento C90-C foram preparadas 3 amostras utilizando-se 3 partes restantes o carvão ativo como direcionador de mesoporosidade. Para tal, foram adicionados durante o preparo do gel de síntese, antes da adição de ortossilicato de tetraetila (TEOS), as seguintes quantidades de carvão ativo: 15g (amostra C90-C(1,5)), 30g (amostra C90-C(3,0)) e 70g (amostra C90-C(7,0)), o valor entre parênteses indica a razão atômica C/Si no gel de síntese.

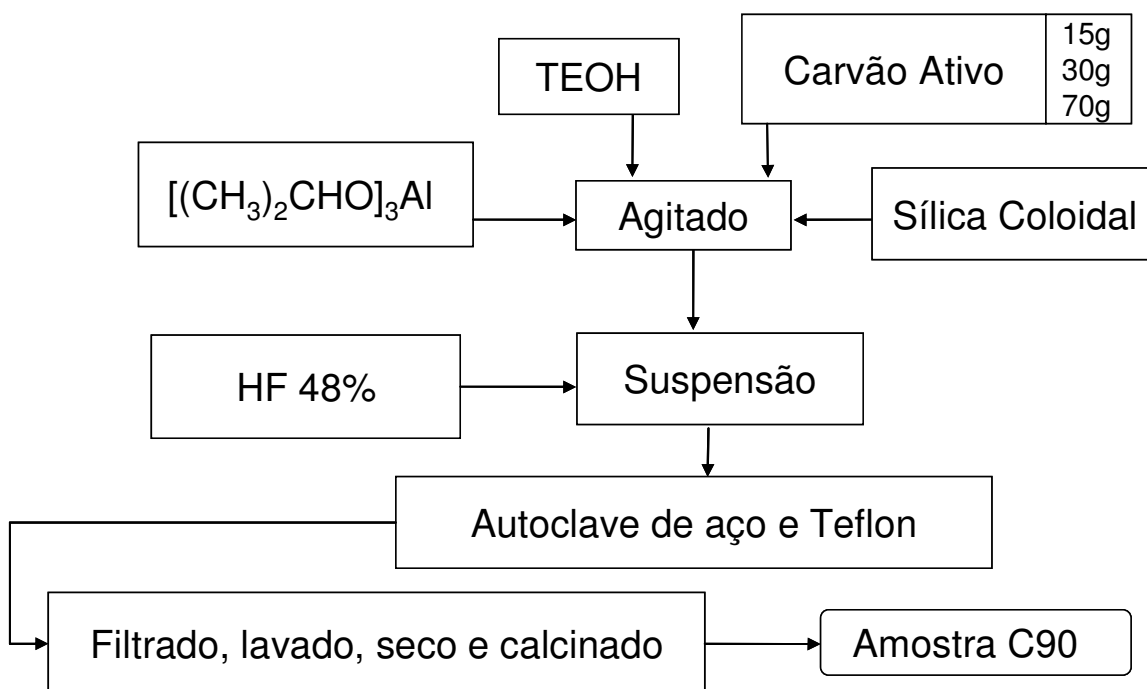


Figura 18: Diagrama de preparo de zeólita β mesoporosa de SAR = 90

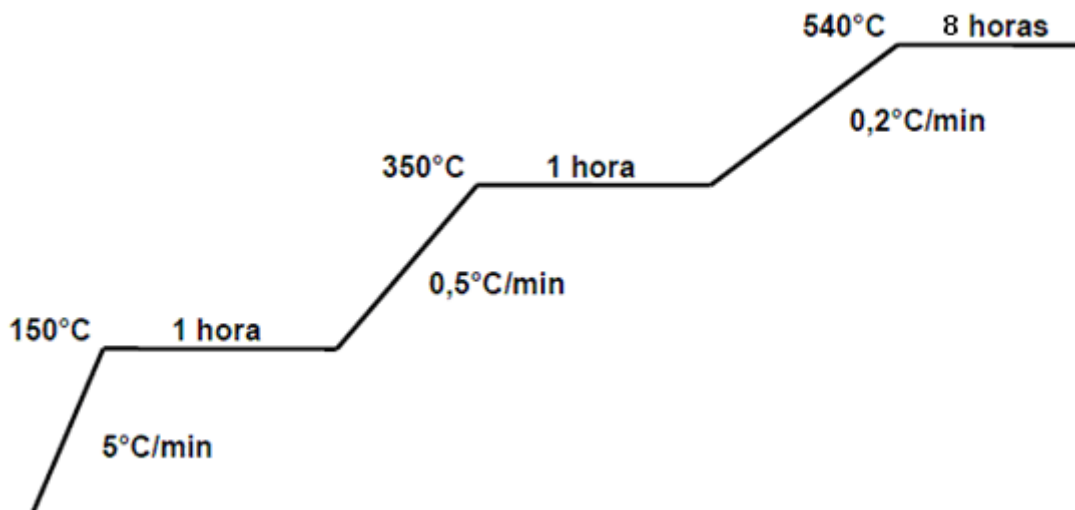


Figura 19 - Rampa de temperatura de calcinação das amostras de zeólitas β para eliminação de orgânicos e vapor d'água de síntese.

3.3 Caracterização das Amostras

Para caracterização das amostras de materiais zeolíticos e dos precursores de carbono foram utilizados as técnicas de difração de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX), adsorção de N_2 , dessorção de amônia a temperatura programada (TPD- NH_3), microscopia eletrônica de varredura (MEV).

3.3.1 Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios-X pelo método do pó foram adquiridos em um difratômetro de raios X Rigaku Miniflex II utilizando a radiação $Cu-K\alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) dotado de filtro de Ni, operando a 30 kV e 15 A. A varredura dos materiais mesoporosos foi normalmente realizada de $1,2$ a 10° (2θ) com intervalos de $0,02^\circ$ e tempo de aquisição de 2s. Para as zeólitas de referência, as varreduras foram realizadas de $1,2$ a 40° (2θ) com intervalos de $0,02^\circ$ e tempo de aquisição de 2s.

3.3.2 Fluorescência de raios X (FRX)

A composição química das amostras de zeólita β sintetizadas foram determinadas pelo aparelho FRX Axios da Panalytical operando a 50 kV e 125 mA.

O procedimento padrão das análises foi realizado pesando-se 1,5g de amostra e 6,0g da mistura de metaborato e tetraborato de lítio (proporção de 1:3), após moagem em grau de pistilo foram submetidas a fusão em forno VULCAN a 1200°C para sua vitrificação.

Os elementos são determinados por espectrometria de raios X usando curva de calibração. O conteúdo desses elementos na amostra é calculado a partir da intensidade de suas radiações específicas, medidas na amostra por comparação com pastilhas de amostras padrão onde a concentração de cada elemento é conhecida.

3.3.3 Carbono residual

Foi analisado o carbono residual das amostras obtidas de zeólita β no intuito de avaliar se houve a combustão completa do direcionador carbono no gel de síntese.

As amostras foram analisadas no determinador de carbono e enxofre CS 200 da LECO.

3.3.4 Adsorção/dessorção de N₂

A caracterização textural das amostras sintetizadas foi investigada empregando-se a técnica de fisissorção de N₂ no equipamento ASAP 2020 da Micrometrics.

Nesta análise, foram obtidas as isotermas de adsorção/dessorção de N₂ a 77 K, que é a temperatura de condensação do N₂. As isotermas foram analisadas pelos métodos BET (Brunauer-Emmett-Teller), para obter área superficial (BRUNAUER, 1938); BJH (Barrett - Joyner e Halenda), para se obter o volume de mesoporos total (BARRET, 1951) e o método *t*-plot para se obter o volume de microporos.

Em uma análise típica, cerca de 0,3g do material foi pré-tratado a 300°C por 12 horas sob vácuo de modo a remover água ou impurezas voláteis fisissorvidas nos poros das amostras, antes das medidas de fisissorção de N₂.

3.3.5 Dessorção de amônia a temperatura programada (TPD-NH₃)

A dessorção a temperatura programada de amônia TPD-NH₃ é uma metodologia para medição da distribuição da força ácida do catalisador e da concentração de sítios ácidos.

Com a técnica TPD- NH₃ uma amostra é aquecida a uma taxa constante e a quantidade de material desorvido em cada temperatura é medido e a curva plotada fornece dados que podem ser convertidos em uma distribuição de energia de dessorção que está relacionada com a distribuição da força ácida. A energia de dessorção é prioritariamente provida da energia de reprotonação dos sítios ácidos de Brønsted (MEHRABAN, 2006).

A acidez das amostras foi determinada através de uma unidade Sistema Analítico Multipropósito (SAMP3) utilizando o método dinâmico (Tabela 7). Antes da análise, a amostra foi pré-tratada a 500°C por 2h e corrente de 30 cm⁻¹min⁻¹ de hélio. Foi feita a quimissorção de amônia a partir de uma mistura padrão de amônia e hélio (3,0% de amônia em base molar) a temperatura de 100°C. Após a adsorção foi feita uma dessorção à temperatura programada de 100°C até 500°C.

3.3.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura proporcionou a análise morfológica das amostras sintetizadas.

O microscópio opera com feixe de elétrons que varre a superfície da amostra. As análises foram no equipamento Jeol modelo JSM-6490, com voltagem de aceleração de elétrons de 30kV.

3.3.7 Avaliação catalítica

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

Para os ensaios catalíticos foram utilizados um reator tubular de vidro em forma de U. A alimentação do reagente foi feita por meio de um saturador mantido à temperatura de 25°C, onde era borbulhado o nitrogênio como gás de arraste. A vazão do gás de arraste era mantida em 80 cm³.min⁻¹ por um controlador de vazão MKS.

Antes da reação, o catalisador foi submetido a tratamento térmico sob fluxo de nitrogênio a 80 cm³.min⁻¹ e realizado em rampa de temperatura de 8 °C.min⁻¹ com três patamares de 60 minutos cada a 150 e 350 e 500°C, para ativação e remoção de voláteis sendo a reação realizada a 350°C.

Os produtos de reação foram analisados em linha em um cromatógrafo a gás (Varian 450-GC) equipado com uma coluna capilar Al₂(SO₄)₃/Al₂O₃ - PLOT de 30m x 0,32mm e um detector de ionização de chama (FID).

As temperaturas do injetor e do detector foram 200°C e 250°C, respectivamente. A programação de temperatura para a análise dos produtos de reação obedeceu a uma rampa de temperatura de 3 min. à 80 °C a razão de 2,0 °C.min⁻¹ e 6 min. à 180°C a razão 2,0 °C.min⁻¹.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Direcionadores de Carbono

SBA-15

Na Figura 20 é representado o resultado de adsorção de N₂ e difração de raios X da amostra SBA-15 sintetizada. Observa-se que a isoterma obtida foi do tipo IV (Figura 20.a) e a distribuição do tamanho de poros foi muito estreita e centrada em cerca de 80 Å (Figura 20.b). No difratograma de raios X não foi possível a visualização do pico principal (100) devido a uma limitação do equipamento que não permite a varredura em ângulos menores que 1,0° (2θ). No entanto, pode-se observar a presença de picos próximos a 2,0°, que podem ser atribuídos às reflexões nos planos (110) e (200). Assim, pelas figuras podemos concluir que foi obtida uma amostra de SBA-15 apresentando um bom ordenamento e volume de poros de 0,934 cm³/g.

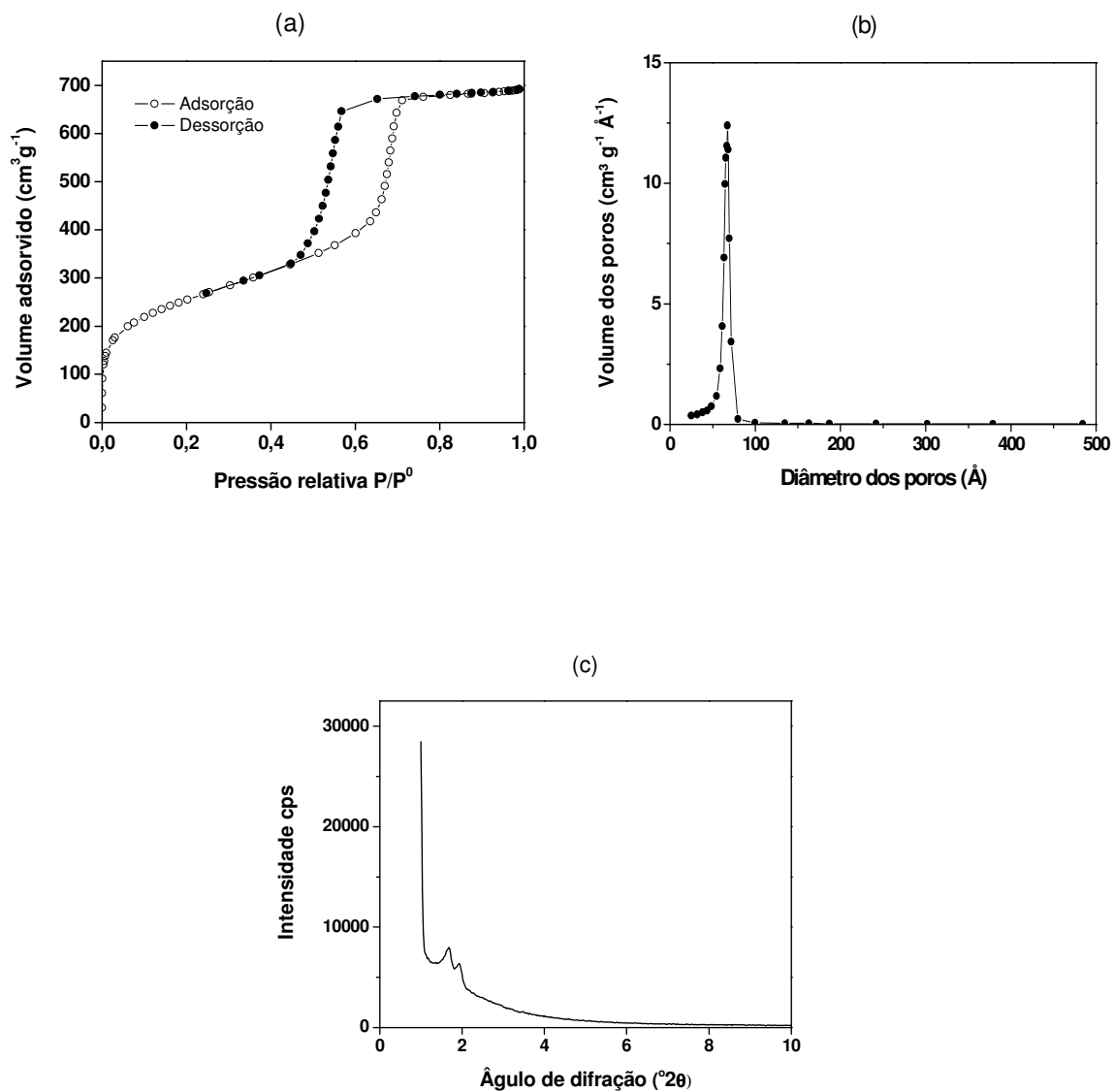


Figura 20 - (a) Isotherma de adsorção/dessorção de N_2 e (b) distribuição de tamanho dos poros (BJH), (c) difratograma de raios X da amostra da SBA-15.

Tabela 3 - Propriedades texturais dos direcionadores de mesoporosidade utilizados

Amostra	Área (m^2g^{-1})		Porosidade (cm^3g^{-1})	
	BET	Externa	Microporos	Mesoporos
SBA-15	906	789	-	0,934
Precursor ¹ CMK-3	369	173	0,096	0,152
CMK-3	950	765	0,090	1,068
Carvão ativo	436	192	0,108	0,216
Negro de fumo	67	67	-	0,243

1 – Compósito SBA-15 e carbono, antes da remoção da sílica mesoporosa SBA-15

4.1.1 Carbono mesoporoso CMK-3

Na Figura 21 é apresentada as isotermas de adsorção de N_2 e o difratograma de raios X da amostra de carbono mesoporoso CMK-3. Observa-se que a isoterma obtida foi do tipo IV (Figura 21.a) e a distribuição do tamanho de poros foi muito estreita e centrada em cerca de 80 Å (Figura 21.b). O DRX da amostra (Figura 21.c) indicou que esta amostra era amorfa. Assim pelas figuras podemos concluir que o carbono mesoporoso CMK-3 foi obtido com sucesso.

As Figura 20 e 21.a apresentam, respectivamente, as isotermas de adsorção de nitrogênio das amostras dos precursores SBA-15 e CMK-3 sintetizadas em laboratório. Foi observado que em ambas amostras apresentaram isoterma do tipo IV, característica de sólidos mesoporosos. Na Tabela 3 são apresentados os resultados da análise textural destas amostras calculados com base nestas isotermas. Além disto, nesta tabela também são apresentadas as propriedades texturais dos outros direcionadores de mesoporosidade utilizados.

Pode-se observar pela tabela que a amostra de CMK-3 obtida apresentava um valor alto para o volume de mesoporos, indicando a obtenção de um carbono mesoporoso com estrutura bem ordenada, coincidindo com o seu precursor que obteve-se o diâmetro dos poros de 80 Å.

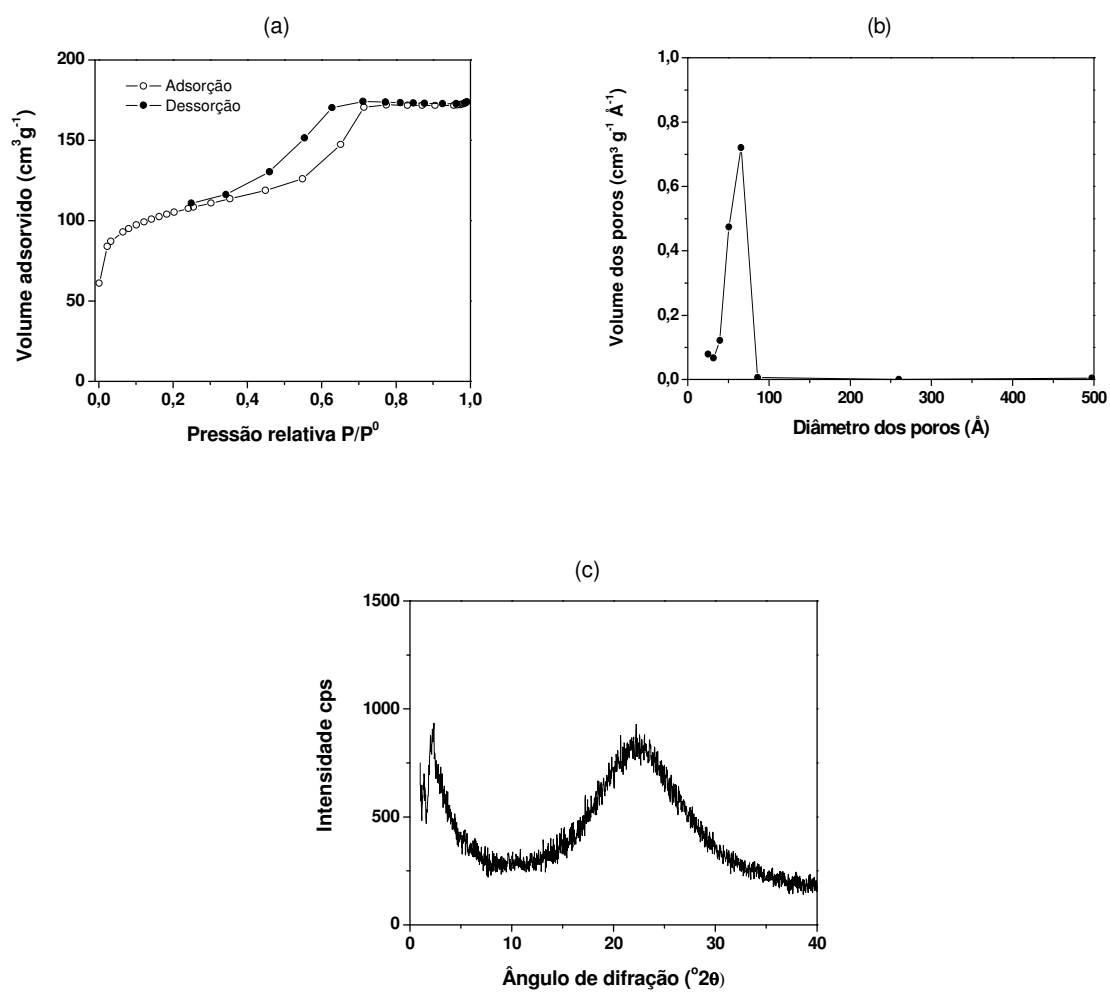


Figura 21 - (a) Isotherma de adsorção/dessorção de N_2 e (b) distribuição de tamanho dos poros (BJH), (c) difratograma de raios X da amostra da CMK-3.

4.1.2 Carvão ativo

Na Figura 22 são apresentadas as isotermas de adsorção de N₂ e a distribuição do tamanho dos poros da amostra de carvão ativo. Observa-se uma isoterma do tipo IV (Figura 22.a) e uma distribuição relativamente larga de tamanho de poros (Figura 22.b). Na Tabela 3, observa-se que esta amostra apresentou um volume de mesoporos de 0,216 cm³/g.

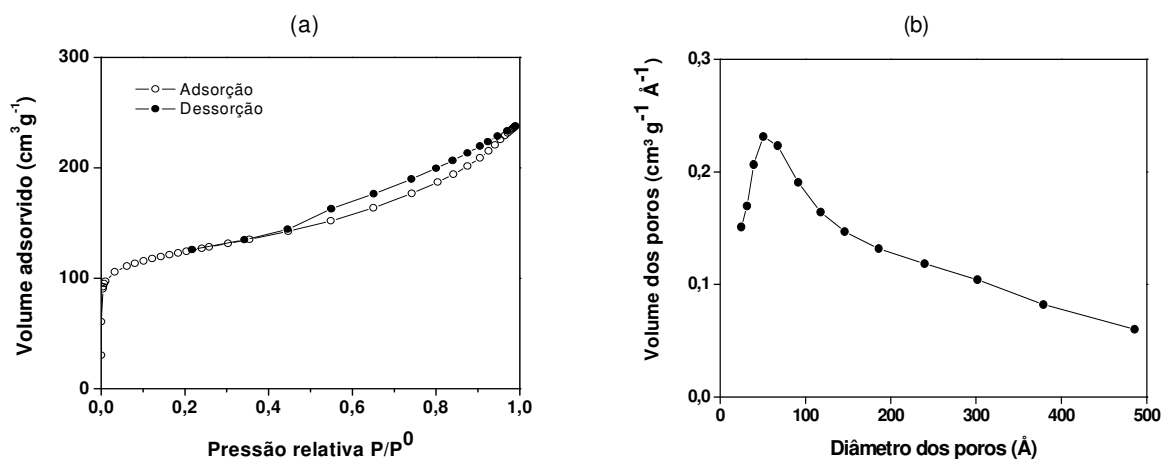


Figura 22 - Isotherma de adsorção/dessorção de N₂ e (b) distribuição de tamanho dos poros (BJH) da amostra de carvão ativo.

4.1.3 Negro de fumo

Na Figura 23 são apresentadas as isotermas de adsorção de N₂ e a distribuição do diâmetro de poros da amostra de carvão ativo. Observa-se uma isoterma do tipo IV (Figura 23.a) e uma distribuição larga de tamanho de poros (Figura 23.b). Na Tabela 3, observa-se que esta amostra apresenta a área BET igual a área externa. Isto indica que este material é formado por partículas não porosas. Com base na sua área externa, o tamanho de partícula pode ser estimado em cerca de 40 nm.

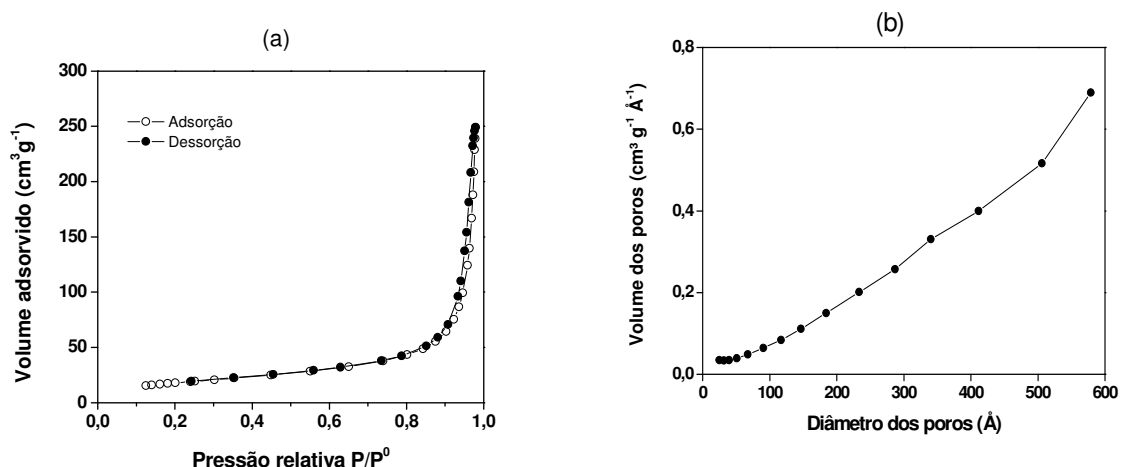


Figura 23 - Isotherma de adsorção/dessorção de N₂ e (b) distribuição de tamanho dos poros (BJH) da amostra de negro de fumo.

4.2 Procedimento A

Na Figura 24.b é apresentado o difratograma de raios X da amostra A25, ou seja, da amostra de zeólita β com composição molar de SiO₂/Al₂O₃ igual a 25 sintetizada na ausência de direcionador de mesoporosidade. Observa-se que esta amostra apresenta uma estrutura de uma zeólita β com boa cristalinidade. Isto é confirmado pelo valor do volume de microporos apresentado por esta amostra (Tabela 4).

Na Tabela 4 são apresentadas as propriedades texturais e a composição química das amostras de zeólitas β preparadas de acordo com o procedimento A. Observa-se que todas as amostras apresentaram composições químicas semelhantes. Os volumes de microporos de todas as amostras sintetizadas usando o procedimento A, na presença do direcionador de mesoporosidade, possuíam valores muito próximos daquele da amostra sintetizada sem o direcionador, indicando que a presença deste no gel de síntese não influenciou na cristalinidade das amostras resultantes. Estes valores de microporosidade são aqueles esperados para uma estrutura de zeólita β bem cristalina. Nesta tabela também são apresentados os teores de carbono residual das amostras calcinadas. Observa-se que esses teores são muito baixos, indicando que a calcinação nas condições utilizadas foi eficiente na remoção dos direcionadores de estrutura de mesoporosidade.

Nas Figuras 24 - 34 são apresentadas as isotermas de adsorção de nitrogênio, a distribuição do tamanho de poros, os difratogramas de raios X e as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras obtidas a partir do procedimento A.

Os difratogramas de raios X das amostras de zeólitas β mesoporosas preparadas com razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 25 (Figuras 24.c - 30.c) sintetizada sem e com o uso de direcionador de mesoporosidade (CMK-3, carvão ativo e negro de fumo) apresentaram picos principais de difração em $2\theta = 8; 21,76$ e $22,46^\circ$, que são indexados como picos padrões característicos de zeólita β , mostrando que a presença do direcionador de mesoporosidade interfere na formação da zeólita β . As amostras de zeólitas β mesoporosas preparadas com negro de fumo (amostras A25-N(0,250) – A25-N(1,000)) também apresentaram difratogramas de raios X característicos de zeólitas β , porém também apresentaram um pico de difração em $2\theta = 9,89^\circ$ que pode ser atribuído a uma possível impureza no negro de fumo ou que cuja formação foi induzida pela presença do negro de fumo (ZHU, 2008-2).

As isotermas de adsorção/dessorção de N_2 a 77K apresentadas nas Figuras 24.a - 30.a são do tipo IV apresentando histerese tipo H3 (GREGG, 1982), formadas na faixa de pressões relativas $P/P^0 > 0,4$ que é a região de condensação capilar em mesoporos.

Conforme a Tabela 4, as amostras obtidas através do procedimento A tiveram pouca variação quanto ao volume de mesoporos. Dentre as amostras preparadas por esse procedimento destaca-se a amostra A25-C(0,500), que com a adição de carvão ativo teve um aumento de 22,8% no volume de mesoporos em relação a amostra original .

As imagens das Figura 24.d - 25.d detalharam a informação da morfologia da zeólita β mesoporosa. A microscopia eletrônica de varredura dessas amostras mostrou que tanto a zeólita sintetizada sem e com o uso de direcionador de mesoporosidade eram formadas por partículas com tamanhos bastante uniformes.

A distribuição do tamanho de poros das amostras determinadas pelo método BJH aplicado ao ramo de adsorção da isoterma, são mostradas pelas Figuras 24.b - 30.b. Pelas figuras, observa-se que as amostras A25-K(0,125) a A25-C (1,000) apresentaram grande parte dos poros abaixo de 100 \AA .

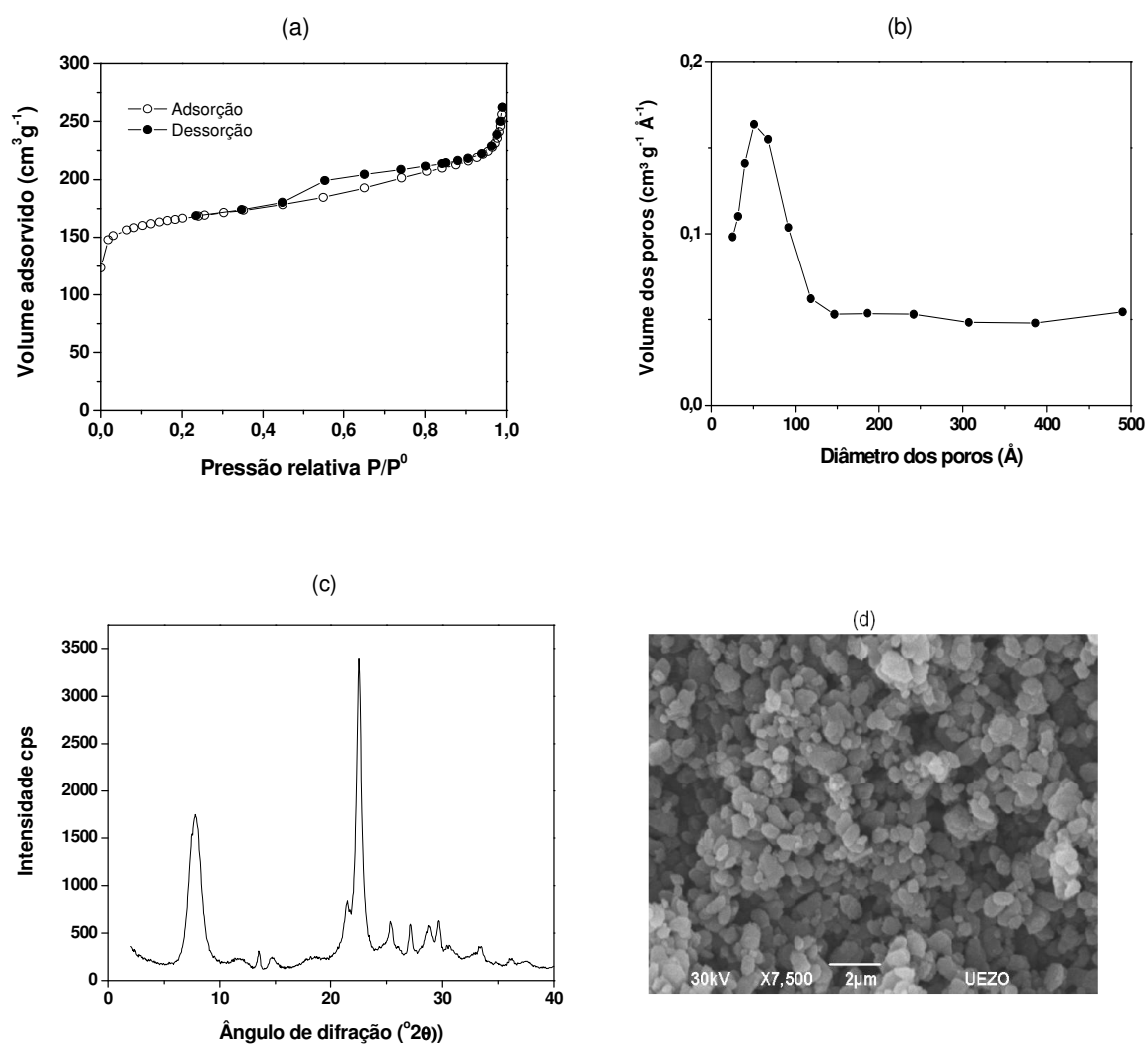


Figura 24 - (a) Isoterma de adsorção/dessorção de N_2 , (b) distribuição de tamanho dos poros (BJH), (c) difratograma de raios X e (d) microscopia de eletrônica de varredura (MEV) da amostra de zeólita β de relação molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25$ sem adição de direcionador (amostra A-25).

Tabela 4 - Propriedades texturais e composição química das amostras de zeólita β preparadas de acordo com o procedimento A.

Amostra	SAR ¹	C ²	Área (m ² g ⁻¹)		Porosidade (cm ³ g ⁻¹)	
			BET	Externa	microporos	mesoporos
A25	23,1	0,03	579	142	0,194	0,127
A25-K(0,125)	21,7	0,02	608	193	0,186	0,136
A25-K(0,250)	21,7	0,03	642	208	0,190	0,141
A25-K(0,500)	21,8	0,02	644	213	0,190	0,139
A25-C(0,250)	21,1	0,03	639	202	0,191	0,142
A25-C(0,500)	20,8	0,02	641	206	0,191	0,146
A25-C(1,000)	20,4	0,03	672	224	0,197	0,156
A25-N(0,250)	21,4	0,03	658	199	0,203	0,122
A25-N(0,500)	21,4	0,03	622	184	0,195	0,097
A25-N(1,000)	21,6	0,03	598	161	0,194	0,068

1 – Relação molar SiO₂/Al₂O₃ (SAR) global determinada por fluorescência de raios X.

2 – Percentagem de carbono residual após calcinação determinada por LECO CS200.

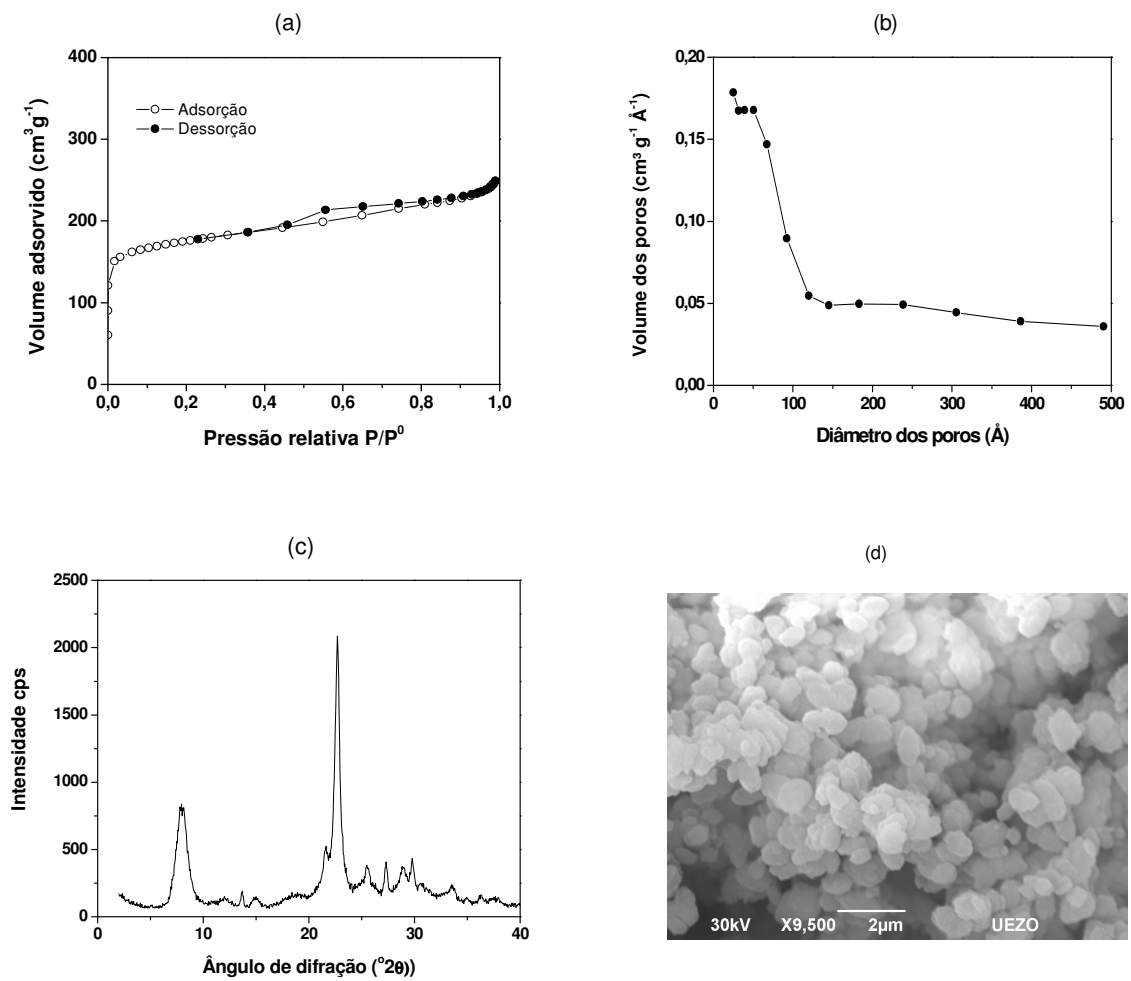


Figura 25 - (a) Isotherma de adsorção/dessorção de N₂, (b) distribuição de tamanho dos poros (BJH), (c) difratograma de raios X e (d) microscopia de eletrônica de varredura (MEV) da amostra de zeólita β de relação molar SiO₂/Al₂O₃ = 25 com adição de 1,125g de CMK-3 (amostra A25-K (0,125)).

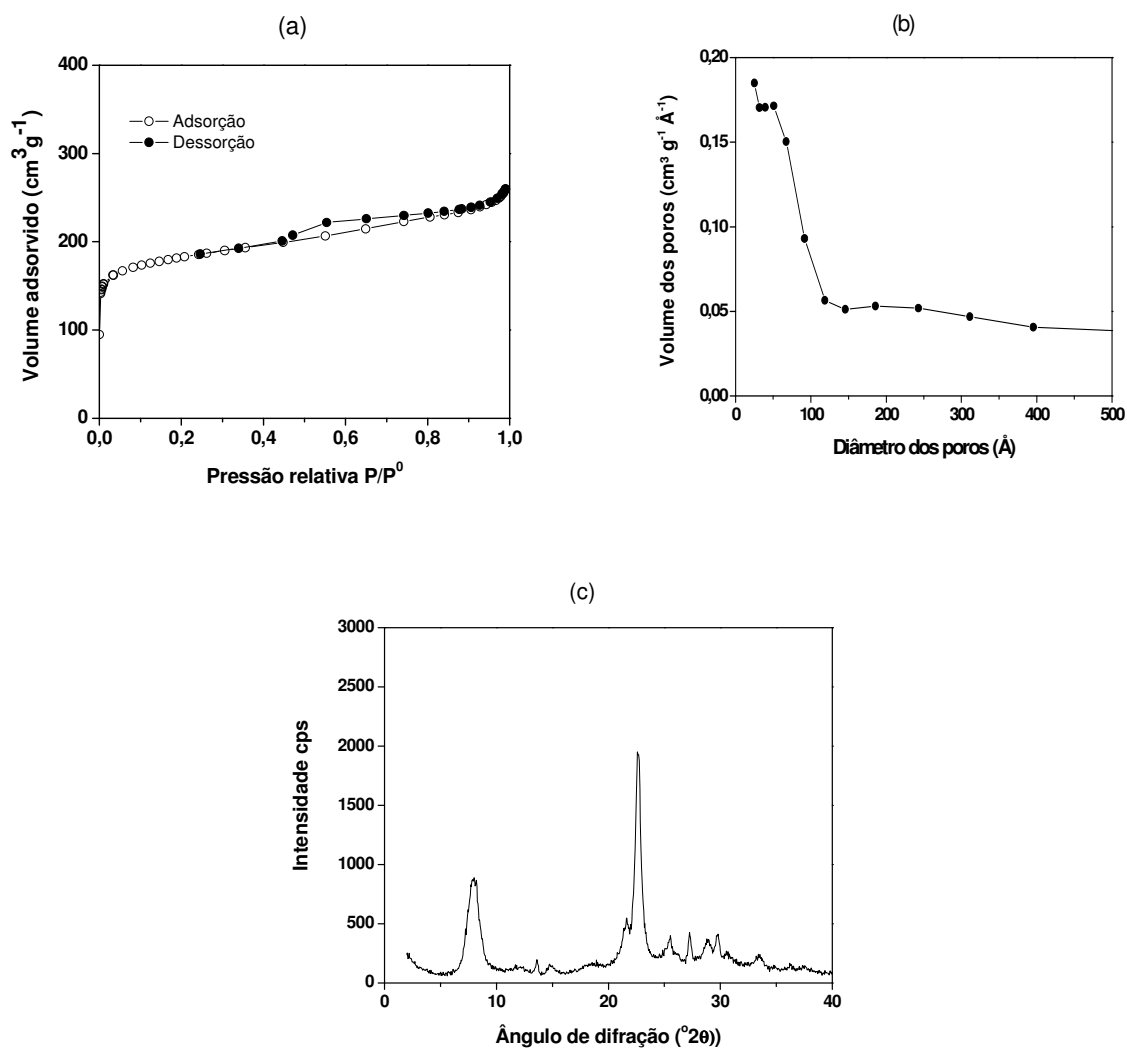


Figura 26 - (a) Isotherma de adsorção/dessorção de N_2 , (b) distribuição de tamanho dos poros (BJH), (c) difratograma de raios X de zeólita β de relação molar $SiO_2/Al_2O_3 = 25$ com adição de 2,25g de CMK-3 (amostra A25-K (0,250)).

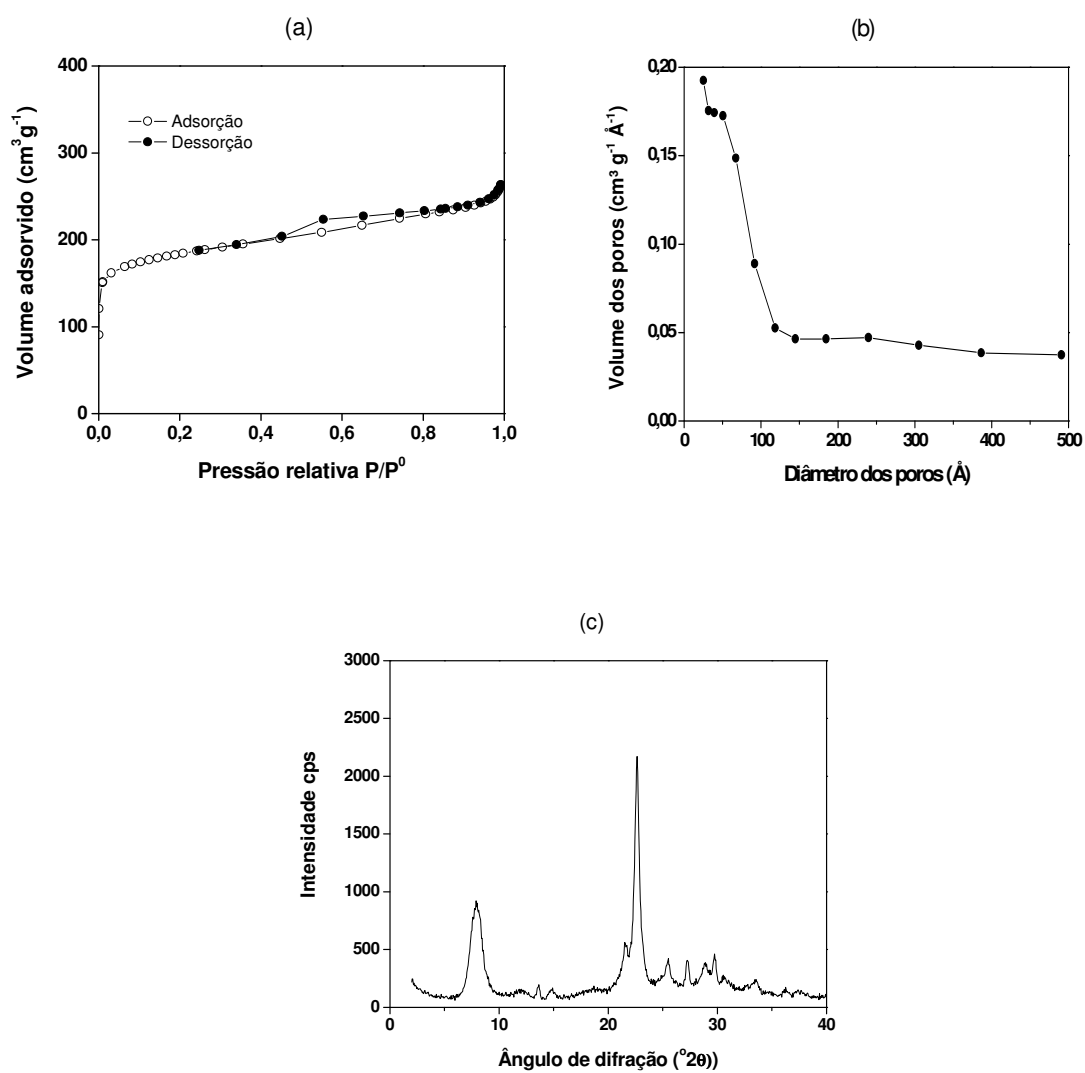


Figura 27- (a) Isotherma de adsorção/dessorção de N_2 , (b) distribuição de tamanho dos poros (BJH), (c) difratograma de raios X de zeólita β de relação molar $SiO_2/Al_2O_3 = 25$ com adição de 4,5g de CMK-3 (amostra A25-K (0,500)).

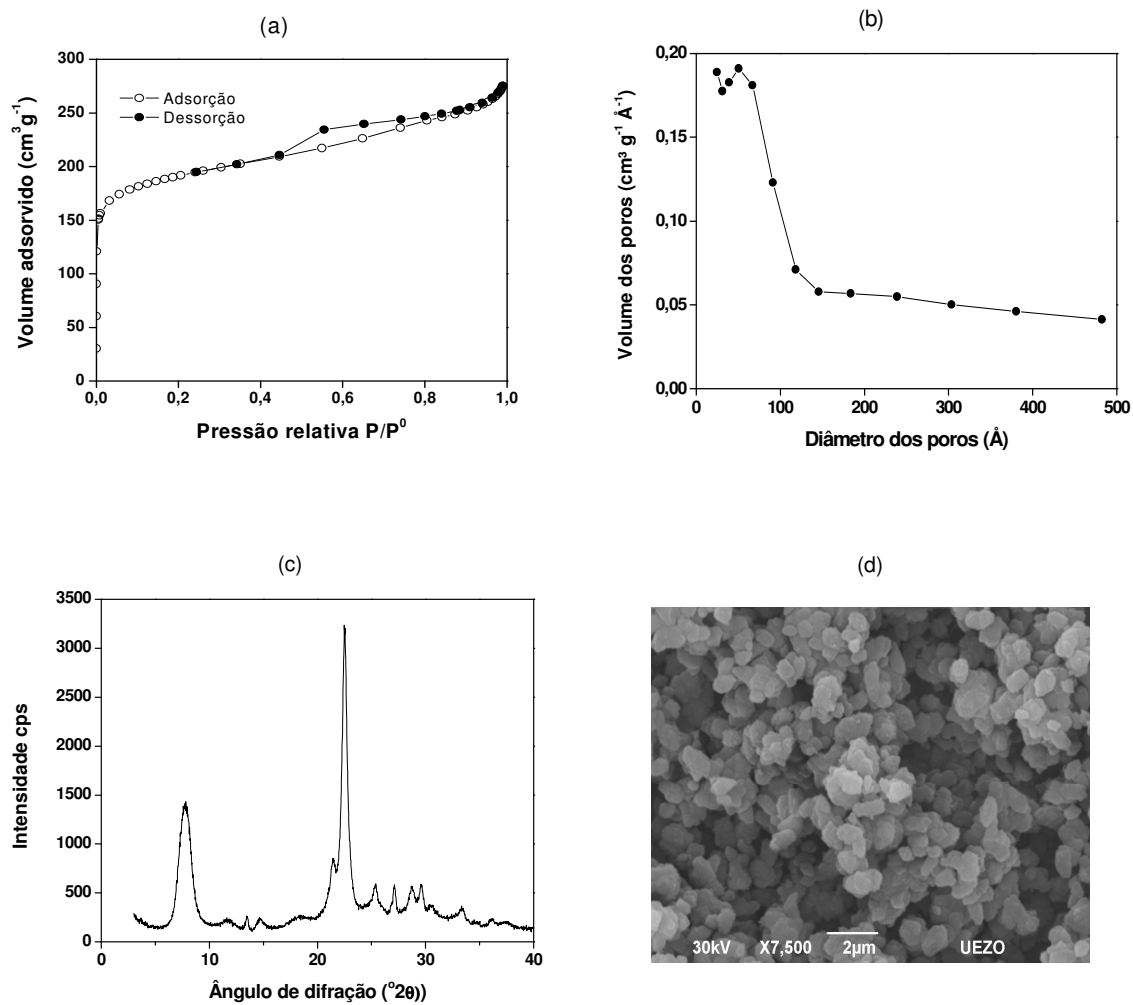


Figura 28 - (a) Isotherma de adsorção/dessorção de N_2 , (b) distribuição de tamanho dos poros (BJH), (c) difratograma de raios X e (d) microscopia de eletrônica de varredura (MEV) da amostra de zeólita β de relação molar $SiO_2/Al_2O_3 = 25$ com adição de 2,25g de carvão ativo (amostra A25-C(0,250)).

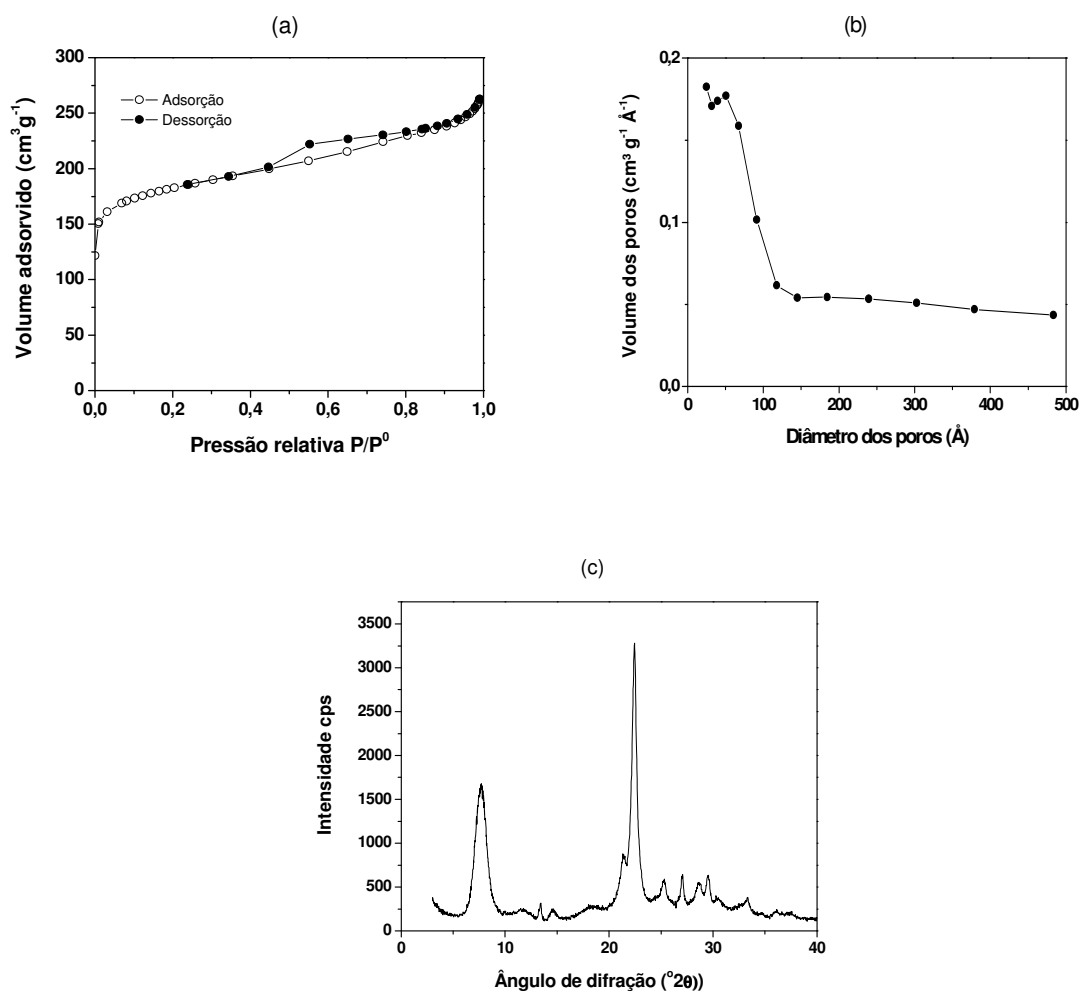


Figura 29 - (a) Isotherma de adsorção/dessorção de N_2 , (b) distribuição de tamanho dos poros (BJH), (c) difratograma de raios X da amostra de zeólita β de relação molar $SiO_2/Al_2O_3 = 25$ com adição de 4,5g de carvão ativo (amostra A25-C (0,500)).

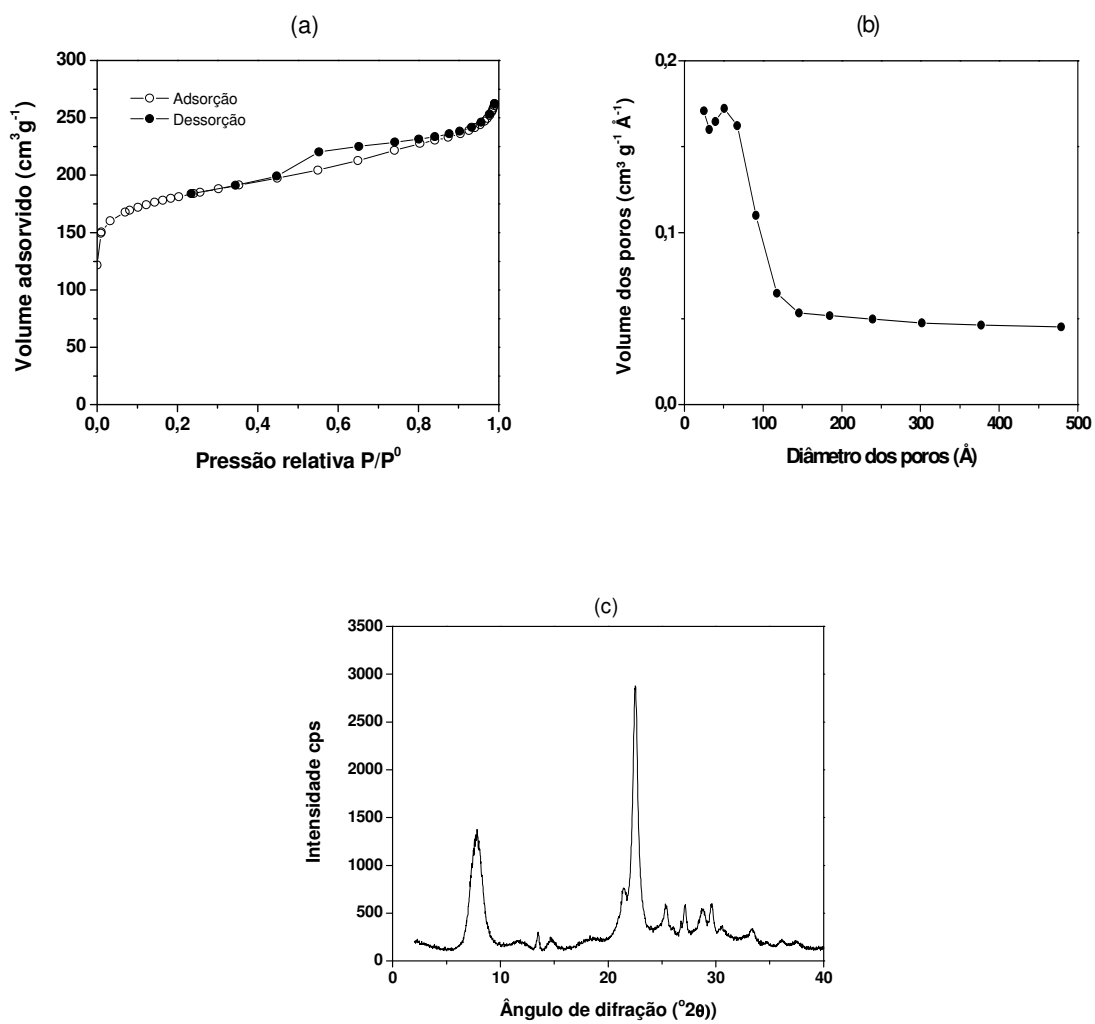


Figura 30 - (a) Isotherma de adsorção/dessorção de N_2 , (b) distribuição de tamanho dos poros (BJH), (c) difratograma de raios X da amostra de zeólita β de relação molar $SiO_2/Al_2O_3 = 25$ com adição de 9,0g de carvão ativo (amostra A25-C (1,000)).

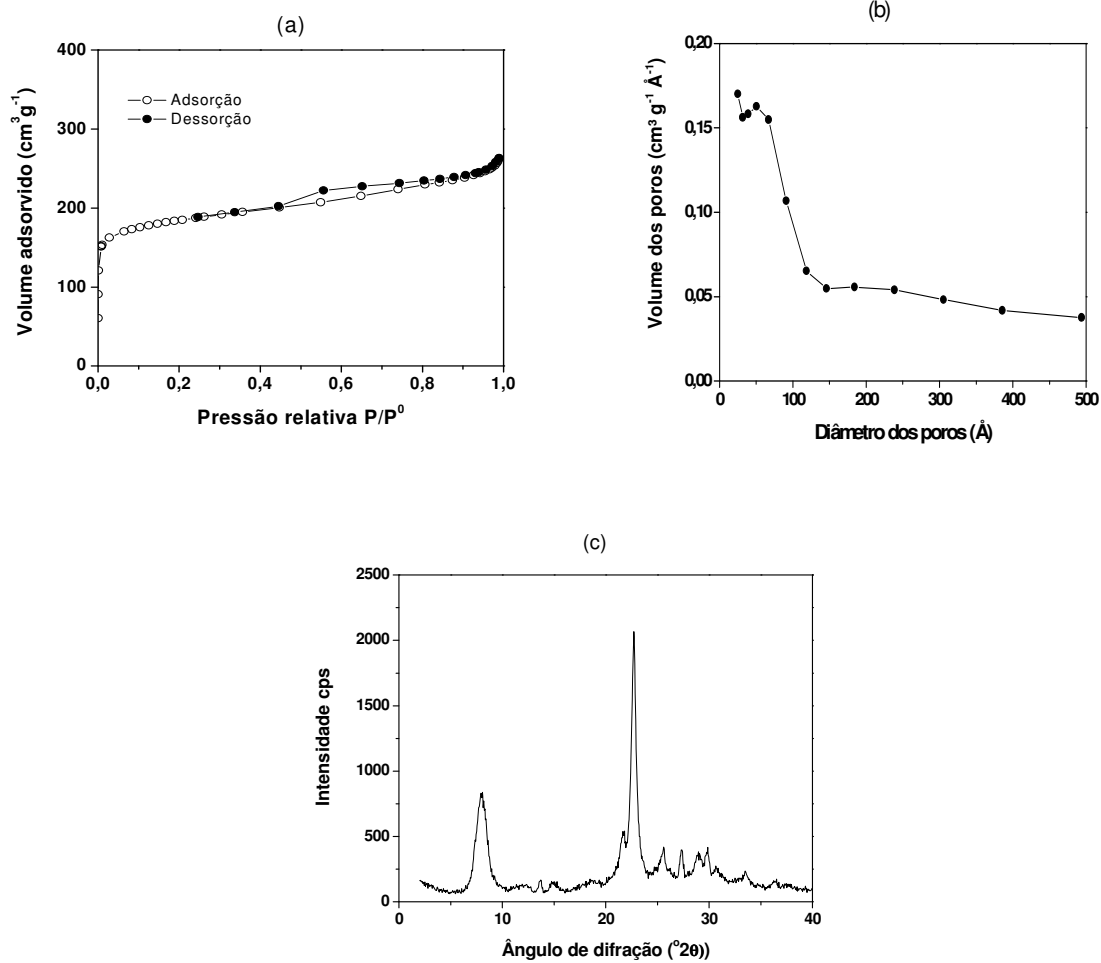


Figura 31 - (a) Isotherma de adsorção/dessorção de N₂, (b) distribuição de tamanho dos poros (BJH), (c) difratograma de raios X da amostra de zeólita β de relação molar SiO₂/Al₂O₃ = 25 sem adição de negro de fumo (amostra A25-N (0,0)).

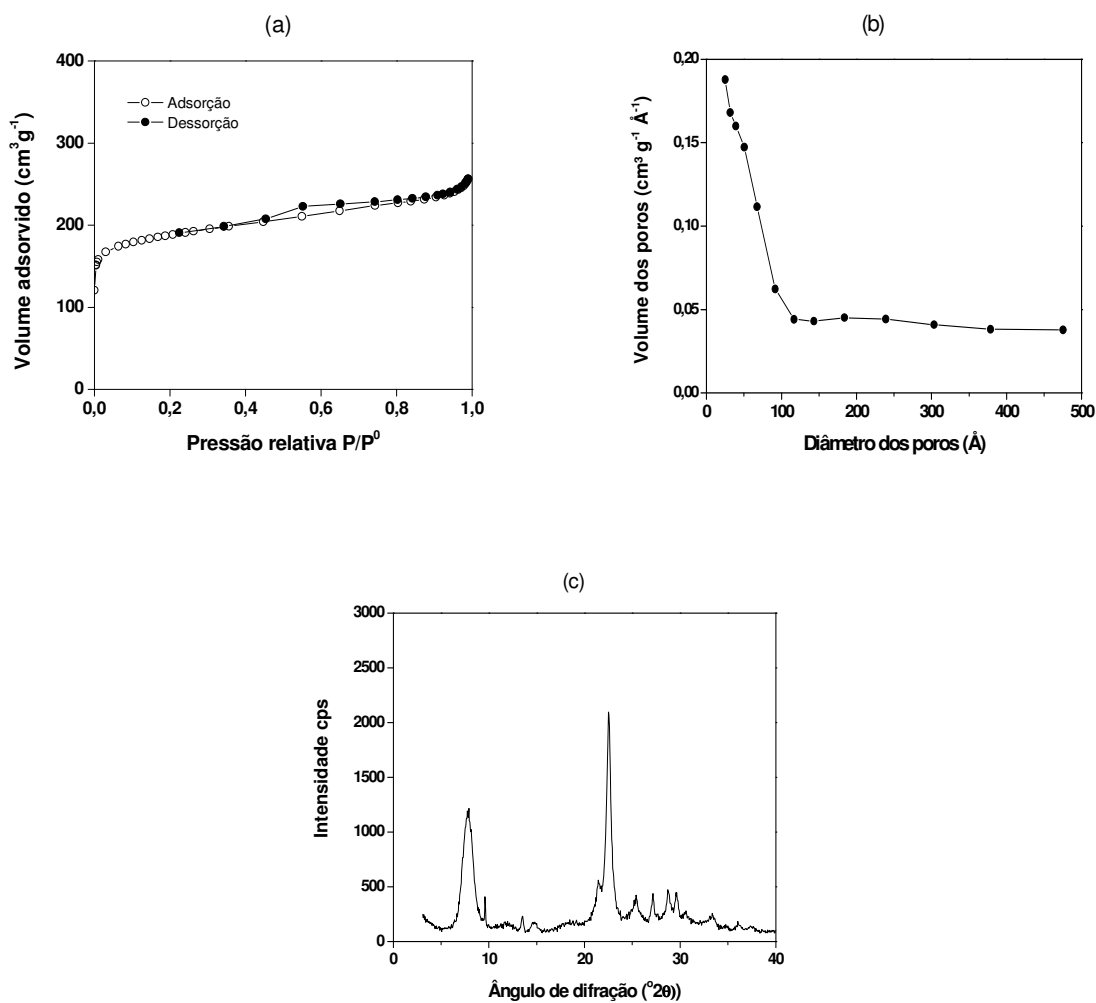


Figura 32 - (a) Isotherma de adsorção/dessorção de N₂, (b) distribuição de tamanho dos poros (BJH), (c) difratograma de raios X da amostra de zeólita β de relação molar SiO₂/Al₂O₃ = 25 com adição de 2,25g de negro de fumo (amostra A25-N (0,250)).

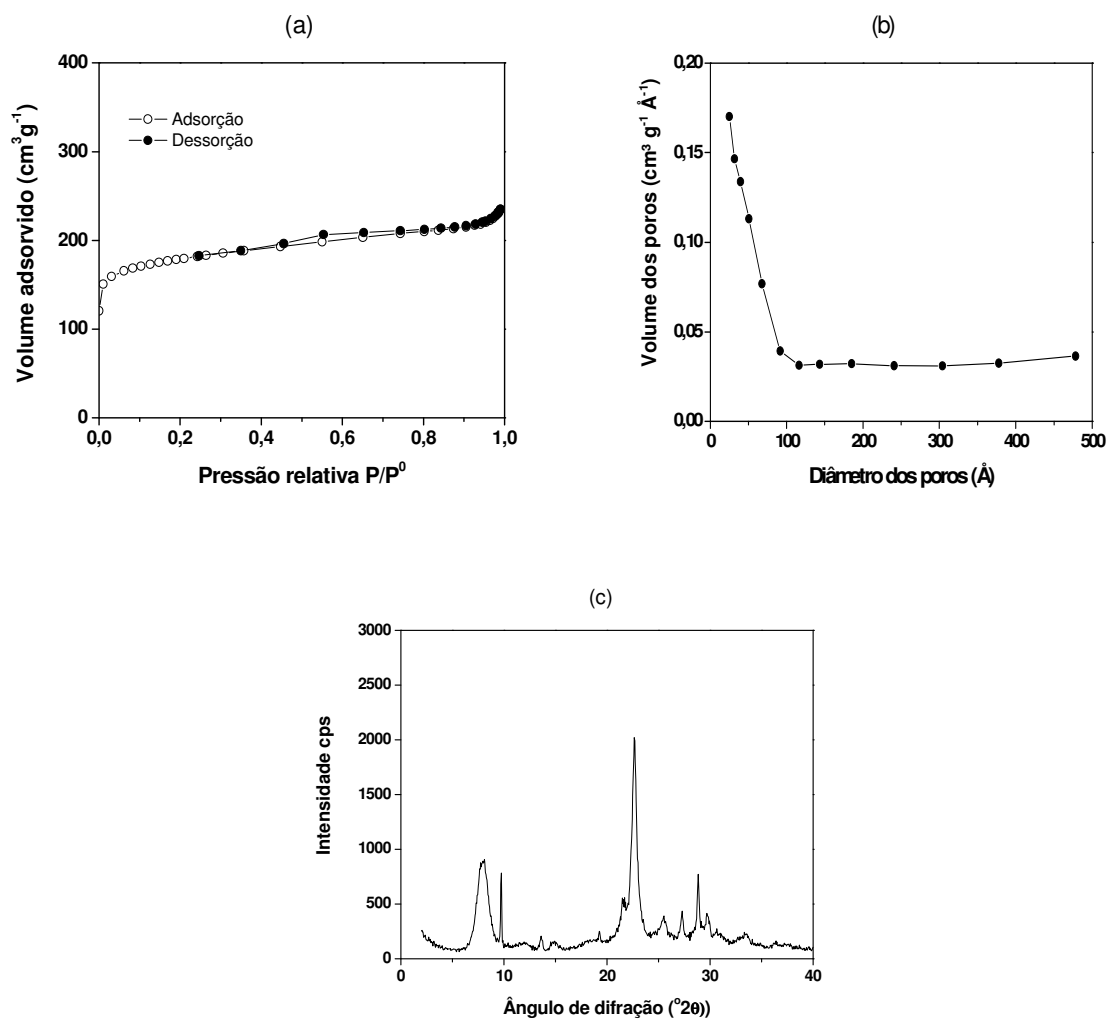


Figura 33 - (a) Isotherma de adsorção/dessorção de N₂, (b) distribuição de tamanho dos poros (BJH), (c) difratograma de raios X da amostra de zeólita β de relação molar SiO₂/Al₂O₃ = 25 com adição de 4,5g de negro de fumo (amostra A25-N (0,500)).

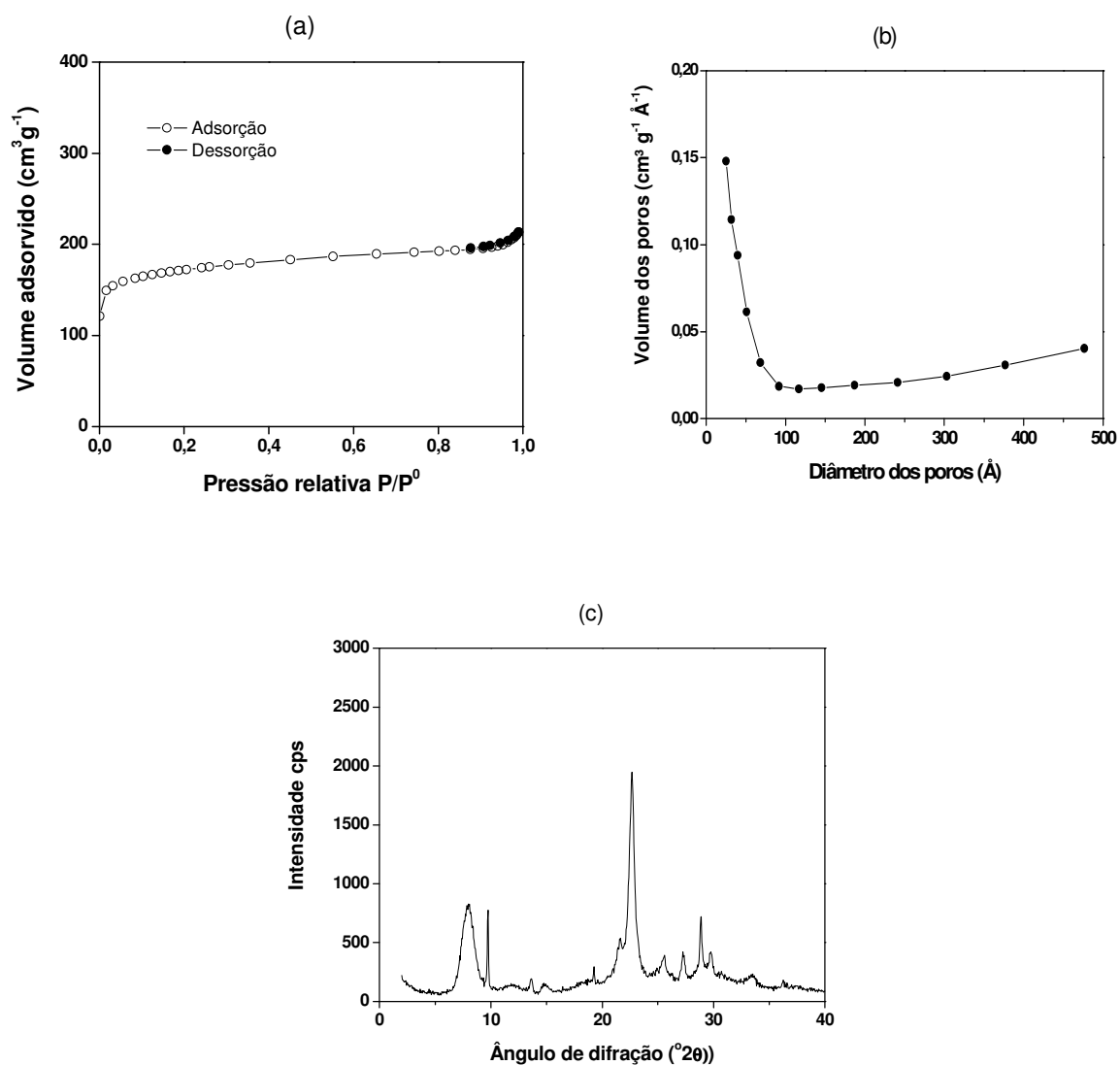


Figura 34 - (a) Isotherma de adsorção/dessorção de N₂, (b) distribuição de tamanho dos poros (BJH), (c) difratograma de raios X da amostra de zeólita β de relação molar SiO₂/Al₂O₃ = 25 com adição de 9,0g de negro de fumo (amostra A25-N (1,000)).

4.3 Procedimento B

A amostra de zeólita β de composição molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 60$ obtida pelo procedimento em meio seco sem uso de carvão ativo foram nomeadas como amostra B60. Em paralelo, foram preparadas 3 amostras de mesma composição, com as seguintes quantidades de carvão ativo: 5g (amostra B60-C(1,20)), 20.0g (amostra B60-C(4,80)) e 40g (amostra B60-C(9,60)), sendo que o número entre parênteses se refere a razão C/Si.

Nas Figuras 35 - 38 são apresentadas as isotermas de adsorção de nitrogênio, a distribuição do tamanho de poros, os difratogramas de raios X e as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras obtidas a partir do procedimento B.

Os difratogramas de raios X mostrados pelas Figuras 35.c - 38.c apresentaram picos principais de difração localizados em $2\theta = 8,0, 21,76$ e $22,46^\circ$ que representam picos padrões característicos de zeólita β , mostrando que esta foi obtida com boa cristalinidade. A amostra B60-C(4,80) mostra um DRX apresentando picos menos intensos que as outras duas (B60 e B60-C(1,20)) indicando uma menor cristalinidade. A amostra B60-C(9,60) apresentou um padrão de DRX típico de material praticamente amorfo. Isto indica que a adição de quantidades crescentes de carvão ativo inibe a cristalização da zeólita β .

A tabela 5 apresenta os resultados da análise textural obtida a partir das isotermas de adsorção de N_2 e de composição química das amostras obtidas pelo procedimento B. Observa-se que todas as amostras apresentaram razões molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ semelhantes, indicando que a presença do direcionador de mesoporosidade não influencia na incorporação do Alumínio no sólido formado. Nesta tabela também são apresentados os teores de carbono residual das amostras calcinadas. Observa-se que esses teores são muito baixos, indicando que a calcinação nas condições utilizadas foi eficiente na remoção dos direcionadores de estrutura de mesoporosidade. Os dados de volume de microporos confirmam os resultados de DRX ao indicar uma redução no valor destes com o aumento da quantidade de carvão ativo utilizada.

Os resultados encontrados nas Figuras 35.a - 38.a referem-se a isotermas de adsorção e dessorção de N_2 a 77 K do tipo IV apresentando histerese tipo H1 (GREGG, 1982), que podem estar associadas a poros tipo garrafa e partículas aglomeradas ou compactadas pós calcinação.

As imagens nas Figuras 35.d - 36.d detalham a informação da morfologia da zeólitas β sem e com adição de carvão ativo. A microscopia eletrônica de varredura dessas imagens mostrou que a amostra B60 sintetizada como na literatura apresentou cristais de tamanhos irregulares e mais material amorfo que a amostra B60-C(1.20).

As distribuições de tamanho médio dos poros das amostras obtidas neste procedimento pelo método BJH no ramo de adsorção são mostradas pelas Figuras 36.b - 37.b das amostras B60-C(1,20) e B60-C(4,80). Os resultados mostraram poros com larga distribuição de tamanho variando entre 200 a 500 Å.

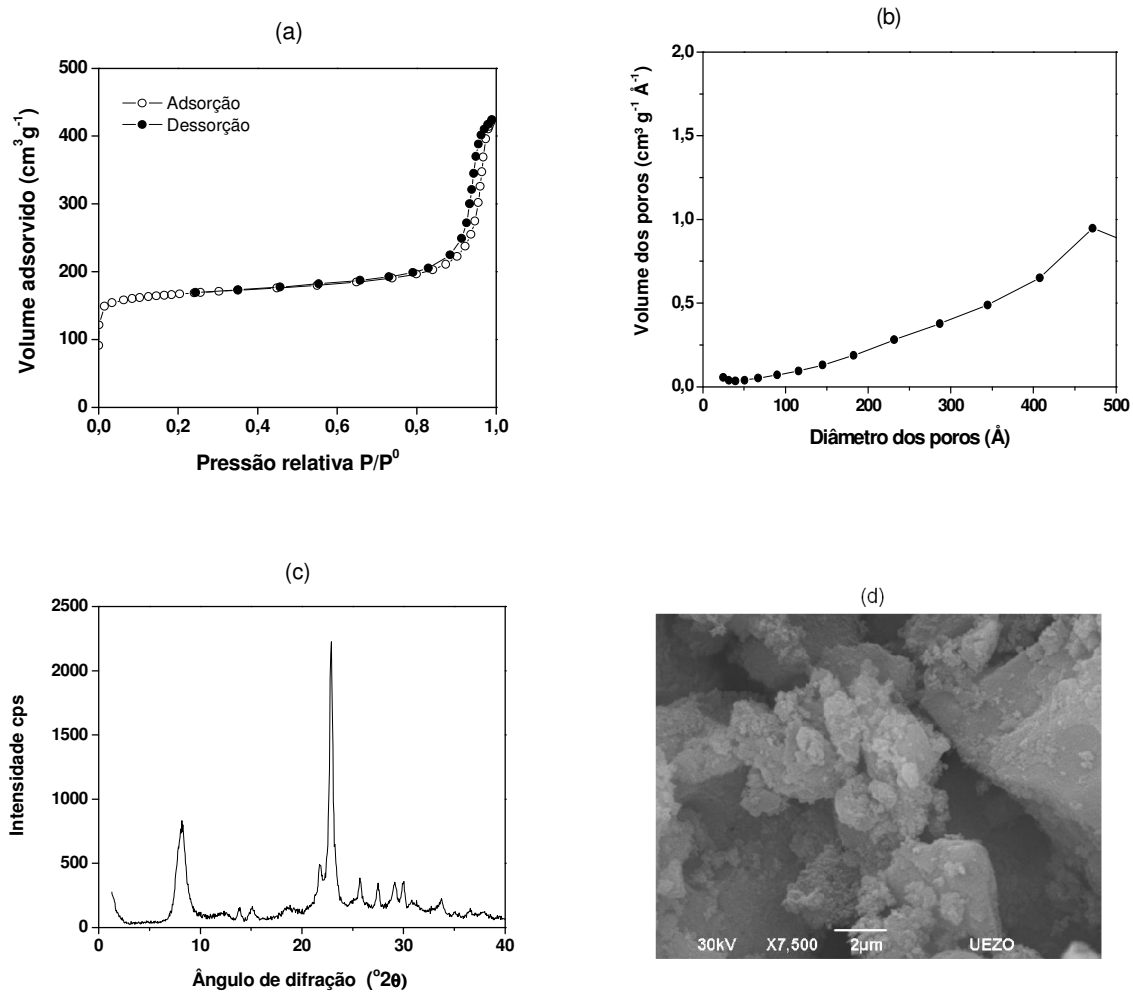


Figura 35 - (a) Isotherma de adsorção/dessorção de N₂, (b) distribuição de tamanho dos poros (BJH), (c) difratograma de raios X e (d) microscopia de eletrônica de varredura (MEV) da amostra de zeólita β de relação molar SiO₂/Al₂O₃ = 60 sem adição de carvão ativo (amostra B60).

Tabela 5 - Propriedades texturais e composição química das amostras de zeólita β preparadas de acordo com o procedimento B.

Amostra	SAR ¹	C ²	Área (m ² g ⁻¹)		Porosidade (cm ³ g ⁻¹)	
			BET	Externa	microporos	mesoporos
B60	57,5	0,03	581	121	0,205	0,335
B60-C (1,20)	55,2	0,02	571	143	0,191	0,440
B60-C (4,80)	52,4	0,03	451	116	0,149	0,376
B60-C (9,60)	55,8	0,05	315	148	0,076	0,395

1 – Relação molar SiO₂/Al₂O₃ global determinada por fluorescência de raios X.

2 – Percentagem de carbono residual após calcinação determinada por LECO CS200.

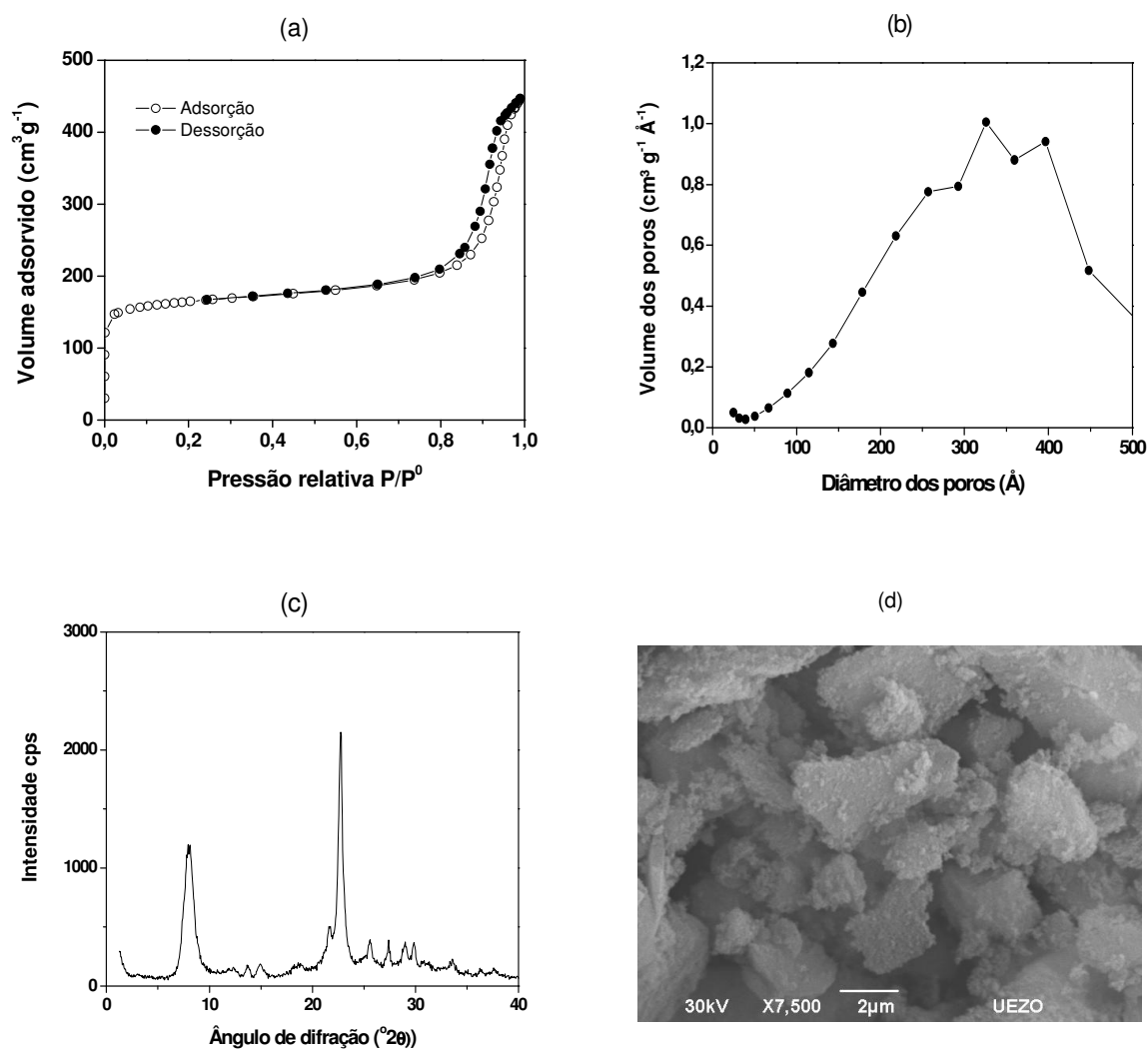


Figura 36 - (a) Isotherma de adsorção/dessorção de N₂, (b) distribuição de tamanho dos poros (BJH), (c) difratograma de raios X e (d) microscopia de eletrônica de varredura (MEV) da amostra de zeólita β de relação molar SiO₂/Al₂O₃ = 60 com adição de 5,0g carvão ativo (amostra B60-C (1,20)).

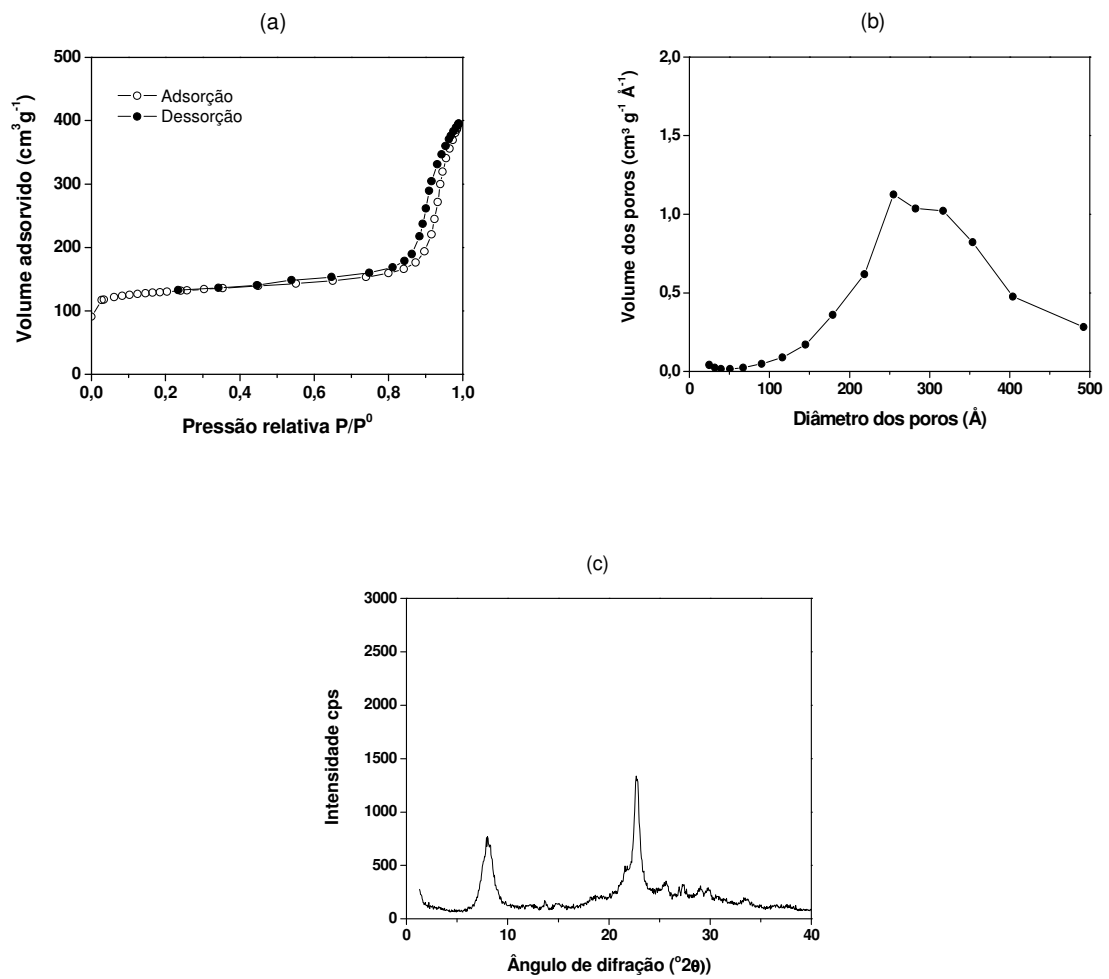


Figura 37 - (a) Isoterma de adsorção/dessorção de N_2 , (b) distribuição de tamanho dos poros (BJH), (c) difratograma de raios X de zeólita β de relação molar $SiO_2/Al_2O_3 = 60$ com adição de 20g de carvão ativo (amostra B60-C(4,80)).

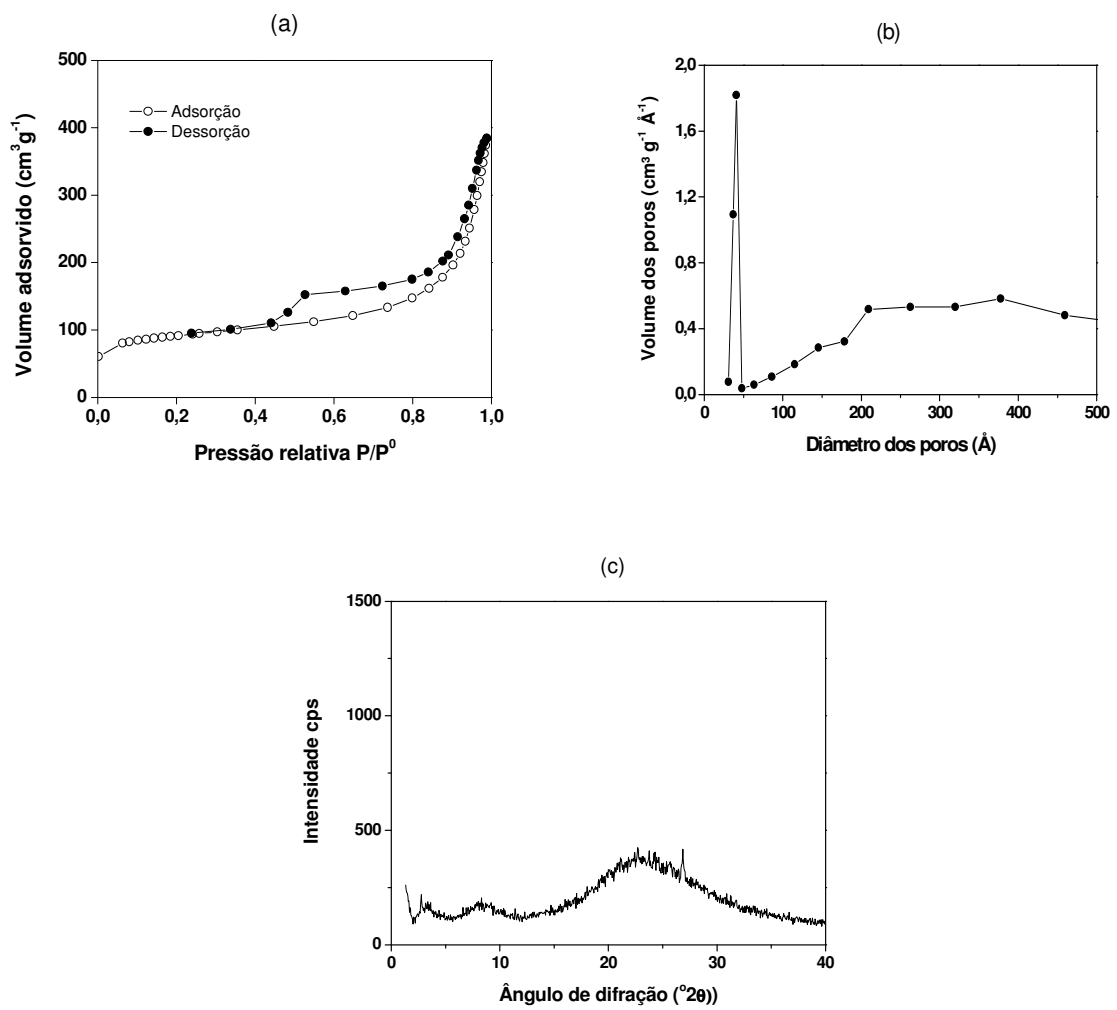


Figura 38 - (a) Isotherma de adsorção/dessorção de N₂, (b) distribuição de tamanho dos poros (BJH), (c) difratograma de raios X de zeólita β de relação molar SiO₂/Al₂O₃ = 60 com adição de 40g carvão ativo (amostra B60-C(9,60)).

4.4 Procedimento C

Foi preparada uma amostra de zeólita β com composição molar de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 90 sem direcionador de mesoporosidade designada de amostra C90. Em paralelo, foram preparadas 3 amostras de mesma composição, com as seguintes quantidades de carvão ativo: 15g (amostra C90-C(3,45)), 35g (amostra C90-C(6,92)) e 70g (amostra C90-C(16,1)).

Nas Figuras 39 – 42 são apresentadas as isotermas de adsorção de nitrogênio, as distribuições do tamanho de poros e os difratogramas de raios X das amostras obtidas pelo procedimento C. A tabela 6 apresenta as propriedades texturais e a composição química das amostras de zeólita β preparadas de acordo com o procedimento C.

Os difratogramas de raios X mostrados pelas Figuras 39.c – 41.c referem-se às amostras que foram sintetizadas sem e com o uso de carvão ativo como direcionador de mesoporosidade até uma razão de $\text{C/Si} = 16,1$ e apresentaram picos principais de difração em ângulos $2\theta = 21,76$ e $22,46^\circ$, não sendo detectado o $2\theta = 8,0^\circ$, em intensidade significativa. Isso mostra que a fase da zeólita β não apresentou boa cristalização (Tabela 6). A amostra C90-C (16,1), que foi sintetizada com maior C/Si apresentou todos os picos característicos de difração padrão de zeólita β .

Os resultados encontrados na Figura 42 refere-se a isoterma de adsorção de N_2 a 77K apresentando isoterma de adsorção tipo IV com *loop* de histerese tipo H4, característicos de sólidos de sólidos mesoporosos.

Observa-se no procedimento C que todas as amostras apresentaram composições químicas semelhantes, porém os resultados apresentados mostram que o volume de microporos e a área superficial das amostras aumentavam a medida que a quantidade de carvão ativado utilizada aumentava. Indicando que este favorecia a formação da zeólita β , neste caso.

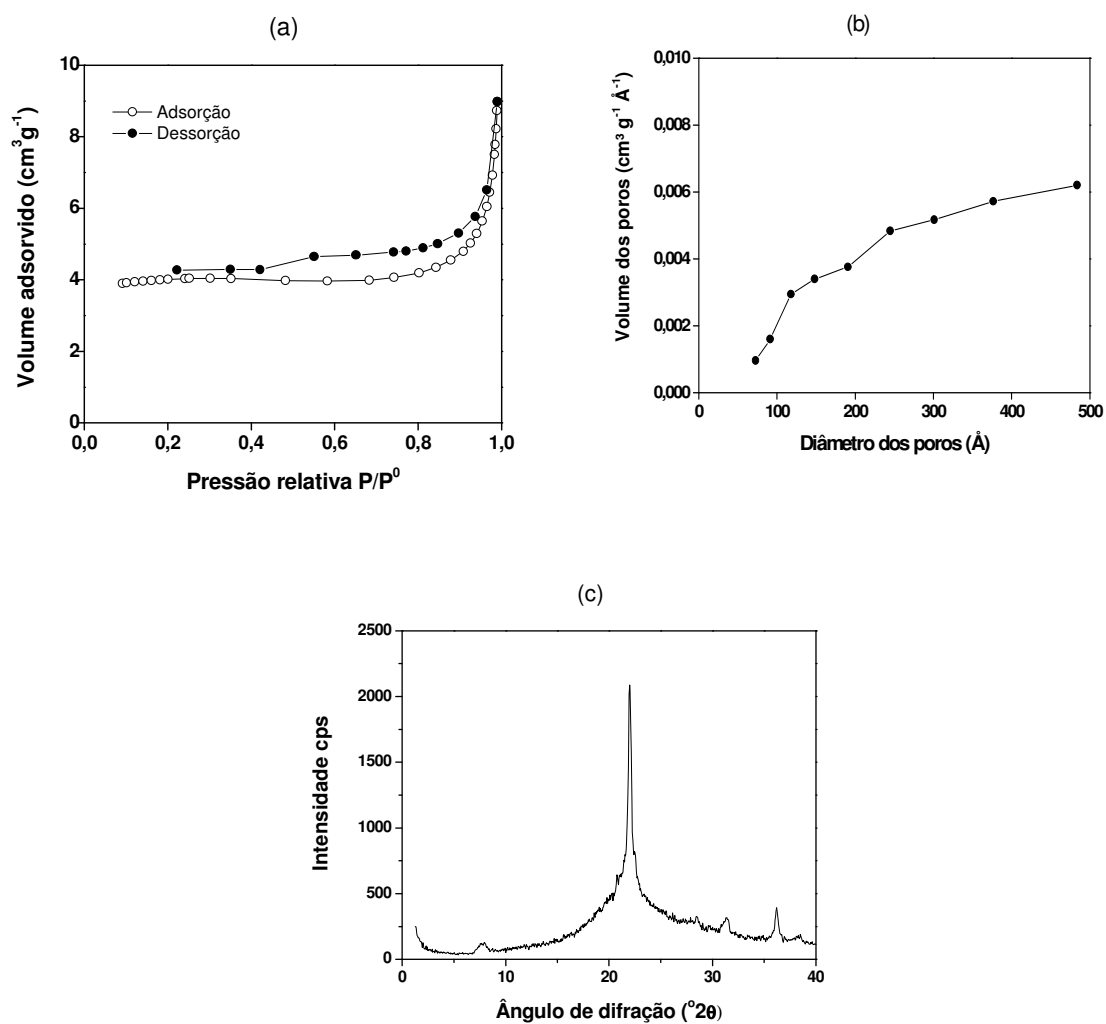


Figura 39 - (a) Isotherma de adsorção/dessorção de N_2 , (b) distribuição de tamanho dos poros (BJH), (c) difratograma de raios X de zeólita β de relação molar $SiO_2/Al_2O_3 = 90$ sem adição de carvão ativo (amostra C90).

Tabela 6 - Propriedades texturais e composição química das amostras de zeólita β preparadas de acordo com o procedimento C.

Amostra	SAR ¹	C ²	Área (m ² g ⁻¹)		Porosidade (cm ³ g ⁻¹)	
			BET	Externa	microporos	mesoporos
C90	87,7	0,03	13	1	0,006	0,004
C90-C(3,45)	88,1	0,19	0	-	-	-
C90-C(6,92)	86,7	0,18	6	1	0,020	0,002
C90-C(16,1)	87,4	0,15	206	24	0,081	0,022

1 – Relação molar SiO₂/Al₂O₃ global determinada por fluorescência de raios X.

2 – Percentagem de carbono residual após calcinação determinada por LECO CS200.

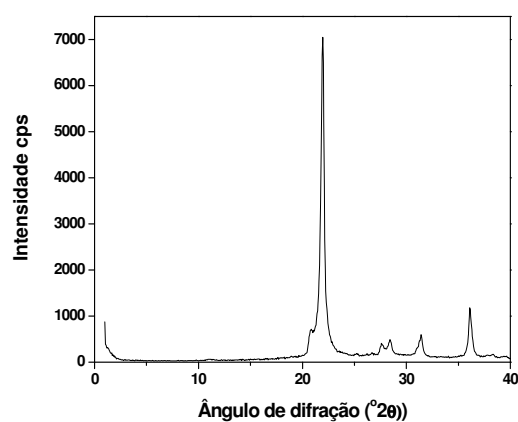


Figura 40 - difratograma de raios X da amostra de zeólita β de relação molar SiO₂/Al₂O₃ = 90 com adição de 15g carvão ativo (amostra C90-C (3,45)).

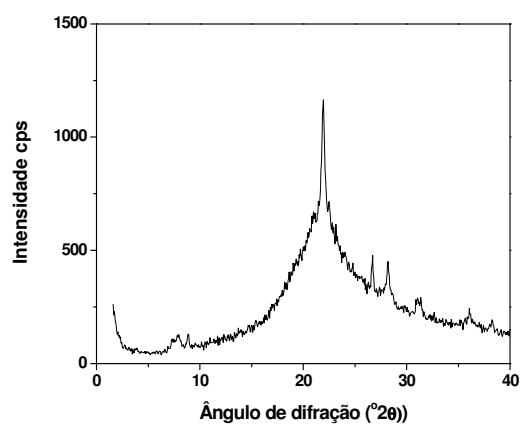


Figura 41 - difratograma de raios X da amostra de zeólita β de relação molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 90$ com adição de 35g carvão ativo (amostra C90-C (6,92)).

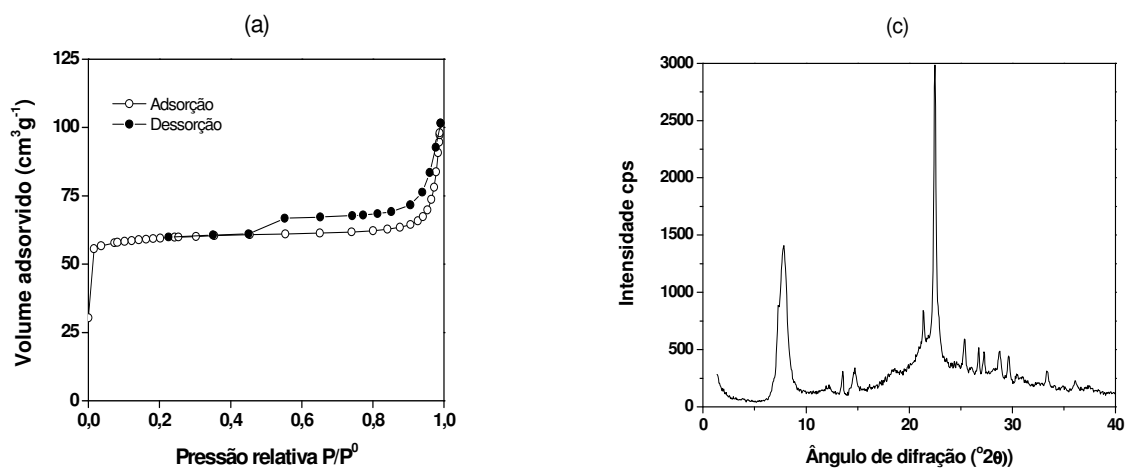


Figura 42 - (a) Isotherma de adsorção/dessorção de N_2 , (c) difratograma de raios X da amostra de zeólita β de relação molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 90$ com adição de 70g carvão ativo (amostra C90-C (16,1)).

4.5 Acidez e Teste de Catalítico

Foram selecionadas algumas amostras dos procedimentos A e B sem e com direcionador de mesoporosidade para determinação de acidez e avaliação catalítica.

4.5.1 Acidez

As amostras dos procedimentos A e B avaliadas neste teste mostraram sítios ácidos. As amostras do procedimento A com melhores resultados de volume de mesoporos, obtidos através do uso de direcionadores foram aquelas que apresentaram maior acidez comparado ao procedimento B. Isto se deve ao fato das amostras obtidas com o procedimento A apresentarem menor razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. As amostras obtidas através do procedimento B apresentaram menores volumes de microporos (Tabela 5) e resultados menores de acidez.

Tabela 7 - Acidez total por TPD/ NH_3 das amostras de zeólita β preparadas de acordo com os procedimentos A e B.

Amostra	Acidez total ($\mu\text{mol}_{\text{NH}_3}\cdot\text{g}^{-1}$)
A25	1004
A25-K(0,500)	1806
A25-C(0,250)	1945
A25-N(0,250)	1338
B60	922
B60-C(1,20)	976
B60-C(4,80)	908
B60-C(9,60)	1162

4.5.2 Teste Catalítico

Foram selecionadas algumas amostras dos procedimentos A e B (Tabela 8) sem e com direcionador de mesoporosidade para avaliação da atividade e estabilidade catalítica da zeólita β mesoporosa através da reação de craqueamento de n-heptano em leito fixo de um micro reator de quartzo.

Na Tabela 8 são apresentados os resultados da avaliação catalítica utilizando a reação de craqueamento de n-heptano a 350°C. Nesta tabela observa-se que todas as amostras apresentaram atividades iniciais e taxas de desativação semelhantes, exceto as amostras A25-C(0,250) e A25-N(0,250), que foram muito mais ativas e a amostra B60-C(4,80), que foi menos ativa. A maior atividade das amostras A25-C(0,250) e A25-N(0,250) devem estar relacionadas com sua acidez (Tabela 7) e boa cristalinidade (Tabela 4).

As amostras apresentaram relativamente boa estabilidade hidrotérmica e atividades semelhantes, destacando-se as amostras A25-C(0,250) e A25-N(0,250) do procedimento A, que apresentaram os melhores resultados. O procedimento B reportou baixa atividade inicial nas amostras preparadas com carvão ativo podendo ser atribuída ao diferente método de síntese (diferentes valores de razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$).

Tabela 8 - Atividade e estabilidade catalítica para a reação de craqueamento de n-heptano das amostras de zeólita beta preparadas de acordo com os procedimentos A e B.

Amostra	Atividade Inicial ($\mu\text{mol.g}^{-1}\text{s}^{-1}$)	Taxa de desativação (Voorhies) ¹
A25	2,75	0,27
A25-K(0,500)	1,54	0,37
A25-C(0,250)	23,72	0,41
A25-C(0,500)	3,32	0,40
A25-C(1,000)	3,61	0,50
A25-N(0,250)	11,09	0,43
A25-N(0,500)	2,36	0,46
B60	3,31	0,35
B60-C(1,20)	2,27	0,28
B60-C(4,80)	0,62	0,45

¹ – De acordo com a equação de Voorhies ($a = c \times t^{-b}$)

5 CONCLUSÃO

Seguindo a metodologia do estudo proposto neste trabalho foram preparadas zeólitas β de diferentes razões molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e apresentando boa cristalinidade. No entanto, a utilização de diferentes quantidades de carbono, na forma da peneira molecular mesoporosa à base de carbono CMK-3, do carvão ativado e do negro de fumo, não resultou na formação de níveis muito elevados de mesoporosidade.

No procedimento A, em que o gel de síntese possuía razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 25 e cuja síntese foi realizada em condições hidrotérmicas, observou-se um aumento do volume de mesoporos em cerca de 25% sem afetar consideravelmente a cristalinidade.

No procedimento B, em que o gel de síntese possuía razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 60 e cuja síntese foi realizada em meio seco em presença de vapor de água, foi observada uma redução na cristalinidade com o aumento da quantidade de carvão ativado utilizada. No entanto, para este procedimento foram utilizadas quantidades de carbono maiores que para o procedimento A.

No procedimento C, em que o gel de síntese possuía razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 90 cuja síntese foi realizada em meio seco na presença de vapor de água e de ânions fluoreto, foi observado que a amostra obtida sem o uso de carbono como direcionador era amorfa. Com o aumento da quantidade de carvão ativado observou-se um aumento da cristalinidade da amostra obtida.

O craqueamento do n-heptano sobre as amostras de zeólita β preparadas pelo procedimento A e B sem e com direcionador de mesoporosidade resultaram quase que exclusivamente sua conversão em hidrocarbonetos leves (C_3 e C_4) e apresentaram atividades similares.

6 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Na síntese da zeólita β mesoporosa com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 90$ com razão $\text{C/Si} = 16,1$ foi encontrado valores apreciáveis de área específica BET, o que sugere testar maiores quantidades de carvão ativo ao gel de síntese.

Obter zeólita β com o direcionador de mesoporosidade no gel de síntese para outras razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, afim de verificar a influência do mesmo na geração de mesoporos.

Efetuar o procedimento B utilizando carvão ativo com razões de C/Si menores.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARENDS, I. W. C. E.; SHELDON, R. A.; WALLAU, M.; SCHUCHARDT, U.; Oxidative Transformations of Organic Compounds Mediated by Redox Molecular Sieves, **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, v.36, p.1144, 1997.

BARRET, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P.; **J. Amer. Chem. Soc.**, The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms, v.73, p.373, 1951. Apud GOWOREK, J. *et al.*, Porosity of Ordered Silica Materials by Nitrogen Adsorption and Positronium Annihilation Lifetime Spectroscopy, **Journal of Colloid and Interface Science**, v.243, n.2, p.427-432, 2001.

BEKKUM, H. V.; FLANIGEN, E. M.; JANSEN, J. C.; Introduction to Zeolite Science and Practice. **Studies in Surface Science and Catalysis**, Advisory Editors: B. Delmon and J. T. Yates, v.58, 1991.

BHATIA, S., Zeolite Catalysis: Principles and Applications, CRC Press, Florida; **Pure and Applied Chemistry**, v.73, p.381-394, 1990.

BOND, G. C.; **Heterogeneous Catalysis: Principles and Applications**, 2nd ed., Clarendon, Oxford, 1987.

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

BRUNAUER, S.; EMMET, P. H. and TELLER, E.; Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, **J. Amer. Chem. Soc.**, v.60, p.309, 1938.

CAMBLOR, M. A.; MIFSUD, A.; PÉREZ-PARIENTE, J.; Influence of the Synthesis Conditions on the Crystallization of Zeolite Beta, **ZEOLITES**, v.11, n.8, p.792-797, 1991.

CAMBLOR, M. A.; CORMA, A.; VALENCIA, S.; Spontaneous Nucleation and Growth of Pure Silica Zeolite- β Free of Connectivity Defects, **J. Chem. Commun.**, p. 2365-2366, 1996.

ČEJKA, Jiří *et al Eds.*; **Introduction to zeolite science and practice**, Elseivers Sc. Publishers Co. New York v. 168, 1991.

CHEN, N. Y.; GARWOOD, W. E.; DWYER, F. G.; **Shape Selective Catalysis in Industrial Applications**, 2^a ed., Marcel Dekker, New York, 1996.

CLIFTON, R. A.; Natural and synthetic zeolites, **Washington: Bureau of Mines**, 1987. 21p. (Information Circular; 9140).

CORMA, A.; Inorganic Solid Acids and Their Use Acid-Catalyzed Hydrocarbon Reactions, **Chem. Rev.**, v.95, p.559 – 614, 1995.

CORMA, A.; GRACIA, H.; Lewis Acids: From Conventional Homogeneous to Green Homogeneous and Heterogeneous Catalysis, **Chem. Rev.**, v.103, p.4307, 2003.

CRONSTEDT, A. F.; RÖN och BESKRIFNING Om en oberkant barg art, som kallas Zeolites, **Akad. Handl. Stockholm**, v.18, p.120-130, 1756. Apud COLELLAA, C.; GUALTIERI, A. F.; Cronstedt's zeolite, **Micropor. Mesopor. Mater.**, v.105, n.3, p.213-221, 2007.

CUNDY. C. S.; COX, P. A.; The Hydrothermal Synthesis of Zeolites: History and Development from the Earliest Days to the Present Time, **Chem. Rev.**, v.103, p. 663, 2003.

DAVIS, S.; INOBUCHI, Y.; Zeolites, CEH Product Review. In: **Chemical Economic Handbook**. Stanford: SRI, 2008.

DRZAT.B *et al.*; **Zeolites: Synthesis, Struture, Technology and Application**, Elseiver Sc. Publishers Co. New York, v. 24, 1985.

DUNNE, S. R.; **Zeolites in Industrial Separation and Catalysis**, Edited by Kulprathipanja, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., 2010.

EGEBLAD, K.; CHRISTENSEN, C.H.; ZHU, K.; KUSTOVA, M. and CHRISTENSEN, C. H.; Mesoporous zeolite and zeotype single crystals synthesized in fluoride media. **Micropor. Mesopor. Mater.**, v.101 p.214–223, 2007.

EGEBLAD, K.; CHRISTENSEN, C.H.; KUSTOVA, M. and CHRISTENSEN, C. H.; Templating Mesoporous Zeolites, **Chem. Mater.**, v.20, n.3, p.946–966, 2008.

FAN, J.; LEI, J.; WANG, L.; YU, C.; TU, B. and ZHAO, D.; Rapid and High-Capacity Immobilization of Enzymes Based on Mesoporous Silicas with Controlled Morphologies, **Chem. Commun.**, p.2140, 2003.

GABRIENKO A. Anton.; **Micropor. Mesopor. Mater.**, v.131, p.210–216, 2010.

GALLEZOT, P.; LECLERCQ, C.; GUISET, M. and MAGNOUX, P.; Coking, Aging and Regeneration of Zeolites, **J. Catal.**, v.114, p.100-111, 1988.

GIANETTO, G.; **Zeolitas: Características, Propriedades y Aplicaciones Industriales**. Ed. Caracas, 1990.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W.; **Adsorption, Surface Area and Porosity**, 2^oed, Academic Press, New York, p.287, 1982.

GROEN, J. C.; MOULIJN, J. A.; PÉREZ-RAMÍREZ, J.; Desilication: on the Controlled Generation of Mesoporosity in MFI Zeolites, **J. Mater. Chem.**, v.16, p. 2121 – 2131, 2006.

GUISET M.; RIBEIRO, F. R.; **Zeolitos: Um Nanomundo ao Serviço da Catálise**; Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 2004.

HAN, S.; SOHN, K. and HYEON, T.; Fabrication of New Nanoporous Carbons Through Silica Templates and Their Application to the Adsorption of Bulky Dyes; **Chem. Mater.**, v.12, n.11, p.3337–3341, 2000.

JACOBS, P. A.; MARTENS, J. A.; Synthesis of High Silica Aluminosilicate Zeolites, **Stud. Surf. Sci.Catal.** Elsevier, Amsterdam, v.33, p.80, 1987.

JACOBSEN, C. J. H.; MADSEN, C.; HOUZVICKA, J.; SCHMIDT, I.; CARLSSON, A.; Mesoporous Zeolite Crystals; **J. Am. Chem. Soc.**, v.122 n.29, 7116–7117, 2000.

KATIYAR, A. and PINTO, N. G.; Visualization of Size-Selective Protein Separations on Spherical Mesoporous Silicates, **Small**, v.2, p.644, 2006.

KIM, S.; SHAH, J.; PINNAVAIA, J. T.; Colloid-Imprinted Carbons as Templates for the Nanocasting Synthesis of Mesoporous ZSM-5 Zeolite; **Chem. Mater.**, v.15, p.1664-1668, 2003.

KESGE, C. T.; LEONORWICZ, M. E.; ROTH, W.J.; VARTULI, J.C and BECK, J. S.; Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesized by a Liquid-Crystal Template Mechanism, **Nature**, v.359, p.710-712, 1992.

MARTÍNEZA, J. G.; D. Cazorla AMORÓSA, C. D.; SOLANO, L. A.; LIN, Y.S., Synthesis and Characterisation of MFI-type Zeolites Supported on Carbon Materials, **Micropor. Mesopor. Mater.**, v.42, n.2-3, p.255-268, 2001.

MASIKA, E.; MOKAYA, R.; Mesoporous Aluminosilicates from a Zeolite BEA Recipe, **Chem. Mater.**; v.23, n.9, p.2491-2498, 2011.

MATSUKATA, M. et al.; Quantitative Analyses for TEA⁺ and Na⁺ Contents in Zeolite Beta with a Wide Range of Si/2Al Ratio, **Micropor. Mesopor. Mater.**, v.48, p.23-29, 2001.

MATSUKATA, M.; OSAKI, T.; OGURA, M.; KIKUCHI, E.; Crystallization Behavior of Zeolite Beta During Steam-Assisted Crystallization of Dry Gel, **Micropor. Mesopor. Mater.**, n.1, v.56, p.1-10, 2002.

MEHRABAN, Z. and FARZANEH, F.; MCM - 41 as Selective Separator of Chlorophyll – a From β -Carotene and Chlorophyll - a Mixture, **Micropor. Mesopor. Mater.**, v.84, p.88, 2006.

MEIER, W. M.; OLSON, D. H.; **Atlas of Zeolite Structure Types**, 3^a. ed., Butterworth-Heinemann, Londres, 1992.

MEIER, W. M.; OLSON, D. H.; **Atlas of Zeolites Structure Types**; 2.ed. rev. London, Butterworths; Heinemann, 1987.

MEYNEN, V., COOL, P.; VANSANT, E. F.; Verified Syntheses of Mesoporous Materials, **Micropor. Mesopor. Mater.**, v.125, p.170–171, 2009.

MOUSHEY, D. L.; WANG, F.; SMIRNIOTIS, P. G.; Synthesis and Characterization of Mesoporous Structures Using Carbon Particles, **4th International FEZA Conference**, Paris, 2008.

MOUSHEY, D. L.; SMIRNIOTIS, P. G.; n-Heptane Hydroisomerization over Mesoporous Zeolites made by Utilizing Carbon Particles as the Template for Mesoporosity, **Catalysis Letters**, v.129, p.20-25, 2009.

NAGY, J. B.; BODART, P.; HANNUS, I.; KIRICSI, I.; **Synthesis, characterization and use of zeolitic microporous materials**; DecaGen Ltd., Hungary, 1998.

NEWSAM, J. M.; TREACY, M. M. J.; KOETSIER, W. T. and DE GRUYTE, C. B. **Proc. R. Soc. Lond., A**, v.420, p.375-405, 1988.

PIRES, J.; CARVALHO, A. and CARVALHO, M. B.; Template synthesis and characterization of mesoporous zeolites, **Micropor. Mesopor. Mater.**, v.43, p. 277, 2001.

RAO, P. R. H. P. et al.; Synthesis of BEA by Dry Gel Conversion and its Characterization. **Micropor. Mesopor. Mater**, v. 21, p. 305-313, 1998.

ROLAND, E.; KLEINSCHMIT, P.; **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, 5a. ed., vol. A28 (B. Elvers e S.Hawkins, eds.) VCH, Weinheim, p.476, 1996.

RUTHVEN, D. M.; POST, M. F. M.; **Stud. Surf. Sci.Catal.**, v.137, p. 525 – 577, 2001.

RYOO, R.; JOO, S.H. and JUN, S.; Synthesis of highly ordered carbon molecular sieves via template-modified structural transformation, **J. Phys. Chem. B**, p.103, n.37, p.7743–7746, 1999.

SANTOS, C.; Estudos de Adsorção sobre Materiais Porosos e Preparação de Carvões Mesoporosos Usando como Matriz Argilas Porosas Heteroestruturadas. **Tese de Mestrado**. Lisboa, ISEL, 2008.

SCHMIDT, I.; MADSEN, C. and JOCOBSEN, C. J. H.; Confined space synthesis. A novel route to nanosized zeolites; **Inorg. Chem.**, v.39, n.11, p.2279–2283, 2000.

SHELDON, R. A.; Homogeneous and Heterogeneous Catalytic Oxidations with Peroxide Reagents, **Top. Curr. Chem.**, v.164, p.21, 1993.

SMART, L.; MOORE, E.; **Solid State Chemistry, An Introduction**, Chapman & Hall, Londres, 1992.

SMITH, J. V.; Topochemistry of Zeolites and Related Materials. 1. Topology and geometry **Chem. Rev.**, v.88, p.149, 1988.

SNIART.; Zeolites, CEH Product Review. In: **Chemical Economic Handbook**. Stanford: SRI, 1988.

SUZUKI, T.; OKUHARA, T.; Change in Pore Structure of MFI Zeolite by Treatment with NaOH Aqueous Solution, **Micropor. Mesopor. Mater**, v.43, p.83-89, 2001.

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

TAO, Y.; KANO, H.; ABRAMS, L.; KANEKO, K.; Mesopore-Modified Zeolites: Preparation, Characterization, and Applications, **Chem. Rev.**, v.106, p.896-910, 2006.

TAO, Y.; KANO, H.; KANEKO, K.; Uniform Mesopore-Donated Zeolite Y Using Carbon Aerogel Templating, **J. Phys. Chem. B**, v.107, p.10974, 2003.

TAO, Y.; KANO, H.; KANEKO, K.; ZSM-5 Monolith of Uniform Mesoporous Channels, **J. Am. Chem. Soc.**, v.125, p.6044, 2003.

THOMAS, J. M.; Turning Points in Catalysis, **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, v.33, p.913, 1994.

TRIANAFÍLLIDS, C. S.; VLESSIDIS, A. G.; NALBANDIAN, L.; EVMIRIDIS, N. P.; Effect of the Degree and Type of the Dealumination Method on the Structural, Compositional and Acidic Characteristics of H-ZSM-5 Zeolites, **Micropor. Mesopor. Mater.**, v.47, p.369-388, 2001.

TUEL, A.; CALDARELLI, S.; MEDEN, A.; MCCUSKER, L.B.; BAERLOCHER, C.; RISTIC, A.; RAJIC, N.; MALI, G.; KAUCIC, V.; NMR Characterization and Rietveld Refinement of the Structure of Rehydrated AlPO₄-34, **J. Phys. Chem. B**, v.104, p.5697, 2000.

van DONK, S.; BROERSMA, A.; GIJZEMAN, O. L. J.; van BOKHOVEN, J. A.; BITTER, J. H.; JONG, K. P.; Combined Diffusion, Adsorption, and Reaction Studies of n-Hexane Hydroisomerization over Pt/H-Mordenite in an Oscillating Microbalance, **J. Catal.**, v.204, p.272, 2001.

van DONK, S.; JANSSEN, A. H.; BITTER, J. H.; DE JONG, K. P., Generation, Characterization, and Impact of Mesopores in Zeolite Catalysts, **Catal. Rev.Sci. Eng.**, v. 45, p.297–319, 2003.

ZHANG, Y.; OKUBO, T.; and OGURA, M.; Synthesis of Mesoporous Aluminosilicate with Zeolitic Characteristics, **Chem. Comm.**, p.2719–2720, 2005.

ZHAO, D.; FENG, J.; HUO, Q.; MELOSH, N.; FREDRICKSON, G. H.; CHMELKA, B. F. and STUCKY, G. D., Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores, **Science**, v.279, p.548, 1998.

ZHDANOV *et al.*, **J. Am. Chem. Soc.**, v.9, n.16, p.1783-1784, 1975.

ZHU, H.; LIU, Z.; KONG, D.; WANG, Y. and XIE, Z.; Synthesis and catalytic performances of mesoporous zeolites templated by polyvinyl butyral gel as the mesopore directing agent, **J. Phys. Chem. C.**, v.112, n.44, p.17257–17264, 2008.

ZHU, K.; EGEBLAD, K.; CHRISTENSENA, C. H.; Tailoring the Porosity of Hierarchical Zeolites by Carbon-Templating; **4th International FEZA Conference**, Paris, 2008.

8 ANEXO

8.1 PUBLICAÇÕES E PARTICIPAÇÕES CIENTÍFICAS

FILHO, C. R.; FERNANDES, L. D.; Síntese de zeólita β mesoporosa. Anais do IV FÓRUM DE PÓS-GRADUAÇÃO DA UFRRJ. Seropédica, 2009.

FILHO, C. R.; FERNANDES, L. D.; Síntese de zeólita β mesoporosa. Anais do IV FÓRUM DE PÓS-GRADUAÇÃO DA UFRRJ. Seropédica, 2010.

FILHO, C. R.; FERNANDES, L. D.; GONÇALVES, I. O.; Síntese, Caracterização e Avaliação de Zeólita Beta Mesoporosa Obtida Através de Diferentes Procedimentos de Síntese Direta. REVISTA CIÊNCIAS EXATAS – Brasil, Setembro de 2011.

FILHO, C. R.; FERNANDES, L. D.; GONÇALVES, I. O.; Síntese, Caracterização e Avaliação de Zeólita Beta Mesoporosa Obtida Através de Diferentes Procedimentos de Síntese Direta. Anais do XVI CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE – Campos do Jordão, Brasil, Outubro de 2011.